

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 547.22:66.094.17

ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ 4-НИТРО-2'-ГИДРОКСИ-5'-МЕТИЛ-АЗОБЕНЗОЛА
НА НАНЕСЕННЫХ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ
И СКЕЛЕТНОМ НИКЕЛЕ

© 2022 г. О. В. Лефедова^{а,*}, А. А. Удальцов^а, Д. В. Филиппов^а,
А. В. Белова^а, А. Р. Латыпова^а

^а Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

*e-mail: physchem.606@yandex.ru

Поступила в редакцию 06.10.2021 г.

После доработки 06.10.2021 г.

Принята к публикации 15.10.2021 г.

Исследована гидрогенизация 4-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола на скелетном никеле и нанесенных на уголь палладиевых катализаторах в водных растворах 2-пропанола различного состава. Разработаны подходы к селективному управлению стадийностью превращений замещенных нитроазобензолов, содержащих в молекуле две реакционные группы, в условиях гидрогенизации. Установлено, что скорость превращений промежуточных продуктов во многом определяется активацией нитро- и азогруппы и полнотой их восстановления в условиях гидрогенизации, поэтому проведено сравнение скорости гидрогенизации нитро- и азогрупп в индивидуальных соединениях и в 4-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензоле в водных растворах 2-пропанола различного состава на скелетном никеле и нанесенных палладиевых катализаторах.

Ключевые слова: 4-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензол, скелетный никель, нанесенный палладиевый катализатор, норит, сибунит, константа скорости, селективность реакции

DOI: 10.31857/S0044453722110140

Вопросу гидрогенизации соединений с несколькими реакционно способными группами в литературе уделяется значительно меньше внимания, чем монозамещенным. Замещенные 2-нитро- и 4-нитроазобензолы, имеющие *o*- или *n*-сопряженные нитро- и азогруппы, представляют особый интерес. Во многом это связано с тем, что промежуточные продукты восстановления нитро- и азогрупп в замещенных 2-нитроазобензолах могут образовывать триазольный цикл [1, 2]. Скорость циклизации промежуточных продуктов будет определяться скоростью присоединения водорода по нитро- и/или азогруппам и степенью их восстановленности. Вопрос о том, какая группа ответственна за полноту циклизации, до сих пор остается невыясненным. Открыт вопрос и о причинах изменения селективности гидрогенизации 2-нитроазобензолов по отношению к соединениям, содержащим триазольный цикл, при использовании катализаторов, нанесенных на различные подложки. В связи с этим целесообразно сравнить скорости гидрогенизации нитро- и азогрупп в индивидуальных соединениях и провести сопоставление их активности в 4-нитроазобензоле, где циклизация промежуточных продуктов исключена.

Цель данной работы – изучение кинетики гидрогенизации 4-нитроанилина, азобензола и 4-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола на скелетном никеле и нанесенных палладиевых катализаторах в водных растворах 2-пропанола с добавками кислоты (0.01 М CH₃COOH) и основания (0.01 М NaOH).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Контроль за изменением концентраций исходного соединения и продуктов гидрогенизации нитро- и азогрупп осуществляли с применением УФ-спектроскопии, тонкослойной и жидкостной хроматографии.

Тонкослойную хроматографию использовали для качественного экспресс-анализа состава реакционных сред. Анализ методом восходящей тонкослойной хроматографии проводили на пластинках “Sorbfill” с использованием в качестве элюента бинарной смеси толуол–этилацетат (7 : 3 об. %) и оксидов азота в качестве идентифицирующего агента. Для количественного определения концентраций 4-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола (4НАБ), продуктов его восстановления: 4-амино-2'-гидрокси-5'-метилазобензола

(4ААБ), 4-нитроанилина (4НА), 4-крезола (ПК), 1,4-фенилендиамин (ФДА) в пробах гидрогенизата использовали жидкостную хроматографию. Анализ проводили на жидкостном хроматографе фирмы "Shimadzu LC-6A" с насадочной колонкой, спектрофотометрическим детектором с дейтериевыми и вольфрамовыми элементами для УФ- и видимой областей спектра в интервале длин волн 195–700 нм. В качестве неподвижной фазы использовали "Lichrosorb RP-18", в качестве элюента – водные растворы ацетонитрила 70 мас. % – при анализе на 4НАБ и 4ААБ, 30 мас. % – при анализе на 4НА и аминов. Температура колонки – 303 К, длина волны детектора – 440 нм при анализе 4НАБ, 4ААБ и 300 нм – при анализе 4НА, ПК и ФДА. Общее количество анализируемых соединений в опыте было не ниже 98%, что позволяет делать объективные выводы о стадийности превращений соединений, надежности и объективности получаемых результатов.

