

*На правах рукописи*

**СМИРНОВА ИРИНА ВЛАДИМИРОВНА**

**КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ ИЗОМЕРОВ  
НИТРОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ И НИТРОФЕНОЛА  
НА СКЕЛЕТНОМ НИКЕЛЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ  
В ВОДНО-СПИРТОВЫХ СРЕДАХ**

**02.00.04 - Физическая химия**

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Иваново – 2010

Работа выполнена на кафедре физической и коллоидной химии государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Ивановский государственный химико-технологический университет».

**Научный руководитель:** доктор химических наук, профессор  
**Лефёдова Ольга Валентиновна**

**Официальные оппоненты:** доктор химических наук, профессор  
**Бурмистров Владимир Александрович**

доктор химических наук, профессор  
**Дорогов Михаил Владимирович**

**Ведущая организация:**

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

Защита состоится \_\_\_\_\_ 2010 г. в \_\_\_\_\_ часов на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.063.06 при ГОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет» по адресу: 153000, г.Иваново, пр-т Ф. Энгельса, д. 7.  
Тел.: (4932) 32-54-33      Факс: (4932) 32-54-33      e-mail: dissovet@isuct.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГОУ ВПО «Ивановского государственного химико-технологического университета» по адресу: 153000, г.Иваново, пр-т Ф. Энгельса, д. 10.

Автореферат разослан «\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2010 г.

Учёный секретарь совета  
по защите докторских и  
кандидатских диссертаций \_\_\_\_\_ Егорова Е.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Одной из приоритетных задач Европейской ассоциации каталитического общества EFCATS является развитие теории и практики жидкофазных гетерогенно-каталитических процессов. Решение этой задачи включает разработку новых и усовершенствование существующих технологий, обеспечивающих высокие выходы целевых продуктов, экономию сырья и энергоресурсов, рост производительности оборудования, повышение качества и конкурентной способности отечественной продукции на рынке химических материалов, резкое снижение или полное исключение из технологического цикла токсичных сточных вод и не утилизируемых отходов. Известно, что основу современных наукоёмких технологий получения различных пигментов, ингибиторов коррозии, стабилизаторов полимеров, мономеров синтетических волокон, лекарственных субстанций и прочее составляют продукты гидрогенизации ароматических нитросоединений. Аминофенолы и аминокислоты находят широкое применение в качестве компонентов фармацевтических препаратов и полупродуктов получения широкого спектра органических красителей.

В настоящее время процессы жидкофазного каталитического восстановления нитросоединений активно вытесняют все остальные методы получения ароматических аминов в крупнотоннажных производствах и ряде технологий тонкого органического синтеза. В связи с этим разработка новых ресурсосберегающих и модернизация существующих технологических процессов представляются своевременной и чрезвычайно важной задачей.

Одной из основных теоретических проблем жидкофазного гетерогенного катализа является создание методов научно-обоснованного подбора оптимальных каталитических систем, обеспечивающих высокие показатели активности и селективности по отношению к целевому продукту. Результаты ряда исследований свидетельствуют о том, что для реакций жидкофазной гидрогенизации нитробензолов различного строения с использованием промышленных никелевых катализаторов целенаправленным подбором растворителя можно достичь тех же параметров активности и селективности, что и при применении многокомпонентных каталитических систем на основе платиновых металлов, отличающихся низкой механической прочностью и высокой ценовой категорией. Таким образом, исследования, направленные на разработку методов синтеза высокоактивных и селективных каталитических систем на основе промышленных никелевых катализаторов и многокомпонентных растворителей являются актуальными, а полученные результаты имеют как теоретическое, так и прикладное значение. Теоретической базой для разработки обоснованного выбора среды для проведения реакции служат результаты кинетических исследований в растворителях различной природы и состава.

**Цель работы.** Установление кинетических закономерностей реакций жидкофазной гидрогенизации изомеров нитробензойной кислоты (НБК) и нитрофенола (НФ) на скелетном никелевом катализаторе в водных растворах 2-пропанола различного состава, в том числе с добавками уксусной кислоты и гидроксида натрия.

Для достижения поставленной цели работы были решены следующие задачи:

- установлены причины влияния количества скелетного никеля на скорость гидрогенизации замещённых нитробензолов;
- разработана методика оценки степени дезактивации скелетного никелевого катализатора при гидрогенизации производных нитробензолов;
- выявлены взаимосвязи кинетических параметров реакции гидрогенизации с составом растворителя и строением молекул нитробензолов с электронодонорными и электроноакцепторными заместителями;
- проведены квантово-химические расчёты электронных характеристик молекул изомеров НБК и НФ, а также термодинамические параметры реакций гидрогенизации указанных соединений в индивидуальных растворителях.

**Научная новизна.** Проведено систематическое исследование кинетики реакций гидрогенизации изомеров НБК и НФ на скелетном никеле в бинарных растворителях 2-пропанол–вода различного состава, в том числе с добавками уксусной кислоты и гидроксида натрия. Проведён сравнительный анализ кинетических характеристик реакций гидрогенизации указанных соединений и нитробензола. Установлена взаимосвязь кинетических характеристик реакций гидрогенизации замещённых нитробензолов и составом растворителя. Экспериментально обоснованы причины снижения активности никелевого катализатора при гидрогенизации замещённых нитробензолов. Впервые предложена методика оценки степени дезактивации скелетного никеля при жидкофазной гидрогенизации производных нитробензола без привлечения дополнительной аппаратуры и методов физико-химического анализа.

