

ских соединений скорость реакции возрастает с увеличением концентрации кислоты, так как в системе увеличивается концентрация нитроний-катиона.

В реакциях нитрования тринитрометана и других полинитроалканов с увеличением концентрации кислоты скорость нитрования падает, так как в реакции принимают участие основания — вода и гидросульфат-ион, содержание которых с ростом концентрации кислоты уменьшается. Из этого следует, что в отличие от нитрования ароматических соединений увеличение нитрующей способности среды надо связывать не с олеумом или с высококонцентрированной кислотой, а с областью умеренных концентраций серной кислоты (85—95%), где образуется нитроний-катион и достаточно высоко содержание воды и гидросульфат-иона.

* * *

Автор выражает благодарность проф. И.В. Целинскому за ценные консультации при написании статьи.

ЛИТЕРАТУРА

- Hager K.F. Ind. Eng. Chem., 1949, v. 41, № 10, p. 2168—2172.
- Словецкий В.И., Шевелев С.А., Файнзильберг А.А., Новиков С.С. Ж.Всес. хим. об-ва им.Д.И.Менделеева, 1961, т. 6, № 2, с. 599—600.
- Ингольд К.К. Механизмы реакций и строение органических соединений. М., 1959.
- Минц Е.С., Голод Е.Л., Багал Л.И. Ж. орган. химии, 1969, т. 5, № 7, с. 1203—1209.
- Feneant J., Chedin M.J. Compt. rend., 1947, v. 224, № 7, p. 1008—1011.
- Deno N.C., Peterson J., Sacher E. J. Phys. Chem., 1961, v. 65, № 1, p. 199—202.
- Грабовская Ж.Е., Винник М.И. Ж. физ. химии, 1967, т. 41, № 11, с. 2269—2273.
- Deno N.C., Gaugler P.W., Schulze T. J. Org. Chem., 1966, v. 31, № 10, p. 1968—1971.
- Swain C.G., Rosenberg A.S. J. Am. Chem. Soc., 1961, v. 83, № 8, p. 2154—2157.
- Ogata Y., Furiya Y., Ito M. Ibid., 1963, v. 85, № 10, p. 3649—3653.
- Зарахани И.Г., Винник М.И. Ж. физ. химии, 1963, т. 37, № 2, с. 503—508.
- Винник М.И., Зарахани Н.Г. Там же, 1964, т. 38, № 3, с. 907—912.
- Лукашевич О.В., Голод Е.Л., Багал Л.И. Ж. орган. химии, 1971, т. 7, № 7, с. 1332—1337.
- Hall T.N. J. Org. Chem., 1964, v. 29, № 12, p. 3587—3591.
- Parker C.O., Emmons W.D., Rojewicz H.A., Mac Calum K.S. Tetrahedron., 1962, v. 17, p. 79—82.
- Минц Е.С., Голод Е.Л., Багал Л.И. Ж. орган. химии, 1970, т. 6, № 6, с. 1137—1143.
- Минц Е.С., Теслер Р.С., Голод Е.Л., Багал Л.И. Ж. орган. химии, 1970, т. 6, № 4, с. 698—701.
- Will. W. Chem. Ber., 1914, Bd. 47, S. 961—976.
- Лукашевич О.В., Новацкий Г.Н., Голод Е.Л., Багал Л.И. Ж. орган. химии, 1972, т. 8, № 5, с. 908—913.
- Rakowski A. Z. phys. Chem., 1906, Bd. 57, S. 321—335.
- Lotka A.Y. J. Am. Chem. Soc., 1920, v. 42, № 4, p. 1595—1602.
- Bunnet M.Y. Ibid., 1955, v. 77, № 22, p. 5051—5053.
- Swain C.G. Ibid., 1944, v. 66, № 6, p. 1696—1706.
- Матвеева О.В., Голод Е.Л., Багал Л.И. Ж. общей химии, 1969, т. 39, № 5, с. 1131—1132.
- Минц Е.С., Голод Е.Л., Багал Л.И. Ж. орган. химии, 1969, т. 5, № 9, с. 1579—1582.
- Беккер Г. Введение в электронную теорию органических соединений. М.: Мир, 1977, с. 140.
- Минц Е.С., Михайлова Т.Л., Голод Е.Л., Багал Л.И. Реакц. способность орган. соедин., 1968, т. 5, вып. 1, с. 187—189.
- Deno N.C., Perizzolo C. J. Am. Chem. Soc., 1957, v. 79, № 3, p. 1345—1349.
- Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1974, с. 92.
- Marshall H.P., Borgardt P.G., Noble P., Bhaca N.S. J. Phys. Chem., 1971, v. 75, № 4, p. 499—504.
- Голод Е.Л., Кукушкин И.К., Мусеев И.К., Целинский И.В. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 1997, т. 41, № 2, вып. 1, с. 22—31.

УДК 544.344:547.537:346.11:546.74

Научно-прикладные основы селективной гидрогенизации нитро- и азогрупп в соединениях ароматического ряда

О. В. Лefёдова, М. В. Улитин, А. В. Барбов

ОЛЬГА ВАЛЕНТИНОВНА ЛЕФЕДОВА — доктор химических наук, профессор кафедры физической и коллоидной химии Ивановского государственного химико-технологического университета (ИГХТУ). Область научных интересов: жидкофазный гетерогенный катализ, кинетика и механизмы жидкофазных каталитических реакций.

МИХАИЛ ВАЛЕРЬЕВИЧ УЛИТИН — доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической и коллоидной химии ИГХТУ. Область научных интересов: теория адсорбции из растворов, жидкофазный гетерогенный катализ, кинетика и механизмы жидкофазных каталитических реакций.

АЛЕКСАНДР ВАСИЛЬЕВИЧ БАРБОВ — кандидат химических наук, доцент кафедры физической и коллоидной химии ИГХТУ. Область научных интересов: теория адсорбции из растворов, жидкофазный гетерогенный катализ, кинетика и механизмы жидкофазных каталитических реакций.