Спектральные исследования проводили на спектрофотометре "CARY 50 scan UV-Visible Spectrophotometers" в УФ-области спектральной шкалы.

При использовании указанных методов анализа использовали рекомендованные стандартизированные методики, и встроенное программное обеспечение.

В качестве катализаторов использовали нанесенные на уголь палладиевые катализаторы: Pd/C_{АР-Д}, Pd/C_{норит}, Pd/C_{сибунит}, предоставленные СО РАН, г. Новосибирск, а также скелетный никель (никель Реня) [3].

Для получения ряда характеристик гетерогенных катализаторов использовали метод сканирующей электронной микроскопии (микроскоп VEGA 3SBH, TESCAN, Чехия). Микроскоп оснащен системой двулучевой электронно-ионной микроскопии с катодом полевой эмиссии Шоттки и галлиевым жидкометаллическим ионным источником, энергодисперсионным анализатором EDS (EDAX, EDX), детектором вторичных электронов (STEM), а также уникальным DBS детектором и модулем торможения пучка электронов. Вакуум в рабочей камере составлял 6×10^{-9} Торр. Ошибка при проведении качественного и количественного анализа состава поверхности составляла от 3 до 10% в зависимости от природы элемента и его концентрации.

Элементный состав используемых катализаторов устанавливали методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Элементный анализ CHNS/O образцов катализаторов выполняли методом сжигания при 1150°C в присутствии чистого кислорода с последующим восстановлением оксидов и разделением на хроматографической колонке. Определение элементов осуществляли на основе содержания в продуктах

сгорания CO₂ и H₂O. Регистрацию сигнала каждого оксида проводили на детекторе теплопроводности. Расчет проводили с использованием программного комплекса "Vario Micro cube".

Кинетические исследования проводили в статическом режиме, в закрытой системе при постоянных температуре и давлении водорода с интенсивным перемешиванием жидкой фазы (3200 об./мин) и непрерывной подачей водорода из газовых бюреток. Такая схема эксперимента позволяла определять наблюдаемые скорости реакции с высокой надежностью при исключении влияния внешнего массопереноса на скорость реакции.

Согласно полученным зависимостям поглощения водорода в ходе процесса, изменениям количеств исходных соединений, обработке кинетических кривых в линейных координатах различных порядков, данным материального баланса по продуктам реакции, сделан вывод о том, что при гидрогенизации 4НАБ присоединение водорода осуществляется как по нитро-, так и по азогруппам. Восстановление 4НА и промежуточных соединений протекало по гидрогенизационному механизму без накопления продуктов конденсации в объеме раствора [4].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Известно, что селективность жидкофазных каталитических процессов в равной степени может определяться как гетерогенной составляющей каталитической системы, так и составом растворителя [1, 2, 4, 5]. Изменение состава растворителя представляется наиболее простым и оперативным методом изменения свойств каталитической системы [6, 7]. Это связано с тем, что растворитель сольватирует молекулы исходных соединений и поверхность катализатора, влияет на растворимость водорода, может входить в состав активированных комплексов и пр.

На рис. 1 приведены зависимости объема поглощенного водорода от времени при гидрогенизации 4-нитроанилина (а) и азобензола (б) на нанесенных палладиевых катализаторах. В качестве основной кинетической характеристики использовали значение наблюдаемой константы скорости реакции, которую рассчитывали по данным волюмометрических измерений как тангенс угла наклона начального участка кинетической кривой к оси абсцисс с учетом растворимости водорода.

