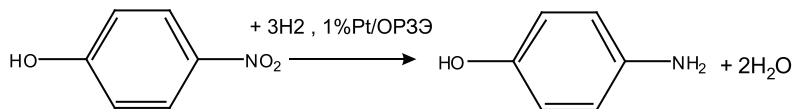


Кинетика реакции изучалась на лабораторной установке, описание которой дано в работе [2]. Так как *n*-нитрофенол является твердым веществом, то необходимо было подобрать среду для гидрирования. Для этого первоначально была изучена растворимость

n-нитрофенола в ряде растворителей: вода (практически не растворяется), этиловый, изопропиловый и изоамиловый спирты. Найдено, что лучшим растворителем *n*-нитрофенола является этанол. Для гидрирования его в качестве среды был взят 20 % этанол.

Реакция протекает по схеме:



На рис. 1 представлены кинетические кривые гидрирования *n*-нитрофенола на 1%Pt/Gd₂O₃ (1), 1%Pt/Sm₂O₃ (2) и 1% Pt/Al₂O₃ (3) катализаторах в координатах: «скорость гидрирования – объем поглощенного водорода». Гидрирование *n*-нитрофенола происходит с понижающейся скоростью. Начальная скорость гидрирования на 1%Pt/Gd₂O₃ (1), 1%Pt/Sm₂O₃ (2) и 1% Pt/Al₂O₃ (3) катализаторах соответственно составляет 27,6; 25,1 и 7,8 мл H₂/ (мин · г катализатора). Следовательно, активность 1%Pt/Gd₂O₃ катализатора превосходит активность катализатора сравнения в 3,5 раз, а активность 1%Pt/Sm₂O₃ катализатора выше активности катализатора сравнения в 3,2 раза.

На рис. 2 представлены кинетические кривые гидрирования *n*-нитрофенола на катализаторах 1%

Pt/Al₂O₃ (Sm₂O₃ и Gd₂O₃) в координатах: «объем поглощенного водорода – время». Все кривые носят однотипный характер: примерно до 70-80 % превращения *n*-нитрофенола в *p*-аминофенол, кинетические кривые во временном интервале практически прямые. При проведении опытов было отмечено, что при гидрировании *n*-нитрофенола объем поглощенного водорода практически соответствует теоретическому, который составляет 96,7 мл. При гидрировании *n*-нитрофенола на выше указанных катализаторах реакция заканчивается за 110, 71, 50 минут на 1% Pt/Gd₂O₃ (1), 1%Pt/Sm₂O₃ (2) и 1% Pt/Al₂O₃ (3) катализаторах, соответственно.

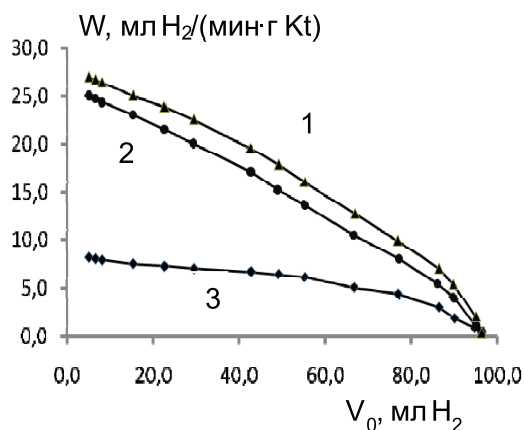


Рис. 1. Зависимость скорости гидрирования *n*-нитрофенола от объема поглощенного водорода на 1%Pt/Gd₂O₃ (1), 1%Pt/Sm₂O₃ (2) и 1%Pt/Al₂O₃ (3) катализаторах

Для реакции гидрирования *p*-нитрофенола интегральным методом подстановки и графическим методом была рассчитана константа скорости реакции и определен порядок реакции по гидрируемому веществу. В обоих случаях отмечается первый порядок по *p*-нитрофенолу.

Список литературы

1. Мазаева А.О., Костенко Н.В., Зорина Г.И., Курунина Г.М., Бутов Г.М. Термодинамический анализ реакции гидрирования *p*-нитрофенола и выбор растворителя // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2012. № 1. С. 176-177.
2. Бутов Г.М., Зорина Г.И., Каблов В.Ф., Попов Н.И., Курунина Г.М. Гидрирование нитробензола на палладиевых катализаторах, нанесенных на оксиды редкоземельных элементов // Ж. Нефтепереработка и нефтехимия, 2003. – № 5, С. 29-32.

