

3. Пралиев К.Д., Ю В.К. Лаборатория химии лекарственных веществ. Основные итоги фундаментальных и прикладных исследований (1991–2001) // Химия природных и синтетических биологически активных соединений: Труды Института химических наук. – Алматы, 2001. – Т. 76. – С. 4–15.
4. Гидрохлорид 1-(2-этоксипропил)-4-фенил-4-пропионилоксиперидина, обладающий анальгетической активностью: пат. 1262908 Рос. Федерация. № 1262908/94; опубл. 27.07.94, Бюл. № 1. – 4 с.
5. Гидрохлорид 1-(2-этоксипропил)-4-этинил-4-бензоилоксиперидина, обладающий местноанестезирующей активностью: пат. 1704415 Рос. Федерация. № 1704415/95, опубл. 25.06.95, Бюл. № 3. – 3 с.
6. Пралиев К.Д., Ю В.К., Ахметова Г.С. Синтез некоторых оксимов пиперидинового ряда Известия НАН РК. Сер. хим. – 2000. – № 1. – С. 96–101.
7. Баймурзина М.А., Поплавская И.А., Пралиев К.Д. Синтез оксимов и их производных на основе простых эфиров 1-(2-этоксипропил)-4-ацетил-4-гидроксиоперидина // Известия НАН РК. Сер. хим. – 2003. – № 2. – С. 3–10.
8. Пралиев К.Д., Ю В.К., Соколов Д.В., Хохлова Е.И. Синтез и стереохимия фенилэтинилирования 1-(2-этоксипропил)-3-метилпиперидин-4-она // Химико-фармацевтический журнал. – 1986. – Т. 20. – № 6. – С. 679–683.

Поступила 17.03.2010 г.

УДК 547.304.2

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ 4-АМИНОДИФЕНИЛАМИНА И ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ПРОДУКТОВ ЕГО СИНТЕЗА

В.В. Бочкарев, Л.С. Сорока, А.А. Чайкина

Томский политехнический университет
E-mail: walery_w_b@mail.ru

Проведен критический анализ существующих и разрабатываемых методов получения 4-аминодифениламина. Отмечено, что перспективными в экономическом и экологическом плане являются способы, основанные на реакции конденсации анилина с нитробензолом в щелочной среде с последующим гидрированием образующихся промежуточных продуктов. Исследование процесса конденсации с использованием в качестве катализатора высокоосновного анионита показало, что скорость процесса контролируется как кинетическими, так и диффузионными факторами.

Ключевые слова:

4-Аминодифениламин, 4-нитродифениламин, 4-нитрозодифениламин, анилин, нитробензол, реакция конденсации, обзор.

Key words:

4-Aminodiphenylamine, 4-nitrodiphenylamine, 4-nitrozodiphenylamine, aniline, nitrobenzene, reaction of condensation, the review.

Производство полимерных материалов невозможно представить без стабилизаторов, использование которых позволяет замедлять процессы, ухудшающие эксплуатационные показатели полимеров. Рост масштабов производства стабилизаторов тесно связан с развитием производства пластических масс, синтетических каучуков, резин и других полимерных материалов.

4-Аминодифениламин (АДФА) используется в качестве ингибитора смолообразования в моторных топливах, стабилизатора бензинов и сырья для получения эффективных стабилизаторов шин и резин нового поколения [1].

В настоящее время АДФА получают по нескольким технологиям, различающихся исходным сырьем, технологическим оформлением отдельных стадий процесса и т. д. Учитывая масштабы производства АДФА и его практическую значимость для производства аминных стабилизаторов, в настоящей работе проведен краткий анализ существующих методов его получения, представлены результаты изучения альтернативного способа синтеза АДФА (обзор за период с 1997 по 2009 гг.) и сделана попытка выявления перспективных способов,

наиболее приемлемых для практического внедрения в производство.

В зависимости от исходного сырья существует несколько методов получения АДФА.

- Взаимодействие анилина с п-хлорнитробензолом, с последующим восстановлением 4-нитродифениламина (4-НДФА) (анилиновый метод, см. схему 1, реакция 1) [2].
 - Взаимодействие форманилида с п-нитрохлорбензолом (форманилидный метод, реакция 2) [3].
- В приведенных методах в реакционной массе присутствует HCl, что приводит к удорожанию процесса вследствие повышенной коррозионной активности и дополнительных затрат по извлечению или нейтрализации его из отходов производства. Кроме того, применение таких исходных материалов как форманилид и п-хлорнитробензол требует дополнительного оборудования для их производства.
- Восстановление 4-нитрозодифениламина (п-НДФА) (дифениламинный метод, реакция 3) [4].
 - Восстановление 4-анилиназобензола или 4-анилиназобензол-3'-сульфо кислоты (реакция 4) [5]. Этот способ не обеспечивает высо-