153000 Иваново, просп. Ф. Энгельса, 7, тел. (0932)32-73-97, факс (0932)41-79-95, E-mail physchem@isuct.ru

Одним из наиболее эффективных методов получения практически важных продуктов, содержащих связанный азот, таких как замещенные моно- и диаминобензолы, продукты неполного восстановления нитро- и азогрупп, бензотриазолы и другие, является жидкофазная каталитическая гидрогенизация замещенных нитро- и азобензолов [1—6].

Наиболее высокую каталитическую активность в реакциях гидрогенизации проявляют переходные металлы, прежде всего платина, палладий и никель. Высокая стоимость, дефицитность и ограниченность ассортимента промышленно выпускаемых катализаторов, технические сложности, возникающие при их утилизации и регенерировании, существенно затрудняют применение гидрогенизационных процессов в тонком органическом синтезе. Скелетные никелевые катализаторы по сравнению с катализаторами на основе платины и палладия имеют более низкие параметры работоспособности, что в первую очередь связано с возможностью их дезактивации в ходе каталитического процесса.

Одной из приоритетных проблем жидкофазного гетерогенного катализа является раскрытие роли растворителя в каталитическом процессе. Несомненно, растворитель и катализатор совместно определяют активность и селективность жидкофазных каталитических систем. Растворитель принимает участие в промежуточных стадиях взаимодействия и активации, сольватирует каталитически активную поверхность и реагирующие вещества, изменяет растворимость веществ-участников реакции, скорость диффузии и другие кинетические и термодинамические параметры всех стадий сложной каталитической реакции. Результаты ряда работ [7—10] свидетельствуют о том, что часто целенаправленным варьированием свойств среды достигаются такие же скорость и селективности реакций гидрогенизации, как и при использовании многокомпонентных катализаторов. В то же время информация о количественной взаимосвязи свойств растворителя с кинетическими параметрами каталитических реакций крайне ограничена, а развитию теоретических положений данной проблемы уделяется неоправданно мало внимания.

Настоящий обзор посвящен анализу результатов исследований влияния растворителя на кинетику и механизм реакций жидкофазной гидрогенизации замещенных нитро- и азобензолов, на адсорбционные свойства поверхности переходных металлов и катализаторов на их основе, а также обсуждению научных подходов к созданию жидкофазных каталитических систем с заданными параметрами активности и селективности. Выбор замещенных нитро- и азобензолов, а также никелевых катализаторов в качестве объектов исследований обусловлен необходимостью решения прикладных проблем

тонкого органического синтеза. В частности, для развития новых методов и технологий получения азотсодержащих соединений на основе процессов жидкофазной гидрогенизации требуется разработка методов регулирования активности и селективности каталитических систем действием растворителя, а также создание научно-прикладной базы для конструирования модульных схем, обеспечивающих получение разнообразных синтетических продуктов на стандартном технологическом оборудовании.

Как известно, основой раскрытия взаимосвязи параметров селективности, свойств и состава каталитической системы служат результаты фундаментальных исследований кинетики и стехиометрического механизма катализируемой реакции.

Восстановление нитрогруппы протекает по известной схеме Габера—Лукашевича. Возможность приложения механизма Габера—Лукашевича к каталитическому процессу детально обоснована В.П. Шмониной с сотр. [10—13]. Химические превращения замещенных нитробензолов в условиях жидкофазной гидрогенизации иллюстрирует схема 1.

Из схемы 1 следует, что замещенные нитробензолы (1) превращаются в соответствующие амины (4) в результате последовательного каталитического взаимодействия нитрогруппы с тремя молями водорода через образование промежуточных нитрозобензолов (2) и арилгидроксиламинов (3). Это направление химических превращений, реализующееся при высоких поверхностных концентрациях водорода, связанного с активными центрами поверхности катализатора, условно называют гидрогенизационным [12, 13]. Однако при определенных условиях, например, вызывающих снижение поверхностных концентраций адсорбированного водорода, становятся возможными гомогенные конденсации промежуточных продуктов реакции, приводящие к образованию замещенных азокси- (6) или азобензолов (7), которые, каталитически взаимодействуя с водородом, через промежуточный гидразобензол (8) превращаются в соответствующие амины. На каталитически активных центрах с низкой реакционной способностью возможно диспропорционирование замещенных арилгидроксиламинов (9) в аминокбензолы и нитрозофенолы [10, 11], которые, взаимодействуя с водородом, способны превращаться в аминокфенолы (9). Промежуточные азокси- (6) и гидразобензолы (8) в определенных условиях проведения процесса способны гомогенно перегруппировываться соответственно в 4-гидроксиазобензол (10) и бензидин (11). При повышенных давлениях водорода не исключена возможность дальнейшего гидрирования анилина (4) в циклогексиламин (5).

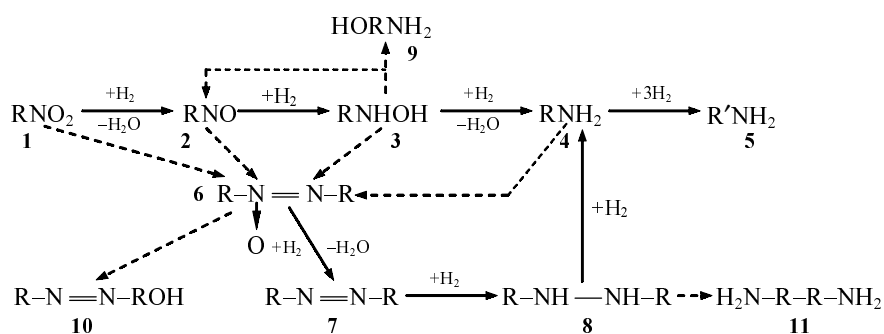


Схема 1. Химические превращения в реакциях жидкофазной гидрогенизации замещенных нитробензолов.