При гидрогенизации 4НА и АБ на палладиевых катализаторах в водном растворе 2-пропанола азеотропного состава степень конверсии исходных соединений равна 100%. Активность катализаторов, отвечающая наблюдаемой скорости поглощения водорода, для 4НА и АБ изменяется

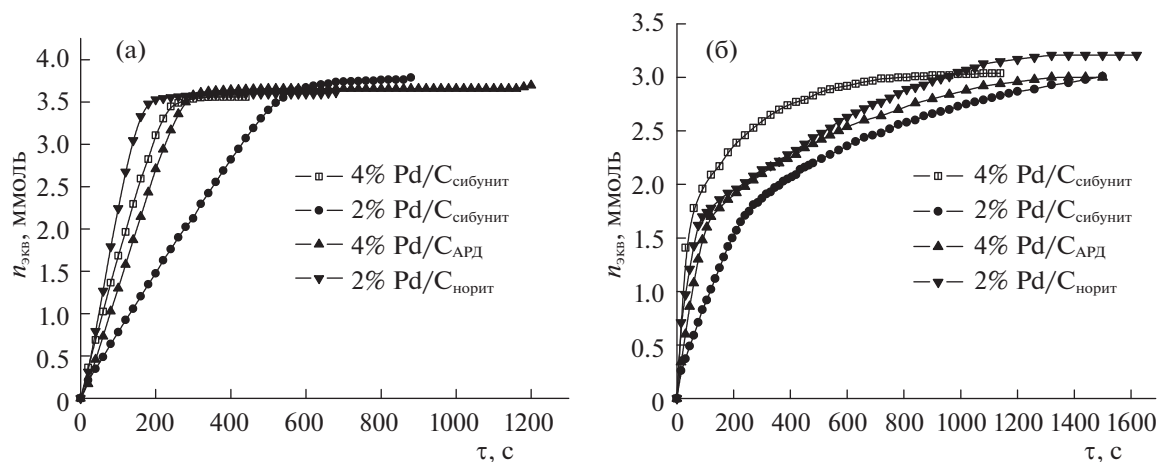


Рис. 1. Зависимости объема поглощенного водорода от времени при гидрогенизации 4-нитроанилина (а) и азобензола (б) на палладиевых катализаторах в водном растворе 2-пропанола ($x_2 = 0.68$).

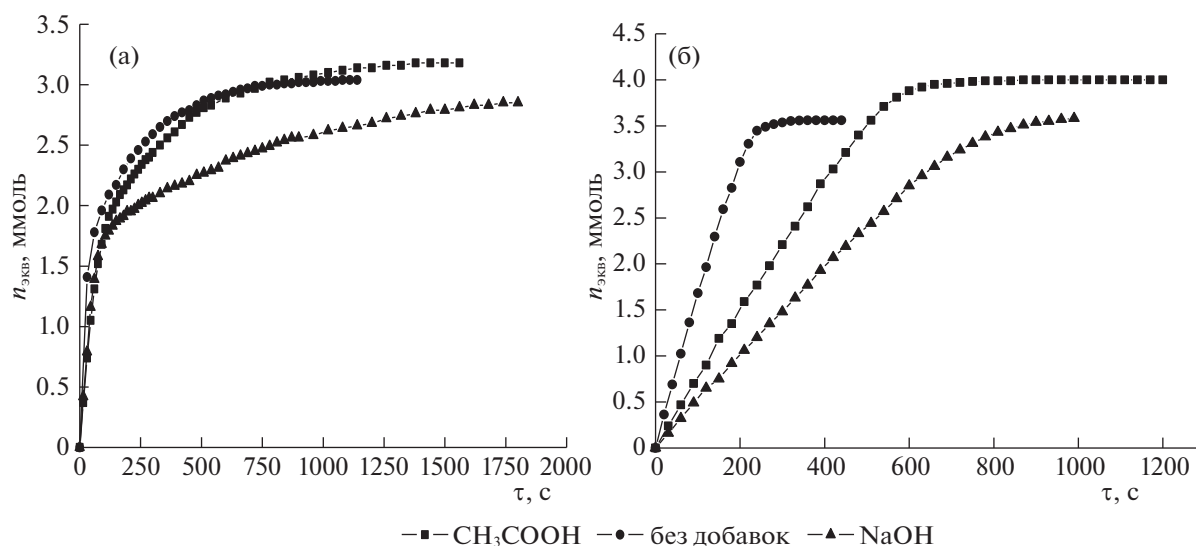


Рис. 2. Кинетические кривые гидрогенизации 4-нитроанилина (а) и АБ (б) на 4% Pd/Cсибунит в водных растворах 2-пропанола различного состава.

