

## **ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ГИДРИРОВАНИЯ ИЗОМЕРНЫХ НИТРОФЕНОЛОВ НА Pd-КАТАЛИЗАТОРЕ**

Исследован механизм гидрирования о-, м-, п-изомеров нитрофенола на Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> квантово-химическими расчетами с использованием полуэмпирического метода PM3. Выявлена оптимальная форма адсорбции нитроароматических молекул на тетраэдре Pd, коррелирующая со скоростями и кажущимися энергиями активации.

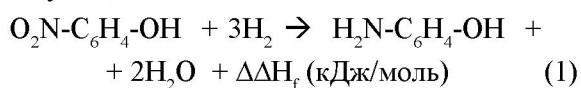
Гидрирование нитросоединений используется в промышленности для производства ароматических аминов, находящих широкое применение как полупродукты красителей, лекарственных препаратов и др. Важным и интересным процессом является гидрирование о-, м-, п-изомеров нитрофенола (о-, м- и п-НФ), продуктами которого являются о-, м- и п-аминофенолы (о-, м- и п-АФ), применяемые как желтые анилиновые красители для меха овчины и шерсти.

В настоящей работе поставлена задача: исследовать механизм гидрирования о-, м-, п-изомеров нитрофенола с использованием квантово-химического полуэмпирического метода PM3.

Процесс гидрирования изомерных нитрофенолов проводился в жидкой фазе под давлением водорода 1-10МПа и температурах 298-343К на катализаторах 4%Pd/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В качестве растворителей использовались вода, этанол, изо-пропанол. Скорость реакции измерялась по расходу-

ванию водорода, анализ продуктов реакции проводился по ходу реакции методом ГЖХ. Выход продуктов реакции – изомерных аминифенолов – составляет 96-99% [1-3]. Ошибка кинетических измерений составляет  $\pm 2-3\%$ .

В мягких условиях гидрирование нитрогруппы происходит в несколько стадий через образование нитрозогруппы, гидроксилamina и, наконец, с образованием аминогруппы с отщеплением двух молекул воды:



Данные ГЖХ анализа проб по ходу реакции указывают на образование следовых количеств промежуточных и отсутствие побочных продуктов при восстановлении о-, м- и п-НФ, что свидетельствует о гидрогенизационном механизме их восстановления в изученных условиях [2].

Исследовано влияние температуры реакции на скорость и выход аминов. Увеличение температуры от 298 до 343К повышает скорости гидрирования всех трех изомеров нитрофенола (табл.1). Выходы аминов также увеличиваются

и максимальный выход 99% наблюдается при температурах выше 333К.

Как скорость гидрирования нитрогруппы, так и выход соответствующего амина меняются в ряду: п-нитрофенол > м-нитрофенол > о-нитрофенол

Такое различие в скоростях и выходах связано с различным расположением нуклеофильной OH-группы относительно нитрогруппы. OH-группа в о-положении, находясь ближе к нитрогруппе и взаимодействуя с ней (возможно образование водородной связи), в большей степени подавляет гидрирование нитрогруппы, чем в п- и м-положении. С повышением температуры эта связь ослабевает, нитрогруппа становится менее связанной и глубина гидрирования возрастает.

Из температурной зависимости скоростей гидрирования по уравнению Аррениуса подсчитаны значения кажущейся энергии активации (табл.2). Кажущиеся энергии активации для п-, м- и о-нитрофенолов соответственно равны 25.2, 27.7 и 29,8 кДж/моль.

Реакция гидрирования нитрогруппы ароматических углеводородов является экзотермической.

Таблица 1. Восстановление о-, м- и п-нитрофенолов на 4%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в изопропанол

Т, К	Скорость, ммоль/мин.г			Выход амина, %		
	п-НФ	м-НФ	о-НФ	п-АФ	м-АФ	о-АФ
298К	280	250	210	96	94	74
313К	295	259	219	97	95	92
323К	308	268	227	98	98	97
333К	319	279	239	99	99	99
343К	330	288	250	99	99	99