R = арил, R' = циклогексил

Превращение нитрогруппы замещенных нитробензолов по гидрогенизационному направлению осуществляется при проведении реакций на чернях платины и палладия в водно-органических и щелочных средах, а также на скелетном никеле в органических растворителях, например в водных растворах алифатических спиртов [10, 12, 13]. Повышению вклада гидрогенизационного направления в общую скорость гидрогенизации способствует снижение концентрации гидрируемого соединения и повышение давления водорода. Наиболее быстро конденсационные взаимодействия промежуточных продуктов, приводящие к образованию замещенных азокси- и азобензолов, протекают при проведении реакции на платиновой черни и скелетном никеле в растворах, содержащих электронодонорные добавки, или в сильнощелочных средах при высоких начальных концентрациях гидрируемого соединения [10—14].

Природа и состав растворителя оказывают существенное влияние на скорость всех стадий химических превращений функциональных групп, изменяя соотношение вкладов гидрогенизационного направления и конденсационных взаимодействий в общую скорость реакции. Так, при гидрогенизации нитробензола на платине, палладии и никеле в водных растворах алифатических спиртов при атмосферном давлении водорода процесс протекает селективно до образования анилина, продукты конденсации промежуточных продуктов в реакционной среде полностью отсутствуют [10—13]. Введение в водно-спиртовые растворы 20%(масс.) пиридина, имеющего высокую электронодонорную способность, повышает выход гидразобензола до значений, близких к количественным [14], а если реакцию проводить в присутствии добавок гидроксида натрия на нанесенном катализаторе, например палладий на угле, то выход гидразобензола превышает 80% [15].

В связи с широким практическим применением галогенанилинов [8, 16] особый интерес представляет механизм жидкофазной гидрогенизации галогензамещенных нитробензолов. Доказано, что, наряду с каталитическими превращениями нитрогруппы (см. схему 1) в большинстве случаев протекают побочные процессы дегалогенирования [7, 16—19]. Галогены отщепляются глав-

ным образом от молекул замещенных аминобензолов, взаимодействуя с водородом по каталитическому механизму [20], а степень дегалогенирования существенным образом зависит от природы катализатора [16, 17, 20, 21]. Так, скорость дехлорирования при гидрогенизации 2-нитрохлорбензола на скелетном никелевом катализаторе в водных растворах достаточно высокая, и выход 2-аминохлорбензола не превышает 20%, а при использовании иридиевых катализаторов степень дегалогенирования составляет 0,05—0,10% [16]. Таким образом, оптимальная каталитическая система для реак-

ций жидкофазной гидрогенизации галогензамещенных нитробензолов должна обеспечивать не только высокую степень превращения нитрогруппы, но и низкую степень дегалогенирования.

Имеющиеся в литературе данные о механизме каталитических превращений азогруппы крайне ограничены. Чаще всего в ходе гидрогенизации замещенный азобензол, последовательно присоединяя два моля водорода, переходит в гидразобензол, и далее — в соответствующие амины [7]. В целом такой механизм согласуется с химическими превращениями промежуточных продуктов — замещенных азокси- и азобензолов, приведенными на схеме 1. Отмечена определенная аналогия в кинетических закономерностях реакций жидкофазной гидрогенизации азогруппы и связи $C=C$ в производных алкенов [7]. Примеры влияния природы и состава растворителя на скорость и селективность реакций с участием не только замещенных нитробензолов, но и азобензолов, даны в [22—24].

Химические превращения в реакциях жидкофазной гидрогенизации соединений, молекулы которых содержат несколько функциональных групп, способных принимать участие в каталитическом процессе, существенно усложняются [1, 7]. Каждая из групп, обладая различной реакционной способностью по отношению к водороду, вносит неодинаковый вклад в общую скорость гидрогенизации [25—27]. Что касается стехиометрического механизма таких реакций, то чаще всего он не может быть представлен как простая совокупность стадий химических превращений отдельных функциональных групп: существует возможность возникновения стерических затруднений, снижающих скорость их взаимодействия с водородом, повышается вероятность побочных процессов конденсации промежуточных продуктов, внутримолекулярных перегруппировок и циклизаций, что приводит к образованию широкого спектра новых соединений [28]. Можно полагать, что кинетические параметры реакций жидкофазной гидрогенизации соединений с несколькими реакционноспособными группами, прежде всего селективность, наиболее чувствительны к свойствам каталитической системы и изменению условий проведения процесса.

Поведение функциональных групп при их совместном присутствии обычно оценивают на основании результатов исследования кинетики реакций гидрогенизации смесей органических соединений. В частности установлено, что гидрогенизация производных алкенов на платиновых металлах в присутствии алкинов [29, 30] и ацетона на скелетном никелевом катализаторе в присутствии нитробензола [31] не протекает, что обусловлено различиями в адсорбционных свойствах гидрируемых соединений. Введение в состав растворителя пиридина повышает селективность реакции, как, например в случае гидрогенизации нитробензола [14] и 2-гидрокси-нитроазобензола [32], по промежуточным продуктам в результате конкурентной адсорбции на поверхности катализатора в условиях реакции.

Однако результаты исследования кинетики гидрогенизации смесей нельзя однозначно использовать для

оценки реакционной способности функциональных групп при их совместном присутствии ввиду того, что параметры реакционной способности могут изменяться, в частности, вследствие взаимного влияния групп, например, возможны полярные эффекты заместителей [27]. Поэтому разработка методов регулирования селективности требует детальных исследований стехиометрических механизмов реакций гидрогенизации полифункциональных органических соединений.