**Научное и прикладное значение.** Результаты проведенных систематических исследований кинетики реакций гидрогенизации замещённых нитробензолов на скелетном никелевом катализаторе в водных растворах 2-пропанола различного состава составляют научную основу для обоснованного выбора оптимальных каталитических систем для проведения реакций гидрогенизации нитробензолов с электронодонорными и электроноакцепторными заместителями с высокими параметрами активности и селективности по отношению к целевому продукту.

**Личный вклад автора** заключался в получении экспериментальных данных, их обработке, анализе и обобщении полученных результатов.

**Апробация работы.** Основные результаты работы докладывались и обсуждались на региональных конференциях «Фундаментальные науки – специалисту нового века» (г. Иваново) 2005, 2006, 2007 гг., III Региональной конференции «Теоретическая

и экспериментальная химия жидкофазных систем» (г. Иваново) 2008 г., на Всероссийском семинаре «Термодинамика поверхностных явлений и адсорбции» (г. Плёт) 2006, 2007, 2009 гг., на Всероссийской конференции «Актуальные проблемы современной физической химии» (г. Москва) 2008, 2009 гг., на Международных конференциях «Студент и научно-технический прогресс», (г. Новосибирск), 2009 г., «Современные проблемы физической химии» (г. Донецк), 2009 г.

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 14 печатных работ, в том числе 2 статьи в рецензируемых журналах из перечня ВАК, 1 обзорная статья в коллективной монографии и 11 тезисов докладов.

**Структура и объём диссертации.** Диссертация состоит из введения, экспериментальной части, обсуждения экспериментальных данных, основных результатов и выводов по работе, списка литературы, включающего 143 наименования отечественных и зарубежных источников, и приложения. Работа изложена на 137 страницах, включая 26 рисунков и 20 таблиц.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В **обзоре литературы** рассмотрены основные механизмы и стадии жидкофазной каталитической гидрогенизации производных нитробензола, а также причины изменения скорости и селективности процесса при проведении реакций в различных условиях. Анализ данных литературы показал, что регулирование селективности реакций гидрогенизации ароматических нитросоединений возможно за счёт изменения количественного соотношения компонентов реакции на поверхности катализатора действием растворителя. Обзор литературы свидетельствует о том, что при проведении реакций жидкофазной гидрогенизации замещённых нитробензолов в лабораторных условиях и в технологических процессах наиболее часто используются водно-спиртовые среды различного состава, а в качестве гетерогенной составляющей – никелевые катализаторы, отличающиеся относительно низкой себестоимостью, доступностью и простотой организации стадий активации, регенерации и утилизации. В ряде работ отмечается, что никелевые катализаторы подвержены дезактивации при гидрогенизации нитросоединений. Однако, прямые экспериментальные доказательства, подтверждающие снижение активности никелевых катализаторов в реакциях гидрогенизации производных нитробензола отсутствуют, не раскрываются причины данного явления, неоправданно мало внимания уделяется вопросу влияния природы и положения заместителя на кинетические параметры реакций гидрогенизации замещённых нитробензолов.

В **экспериментальной части** приведены характеристики использованных веществ, реактивов и катализатора, описана конструкция установки, предназначенной

для проведения реакций каталитической гидрогенизации, изложены основные методики и приведены данные, полученные в работе.

Объектами исследования были выбраны замещённые нитробензолы с электроакцепторной (ЭА) и электронодонорной (ЭД) группами – изомеры НБК и НФ. В качестве растворителя использовали водные растворы 2-пропанола различного состава, в том числе с добавками гидроксида натрия или уксусной кислоты с концентрациями в растворе 0.01 М и 0.17 М, соответственно. В качестве катализатора применяли скелетный никель с радиусом частиц 2 нм, полученный по стандартной методике. Реакции гидрогенизации замещённых нитробензолов проводили в статических условиях в реакторе с интенсивным перемешиванием жидкой фазы при атмосферном давлении водорода и различных температурах от 275 до 323 К.

Для интерпретации полученных экспериментальных данных применяли спектрофотометрический и хроматографический методы анализа.

Для нахождения корреляционных зависимостей между полученными кинетическими данными, термодинамическими параметрами и энергетическими характеристиками молекул проведён квантово-химический расчёт свойств нитробензолов с помощью пакета программ Gaussian 03 с использованием функционала B3LYP для базисного набора TZVP. Расчёт значений энергий Гиббса с поправкой на растворитель выполнялся в рамках РСМ модели, метод HF/6-31G(d), для температуры 298 К.

В разделе «**Обсуждение экспериментальных данных**» рассматриваются основные положения, объясняющие полученные результаты.

