

Федеральное государственное бюджетное учреждение
высшего профессионального образования
«Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого»

Факультет естественных наук

Кафедра химии

Выпускная квалификационная работа:

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ АЦИЛИРОВАНИЯ 2,4-ДИНИТРОАНИЛИНА
4-НИТРОБЕНЗОИЛХЛОРИДОМ В ПРИСУТСТВИИ
ХЛОРИДА ЖЕЛЕЗА (III)**

Выполнила: студентка 5 курса группы ХБ
Катанова Екатерина Юрьевна

Научный руководитель:
д.х.н., профессор Атрощенко Юрий Михайлович

Тула – 2014

*Работа выполнена на факультете естественных наук
ФГБУ ВПО «Тульский государственный педагогический университет
им. Л. Н. Толстого»*

Научный руководитель –

Атрощенко Юрий Михайлович, доктор химических наук, профессор

_____ *Атрощенко Ю.М.*

Работа допущена к защите:

Заведующий кафедрой химии

_____ *Атрощенко Ю. М.*

Рецензент –

*Вулах Е.Л., генеральный директор ООО «Фенил»,
доктор химических наук, профессор*

_____ *Вулах Е.Л.*

*Защита состоится « » _____ 2014 г в учебном корпусе №2 Тульского
государственного педагогического университета им. Л. Н. Толстого ауд. ____ в ____ ч.*

Декан факультета естественных наук:

« » _____ 2014 г

_____ *Шахкельдян И. В.*

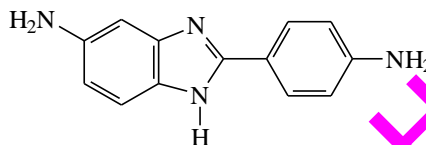
СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	6
1.1. Анилиды.....	6
1.2. Способы синтеза 2',4,4'-тринитробензанилида.....	8
1.2.1. Получение 4-нитробензанилида – полупродукта синтеза 2',4,4'-тринитробензанилида.....	9
1.2.2. Синтез 2',4,4'-тринитробензанилида нитрованием 4-нитробензанилида.....	10
1.2.3. Синтез 2',4,4'-тринитробензанилида из 2,4-динитроанилина....	14
1.2.3.1. Ацилирование 2,4-динитроанилина 4-нитробензойной кислотой.....	14
1.2.3.2. Ацилирование 2,4-динитроанилина 4-нитробензоилхлоридом....	15
1.3. Примеси в исходном сырье.....	23
1.3.1. Примеси в 2,4-динитроанилине.....	23
1.3.2. Примеси в 4-нитробензоилхлориде.....	24
1.3.3. Побочные реакции 4-нитробензоилхлорида в процессе ацилирования 2,4-динитроанилина.....	25
Глава 2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	27
2.1. Влияние 4-нитробензойной кислоты и ее ангидрида на кинетику ацилирования 2,4-динитроанилина 4-нитробензоилхлоридом в присутствии хлорида железа (III).....	28
2.2. Кинетика ацилирования 4-нитробензойной кислоты 4-нитробензоилхлоридом.....	32
2.2.1. Некаталитическая реакция.....	32
2.2.2. Каталитическая реакция.....	33
2.3. Синтез 2',4,4'-тринитробензанилида с рециклом хлорбензольного маточника.....	47
Глава 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	50
3.1. Реактивы и растворители.....	50
3.2. Методики синтеза исходных соединений.....	50
3.3. Методики проведения исследований.....	51
3.4. Методики аналитического контроля.....	54
3.5. Физико-химические методы исследований.....	57
ВЫВОДЫ.....	58
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	59
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	60
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	70

ВВЕДЕНИЕ

Полимерные арамидные волокна, содержащие гетероциклические, в частности бензимидазольные фрагменты, отличаются высокими прочностью, термостойкостью и огнестойкостью [1–16].

Выдающиеся характеристики волокон, полученных с использованием в синтезе в качестве мономера 5(6)-амино-2-(4-аминофенил)бензимидазола (ДАФБИ),



обусловили их применение в производстве композиционных материалов для ракетной техники, авиации, атомной промышленности, оптоволоконных кабелей, средств индивидуальной бронезащиты [17–20]. Кроме того, ДАФБИ нашел применение также при получении полиимидных полимеров и материалов на их основе [21, 22].

В настоящее время ДАФБИ производится в промышленном масштабе в Российской Федерации и Китае, интерес к этому мономеру проявляют фирмы США, ФРГ, Швеции.

Процесс синтеза ДАФБИ включает промежуточные стадии получения 2',4,4'-тринитробензанилида (ТНБА) ацилированием 2,4-динитроанилина (ДНА) 4-нитробензоилхлоридом (4-НБХ) с применением хлорида железа (III) в качестве катализатора, восстановление ТНБА в 2',4,4'-триаминобензанилид (ТАБА) и циклодегидратацию последнего в ДАФБИ. Однако, эта схема, используемая в производстве ДАФБИ в промышленном масштабе, характеризуется многоотходностью. Поэтому актуальны поиски путей ее усовершенствования. Решением этой проблемы может, в частности, являться применение рецикла реакционного маточника на стадии синтеза ТНБА. Однако, возможность рецикла неочевидна, поскольку в маточнике ацилирования ДНА 4-нитробензоилхлоридом присутствуют примеси 4-нитробензойной кислоты и ее ангидрида, способные

образовывать комплексы с катализатором процесса. Их накопление при осуществлении рециклов может привести к снижению выхода продукта.

Эта проблема обуславливает **цель** данной работы, заключающуюся в исследовании влияния 4-нитробензойной кислоты и ее ангидрида на кинетику ацилирования 2,4-динитроанилина 4-нитробензоилхлоридом в присутствии хлорида железа (III).

В процессе работы предстояло решить следующие **задачи**:

исследование влияния добавок 4-нитробензойной кислоты и ее ангидрида на ацилирование 2,4-динитроанилина 4-нитробензоилхлоридом в присутствии хлорида железа (III) в качестве катализатора;

изучение кинетики реакции ацилирования 4-нитробензойной кислоты 4-нитробензоилхлоридом;

экспериментальная проверка синтеза 2',4,4'-тринитробензанилида с рециклом хлорбензольного маточника в условиях минимизации содержания в нем 4-нитробензойной кислоты.

ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

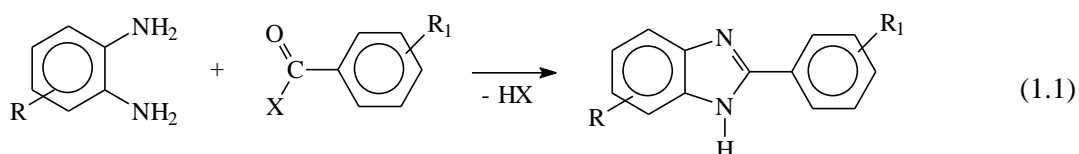
1.1. Анилиды

Анилиды карбоновых кислот широко используются в органическом синтезе в качестве полупродуктов в производстве красителей [23–28] и вспомогательных агентов в текстильной промышленности [29, 30].

В связи с развитием современной техники и созданием полимеров со специальными свойствами значительно расширились области применения анилидов как промежуточных продуктов синтеза мономеров для термостойких полимеров: полиамидов, полиимидов, полиамидоимидов, полибензимидазолов и др. [31, 32]. Волокна из ароматических полиамидов применяются для производства шин, высокопрочных приводных ремней, электроизоляционных материалов, тканей для горячей фильтрации газов и защитной одежды, для высокотемпературной электроизоляции в проводах и кабелях, волокнистой теплоизоляции [33–39].

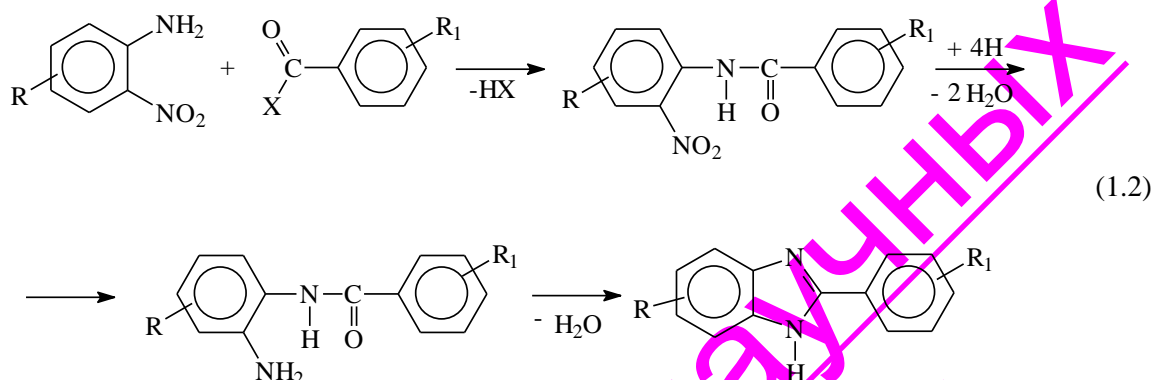
Одной из основных областей применения анилидов является получение на их основе производных бензимидазолов – мономеров для синтеза огне-, хемо- и термостойких полимеров, используемых в различных областях техники. На основе полибензимидазолов получены термостойкие волокна, сочетающие повышенную огнестойкость и влагопоглощение, что определило возможность использования этих волокон в качестве основы для производства защитных тканей [28, 40, 41].

Бензимидазолы получают, преимущественно, из орто-фенилендиаминов или орто-нитроанилинов и карбоновых кислот, а также их производных [9, 42–57]. В случае использования *o*-фенилендиаминов бензимидазольный цикл образуется в одну стадию (схема 1.1).



где X=OH, Cl, NH₂, OAlc.

При синтезе через орто-нитроанилины сначала получают орто-нитробензанилид, который далее восстанавливают, и образовавшийся орто-аминобензанилид подвергают циклодегидратации (схема 1.2).



В качестве производных карбоновых кислот могут быть использованы амиды, сложные эфиры, ангидриды, хлорангидриды.

Предложены также методы синтеза бензимидазолов путем конденсации *o*-фенилендиаминов с альдегидами, нитрилами, аминоэфирами и анилидами [45]. Эти реакции протекают в мягких условиях, однако их применение ограничено малой доступностью исходных реагентов.

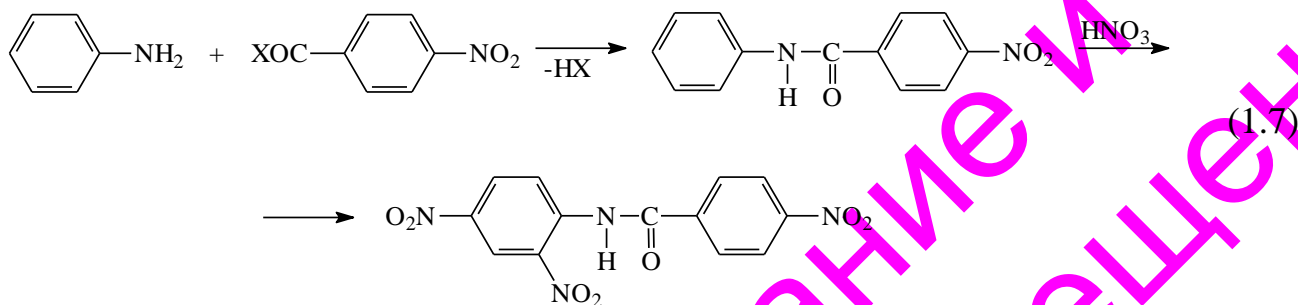
Применение *o*-фенилендиаминов в качестве сырья для синтеза 5(6)-амино-2-(4-аминофенил)бензимидазола позволяет осуществить синтез в одну стадию. Однако, проблемы, связанные с труднодоступным сырьем, низкими выходами ДАФБИ, большим количеством отходов, явились причинами, по которым эта схема не была использована для создания промышленного производства ДАФБИ.

Как было отмечено выше, при синтезе через орто-нитроанилины сначала получают орто-нитробензанилид, который далее восстанавливают, и образовавшийся орто-аминобензанилид подвергают циклодегидратации (схема 1.2). Таким образом, рассматриваемая схема синтеза ДАФБИ включает три этапа: 1) синтез 2',4,4'-тринитробензанилида; 2) синтез 2',4,4'-триаминобензанилида восстановлением ТНБА; 3) циклодегидратацию ТАБА в ДАФБИ. Эта схема сейчас применяется в промышленном масштабе.

1.2. Способы синтеза 2',4,4'-тринитробензанилида

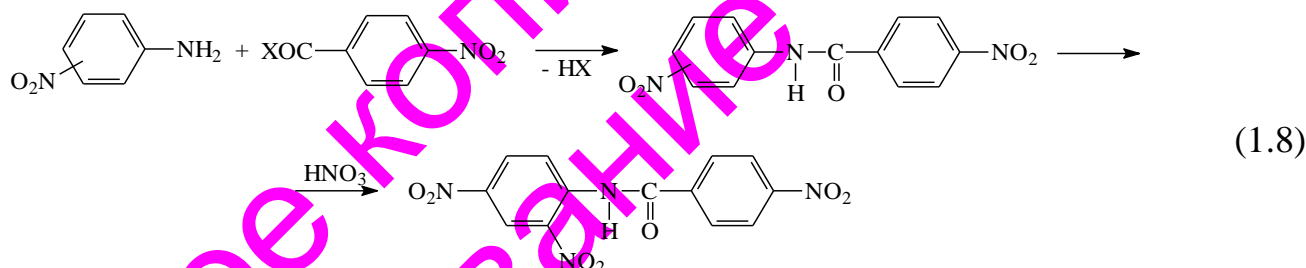
Возможны три пути синтеза ТНБА:

1) из анилина ацилированием 4-нитробензойной кислотой или 4-нитробензоилхлоридом с последующим нитрованием образующегося 4-нитробензанилида (анилиновая схема) (схема 1.7).



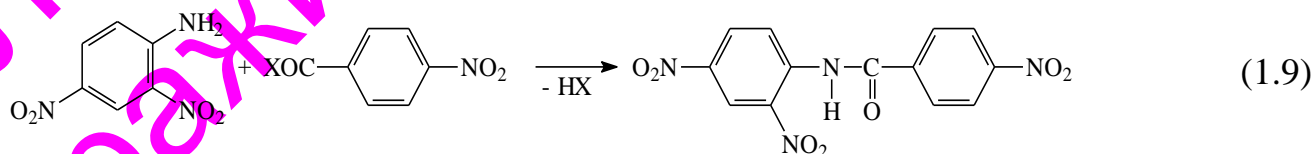
где X = OH или Cl.

2) из орто-нитроанилина (можно использовать пара-нитроанилин) ацилированием 4-нитробензойной кислотой или 4-нитробензоилхлоридом с последующим нитрованием 2',4'- или 4,4'-динитробензанилида (схема 1.8)



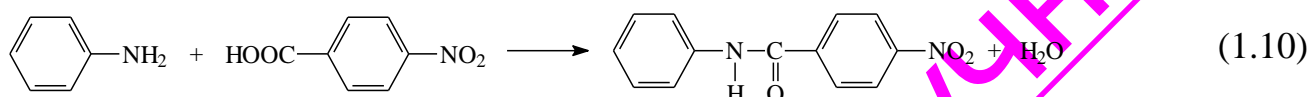
где X = -OH или -Cl.

3) из 2,4-динитроанилина ацилированием 4-нитробензойной кислотой или 4-нитробензоилхлоридом (схема 1.9)



1.2.1. Получение 4-нитробензанилида – полупродукта синтеза 2',4,4'-тринитробензанилида

В первой публикации о синтезе ДАФБИ, относящейся еще к 1892 году [58], а также в работе [59] в качестве исходного сырья использовали доступный анилин, который ацилировали 4-нитробензойной кислотой, получая 4-нитробензанилид (схема 1.10):



Ацилирование проводили сплавлением анилина и 4-нитробензойной кислоты при температурах 220–230°C с одновременной отгонкой воды, выделяющейся в ходе реакции. Выход 4-нитробензанилида 99%, Тпл. 215°C.

Авторы работы [60] сплавливали анилин и 4-нитробензойную кислоту при мольном соотношении 1,5:1 и температуре 230°C. Выход 4-нитробензанилида составлял 88%. Осуществление реакции в среде таких растворителей, как декалин, N-метилпирролидон при температуре 200°C приводит к снижению выхода до 30–40%. В нитробензоле при той же температуре выход составил 70–75%, а в присутствии P₂O₅ выход увеличивается до 82%. Данные о качестве получаемого 4-нитробензанилида не приводятся.

В работе [61] описан синтез 4-нитробензанилида взаимодействием анилина и 4-нитробензойной кислоты в хлорбензоле при мольном соотношении анилин : 4-НБК = (1,1÷1,2) : 1 и температуре 130–140°C в присутствии треххлористого фосфора. Выход 4-нитробензанилида при выдержке в течение 3,5 ч достигал 94%, Тпл. = 209,5–210°C.

Использование реакционноспособного 4-нитробензоилхлорида в качестве ацилирующего агента позволяет осуществить синтез в мягких условиях [59].

1.2.2. Синтез 2',4,4'-тринитробензанилида нитрованием 4-нитробензанилида

Нитрование 4-нитробензанилида до 2',4,4'-тринитробензанилида может быть осуществлено двумя методами – в среде моногидрата (100%-ной серной кислоте) или концентрированной 93–95%-ной серной кислоте близким к стехиометрическому количеством концентрированной азотной кислоты (плотность 1,52 г/см³) или в избытке концентрированной азотной кислоты как реагенте и растворителе (табл. 1.1).

В работах, где осуществляли нитрование в среде моногидрата [59] получили ТНБА с выходом 90–99% и температурой плавления 195°C, отвечающей чистым образцам. Однако исследований по определению возможных примесей, в частности изомеров ТНБА, в этих работах [58, 59] не проводили.

Нитрование 4-нитробензанилида в избытке азотной кислоты как растворителе по данным работы [62] приводит к образованию примеси изомерного 2',4,6'-тринитробензанилида и дает ТНБА с растянутой температурой плавления 190–196°C.

При получении ТНБА нитрованием 4-нитробензанилида в среде концентрированной серной кислоты концентрированной азотной кислотой, взятой с небольшим избытком от стехиометрического [56], получали с выходом 85% ТНБА, имевший низкую и растянутую температуру плавления 182–193°C. ТНБА содержал следы примесей (ТСХ) и до 2% серной кислоты, которую не удастся удалить последовательными промывками: многократно водой, 2–5%-ным водным раствором аммиака, 80%-ным водным ДМФА и водой. При каталитическом гидрировании такого ТНБА с целью получения ТАБА наблюдалось интенсивное осмоление. Аналогичные закономерности наблюдались и при получении ТНБА нитрованием 4-нитробензанилида азотной кислотой в ее избытке как растворителе [56]. Выходы ТНБА составляли 91–93%, Тпл. 185–194°C.

Очистка такого ТНБА может быть проведена перекристаллизацией из 70–80%-ного водного ДМФА [56]. Выходы ТНБА с температурой плавления

Таблица 1.1. Синтез 2',4,4'-тринитробензанилида нитрованием 4-нитробензанилида (4-НБАН)

Ссылка, год	Растворитель	Нитрующий агент	Концентрация ТНБА в конце нитрования, % масс.	Мольное соотношение HNO_3 : 4-НБАН	Т, °С	Способ выделения ТНБА	Выход ТНБА, * % от теор.	Тпл. ТНБА, °С	Наличие примесей	Кристаллизация			
										Растворитель	Выход на 4-НБАН ТНБА	Тпл. ТНБА, °С	Наличие примесей
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
[58] 1892	Моногидрат H_2SO_4	Смесь дымящей HNO_3 и моногидрата 1:2 по весу	17,1	2,88 : 1,00	5–10	Выливание на лед	Хороший**	Не приведена	Не приведено				
[59] 1975	H_2SO_4 66°Ве (моногидрат)	Смесь азотной и серной кислот (66°Ве) в соотношении ~ 2 : 1 по весу	13,6	2,06 : 1,00	10° 1 ч и 25° 2 ч	Выливание в воду со льдом	90	195	Не приведено				

*) В продукте нитрования (ТНБА) могут присутствовать изомеры ТНБА и изомерные динитробензанилиды.