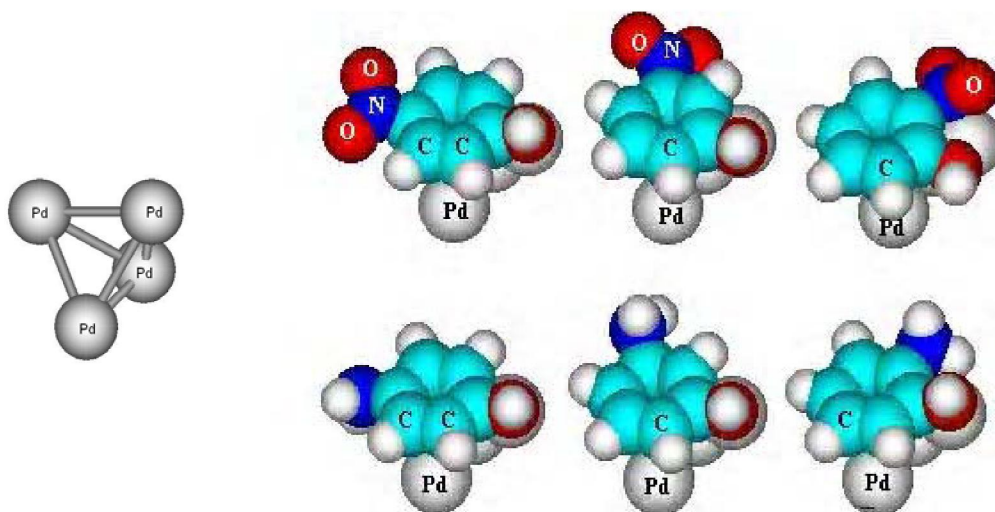


Рис. 1. Кластер Pd4 с адсорбированными молекулами п-,м-,о-амино- и нитрофенолов

Таблица 2. Расчет РМЗ суммарного теплового эффекта  $\Delta\Delta H$ , кДж/моль

Соединение		Нитрофенол			Аминофенол		
Изомер		п-	м-	о-	п-	м-	о-
Скорость, ммоль/мин.г		280	250	21			
$E_{акт}$ , кДж/моль		25.2	27.7	29.8			
$\Delta H_f$ (кДж/моль)	Без кат-ра	-134.0	-125.0	-120.8	-98.5	-101.7	-92.6
	Pd	-226.7	-210.2	-243.1	-162.3	-169.5	-152.6
	Pd <sub>4</sub> (вершина)	238.1	190.9	145.1	327.9	343.3	288.3
	Pd <sub>4</sub> (грань)	-40.4	91.8	-37.4	90.2	138.2	90.9
	Pd <sub>4</sub> (ребро)	-226.8	-252.9	-207.2	-179.2	-145.4	-189.2
$\Delta\Delta H_f$ (кДж/моль)	Без кат-ра	-245.6	-256.7	-252.0			
	Pd	-215.6	-239.3	-189.5			
	Pd <sub>4</sub> вершина)	-22.2	-127.7	-136.9			
	Pd <sub>4</sub> (грань)	-149.5	-233.5	-152.0			
	Pd <sub>4</sub> (ребро)	-232.5	-175.1	-106.6			

Теплоты реакции (1) рассчитаны квантово-химическим полуэмпирическим методом РМЗ. Расчет проводился для свободных молекул и молекул, адсорбированных на одноатомном и четырехатомном тетраэдрическом кластерах Pd, поскольку адсорбция является предварительной стадией каталитической реакции. Молекулы нитрофенола и аминофенола ориентировались над вершиной, гранью или ребром тетраэдра (рис. 1). Найдено, что тепловой эффект реакции коррелирует со значениями кажущейся энергии активации (п-, м-, о-НФ) только в случае адсорбции нитроароматической молекулы на ребре кластера.

Из органической химии ароматических соединений известно [4-5], что в феноле замена более электроотрицательного заместителя  $NO_2$  на  $NH_2$  должна легче всего осуществляться в мета-положении, что и подтверждается в расчетах соответствующих молекул в отсутствии катализатора, при адсорбции на вершине и на грани тетраэдра (табл.2). Адсорбция на ребре тетраэдра нарушает альтернирование теплового эффекта реакции.

Электронно-микроскопическое исследование катализатора показало, что на поверхности присутствуют кристаллические образования Pd размером 500А и более крупные частицы PdO. С учетом этого можно предполагать, что квантово-химическая модель адсорбции на ребре кластера в реальности может соответствовать адсорбции на «ступени» поверхности катализатора.

Таким образом, определена оптимальная квантово-химическая модель адсорбции изомер-

ров нитрофенола на ребре кластера тетраэдра палладия, которая по суммарным теплотам реакции хорошо коррелирует с экспериментальными кинетическими результатами – выход аминов и удельная скорость реакции.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Масенова А.Т., Сасыкова Л.Р., Бижанов Ф.Б. Каталитическое восстановление о-нитрофенола на 4%-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе в жидкой фазе// Изв.НАН РК, сер.хим.1995, №1, С. 50-54.
2. Бижанов Ф.Б., Сасыкова Л.Р., Масенова А.Т. Способ получения п- и о-аминофенолов. Предпатент РК N 4018.
3. Бижанов Ф.Б., Масенова А.Т., Сасыкова Л.Р. Орто-аминофенол. //В сб.:  
Новости науки Казахстана, 1998, В.4, с.44.
4. Травень В.Ф. Органическая химия. М:Академкнига, 2004. 1300с.
5. Selvam P., Mohapatra S.K., Sonovane S.U., Jayaram R.V. Chemo- and regioselective reduction of nitroarenes, carbonyls and azo dyes over nickel-incorporated hexagonal mesoporous aluminophosphate molecular sieves// Tetrahedron Lett.,2004,45(9), P.2003-2005.

#### Резюме

Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторында, квантты-химиялық есептеулерімен РМЗ жартылайэмпириялық әдісін қолдана отырып, нитрофенолдың о-, м-, п-изомерлерінің гидрлену механизмі зерттелді. Нитрожұпарлы молекулалардың жылдамдық пен активация энергиясын корреляция жасайтын Pd тетраэдріндегі адсорбциясының қолайлы формасы анықталды.

Институт органического катализа и электрохимии им Д.В.Сокольского МОН РК, г.Алматы

Поступила 12.02.2008 г.