Экспериментально установлено, что при малом содержании скелетного никеля в реакторе удельная скорость гидрогенизации изомеров НБК и НФ не остается постоянной. Прямо пропорциональная зависимость наблюдаемой скорости реакции от массы катализатора в растворителе 2-пропанол–вода азеотропного состава начинает выполняться только при содержании скелетного никеля более 0.4 г на 100 см<sup>3</sup> ж. ф. и концентрации гидрируемых соединений 1.5÷2 ммоль. Отклонение скорости поглощения водорода от линейной зависимости при низком содержании катализатора различно. В некоторых случаях эта величина достигала 70 %, что иллюстрируют данные, приведенные на рис.1.

При низких степенях превращения интенсивные взаимодействия нитросоединений с адсорбированным водородом вызывает резкий дефицит последнего на поверхности катализатора. В результате этого возможно образование поверхностных и фазовых оксидов никеля, что сопровождается частичной или полной дезактивацией катализатора. В работе предложена методика, позволяющая количественно рассчитывать степень снижения активности катализатора, не требующая использования сложных экспериментальных методик и дополнительного оборудования. За начальную активность катализатора принимали скорость гидрогенизации диэтилового эфира ма-

леиновой кислоты (ДЭМК), который не окисляет поверхность скелетного никеля. Результаты предварительных исследований показали, что оценка изменения каталитической активности скелетного никеля сопоставлением скоростей гидрогенизации ДЭМК до и после восстановления нитросоединения некорректна. Это связано с тем, что на скорость реакции может влиять как продукт гидрогенизации ДЭМК, так и исходного нитросоединения. Кроме того, необходимо учитывать влияние продукта гидрогенизации ДЭМК на скорость восстановления изомеров НБК и НФ.

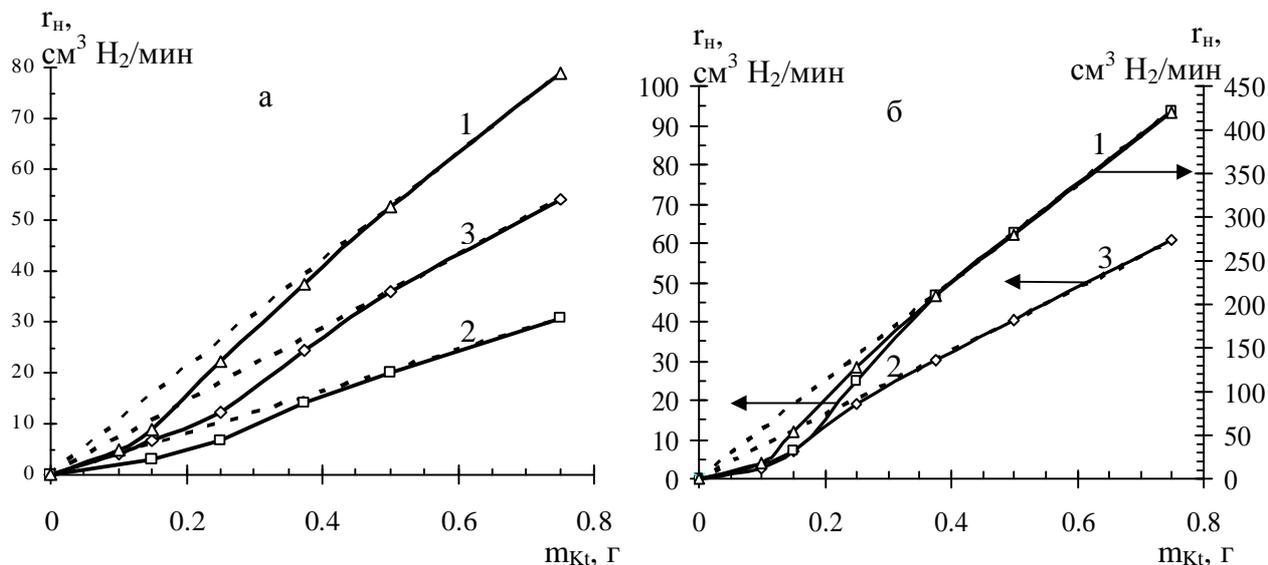


Рис. 1. Зависимость наблюдаемой скорости гидрогенизации изомеров нитробензойной кислоты (а) и нитрофенола (б) от количества скелетного никелевого катализатора в среде 2-пропанол–вода ( $x_2 = 0.68$  м. д.). 1 – орто; 2 – мета; 3 – пара.

В связи с этим для оценки степени дезактивации никелевого катализатора при гидрогенизации замещённых нитробензолов целесообразно сопоставлять начальные скорости гидрирования ДЭМК в двух независимых опытах – после восстановления нитросоединения и в присутствии добавки соответствующего амина. Используя значения удельных скоростей реакций гидрирования ДЭМК, степень дезактивации ( $d$ ) скелетного никеля рассчитывали по уравнению:

$$d = \frac{r^{\text{AM}} - r^{\text{НБ}}}{r^{\text{AM}}} \cdot 100\%$$

где  $r^{\text{AM}}$ ,  $r^{\text{НБ}}$  – скорости гидрогенизации ДЭМК в присутствии аминсоединения и после восстановления нитросоединения, соответственно.

Установлено, что значения степени дезактивации изменяются симбатно с величинами отклонения скорости реакции от линейной зависимости в координатах  $r=f(m_{\text{Кт}})$ . Данное положение иллюстрируют результаты, приведенные в табл.1.

