

THE CONVERSION OF INTERMEDIATE 4-PHENYL-o-TOLUNITRILE AS A SUBSTRATE FOR VAPOR PHASE AMMOXIDATION ON OXIDE CATALYST

Bagirzade G.¹, Guliyev F.², Tagiyev D.³ (Republic of Azerbaijan)

¹Bagirzade Gulu Ahmed - candidate of chemical sciences, assistant professor;

²Guliyev Fikret Ali - doctor of chemical sciences, professor,

DEPARTMENT OF BIOPHYSICAL AND BIOORGANIC CHEMISTRY FACULTY OF PHARMACY,
AZERBAIJAN MEDICAL UNIVERSITY;

³Tagiyev Dilgam Babir - doctor of chemical sciences, professor, director,

NAGIYEV INSTITUTE OF CATALYSIS AND INORGANIC CHEMISTRY, NATIONAL ACADEMY OF
SCIENCES OF AZERBAIJAN,
BAKU, REPUBLIC OF AZERBAIJAN

Abstract: kinetic regularities of ammoxidation of intermediate 4-phenyl-o-tolunitrile as a substrate on Sb–Bi–Zr/γ-Al₂O₃-oxide catalyst were studied. Depending on the process conditions specified reaction direction mainly towards the formation of one or other the main product. It was shown that 4-phenyl-o-tolunitrile as substrate is converted only to one main product - that is, 4-phenylftalonitrile which under the influence of water formed as a result of concomitant reactions ammoxidation hydrolyzed to form 4- phenylftalimide as a secondary core.

Keywords: ammoxidation, studying the kinetics, 4-phenyl-o-tolunitrile, 4-phenylftalonitrile, 4- phenylftalimide.

ПРЕВРАЩЕНИЕ ПРОМЕЖУТОЧНОГО 4-ФЕНИЛ-о-ТОЛУНИТРИЛА КАК СУБСТРАТА ПРИ ПАРОФАЗНОМ ОКИСЛИТЕЛЬНОМ АММОНОЛИЗЕ НА ОКСИДНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Багирзаде Г. А.¹, Кулиев Ф. А.², Тагиев Д. Б.³ (Азербайджанская Республика)

¹Багирзаде Гулу Ахмед оглы – кандидат химических наук доцент;

²Кулиев Фикрет Али оглы – доктор химических наук, профессор,
кафедра биофизической и биоорганической химии, фармацевтический факультет,
Азербайджанский медицинский университет;

³Тагиев Дилгам Бабир оглы – доктор химических наук, профессор директор,
Институт катализа и неорганической химии им. М. Ф. Нагиева НАН Азербайджана,
г. Баку, Азербайджанская Республика

Аннотация: изучены кинетические закономерности окислительного аммонолиза промежуточного 4-фенил-о-толунитрила как субстрата на V–Sb–Bi–Zr/γ-Al₂O₃-оксидном катализаторе. В зависимости от условий проведения процесса определено направление реакции главным образом в сторону образования того или другого основного продукта. Показано, что 4-фенил-о-толунитрил в качестве субстрата превращается только в один основной продукт – то есть в 4-фенилфталонитрил, который под влиянием воды, образующейся в результате сопутствующих реакций окислительного аммонолиза, гидролизует с формированием 4-фенилфталимида как второго основного продукта.

Ключевые слова: окислительный аммонолиз, изучение кинетики, 4-фенил-о-толунитрил, 4-фенилфталонитрил, 4-фенилфталимид.

Актуальность данной проблемы обусловлена сложностью проведения процесса окислительного аммонолиза 4-фенил-о-ксилола с получением в качестве основных продуктов как 4-фенилфталонитрила, так и 4-фенилфталимида, что связано со структурными особенностями исходного сырья и одновременно – необходимостью изучения превращения промежуточного 4-фенил-о-толунитрила как субстрата для установления направления реакции преимущественно в сторону образования того или другого целевого вещества.

Как известно [1] что парофазный гетерогенный окислительный аммонолиз 4-фенил-о-ксилола на V–Sb–Bi–Zr/γ-Al₂O₃-оксидном катализаторе ведёт к образованию главным образом 4-фенилфталонитрила [2]– важного вещества органического синтеза. Изучение кинетических закономерностей данной реакции показало, что 4-фенил-о-толунитрил [3] является промежуточным продуктом при формировании целевого 4-фенилфталонитрила [4]. На самом деле, в молекуле 4-фенил-о-ксилола за счет электроноакцепторного свойства фенильной группы и положительного индуктивного (+I) эффекта пара-метильной группы, первой активируется эта метильная группа, поэтому вначале формируется соответствующий промежуточный 4-фенил-о-толунитрил, который, в свою очередь, превращается в целевой 4-фенилфталонитрил. Действительно, при наличии в 4-положение ароматического цикла о-ксилола фенильной группы, сопряжение не имеет существенной роли, в связи с тем, что резонансные постоянные фенильной и метильной групп, размещенных в пара-положениях