***) Так в первоисточнике.

Продолжение таблицы 1.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
[59] 1975	Моногидрат H_2SO_4	Смесь азотной кислоты и моногидрата в соотношении 2 : 1 по весу	23,4	2,00 : : 1,00	15–25 4 часа	Выливание в воду со льдом	99	196	Не приведено				
[63] 1977	93%-ная H_2SO_4	Смесь 98%-ной HNO_3 и 93%-ной H_2SO_4 . Концентрация HNO_3 81,3%.	~25	2,60 : : 1,00	36	Выливание в охлажденную воду	95	Не приведена	Не приведено				
[61] 1982	Концентрированная H_2SO_4	Смесь азотной и серной кислот в весовом соотношении 1 : 2 или меланж			5–10	Выливание в ледяную воду	84–90	185– –188	Не приведено	ДМФА		194– –195	

Продолжение таблицы 1.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
[56] 1983	HNO_3 $d = 1,5 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$ (98,8%)	HNO_3 $d = 1,5 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$ (98,8%)	8,5	58 : 1	(-15)÷ ÷(-10)	Выливание в ледяную воду	97	185– –194	Две примеси (ТСХ). Примеси изомерных динитробензанилидов не обнаружены.	70– –80%– ный водный Д ДФА	<u>91–93</u> 88–90	195– –197	Следы
[56] 1983	93–95%– ная H_2SO_4	HNO_3 $d = 1,5 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$ (98,8%)	15,7	2,10 : :1,00	10–15	Выливание в 73–75%–ную H_2SO_4	85	182– –193***	Следы примесей	70– –80%– ный водный ДФА	<u>~85***</u> 77–79	195– –197	
[62] 1984	Концентрированная HNO_3	Концентрированная HNO_3	33,3	12 : 1	25–30	Выливание в замороженную воду	96	190– –196	Одна примесь (ТСХ) – – 2',4,6'– –ТНБА				

***) Продукт нитрования содержит 1-2% серной кислоты, которая не удаляется промывками водой, 2-5%-ным водным раствором аммиака и 80%-ным водным ДМФА. После перекристаллизации из 70-80%-ного водного ДМФА примесь серной кислоты в ТНБА отсутствует.

195°C составляли 88–90% от исходного 4-нитробензанилида при нитровании в среде азотной кислоты и 77–79% при нитровании в среде концентрированной серной кислоты.

1.2.3. Синтез 2',4,4'-тринитробензанилида из 2,4-динитроанилина

1.2.3.1. Ацилирование 2,4-динитроанилина 4-нитробензойной кислотой

2,4-Динитроанилин является очень слабым основанием, $pK_a = -4,53$ [64] и поэтому в реакцию ацилирования карбоновыми кислотами в обычных условиях не вступает. Известен единственный пример ацилирования ДНА 4-нитробензойной кислотой в среде хлорбензола в присутствии активатора – полихлорциклофосфазена и катализатора – N-оксипиридина или β -, γ -пиколина. При температуре 130–133°C процесс заканчивается в течение 1 ч, выход 2',4',4-тринитробензанилида составляет 93–99% [65].

На 1,1 г ДНА используется до 0,7 г гексахлорциклофосфазена. Таким образом, полихлорциклофосфазен является фактически сореагентом. Процесс в целом сопровождается образованием очень большого количества побочного хлорида водорода, возникает проблема утилизации фосфорсодержащих отходов производства. Пятихлористый фосфор крайне гигроскопичен, токсичен, коррозионноактивен. Поскольку PCl_5 является кристаллическим продуктом работа с ним обуславливает ряд проблем аппаратному оформлению процесса. В синтезе используются дорогие труднодоступные катализаторы. По видимому реакция ацилирования протекает через стадию образования 4-нитробензоилхлорида *in situ* из 4-нитробензойной кислоты и полихлорциклофосфазена.

Ввиду изложенных проблем синтез ТНБА с применением полихлорциклофосфазена не нашел практического применения.

1.2.3.2. Ацилирование 2,4-динитроанилина 4-нитробензоилхлоридом

Предложено проводить синтез полинитроанилидов из ДНА и хлорангидридов моно- и дикарбоновых кислот путем сплавления реагентов при температуре 160–200°C [55, 66–68]. Б.А. Порай-Кошиц и Ч. Франковский [66] сплавливали 2,4-динитроанилин и 4-нитробензоилхлорид на масляной бане при температуре 180–200°C в течение 15 мин. Продукт перекристаллизовывали из пиридина. ТНБА выделен в виде бледно-желтых игл с Тпл. 195°C и выходом 81,4% масс.

Нетехнологичность из-за спекания продукта в твердую массу при высокой температуре и, как следствие, затруднение его выгрузки, образование значительного количества продуктов осмоления и взрывоопасность метода стимулировали исследования по синтезу анилидов в среде органических растворителей.

В работе [69] показана возможность синтеза 2',4',4'-тринитробензанилида ацилированием ДНА 4-нитробензоилхлоридом в среде N-метилпирролидона, ДМФА, ДМАА, N,N-диметиланилина, пиридина и нитробензола (табл. 1.2). Значения выходов ТНБА в приведенных условиях колебались от 12,1 до 86%. Температуры плавления полученного ТНБА – от 188 до 192,5 – были существенно ниже литературных значений (194–195°C [70]).

В работе [71] исследованы основные закономерности ацилирования ДНА 4-нитробензоилхлоридом в хлорбензоле, *o*-дихлорбензоле, нитробензоле и смесях хлорбензол-нитробензол, а также алкилароматических углеводородах – толуоле, этилбензоле и ксилолах, с целью разработки основ технологии получения ТНБА, обеспечивающей более высокие выходы и повышение качества ТНБА за счет выделения его кристаллизацией из реакционного раствора.

Температура и соотношение реагентов оказывают определяющее влияние на скорость реакции, а также выход ТНБА во всех исследованных растворителях (табл. 1.3). При ацилировании ДНА 4-нитробензоилхлоридом в нитробензоле при температурах 100 и 135°C скорость процесса невелика. Повышение температуры

Таблица 1.2. Синтез 2',4',4'-тринитробензанилида в растворителях [69]
Мольное соотношение 4-НБХ : ДНА = 1,2 : 1,0

Условия опыта				Выход на ДНА, % от теор.	T _{пл} ТНБА, °С
Растворитель	Концентрация ТНБА в растворе в конце опыта, % масс.	T, °С	Время, час		
1	2	3	4	3	4
N-метил-пирролидон	~19,8	80	2	55,8	191,6
		100	2	66,7	191,7
		120	2	68,4	192,0
		150	2	65,0	191,6
	~27,0	120	2	73,5	192,0
	~42,5	120	2	74,8	191,5
		120	1	65,0	190,0
		120	3	74,4	191,0
120		4	73,5	191,5	
N-метил-пирролидон, безводный	42,5	120	2	86,0	192,0
Диметил-формаид	50,0	120	2	47,5	188,0
Диметил-ацетаид	45,7	120	2	45,2	190,0
Пиридин	48,1	115	2	80,5	193,0
N,N-ди-метиланилин	36,8	120	2	12,1	193,0
Нитробензол	37,3	120	2	77,2	192,0
		180	2	80,2	192,5

Таблица 1.3. Ацилирование ДНА 4-нитробензоилхлоридом с выделением ТНБА кристаллизацией из реакционного раствора [71]

Растворитель	Мольное соотношение ДНА : 4-НБХ : FeCl ₃	Температура, °С	Время, мин	Степень превращения ДНА, %	Выход ТНБА от теор	Тпл., °С
Нитробензол	1 : 1,00 : 0,00	165	15	---	83–84	≥194
	1 : 1,05 : 0,00	155–160	240	---	89–90	
	---“---	165	15	99,0	89–90	
	---“---	180	120	99,5	83	
	---“---	200	120	99,5	83	
о-Дихлорбензол	1 : 1,05 : 0,00	145	60	97,3	86	194
	---“---	165	60	100,0	92–96	195–196
Хлорбензол	1 : 1,05 : 0,00	133–134	300	96,0	---	---
	---“---	155–160	240	---	90–92	≥194
	1 : 1,05 : 0,0055	120–125	150	---	99,4	194
	---“---	133–134	30	100,0	96	195,5–196,5
Нитробензол: : хлорбензол в масс. соотношении 1 : 1	1 : 1,05 : 0,0055	130	15	100,0	---	---

до 165°C приводит к резкому увеличению скорости реакции, и ацилирование практически заканчивается за 15 мин. Степень превращения реагентов при этом достигает 99,5%, а выход 90% на ДНА. Увеличение температуры до 180–200°C приводит к снижению выхода ТНБА до 83% из-за частичного осмоления реакционной массы [71].

При стехиометрическом соотношении реагентов в нитробензоле выход ТНБА составил 83% от теоретического. Применение небольшого избытка 4-НБХ 1,05 моль на 1 моль ДНА способствует увеличению выхода ТНБА до 90%.

В *o*-дихлорбензоле при 145°C и времени реакции 1 ч степень превращения ДНА составляла 97%, а выход ТНБА 86%. Повышение температуры до 165°C обеспечивало за 1 ч 100%-ную конверсию реагентов и выход ТНБА 92–96% [71].

В хлорбензоле при температуре кипения реакционной массы 133–134°C ацилирование протекает относительно медленно. Даже за 5 ч степень превращения ДНА не превышала 96%. Существенное ускорение процесса в хлорбензоле может быть достигнуто при проведении ацилирования под небольшим давлением 1,5–2 атм., что позволяет повысить температуру процесса до 155–160°C. В этом случае при времени реакции 4 ч выход ТНБА достигает 90–92% [71].

Высокие температуры и продолжительность реакции ацилирования ДНА стимулировали исследования по поиску катализаторов этого процесса.

Акцепторные хлориды металлов (MCl_n) являются катализаторами ацилирования слабоосновных аминогрупп хлорангидами карбоновых кислот. При ацилировании *N*-фенилмочевины замещенными бензоилхлоридами XC_6H_4COCl ($X = H, o-Cl, n-Cl, n-Br, m-Me, o-OMe, n-OMe, n-NO_2$) и хлорангидридом фенилуксусной кислоты выходы продуктов реакции значительно возрастают при добавлении хлористого цинка [72].

В работе [73] каталитическая активность акцепторных хлоридов металлов оценена на примере реакции ацилирования 2,4-динитроанилина 4-нитробензоилхлоридом в хлорбензоле. При температуре 120°C эффективными

катализаторами являются FeCl_3 и SbCl_5 , меньшей активностью обладают TiCl_4 и ZnCl_2 , а SnCl_4 и AlCl_3 вообще не ускоряют реакцию (рис. 1.1).

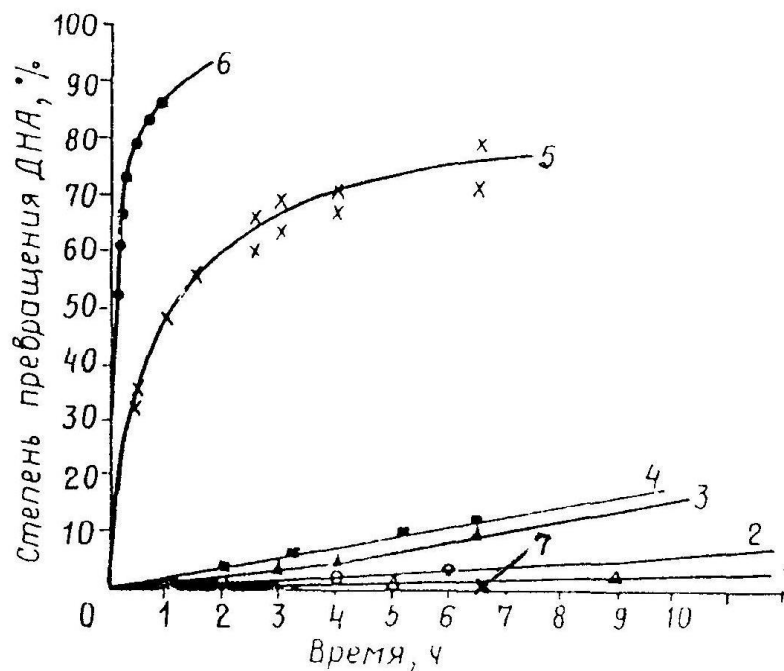


Рисунок 1.1. Зависимость степени превращения 2,4-динитроанилина от времени в растворителе – хлорбензоле при температуре 120°C , концентрации, моль/дм³: ДНА 0,0819, НБХ 0,0870, катализатора 0,004 при различных катализаторах: 1 – без катализатора; 2 – SnCl_2 ; 3 – ZnCl_2 ; 4 – TiCl_4 ; 5 – SbCl_5 ; 6 – FeCl_3 ; 7 – AlCl_3

Каталитическая активность исследованных MCl_n в реакции ацилирования 2,4-динитроанилина 4-нитробензоилхлоридом симбатна их сродству к Cl^- -иону в реакции образования хлоркомплексов в слабокоординирующих растворителях [74] (табл. 1.4).

Поэтому добавление в хлорбензольный раствор хлорида железа (III) в количестве 0,0055% от массы ДНА при $133\text{--}134^\circ\text{C}$ позволило достичь полной конверсии ДНА за 30 мин и получить ТНБА с выходом 96% [71].

Наилучшие результаты получены при проведении ацилирования в смеси растворителей нитробензол–хлорбензол в массовом соотношении 1 : 1. При 130°C выход достигает 96%. Температура плавления ТНБА 195,5–196,5°C [71].

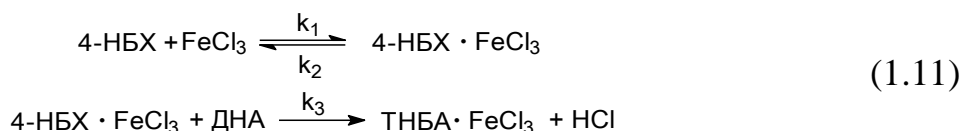
Авторы патента [53] проводили синтезы ТНБА в хлорбензоле, *n*-ксилоле, технической смеси ксилолов, толуоле и этилбензоле с добавлением в качестве катализатора хлорида железа (III) в виде 50%-ного водного раствора, кристаллогидрата или кристаллического безводного порошка в количестве

Таблица 1.4. Каталитическая активность MCl_n в реакции ацилирования 2,4-динитроанилина *n*-нитробензоилхлоридом в хлорбензоле при 120°C [74]

MCl_n	Начальная скорость реакции, $W_0 \cdot 10^5$, моль/(дм ³ ·с)
$FeCl_3$	75,0
$SbCl_5$	1,4
$ZnCl_2$	$3,5 \cdot 10^{-2}$
$SnCl_4$	$1,1 \cdot 10^{-2}$
$AlCl_3$	$1,0 \cdot 10^{-3}$
Без MCl_n	$6,0 \cdot 10^{-3}$

0,0055% от массы загружаемого ДНА с последующим совместным обезвоживанием азеотропной отгонкой воды с растворителем. Получали ТНБА с выходом 93–96% от теоретического с температурами плавления, °C: 194–195 в хлорбензоле и технической смеси ксилолов, 195–196 в *n*-ксилоле, 192–193 в толуоле и 194–196 в этилбензоле.

В работах [75, 76] исследована кинетика ацилирования 2,4-динитроанилина 4-нитробензоилхлоридом в хлорбензоле в присутствии хлорида железа (III). Установлены первые порядки по катализатору и ДНА в условиях избытка 4-НБХ. Предложена кинетическая схема реакции (1.11):



В условиях избытка 4-НБХ определены константы скорости k_1 , k_2 и k_3 и константа равновесия образования каталитического комплекса и их зависимости от температуры. Так, константа k_3 резко возрастает с увеличением температуры от $856 \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{мин}}$ при 100°C и до $4000 \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{мин}}$ при 120°C . В то же время значение константы равновесия образования комплекса с увеличением температуры почти не меняется [75].

Установлено, что причиной торможения реакции является комплексообразование хлорида железа (III) с ТНБА. С учетом этого полная кинетическая схема реакции должна включать равновесие (схема 1.12)



Определена константа равновесия диссоциации (K_J) комплекса $\text{ТНБА} \cdot \text{FeCl}_3$. Выведено уравнение для скорости реакции:

$$\frac{d[\text{ТНБА}]}{d\tau} = \frac{k_1 k_3 [\text{FeCl}_3]_0 ([4\text{-НБХ}]_0 - [\text{ТНБА}]) ([\text{ДНА}]_0 - [\text{ТНБА}])}{[k_2 + k_3 ([\text{ДНА}]_0 - [\text{ТНБА}])] \left(1 + \frac{[\text{ТНБА}]}{K_J} \right) + k_1 ([4\text{-НБХ}]_0 - [\text{ТНБА}]) [1 + \bar{k} ([\text{ДНА}]_0 - [\text{ТНБА}])] } \quad (I)$$

$$K_J = \frac{k_4}{k_5}; \quad \bar{k} = \frac{k_3}{k_4}$$

По уравнению скорости реакции с использованием стандартной программы интегрирования на ЭВМ СМ-4 рассчитана кинетическая кривая процесса, хорошо совпадающая с экспериментом (рис. 1.2).

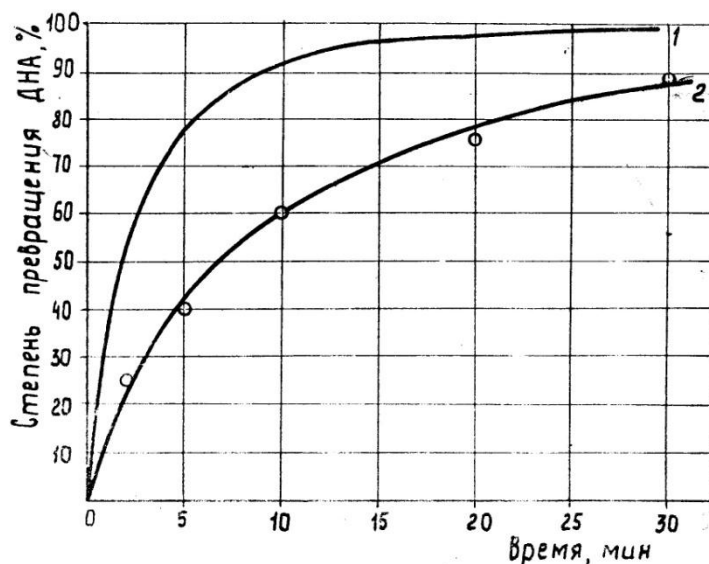


Рисунок 1.2. Сопоставление расчетных кривых с экспериментом в реакции ацилирования ДНА 4-нитробензоилхлоридом в хлорбензоле при температуре 120°C [75]

- 1 – расчетная кривая;
- 2 – расчетная кривая с учетом торможения;
- - экспериментальная степень превращения ДНА

Анализ различных схем синтеза ДАФБИ показывает, что наиболее целесообразными для промышленной реализации являются схемы из 2,4-динитроанилина и 4-нитробензоилхлорида и из анилина и 4-нитробензойной кислоты.