- ких выходов и хорошего качества продукта – выход технического АДФА не превышает 45...70 %, а содержание нерастворимого остатка доходит до 20 %.
- Гидролиз 4-нитродифениламин-2-сульфоки-слоты с последующим восстановлением 4-НДФА (реакция 5) или гидролиз 4-аминодифениламин-2'-сульфоки-слоты (нероловая ки-слота) (реакция 6) [1]. Основной недостаток ме-тода – образование большого количества ки-слотных сточных вод и применение дорогостоя-щего сырья.
 - Азосочетание 4-нитрофенилдиазония с дифе-ниламином с последующим гидрированием об-разовавшегося азосоединения (реакция 7) [1]. Метод является экономически нецелесообраз-ным, так как требует использования органиче-ских растворителей.
 - Гидрирование п-нитрозодифенилгидроксила-мина (реакция 8) [6]. Метод достаточно прост в проведении, но требует наличия специфиче-ского сырья.
- Из описанных выше способов получения АДФА технологически освоены только два – гидролиз не-

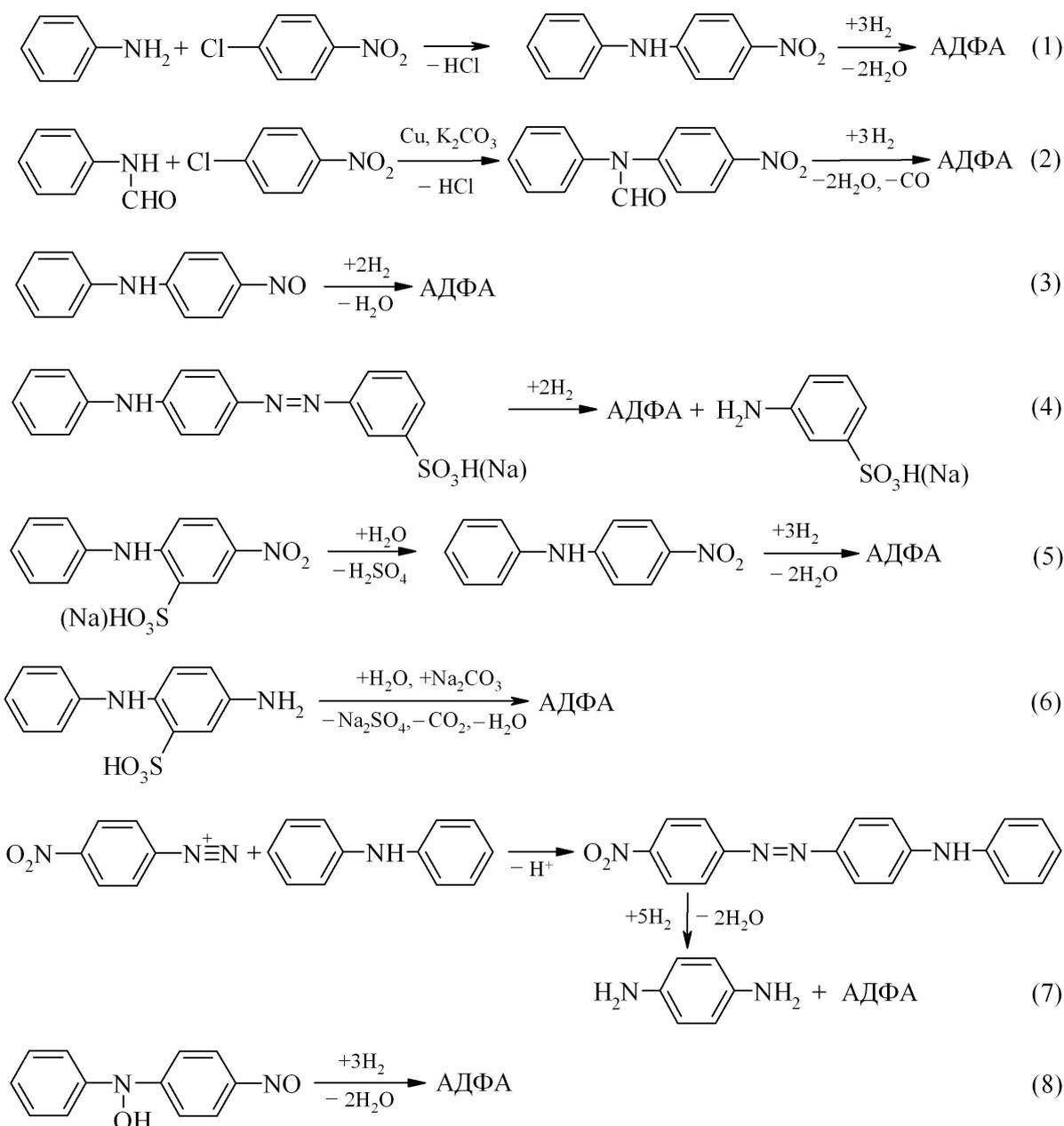


Схема 1

роловой кислоты и восстановление *n*-НДФА. Существующий промышленный синтез АДФА, основанный на химическом восстановлении *n*-НДФА соединениями серы, малорентабелен из-за высокой стоимости нитрозосоединения, многостадийности производства, высокого расхода экологически опасного восстановителя. В техническом АДФА, полученном восстановлением *n*-НДФА сульфидами, обычно присутствуют нежелательные и трудноудаляемые соединения серы. Примеси обычно представляют собой смесь неорганических соединений серы (сульфиды) и свободной серы, хотя могут присутствовать и некоторые органические вещества, например арилмеркаптаны [1]. Это не позволяет применять АДФА во многих промышленных процессах. Гидролиз нероловой кислоты, как было отмечено выше, является экономически нецелесообразным. Развитие производства стабилизаторов аминного типа зависит от цены и доступности исходного сырья. В связи с этим наблюдается тенденция перехода от стабилизаторов на основе нафтил- и дифениламина к производным анилина.

В настоящее время интенсивно разрабатывается новый способ получения АДФА путем взаимодействия анилина и нитробензола в щелочной среде с получением смеси солей 4-НДФА и *n*-НДФА. Гидрирование последних приводит к образованию АДФА. Взаимодействие нитробензола с анилином является примером прямой реакции нуклеофильного замещения водорода [7].