отличаются мало [5]. Как известно, фенильная группа входит в состав заместителей III рода [6] (углеродные р-системы или неполярные π -электронные системы), которые могут выражать и электронодонорные и электроноакцепторные свойства и не учитывая влияния сопряжения [7], т.е. электронодонорности фенильной группы, и таким образом, фенильная группа в молекуле 4-фенил-о-ксилола проявляет только электроноакцепторный характер. Действительно, из сказанного вытекает, что в молекуле 4-фенил-о-ксилола влияние электроноакцепторного эффекта фенильной группы и +I-эффекта пара-метильной группы направляются в сторону активации пара-метильной группы относительно фенильного заместителя [8]. Здесь надо особо подчеркнуть, что в молекуле 4-фенил-о-ксилола фенильная группа, как известно [9] не оказывает влияния на активацию мета-метильной группы, которая сама обладает только +I эффектом и за счет этого эффекта подвергается первичному взаимодействию. Следовательно, теоретические представления о последовательности активации метильных групп на основе электронных факторов хорошо согласуются с результатами экспериментов при окислительном аммонолизе 4-фенил-о-ксилола на V-Sb-Bi-Zr/ γ -Al₂O₃-оксидном катализаторе.

На основе вышеизложенного, целью настоящего исследования являлось изучение кинетических закономерностей превращения 4-фенил-о-толунирила как субстрата в реакции окислительного аммонолиза на представленном катализаторе [10]. Что касается превращения 4-фенил-о-толунирила как субстрата, то важно подчеркнуть, что в его молекуле за счет согласованной ориентации электронодонорного характера метильной и электроноакцепторных свойств нитрильной групп электронная плотность смещается в сторону последнего, в результате чего облегчается гетеролитический разрыв C-H-связей с протонизацией водорода при первичном взаимодействии (активации) с металлоксидным катализатором в условиях гетерогенного парового окислительного аммонолиза. Одновременно в молекуле этого субстрата фенильная группа, как известно, не влияет на активацию мета-метильного заместителя.

Кинетические изучения превращений 4-фенил-о-толунирила при реакции и хроматографическое разделение продуктов реакции, а также количественный расчет их состава осуществляли в соответствии с ранее разработанными методиками [11]. В процессе газовой окислительной аммонолиза 4-фенил-о-толунирила (Фo-ТН) на V-Sb-Bi-Zr/ γ -Al₂O₃-оксидном катализаторе протекают реакции образования 4-фенилфталонитрила, 4-фенилфтальмида, 4-фенилбензонитрила и CO₂.

Для определения характера кинетической зависимости реакции окислительного аммонолиза 4-фенил-о-толунирила изучали влияние парциальных давлений кислорода $P(O_2)$ и аммиака $P(NH_3)$ при значениях $P(NH_3)$, больших некоторого значения, обозначенного как $[P(NH_3)]_{min}$, т.е. при больших концентрациях аммиака [12], а также времени контакта τ на скорость процесса в интервале температур 633–673 К.

Влияние различных концентраций кислорода на показатели процесса окислительного аммонолиза 4-фенил-о-толунирила изучено при исходных парциальных давлениях $P^0(ФoТН) = 1,30$ кПа и $P^0(NH_3) = 32,49$ кПа. В изученном интервале изменения $P(O_2)$ (1,83–18,70 кПа) скорость суммарного превращения 4-фенил-о-толунирила (W), а также скорости образования 4-фенилфталонитрила и CO₂ не зависят от парциальных давлений кислорода при $\tau = 0,27$ с и температурах 653 и 673 К. Изучение влияния $P(NH_3)$ при $\tau = 0,27$ с, $P^0(ФoТН) = 1,30$ кПа, $P^0(O_2) = 8,19$ кПа и температурах 653 и 673 К на W , а также скорости частных реакций выявило, что скорость брутто-превращения 4-фенил-о-толунирила и скорости образования 4-фенилфталонитрила и CO₂ не зависят от концентрации аммиака в интервале 18,83–57,81 кПа.