Нами проведены исследования реакции гидрогенизации для одного из наиболее известных классов соединений с различными реакционноспособными группами — замещенных 2-гидрокси-нитроазобензолов [22, 23, 33–38]. В качестве иллюстрации полученных результатов на схеме 2 представлена совокупность химических превращений 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола в условиях жидкофазной гидрогенизации. Замещенные

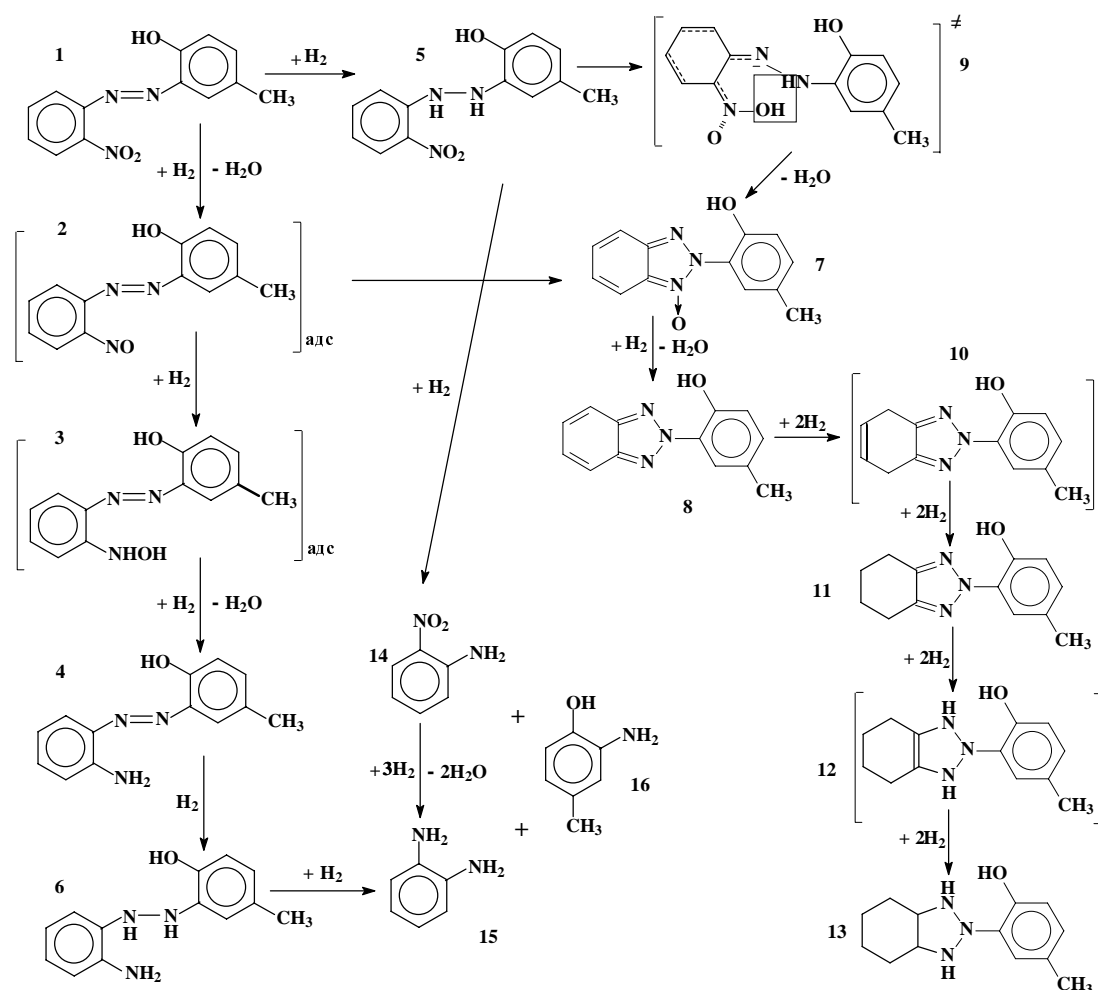


Схема 2. Химические превращения 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола в условиях жидкофазной гидрогенизации.

1 — 2-нитро-Аг, Аг = 2'-гидрокси-5'-метилазобензол; 2 — 2-нитрозо-Аг; 3 — 2-гидроксиламин-Аг; 4 — 2-амино-Аг; 5 — 2-нитро-Аг', Аг' = 2'-гидрокси-5'-метилгидразобензол; 6 — 2-амино-Аг'; 7 — N-оксид-2'-гидрокси-5'-метилфенилбензотриазол; 8 — 2'-гидрокси-5'-метилфенилбензотриазол; 9 — переходное состояние продукта 5; 10—13 — ди-, тетра-, гекса-, октагидропроизводные 2'-гидрокси-5'-метилфенилбензотриазола; 14 — 2-нитроанилин; 15 — 1,4-фенилендиамин; 16 — 2-гидрокси-5-метиланилин

2-гидроксиинитроазобензолы являются исходными веществами для получения соединений класса 2Н-бензотриазолов, которые представляют собой эффективные фотостабилизаторы полимерных материалов [37].

Установлено, что независимо от природы катализатора и растворителя во взаимодействии с водородом принимают участие одновременно как нитро-, так и азогруппы замещенных 2-гидроксиинитроазобензолов. На начальной стадии реакции образуются нитрозо- и нитрогидразопроизводные (продукты **2** и **5** на схеме 2). Далее гидрогенизация замещенного 2-нитроазобензола протекает через гидросиламинопроизводное (**3**) с образованием аминоксопроизводного (**4**), которое затем каталитически превращается в 1,4-фенилендиамин и 2-гидрокси-5-метиланилин (продукты **15**, **16**) через аминоксогидразопроизводное (**6**). Гидразогруппа замещенного 2-нитрогидразобензола (**5**) каталитически распадается с образованием 4-нитроанилина и 2-гидрокси-5-метиланилина (продукты **14**, **16**). Далее 4-нитроанилин, взаимодействуя с водородом, превращается в 1,4-фенилендиамин (**15**). Некоторые промежуточные продукты, в частности **2**, **3** и **9**, локализируются только в поверхностном слое катализатора, и их концентрации в растворе либо отсутствуют, либо чрезвычайно малы.