в однотипных рядах для 4НА: 4% Pd/CАРД < 4% Pd/Cсибунит < 2% Pd/Cнорит; для АБ: 4% Pd/CАРД < 4% Pd/Cсибунит ≈ 2% Pd/Cнорит. Согласно кинетическим кривым, во всех случаях наблюдался нулевой порядок реакции по водороду. Однако, в случае азобензола кинетические кривые имели более “растянутый” вид, что может быть связано со стадийным присоединением водорода к азогруппе [4].

На рис. 2 приведены кинетические кривые гидрогенизации 4НА и АБ в водных растворах 2-пропанола различного состава на Pd/Cсибунит.

Наблюдаемые константы скорости реакций в различных условиях приведены в табл. 1. Стрелками указано направление уменьшения скорости восстановления нитро- или азогруппы при гидрогенизации, соответственно, 4НА и АБ [6, 7].

На палладиевых катализаторах так же, как и на скелетном никеле [8, 9], гидрогенизация 4НАБ протекает по двум параллельным направлениям и завершается полным восстановлением 4НАБ до 1,4-фенилендиамина и ПК через образование 4ААБ и 4НА. Данное положение иллю-

Таблица 1. Константы скорости гидрогенизации 4-нитроанилина и азобензола на скелетном никеле и нанесенных палладиевых катализаторах

Катализатор	Растворитель	$k(\text{H}_2) \times 10^5$ моль/(с г)	
		4НА	АБ
Скелетный никель [6]	2-пропанол–вода– CH_3COOH	$2.9 \pm 0.2 \uparrow$	$3.6 \pm 0.2 \downarrow$
	2-пропанол–вода	4.8 ± 0.4	1.8 ± 0.1
	2-пропанол–вода– NaOH	5.7 ± 0.4	0.1 ± 0.01
4% Pd/C _{сибунит}	2-пропанол–вода	$4.6 \pm 0.4 \downarrow$	$7.9 \pm 0.7 \uparrow$
	2-пропанол–вода– CH_3COOH	2.3 ± 0.2	7.4 ± 0.7
	2-пропанол–вода– NaOH	1.3 ± 0.2	7.8 ± 0.7
4% Pd/C _{АРД}	2-пропанол–вода	$3.6 \pm 0.3 \downarrow$	$5.2 \pm 0.4 \downarrow$
	2-пропанол–вода– CH_3COOH	3.6 ± 0.3	4.6 ± 0.4
	2-пропанол–вода– NaOH	1.3 ± 0.1	2.3 ± 0.2
2% Pd/C _{норит}	2-пропанол–вода	$8.7 \pm 0.8 \downarrow$	$8.0 \pm 0.7 \uparrow$
	2-пропанол–вода– CH_3COOH	8.7 ± 0.8	8.5 ± 0.8
	2-пропанол–вода– NaOH	8.7 ± 0.8	7.7 ± 0.7

стрируют кинетические кривые, приведенные на рис. 3а и 3б.

Следует особо подчеркнуть, что при гидрогенизации 4НА и АБ на скелетном никеле варьирование состава растворителя приводит к изменению скоростей гидрогенизации нитро- и азогруппы в наиболее широких пределах, чем при использовании нанесенных палладиевых катализаторов. Введение кислоты в водный раствор 2-пропанола приводит к росту скорости гидрирования азогруппы, напротив, скорость восстано-

вления нитрогруппы резко возрастает в присутствии гидроксида натрия. Вследствие этого на скелетном никеле наблюдается и более четкое разделение протекания процесса гидрогенизации 4НАБ по двум параллельным направлениям – в объеме раствора устойчиво фиксируется накопление как 4НА, так и 4ААБ.