ГИДРИРОВАНИЕ *N*-ХЛОРНИТРОБЕНЗОЛА НА ПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ, НАНЕСЕННЫХ НА ОКСИДЫ ГАДОЛИНИЯ И АЛЮМИНИЯ

Костенко Н.В., Гладких Б.П., Курунина Г.М., Зорина Г.И.
Волжский политехнический институт, филиал ГОУ ВПО «ВолГТУ», Волжский, e-mail: nikol-kosten@yandex.ru

Одним из наиболее перспективных методов синтеза ароматических аминов является каталитическое

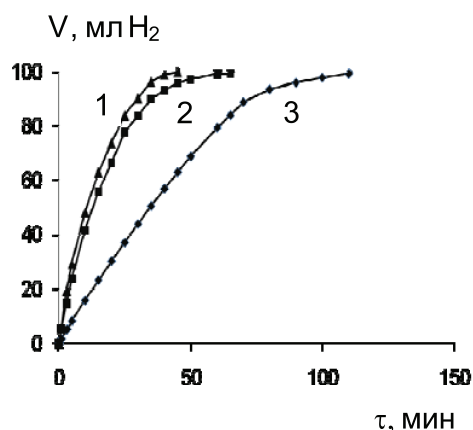


Рис. 2. Зависимость объема поглощенного водорода от времени при гидрировании *n*-нитрофенола на 1%Pt/Gd₂O₃ (1), 1%Pt/Sm₂O₃ (2) и 1%Pt/Al₂O₃ (3) катализаторах

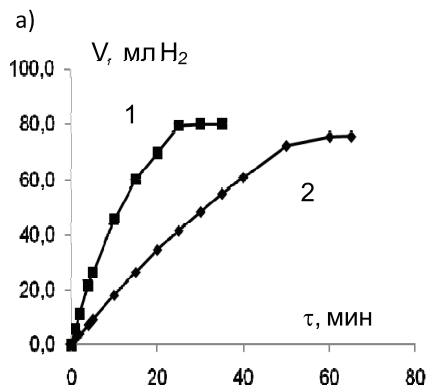
гидрирование нитросоединений, однако в большинстве случаев процесс протекает при довольно жестких условиях: повышенных температурах и давлении.

Целью данной работы является изучение реакций гидрирования *n*-хлорнитробензола на Pt катализаторах, нанесенных на оксид гадолиния и алюминия, последний взят в качестве катализатора сравнения. Особенностью данной реакции являются мягкие условия ее проведения: T= 25 °C и атмосферное давление.

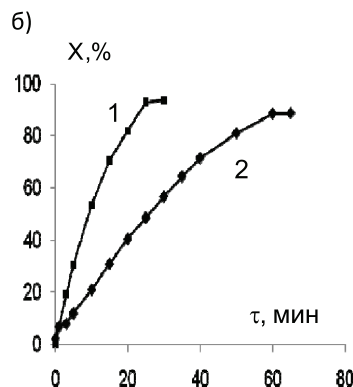
Кинетика реакции гидрирования *p*-хлорнитробензола на указанных катализаторах изучалась на лабораторной установке [1], позволяющей по объему поглощенного водорода определять скорость реакции. Катализаторы готовили методом пропитки оксида солью платинохлорводородной кислоты с последующей сушкой и измельчением до фракции 0,01 мм. *p*-Хлорнитробензол является твердым веществом, поэтому предварительно необходимо было подобрать среду для гидрирования. Результаты по изучению его растворимости в воде, этиловом, изопропиловом и изоамиловом спиртах представлены в работе [2]. Для гидрирования *p*-хлорнитробензола в качестве среды был взят этанол. Гидрирование протекало по

нитрогруппе, при этом бензольное кольцо не гидрировалось.

На рис. 1а представлены кинетические кривые гидрирования п-хлорнитробензола на 1% Pt/Gd₂O₃ (1) и 1% Pt/Al₂O₃ (2) катализаторах в координатах: «объем поглощенного водорода – время». Анализируя ход



кинетических кривых можно отметить, что гидрирование п-хлорнитробензола на вышеуказанных катализаторах протекает с разной скоростью, так превращение п-хлорнитробензола в п-хлораминобензол на 1%Pt/Gd₂O₃ катализаторе осуществляется за 25 минут, а на катализаторе сравнения 1%Pt/Al₂O₃ за 65 минут.