До настоящего времени разработкой вышеописанного способа занимались несколько групп исследователей. Компанией «Monsanto» (США) предложены способы получения промежуточных продуктов АДФА реакцией анилина с нитробензолом в присутствии оснований в апротонных растворителях с контролируемым количеством протонного растворителя [8, 9]. В качестве оснований использовали щелочные гидроксиды, алкоголяты, гидриды и четвертичные гидроксиды аммония с алкил- и арилзаместителями, а также алкилзамещенные гидроксиды диаммония. Показано, что высокий выход продуктов реакции и высокая селективность процесса могут быть достигнуты только при использовании четвертичных гидроксидов аммония (преимущественно гидроксида тетраметиламмония). В качестве растворителей использовали анилин, нитробензол, диметилсульфоксид, диметилформамид, *N*-метилпирролидон, пиридин, толуол, гексан, диметиловый эфир этиленгликоля, диизопропилэтиламин и их смеси.

Исследования показали, что большое влияние оказывает наличие протонного растворителя (воды) в реакционной системе. Оптимальное количество воды не должно превышать 4 об. %, иначе уменьшается конверсия нитробензола и увеличивается выход побочных продуктов (азобензола и феназина). Для регулирования содержания воды в реакционной системе использована азеотропная отгонка воды с анилином при пониженном давлении и

применение осушителей. В качестве осушителей рассмотрены безводные сульфат натрия или хлорид кальция, безводные основания, молекулярные сита и т. п. Добавление осушителей повышает конверсию нитробензола и выход промежуточных продуктов, но в некоторых случаях увеличивается и выходы азобензола и феназина. Изучено влияние соотношения анилина к нитробензолу. Показано что чем больше данное соотношение, тем больше выход *n*-НДФА по сравнению с 4-НДФА и меньше выход азобензола. Каталитическое гидрирование проводят в среде анилина с добавлением воды с использованием катализатора гидрирования из группы Pt/C, Ni/SiO₂, Ni/Al₂O₃·SiO₂ или Ni Ренея.

Недостатком использования четвертичных гидроксидов аммония является их низкая стабильность – они разлагаются в концентрированном виде, поэтому препараты должны храниться только в разбавленных водных растворах. Другим недостатком является низкая термостойкость этих соединений – они легко разлагаются при температурах выше 70 °С. Поэтому в каждом цикле возникает серьезная технологическая проблема необходимости выделения и рециркуляции четвертичных аммониевых оснований для следующего производственного цикла, что не может быть сделано без их частичной потери, накоплению в реакционной массе продуктов разложения и снижения активности каталитической системы.

В патенте США [10] реакцию анилина с нитробензолом проводят в присутствии воды (25...80 мас. %). После завершения добавления нитробензола реакцию выдерживают в течение 4-х ч при непрерывной отгонке азеотропной смеси анилин-вода. После гидрирования добавляют толуол, отфильтровывают катализатор и разделяют органическую и водную фазы. Полученная водная фаза может быть возвращена в реакцию, так как в ней содержится до 99,7 % гидроксида тетраметиламмония.