Установлено, что при малом содержании скелетного никеля удельная скорость реакций гидрогенизации изомеров НБК и НФ непостоянна, что связано с высокой адсорбционной и окислительной способностью нитрогруппы. Степень дезактивации катализатора, рассчитанная по предложенной методике, зависит как от природы замес-

тителя, так и количества катализатора, что подтверждается данными, приведенными на рис. 1 и в табл. 1. Для изомеров НБК и НФ линейная зависимость скорости реакции гидрогенизации от количества катализатора начинает выполняться только при соотношениях масс *нитросоединение/катализатор* для НБК – 1/2, а для НФ – 1/1.5.

Таблица 1

Зависимость степени дезактивации скелетного никеля ( $d$ ) и отклонения скорости гидрогенизации от прямолинейной зависимости ( $\delta$ ) для изомеров НБК и НФ

Исходное соединение	изомер	параметр	$m_{\text{кт}}, \text{Г}$			
			0.1	0.15	0.25	0.375
нитробензойная кислота	<i>орто</i> -	$d, \%$	36	18	12	1
		$\delta, \%$	52	43	15	1
	<i>мета</i> -	$d, \%$	-*	20	19	4
		$\delta, \%$	-*	51	37	10
	<i>пара</i> -	$d, \%$	53	44	40	4
		$\delta, \%$	42	39	32	9
нитрофенол	<i>орто</i> -	$d, \%$	48	46	35	2
		$\delta, \%$	68	54	9	0
	<i>мета</i> -	$d, \%$	-*	41	15	9
		$\delta, \%$	-*	63	20	0
	<i>пара</i> -	$d, \%$	71	19	13	7
		$\delta, \%$	69	40	5	0

\* – в данных условиях *мета*-изомеры НБК и НФ не восстанавливаются

В работе установлено, что при гидрогенизации изомеров НБК и НФ зависимости скорости реакции от состава водного раствора 2-пропанола имеют ряд экстремумов, положение которых относительно оси состава различно для указанных соединений, что иллюстрируют данные представленные на рис. 2.

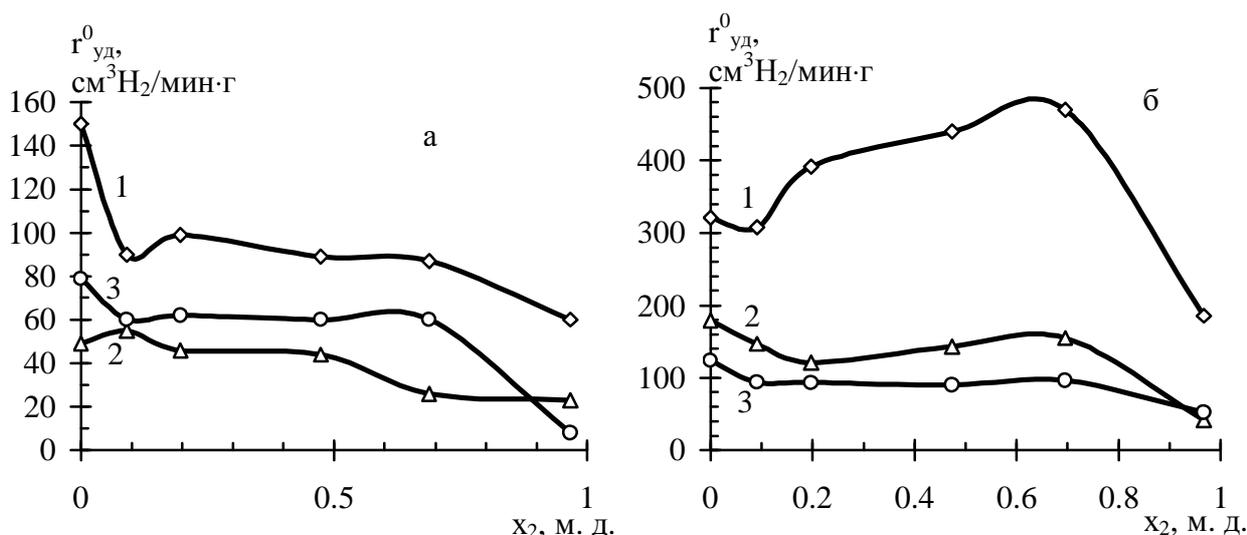


Рис. 2. Зависимость удельной скорости реакции гидрогенизации, соответствующей области нулевого порядка, для изомеров нитробензойной кислоты (а) и нитрофенола (б) от состава растворителя 2-пропанол–вода. 1 – *орто*; 2 – *мета*; 3 – *пара*.

При переходе к более объективному кинетическому параметру гетерогенного процесса – константе скорости реакции на равнодоступной поверхности катализатора  $k_s$  – характер влияния спирта для всех изученных изомеров приобретает однотипный вид с максимумом, отвечающего содержанию 2-пропанола в растворителе  $\sim 0.1$  м. д. Данному составу растворителя отвечают минимальные значения растворимости водорода и его эффективного коэффициента диффузии. Максимальные значения констант скоростей для изученных изомеров НБК и НФ наблюдаются для растворителей с мольной долей спирта  $x_2 = 0.05 \div 0.2$ , которые характеризуются максимально упорядоченной структурой. Полученные результаты хорошо согласуются с данными квантово-химических расчетов. Значения термодинамических характеристик процесса гидрогенизации для изомеров НБК и НФ с учётом стехиометрии реакции и поправки на растворитель  $\Delta_r H_{298}^0$  и  $\Delta_r G_{298}^0$  свидетельствуют о том, что более высокие скорости гидрогенизации должны наблюдаться в растворителях с высоким содержанием воды.