Варьирования времени контакта при $P^0(ФoТН) = 1,52$ кПа, $P^0(O_2) = 9,55$ кПа и $P^0(NH_3) = 53,03$ кПа показало, что увеличение τ приводит к повышению конверсии 4-фенил-о-толунирила (α) и уменьшению скорости суммарного превращения субстрата. С ростом τ селективность превращения 4-фенил-о-толунирила в 4-фенилфталонитрил падает, а селективность образования 4-фенилфтальмида и 4-фенилбензонитрила повышается. Зависимость избирательности CO₂ от времени контакта проявляется слабее. Это указывает на то, что CO₂ в отличие от 4-фенилфтальмида и 4-фенилбензонитрила, преимущественно, образуется непосредственно из 4-фенил-о-толунирила, а 4-фенилфтальмид и 4-фенилбензонитрил – последовательным путем. Также, 4-фенилфтальмид и 4-фенилбензонитрил не были обнаружены в продуктах реакции при малых временах контактов и их наличие при относительно высоких конверсиях 4-бром-о-толунирила подтверждает последовательный характер образования. Значит, анализ изменения селективности образования продуктов реакции в зависимости от степени превращения позволяет думать, что 4-фенилфталонитрил подвержен дальнейшим превращениям в реакции окислительного аммонолиза 4-фенил-о-толунирила под действием H₂O, являющегося продуктом реакций, сопровождающих окислительный аммонолиз, то есть окислительного дегидрирования [13] и глубокого окисления [14] исходного сырья. На основе вышеизложенных данных можно сказать, что 4-фенилфталонитрил, вероятно, гидролизует в 4-фенилфтальмид, который далее декарбоксилируется в 4-фенилбензонитрил. Кроме этого, по всей вероятности, имеется дополнительный путь формирования 4-фенилбензонитрила прямо из 4-бром-о-толунирила окислительной деструкцией, что более четко выражается с увеличением температуры и времени контакта. Этот результат созвучен с данными по кинетическим закономерностям окислительного аммонолиза самого 4-фенил-о-ксилола как субстрата, в связи с тем, что в последнем случае 4-фенил-о-толунирил формировался как промежуточный продукт и подвергался дальнейшему превращению.

Таким образом, установлено, что скорости превращения 4-фенил-о-толунирила в целевой 4-фенилфталонитрил и CO_2 определяются уравнением половинного порядка по концентрации 4-фенил-о-толунирила и не зависят от парциальных давлений кислорода и аммиака. С учетом получения 4-фенилфталонитрила как основного вещества в данном случае из побочных продуктов, формирование 4-фенилфталимида осуществляется за счет гидролиза 4-фенилфталонитрила; CO_2 образуется окислением 4-фенил-о-толунирила и декарбоксилированием 4-фенилфталимида; 4-фенилбензонитрил – из 4-фенил-о-толунирила и 4-фенилфталимида. Из кинетических данных вытекает, что 4-фенил-о-толунирил в качестве субстрата превращается только в 4-фенилфталонитрил как основной продукт, который в свою очередь гидролизуетсся с формированием другого целевого вещества – 4-фенилфталимида.

