

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ АНИЛИНА С НИТРОБЕНЗОЛОМ В ПРИСУТСТВИИ ГИДРОКСИДОВ ТЕТРААЛКИЛАММОНИЯ

В.В. БОЧКАРЕВ, Н.А. СМЕРНОВА

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

Институт природных ресурсов

E-mail: walery_w_b@mail.ru

KINETICS OF THE REACTION OF ANILINE WITH NITROBENZENE IN THE PRESENCE OF THE TETRAALKYLAMMONIUM HYDROXIDES

V.V. BOCHKAREV, N.A. SMIRNOVA

National Research Tomsk Polytechnic University

Institute of Natural Resources

E-mail: walery_w_b@mail.ru

Annotation. A study of the kinetics of the reaction of aniline with nitrobenzene in the presence of the catalyst system $R_4NCl/NaOH$. The nonlinear dependence of the observed rate constant of the concentrations of aniline and the alkali catalyst indicate a complex mechanism of the condensation reaction. It has been established that the relative activity of different catalytic systems in the reaction of interest is decreased in the row: $(C_2H_5)_4NCl/NaOH$ (1,02) \approx $(CH_3)_4NCl/NaOH$ (1,00) $>$ $(C_3H_7)_4NCl/NaOH$ (0,72) $>$ $(C_4H_9)_4NCl/NaOH$ (0,37).

Введение. 4-Аминодифениламин (4-АДФА), являющийся промежуточным продуктом при производстве различных стабилизаторов полимерных материалов, получают в промышленности различными методами, которые отличаются используемым исходным сырьем, стадийностью, технологией отдельных стадий процесса и т.д. В настоящее время наиболее перспективным с экономической и экологической точек зрения является разрабатываемый процесс получения 4-АДФА путем взаимодействия анилина с нитробензолом в щелочной среде в присутствии солей тетраалкиламмония с получением смеси солей 4-нитродифениламина (4-нитроДФА) и 4-нитрозодифениламина (4-нитрозоДФА), гидрирование которых, приводит к образованию 4-АДФА [1].

Многочисленные патентные данные свидетельствуют, что активность катализаторов $R_4N^+OH^-$ и $R_4N^+A^-/NaOH$, $R_4N^+A^-/KOH$ определяется природой катиона и его кислотного остатка. Известные данные по каталитической активности гидроксидов и солей тетраалкиламмония в реакции анилина с нитробензолом значительно различаются друг от друга. Более достоверную информацию по каталитической активности различных катализаторов можно получить из данных по кинетике процесса. Выход целевых продуктов и селективность процесса зависит от многих факторов, и прежде всего от мольного соотношения исходных реагентов, катализатора и щелочного агента и к нитробензолу, природы катализатора и щелочного агента, присутствия в реакционной массе растворителей, воды. С целью выяснения особенностей катализа реакции анилина с нитробензолом в щелочной среде в настоящей работе была изучена кинетика этой реакции в присутствии солей тетраалкиламмония и сделана попытка оценить активность различных катализаторов по кинетическим данным.

Результаты и их обсуждение. Экспериментальные данные свидетельствуют что, наблюдаемая константа скорости сложным образом зависит от концентраций анилина, щелочи и катализатора. Это свидетельствует о сложном механизме протекания реакции конденсации. Увеличение концентраций анилина, щелочи и катали-

затора приводит к увеличению значений наблюдаемой константы скорости и при высоких значениях концентраций названных веществ достигается предельное значение $k_{\text{набл}} - 0,350 \text{ ч}^{-1}, 0,366 \text{ ч}^{-1}, 0,381 \text{ ч}^{-1}$ соответственно. Следует отметить, что при мольных соотношениях NaOH/нитробензол и катализатор/нитробензол больше 1:1 величина $k_{\text{набл}}$ меняется незначительно. Т. е. интенсификация процесса конденсации путем увеличения концентраций щелочи и катализатора, при превышении их мольного отношения к нитробензолу более 1:1, практически нецелесообразна. Это имеет практическое значение и нашло отражение во многих патентах [1,3,4].