Данные, приведенные в табл. 2, свидетельствуют о том, что введение в растворитель добавок уксусной кислоты или гидроксида натрия приводит к снижению скоростей реакций гидрогенизации изомеров НБК и НФ. Причем, для изомеров НФ наблюдается более резкое уменьшение скорости реакции по сравнению с НБК.

Таблица 2

Зависимость средних удельных скоростей гидрогенизации изомеров нитробензойной кислоты и нитрофенола от состава растворителя

Соединение Растворитель	Нитробензойные кислоты			Нитрофенолы		
	<i>орто</i>	<i>мета</i>	<i>пара</i>	<i>орто</i>	<i>мета</i>	<i>пара</i>
2-пропанол–вода	98	30	63	535	175	92
2-пропанол–вода + NaOH	54	22	47	240	95	43
2-пропанол–вода + CH <sub>3</sub> COOH	80	24	56	193	75	14

Наблюдается следующая последовательность изменения скоростей реакций гидрогенизации: для изомеров НБК: *орто*- > *пара*- > *мета*- и для НФ: *орто*- > *мета*- > *пара*-. Такая последовательность может быть обусловлена изменением величин адсорбции водорода и гидрируемого соединения под влиянием растворителя. Известно, что в присутствии гидроксида натрия возрастает доля атомарных форм водорода, связанного активными центрами поверхности скелетного никеля, характеризующихся высокой энергией связи и наиболее активных при восстановлении нитрогруппы. Однако введение основания снижает растворимость водорода, что приводит к уменьшению его общего содержания на поверхности катализатора.

Данные квантово-химических расчётов, часть из которых приведена в табл. 3, свидетельствуют о том, что в ионизированном состоянии величины энергий низшей свободной молекулярной орбитали  $E_{\text{НСМО}}$  имеют отрицательные значения в отличие от энергии основного состояния изомеров НБК и НФ. Анализ данных литературы показал, что чем меньше значение  $E_{\text{НСМО}}$ , тем выше сродство исходной молекулы к поверхности катализатора и величина адсорбции нитросоединения. В то же время в присутствии основания растворимость нитробензолов должна возрастать. Действительно, в УФ-спектрах изученных изомеров в водных растворах 2-пропанола с добавкой гидроксида натрия наблюдается батохромный сдвиг, свидетельствующий об увеличении растворимости нитросоединения. Наибольшие значения смещения максимумов длин волн и более резкое снижение наблюдаемой скорости характерны для изомеров НФ. Так, для *n*-НФ смещение длины волны максимума поглощения составляет 91 нм, в этом случае скорость реакции снижается в 2 раза, для *n*-НБК, соответственно, 13 нм и 1.3 раза. Исследования по определению величин растворимости *n*-НБК в водных растворах 2-пропанола с добавкой гидроксида натрия показали, что его растворимость действительно увеличивается примерно в два раза по сравнению с нейтральным растворителем.

Таблица 3

Результаты квантово-химических расчётов характеристик основного и ионизированного состояния молекул изомеров НБК и НФ и значения свободных энергий Гиббса для реакций гидрогенизаций указанных соединений для газовой и жидкой фазы

Изомер \ Параметр	Суммарный заряд на нитрогруппе $q_{\text{NO}_2}, \text{e}^*$	$E_{\text{НСМО}}$ , эВ	$\Delta_r G^0_{298}$ (газ. фаза), кДж/моль	$\Delta_r G^0_{298}$ (вода), кДж/моль	$\Delta_r G^0_{298}$ (этанол), кДж/моль
Нитробензойная кислота $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$					
<i>Орто</i> -	-0.4648	0.05221	-497.00	-580.60	-568.90
<i>Мета</i> -	-0.4598	0.04699	-444.33	-536.29	-527.52
<i>Пара</i> -	-0.4539	0.03120	-454.37	-549.67	-540.47
Ионизированное состояние нитробензойной кислоты $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}^-$					
<i>Орто</i> -	0.0418	-0.11784	-642.01	-746.10	-737.78
<i>Мета</i> -	0.3243	-0.25511	-747.85	-831.32	-825.89
<i>Пара</i> -	0.2731	-0.25829	-772.58	-824.24	-820.02
Нитрофенол $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$					
<i>Орто</i> -	-0.5039	0.04366	-440.09	-557.52	-527.48
<i>Мета</i> -	-0.4668	0.05163	-420.15	-529.86	-522.08
<i>Пара</i> -	-0.4910	0.06123	-423.43	-512.38	-500.76
Ионизированное состояние $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}^-$					
<i>Орто</i> -	-0.3017	-0.16149	-642.01	-746.10	-737.78
<i>Мета</i> -	-0.3414	-0.15688	-546.53	-615.25	-608.01
<i>Пара</i> -	-0.2914	-0.16177	-673.43	-764.60	-756.32

\* заряд по Малликену

Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что изменение кинетических характеристик реакций гидрогенизации изученных нитробензолов при введении добавки гидроксида натрия в водный раствор 2-пропанола сложным образом зависит от состава растворителя.