Поскольку в [10] не описаны повторные циклы реакций сочетания и гидрирования, реакционная способность извлеченного основания в действительности является неизвестной.

Еще один недостаток способа, заключается в том, что для разделения органической и водной фаз применяется относительно большое количество ароматического растворителя. Применение больших количеств органического растворителя в типовых физических процессах химической технологии, подобных разделению слоев, является весьма нежелательным в процессах коммерческого масштаба вследствие высоких расходов, связанных с извлечением и обработкой такого растворителя. Кроме этого, процесс является чрезмерно длительным (около 11 ч) с максимальным выходом АДФА 92 % в расчете на загруженный нитробензол.

Исследователи компании «Flexsys America, L.P.» (США), проводившие разработку синтеза АДФА реакцией анилина с нитробензолом предложили экономически более эффективный способ, в котором предусматривается рециркуляция основания,

анилина и катализатора гидрирования при регулировании количества воды относительно количества основания (для обеспечения оптимального молярного отношения загруженной воды к загруженному основанию) [11]. Было установлено, что если в конце реакции конденсации остается слишком мало воды, то происходит разложение основания. При этом минимальное количество воды относительно количества основания, необходимое для его защиты, зависит от природы применяемого основания, поскольку гидроксид тетраметиламмония и родственные соединения, например карбонаты, отличаются теплостойкостью. С другой стороны, если в конце реакции остается слишком много воды, то выход продуктов конденсации уменьшается. Это указывает на то, что молярное отношение воды к основанию является важным параметром процесса и требует надлежащего контроля. Следует отметить, что использование сокатализатора (например, активированного угля) в процессе гидрирования продуктов конденсации позволят гидрировать азобензол до анилина, который далее может быть отделен и возвращен на рецикл.

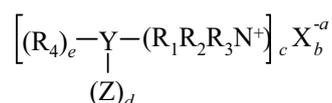
Сотрудниками компании «Sinorgchem Shandong Co., Ltd.» (Китай) предложена принципиальная технологическая схема получения АДФА гидрированием продуктов реакции конденсации анилина с нитробензолом [12, 13], которая включает в себя 5 технологических стадий: 1) конденсацию анилина с нитробензолом; 2) гидрирование продуктов конденсации; 3) стадию отделения комплексного основного катализатора и катализатора гидрирования от продуктов гидрирования; 4) стадию регенерации растворителя гидрирования и анилина; 5) стадию очистки сырого (технического) АДФА.

В реакции конденсации, продолжительность которой от 3,5 до 6 ч, молярное соотношение нитробензола к анилину может варьироваться в диапазоне от 1:1 до 1:15. Температура реакции 50...90 °С. В качестве основного катализатора используют смесь гидроксида тетраметиламмония, гидроксида щелочного металла и соли тетраалкиламмония. Вследствие использования солей тетраалкиламмония влияние содержания воды на процесс конденсации значительно снижается. Конденсацию проводят в реакторе пленочного типа, в котором селективность и выход выше, чем в реакторе идеального смешения. Недостатком этого способа является использование термически неустойчивых четвертичных аммонийных соединений в качестве компонентов комплексного основного катализатора стадии конденсации. Перегрев реакционной массы выше 80 °С ведет к существенному ускорению процессов разложения катализатора, образованию побочных продуктов и снижению селективности процессов конденсации и гидрирования.

В патенте [14] на стадии конденсации анилина с нитробензолом предложено использовать смесь, содержащую сильное органическое основание и окислитель – перекись водорода в количестве от

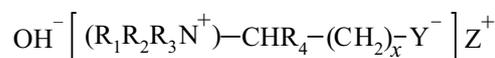
0,01 до 0,6 молей на моль нитробензола. Перекись водорода добавляют для ускорения перехода комплекса Мейзенгеймера в 4-НДФА и *n*-НДФА. Кроме этого, присутствие перекиси приводит к уменьшению выхода азобензола, что позволяет возвращать анилин на рециркуляцию без утомительной процедуры очистки.