Основная особенность гидрогенизации замещенных 2-гидроксиинитроазобензолов состоит в том, что промежуточные продукты превращений нитро- и азогрупп способны образовывать триазольный цикл, причем перегруппировка замещенного 2-нитроазобензола протекает в поверхностном слое катализатора, а 2-нитрогидразобензола — гомогенно в объеме раствора. В ходе триазольной перегруппировки в реакционной среде образуется N-оксид замещенного бензотриазола (**7**), который, каталитически взаимодействуя с водородом, превращается в замещенный 2Н-бензотриазол (**8**). При проведении реакции при высоких давлениях водорода, низких концентрациях 2-гидроксиинитроазобензола и высоком содержании катализатора возможно дальнейшая гидрогенизация связей $—C=C—$ и $—C=N—$ в молекулах замещенных 2Н-бензотриазолов с образованием ди-, тетра-, гекса- и октагидропроизводных (продукты **10—13**).

Таким образом, результаты проведенных исследова-

ний свидетельствуют о том, что закономерности химических превращений 2-гидроксиинитроазобензолов не могут быть раскрыты простым сочетанием известных последовательностей стадий для соответствующих замещенных нитро- и азобензолов.

В связи с многостадийностью стехиометрического механизма гидрогенизации замещенных 2-гидроксиинитроазобензолов природа катализатора и растворителя оказывает значительно более резкое влияние на соотношение скоростей отдельных стадий химических превращений этих соединений, чем в случае замещенных нитробензолов [22, 23, 31—36]. Так, в водных растворах алифатических спиртов и в органических растворителях со слабой электронодонорной способностью или основностью скорости стадий таковы, что селективность реакции по N-оксидам и 2Н-бензотриазолам остается низкой. Введение в растворитель щелочных или электронодонорных добавок увеличивает скорость триазольной перегруппировки, и величина селективности в зависимости от донорной или акцепторной способности заместителя в молекуле гидрируемого соединения возрастает на 25—50% [22, 23]. Напротив, добавки кислот вызывают резкое повышение скорости гидрогенизации азогруппы замещенного 2-гидроксиазобензола, но существенно уменьшают скорость образования триазольного цикла, что снижает величины интегральной селективности реакции по замещенным N-оксиду и 2Н-бензотриазолу [35, 38].

Характер возможных изменений скоростей отдельных стадий химических превращений реакционноспособных групп 2-гидроксиинитроазобензолов под влиянием растворителя может быть установлен на основании исследований кинетики реакций жидкофазной гидрогенизации нитро- и азогрупп в индивидуальных соединениях.

В качестве примера в табл. 1 приведены наблюдаемые скорости поглощения водорода r_H в реакции гидрогенизации 4-аминоазобензола и 2-нитроанилина на скелетном никелевом катализаторе в водных растворах 2-пропанола, в том числе содержащих кислые и щелочные добавки [39], в сопоставлении со значениями интегральной селективности превращений замещенного 2-гидроксиинитроазобензола (**1** на схеме 2) по продуктам **7** и **6** (см. схему 2).

Таблица 1

Кинетические параметры реакций гидрогенизации 2-нитроанилина (А), 4-аминоазобензола (Б) и замещенного нитроазобензола 1 (см. схему 2)

Обозначения: r_H — скорость поглощения водорода; S_i — селективность гидрогенизации.

Условия реакции: скелетный никелевый катализатор, растворитель — водный раствор пропанола, 303 К

Добавка в растворитель	Концентрация добавки, М	$r_H \cdot 10^6$, моль/(с·г)		S_i нитросоединения 1, %, по продукту	
		А	Б	7	6
Без добавки	—	$6 \pm 0,5$	28 ± 1	38 ± 3	48 ± 3
NaOH	0,01	11 ± 1	19 ± 1	72 ± 3	5 ± 1
CH ₃ OH	0,02÷0,17	$1 \pm 0,1$	80 ± 2	15 ± 2	70 ± 3

Данные, приведенные в табл. 1, показывают, что введение в растворитель добавок уксусной кислоты приводит к росту наблюдаемых скоростей гидрогенизации 4-аминоазобензола в 2,5 раза, а введение гидроксида натрия — к ее снижению в 1,5 раза. Напротив, скорости гидрогенизации 2-нитроанилина в кислых растворах снижаются в 6 раз, а в щелочных — увеличивается почти в 2 раза. Характер изменений наблюдаемых скоростей гидрогенизации функциональных групп в индивидуальных соединениях и интегральной селективности гидрогенизации замещенного нитроазобензола при варьировании состава растворителя хорошо согласуется: в кислых средах значения S_i превращения **1** в **6** возрастает почти в 1,5 раза, а в щелочных — снижается в 10 раз. В то же время селективность превращения **1** в **7** в щелочных средах повышается почти в 2 раза. По данным [22, 36], введение в растворитель щелочных добавок увеличивает скорость перестройки связей в переходном состоянии ассоциативного типа, возникающем на активных центрах поверхности катализатора, а также обеспечивает повышение скорости гомогенной триазольной перегруппировки 2-гидроксиинитрогидразобензола в растворе, что в конечном итоге и определяет рост селективности реакций гидрогенизации замещенных 2-гидроксиинитроазобензолов по N-оксидам и 2Н-бензотриазолам.

Таким образом, селективность реакций жидкофазной гидрогенизации замещенных нитро-, азо- и 2-гидроксиинитроазобензолов определяется соотношением скоростей отдельных стадий химических превращений не только исходных соединений, но и промежуточных продуктов реакции. Растворитель оказывает существенное влияние на свойства каталитической системы, изменяя в широких пределах скорость взаимодействия водорода с реакционноспособными группами. Поэтому целенаправленный подбор растворителя и варьирование его состава можно рассматривать как эффективный способ управления селективностью реакций жидкофазной гидрогенизации. Влияние растворителя становится еще более значимым, если целевые продукты образуются в результате гомогенных внутри- и межмолекуляр-

ных перегруппировок и циклизаций промежуточных соединений.