Введение добавки уксусной кислоты в водный раствор 2-пропанола также приводит к снижению наблюдаемых скоростей реакций гидрогенизации изомеров НБК и НФ. Вероятно, это связано с тем, что в присутствии кислоты на поверхности скелетного никелевого катализатора увеличивается доля молекулярных форм адсорбированного водорода, которые менее активны в реакциях восстановления нитрогруппы. Полученные экспериментальные данные полностью подтверждают это предположение. Анализ УФ–спектров изомеров НБК и НФ в водном растворе 2-пропанола с добавкой уксусной кислоты свидетельствует о том, что смещение максимума поглощения относительно нейтрального растворителя не превышает 3 нм, что может служить косвенным подтверждением незначительного изменения растворимости.

Анализ данных, приведенных в табл. 4, показал, что между значениями энергий активации и скоростями реакции гидрогенизации *n*-НБК наблюдается хорошее согласование. Однако для *n*-НФ наблюдается другая картина: в присутствии гидроксида натрия энергии активации уменьшается в 4 раза, а в присутствии кислоты – снижается на 30 %. Рассчитанные значения наблюдаемых  $E_{ан}$  и энергий активации на поверхности катализатора  $E_{ас}$  совпадают в пределах погрешности определения и составляют  $38 \pm 3$  кДж/моль, что свидетельствует о протекании реакции в кинетической области.

Таблица 4

Влияние состава растворителя на энергию активации на поверхности катализатора  $E_{ас}$

Растворитель $E_a$	2-пропанол- вода	2-пропанол- вода + NaOH	2-пропанол- вода + CH <sub>3</sub> COOH
<i>пара</i> -нитробензойная кислота			
$E_{ас},$ кДж/моль	$41 \pm 5$	$37 \pm 4$	$51 \pm 6$
<i>пара</i> -нитрофенол			
$E_{ас},$ кДж/моль	$36 \pm 4$	$10 \pm 2$	$26 \pm 3$

Таким образом, можно полагать, что изменение скоростей, а также энергий активаций реакций гидрогенизации изомеров НБК и НФ обусловлено рядом взаимосвязанных причин: изменением электронного состояния молекул нитробензолов, растворимости и адсорбционной способности нитросоединений и водорода, перераспределением соотношения компонентов на поверхности катализатора, частичной дезактивацией катализатора, сменой лимитирующей стадии процесса под влиянием растворителя и природы заместителя.

Результаты расчётов энергетических характеристик молекул изомеров НБК и НФ свидетельствуют о том, что природа и положение заместителя влияет на распределение зарядов на атомах азота  $q_N$  и кислорода  $q_O$  нитрогруппы. Карбоксильная группа, обладающая электроноакцепторными свойствами, уменьшает электронную плотность в бензольном кольце по сравнению с НБ с  $-0.47$  до  $-0.45$   $e^-$ , что должно увеличивать сродство нитрогруппы к поверхности катализатора, напротив, гидроксигруппа, проявляя электронодонорные свойства, уменьшает подобное сродство. Следовательно, введение в состав молекулы гидрируемого соединения карбоксильной группы будет усиливать, а гидроксигруппы, напротив, понижать адсорбционную способность замещённого нитробензола. Данное положение согласуется с результатами проведённых квантово-химических расчётов: большей адсорбционной способностью должны обладать изомеры НБК по сравнению с НФ, так как для НБК значения  $E_{НСМО}$  более положительны.

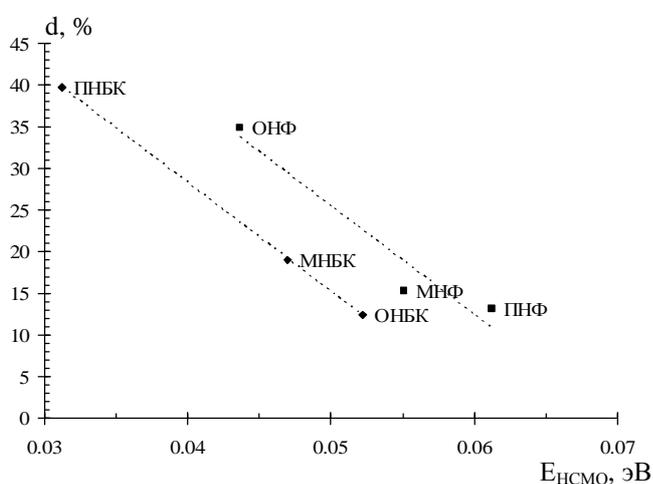


Рис. 3. Линейная корреляция между степенью дезактивации  $d$  катализатора ( $m_{Кт} = 0.25$  г) при гидрогенизации изомеров нитробензойной кислоты и нитрофенола и значениями  $E_{НСМО}$ .

Коэффициент корреляции:  
для НБК – 0.99, для НФ – 0.93.

квантово-химические расчёты показали, что *о*-НБК и *о*-НФ характерны более низкие значения суммарного заряда на нитрогруппе  $q_{NO_2}$ , чем для других изомеров.