Список литературы / References

1. *Bagirzade G. A.* Об окислительном аммонолизе о-ксилола и его 4-замещенных на ванадийсодержащих сложноокисдных катализаторах // Тез. докл. II Международной конференции Российского химического общества им. Д. И. Менделеева «Инновационные химические технологии и биотехнологии материалов и продуктов» (Москва, 28 сентября 2010). М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2010. С. 197-198.
2. *Bagirzade G. A., Tagiyev D. B., Manafov M. R.* Vapor phase ammoxidation of 4-phenyl-o-xylene into 4-phenylphthalonitrile on V-Sb-Bi-Zr/ γ - Al_2O_3 oxide catalyst // *Modern Research in Catalysis*, 2015. V. 4. No. 3. P. 59-67.
3. *Bagirzade G. A., Tagiyev D. B., Fatullayeva S. S.* Transformation pathways of o-xylene and its 4-substituted derivatives in the course of vapor-phase oxidative ammonolysis // *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2014. V. 87. No. 11, P. 1674–1679.
4. *Bagirzade G. A., Tagiyev D. B., Manafov M. R.* Mechanism of the products formation in the vapor phase ammoxidation reaction of 4-phenyl-o-xylene // *Advances in Chemical Engineering and Science*, 2015. V. 5. № 4. P. 430-440.
5. *Пальм В. А.* Введение в теоретическую органическую химию. М.: Высшая школа, 1974. 446 с.
6. *Племенков В. В.* Электронное и пространственное строение монофункциональных циклопропанов // *Журнал органической химии*, 1997. Т. 33. Вып. 6. С. 849-859.
7. *Bagirzade G. A.* О реакционной способности о-ксилола и его 4-замещенных при гетерогенно-каталитическом окислительном аммонолизе // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, 2009. Т. 52. Вып. 12. С. 47-49.
8. *Bagirzade G. A.* О последовательности активации метильных групп 4-фенил- и 4-бром-о-ксилолов при гетерогенно-каталитическом окислительном аммонолизе // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, 2012. Т. 55. Вып. 5. С. 23-27.
9. Краткий справочник физико-химических величин // Под ред. *Равделя А.А. и Пономаревой А.М.*, Л.: Химия, 1983. 232 с.
10. *Bagirzade G. A., Tagiyev D. B., Manafov M. R.* Synthesis of 4-phenylphthalonitrile by vapor-phase catalytic ammoxidation of intermediate 4-phenyl-o-tolunitrile: Reaction kinetics // *Modern Research in Catalysis*, 2014. V. 3. No.1. P. 6-11.
11. *Bagirzade G. A.* Preparation of 4-phenylphthalonitrile by vapor-phase ammoxidation of 4-phenyl-o-xylene: Reaction kinetics // *Petroleum Chemistry*, 2012. V. 52. No. 2. P. 105–112.
12. *Bagirzade G. A., Tagiyev D. B.* О двух областях влияния парциальных давлений аммиака на образование основных продуктов при окислительном аммонолизе о-ксилола и его 4-замещенных в присутствии ванадийсодержащих сложноокисдных катализаторов // Тез. докл. IV Международной конференции Российского химического общества им. Д. И. Менделеева «Химическая технология и биотехнология новых материалов и продуктов» в 2 т. (Москва, 24 – 25 октября 2012). М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева; ИФХЭ им. А.Н.Фрумкина РАН, 2012. Т. 1. С. 9-11.
13. *Bagirzade G. A., Шейнин В. Е., Маггеррамова З. Ю., Ризаев Р. Г.* К вопросу о разделении кристаллической смеси основных продуктов парофазного окислительного аммонолиза о-ксилола и его 4-замещенных // *Азербайджанский химический журнал*, 2000. № 1. С. 60-63.
14. *Bagirzade G. A.* Технологический процесс получения 4-фенил-о-фталонитрила окислительным аммонолизом 4-фенил-о-ксилола с рециркуляцией // Тез. докл. III Международной конференции Российского химического общества им. Д. И. Менделеева «Ресурсосберегающие и энергоэффективные технологии в химической и нефтехимической промышленности» (Москва, 25 октября 2011). М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2011. С. 133-135.

Список литературы на английском языке / References in English

1. *Bagirzade G. A.* Ob oksislitel'nom ammonolize o-ksilola i ego 4-zameshennykh na vanadijsoderzhashhix slozhnooksidnykh katalizatorax [About the ammoxidation of o-xylene and 4-substituted on complex oxide vanadium catalysts] // *Tez. dokl. II Mezhdunarodnoj konferencii Rossijskogo ximicheskogo obshhestva im. D. I. Mendeleeva* «Innovacionnye ximicheskie tehnologii i biotehnologii materialov i produktov» (Moskva, 28 sentjabrja 2010) [Abstracts of II International conference of D.I. Mendeleev Russian chemical society «Innovative chemical technologies and biotechnology materials and products» (Moscow, 28 September 2010)]. М.: RXTU im. D. I. Mendeleeva, 2010. P. 197-198 [in Russian].