Результаты проведенных нами экспериментальных исследований кинетики реакций с участием нитробензола [39], замещенных нитрозо- [40], нитро- [41—44], нитрохлор- [20, 21], динитро- [45, 46], 2-гидроксиинитроазобензолов, а также других соединений [47—49] подтвердили вывод о возможности управления активностью и селективностью жидкофазных каталитических систем варьированием состава растворителя. Данные табл. 2 и 3 демонстрируют влияние на селективность жидкофазной гидрогенизации 2-нитрохлорбензола и 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола и соответственно на выход целевых продуктов природы катализатора и состава растворителя.

Из полученных результатов следует ряд выводов относительно влияния природы растворителя на селективность реакции гидрогенизации нитро- и азогрупп в ароматических соединениях.

Степень дехлорирования в ходе реакции гидрогенизации 2-нитрохлорбензола при введении в растворитель добавок уксусной кислоты снижаются в 70 раз. В растворе с оптимальной концентрацией кислоты селективность превращения 2-нитрохлорбензола в 2-аминохлорбензол даже при использовании скелетного никеля достигает значений, не отличающихся от параметров селективности каталитических систем на основе нанесенного иридиевого катализатора.

Влияние растворителя на селективность реакции гидрогенизации 2-гидроксиинитроазобензолов по 2Н-бензотриазолам значительно более существенно. Выход целевых продуктов реакции наиболее высокий при использовании палладиевых катализаторов. Селективность реакции снижается на 10—20%, а скорости гидрогенизации уменьшаются по сравнению с процессом на платиновых и палладиевых катализаторах в 2—4 раза [50—53]. Промотирование скелетного никеля титаном и молибденом также способствует росту селективности.

Проведение реакции в индивидуальных органических растворителях, за исключением алифатических

Таблица 2

Селективность по 2-аминохлорбензолу (S_i) и степень дехлорирования (α_{Cl}) при гидрогенизации 2-нитрохлорбензола в зависимости от природы катализатора и состава растворителя.

303 К, атмосферное давление водорода

Катализатор	Растворитель	Добавка к растворителю, %(масс.)	S_i , %	α_{Cl} , %
Скелетный никель	2-Пропанол—вода, $x = 0,68^*$	—	$96,5 \pm 0,6$	$3,5 \pm 0,2$
		CH ₃ COOH, 1,2	$99,5 \pm 0,5$	$0,05 \pm 0,02$
		CH ₃ COOH, 2,0	$98,5 \pm 0,6$	$0,08 \pm 0,02$
		CH ₃ COOH, 3,8	$98,0 \pm 0,6$	$1,0 \pm 0,08$
Ir/C, Ir 5%(масс.)	Этанол—вода [50]	—	$> 99,5$	$< 0,05$

* Мольная доля спирта.

Таблица 3

Селективность реакции гидрогенизации 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола по 2'-гидрокси-5'-метилфенилбензотриазолу (S_i) в зависимости от состава растворителя и природы катализатора

Растворитель	Катализатор	S_i , %	Литература
Вода—гидроксид натрия, 94,4 : 5,6	Ni—Ti _{ck}	62	[52]
	Ni—Ti _{ck}	76	
	Ni—Mo _{ck}	70	
	Ni—Mo _{ck}	72	[52]
	Ni _{ck}	61	[52]
	Ni/SiO ₂	70	[53]
	Ni/SiO ₂	72	
	Pd/C	93	[53]
	Pd/C	92	
2-Пропанол—вода—гидроксид натрия, 4,9 : 86,6 : 8,5	Ro/C	63	[51]
	Pd/C	83	[51]
	Pt/C	70	[51]
	Ni _{ck}	73	
	Ni—Ti _{ck}	93	[54]
	Ni—Ti _{ck}	83	
2-Пропанол—вода—диэтиламин, 3,5 : 85,5 : 11	Ni—Mo _{ck}	60	[52]
	Pd/C	30	[52]
Амиламин—вода, 20 : 80	Ni—Mo _{ck}	82	[52]
Триэтиламин—вода, 20 : 80	Ni—Mo _{ck}	36	[52]
Толуол—2-пропанол—гидроксид натрия, 31 : 37 : 29 : 3	Ni _{ck}	70	[55]
	Ni _{ck}	55	
Толуол—метанол, 69 : 31	Pd/C	0	[56]
	Pt/C	0	[56]
Толуол—метанол—диэтиламин, 55 : 23 : 22	Pt/C	92	[52]
	Ni _{ck}	70	[52]

аминов, независимо от природы гетерогенного катализатора не приводит к повышению выхода 2Н-бензотриазола [22, 23, 50—55], а при использовании бинарной смеси толуол—метанол селективность реакции по целевому продукту снижается до нуля. Повышению селективности превращений замещенных 2-гидрокси-нитроазобензолов в 2Н-бензотриазолы способствует проведение реакции в щелочных средах и в растворителях, содержащих компоненты или добавки с высокой донорной способностью. Именно такие компоненты растворителя обеспечивают высокие скорости триазольной перегруппировки промежуточных продуктов реакции и резко повышают выхода целевых продуктов. В щелочных средах, а также в растворителях, содержащих ароматические амины, независимо от природы гетерогенного катализатора селективность превращений 2-гидрокси-нитроазобензолов в 2Н-бензотриазолы достигает 82—93%.

Нами подробно исследована кинетика гидрогенизации 2-метоксинитробензола на скелетном никелевом катализаторе в водных растворах 2-пропанола и 2-аниидина. Кинетические исследования показали, что гидрогенизация 2-метоксинитробензола протекает без заметного накопления промежуточных продуктов реакции. Зависимости наблюдаемых скоростей реакции от

времени и концентрации 2-метоксинитробензола описываются кинетическими уравнениями реакции нулевого порядка при высоких, и первого — при низких концентрациях гидрируемого соединения. Стехиометрия реакции по водороду с точностью до 8% совпадает со стехиометрией полного превращения нитро- в аминогруппу, а селективность гидрогенизации по 2-аниидину во всем интервале степеней превращения 2-метоксинитробензола близка к единице. Полученные данные свидетельствуют о том, что в водно-органических средах каталитические взаимодействия 2-метоксинитробензола с водородом соответствуют гидрогенизационному направлению химических превращений нитрогруппы, т.е. протекают без накопления в реакционной системе промежуточных продуктов реакции [22, 43, 44].