В условиях дефицита водорода гидроксигруппа, обладающая электронодонорными свойствами, будет способствовать уменьшению адсорбционной способности нитросоединения и, соответственно, увеличению скорости реакции, напротив, при наличии электроноакцепторного заместителя в молекуле нитробензола будет наблюдаться уменьшение скорости поглощения водорода. Полученные экспериментальные данные полностью согласуются с приведёнными выше рассуждениями, поэтому сле-

На рис. 3 приведены линейные зависимости степени дезактивации скелетного никеля от  $E_{НСМО}$  для всех объектов исследования. Очевидно, что характер зависимости скорости каталитической гидрогенизации замещённых нитробензолов от природы заместителя определяется его электронным эффектом, связан с изменением величины адсорбции нитросоединений и сменой лимитирующей стадии процесса.

Наиболее высокие скорости реакции наблюдались для *орто*-изомеров НБК и НФ, что согласуется с данными литературы. Проведённые

дует принять положение о том, что скорость определяющей стадией является диффузия водорода к поверхности катализатора.

В работе проанализированы возможные взаимосвязи между кинетическими параметрами реакций жидкофазной гидрогенизации изомеров НФ и НБК с константами Гамета и  $E_{НСМО}$ . Установлено, что для изомеров НФ зависимость  $\lg k_s = f(E_{НСМО})$  близка к линейной, для которой коэффициент корреляции составляет 0.93. Проведённый анализ, показал, что четкие линейные зависимости между значениями  $E_{НСМО}$  и наблюдаемыми скоростями реакций гидрогенизации НФ и НБК, а также между  $k_s$  реакции гидрогенизации *мета*- и *пара*-замещённых НБК и НФ в водном растворе 2-пропанола азеотропного состава на скелетном никеле и значениями констант Гаммета  $\sigma$  отсутствуют. Можно говорить лишь о качественных взаимосвязях между указанными характеристиками.

При сопоставлении изменения термодинамических характеристик реакции для изомеров НБК и НФ установлена линейная взаимосвязь со скоростью реакции гидрогенизации, отвечающей нулевому порядку. Из полученных зависимостей следует, что с ростом значения изменения энергии Гиббса  $\Delta_r G^0_{298}$  скорость реакции гидрогенизации изомеров НБК и НФ в воде уменьшается при сохранении ранее указанных последовательностей. Можно полагать, что, рассчитанные значения  $\Delta_r G^0_{298}$  реакции будут обладать предсказательной силой и для других растворителей, т.е. не проводя эксперимента, можно прогнозировать изменение скоростей реакции под влиянием растворителя. Однако, рассчитанные термодинамические характеристики и значения экспериментально определенных скоростей реакций жидкофазной гидрогенизации нитробензолов будут иметь удовлетворительные линейные взаимосвязи только применительно к растворителям, не проявляющим ярко выраженные специфические свойства.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ РАБОТЫ

1. Экспериментально обоснованы причины снижения активности никелевого катализатора при жидкофазной гидрогенизации изомеров нитробензойной кислоты и нитрофенола. Впервые предложена кинетическая методика оценки степени дезактивации скелетного никеля при жидкофазной гидрогенизации исследованных нитробензолов без привлечения дополнительной аппаратуры и физико-химических методов анализа. Рекомендованы оптимальные соотношения количеств исходного соединения и катализатора, обеспечивающие постоянство удельной скорости реакций жидкофазной гидрогенизации производных нитробензола.
2. Установлено, что при гидрогенизации изомеров нитробензойной кислоты и нитрофенола зависимости скорости реакции от состава водного раствора 2-пропанола различны и имеют экстремумы, положение которых определяется природой и положением заместителя. Концентрационные зависимости констант скоростей реак-

ции для всех изученных изомеров имеют одноподобный вид и характеризуются максимальным значением при содержании спирта в растворителе 0.1 м. д.

3. Экспериментально доказано, что изомеры нитробензойной кислоты и нитрофенола по изменению наблюдаемой скорости реакции на скелетном никеле в водных растворах 2-пропанола различного состава, в том числе с добавкой уксусной кислоты или гидроксида натрия располагаются в ряд:

для НБК: *орто*- > *пара*- > *мета*-; для НФ: *орто*- > *мета*- > *пара*-

Наиболее высокие скорости гидрогенизации изомеров нитробензойной кислоты и нитрофенола наблюдаются в растворителе без добавок.

4. Проведены квантово-химические расчёты электронных характеристик молекул изомеров нитробензойной кислоты и нитрофенола, а также термодинамических параметров реакций гидрогенизации указанных соединений. Установлены взаимосвязи между степенью дезактивации скелетного никелевого катализатора и энергиями низших свободных молекулярных орбиталей изомеров нитробензойной кислоты и нитрофенола, а также между скоростями реакции гидрогенизации и изменением свободной энергии Гиббса.
5. Определены наблюдаемые энергии активации и энергии активации на поверхности катализатора реакций гидрогенизации всех изученных нитробензолов в водном растворе 2-пропанола азеотропного состава и в растворителях с добавкой уксусной кислоты и гидроксида натрия. Значения  $E_{ан}$  и  $E_{ас}$  совпадают в пределах погрешности определения, что свидетельствует о протекании процесса в кинетической области. В водном растворе 2-пропанола азеотропного состава значения  $E_a$  составляет  $38 \pm 3$  кДж/моль.
6. Влияние состава растворителя и характера заместителя в молекуле исходного нитробензола на наблюдаемую скорость реакции гидрогенизации является неоднозначным и определяется комплексом причин: изменения электронного состояния молекул нитробензолов, изменения растворимости водорода и гидрируемого соединения, частичная дезактивация катализатора и смена лимитирующей стадии процесса. Вследствие указанных причин однозначные линейные взаимосвязи между кинетическими параметрами изученных реакций гидрогенизации, физико-химическими свойствами растворителя и константами Гаммета отсутствуют.