2. Bagirzade G. A., Tagiyev D. B., Manafov M. R. Vapor phase ammoxidation of 4-phenyl-o-xylene into 4-phenylphthalonitrile on V-Sb-Bi-Zr/ γ -Al₂O₃ oxide catalyst // *Modern Research in Catalysis*, 2015. V. 4. № 3. P. 59-67.
3. Bagirzade G. A., Tagiyev D. B., Fatullayeva S. S. Transformation pathways of o-xylene and its 4-substituted derivatives in the course of vapor-phase oxidative ammonolysis // *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2014. V. 87. № 11. P. 1674–1679.
4. Bagirzade G. A., Tagiyev D. B., Manafov M. R. Mechanism of the products formation in the vapor phase ammoxidation reaction of 4-phenyl-o-xylene // *Advances in Chemical Engineering and Science*, 2015. V. 5. № 4. P. 430-440.
5. Palm V. A. Vvedenie v teoreticheskuyu organicheskuyu khimiyu [Introduction to theoretical organic chemistry]. M.: Vysshaya shkola, 1974. 446 p [in Russian].
6. Plemenkov V. V. Jelektronnnoe i prostranstvennoe stroenie monofunktsional'nykh tsiklopropanov [The electronic and spatial structure of monofunctional cyclopropanes] // *Zhurnal organicheskoy khimii* [Russian Journal of Organic Chemistry], 1997. V. 33. № 6. P. 849-859 [in Russian].
7. Bagirzade G. A. O reaktsionnoy sposobnosti o-kislola i ego 4-zameshennykh pri geterogenno-kataliticheskom oksislitel'nom ammonolize [On the reactivity of o-xylene and 4-substitutes at heterogeneous catalytic ammoxidation] // *Izv. vuzov. Khimija i khim. tekhnologiya* [Proceedings of the universities. Chemistry and chemical technology], 2009. V. 52. № 12. P. 47-49 [in Russian].
8. Bagirzade G. A. O posledovatel'nosti aktivatsii metil'nykh grupp 4-fenil- i 4-brom-o-kislolov pri geterogenno-kataliticheskom oksislitel'nom ammonolize [On sequences of activation of methyl groups 4-phenyl- and 4-bromo-o-xylenes at heterogeneous catalytic ammoxidation] // *Izv. vuzov. Khimija i khim. tekhnologiya* [Proceedings of the universities. Chemistry and chemical technology], 2012. V. 55. № 5. P. 23-27 [in Russian].
9. Kratkij spravochnik fiziko-khimicheskikh velichin [Short handbook of chemical-physical parameters] // Pod red. [Ed. Ravdel A. A., Ponomareva A. M.]. L.: Khimija, 1983. 232 p. [in Russian].
10. Bagirzade G. A., Tagiyev D. B., Manafov M. R. Synthesis of 4-phenylphthalonitrile by vapor-phase catalytic ammoxidation of intermediate 4-phenyl-o-tolunitrile: Reaction kinetics // *Modern Research in Catalysis*, 2014. V. 3. № 1. P. 6-11.
11. Bagirzade G. A. Preparation of 4-phenylphthalonitrile by vapor-phase ammoxidation of 4-phenyl-o-xylene: Reaction kinetics // *Petroleum Chemistry*, 2012. V. 52. № 2. P. 105–112.
12. Bagirzade G. A., Tagiyev D. B. O dvuh oblastyakh vliyaniya parcial'nykh davleniy ammiaka na obrazovanie osnovnykh produktov pri oksislitel'nom ammonolize o-kislola i ego 4-zameshennykh v prisutstvii vanadijsoderzhashchikh slozhnooksidnykh katalizatorov [About two areas of influence of the partial pressures of ammonia to the formation of the main products in ammoxidation of o-xylene and its 4-substitutes in the presence of complex oxide vanadium catalysts] // *Tez. dokl. IV Mezhdunarodnoy konferentsii Rossiyskogo khimicheskogo obshchestva im. D. I. Mendeleeva «Khimicheskaya tekhnologiya i biotekhnologiya novykh materialov i produktov» v 2 t. (Moskva, 24–25 oktyabrya 2012)* [Abstracts of IV International conference of D. I. Mendeleev Russian chemical society «Chemical Technology and Biotechnology of new materials and products » in 2 v. (Moscow, 24–25 October 2012)]. M.: RXTU im. D. I. Mendeleeva: IFXJe im. A. N. Frumkina RAN, 2012. V. 1. P. 9-11 [in Russian].
13. Bagirzade G. A., Sheinin V. E., Magerramova Z. Yu., Rizaev R. G. K voprosu o razdelenii kristallicheskoy smesi osnovnykh produktov parofaznogo oksislitel'nogo ammonoliza o-kislola i ego 4-zameshennykh [Towards the issue on separation of crystalline mixture of the main products of vapor phase ammoxidation of o-xylene and its 4-substitutes] // *Azerbaydzhanskij khimicheskij zhurnal* [Azerbaijan Chemical Journal], 2000. № 1. P. 60-63 [in Russian].
14. Bagirzade G. A. Tekhnologicheskij process polucheniya 4-fenil-o-ftalodinitrila oksislitel'nyim ammonolizom 4-fenil-o-kislola s recirkulyatsiej [Technological process of preparation of 4-phenyl-o-ftalodinitrile at oxidative ammonolysis of 4-phenyl-o-xylene with recirculation] // *Tez. dokl. III Mezhdunarodnoy konferentsii Rossiyskogo khimicheskogo obshchestva im. D. I. Mendeleeva «Resursosberegajushhie i jenergoeffektivnye tekhnologii v khimicheskoy i neftekhimicheskoy promyshlennosti» (Moskva, 25 oktyabrya 2011)* [Abstracts of III International conference of D. I. Mendeleev Russian chemical society «Resource-saving and energy efficient technologies in the chemical and petrochemical industry» (Moscow, 25 October 2011)]. M.: RXTU im. D. I. Mendeleeva, 2011. P. 133-135 [in Russian].