

Академик АН КазССР Д. В. СОКОЛЬСКИЙ, Л. В. БАБЕНКОВА,
Н. М. ПОПОВА

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ НИТРОБЕНЗОЛА

Из работ (1-3) известно, что на скелетном никеле, где основная масса водорода слабо связана с поверхностью катализатора, нитробензол адсорбируется достаточно прочно (смещение потенциала составляет 350—390 мВ) и восстанавливается с малыми скоростями из-за затруднений в процессе активации водорода. Электроноакцепторные заместители в бензольном кольце, улучшающие адсорбцию нитробензола ($-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{N} \end{smallmatrix}$, $-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{smallmatrix}$), уменьшают скорость процесса. Электронодонорные заместители, которые ослабляют адсорбцию нитробензола, наоборот, вызывают повышение ско-

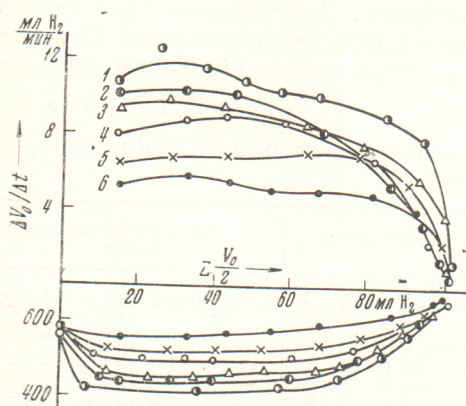


Рис. 1. Влияние природы нитросоединений на скорость восстановления на никелевом катализаторе на бентонитовой гле. 1 — *m*-динитробензол, 2 — *m*-нитробензальдегид, 3 — *m*-нитрофенол, 4 — *p*-нитротолуол, 5 — *p*-нитрофенол, 6 — *p*-нитрофенол

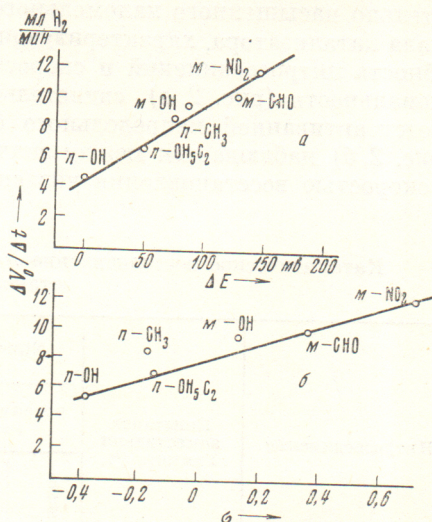


Рис. 2. Зависимость скорости восстановления производных нитробензола от смещения потенциала никелевого катализатора на бентонитовой гле (а) и значения констант заместителей Гаммета (б)

рости восстановления (2). На платине, где энергия связи металл — водород выше, чем на скелетном никеле, наблюдается обратная картина (3).

В данной работе изучалось восстановление производных нитробензола с различными заместителями в *n*- и *m*-положении на никелевом и никель — медь — железном катализаторах на гле. Контакты готовились по методике, описанной ранее (4). Содержание никеля или смеси металлов на носителе 33,3%. На рис. 1 представлены кинетические и потенциальные кривые восстановления ароматических нитросоединений в этаноле при 40° на никелевом катализаторе на гле. Как видно из кривых, реакция протекает с поглощением трех молей водорода. Потенциал катализатора, измеренный относительно насыщенного каломельного электрода (после на-

чального смещения в анодную сторону), постепенно приближается к потенциалу насыщения катализатора и в конце реакции превышает его значение на 3—40 мв из-за увеличения pH среды за счет образующегося амина. Скорость восстановления определяется природой ароматического нитросоединения и возрастает в ряду: *n*-нитрофенол, *n*-нитрофенетол, *n*-нитротолуол, *m*-нитрофенол, *m*-нитробензальдегид, *m*-динитробензол. Близкие к

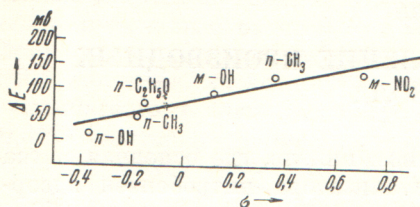


Рис. 3. Зависимость смещения потенциала никелевого катализатора на бентонитовой глине при восстановлении *n*- и *m*-производных нитробензола от значений констант заместителей Гаммета