#### **Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:**

1. Влияние растворителя на закономерности гидрогенизации нитробензойных кислот. /Смирнова И.В., Немцева М.П. //Сб. тезисов докладов студенческой научной конференции «Дни науки». – Иваново, 2005. – С. 117.
2. Влияние количества катализатора на скорость гидрогенизации изомеров нитробензойной кислоты. /Смирнова И.В., Немцева М.П. //Сб. тезисы докладов VI Ре-

- гиональной студенческой конференции с международным участием «Фундаментальные науки - специалисту нового века». – Иваново, 2006. – С. 67.
3. Влияние заместителей на адсорбционную способность нитробензолов. /Смирнова И.В., Немцева М.П., Тюрина Ю.М., Нгуен Тхи Тху Ха. //Сб. трудов Всероссийского семинара «Термодинамика поверхностных явлений и адсорбции». – Плёт, 2006. – С. 81-82.
  4. Каталитическая гидрогенизация замещенных нитробензолов в водно-спиртовых средах. /Смирнова И.В., Немцева М.П. //Сб. тезисов докладов студенческой научной конференции «Фундаментальные науки – специалисту нового века». – Иваново, 2007. – С. 379.
  5. Влияние добавок к водно-спиртовому растворителю на скорость гидрогенизации нитрофенолов и нитробензойных кислот. /Смирнова И.В., Немцева М.П., Лефёдова О.В. //Сб. трудов Всероссийского семинара «Термодинамика поверхностных явлений и адсорбции». – Плёт, 2007. – С. 74-75.
  6. Влияние количества никелевого катализатора на скорость гидрогенизации карбокси- и гидроксизамещенных нитробензолов. /Смирнова И.В., Немцева М.П., Лефёдова О.В. //Сб. тезисов докладов Всероссийской конференции по физической химии и нанотехнологиям «НИФХИ-90» (с международным участием), посвященная 90-летию Карповского института. – Москва, 2008. – С. 132-133.
  7. Кинетика гетерогенно-каталитической гидрогенизации нитрофенолов в водных растворах 2-пропанола. /Смирнова И.В., Немцева М.П., Лефёдова О.В. //Сб. тезисов III Региональной конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем (Крестовские чтения)». – Иваново, 2008. – С. 129-130.
  8. Оценка дезактивации катализатора при гидрогенизации замещенных нитробензолов. /Смирнова И.В., Немцева М.П., Лефёдова О.В. //Материалы XLVII Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс» – Новосибирск, 2009. – С. 116.
  9. Влияние состава растворителя 2-пропанол–вода на скорость гидрогенизации замещенных нитробензолов. /Смирнова И.В., Немцева М.П., Лефёдова О.В. //Журн. «Известия ВУЗ. Химия. Хим. технология». – 2009. – Т. 52, № 5. – С. 25-28.
  10. Влияние природы заместителя на адсорбционную способность и скорость жидкофазной гидрогенизации нитробензолов. /Лефёдова О.В., Смирнова И.В., Немцева М.П. //Журн. физ. химии. – 2009. – Т. 83, № 10. – С. 1911-1914.
  11. Дезактивация поверхности никелевого катализатора в результате гидрогенизации нитрофенолов. /Смирнова И.В., Немцева М.П., Лефёдова О.В. //Сб. трудов науч. семинара «Термодинамика поверхностных явлений и адсорбция». – Плёс, 2009. – С. 91-93.
  12. Адсорбционные взаимодействия в реакциях жидкофазной гидрогенизации производных нитробензола. /Лефёдова О.В., Койфман О.И., Смирнова И.В. // Коллективная монография «Проблемы термодинамики поверхностных явлений и адсорбции» /под ред. Койфмана О.И., Улитина М.В. – Иваново, 2009. – С. 218-247.
  13. Особенности гидрогенизации 4-нитроанилина на скелетном никеле в водных растворах 2-пропанола. /Смирнова И.В., Комаров А.А., Немцева М.П., Лефёдова О.В. //Материалы IV Междунар. конференции «Современные проблемы физ. химии». – Донецк, 2009. – С. 52.

14. Влияние природы и положения заместителя на дезактивацию катализатора при гидрогенизации производных нитробензола. /Смирнова И.В., Немцева М.П., Луковицина М.К. //Сб. тезисов Всероссийской конференция «Актуальные проблемы современной физ. химии».- Москва, 2009. – С. 118.

**Автор выражает искреннюю благодарность доценту, к.х.н. Немцевой М.П.  
за неоценимую помощь при подготовке диссертации**