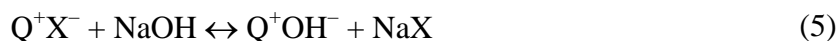
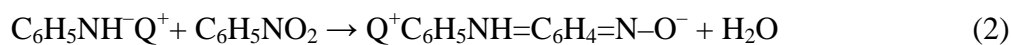
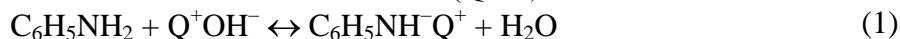
Зависимость наблюдаемой константы скорости от концентраций анилина имеет аналогичный характер что и зависимости $k_{\text{набл}}$ от концентраций щелочи и катализатора. Однако рекомендовать эквимолярное соотношение реагентов при практической реализации процесса в данном случае нельзя. Многочисленные патентные и литературные данные [1-4,6] свидетельствуют о том, что соотношение анилин/нитробензол существенным образом влияет на селективность процесса по основным продуктам – 4-нитроДФА и 4-нитрозоДФА и их относительный выход. Для оценки активности различных катализаторов в исследуемой реакции была проведена серия экспериментов (в условиях базового опыта) со следующими каталитическими системами: $(\text{CH}_3)_4\text{NCl/NaOH}$; $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl/NaOH}$; $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NCl/NaOH}$; $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NCl/NaOH}$. Относительная активность различных катализаторов процесса конденсации уменьшается в ряду: $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl/NaOH}$ (1,02); $(\text{CH}_3)_4\text{NCl/NaOH}$ (1,00); $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NCl/NaOH}$ (0,72); $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NCl/NaOH}$ (0,37). Каталитические системы на основе сильноосновных анионитов, содержащих четвертичную аммонийную группу $\sim\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$, сравнимы по своей активности с системой TMAX/NaOH: анионит АВ-17-8/NaOH (0,91) и анионит Dowex Marathon MSA/NaOH (1,11) [2].

Полученный ряд активности различных каталитических систем однозначно указывает на то, что положительно заряженная четвертичная аммонийная группа принимает участие в скорость определяющей стадии процесса конденсации. Причем каталитическая активность четвертичных аммонийных соединений определяется, прежде всего, геометрическими размерами катиона $\text{N}(\text{R})_4^+$.

По зависимости $\ln k_{\text{набл}}$ от $1/T$ (коэффициент корреляции уравнения регрессии 0,984) определена наблюдаемая энергия активации процесса конденсации $E_{\text{набл}} = 71,0 \text{ кДж/моль}$. Значение этой энергии больше характерно для ассоциативных процессов и указывает на то, что в скорость определяющей стадии принимает участие несколько компонентов реагирующей системы.

Stern M.K. с сотрудниками [6], на основании проведенных исследований реакции нитробензола с анилином-d₅, предложили механизм реакции конденсации нитробензола с анилином в сильноосновных средах. В высокополярных средах, под действием гидроксида тетраалкиламмония анилин может отдавать протон и при этом генерируется очень активный нуклеофильный реагент – аниlid-ион. Взаимодействие аниlid-иона с нитробензолом ведет к образованию анионного σ -комплекса. Дальнейшие превращения σ -комплекса связаны с протеканием окислительно-восстановительного процесса отрыва гидрид-иона по двум возможным направлениям. Внутримолекулярный механизм отщепления и переноса гидрид-иона с участием нитрогруппы σ -комплекса ведет к образованию соли 4-нитрозоДФА. Межмолекулярный механизм процесса с участием нитрогруппы нитробензола приводит к образованию соли 4-нитроДФА.

Принимая во внимание вышесказанное, мы можем предложить следующую упрощенную схему реакции анилина с нитробензолом в щелочной среде в присутствии солей четвертичных аммонийных оснований (Q^+X^-):



где $Q^+C_6H_5NH=C_6H_4=N-O^-$, $Na^+C_6H_5NH=C_6H_4=N-O^-$ – анион 4-нитрозоДФА в виде аммонийной, натриевой соли в растворе соответственно.

Согласно предложенной схеме процесса, выражение для наблюдаемой константы скорости накопления продуктов реакции в растворе будет следующее:

$$\frac{1}{k_{набл}} = \frac{1}{k_2K_3[Q^+OH^-]} + \frac{K_4}{k_2K_3[NaOH]} + \frac{K_1K_4[H_2O]}{k_2K_3[PhNH_2][NaOH]} \quad (7)$$

где Q^+OH^- , $PhNH_2$, NB – гидроксид тетраалкиламмония, анилин и нитробензол соответственно.

Наличие знаменателя в уравнении (6) определяет нелинейные зависимости величины $k_{набл}$ от концентраций анилина, гидроксида натрия и катализатора. Используя уравнение (7) были определены значения $k_2 \cdot K_3 = 8,2 \pm 1,1$ л/(моль·ч); $K_4 = 0,22 \pm 0,03$; $K_1 = 0,57 \pm 0,07$. Высокое значение коэффициента множественной регрессии $R = 0,996$ и адекватность полученного регрессионного уравнения экспериментальным данным указывает на то, что принятая модель процесса правильно описывает влияние концентраций компонентов в реагирующей системе. Величина $k_2 \cdot K_3$ определяет эффективную константу скорости стадии определяющей скорость процесса в целом и соответственно «истинную» активность каталитической системы.