Введение в растворитель добавок гидроксида натрия приводит к изменению вида кинетических кривых реакции гидрогенизации 2-метоксинитробензола: появляются ярко выраженные максимумы, стехиометрия реакции по водороду падает до $2 \pm 0,1$, а в реакционной системе повышаются концентрации промежуточных продуктов гидрогенизации — 2-метоксизокси-, 2-метоксизо- и 2-метоксигидразобензолов. Селективность превращения 2-метоксинитробензола в 2-метоксигидразо- и 2-метоксизобензол с ростом концентрации гидроксида

натрия в водных растворах увеличивается с 3 до 50%, а в водных растворах метанола скорости образования 2-метоксиазоксибензола возрастают в 2—3 раза. Аналогичные результаты получены при исследовании гидрогенизации 2-метоксиазоксибензола. Наиболее резко селективность гидрогенизации 2-метоксиазоксибензола по 2-метоксигидразобензолу на скелетном никелевом катализаторе возрастает при введении в метанол добавок гидроксида натрия.

Результаты проведенных кинетических исследований подтвердили сделанный ранее вывод о том, что селективность гидрогенизации 2-метоксинитробензола по промежуточным продуктам зависит от величины вклада скоростей стадий химических превращений в общую скорость реакции, которые зависят от природы и состава растворителя. Под влиянием добавок гидроксида натрия скорости стадий гомогенных взаимодействий промежуточных продуктов возрастают, а каталитических стадий — снижаются, что вызывает рост селективности превращений 2-метоксинитробензола и 2-метоксиазобензола по промежуточным продуктам.

Влияние растворителя на кинетические закономерности реакций жидкофазной гидрогенизации замещенных нитросоединений чаще всего объясняется изменением не только реакционной способности гидрируемых соединений, но также величин и теплот адсорбции водорода, связанного активными центрами поверхности переходных металлов и катализаторов [7, 21, 22, 27].

Адсорбционные свойства поверхности никеля и никелевых катализаторов по отношению к водороду непосредственно связаны с величинами скоростей отдельных стадий химических превращений и селективностью реакций жидкофазной гидрогенизации замещенных нитро- и азобензолов. Так, именно снижение поверхностных концентраций прочно связанных атомарных форм водорода в кислых растворах вызывает резкое уменьшение скорости дегалогенирования и рост селективности каталитических систем на основе скелетного никеля при гидрогенизации нитрохлорбензолов, что иллюстрируется данными табл. 2. Повышение величины адсорбции слабо связанных молекулярных форм водорода в тех же растворителях вызывает рост скорости гидрогенизации азогруппы и, соответственно, селективности гидрогенизации замещенных 2-гидрокси-нитроазобензолов по нитрогидразопроизводным [22, 27, 35, 38]. Напротив, повышение поверхностных концентраций прочно связанных ионизированных атомарных форм водорода в растворителях, содержащих щелочные или электронодонорные добавки, вызывает изменение соотношения скоростей превращения нитро- и азогрупп и приводит к росту селективности гидрогенизации по промежуточным продуктам реакции, например, 2-метоксиазокси- и 2-метоксиазобензолов при гидрогенизации 2-метоксинитробензола или N-оксидам и 2H-бензотриазолам в случае гидрогенизации замещенных 2-гидрокси-нитроазобензолов.

Таким образом, в основе методов регулирования активности и селективности каталитических систем для реакций жидкофазной гидрогенизации органических соединений лежит подбор растворителя (природы и его состава), оказывающего влияние как на адсорбционные свойства поверхности катализатора, так и реакционную способность функциональных групп. Использование такого подхода во многих случаях позволит создавать каталитические системы на основе промышленного скелетного никеля с заданными параметрами активности и селективности и исключит необходимость применения многокомпонентных катализаторов на основе платиновых металлов, что существенно расширяет возможности технологии жидкофазной гидрогенизации в тонком органическом синтезе.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ворожцов Н.Н.* Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей. М.: Госхимиздат, 1955, 750 с.
2. *Крылов О.В.* Природа, 1997, № 1, с. 123—127.
3. *Крылов О.В.* Гетерогенный катализ. М.: Наука, 2003, 645 с.
4. *Киперман С.Л.* Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. М.: Химия, 1979, 352 с.
5. *Боресков Г.К.* Гетерогенный катализ, М.: Наука, 1986, с. 38—154.
6. *Фасман А.Б., Сокольский Д.В.* Структура и физико-химические свойства скелетных катализаторов. Алма-Ата: Наука, 1968, 176 с.
7. *Сокольский Д.В.* Гидрирование в растворах. Алма-Ата: Наука, 1979, 436 с.
8. *Сокольский Д.В.* Кинетика и катализ, 1977, т. 18, № 5, с. 1223—1234.
9. Химия нитро- и нитрозогрупп. Под ред. Г. Фойера. М.: Мир, 1972, ч. 1, ч. 2.
10. *Шмошина В.П.* Ученые зап. КазГУ. Алма-Ата, 1952, т. 14, № 2, с. 5—23.
11. *Шмошина В.П., Сокольский Д.В.* Там же, Алма-Ата, 1956, т. 22, № 21, с. 33—42.
12. *Абдрахманова Р.М., Шмошина В.П., Сокольский Д.В.* В сб.: Каталитическое восстановление и гидрирование. Иваново, 1970, с. 46—51.
13. *Шмошина В.П., Сокольский Д.В.* Тр. 2-ой всес. конф. Ин-та хим. наук АН КазССР. Кинетика и катализ. Алма-ата, 1961, т. 7, с. 38-53.
14. Авт. свид. СССР № 165174, С 07С 107/06. Бюл. изобр., 1964, № 18.
15. *Shricant L., Karva Rajeev.* Ind. Chem. Res., 1988, v. 27, p. 21—24.
16. Каталитическое жидкофазное восстановление ароматических нитросоединений. Под ред. П.Н. Овчинникова. Л.: Химия, 1969, 210 с.
17. Авт. свид. СССР № 722902, С 07С 87/52, С 07С 87/60. Бюл. изобр., 1980, № 11.
18. *Овчинников В.И., Дорохов В.Г., Царев Р.С. и др.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, № 10, с. 2329—2339.
19. *Савченко В.И., Денисенко Г.В., Скляр С.Я., Симонов В.Д.* Ж. орг. химии, 1975, т. XI, № 10, с. 2149—2153.
20. *Лефедова О.В., Гостикин В.П.* Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1990, т. 33, № 2, с. 41—45.
21. *Лефедова О.В., Гостикин В.П., Улитин М.В.* Ж. прикл. химии, 1993, т. 66, № 3, с. 556—561.