В работе [15] получение промежуточных продуктов для синтеза АДФА проводят в присутствии смеси, содержащей не только сильное основание и окислитель, но также и межфазный катализатор, выбранный из группы соединений, определенных формулой:



где R_1, R_2, R_3 – любая алкильной группы с прямой или разветвленной цепью, содержащей от C_1 до C_{20} ; $(R_4)_e$ – водород, для $e=0$, и $R_1 R_2 R_3 N^+$, для $e=1$ или 2; Y – алкил, арил, алкиларил или бензил и их замещенные производные; Z – заместитель, выбранный из группы, состоящей из гидроксила, галогена и других гетероатомов; X – анионный остаток в форме фторида, хлорида, гидроксида, сульфата и т. д., где a – валентность анионного остатка (1, 2 или 3), b и c представляют собой целые числа со значением 1, 2 или 3; d – целое число со значением от 0 до 4. При этом сильное основание и межфазный катализатор могут быть одинаковыми или различными. Исследования показали, для получения хороших выходов необходимо использовать неорганические соли щелочных металлов.

В патентах [16, 17] описан способ получения промежуточных продуктов 4-НДФА и/или *n*-НДФА (и/или их солей) для синтеза АДФА взаимодействием анилина с нитробензолом (соотношение анилина к нитробензолу варьировалось от 6,4 : 1 до 9,4 : 1) в жидкой среде при температуре 50...130 °С. При этом процесс осуществляли в условиях атмосферного или пониженного давления, в атмосфере инертного газа или в присутствии кислорода воздуха. В качестве реакционной системы использовали раствор солей цвиттерионов с гидроксидами общей формулы:



где предпочтительно R_1, R_2, R_3 – метил, R_4 – водород, $x=0$, Y^- – CO_2 , Z^+ – представляет катион калия и/или катион тетраалкиламмония с количеством атомов углерода в алкильной цепи от 1 до 4.

Предложенная реакционная система, по мнению авторов, технически более легкодоступна и более устойчива, чем сами четвертичные гидроксиды аммония и алкилдиаммония и существует возможность ее регенерации. В то же время реакция анилина с нитробензолом является селективной по отношению к 4-НДФА и/или *n*-НДФА, при этом выход получаемого АДФА является высоким. Из представленных результатов видно, что высокие

выходы промежуточных продуктов (93...94 % на введенный нитробензол) достигаются только в случае азеотропной отгонки воды из реакционной зоны.

В России также введутся исследования в данной области [18–20]. Например, в патенте [18] проведены исследования направленные на сокращение времени протекания основных стадий процесса не менее чем на 6 ч и повышении выхода АДФА с 92 до 94 % за счет отгонки анилина и использования на стадии гидрирования растворителя – смеси воды с толуолом.

Использование хлорида тетраметиламмония вместо дорогого и термически неустойчивого гидроксида тетраметиламмония снижает затраты на сырье [19]. Кроме этого снижен расход катализатора гидрирования в пересчете на платину и сокращено время каталитического гидрирования с 4 до 2 ч.

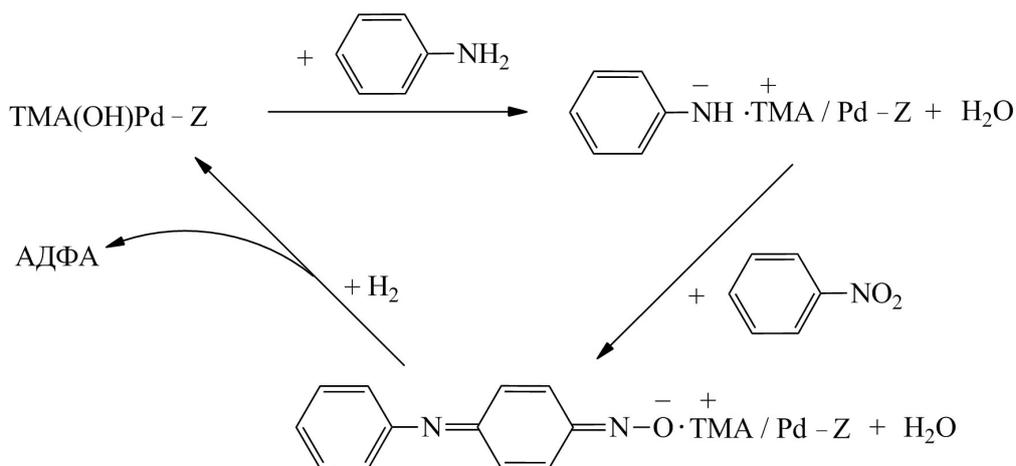
Полное удаление гидроксида тетраметиламмония из реакционной смеси сразу после окончания реакции конденсации позволяет проводить каталитическое гидрирование смеси 4-НДФА и *n*-НДФА при температуре выше 80 °С. Это позволяет повысить степень конверсии при гидрировании до 100 %, а также сократить продолжительность процесса [20].