Аналогичные кинетические исследования каталитической системы сильноосновный анионит в ОН-форме/NaOH дали следующие результаты: $k_2 \cdot K_3 = 2,7$ л/(моль·ч); $K_4 = 1,94$; $K_1 = 0,53$ для анионита АВ-17-8 и $k_2 \cdot K_3 = 4,2$ л/(моль·ч) для анионита Dowex Marathon MSA [7]. Если использовать величину $k_2 \cdot K_3$ в качестве меры активности каталитической системы, то получим TMAX/NaOH (1,00) > анионит Dowex Marathon MSA/NaOH (0,51) > анионита АВ-17-8/NaOH (0,33). Т. е. TMAX превосходит по своей активности в 2 раза анионит Dowex Marathon MSA и в 3 раза анионит АВ-17-8. Эти результаты значительно отличаются от аналогичных данных по «наблюдаемой» активности каталитических систем, полученных при использовании величин $k_{набл}$. На величину «наблюдаемой» относительной активности катализаторов оказывает нивелирующее влияние (см. уравнение (7)) концентрации компонентов реагирующей системы – щелочи и анилина и эта величина должна меняться при изменении концентрационных условий проведения процесса.

Выводы

1. Установлено, что реакция анилина с нитробензолом в присутствии каталитической системы $(CH_3)_4NCl/NaOH$ имеет сложный механизм протекания, о чем сви-

детельствуют нелинейные зависимости наблюдаемой константы скорости от концентраций анилина, катализатора и щелочи.

2. В сравнимых условиях была определена относительная активность различных катализаторов в реакции анилина с нитробензолом: $(C_2H_5)_4NCl/NaOH$ (1,02); $(CH_3)_4NCl/NaOH$ (1,00); $(C_3H_7)_4NCl/NaOH$ (0,72); $(C_4H_9)_4NCl/NaOH$ (0,37).

3. Определена наблюдаемая энергия активации процесса конденсации $E_{набл} = 71,0$ кДж/моль, указывающая на то, что в скорость определяющей стадии принимает участие несколько компонентов реагирующей системы.

Список литературы

1. Бочкарев В.В., Сорока Л.С., Чайкина А.А. // Известия Томского политехнического университета. 2010. Т. 317. № 3. С. 146-152.
2. Бочкарев В.В., Сорока Л.С. // Известия Томского политехнического университета. 2010. Т. 316. № 3. С. 96-101.
3. Stern M.K., Bashkin J.K. Patent USA № 5453541. 1995.
4. Triplett II R.D., Rains R.K. Patent USA № 6395933. 2002.
5. Бочкарев В.В., Тихонова А.С., Чайкина А.А., Пустовойтов А.В. Растворимость и кислотность 4-нитро- и 4-нитрозодифениламинов в водных растворах // Materiały VIII Międzynarodowej naukowo-praktycznej konferencji «Nauka: teoria i praktyka – 2012» V. 10. Fizyka. Chemia i chemiczne technologie.: Przemysł. Nauka i studia, S. 67-74.
6. Stern M.K., Hileman F.D., Bashkin J.K. // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. № 23. P. 9237-9238.
7. Смирнова Н.А., Чайкина А.А., Бочкарев В.В. // Фундаментальные исследования. 2013. №8. С. 731-735.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ АЛЮМИНАТА КАЛЬЦИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА КРИСТАЛЛОФОСФОРА НА ЕГО ОСНОВЕ

Т.М. БОТВИНА, Л.А. СЕЛЮНИНА

Национальный исследовательский Томский государственный университет
E-mail: shaldyata@mail.ru

INVESTIGATION OF CALCIUM ALUMINATE PHASE FORMATION AND DETERMINATION OF OPTIMAL SYNTHESIS CONDITIONS OF PHOSPOUROUS BASED ON IT

T.M. BOTVINA, L.A. SELYUNINA

National Research Tomsk State University
E-mail: shaldyata@mail.ru

Annotation. This work is devoted to investigation of calcium aluminate phase formation during sol-gel synthesis. The processes of phase formation were studied by thermal analysis and X-ray diffraction. According to the data of experiments, the annealing of calcium aluminate should be carried out at the temperature 1000 °C for formation of final product with regular distribution of particles. Phosphorous was synthesized analogically to the synthesis of calcium aluminate with addition of Eu^{3+} ions as an activator. Prepared phosphorous exited at the range 616 nm that correspond to the red part of luminescent spectrum.