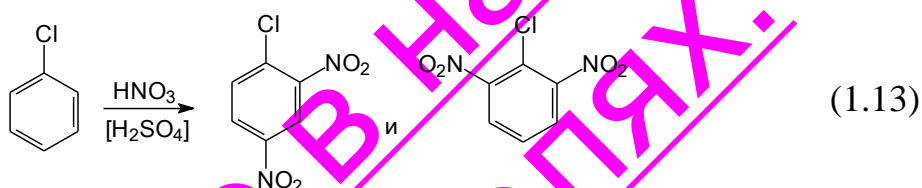
Метод синтеза ДАФБИ из анилина и 4-нитробензойной кислоты представляет интерес, поскольку основан на применении доступного сырья, являющегося продукцией относительно крупнотоннажных производств. Однако возможные осложнения из-за недостаточно высокого качества ТНБА, полученного нитрованием 4-нитробензанилида, необходимость очистки ТНБА, связанная со значительными потерями и усложнением технологии, обусловили внедрение метода из 2,4-динитроанилина и 4-нитробензоилхлорида.

1.3. Примеси в исходном сырье

1.3.1 Примеси в 2,4-динитроанилине

2,4-Динитроанилин получают в промышленности из бензола путем его хлорирования в хлорбензол (ХБ) с последующим нитрованием и аммонолизом образующегося 2,4-динитрохлорбензола (2,4-ДНХБ) [23, 24, 77–80].

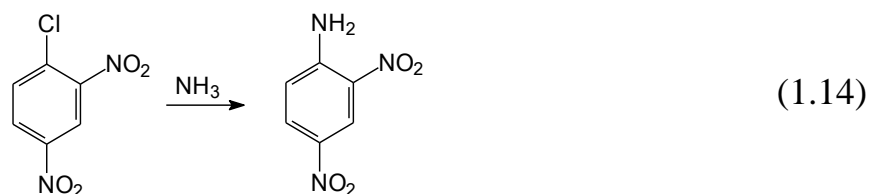
Применяются два подхода. Первый – прямое нитрование ХБ на динитрохлорбензол (схема 1.13)



При этом образуется 2,4-динитрохлорбензол марки «Б», содержащий до 4% масс. 2,6-динитрохлорбензола (2,6-ДНХБ).

Второй подход – нитрование ХБ до смеси мононитрохлорбензолов, имеющей процентный состав орто- : мета- : пара- = 35 : 1 : 64, из которой паранитрохлорбензол выделяют кристаллизацией и ректификацией. При этом, согласно [81], получают 4-нитрохлорбензол, имеющий изомерный состав для высшего сорта, %: пара- не менее 98,8; мета- не более 0,4; орто- не более 0,7. Нитрованием 4-нитрохлорбензола получают 2,4-динитрохлорбензол марки А, содержащий значительно меньшее количество – до 0,5% 2,6-ДНХБ.

Аммонолиз 2,4-ДНХБ марки А дает 2,4-динитроанилин, содержащий, согласно [82], до 0,5% 2,6-динитроанилина (2,6-ДНА) и до 0,2% 2,4-ДНХБ (схема 1.14).

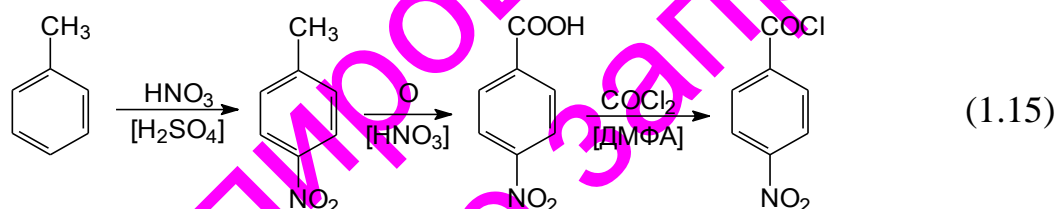


Из 2,4-ДНХБ марки «Б» получают 2,4-динитроанилин, содержащий до 1,0% 2,6-динитроанилина и до 0,2% 2,4-динитрохлорбензола [83].

Таким образом, основной примесью в 2,4-динитроанилине, которая может оказать влияние на состав полупродуктов и собственно мономера ДАФБИ, является 2,6-динитроанилин (2,6-ДНА).

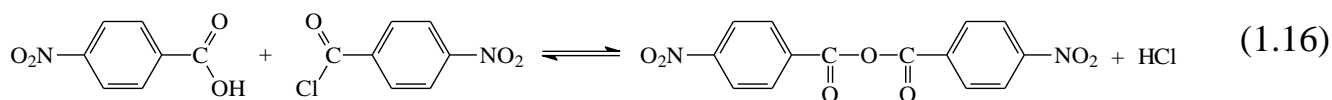
1.3.2. Примеси в 4-нитробензоилхлориде

4-Нитробензоилхлорид получают в промышленности из толуола нитрованием до мононитротолуолов, выделением 4-нитротолуола, его окислением азотной кислотой и дальнейшим хлордегидроксилированием 4-нитробензойной кислоты обработкой фосгеном в среде хлорбензола [23, 24, 77, 84] (схема 1.15).



Смесь нитротолуолов после восстановления имеет следующий состав: 57–58% орто-, 38–39% пара- и 4–5% мета-нитротолуолов. 4-Нитротолуол, выделяемый из этой смеси ректификацией в вакууме и последующей кристаллизацией из кубового остатка, содержащим, согласно [85], % масс: 4-нитротолуола – 99,5; 2-нитротолуола – до 0,1; 3-нитротолуола – до 0,3; динитротолуолов – до 0,1. При окислении нитротолуолы переходят в соответствующие нитробензойные кислоты, а при обработке фосгеном – в хлорангидриды [84].

Возможными примесями в 4-нитробензоилхлориде (4-НБХ) могут являться небольшие количества 2-нитробензоилхлорида (2-НБХ), 3-нитробензоилхлорида (3-НБХ), хлорангидридов динитробензойных кислот. Кроме того присутствуют не вступившая в реакцию, или образовавшаяся в результате гидролиза 4-НБХ 4-нитробензойная кислота (4-НБК), а также ангидрид 4-нитробензойной кислоты, образующийся в результате взаимодействия 4-нитробензойной кислоты с ее хлорангидридом [86, 87] (схема 1.16).



1.3.3. Побочные реакции 4-нитробензоилхлорида в процессе ацилирования 2,4-динитроанилина

В работе [88] исследована кинетика реакции гидролиза 4-НБХ в нитробензоле при концентрации 4-НБХ 20% масс. и концентрации воды 0,3 и 2,0% масс в температурном интервале 120–160°C. Указанные концентрации и температуры близки к практически используемым в синтезе 2',4,4'-тринитробензанилида [69, 71]. Контроль за ходом гидролиза осуществляли, определяя текущие концентрации 4-НБХ и 4-НБК в пробах реакционной массы методом потенциометрического титрования раствором гидроксида калия в метаноле.

Кинетика гидролиза 4-НБХ описывается уравнением второго порядка. Энергия активации составляет 11 ккал/моль. Константа скорости гидролиза возрастает с 0,01 до 0,05 л/моль·мин при повышении температуры от 120 до 160°C. Таким образом, в продуктах синтеза 2',4,4'-тринитробензанилида могут присутствовать значительные количества 4-нитробензойной кислоты, которая в силу низкой растворимости в хлорбензоле [84], будет присутствовать в твердом продукте ацилирования, выкристаллизовывающимся из реакционного раствора.

В работе [87] систематически исследованы закономерности реакции образования ангидрида 4-нитробензойной кислоты взаимодействием последней с 4-нитробензоилхлоридом в расплаве. Полученные данные подтверждают равновесный характер реакции образования ангидридов из карбоновых кислот и их хлорангидридов. Во всем исследованном температурном интервале 120–190°C наблюдается общий характер зависимостей степени превращения от времени. После относительно быстрого достижения определенной степени превращения, значение которой повышается с ростом температуры, реакция резко замедляется.

Удаление хлористого водорода продувкой инертным газом приводит к значительному ускорению процесса и обеспечивает достижение степени превращения 96–97% от теоретической.

Степень превращения ароматической карбоновой кислоты в ангидрид, близкая количественной, может быть достигнута при температурах выше 150°C, двух-трехкратном мольном избытке хлорангидрида и удалении выделяющегося хлористого водорода отдувкой или другими методами (применение вакуума или кипячении реакционной массы).

Поскольку эти условия – температура и удаление хлорида водорода обычно применяются в синтезе 2',4,4'-тринитробензанилида [71] можно ожидать наличия в реакционной массе стадии ацилирования значительных количеств ангидрида 4-нитробензойной кислоты.

Любое копирование и тиражирование запрещено

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Синтез 2',4,4'-тринитробензанилида (ТНБА) ведут ацилированием 2,4-динитроанилина (ДНА) 4-нитробензоилхлоридом (4-НБХ) в хлорбензоле в присутствии хлорида железа (III). 4-НБХ берется в избытке по отношению к ДНА. Процесс завершают после достижения конверсии 2,4-динитроанилина ~98%. ТНБА выделяют кристаллизацией, а маточник направляют на регенерацию. При этом содержащиеся в маточнике избыточный 4-НБХ, непрореагировавший ДНА и невыкристаллизовавшийся ТНБА теряются, а сами они и продукты их превращений загрязняют окружающую среду. Решением проблемы мог бы явиться рецикл хлорбензольного маточника на стадии ацилирования после отделения ТНБА [89].

Кроме указанных соединений в маточнике присутствуют 4-нитробензойная кислота (4-НБК) – продукт гидролиза 4-нитробензоилхлорида, а также ангидрид 4-нитробензойной кислоты (АНБК), образующийся в результате взаимодействия 4-НБК и 4-НБХ при нагревании в среде органического растворителя [87]. Типичная ВЭЖХ-хроматограмма присутствующих в хлорбензольном маточнике соединений приведена на рис. 2.1.

Ранее было установлено, что ацилирование ДНА 4-нитробензоилхлоридом, катализируемое хлоридом железа (III), ингибируется продуктом реакции – ТНБА [76]. Накопление 4-нитробензойной кислоты и ее ангидрида может также оказывать негативное влияние на процесс в результате ингибирования. Склонность карбоновых кислот и их ангидридов к образованию ЭДА-комплексов с акцепторными хлоридами металлов общеизвестна [75, 90].

Поэтому с целью организации рецикла маточника в синтезе ТНБА и получения кинетической модели для прогнозирования и управления процессом исследована кинетика реакции ацилирования ДНА в присутствии 4-НБК и АНБК, проведена ее экспериментальная проверка.

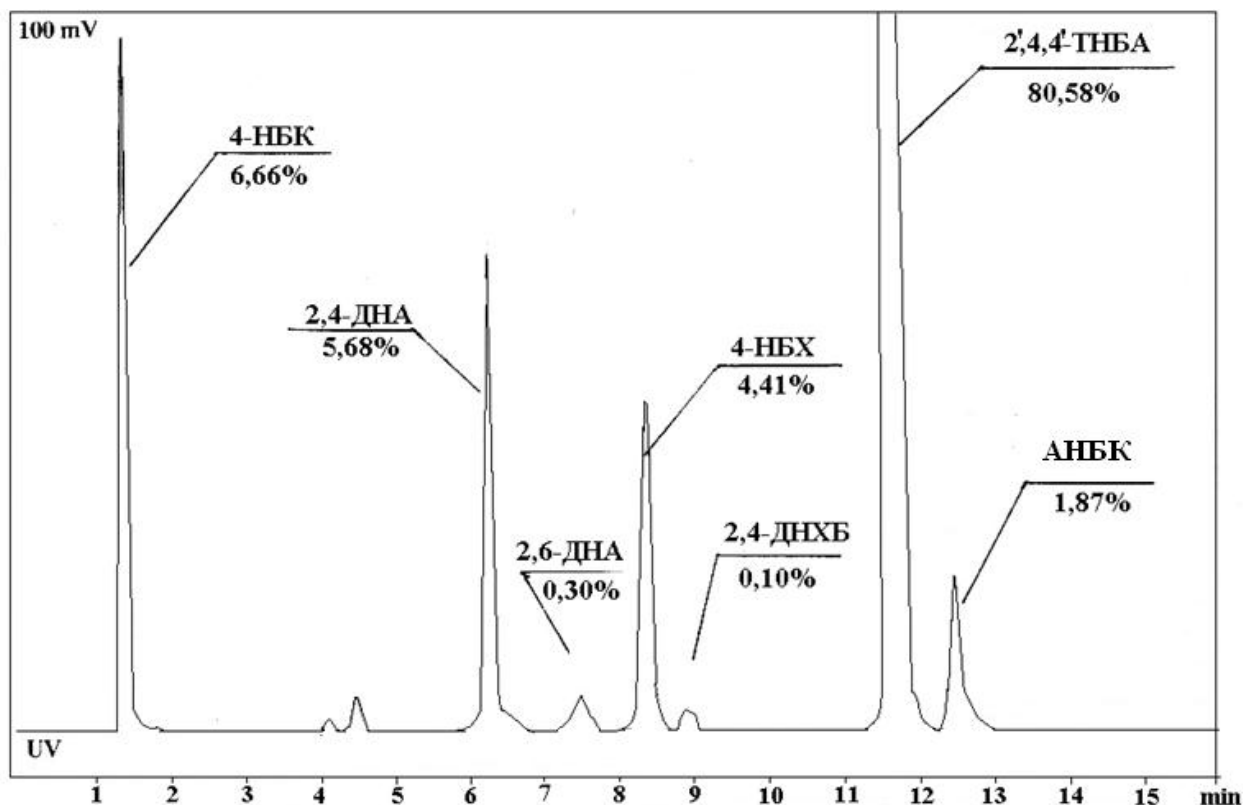


Рисунок 2.1. Типичная хроматограмма ВЭЖХ веществ, содержащихся в хлорбензольном маточнике ацилирования 2,4-динитроанилина 4-нитробензоилхлоридом

Результаты измерений растворимости 4-НБК и АНБК весовым методом приведены в табл. 2.1. АНБК в хлорбензоле растворяется хорошо, растворимость 4-НБК мала. Несмотря на это 4-НБК может присутствовать в маточнике в значительных количествах из-за проскока мелкодисперсной кислоты на стадии фильтрации хлорбензольной суспензии ТНБА и гидролиза 4-НБК.

2.1. Влияние 4-нитробензойной кислоты и ее ангидрида на кинетику ацилирования 2,4-динитроанилина 4-нитробензоилхлоридом в присутствии хлорида железа (III)

Добавки в реакционный раствор 4-нитробензойной кислоты не вызывают снижения начальной скорости ацилирования 2,4-динитроанилина 4-нитробензоилхлоридом, катализируемой хлоридом железа (III) (рис. 2.2). Однако с увеличением концентрации кислоты степень конверсии 2,4-динитроанилина

Таблица 2.1. Растворимость ангидрида 4-нитробензойной кислоты и 4-нитробензойной кислоты в хлорбензоле и его смесях с 4-нитробензоилхлоридом

Т, °С	Растворимость, % масс.					
	АНБК	4-НБК в ХБ и его смесях с 4-НБХ				
		Мольное соотношение ХБ : 4-НБХ				
		1 : 0,0	3,3 : 1	2,6 : 1	2,3 : 1	2,0 : 1
50	1,5					
80	3,3	0,28	0,36	0,36	0,36	0,36
90	13,6	0,44	0,65	0,65	0,65	0,65
100	21,2	0,64	1,00	1,00	1,00	1,00
120	44,2					

снижается. Очевидно, это связано с образованием в ходе реакции ангидрида 4-нитробензойной кислоты, который, образуя комплекс с хлоридом железа (III), ингибирует процесс. Это предположение подтверждено экспериментально.

Добавки АНБК в начальный момент ацилирования 2,4-динитроанилина 4-нитробензоилхлоридом в хлорбензоле в присутствии хлорида железа (III) вызывают снижение скорости реакции, которое симбатно концентрации вводимой добавки (рис. 2.3-А).

Константа устойчивости комплекса АНБК·FeCl₃ ($K^{АНБК}$), характеризующая эффективность ангидрида 4-нитробензойной кислоты как ингибитора, определена известным методом [90], ранее использованным для нахождения констант устойчивости комплексов ТНБА·FeCl₃ и 4-НБХ·FeCl₃ [75] (рис. 2.3-Б). Константа устойчивости комплекса АНБК·FeCl₃ практически не зависит от температуры в интервале 100–120°С, как и для комплексов ТНБА·FeCl₃ и 4-НБХ·FeCl₃ (табл. 2.2).

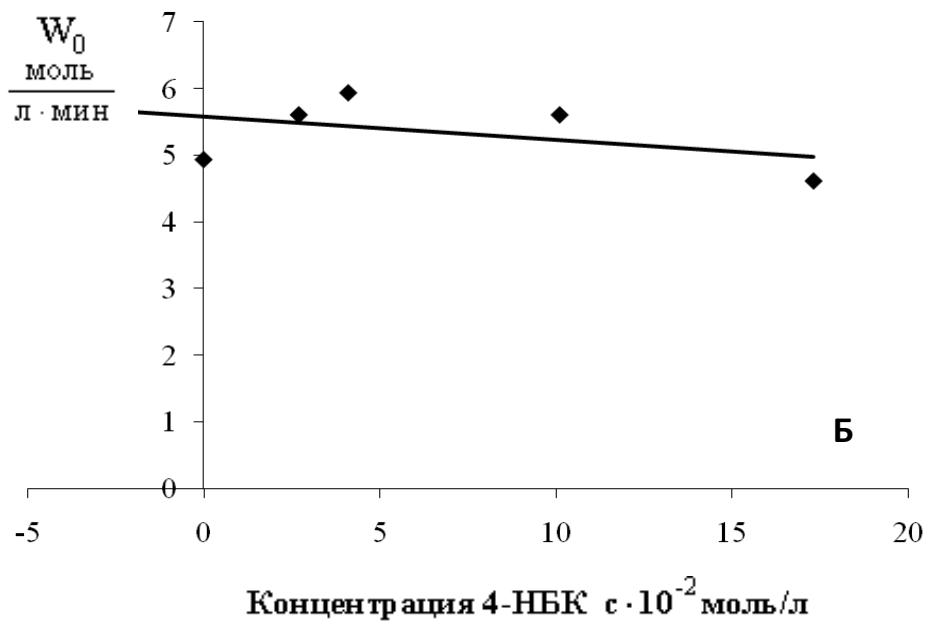
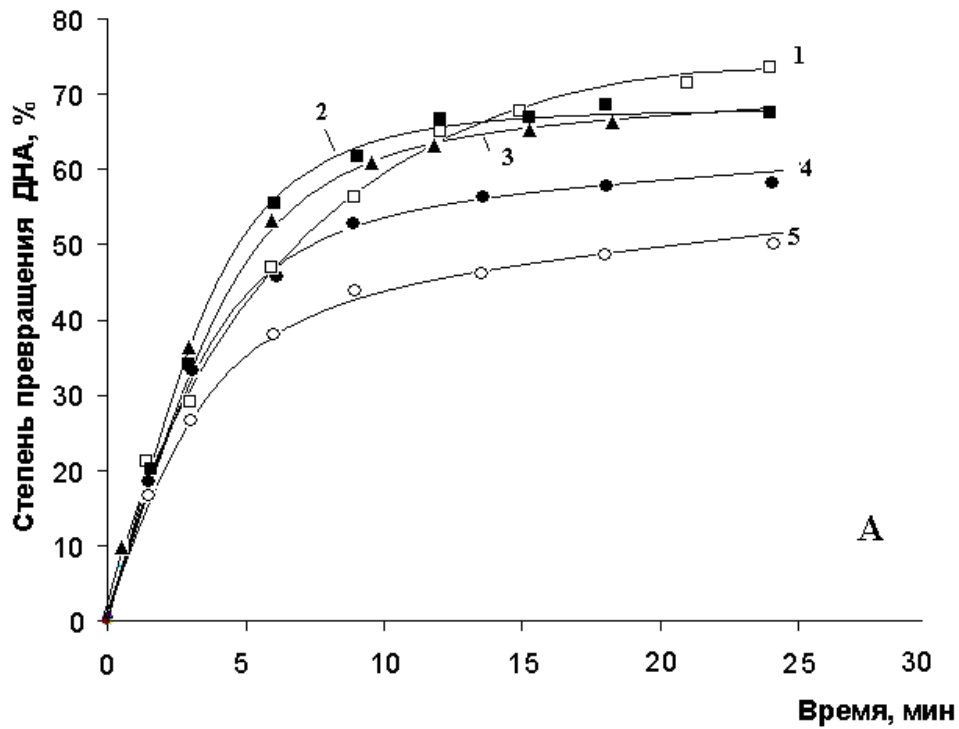


Рисунок 2.2. Влияние добавок 4-НБК на реакцию ацилирования 2,4-динитроанилина 4-нитробензоилхлоридом в хлорбензоле.