22. Лефедова О.В. Дисс. ... докт. хим. наук. Иваново, 2002, 332 с.
23. Атиф Аль Зиддин Дисс. ... канд. хим. наук. Иваново, 1999, 141 с.
24. Кротов А.Г., Лефедова О.В., Антина Л.А. Ж. физ. химии, 2003, т. 77, № 1, с. 41—45.
25. Фрейндлин Л.Х., Литвин Е.Ф., Чурсина В.М. В сб.: Каталитическое восстановление и гидрирование в жидкой фазе. Иваново, 1970, с. 59—62.
26. Литвин Е.Ф., Козлова Л.М., Шапиро А.Б. В сб.: Каталитические реакции в жидкой фазе. Алма-Ата, 1974, с. 75—77.
27. Улитин М.В., Лефедова О.В., Барбов А.В. В сб.: Химические технологии. М.: РХТУ, 2003, с. 387—392.
28. Клопман Г. Реакционная способность и пути химических реакций. М.: Мир, 1977, 227 с.
29. Жубанов К.А., Сокольский Д.В., Максимова Н.А. Матер. IV всес. конф. «Каталитические реакции в жидкой фазе». Алма-Ата, 1974, ч. 1, с. 170—173.
30. Кузембаева К.К., Максимова Н.А., Жубанов К.А., Шуматова Н.Ф. В сб.: Каталитические реакции в жидкой фазе. Алма-Ата, 1974, с. 174—178.
31. Виноградов С.В., Улитин М.В. Ж. физ. химии, 1997, т. 71, № 4, с. 651—655.
32. Лефедова О.В., Гостикин В.П., Улитин М.В. В сб.: Высокодисперсные материалы на основе платиновых металлов в катализе и современной технике. Иваново, 1991, с. 67—70.
33. Немцева М.П. Дисс. ... канд. хим. наук. Иваново, 1998, 162 с.
34. Лефедова О.В., Гостикин В.П., Немцева М.П. Ж. физ. химии, 2001, т. 75, № 1, с. 70—74.
35. Лефедова О.В., Немцева М.П., Зуенко М.А. Там же, 2004, т. 78, № 6, с. 1015—1020.
36. Улитин М.В., Лефедова О.В., Барбов А.В., Гостикин В.П. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 2005, т. 48, № 7, с. 62—73.
37. Ренби Б., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление и фотостабилизация полимеров. М.: Мир, 1978, с. 294—315, 417—468.
38. Зуенко М.А. Дисс. ... канд. хим. наук. Иваново, 2005, 132 с.
39. Кротов А.Г., Лефедова О.В., Антина Л.А. Ж. физ. химии, 2003, т. 77, № 1, с. 41—45.
40. Лефедова О.В., Ерыкалова Т.А., Гостикин В.П. Там же, Иваново, 1979, с. 55—58.
41. Гостикин В.П., Нищенкова Л.Г., Шутенко О.С. Там же, Иваново, 1976, с. 51—55.
42. Нищенкова Л.Г., Филиппенко Л.К., Волкова Н.И. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1985, т. 28, № 9, с. 51—53.
43. Лефедова О.В., Муравьева О.Ю. Ж. физ. химии, 1998, т. 72, № 5, с. 829—832.
44. Лефедова О.В. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1998, т. 41, № 1, с. 46—50.
45. Немцева М.П., Гостикин В.П., Ситкин Н.В., Попов Л.К. Там же, 1990, т. 33, № 12, с. 98—102.
46. Бабнеев А.Д., Гостикин В.П., Долгов С.Н. В сб.: Вопросы кинетики и катализа. Иваново, 1976, № 3, с. 38—43.
47. Комаров С.А., Гостикин В.П., Лефедова О.В., Белоногов К.Н. Там же, Иваново, 1980, с. 71—73.
48. Комаров С.А., Орехова Т.И. Там же, Иваново, 1978, с. 87—90.
49. Авт. свид. СССР № 539030, МКИ С 07 С 87/60. Бюл. изобр., 1976, № 9.
50. Заявка № 1494824 (Великобритания), МКИ С 07 D 249/20. Бюл. изобр., 1978, № 9.
51. Заявка № 1494826 (Великобритания), МКИ С 07 D 249/20. Бюл. изобр., 1978, № 9.
52. Патент США № 3978074, МКИ С 07 D 249/20. РЖХим., 1977, 11Н270П.
53. Заявка № 0259530 (ЕПВ), МКИ С 07 D 249/20. РЖХим., 1989, 6Н120П.
54. Патент США № 5187289, МКИ С 07 D 249/20. РЖХим., 1994, 17Н92П.
55. Заявка № 1494823 (Великобритания). МКИ С 07 D 249/20. Бюл. изобр., 1978, № 9.