этим результаты были получены при восстановлении нитробензола и его производных на никель — медь — железном катализаторе на глине (88% Ni; 4% Cu и 8% Fe). В табл. 1 приведены данные по восстановлению указанных нитросоединений на никель — медь — железном и никелевом катализаторах на глине, а также значения констант заместителей Гаммета (σ) для соответствующих соединений, взятых из работы (5). Из данных табл. 1 следует, что скорость восстановления ароматических нитросоединений возрастает с уменьшением значения потенциала катализатора относительно насыщенного каломельного электрода. Между смещением потенциала катализатора, характеризующим относительную адсорбционную способность нитросоединений и скоростью реакции имеется прямая пропорциональность (рис. 2, а), свидетельствующая о том, что реакция лимитируется активацией непрелдельного соединения. Аналогичная зависимость (рис. 2, б) наблюдается между значением констант заместителей Гаммета и скоростью восстановления указанных нитросоединений. Таким образом,

Таблица 1

Каталитическое восстановление *m*- и *n*-производных нитробензола в 96% этаноле при 40°

Нитросоединение	Константа заместителя Гаммета (σ)	Ni/бентонитовая глина				Ni — Cu — Fe/бентонитовая глина			
		потенциал, мВ		смещение потенциала после поглощения $1/2 V_0$	скорость реакции после поглощения $1/2 V_0$, мл/мин	потенциал, мВ		смещение потенциала после поглощения $1/2 V_0$	скорость реакции после поглощения $1/2 V_0$, мл/мин
		насыщенный	после поглощения $1/2 V_0$			насыщенный	после поглощения $1/2 V_0$		
<i>m</i> -Динитробензол	+0,710	560	420	140	11,8	680	270	410	21,5
<i>m</i> -Нитробензальдегид	—	550	430	125	10,0	—	—	—	—
<i>m</i> -Нитрофенол	+0,121	555	475	85	9,2	710	420	290	14,4
<i>n</i> -Нитротолуол	-0,170	570	495	75	8,5	700	440	260	17,2
<i>n</i> -Нитрофенетол	-0,240	570	520	50	6,5	680	490	190	8,8
<i>n</i> -Нитрофенол	-0,370	550	550	0	4,6	680	540	140	6,3

электроноакцепторные заместители в бензольном кольце (NO_2^- , CHO^- , OH^- в метаположении), для которых константы Гаммета имеют положительные значения, увеличивают адсорбцию нитрогруппы на поверхности катализатора. Это приводит к увеличению смещения потенциала в процессе реакции (смещение потенциала никелевого катализатора составляет 100—140 мв, никель — медь — железного катализатора — 250—400 мв), что способствует увеличению скорости восстановления. Введение в ядро электронодонорных заместителей (OH^- — в пара положении, CH_3^- , $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$), имеющих отрицательные значения σ -констант, уменьшает адсорбцию нитросоединения (реакция протекает при более катодных значениях потенциалов катализаторов, смещение потенциала для никелевого катализатора

на глине составляет 0—75 мв, в случае никель — медь — железного — 140—190 мв).

Полученная корреляция между значением констант заместителей Гаммета, смещением потенциала катализатора и скоростью восстановления нитросоединений на никелевых катализаторах на носителях позволяет судить о реакционной способности производных нитробензола. Полученные результаты также свидетельствуют о высокой энергии связи адсорбированного водорода никелевыми катализаторами на носителях, что приближает их по свойствам к платиновым катализаторам (3).

Институт химических наук
Академии наук КазССР
Алма-Ата

Поступило
23 IX 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. В. Сокольский, Гидрирование в растворах, Алма-Ата, 1962. ² В. П. Шмо-
нина, Д. В. Сокольский, ЖОХ, 26, 6, 1759 (1956); В. П. Шмолина, Г. П. Тем-
никова, Д. В. Сокольский, ЖОХ, 31, 3, 743 (1961). ³ В. П. Шмолина,
А. И. Детиненко, Д. В. Сокольский, ЖОХ, 31, 3, 749 (1961). ⁴ Н. М. Попова,
Л. В. Бабенкова, Д. В. Сокольский, Инст. хим. наук АН КазССР, 14, 106 (1966).
⁵ В. А. Пальм, Успехи хим., 30, 9, 1069 (1961).