Температура 120°C.

Концентрации, моль/дм³, $c \cdot 10^{-2}$: ДНА 8,19; 4-НБК 8,61; FeCl₃ 0,045; 4-НБК: 1 – 0,00; 2 – 2,7; 3 – 4,1; 4 – 10,1; 5 – 17,3.

А) Зависимость степени превращения ДНА от концентрации 4-НБК.

Б) Зависимость начальной скорости ацилирования от концентрации 4-НБК.

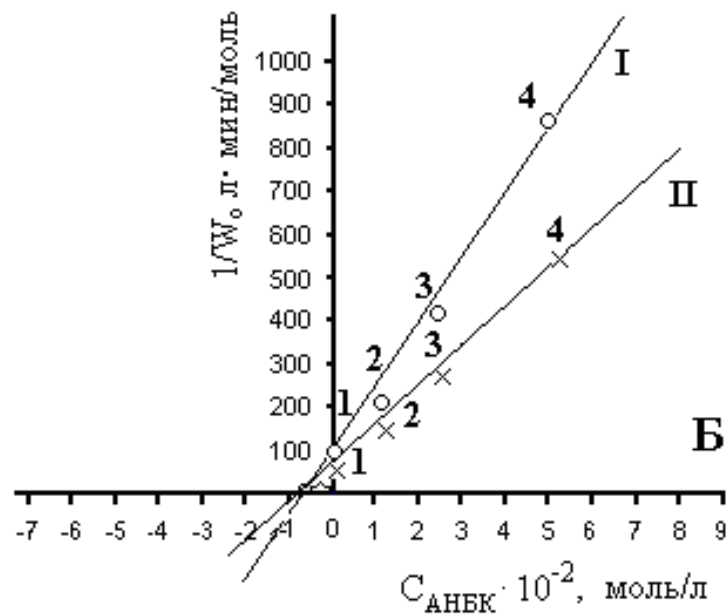
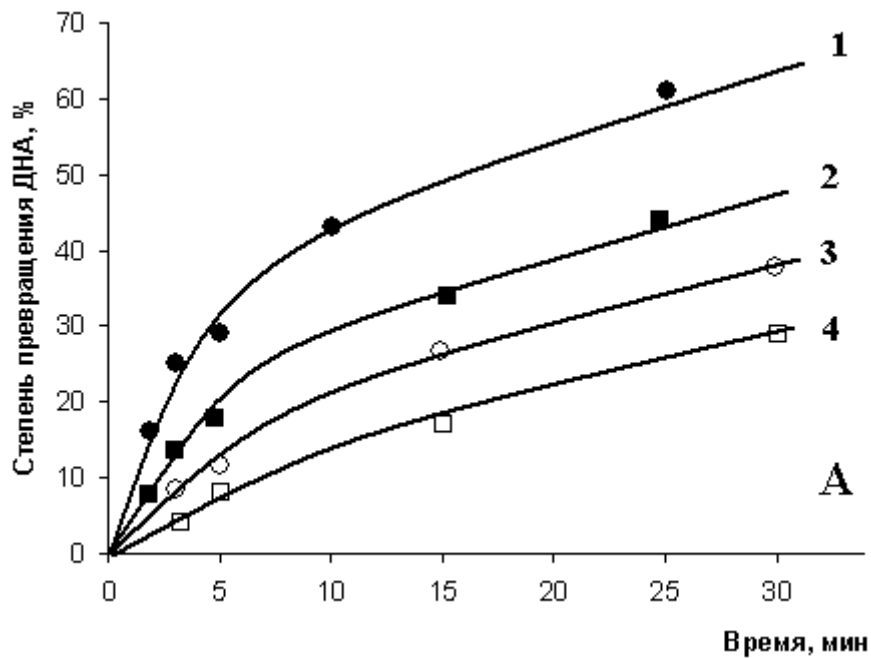


Рисунок 2.3. Влияние добавок АНБК на реакцию ацилирования 2,4-динитроанилина 4-нитробензоилхлоридом в хлорбензоле. Температура 120°C.

Концентрации, моль/дм³, $\cdot 10^{-2}$: ДНА 8,19; FeCl₃ 0,045;

АНБК: 1 – 0,00; 2 – 1,26; 3 – 2,53; 4 – 5,06. I – 4-НБХ 8,61; II – 17,22

А) Зависимость степени превращения ДНА от концентрации АНБК.

Б) Зависимость начальной скорости ацилирования от концентрации АНБК.

Таблица 2.2. Значения констант устойчивости комплексов АНБК·FeCl₃ (K^{АНБК}), 4-НБК·FeCl₃ (K^{4-НБК}) и ТНБА·FeCl₃ (K^{ТНБА})

Температура, °С	K ^{АНБК} , дм ³ /моль	K ^{4-НБК} , дм ³ /моль	K ^{ТНБА} , дм ³ /моль
100	200	4,2	28,6
110	200	3,3	31,2
120	200	2,8	26,3

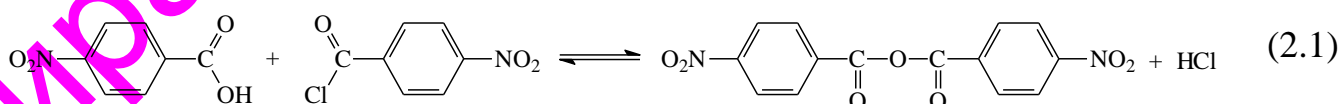
Таким образом, ангидрид 4-нитробензойной кислоты оказывает сильное ингибирующее влияние на реакцию ацилирования ДНА 4-нитробензоилхлоридом, катализируемую хлоридом железа (III). Константа устойчивости комплекса FeCl₃ с АНБК выше, чем у комплекса с 4-НБК ~ в 57 раз и ~ в 7 раз выше, чем комплекса FeCl₃ с ТНБА.

2.2. Кинетика ацилирования 4-нитробензойной кислоты 4-нитробензоилхлоридом

С целью установления количественной зависимости влияния 4-НБК и АНБК на процесс ацилирования исследована кинетика образования АНБК ацилированием 4-нитробензойной кислоты 4-нитробензоилхлоридом.

2.2.1. Некаталитическая реакция

В работе [87] было показано, что некаталитическая реакция ацилирования ароматических карбоновых кислот соответствующим хлорангидридом в избытке последнего как растворителе является равновесной (схема 2.1):



В настоящей работе исследована реакция ацилирования 4-НБК 4-нитробензоилхлоридом в хлорбензоле в интервале температур 120–130°C и степени превращения 4-НБК до 70%. Кинетические кривые и их линейзация

представлены на рис. 2.4. Аррениусовская зависимость на рис. 2.5. Константы скорости реакции представлены в табл. 2.3. Экспериментальные данные отвечают кинетике реакции второго порядка. Очевидно, вклад обратной реакции незначителен, поскольку газообразный хлорид водорода быстро удаляется из раствора и концентрация его в растворе мала.

2.2.2. Каталитическая реакция

Нами установлено, что хлорид железа (III) является эффективным катализатором реакции ацилирования 4-НБК 4-нитробензоилхлоридом (рис. 2.6). Реакция имеет первый порядок по катализатору (рис. 2.7).

Поскольку ангидрид 4-нитробензойной кислоты образует устойчивый комплекс с хлоридом железа (III), при изучении каталитического маршрута реакции 4-нитробензойной кислоты с ее хлорангидридом нужно учитывать вклад ингибирования продуктом реакции. Кинетическая кривая ацилирования 4-НБК ее хлорангидридом в присутствии хлорида железа (III), где наблюдается ингибирование продуктом реакции, представлена на рис. 2.8. Действительно, при 120°C степень превращения 50% достигается примерно за 1 час, а затем реакция резко замедляется и для увеличения степени превращения до 70% требуется около 4,7 часа.

Таким образом, общая скорость реакции образования ТНБА зависит от скорости реакции между 2,4-динитроанилином и 4-нитробензоилхлоридом, а также от конкурирующей реакции между 4-нитробензойной кислотой и 4-нитробензоилхлоридом с образованием ангидрида, дающего устойчивый комплекс с катализатором – хлоридом железа (III).

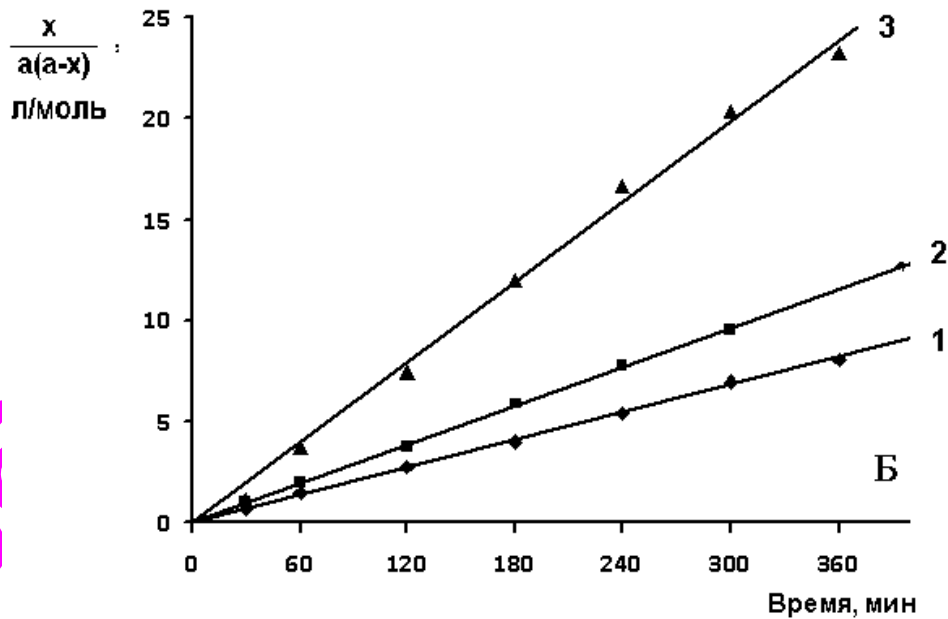
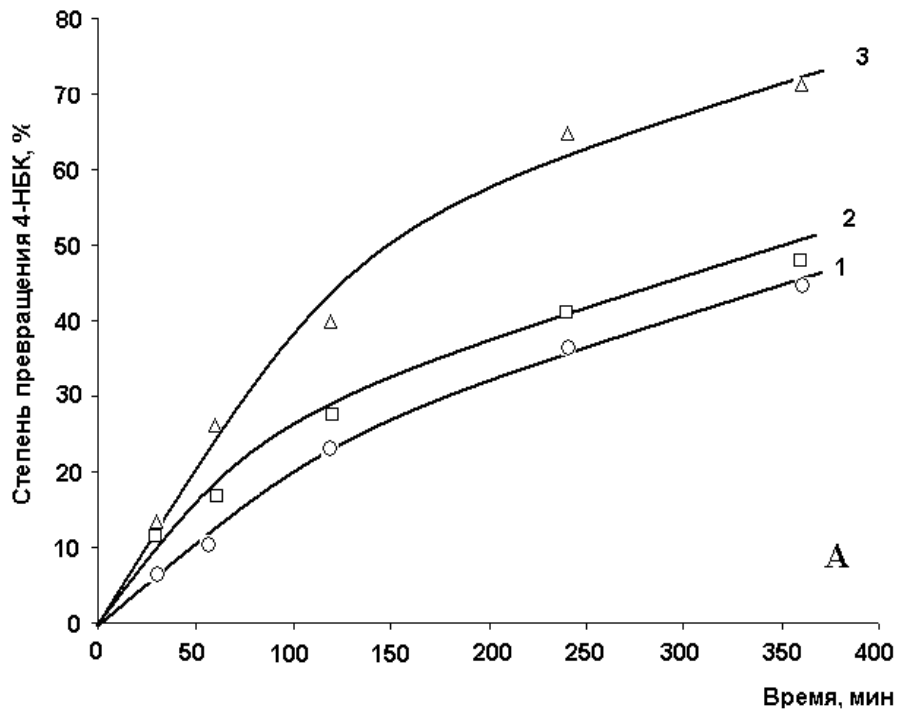


Рисунок 2.4. Кинетика некаталитической реакции ацилирования 4-нитробензойной кислоты 4-нитробензоилхлоридом в хлорбензоле.

Концентрации, моль/дм³: 4-НБК – 0,0928; 4-НБХ – 0,0928.

Температура, °С: 1 – 120; 2 – 125; 3 – 130.

А) Зависимость степени превращения 4-НБК от температуры.

Б) Линеаризация кинетических кривых.

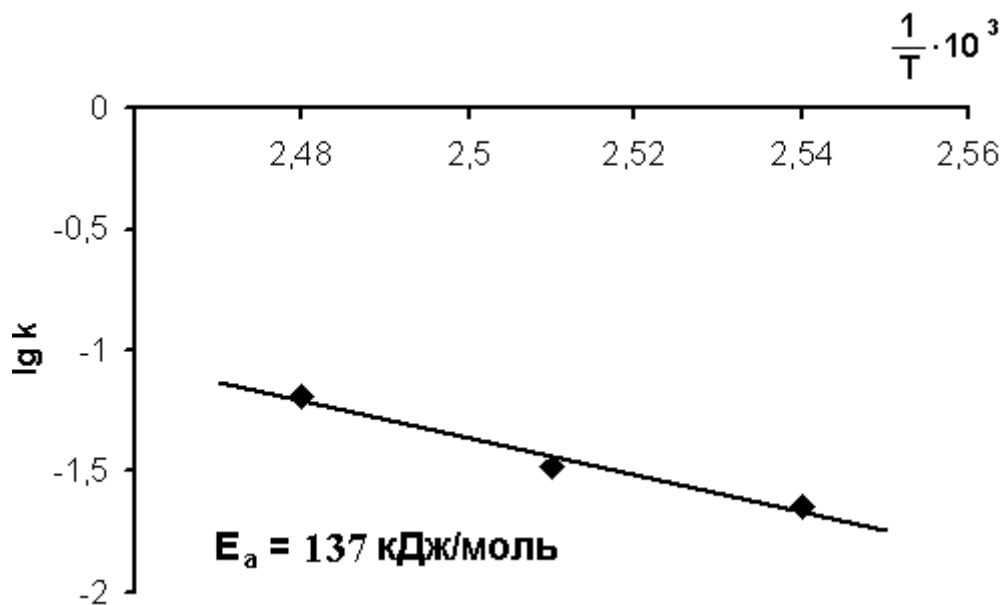


Рисунок 2.5. Аррениусовская зависимость константы скорости некаталитической реакции ацилирования 4-нитробензойной кислоты 4-нитробензоилхлоридом в хлорбензоле.

Таблица 2.3. Константы скорости некаталитической реакции ацилирования 4-нитробензойной кислоты 4-нитробензоилхлоридом

	Температура, °С		
	120	125	130
$k, \frac{\text{дм}^3}{\text{моль} \cdot \text{мин}}$	$2,28 \cdot 10^{-2}$	$3,26 \cdot 10^{-2}$	$6,46 \cdot 10^{-2}$

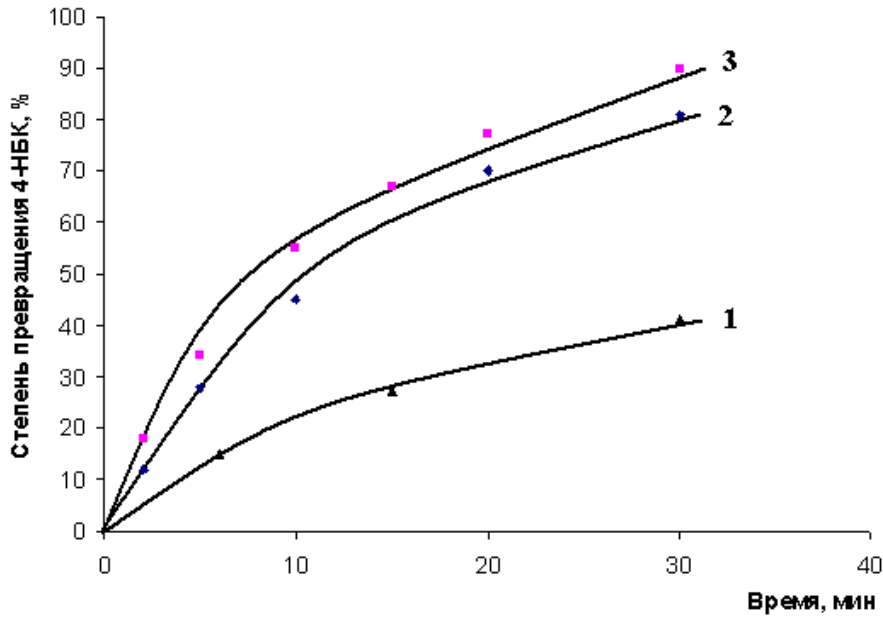


Рисунок 2.6. Зависимость реакции ацилирования 4-НБК 4-нитробензоилхлоридом в хлорбензоле от концентрации хлорида железа(III)
Температура 120°C. Концентрации, моль/дм³: 4-НБК – 0,0928; 4-НБКХ – 0,0928;
FeCl₃: 1 – 2,7·10⁻⁴; 2 – 4,5·10⁻⁴; 3 – 9,8·10⁻⁴.

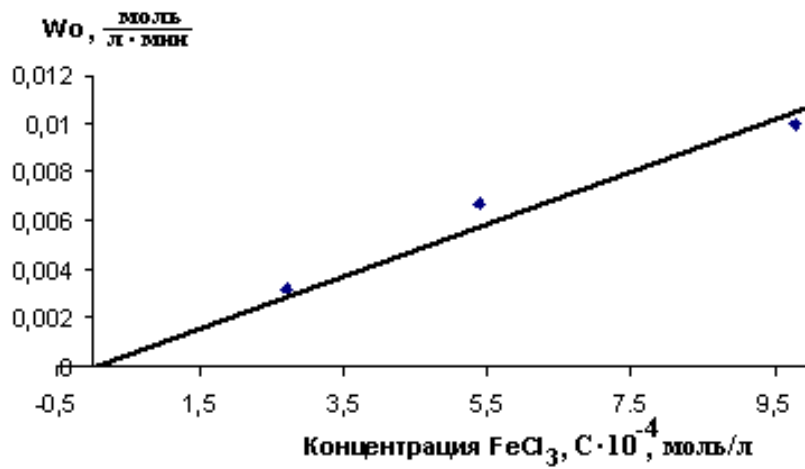


Рисунок 2.7. Зависимость начальной скорости реакции ацилирования 4-НБК 4-нитробензоилхлоридом от концентрации FeCl₃.