Не исключено, что это связано с изменением содержания активных форм водорода при изменении рН растворителя. Как отмечалось в работе [8], наблюдается корреляция между скоростью

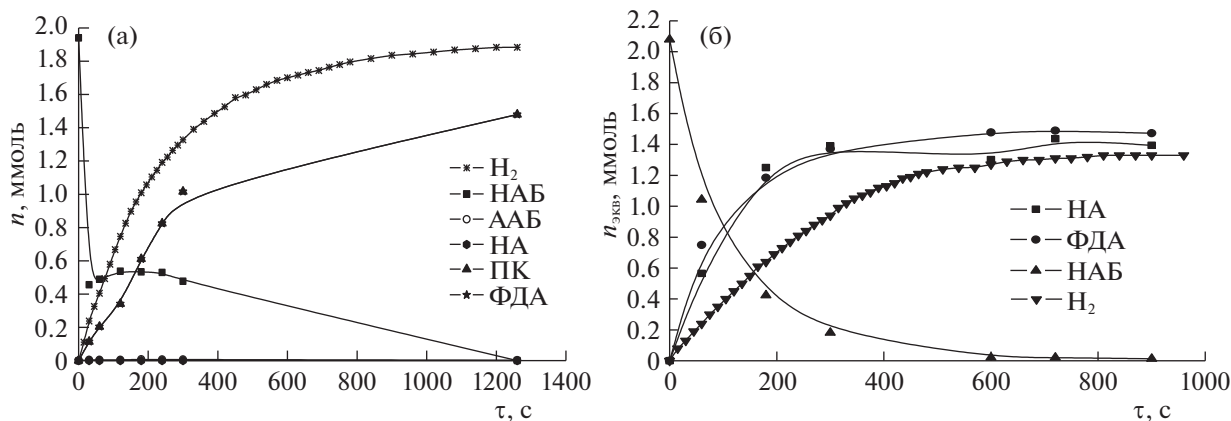


Рис. 3. Кинетические кривые гидрогенизации 4-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола на 4% Pd/C_{сибунит} (а) и скелетном никеле (б) в водном растворе 2-пропанола ($x_2 = 0.68$).

гидрогенизации нитро- и азогруппы в 4НА и АБ и изменением, соответственно, прочносвязанных, атомарных и слабосвязанных молекулярных форм адсорбированного водорода в зависимости от рН.

При гидрогенизации 4НАБ на нанесенных на уголь палладиевых катализаторах в объеме раствора фиксируются лишь “следовые” количества как 4НА, так и 4ААБ. Это дает все основания полагать, что при заданных начальных количествах 4НАБ отсутствует конкурирующий характер адсорбции между исходным соединением и промежуточными продуктами восстановления нитро- и азогрупп.

Известно [10, 11], что для нанесенных палладиевых катализаторов характерны высокие удельные поверхности и большое количество “растворенного” водорода, что не типично для скелетного никеля. Если среднее значение удельной поверхности для скелетного никеля составляет 85–95 м²/г, то для нанесенных на уголь палладиевых катализаторов эта она на порядок выше – от 600 до 2000 м²/г. Количество адсорбированного водорода на поверхности скелетного никеля в водных растворах 2-пропанола не превышает 25 см³/г, для нанесенных палладиевых катализаторов эта величина, по данным [11], может достигать 100 см³/г и выше. Данные факторы могут обеспечивать высокие скорости превращения промежуточных продуктов непосредственно в адсорбционном слое. Дополнительным подтверждением высокой емкости адсорбционного слоя служит различие между кинетическими кривыми, отвечающими количеству поглощенного водорода и образующихся аминов (кривые 1 и 2 рис. 3а), в то время как в случае скелетного никеля данные зависимости по завершении гидрогенизации сближаются (кривые 1 и 2 рис. 3б). Оценки избыточных величин адсорбции 4НАБ на скелетном никеле отвечают 1.1 ± 0.1 ммоль/г [9, 11], в то время как на нанесенных палладиевых катализаторах эта величина может быть в 3–5 раз больше [12].