Зависимость объема поглощенного водорода гидрирования п-хлорнитробензола (а) и степени превращения (б) от времени на 1%Pt/Gd₂O₃ (1) и 1%Pt/Al₂O₃ (2) катализаторах

При гидрировании п-хлорнитробензола на обоих катализаторах наблюдалось недопоглощение водорода. Так теоретический объем водорода, рассчитанный по уравнению реакции, составляет 85,3 мл. При использовании 1%Pt/Gd₂O₃ катализатора поглощается 80 мл водорода, что составляет 94,1%, а на 1%Pt/Al₂O₃ катализаторе поглощается 75 мл водорода, что соответствует 88,2%. Наиболее наглядно это видно из графика зависимости степени превращения от времени (рис.1б). Полученные данные согласуются с результатами гидрирования орто-замещенных нитробензолов на катализаторах авторов [3]. Для реакции гидрирования п-хлорнитробензола классическим методом подстановки был рассчитан порядок по гидрируемому веществу: реакция протекает по уравнению первого порядка по п-хлорнитробензолу.

Список литературы

1. Бутов Г.М., Зорина Г.И., Курунина Г.М. Жидкофазное гидрирование бензальдегида на 1% платиновых катализаторах, нанесенных на оксиды редкоземельных элементов // Ж. Хим. пром. сегодня. – № 2, 2009. С.3-6.
2. Ушакова А.Ю., Калинова К.А., Курунина Г.М., Зорина Г.И., Бутов Г.М. Выбор оптимальных условий реакции гидрирования п-хлорнитробензола // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. № 1, 2012. С. 185.
3. Абдулаев М.Г., Насибуллин А.А., Клюев М.В. Гидрирование орто-замещенных нитробензолов на палладийсодержащем анионите АВ-17-8 // Ж. Органической химии. – Т. 33. – Вып.11, 1997. С. 1759-1760.

РЕАКЦИИ 1,3-ДЕГИДРОАДАМАНТАНА С ХЛОРСОДЕРЖАЩИМИ АРЕНАМИ

Лагутин П.А., Бутов Г.М., Дьяконов С.В.

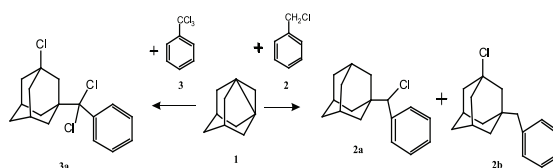
Волжский политехнический институт, филиал ВолгГТУ,
Волжский, e-mail: pav.lagutin@yandex.ru

Галогенсодержащие производные адамантана (ГПА) представляют интерес как ценные полупродукты для получения различных биологически активных производных адамантана, мономеров для синтеза полимерных материалов. Использование 1,3-дегидроадамантана 1 (ДГА) в качестве адамантилирующего агента позволяет исключить некоторые недостатки существующих методов синтеза таких соединений, а также значительно расширить их ассортимент. Кроме того открываются возможности получения труднодоступных ГПА в одну

стадию, а также осуществить реакции, нетипичные для некоторых классов соединений [1-5].

Ранее, в реакциях ДГА с галогенкарбоновыми кислотами Hal-CH₂-COOH, установлена зависимость селективности реакций от природы галогена [4]. Так, селективность реакции ДГА по связи C-Hal увеличивалась в ряду J > Br > Cl > F >. В этой связи, интересным было установить, сохраняются ли эти закономерности в реакциях с другими классами галогенсодержащих соединений, например с хлораренами: бензилхлоридом и фенилхлороформом.

Реакцию 1,3-ДГА с хлористым бензилом проводили в атмосфере сухого, очищенного от кислорода азота, в отсутствие растворителя, при температуре 110 °С, в течение 2 часов, при 2-х кратном мольном избытке хлористого бензила. Реакция 1,3-ДГА с бензилхлоридом привела к получению смеси продуктов присоединения по связям C- H и C-Cl в соотношении 2a : 2b – 8 : 1 с суммарным выходом 75%.



Кроме того, в продуктах реакции обнаружен 1,1'-диадамантил (~ 2%), 1-хлорадамантан (~ 5%), а также (3-хлорадамант-1-ил)фенилхлорметан (~ 8%) и бензиладамантан (~ 4%). Таким образом, и в случае бензилхлорида проходят конкурентные реакции ДГА как по связи C-H так и по связи C-Cl. При этом преобладают превращения по связи C-Н. Образование широкого спектра продуктов реакции говорит о вероятном радикальном механизме реакций с участием 1,3-бирадикала адамантана, образующегося при термоллизе пропеллановой связи ДГА.

Реакцию 1,3-ДГА с фенилхлороформом проводили в среде тетрагидрофурана, в атмосфере сухого, очищенного от кислорода азота, при температуре 70 °С, в течение 2 часов, при 3-х кратном мольном избытке фенилхлороформа. Взаимодействие 1,3-ДГА с фенилхлороформом 3, протекало только по связи C-Cl с образованием 1,3-дизамещенного адаманта-