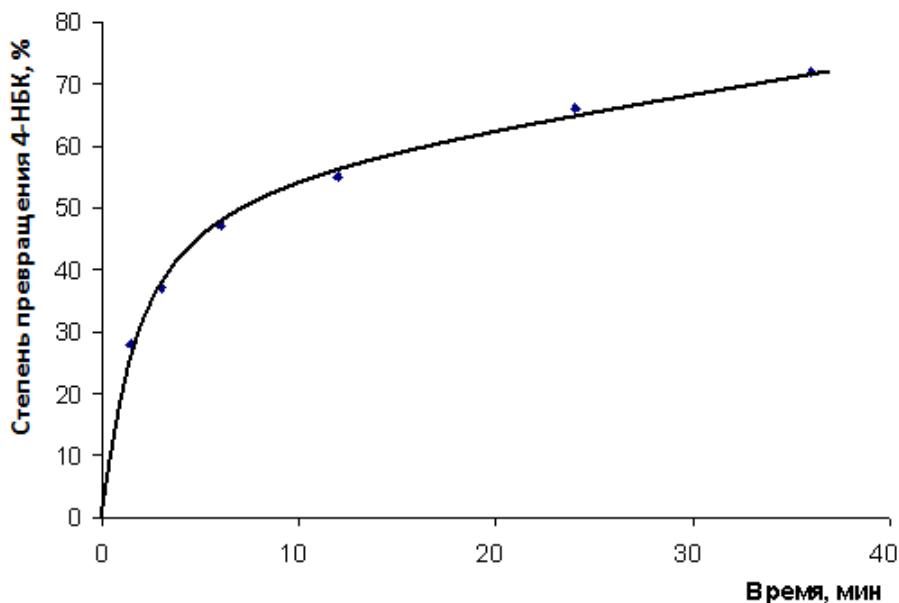


Рисунок 2.8. Кинетическая кривая реакции ацилирования 4-нитробензойной кислоты хлорангидридом 4-нитробензойной кислоты в хлорбензоле при 120°C. Концентрации реагентов, моль/дм³: 4-НБК – 0,0928; 4-НБХ – 0,0928; FeCl₃ – 5,4·10⁻⁴.

Кинетику ацилирования 4-нитробензойной кислоты 4-нитробензоилхлоридом в хлорбензоле, катализируемого хлоридом железа (III), изучали в интервалах концентраций 4-НБК от 0,05 до 0,1 моль/дм³, 4-НБХ 0,0928–1,0 моль/дм³, температур 120–130°C и при концентрации FeCl₃ 5,4·10⁻⁴ моль/дм³.

При постоянной концентрации 4-НБК 0,0928 моль/дм³ и хлорида железа (III) 5,4·10⁻⁴ моль/дм³ начальная скорость реакции растет с увеличением избытка 4-НБХ. Чем больше этот избыток, тем меньше зависимость скорости реакции от концентрации 4-нитробензоилхлорида (рис. 2.9, 2.10, табл. 2.4).

Зависимость начальной скорости от концентрации 4-НБК линейна, что говорит о первом порядке реакции по 4-НБК (рис. 2.10).

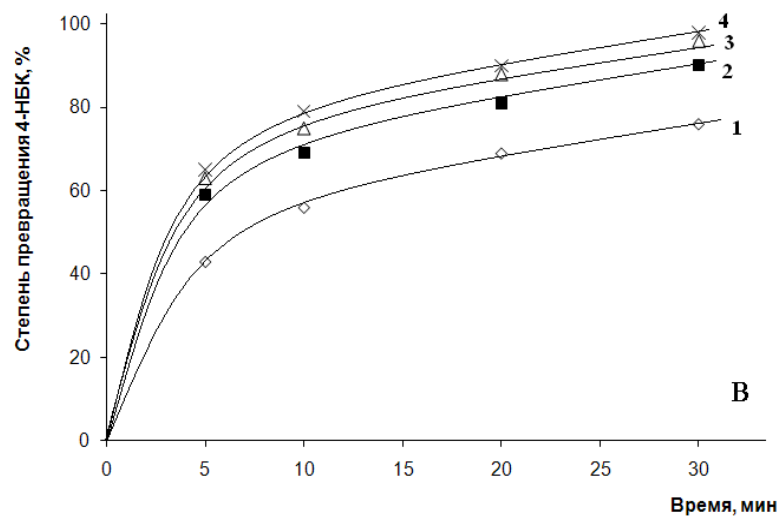
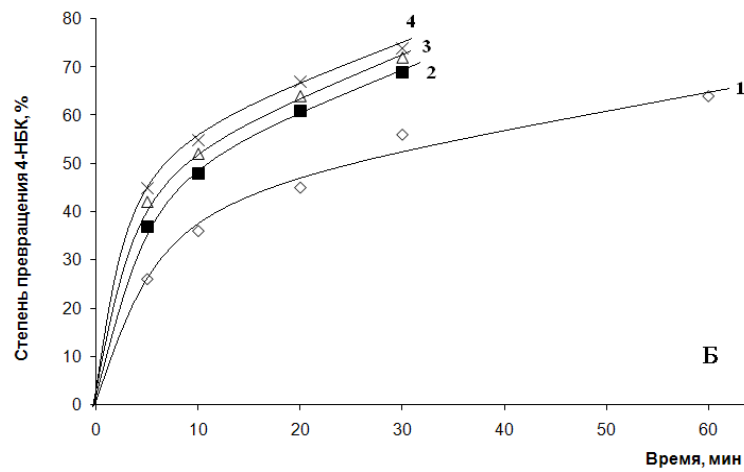
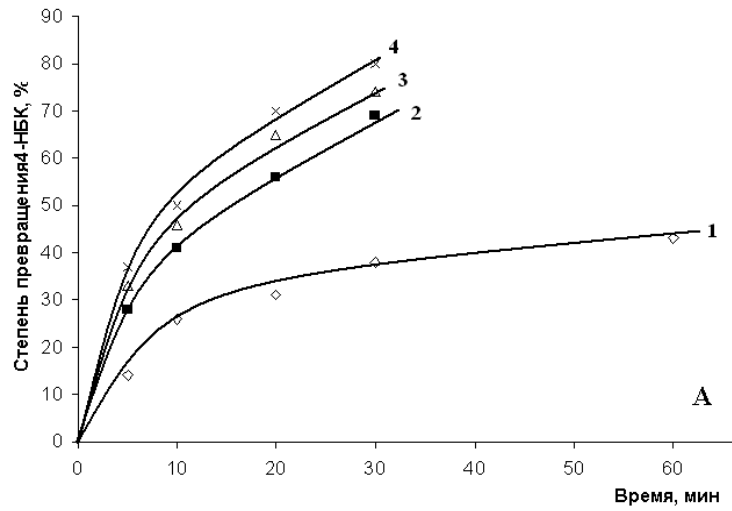


Рисунок 2.9. Зависимость степени превращения в реакции ацилирования 4-НБК 4-нитробензоилхлоридом, катализируемой хлоридом железа (III), в хлорбензоле от концентрации 4-НБК.

Температура, °С: А – 120; Б – 125; В – 130.

и
еще

Любо
Тираж

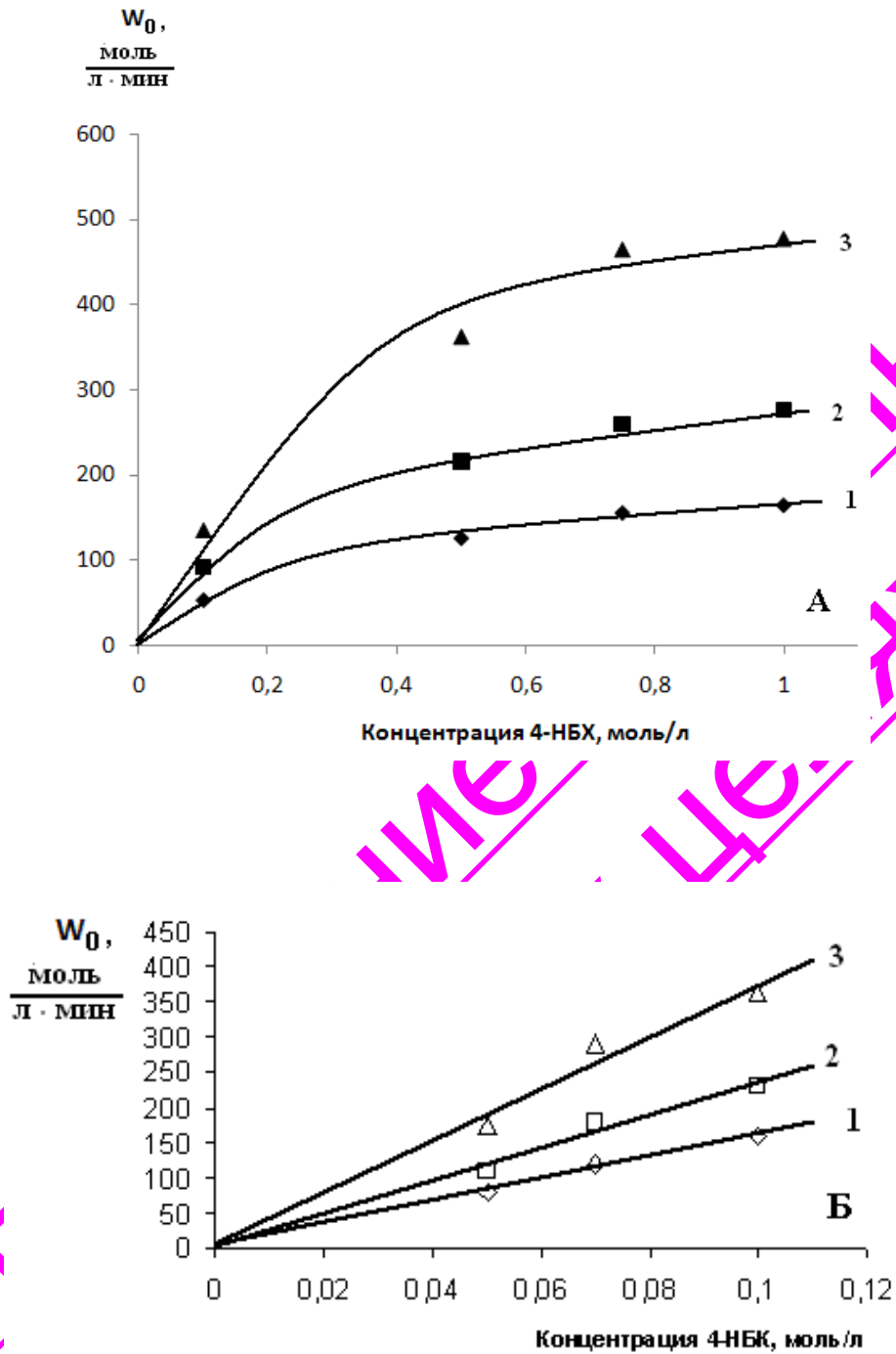


Рисунок 2.10. Зависимость начальной скорости катализируемой хлоридом железа (III) реакции ацилирования 4-НБК 4-нитробензолихлоридом в хлорбензоле от концентрации 4-НБКХ и 4-НБК:

- А) 4-НБКХ; C_0 , моль/дм³: 4-НБК – 0,0928; FeCl₃ – $5,4 \cdot 10^{-4}$
 Б) 4-НБК; C_0 , моль/дм³: 4-НБКХ – 0,5; FeCl₃ – $5,4 \cdot 10^{-4}$
 Температура, °С: 1 – 120; 2 – 125; 3 – 130.

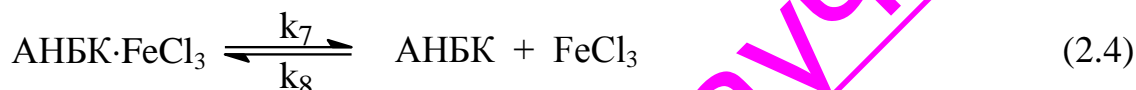
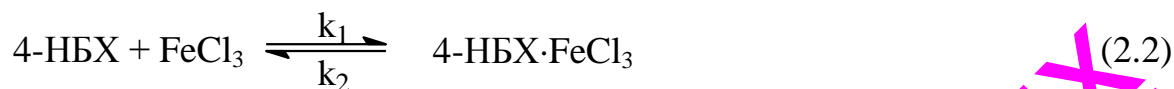
Таблица 2.4. Зависимость величин начальных скоростей ацилирования от концентраций 4-НБХ и 4-НБК и максимальные скорости процесса*

Начальная концентрация, моль/дм ³		Т, °С	W ₀ · 10 ⁻⁴ , моль / дм ³ · мин	W* _{max} · 10 ⁴ , моль / дм ³ · мин	K** · 10 ² , моль/дм ³	W'*** _{max} · 10 ⁴ , моль / дм ³ · мин
4-НБК	4-НБХ					
0,0928	0,0928	120	174,5	2107,2	114,9	
0,0928	0,5		649,3			
0,0928	0,75		847,4			
0,0928	1,0		990,1			
0,0928	0,0928	125	202,4	2817,8	121,6	
0,0928	0,5		757,6			
0,0928	0,75		1020,4			
0,0928	1,0		1149,0			
0,0928	0,0928	130	271,4	3980,1	128,7	
0,0928	0,5		1129,6			
0,0928	0,75		1449,3			
0,0928	1,0		1818,2			
0,05	0,5	120	81,02			1109
0,07	0,5		113,25			
0,0928	0,5		151,28			
0,05	0,5	125	113,91			1534
0,07	0,5		160,94			
0,0928	0,5		216,01			
0,05	0,5	130	191,4			1809
0,07	0,5		292,62			
0,0928	0,5		390,11			

$$*W_{max} = k_6[4\text{-НБК}]_0 \cdot [FeCl_3]_0; **K = \frac{k_2 + k_1[FeCl_3]_0 + k_6[4\text{-НБК}]_0}{k_1}; ***W_{max} = k_1[4\text{-НБХ}]_0 \cdot [FeCl_3]_0$$

* Уравнения для расчета частных констант [90]

Таким образом, наблюдаемым закономерностям отвечает кинетическая схема реакции*:



Частные константы k_1 , k_2 , k_6 и K_p ($K_p = \frac{k_1}{k_2}$) (схема 2.2) определяли построением зависимостей величин обратных скоростей от обратных начальных концентраций 4-НБХ (рис. 2.11). Значения k_1 , k_2 и K_p хорошо совпадают со значениями из работы [75], найденными из графика термических зависимостей (табл. 2.5). Константа устойчивости комплекса АНБК · FeCl₃ была определена выше (рис. 2.3, табл. 2.2).

Температурные зависимости начальных скоростей, частных констант и константы устойчивости комплекса АНБК · FeCl₃ представлены на рис. 2.12.

В табл. 2.5 представлены значения k_6 , энергии активации для уравнений 2.2, 2.3, 2.4 и общая энергия активации.

Поскольку скорость каталитической реакции образования АНБК ($W_0 = 1,74 \cdot 10^{-4} \frac{\text{моль}}{\text{дм}^3 \cdot \text{мин}}$ при 120°C) на 2 порядка больше скорости некаталитической реакции образования ($W_0 = 1,8 \cdot 10^{-4} \frac{\text{моль}}{\text{дм}^3 \cdot \text{мин}}$ при 120°C, определена по касательной кинетической кривой рис. 2.4) некаталитическим маршрутом образования АНБК можно пренебречь.

* Нумерация констант скоростей дана с учетом кинетической схемы реакции ацилирования ДНА 4-нитробензоилхлоридом, представленной в литературном обзоре (схемы 1.11 и 1.12).

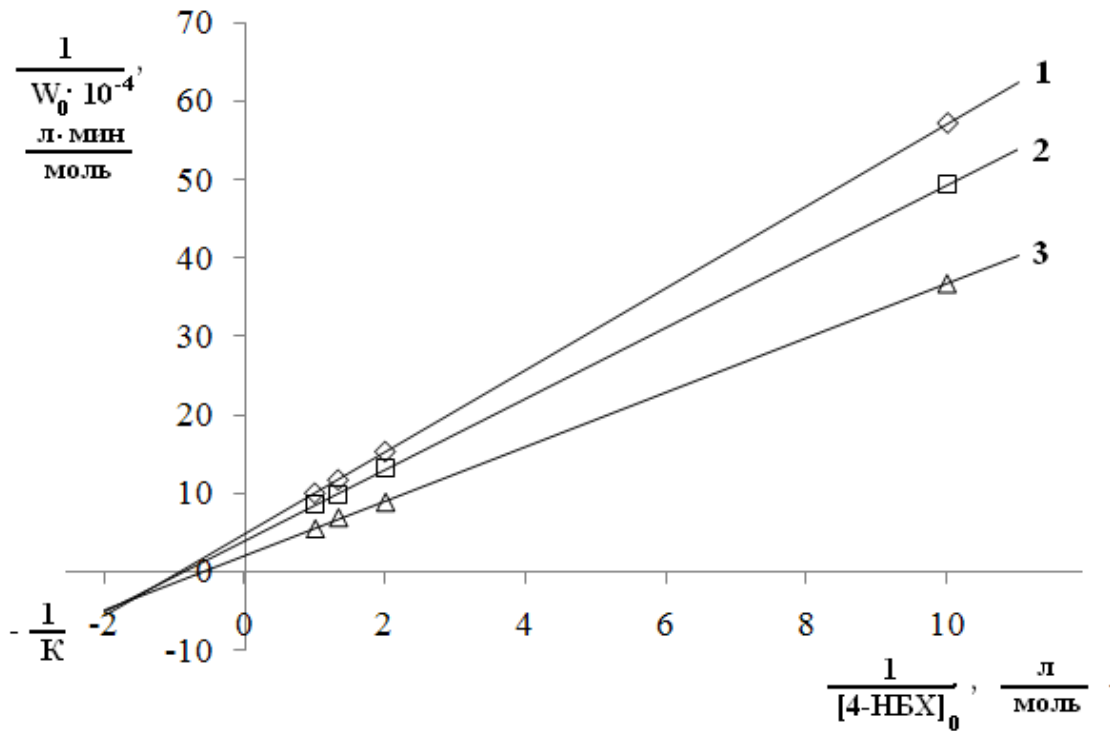


Рисунок 2.11. Зависимость обратной начальной скорости от обратной концентрации 4-НБК реакции ацилирования 4-НБК 4-нитробензоилхлоридом в хлорбензоле в присутствии хлорида железа (III).

Концентрации, моль/дм³: 4-НБК – 0,0928; FeCl₃ – 5,4·10⁻⁴
 Температура, °С: 1 – 120; 2 – 125; 3 – 130.