Конденсация тетраметиламмониевой соли анилина формулы C_6H_5NHM (где М – катион тетраметиламмония) с нитробензолом в среде анилина с отгонкой воды и получением смеси тетраметиламмониевых солей *n*-НДФА и 4-НДФА протекает при температуре 67...75 °С и давлении 26,6 кПа [21]. Тетраметиламмониевую соль анилина получают при перемешивании хлорида тетраметиламмония, КОН, воды и последующем фильтровании от избытка КСl. После окончания процесса конденсации из реакционной смеси удаляют гидроксид тетраметиламмония и оставшуюся смесь *n*-НДФА и

4-НДФА каталитически гидрируют до АДФА в среде смеси анилина, толуола и воды. Использование заявленного раствора позволяет увеличить выход АДФА, упростить и удешевить процесс.

Отдельно следует отметить совмещенный одностадийный процесс получения АДФА в котором нитробензол загружают в реакционную зону под давлением водорода в присутствии сильного органического основания (гидроксида тетраметиламмония) и катализатора гидрирования [22]. При этом в реакторе на первом этапе происходит гидрирование нитробензола до анилина, затем конденсация образовавшегося анилина с нитробензолом в присутствии основания и далее гидрирование промежуточных продуктов до АДФА. Процесс проводят при температуре 80...90 °С и соотношении нитробензола к основанию менее 1. При молярном отношении нитробензола к гидроксиду тетраметиламмония больше 1 селективность реакции сдвигается в сторону образования азоксибензола, анилина и дифенилгидразина.

Для уменьшения расхода гидроксида тетраметиламмония и улучшения технико-экономических показателей процесса в патенте [23] в качестве катализатора реакции анилина с нитробензолом используют цеолит ZSM-5 обработанный гидроксидом тетраметиламмония. Содержание гидроксида тетраметиламмония в катализаторе составляет около 25 мас. %. Увеличение содержания основания в катализаторе вызывает распад структуры цеолита. Процесс проводят при соотношении анилин:нитробензол $\geq 5:1$, нитробензол:основание $\leq 18:1$ при температуре ~ 70 °С. Использование данного катализатора позволило уменьшить образование побочных продуктов – азобензола и феназина (селективность по сумме *n*-НДФА и 4-НДФА близка к 100 %), уменьшить разложение гидроксида тетраметиламмония за счет нанесения его на цеолит.



где $TMA(OH)Pd-Z$ – катализатор на основе ZSM-5 (гидроксид тетраметиламмония и Pd нанесенный на ZSM-5); $Pd-Z$ – Pd нанесенный на ZSM-5; $TMA(OH)$ – гидроксид тетраметиламмония

Схема 2

Процесс можно осуществлять двухстадийно (первая – получение промежуточных продуктов, вторая – их гидрирование) или в одну стадию. Ниже представлена схема реакций одностадийного процесса получения АДФА с использованием катализатора, содержащего, помимо гидроксида тетраметиламмония и цеолита ZSM-5, компонент способствующий гидрированию – палладий (см. схему 2).

Как показали авторы данной разработки, использование цеолита ZSM-5 обработанного гидроксидом тетраметиламмония значительно снижает степень разложения последнего при высокой температуре и позволяет проводить процесс в широком интервале температур. Использование гетерогенного катализатора исключает стадии отделения и регенерации органического основания, что приводит к уменьшению себестоимости получаемого АДФА.

Сотрудниками Томского политехнического университета разработан способ получения АДФА и промежуточных продуктов его синтеза [24] взаимодействием анилина и нитробензола в присутствии катализатора, содержащего четвертичную аммонийную группу с образованием 4-НДФА и *n*-НДФА в качестве промежуточных продуктов. Последующее гидрирование указанных промежуточных продуктов реакции после их выделения или непосредственно в реакционной массе в присутствии катализатора гидрирования и растворителя, в качестве которого используют низший спирт или воду, приводит к получению АДФА. В качестве катализатора на стадии взаимодействия анилина и нитробензола используют полимерный высокоосновной анионит в ОН-форме, содержащий четвертичную аммонийную группу $\sim\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$. Взаимодействие проводят в присутствии неорганического основания.

Использование полимерного катализатора исключает стадию его отделения от реакционной массы, снимает жесткие температурные и концентрационные ограничения на последующих стадиях проведения процесса получения АДФА. Способ позволяет снизить затраты на сырье за счет использования гетерогенного катализатора, уменьшить энергетические затраты на разделение продуктов реакции. В качестве катализатора конденсации можно использовать известные высокопористые сильноосновные аниониты.

С целью определения эффективности использования анионита в качестве катализатора процесса конденсации анилина с нитробензолом нами были проведены сравнительные кинетические исследования процесса конденсации при использовании высокоосновного анионита АВ-17-8 в ОН-форме и каталитической системы хлорид тетраметиламмония – гидроксид натрия.