Для нанесенных палладиевых катализаторов в водных растворах 2-пропанола различного состава изменение скоростей восстановления нитро- и азогрупп достаточно хаотично. Так, для палладия, нанесенного на уголь марки “норит”, скорости восстановления как нитро-, так и азогруппы, соответственно, в 4НА и АБ не зависят от состава растворителя. При нанесении палладия на уголь марки “сibunит”, скорость гидрирования нитрогруппы снижается при переходе от нейтрального растворителя к водному раствору 2-пропанола с добавкой кислоты и основания, в то время как скорость взаимодействия азогруппы с водородом не чувствительна к изменению состава растворителя. Напротив, при использовании палладия,

нанесенного на уголь марки “АРД”, азогруппа становится более чувствительной к изменению состава растворителя.

Отмеченные особенности гидрогенизации 4НАБ на нанесенных палладиевых катализаторах не могут быть напрямую связаны с дисперсностью частиц катализатора, о чем свидетельствуют данные СЭМ и элементного анализа образцов исследуемых катализаторов.

По данным сканирующей электронной микроскопии, активность палладия на АРД сопоставима с активностью палладия, нанесенного на сибунит по следующим причинам: с одной стороны, у носителя АРД более развитая и неоднородная поверхность по сравнению с сибунитом, с другой – часть палладия находится в форме агломератов, что ведет к уменьшению активных центров катализатора. Высокая активность 2% Pd/С_{норит} обусловлена более равномерным распределением и малым размером кластеров палладия при высокой удельной площади носителя.

Данные элементного анализа показали, что все катализаторы содержали на поверхности одни и те же элементы: устойчиво зафиксированы азот, углерод, водород и кислород, лишь в случае палладиевого катализатора, нанесенного на уголь марки АРД, дополнительно обнаружены следы серы.

Результаты энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии показали, что содержание нанесенного металла соответствовало расчетному значению, отклонение составляло не более 1% от измеряемой величины.

Таким образом, можно полагать, что отсутствие четких зависимостей скоростей гидрогенизации нитро- и азогрупп на нанесенных палладиевых катализаторах от состава растворителя – следствие сложных взаимосвязей между физико-химическими характеристиками катализатора, а также ролью подложки в определении каталитических свойств. Это требует дальнейшего изучения и анализа.

Исследования проведены с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Заявка 10162842 (Германия). МПК7 А61 К7/42, А61 К7/40. // РЖХим. 2004. 19Р2.75П
2. Фрейндлин Л.Х., Литвин Е.Ф., Чурсина В.М. // Сб.: Каталитическое восстановление и гидрирование в жидкой фазе. Иваново, 1970. С. 59.

3. Нищенкова Л.Г. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1980. 23. № 12. С. 1496.
4. Солунина Е.В., Немцева М.П., Лефедова О.В. и др. // Междунар. конф. молодых ученых по химии и химической технологии. ЭМКХТ – 97Э. Москва, 1997. Ч. 1. С. 136.
5. Фиалков В.Я. Растворитель как средство управления химическим процессом. Л.: Химия, 1990. 237 с.
6. Nguyen Thi Thu Ha, Lefedova O.V. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2013. V. 87. № 4. P. 571.
<https://doi.org/10.1134/S0036024413040195>
7. Lefedova O.V., Nguyen Thi Thu Ha, Komarov A.A., Budanov M.A. // Ibid. 2012. V. 86. № 1. P. 32.
<https://doi.org/10.1134/S0036024412010207>
8. An H., Lefedova O.V., Filippov D.V. et al. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2019. V. 62. № 3. P. 50.
<https://doi.org/10.6060/ivkkt.20196203.5942>
9. Ань Х., Немцева М.П., Лефедова О.В. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 11. С. 1995.
<https://doi.org/10.7868/S0044453717110097>
10. Элвин Б. Носители и нанесенные катализаторы. Теория и практика М.: Химия, 1991. 240 с.
11. Theory and Practice of the Substituted Nitrobenzenes Liquid-Phase Hydrogenation Processes. М.: KRASAND, 2016. P. 528.
12. Гельд П.В. Водород и физические свойства металлов и сплавов М.: Наука, 1985. 232 с.