Любое копирование
 тиражирование

цено

Таблица 2.5. Значения констант скоростей и энергий активации индивидуальных стадий реакций образования 4-нитробензойного ангидрида ацилированием 4-нитробензойной кислоты 4-нитробензоилхлоридом, катализируемым хлоридом железа (III), в хлорбензоле

T, °C	$k_1,$ $\frac{\text{дм}^3}{\text{моль} \cdot \text{мин}}$		$k_2,$ мин^{-1}		$K_6,$ $\frac{\text{дм}^3}{\text{моль} \cdot \text{мин}}$	$K_p,$ $\frac{\text{дм}^3}{\text{моль}}$		$E_1,$ кДж/моль		$E_2,$ кДж/моль		$E_6,$ кДж/моль	$E_{\text{общ}} = E_1 - E_2 + E_6$ кДж/моль
	[72]	Экс- пери- мент	[72]	Экс- пери- мент	(экспе- римент)	[72]	Экс- пери- мент	[72]	Экс- пери- мент	[72]	Экс- пери- мент	(экспе- римент)	(экспе- римент)
120	555	493	178	176	4205	3,10	2,80						
125	631	682	224	242	5623	2,81	2,82	51	64	64	71	88	81
130	741	804	282	303	7943	2,69	2,65						

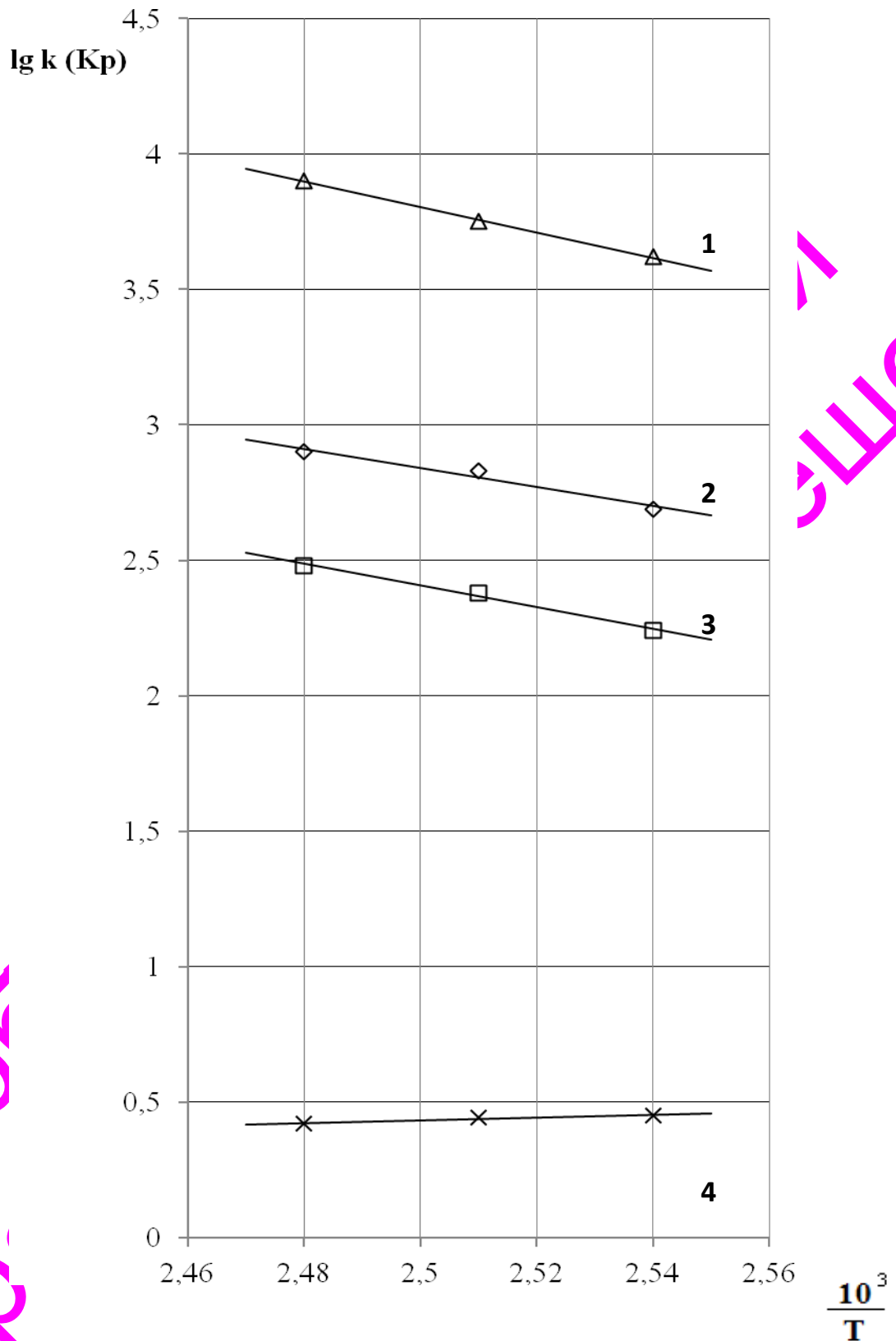


Рисунок 2.12. Термическая зависимости констант скоростей k_1 (2), k_2 (3), k_3 (1) и константы равновесия K_p (4)

Уравнение для скорости реакции образования АНБК имеет вид (вывод уравнения представлен в приложении А).

$$\frac{d[АНБК]}{dt} = \frac{k_1 k_6 [4-НБХ][4-НБК][FeCl_3]_0}{k_1 [4-НБХ] \left(1 + \frac{k_6}{k_7} [4-НБК]\right) + \left(1 + \frac{k_8}{k_7} [АНБК]\right) (k_2 + k_6 [4-НБК])} \quad (I)$$

Таким образом, процесс синтеза 2',4,4'-тринитробензанилида ацилированием 2,4-динитроанилина 4-нитробензоилхлоридом в хлорбензоле, катализируемый хлоридом железа (III), описывается системой из двух уравнений: для ТНБА [76]

$$\frac{d[ТНБА]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [4-НБХ][ДНА][FeCl_3]_0}{k_1 [4-НБХ] \left(1 + \frac{k_3}{k_4} [ДНА]\right) + \left(1 + \frac{k_5}{k_4} [ТНБА]\right) (k_2 + k_3 [ДНА])} \quad (II)$$

и для АНБК (уравнение (I)).

На рис. 2.13 представлены результаты экспериментальной проверки полученной модели, подтверждающие ее адекватность.

Таким образом, условием осуществления рецикла хлорбензольного маточника является минимизация содержания в нем АНБК, что достигается тщательным обезвоживанием реагентов и растворителя с целью предотвращения гидролиза 4-нитробензоилхлорида, предотвращением попадания и накопления 4-нитробензойной кислоты в реакционном маточнике.

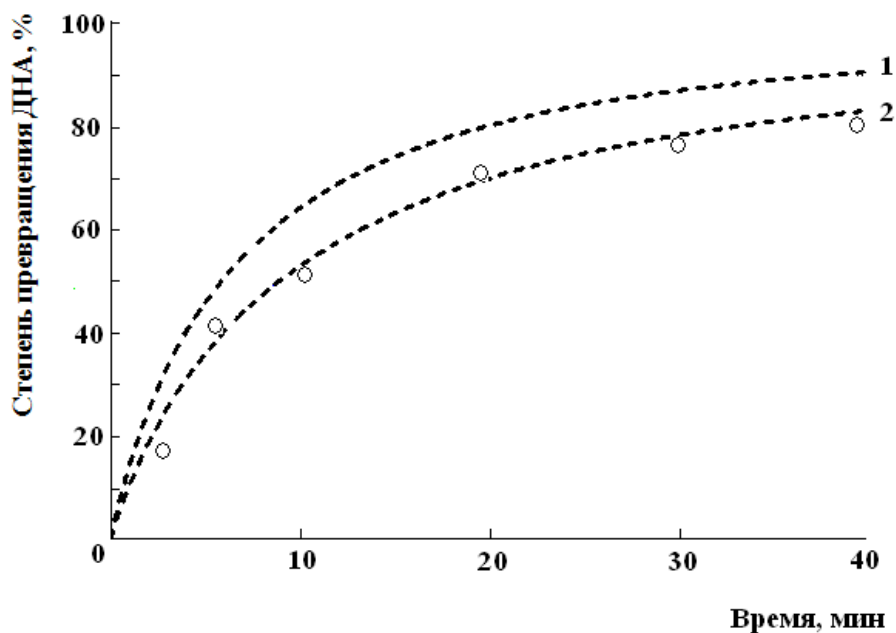


Рисунок 2.13. Сопоставление расчетных кривых с экспериментом в реакции ацилирования 2,4-динитроанилина 4-нитробензоилхлоридом в хлорбензоле при 120°C. Концентрации, моль/дм³: ДНА – $16,38 \cdot 10^{-2}$; 4-НБК – $17,24 \cdot 10^{-2}$; FeCl₃ – $9,23 \cdot 10^{-4}$.

- 1 - Расчетная кривая без добавок 4-НБК и АНБК
 2 - Расчетная кривая с учетом торможения 4-НБК и АНБК, взятых в количестве 0,01 и 0,003 моль/дм³ соответственно.
 ○ - Экспериментальная степень превращения ДНА

Полученное описание кинетики процесса позволяет:

- 1) рассчитывать реакторный узел исходя из необходимого времени пребывания;
- 2) вносить необходимые коррективы в режим процесса, например, корректировать подачу растворов реагентов в зависимости от содержания 4-НБК и АНБК в поступающем в рецикл маточнике;
- 3) определять достаточное время синтеза при проведении процесса в периодическом режиме.

Следует отметить, что реакции ацилирования 2,4-динитроанилина и 4-нитробензойной кислоты 4-нитробензоилхлоридом могут быть использованы как модельные для определения констант устойчивости комплексов хлорида железа (III) с различными электронодонорными лигандами.

2.3. Синтез 2',4,4'-тринитробензанилида с рециклом хлорбензольного маточника

В действующем производстве ДАФБИ синтез ТНБА проводят под давлением. Поэтому синтез 2',4,4'-тринитробензанилида с рециклом хлорбензольного маточника осуществляли также при повышенном давлении и температуре, при условии полного обезвоживания исходных реагентов.

Была проведена серия опытов по ацилированию ДНА 4-нитробензоилхлоридом с рециклом хлорбензольного маточника (табл. 2.6). Выходы ТНБА приближаются к количественным. Средний выход 98,6% от теоретического на ДНА. В начальном опыте серии выход ТНБА, естественно, ниже – 96,1%. Повышение выхода ТНБА в опытах с рециклом по сравнению с начальным обусловлено содержанием ТНБА в маточниках в концентрации близкой насыщению.

Изменение избытка 4-НБХ в интервале 10–20% мольных практически не сказывается на степени конверсии ДНА и на качестве 2',4,4'-тринитробензанилида (табл. 2.7).

Состав хлорбензольного маточника после ацилирования характеризуется относительной стабильностью и отсутствием 4-нитробензойной кислоты. Содержание ингредиентов изменялось в пределах, г/дм³: ДНА – 0,7–1,5; ТНБА – 7,9–13,4. Содержание 4-НБХ в маточнике зависит от его мольного избытка. При избытке 15% содержание 4-НБХ в трех опытах составляло 15,7–16,4 г/дм³. При увеличении избытка 4-НБХ до 20% мольных оно возрастает до 19–20 г/дм³, а при снижении избытка 4-НБХ до 10% – уменьшается до 3,8–5,9 г/дм³. Показатели качества полученных образцов иллюстрируются данными исследования методом ВЭЖХ (рис. 2.14).

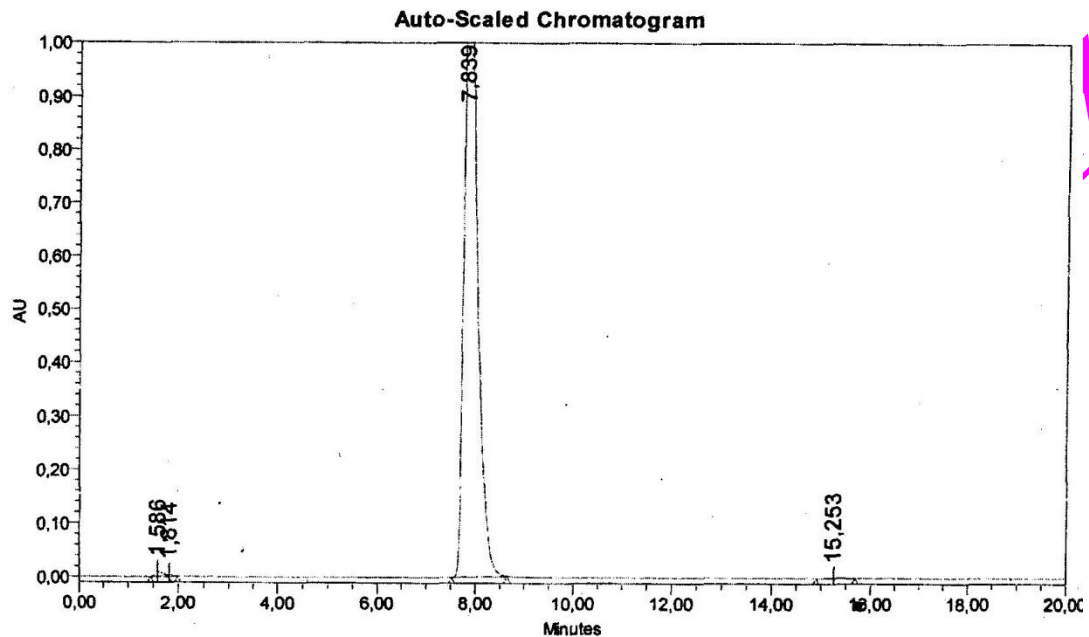
Таблица 2.6. Результаты опытов по синтезу ТНБА ацилированием ДНА 4-нитробензоилхлоридом с рециклом хлорбензольного маточника в токе азота

Мольное соотношение ДНА : FeCl₃ = 1 : 0,0055

№ опыта	Загрузка					Мольное соотношение 4-НБХ : ДНА	Выход ТНБА, % от теоретич.	Тпл. ТНБА, °С
	ДНА, г	4-НБХ, г	FeCl ₃ , свежий, г	ХБ-маточник, см ³	ХБ свежий, см ³			
1 ⁰	139,0	155,0	0,68	-	470	1,10:1,00	96,1	194,0–195,0
1 ¹	139,0	153,0	0,50	473	---	1,10:1,00	98,0	194,4–195,6
1 ²	139,0	153,0	0,48	472	---	1,10:1,00	98,8	196,2–197,4
1 ³	139,0	152,0	0,51	473	---	1,10:1,00	98,6	195,8–197,5
1 ⁴	139,0	152,5	0,48	473	---	1,10:1,00	99,2	194,2–196,2
1 ⁵	139,0	158,5	0,49	473	---	1,15:1,00	99,9	194,4–196,2
1 ⁶	139,0	153,5	0,62	473	---	1,15:1,00	99,4	194,8–195,9
1 ⁷	139,0	153,2	0,60	474	---	1,15:1,00	99,9	194,8–196,0
1 ⁸	139,0	161,5	0,52	475	---	1,20:1,00	99,7	193,6–195,8
1 ⁹	139,0	160,0	0,48	473	---	1,20:1,00	100,3	194,4–195,6

Таблица 2.7. Зависимость степени конверсии ДНА от состава реакционных маточников

№ опыта	Содержание в маточнике, г/дм ³			Конверсия ДНА, %
	ДНА	4-НБХ	ТНБА	
1 ⁰	1,05	4,1	9,02	99,5
1 ¹	0,67	3,8	8,81	99,3
1 ²	0,90	5,9	8,99	100,2
1 ³	1,09	5,1	7,89	99,0
1 ⁴	1,10	4,9	9,14	99,1
1 ⁵	1,08	15,8	10,91	99,3
1 ⁶	1,19	16,4	11,33	99,3
1 ⁷	1,46	15,7	10,42	99,1
1 ⁸	1,14	19,1	13,42	99,2
1 ⁹	1,10	20,0	12,97	98,9



Processed Channel: PDA 254.0 nm

	Processed Channel	Retention Time (min)	Area	% Area	Height
1	PDA 254.0 nm	1,586	108118	0,49	9568
2	PDA 254.0 nm	1,814	28262	0,13	4008
3	PDA 254.0 nm	7,839	22113028	99,30	1229358
4	PDA 254.0 nm	15,253	20037	0,09	948

ТНБА

Рисунок 2.14. Типичная хроматограмма ВЭЖХ образца 2',4,4'-тринитробензанилида, полученного с рециклом хлорбензольного маточника

* * *

Таким образом, качество ТНБА, получаемого в условиях рецикла, отвечает требованиям, предъявляемым к полупродукту для переработки в ДАФБИ

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1. Реактивы и растворители

2,4-Динитроанилин – технический по ГОСТ 12298-77. Двойная перекристаллизация из ацетона с последующей перекристаллизацией из этанола с добавкой 20-30% масс. от ДНА активированного угля ОУ-Б. Содержание железа в ДНА не превышало $5 \cdot 10^{-4}$ % масс. $T_{пл} = 181,0-181,6^{\circ}\text{C}$.

4-Нитробензоилхлорид – квалификация «ч», ТУ 6-09-14-1784-75, перегоняли в вакууме, $T_{кип.} 154-155^{\circ}\text{C}/15 \text{ мм.рт.ст.}$, лит. [91] $T_{кип.} 154-155^{\circ}\text{C}/15 \text{ мм.рт.ст.}$.

Хлорид железа (III) безводный – технический продукт по ГОСТ 11159-76 с содержанием основного вещества не менее 97,3% масс. использовали без дополнительной очистки.

2',4,4'-Тринитробензанилид производства ОАО «Химпром» (г. Новочебоксарск). Многократно перекристаллизовывали из этанола до отсутствия содержания 2,4-динитроанилина. $T_{пл.} = 196-196,5^{\circ}\text{C}$.

4-Нитробензойная кислота производства ОАО «Химпром» (г. Новочебоксарск). Дважды перекристаллизовывали из этанола. $T_{пл.} = 240-241^{\circ}\text{C}$.

Гидроксид тетраэтиламмония – 25%-ный раствор в воде, CAS 75-59-2.

Гидроксид натрия – марка «ч», ГОСТ 24363-80, без дополнительной очистки.

Растворители очищали и абсолютировали по известным методикам [92]. Их чистоту контролировали по температуре кипения.

3.2. Методики синтеза исходных соединений

3.2.1. Ангидрид 4-нитробензойной кислоты

В трехгорлую колбу емкостью 100 см^3 , снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром, загружали расчетное количество 4-НБК, 4-НБХ, хлорбензола и безводного хлорида железа (III). Массу при

перемешивании нагревали до 131–133°C и выдерживали до прекращения выделения хлорида водорода. Затем охлаждали до комнатной температуры при перемешивании. Ангидрид 4-нитробензойной кислоты, выкристаллизовавшийся из раствора, отфильтровывали на воронке Бюхнера под вакуумом, промывали хлорбензолом и высушивали до постоянного веса. Содержание основного вещества по данным ВЭЖХ 98,5%. Тпл = 193–194°C.

3.2.2. Синтез 2',4,4'-тринитробензанилида

В колбу объемом 2 дм³, снабженную мешалкой, обратным холодильником, термометром, загружали расчетные количества 2,4-динитроанилина, 4-нитробензоилхлорида, безводного хлорида железа (III) и хлорбензола. Нагревали реакционную массу до кипения и выдерживали примерно 1 час до завершения выделения хлорида водорода. Колбу охлаждали при перемешивании до 15°C. Суспензию 2',4,4'-тринитробензанилида в хлорбензоле фильтровали, осадок ТНБА промывали хлорбензолом. Пасту ТНБА переносили в колбу, снабженную мешалкой, термометром, прямым холодильником. Отгоняли из суспензии хлорбензол с водяным паром, нейтрализовали аммиаком, фильтровали, промывали осадок ТНБА водой. Получали водную пасту ТНБА, содержащую около 20% воды.

Фильтрат анализировали на содержание в нем исходных веществ, продукта реакции и катализатора. После необходимых расчетов маточник возвращали в рецикл, выдерживая при этом необходимое расчетное соотношение исходных веществ.

3.3. Методики проведения исследований

3.3.1. Определение растворимости 4-нитробензойной кислоты и ангидрида 4-нитробензойной кислоты

Определение растворимости проводили весовым методом. Навеску исследуемого вещества вводили в растворитель заданного состава в реакторе с рубашкой, обратным холодильником, мешалкой и термометром, обогреваемом

теплоносителем из термостата. После перемешивания в течение 10 мин при заданной температуре горячую суспензию быстро фильтровали на предварительно взвешенном фильтре Шотта, осадок на фильтре промывали небольшим количеством холодного хлорбензола. Фильтр с осадком высушивали до постоянного веса и рассчитывали величину растворимости.