Средняя обменная емкость анионита АВ-17-8 составляет 0,001 г-экв/см³, поэтому в опытах 1 и 5 (см. таблицу) концентрация активных четвертичных аммонийных групп $\sim\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ одинакова. Экспериментальные данные свидетельствуют, что

анионит АВ-17-8 в ОН-форме по своей каталитической активности в исследуемой реакции ненамного уступает известной каталитической системе хлорид тетраметиламмония – гидроксид натрия. Однако необходимо отметить достаточно интересный факт – чем большее количество катализатора АВ-17-8 используется в процессе, тем меньше наблюдаемая константа скорости (опыты 1–4). С одной стороны – катализатор активирует молекулу анилина и таким образом должен ускорять процесс конденсации, с другой стороны – продукты конденсации *n*-НДФА и 4-НДФА в виде анионов могут сорбироваться на активных центрах катализатора и таким образом увеличение его количества может приводить к снижению скорости диффузии продуктов реакции с поверхности катализатора в раствор и соответственно к снижению наблюдаемой константы скорости. Все это позволяет полагать, что скорость процесса конденсации анилина с нитробензолом с использованием в качестве катализатора высокоосновного анионита контролируется как кинетическими, так и диффузионными факторами.

Таблица. Влияние количества и типа катализатора на наблюдаемую константу скорости процесса конденсации анилина с нитробензолом

№ опыта	Катализатор / количество	Наблюдаемая константа скорости, ч ⁻¹
1	АВ-17-8 / 12,5 см ³	0,572
2	АВ-17-8 / 15 см ³	0,458
3	АВ-17-8 / 20 см ³	0,314
4	АВ-17-8 / 25 см ³	0,264
5	N(CH ₃) ₄ Cl / 0,0125 моль	0,629

Экспериментальная часть

Реакцию конденсации анилина с нитробензолом с использованием в качестве катализатора анионита АВ-17-8 в ОН-форме проводили при 20 °С. В колбу загружали гидроксид натрия (х.ч.) 0,03 моля, дистиллированную воду 0,04 моля и анилин (перегнаный при давлении ~3 кПа над цинковой пылью) 0,019 моля. Эту смесь растворяли в 20 см³ диметилсульфоксида (ДМСО, х.ч.) при перемешивании. После растворения щелочи в ДМСО в колбу добавляли расчетное количество катализатора и нитробензол («х.ч.») 0,0095 моля. Реакция проводилась в течение 6 ч. На протяжении всего синтеза отбирались пробы: в течение 1-го часа через каждые 15 мин, а затем через каждые полчаса, далее производился спектрофотометрический анализ реакционного раствора на содержание нитробензола и продуктов реакции. Наблюдаемая константа скорости определялась по тангенсу угла

наклона зависимости $\ln\left(\frac{C_{\infty}^{\text{продуктов}}}{C_{\infty}^{\text{продуктов}} - C^{\text{продуктов}}}\right)$ от

времени, где $C_{\infty}^{\text{продуктов}}$ и $C^{\text{продуктов}}$ – суммарная концентрация продуктов реакции 4-НДФА и *n*-НДФА в реакционном растворе после 12 ч и в текущий момент времени соответственно.