3.3.2. Исследование влияния добавок 4-нитробензойной кислоты и ангидрида 4-нитробензойной кислоты на скорость реакции ацилирования 2,4-динитроанилина 4-нитробензоилхлоридом, катализируемой хлоридом железа (III)

В трехгорлую колбу-реактор объемом 100 см³, снабженный рубашкой для термостатирования, обратным холодильником, вводили 50 см³ раствора 4-нитробензоилхлорида в хлорбензоле. Раствор перемешивали с помощью магнитной мешалки, термостатировали и при заданной температуре вводили навеску 2,4-динитроанилина и заданное количество 4-нитробензойной кислоты или ее ангидрида. Реакционную массу перемешивали и через 5 мин отбирали пробу для определения начальной концентрации 2,4-динитроанилина. Затем добавляли аликвоту раствора хлорида железа (III) в нитробензоле. В связи с тем, что хлорид железа (III) вводили в опыты в малых концентрациях, содержание нитробензола в общем объеме растворителя не превышало 0,15% объемных.

Момент приливания раствора хлорида железа (III) в хлорбензоле принимали за начало опыта. Через заданные промежутки времени отбирали пробы весом 0,10–0,15 г. Реакцию в пробах останавливали быстрым охлаждением до комнатной температуры.

Пробы на содержание ДНА и ТНБА анализировали спектрофотометрическим методом. Для определения ДНА и ТНБА использовано свойство последних давать в ДМФА окрашенные ионы под действием щелочей с максимумами поглощения в электронных спектрах 540 и 440 нм соответственно.

На основании результатов измерений рассчитывали степень превращения ДНА.

3.3.3. Исследование кинетики реакции ацилирования 4-нитробензойной кислоты 4-нитробензоилхлоридом в хлорбензоле

В трехгорлую колбу-реактор объемом 100 см^3 , снабженный рубашкой для термостатирования, устройством для отбора проб, обратным холодильником, вводили 50 см^3 раствора 4-нитробензоилхлорида в хлорбензоле. Раствор перемешивали с помощью магнитной мешалки, термостатировали и при заданной температуре вводили навеску 4-нитробензойной кислоты. Реакционную массу перемешивали и через 5 мин отбирали пробу для определения начальной концентрации 4-нитробензойной кислоты. Затем добавляли аликвоту раствора хлорида железа (III) в нитробензоле. В связи с тем, что хлорид железа (III) вводили в опыты в малых концентрациях, содержание нитробензола в общем объеме растворителя не превышало 0,15% объемных.

Момент приливания раствора хлорида железа (III) в хлорбензоле принимали за начало опыта. Через заданные промежутки времени отбирали пробы объемом $0,5\text{--}2,0 \text{ см}^3$ в зависимости от содержания 4-НБК в растворе. Реакцию в пробах останавливали быстрым охлаждением до комнатной температуры введением их в сухой хлорбензол. Хлорбензол отдували током аргона. Твердый остаток взвешивали на аналитических весах и анализировали методом потенциометрического титрования $0,05 \text{ М}$ спиртовым раствором КОН на содержание 4-нитробензоилхлорида.

На основании результатов измерений рассчитывали степень превращения 4-НБК.

3.3.4. Решение кинетических уравнений

Решение кинетических уравнений осуществляли с использованием пакета программ Matcad 2000.

3.4. Методики аналитического контроля

3.4.1. Определение содержания 4-нитробензоилхлорида и 4-нитробензойной кислоты в хлорбензольном растворе потенциометрическим титрованием в неводной среде

К навеске прибавляли 5 см³ абсолютного метанола и выдерживали 5÷10 мин. Затем к раствору добавляли 25 см³ ацетона. Титровали 0,05 М спиртовым раствором гидроксида калия. По результатам титрования строили график зависимости потенциала от объема добавленного раствора гидроксида натрия.

Содержание 4-НБХ определяли по формуле:

$$\omega = \frac{C \cdot V \cdot M \cdot 100\%}{1000 \cdot m},$$

где C – молярная концентрации спиртового раствора гидроксида натрия, моль/дм³;

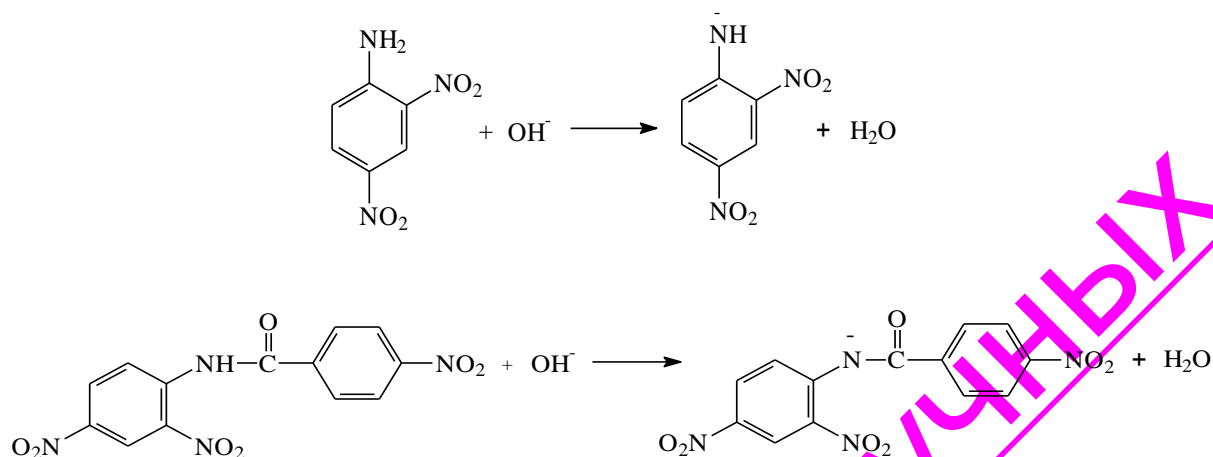
V – объем титранта, пошедший на титрование 4-НБХ, см³;

M – молекулярная масса 4-НБХ;

m – масса анализируемой навески, г.

3.4.2. Методика спектрофотометрического определения 2,4-динитроанилина и 2',4,4'-тринитробензанилида [75]

2,4-Динитроанилин и 2',4,4'-тринитробензанилид в апротонных полярных растворителях при действии щелочи легко переходят в интенсивно окрашенные анионы с максимумами поглощения в электронных спектрах при 540 и 440 нм соответственно:



Протон амидной группы в ТНБА реагирует со слабыми щелочами, поэтому фотометрирование в точке 440 нм проводили в присутствии NH₄OH. ДНА количественно подвергается депротонированию только в присутствии сильных оснований, поэтому в анализе использовали гидроокись тетраэтиламмония (ГОТЭА). В точке 540 нм поглощение иона ТНБА незначительно ($\epsilon_{\text{ТНБА}} \sim 50 \text{ дм}^3/\text{моль}\cdot\text{см}$), тогда как ион ДНА поглощает весьма интенсивно ($\epsilon_{\text{ДНА}} \sim 14000 \text{ дм}^3/\text{моль}\cdot\text{см}$). При малых концентрациях ДНА и ТНБА оптические плотности соединений в точке 540 нм сопоставимы по величине. Поглощение, обусловленное ДНА ($D_{\text{ДНА}}$), находили, вычитая из общей измеренной плотности ($D_{\text{общ}}$) величину $D_{\text{ТНБА}}$:

$$D_{\text{ДНА}} = D_{\text{общ}} - D_{\text{ТНБА}}$$

По величине $D_{\text{ДНА}}$ вычисляли концентрацию 2,4-динитроанилина. Чувствительность метода по ДНА $1,5 \cdot 10^{-3}\%$, относительная погрешность $\pm 5\%$ масс.

3.4.3. Определение содержания хлорида железа (III) в реакционном растворе ацилирования

15 см³ пробы раствора упаривали в фарфоровой чашке, куда предварительно добавляли 50 см³ воды. Твердый остаток доводили до

постоянного веса и анализировали на содержание железа роданидным методом по ГОСТ 10555-75.

3.4.4. Определение состава хлорбензольного маточника синтеза 2',4,4'-тринитробензанилида методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Основные положения

Исследуемое вещество растворяли в ацетонитриле и анализировали методом ВЭЖХ с использованием аналитической колонки с неподвижной фазой C18. Калибровку хроматографической системы не производили. Предполагается, что чувствительность детектора к основному компоненту и примесям одинакова. Концентрацию раствора анализируемого вещества и инжектируемый объем выбирали с таким расчетом, чтобы пик основного компонента имел максимально возможную величину в пределах фотометрического диапазона детектора.

Идентификацию примесей проводили путём сравнения ВУ примеси и соответствующего эталона или используя метод стандартной добавки.

Условия анализа

- Подвижная фаза: элюент А – ацетонитрил, В – вода;
- Скорость потока 1 см³/мин;
- Температура колонки – комнатная;
- УФ – детектор: λ 254 нм.

Процедура

Приготовление пробы

Пробу готовили добавлением к хлорбензольному раствору абсолютного метанола с целью перевода 4-нитробензоилхлорида в устойчивый эфир с последующим ее выпариванием.

Навеску 1–2 мг, переносили в пенициллиновый флакон, прибавляли пипеткой 2 см³ ацетонитрила и растворяли пробу. При необходимости

использовали нагревание. Фильтровали полученный раствор через мембранный фильтр.

Анализ

Установливали градиентный режим элюирования, линейное изменение содержания ацетонитрила в смеси с водой от 50% до 100% в течение 25 мин. Вводили 1 мкл раствора образца. Время элюирования 15 мин.

Определяли площади пиков на хроматограмме в пределах от 1 до 15 мин.

Расчёт

Рассчитывали относительное содержание основного вещества и примесей в продукте как отношение площади пика каждого компонента к суммарной площади всех пиков: $\Omega = S_x / \sum S_i$.

3.5. Физико-химические методы исследований

Температуры плавления соединений измеряли на приборе МРМ-Н2. Скорость нагрева 1 град/мин.

Оптическую плотность измеряли на фотоэлектрическом концентрационном колориметре КФК-2МП, кварцевые кюветы.

Потенциометрическое титрование проводили на иономере универсальном ЭВ-74 с применением стеклянного электрода марки ЭСЛ-43-07 и хлорсеребряного электрода марки ЭВЛ-1М, заполненного насыщенным раствором хлорида калия в этиловом спирте.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что катализируемая хлоридом железа (III) реакция ацилирования 2,4-динитроанилина 4-нитробензоилхлоридом ингибируется как продуктом 2',4,4'-тринитробензанилидом, так и ангидридом 4-нитробензойной кислоты, присутствующим в исходном сырье и образующимся в ходе ацилирования. При этом константа устойчивости комплекса FeCl_3 с 4-нитробензойным ангидридом примерно в 7 раз больше константы устойчивости комплекса FeCl_3 с 2',4,4'-тринитробензанилидом.

2. Исследована кинетика реакции 4-нитробензойной кислоты с 4-нитробензоилхлоридом в хлорбензоле. На примере этой реакции впервые установлено, что хлорид железа (III) является высокоэффективным катализатором синтеза ангидридов ацилированием карбоновых кислот их хлорангидридами.

3. Получена и подтверждена экспериментально кинетическая модель синтеза 2',4,4'-тринитробензанилида ацилированием 2,4-динитроанилина 4-нитробензоилхлоридом в хлорбензоле, катализируемым хлоридом железа (III), учитывающая ингибирование реакции в результате образования комплексов катализатора с продуктом реакции и ангидридом 4-нитробензойной кислоты, присутствующим в исходном сырье и образующимся в ходе процесса. Модель может быть использована для расчетов процесса синтеза 2',4,4'-тринитробензанилида и технологического контроля.

4. За счет рецикла хлорбензольного маточника может быть достигнуто увеличение выхода на стадии с 95 до 99%, значительное сокращение расходных норм по сырью и энергетическим ресурсам, сокращение количества отходов производства.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

АНБК – ангидрид 4-нитробензойной кислоты

ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография

ДАФБИ – 5(6)-амино-2-(4-аминофенил)бензимидазол

ДНА – 2,4-динитроанилин

2,4-ДНХБ – 2,4-динитрохлорбензол

4-НБК – 4-нитробензойная кислота

4-НБХ – 4-нитробензоилхлорид

ТАБА – 2',4,4'-триаминобензанилид

ТНБА – 2',4,4'-тринитробензанилид

ТСХ – тонкослойная хроматография

ХБ – хлорбензол

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В НАУЧНЫХ
И УЧЕБНЫХ ЦЕЛЯХ.**

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Отечественные арамидные волокна: прошлое – настоящее – будущее / И.В. Тихонов, А.В. Токарев, С.В. Шорин и др. // Химические волокна. – 2013. – №1. – С. 3–9.
2. Патент 2017866 РФ, МПК D01F6/80. Формованное изделие / Т.Е. Черных, С.В. Шорин, И.Ф. Куянцева и др. (РФ) – №5057654/06; заявл. 04.08.1992; опубл. 15.08.1994, Бюл. № 15.
3. Волохина А.В., Щетинин А.М. Создание высокопрочных, термо- и огнестойких синтетических волокон // Химические волокна. – 2001. – №2. – С. 14–21.
4. Слугин И.В. Структурообразование сополиамидбензимидазолов и технология волокон на их основе: дис. ... канд. хим. наук. – М., 2005. – 141 с.
5. Патент 1832 Япония, Кл. 26B5. Способ получения термостойких поли(бензимидазолов) / Такэнака Тосио, Ниси Эйджиро, Ота Васабуру (Япония). Таока сэнрё сэйдзо кабусики кайся (Япония); заявл. 30.06.66; опубл. 21.01.70, РЖХим. – 1970, 200406П.
6. Перепелкин К.Е. Современные химические волокна и перспективы их применения в текстильной промышленности // Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева). – 2002. – Т. XLVI. – №1. – С. 31–48.
7. А. с. 361181 СССР, М.Кл. C08G20/20. Способ получения волокнообразующих ароматических полиазоамидов / И.В. Жмаева, А.В. Токарев, Л.В. Чикурина, В.А. и др. (СССР). – №1604997/23-5; заявл. 21.12.1970; опубл. 07.12.1972, Бюл. № 1. – 1973 г.
8. Информация ВНИИВ / Химические волокна, 1975, № 3 (таблица – вкладка).
9. А. с. 498298 СССР, МКИ C07D235/18. Способ получения 5(6)-амино-2-(п-аминофенил)бензимидазола / И.Я. Квитко, Л.И. Рудая, Г.В. Салмина,

- А.В. Ельцов (СССР). – №1992727/23-4; заявл. 06.02.74; опубл. 05.01.76, Бюл. №1.
10. Термостойкие огнезащищенные волокна и изделия из них: обзорная информация. Сер: Пром-сть хим. волокон / Френкель Г.Г. [и др.]. – М.: НИИТЭХИМ, 1983. – 107 с.
11. Авророва А.В., Калмыкова В.Д., Соколова Т.С. Формование волокон из термостойких полимеров // Химические волокна. – 1989. – Вып. 4. – С. 21–26.
12. Патент 2285761 РФ, МПК D01F6/74, C08G69/32. Способ получения высокопрочных термостойких нитей из ароматического сополиамида с гетероцикломи в цепи. / Г.А. Будницкий, А.В. Волохина, А.И. Журавлева и др. (РФ). - №2005122159/04; заявл. 13.07.2005; опубл. 20.10.2006, Бюл. №29.
13. Патент 2285071 РФ, МПК B23B27/02, B23P19/02. Способ получения нитей и волокон из ароматического сополиамида / И.В. Слугин, Г.Б. Складорова, М.В. Шаблыгин, М.П. Михайлова (РФ). – №200512707/04, заявл. 29.08.2005; опубл. 10.10.2006, Бюл. № 28.
14. Патент 2285760 РФ, МПК D01F6/74, C 08G69/32. Способ получения термостойких нитей из сополиамидобензимидазола с пониженной степенью усадки / А.В. Волохина, Н.В. Лукашева, В.Н. Кия-Оглу и др. (РФ). – №2005122158/04; заявл. 13.07.2005; опубл.20.10.2006, Бюл. №29.
15. Патент 2476454 РФ, МПК C08G73/14, D01F6/74. Способ получения формованных изделий в виде волокон, нитей, выполненных из гетероциклических полиамидов / В.Ю. Лакунин, Г.Б. Складорова, Л.А. Новикова и др. (РФ). – №2011140054/04; заявл. 03.10.2011; опубл. 27.02.2013, Бюл. №6.
16. Патент 2487696 РФ, МПК D01F6/00, D01F6/74, C08G69/32. Комплексная высокопрочная высокомодульная термостойкая нить из гетероциклического ароматического сополиамида и способ ее получения

- (варианты) / В.И. Комиссаров, С.В. Шорин, Л.А. Кулешова и др. (РФ). – №2011152988/05; заявл. 26.12.2011; опубл. 20.07.2013, Бюл. №20.
17. Патент 2409710 РФ, МПКD01F6/00, D01F6/74, D01F6/90, C08G73/14, F41H1/02, C08J5/18. Способ получения волокон, нитей, пленок из гетероциклических ароматических полиамидоимидов, содержащих бензимидазольные фрагменты, и ткань на основе этих нитей / В.Ю. Лакунин, Г.Б. Склярова, А.И. Каширин и др. (РФ). – №2009135095; заявл. 22.09.2009; опубл. 20.01.2011, Бюл. №2.
18. Патент 2051986 РФ, МПК C23C4/04, B29C33/62. Способ получения антикоррозионного полимерного покрытия / В.А. Улицкий, Г.К. Лобачева, Ю.М. Сниткин и др. (РФ). – №5002943/02; заявл. 22.04.1991; опубл. 10.01.1996.
19. Патент 2290461 РФ, МПК D01F6/74. Поликонденсационный раствор сополиамидобензимидазола для формования высокопрочных нитей с частичной нейтрализацией хлористого водорода / А.В. Волохина, Н.В. Лукашева, В.Н. Кия-Оглу и др. (РФ). – №2005122158/04; заявл. 13.07.2005; опубл. 27.12.2006, Бюл. №36.
20. Патент 2488604 РФ, МПК C08G69/32, C08G69/28, C08K3/16. Многотоннажный процесс полимеризации полиарамида, содержащего 5(6)-амино-2-(*n*-аминофенил)бенимидазол (DAPBI) / Де Вос Рихард Елена Теодорус Петрус, Сюрквин Йоаннес Маринус, Пепелс МарликеЭлизабет Йозефине (NL). – №2010146934/04; заявл. 09.04.2009; опубл. 27.07.2013, Бюл. №21.
21. Патент 2352595 РФ, МПК C08G73/10. Способ получения раствора полиамидокислоты на основе 4,4'-диаминотрифениламина / Е.Л. Вулах, Л.В. Кудрявцев (РФ) – №2007113544/04; заявл. 11.04.2007; опубл. 20.10.2008, Бюл. №11.
22. Synthesis and Characterization of Thermally Stable, High-Modulus Polyimides Containing Benzimidazole Moieties / Shuang Wang, Hongwei

Zhou, Guodong Dang, C. // J. Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry. – 2009. – Vol. 47. – P. 2024–2031.

23. Эфрос Л.С., Горелик М.В. Химия и технология промежуточных продуктов. – Л.: Химия, 1980. – 544 с.
24. Ворожцов Н.Н. Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей. – М.: Госхимиздат, 1955. – 822 с.
25. Чекалин М.А., Пассет Б.В., Йоффе Б.А. Технология производства органических красителей и промежуточных продуктов: Учебное пособие для техникумов. - 2-е изд., перераб. - Л.: Химия, 1980. – 472 с.
26. Бородкин В.Ф. Химия красителей. - М.: Химия, 1981. – 248 с.
27. Шейхет Ф.И. Материаловедение химикатов, красителей и моющих средств. - изд. Легкая индустрия., 1984. – 324 с.
28. <http://xumuk.ru>
29. <http://www.textile-press.com>
30. <http://chemanalytica.com>
31. Юркевич В.В., Пакшвер А.Б. Технология производства химических волокон. - М., 1987. – 146 с.
32. Бюллер К.-У. Тепло- и термостойкие полимеры. - М.: Химия, 1984. – 1055 с.
33. Кудрявцев В.И., Щетинин А.М. Термо-, жаростойкие и негорючие волокна, под ред. А.А Конкина. - М., 1978. – 216 с.
34. Соколов Л.В., Герасимов В.В. Термостойкие ароматические полиамиды. - М.: Химия, 1975. – 256 с.
35. Энциклопедия полимеров, т. 2, М., 1974. – 722 с.
36. <http://e-plastic.ru>
37. <http://ximicat.com>
38. <http://bse.sci-lib.com>
39. Лаврентьева Е.П. Термостойкие и огнестойкие ткани из волокон Российского производства для защитной одежды // Технический текстиль, - № 19, 2009. – С. 104–112.

40. Перепелкин К.Е. Современные волокна и перспективы их применения в текстильной промышленности // Рос. хим. ж., №1, 2002. – С. 49–53.
41. <http://www.chem.msu.su>
42. Гриммет М.Р. Общая органическая химия. Т. 8. Диазолы, триазолы, тетразолы и их бензоаналоги – М.: Химия, 1985. – С. 475.
43. Иванский В.И. Химия гетероциклических соединений: учеб. пособие для ун-тов. – М.: Высшая школа, 1978. – 559 с.
44. Гетероциклические соединения / Под ред. Эльдерфилда. В 8 т. – Т. 5: под ред. Н.К. Кочеткова. – М.: изд-во иностранной лит., 1961. – С. 160.
45. Бензимидазолы: Обзорная информация / Под ред. О.В. Смиренской. – М.: НИИТЭХИМ, 1978.
46. Щельцин В.К. Синтез бензимидазолов: обзорная информ.– М.: НИИТЕХИМ, 1984. – 118 с.
47. Pat. 4109093 US, М.Кл. C07D235/18. Process for making 2-(4'-aminophenyl) 5-aminobenzimidazole / Arsak A.J., Frank P. (Fr.). – №647,240, заявл. 07.01.1976, опубл. 22.08.1978.
48. Pat. 4192947 US, М.кл. C07D235/18. Process for the production of aminophenylbenzimidazoles / W. Bauer, J. Ribka – №941,462; заявл. 12.09.1978; опубл. 11.03.1980.
49. Патент 1438178 РФ, МПК С 07 D 235/18. Способ получения 5(6)-амино-2-(4'-аминофенил)бензимидазола / И.И. Большаков, Л.Н. Белова – №4063730/04; заявл. 17.03.1986; опубл. 25.07.1995, Бюл. №21.
50. Патент 2041200 РФ, МПК C07C233/80. Способ получения 2',4',4'-триаминобензанилида / В.И. Хейфец, Л.П. Пивоненкова, Т.Б. Любимова и др. (РФ) – №92014488/04; заявл. 25.12.1992; опубл. 09.08.1995, Бюл. №22.
51. А. с. 546608 СССР, М.Кл. C07C103/20. Способ получения 2',4',4'-триаминобензанилида / Х.М. Брикенштейн, В.И. Савченко, Э.Н. Изакович и др. (СССР). – №2186509/04; заявл. 03.11.1975; опубл. 15.02.1977, Бюл. №6.

52. Патент 4417056 US, М.Кл. C07D235/18. Process for preparing 2-(4-aminophenyl)benzimidazole and substituted derivatives / J.-M. Cognion, P. Durual – №357,108; заявл. 11.03.1982; опубл. 22.11.1983, Chem. Abstr. – vol. 98, 89359, 1983.
53. Патент 2283307 РФ, МПК C07D235/18. Способ получения 5(6)-амино-2-(4'-аминофенил)бензимидазола / Е.Л. Вулах, В.Ю. Лакунин, И.В. Слугин, Г.Б. Склярова (РФ). – №2005122586/04; заявл. 18.07.2005; опубл. 10.09.2006, Бюл. №25.
54. Патент 2345988 РФ, МПК C07D235/18. Способ получения 5(6)-амино-2-(4-аминофенил)бензимидазола / Е.Л. Вулах, К.А. Кочетков В.С. Стародубцев, и др. (РФ). – №2006123235; заявл. 30.06.2006; опубл. 10.02.2009, Бюл. № 4.
55. Synthesis of high-purity 2-(4-aminophenyl)-1H-benzimidazol-5-amine / Ningren Jin, Chen Liu, Qingjun Xiao // Chemical Industry and Engineering Progress. – 2009. – Vol. 28. – №5. – S. 1.
56. Синтез 2',4,4'-тринитробензанилида нитрованием анилида 4-нитробензойной кислоты / Л.Ф. Щекутьева, Е.В. Боткина, Н.А. Лакомова и др. // Мономеры для термостойких полимеров: сб. науч. тр. / ВНИПИМ. – М.: НИИТЕХИМ, 1983. – С. 33–42.
57. Столярова Т.Ю., Немировская Н.С., Ельцов А.В. Полифосфорная кислота (ПФК) и некоторые другие конденсирующие агенты в реакциях образования бензазолов // Производные бензимидазола и других ароматических систем в синтезе мономеров: межвуз. сб. науч. тр. / ЛТИ им. Ленсовета. – Л., 1982. – С. 69–79.
58. Патент №70862 Герм. Forshrotte der Theerfarbenfabrikation und verwandete Industrie zweige (Do P. Frudlaender v. 3). – 1892.
59. Patent 2601041 BRD. Int. Cl. C07D233/46. Verfahren zur Herstellung von 2-(4'-Aminophenyl)-5-aminobenzimidazol / Aime Arsac, Frank Pierre (FR);

Produits Chimiques Ugin Kuhlmann, Paris (FR). – №P2601041.3; заявл. 13.01.1976; опубл. 15.07.1976, Chem. Abstr., Vol. 85, 177423w, 1976.

60. Новохатка Д.А., Морозова В.Я., Брандина Л.М. Ацилирование анилина 4-нитробензойной кислотой // Основы органического синтеза и нефтехимия: межвуз. сб. науч. тр. / Ярослав. политехн. ин-т. – Ярославль. – 1978. – Вып. 10. – С. 104–106.
61. Багал В.Н., Климова В.Н. Образование бензимидазольного цикла реакцией ароматических аминов с 4-нитробензойной кислотой // Производные бензимидазола и других ароматических систем в синтезе мономеров: межвуз. сб. науч. тр. / ЛТИ им. Ленсовета. – Л., 1982. – С. 33–40.
62. Способ получения 2',4',4'-тринитробензанилида нитрованием моно- и динитробензанилидов в азотной и серной кислотах / Л.Г. Матвеев, Г.Ф. Левченко, Э. А. Кудрявцева и др. // Журн. прикладной химии. 1984. – Т. 57. – № 1. – С. 132–134.
63. Оптимизация реакции нитрования *n*-нитробензанилида / Л.Ф. Мясникова, И.Л. Вайсман, С.С. Глузман // Журн. прикладной химии. 1977. – Т. 50. – №6. – С. 1428–1430.
64. Paul M. A., Long F.A. H_0 and related indicator acidity function // Chem. Rev. – 1957. – V. 57. – N1. – P. 1.
65. А. с. 1025039 СССР. Способ получения 2',4',4'-тринитробензанилида / Г.Д. Тицкий, А.Е. Шумейко, Л.П. Курченко и др. (СССР). – №3347007/04; заявл. 09.10.1981; опубл. 20.02.1999.
66. Порай-Кошиц Б.А. Франковский Ч. Исследование в области диаминов бензимидазольного ряда // Журн. общей химии. – 1958. – Т. 28. – № 4. – С. 928–934.
67. А. с. 459465 СССР. МПК C07D49/36. Способ получения бисимидазольных аналогов антрацена / Л.И. Рудая, И.Я. Квитко,

- А.В.Ельцов (СССР). – №1892558/23-4; заявл. 09.03.73; опубл. 28.11.75, Бюл. №5.
68. А. с. 462823 СССР. МКИ C07D49/38. Способ получения 4,4'-бис(аминобензимидазольных) мостиковых аналогов дифенила / В.В. Лисунова, Л.И. Рудая, И.Я. Квитко и др. (СССР). – №1905353/23-4; заявл. 06.04.73; опубл. 16.09.75, Бюл. №9.
69. Синтез нитробензанилидов из хлорангидридов кислот и нитроанилинов / В.К. Щельцын, И.Л. Вайсман, С.С. Гитис и др. // Синтез, анализ и структура органических соединений: сб. науч. тр. / Тул. гос. пед. ин-т им. Л.Н. Толстого. – Тула. – 1972. – Вып. 4. – С. 46–50.
70. Snyder H.R., Eleston C.T. Polyphosphoric acid as a Reagent in organic Chemistry // J. Am. Chem. Soc. – 1954. – 76. – S. 3039.
71. Технология получения 2',4',4'-тринитробензанилида – промежуточного продукта синтеза 5(6)-амино-2-(4-аминофенил)бензимидазола / В.Я. Морозова, Л.М. Брандина, Д.А. Новохатка и др. // Производные бензимидазола и других ароматических систем в синтезе мономеров: межвуз. сб. науч. тр. / ЛТИ им. Ленсовета – Л. – 1982. – С. 23–33.
72. Wang Shufang, Zi Wenmei // Acta Sci. natur. jilinensie. – РЖХим. – 1985. – №4. – Р. 107–112, 10Б4048.
73. Акцепторные хлориды металлов в катализе ацилирования 2,4-динитроанилина 4-нитробензоилхлоридом / В.Я. Морозова, Е.Л. Вулах, Л.М. Брандина, и др. // Мономеры для поликонденсации: сб. науч. тр. / ВНИПИМ. – М.: НИИТЭХИМ, 1987. – С. 151–153.
74. George A. Olah. Fridel-Crafts and Related Reactions. – N.Y.; L.: Intercience Publishers, 1963. – Vol. I–IV.
75. Конкурентное ингибирование в реакции ацилирования 2,4-динитроанилина 4-нитробензоилхлоридом в присутствии хлорного железа / Е.Л. Вулах, В.Я. Морозова, С.А. Немлева и др. // Синтез и технология мономеров: сб. науч. тр. / ВНИПИМ. – М.: НИИТЭХИМ. – 1987. – С. 78–83.

76. Кинетика и механизм ацилирования 2,4-динитроанилина 4-нитробензоилхлоридом в присутствии хлорного железа в хлорбензоле / Е.Л. Вулах, В.Я. Морозова, С.А. Немлева и др. // Современное состояние и перспективы развития синтеза мономеров для термостойких полимерных материалов: тез. докл. II Всесоюз. конференции / ВНИПИМ. – Черкассы. – 1987. – С. 46.
77. Горелик М.В., Эфрос Л.С. Основы химии и технологии ароматических соединений. – М.: Химия, 1992. – 640 с.
78. Беркман Б.Е. Промышленный синтез хлорбензола. – М: Госхимиздат, 1957. – 144 с.
79. Промышленные хлорорганические продукты: справ. / Под ред. Л.А. Ошина. – М.: Химия, 1978. – 656 с.
80. Лисицын В.Н. Химия и технология промежуточных продуктов. – М.: Химия, 1987. – 368 с.
81. ГОСТ 9728-79. 4-Нитрохлорбензол технический. Технические условия. – М.: Гос. комитет СССР по стандартам, 1997. – 10 с.
82. ГОСТ 12298-77. 2,4-Динитроанилин технический. Технические условия. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1977. – 11 с.
83. ТУ 6-38-05800142-255-99. 2,4-Динитроанилин технический (на 2,4-динитрохлорбензоле марки Б). Технические условия. – Дата введения 01.02.1999.
84. Интенсификация периодического производства 4-нитро-бензоилхлорида / А.Е. Круглик, И.А. Милицин, М.А. Райх и др. // Тез. докл. II Всесоюзной конференции «Современное состояние и перспективы развития синтеза мономеров для термостойких полимерных материалов», ноябрь 1987 г. – Тула, 1987. – С. 41.
85. ГОСТ 7197-73. 4-Нитротолуол технический. Технические условия. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2002. – 7 с.
86. Бюлер К., Пирсон Д. Органические синтезы. – М.: Мир, 1973. – Ч. 2. – С. 364–367.

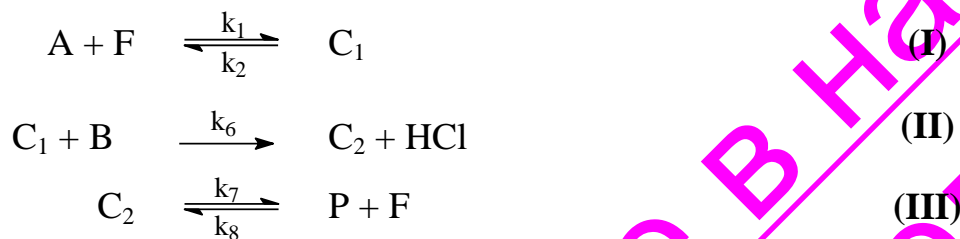
87. Закономерности образования ангидридов взаимодействием ароматических карбоновых кислот с хлорангидридами / М.Н. Чернобровкина, Е.Л. Вулах, В.М. Иванова и др. // Основной органический синтез и нефтехимия: сб. науч. тр. / Ярославский политехнический институт. – Ярославль, 1989. – Вып. 25. – С. 90–98.
88. К кинетике ацилирования 2,4-динитроанилина *n*-нитробензоилхлоридом в нитробензоле / Д.А. Новохатка, В.И. Хейфец, В.Я. Морозова и др. // Мономеры для поликонденсации: сб. науч. тр. / ВНИПИМ. – Тула: Приокск. кн. изд-во, 1979. – С. 17–27.
89. Малоотходная технология получения 5(6)-амино-2-(4-аминофенил)бензимидазола / Н.В. Завьялова, С.М. Смирнов, О.И. Бойкова, Е.Л. Вулах, Ю.М. Атрощенко // XIV Международная научно-техническая конференция «Наукоемкие химические технологии 2012» с элементами научной школы для молодежи. Тез. докл. 21–25 мая 2012. – Тула, 2012 г. – С.137.
90. Ашмор П.А. Катализ и ингибирование химических реакций. – М.: Мир, 1966. – 507 с.
91. Справочник химика: Справ.: В 7 т. / Под общ. ред. Б.П. Никольского, 2-е изд., Том 2. Свойства неорганических и органических веществ, показателя преломления, удельное вращение. – М.-Л.: Химия, 1964. – 1168 с.
92. Органические растворители / А. Вайсбергер, Э. Проскуэр, Дж. Риддик и др., 1958. – М.: ИЛ. – 518 с.

П Р И Л О Ж Е Н И Е

Любое копирование и
тиражирование запрещено

**Вывод уравнения для скорости каталитической реакции ацилирования
4-нитробензойной кислоты 4-нитробензоилхлоридом
в присутствии хлорида железа (III)**

Общая схема реакций:



где А – [4-НБХ]; В – [4-НБК]; F – [FeCl₃]; P – [АНБК];

C₁ – [4-НБХ·FeCl₃]; C₂ – [АНБК·FeCl₃].

Уравнение для скорости образования АНБК имеет вид:

$$\frac{dP}{dt} = k_4 C_2 - k_5 PF \quad (1)$$

Принимаем условия квазистационарности по комплексам C₁ и C₂:

$$\frac{dC_1}{dt} = k_1 AF - k_2 C_1 - k_6 C_1 B = k_1 AF - C_1(k_2 + k_6 B) = 0 \quad (2)$$

$$\frac{dC_2}{dt} = k_3 C_1 B - k_7 C_2 + k_8 PF = 0 \quad (3)$$

$$F = F_0 - C_1 - C_2$$

Из уравнений (2) и (3) находим:

$$C_1 = \frac{k_1 AF}{k_2 + k_6 B}$$

$$C_2 = \frac{k_6 B C_1 + k_8 PF}{k_7} = \frac{k_8}{k_7} PF + \frac{k_6}{k_7} B C_1 = \frac{PF}{K_1} + \bar{k} B C_1 \quad (4)$$

где $K_I = \frac{k_7}{k_8}$; $\bar{k} = \frac{k_6}{k_7}$

Продолжение приложения А

Уравнение материального баланса по хлориду железа (III) имеет вид:

$$F_0 = F + C_1 + C_2 \quad (5)$$

Подставляя выражения для концентраций комплексов C_1 и C_2 в уравнение (5), получим:

$$\begin{aligned} F_0 &= F + \frac{k_1 AF}{k_2 + k_6 B} + \frac{PF}{K_I} + \bar{k} B \frac{k_1 AF}{k_2 + k_6 B} = F + \frac{k_1 AF(1 + \bar{k} B)}{k_2 + k_6 B} + \frac{PF}{K_I} = \\ &= F \left[1 + \frac{k_1 A}{k_2 + k_6 B} + \frac{P}{K_I} + \frac{\bar{k} B k_1 A}{k_2 + k_6 B} \right] = F \left[1 + \frac{k_1 A(1 + \bar{k} B)}{k_2 + k_6 B} + \frac{P}{K_I} \right] \end{aligned}$$

Отсюда:

$$F = \frac{F_0}{1 + \frac{k_1 A(1 + \bar{k} B)}{k_2 + k_6 B} + \frac{P}{K_I}} \quad (6)$$

Подставив в уравнение (1) выражения для C_2 и F , получим:

$$\begin{aligned} \frac{dP}{dt} &= k_7 \left(\frac{PF}{K_I} + \bar{k} B C_1 \right) - k_8 PF = k_7 \left(\frac{PF}{K_I} + \bar{k} B \frac{k_1 AF}{k_2 + k_6 B} \right) - k_8 PF = \\ &= \left[k_7 \frac{P}{K_I} + k_7 \bar{k} k_1 \frac{AB}{k_2 + k_6 B} - k_8 P \right] F = \left[k_7 \frac{P}{K_I} + k_6 k_1 \frac{AB}{k_2 + k_6 B} - k_8 P \right] F = \\ &= k_6 k_1 \frac{AB}{k_2 + k_6 B} F = k_6 k_1 \frac{AB}{k_2 + k_6 B} \cdot \frac{F_0}{1 + \frac{k_1 A(1 + \bar{k} B)}{k_2 + k_6 B} + \frac{P}{K_I}} = \\ &= k_6 k_1 \frac{AB}{k_2 + k_6 B} \cdot \frac{F_0 (k_2 + k_6 B)}{(k_2 + k_6 B) + k_1 A(1 + \bar{k} B) + \frac{P}{K_I} (k_2 + k_6 B)} = \frac{k_1 k_6 A B F_0}{k_1 A(1 + \bar{k} B) + \left(1 + \frac{P}{K_I} \right) (k_2 + k_6 B)} = \end{aligned}$$

$$= \frac{k_1 k_6 A B F_0}{k_1 A \left(1 + \frac{k_6}{k_7} B\right) + \left(1 + \frac{k_8}{k_7} P\right) (k_2 + k_6 B)}$$

Использование в научных
и учебных целях.