Выводы

1. Реакция анилина с нитробензолом в присутствии сильных оснований и катализаторов конденсации имеет коммерческое значение, так как использует более доступное и дешевое сырье и исключает применение экологически опасных галогенпроизводных ароматических соединений.
2. Использование вышеназванного способа для промышленного производства 4-аминодифениламина позволит применять более доступное и дешевое сырье, уменьшить стадийность процесса, повысить выход конечного продукта, исключить образование канцерогенных веществ, значительно уменьшить отходы производства, в том числе объем сточных вод.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горбунов Б.Н., Гурвич Я.А., Маслова И.П. Химия и технология стабилизаторов полимерных материалов. – М.: Химия, 1981. – 368 с.
2. Process for the preparation of nitrodiphenylamines: Pat. 6815562B2 USA. № 10/751311; Filed 02.01.04; Pub. 09.11.04. – 7 p.
3. Promoting the formation of nitrohaloarenes, activated aryl amines and sodium carbonates: Pat. 4209463 USA. № 864196; Filed 27.12.77 Pub. 24.06.80. – 8 p.
4. Preparation of C-nitrosodiarylamines from diarylamines: Pat. 4362893 USA. № 270037; Filed 03.06.81 Pub. 07.12.82. – 8 p.
5. Способ получения замещенных ароматических аминов: пат. 2144914 Рос. Федерация. № 96112149/04; заявл. 12.10.94; опубл. 27.01.00. – 21 с.
6. Способ получения *n*-аминодифениламина: пат. 828961 Рос. Федерация. № 2738051/23-04; заявл. 09.03.79; опубл. 07.05.81. – 6 с.
7. Stern M.K., Hileman F.D., Bashkin J.K. Direct Coupling of Aniline and Nitrobenzene: A New Example of Nucleophilic Aromatic Substitution for Hydrogen // J. Amer. Chem. Soc. – 1992. – V. 114. – № 23. – P. 9237–9238.
8. Способ получения 4-нитро и/или 4-нитрозодифениламина, способ получения производных 4-аминодифениламина и способ получения производных алкилированного *n*-фенилендиамина: пат. 2102381 Рос. Федерация. № 93058557/04; заявл. 27.03.92; опубл. 20.01.98. – 18 с.
9. Method of preparing 4-aminodiphenylamine: Pat. 5608111 USA. № 435607; Filed 05.05.95; Pub. 04.03.97. – 12 p.
10. Process for the production of optionally substituted 4-aminodiphenylamines: Pat. 5739403 USA. № 778838; Filed 06.01.97; Pub. 14.04.98. – 3 с.
11. Способ получения 4-аминодифениламинов: пат. 2225387 Рос. Федерация. № 2000131609/04; заявл. 14.05.99; опубл. 10.03.04. – 65 с.
12. Process for preparing 4-aminodiphenylamine: Pat. 20070227675 USA. № 11/759901; Filed 07.06.07; Pub. 04.10.07. – 15 p.
13. Process for preparing 4-aminodiphenylamine: Pat. 20080039657 USA. № 11/757277; Filed 01.06.07; Pub. 14.02.08. – 15 p.
3. Для промышленного производства 4-аминодифениламина наиболее перспективны способы с использованием гетерогенных катализаторов на стадии конденсации анилина с нитробензолом, например, цеолита ZSM-5, обработанного гидроксидом тетраметиламмония или высокоосновных анионитов.
4. Установлено что высокоосновный анионит, содержащий четвертичную аммонийную группу, по каталитической активности в реакции взаимодействия анилина с нитробензолом ненамного уступает каталитической системе хлорид тетраметиламмония – гидроксид натрия. Скорость процесса конденсации анилина с нитробензолом с использованием в качестве катализатора высокоосновного анионита контролируется как кинетическими, так и диффузионными факторами.
14. Process for preparing 4-aminodiphenylamine intermediates: Pat. 20070191641 USA. № 11/639945; Filed 15.12.06; Pub. 16.08.07. – 18 p.
15. Способ получения 4-аминодифениламинов: пат. 2280640 Рос. Федерация. № 2004105163/04; заявл. 09.07.02; опубл. 27.06.07, Бюл. № 21. – 26 с.
16. Способ получения 4-аминодифениламина: пат. 2224741 Рос. Федерация. № 2001119068/04; заявл. 29.04.99; опубл. 27.02.04. – 12 с.
17. Method of preparation of 4-aminodiphenylamine: Pat. 20020045779 USA. № 09/875881; Filed 08.06.01; Pub. 18.04.02. – 10 p.
18. Способ получения 4-аминодифениламина: пат. 2247712 Рос. Федерация. № 2003127046/04; заявл. 08.09.03; опубл. 10.03.05. – 5 с.
19. Способ получения 4-аминодифениламина: пат. 2265590 Рос. Федерация. № 2004125268/04; заявл. 17.08.04; опубл. 10.12.05. – 6 с.
20. Способ получения 4-аминодифениламина: пат. 2293723 Рос. Федерация. № 2005137907/04; заявл. 05.12.05; опубл. 20.02.07. – 6 с.
21. Раствор для синтеза 4-аминодифениламина, способ его получения и способ получения 4-аминодифениламина: заявка 2004126787 Рос. Федерация. № 2004126787/04; заявл. 08.09.04; опубл. 20.02.06. – 1 с.
22. Catalytic hydrogenation of nitrobenzene to 4-aminodiphenylamine in the presence of a hydroxyl compound and a solvent: Pat. 5977411 USA. № 08/872030; Filed 10.06.97; Pub. 02.11.99. – 9 p.
23. Zeolite support loaded with a base material for use in the coupling of aniline and nitrobenzene: Pat. 6495723 USA. № 09/598155; Filed 21.06.00; Pub. 17.12.02. – 27 p.
24. Способ получения 4-аминодифениламина и промежуточных продуктов его синтеза: пат. 2369595 Рос. Федерация. № 2008113692/04; заявл. 07.04.2008; опубл. 10.10.2009. – 9 с.

Поступила 15.03.2010 г.