ХИМИЯ

УДК 541.128.542.971

DOI: 10.21779/2542-0321-2018-33-1-85-91

М.Г. Абдуллаев

Сравнительная оценка палладийсодержащих катализаторов гидроацилирования ароматических нитросоединений

Дагестанский государственный университет; Россия, 367001, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева, 43а; mahram-ivgu@rambler.ru

Проведено исследование каталитических свойств палладийсодержащих наноструктур на основе трехмерных полимеров в реакции гидрогенизационного ацилирования ароматических нитросоединений и сопоставление их свойств с классическими гетерогенными аналогами. С целью оптимизации процесса сокращения числа промежуточных стадий и увеличения выхода целевых продуктов в работе изучено гидрогенизационное ацилирование нитробензола, *p*-нитротолуола, *p*-нитрофенола и *p*-этоксинитробензола на палладийсодержащих катализаторах в мягких условиях до соответствующих целевых продуктов.

Предварительные исследования показали, что реакция восстановительного ацилирования нитросоединений протекает в кинетической области и имеет первый порядок по водороду и катализатору, нулевой – по субстрату. Зависимость скорости процесса от ацилирующего агента неоднозначна. В целом по селективности и стабильности в реакции восстановительного ацилирования нитросоединений катализаторы располагаются в ряд: АВ-17-8-Pd > АН-1-Pd > АН-541-Pd > АН-511-Pd > АН-221-Pd > АРА-12П-Pd > КФ-7-Pd > КУ-2-8-Pd > КФ-1-Pd > Pd/CaCO₃ > Pd/C. По-видимому, это связано, с одной стороны, с большей селективностью металлополимеров в гидрировании нитросоединений, с другой – с участием свободных функциональных групп анионитов и катионитов в качестве катализаторов при ацилировании образующегося *in situ* амина.

В то же время основной причиной является природа носителя катализатора, так как позволяет нульвалентному палладию образовывать активные центры наноразмерного характера и прочно их удерживать в трехмерной структуре полимерного носителя. Найдено, что гетерогенные аналоги не превосходят палладийсодержащие иониты по селективности, но превосходят по суммарной активности, однако быстро ее теряют при повторном использовании катализатора.

Таким образом, проведение процесса в присутствии металлополимерных нанокатализаторов в мягких условиях и использование в качестве ацилирующих агентов кислот позволяют существенно повысить селективность и стабильность процесса.

Ключевые слова: *палладийсодержащие катализаторы, гидрогенизационное ацилирование, нитробензол, p-нитротолуол, p-нитрофенол, p-этоксинитробензол.*

Введение

Реакции каталитической гидрогенизации – гидрирования, гидрогенолиза, гидроаминирования, гидроацилирования и др. – относятся к важнейшим процессам органической химии, поскольку позволяют получать (как в лабораторных масштабах, так и в промышленных), многие органические соединения, в том числе и лекарственные вещества с высокими реакционными и экологическими характеристиками [1–3]. При этом наиболее эффективным восстановителем является молекулярный водород, который без активации катализаторами является инертным в реакциях гидрогенизации [4, 5]. В свя-

зи с этим современными исследователями уделяется большое внимание поиску новых и совершенствованию существующих каталитических систем гидрогенизации, синтетический и промышленный потенциал которых далеко не исчерпан [6–10]. Поиск новых катализаторов нацелен в основном на улучшение характеристик носителя, т. к. от его физико-химических свойств зависят и свойства готовых катализаторов. Используемые в промышленном и органическом синтезе носители – оксиды металлов, активированный уголь, кизельгур, сибунит и др. – хотя и не исчерпали своих возможностей, все же требуют постоянного совершенствования и модернизации, так как в большинстве случаев реакции протекают в жестких условиях. В этой связи являются актуальными разработка и исследование новых каталитических систем гидроацилирования в мягких условиях, тем более что высокие экономические затраты на получение молекулярного водорода и катализаторов, а также повышенные требования к культуре каталитических производств в полной мере окупаются высокой селективностью и экологическими преимуществами каталитического гидрогенизационного ацилирования.

Целями работы являются исследование и сопоставление каталитических свойств палладийсодержащих наноструктур на основе трехмерных полимеров в реакции гидрогенизационного ацилирования ароматических нитросоединений.

Экспериментальная часть

Методика получения гетерогенных и металлополимерных катализаторов, проведения реакции гидрогенизационного ацилирования и анализа реакционных смесей описана в работах [11, 12]. Реактивы марки «ч» и «хч» дополнительно очищали перекристаллизацией по стандартным методикам. Электролитический водород дополнительной очистке не подвергался.

Ацетаминобензолы. После реакции гидрогенизационного ацилирования отфильтровывают катализатор, затем медленно выпаривают растворитель. После охлаждения отфильтровывают выделившийся ацетаминобензол и промывают его на фильтре небольшим количеством дистиллированной воды, перекристаллизовывают из воды и сушат на воздухе между листами фильтровальной бумаги.

Фенилсалициламиды. После реакции гидрогенизационного ацилирования отделяют катализатор от реакционной смеси фильтрованием, затем медленно выпаривают растворитель из фильтрата в фарфоровой чашке. После охлаждения твердый продукт переносят в стакан емкостью 100 мл и обрабатывают 50 мл 1 М раствора HCl для удаления не вступившего в реакцию *p*-аминофенола. После декантации эту операцию повторяют. Затем подобным же образом продукт промывают 3–4 раза водой, 2 раза – 1 М раствором NaOH для удаления остатка салициловой кислоты и опять несколько раз водой. Промытые кристаллы оксафенамида отфильтровывают на воронке Бюхнера и сушат сначала на воздухе, а затем в сушильном шкафу при 100 °С. Очищают продукт перекристаллизацией из этанола с добавлением активированного угля.

Результаты и их обсуждение

Преимущества одностадийного синтеза некоторых ароматических и жирноароматических аминов, в том числе лекарственных веществ, гидрогенизационным ацилированием на палладиевых катализаторах показаны в работах [10–12]. Предлагаемые методы позволяют устранить многие существенные недостатки, характерные для промышленных процессов.

В синтезе ацетаминобензолов ключевой является стадия восстановления нитросоединения. В условиях реакции нитросоединение гидрируется до соответствующего первичного амина, который одновременно ацилируется: для получения ацетаминобензола, п-ацетаминотолуола, парацетамола и фенацетина – уксусной кислотой или уксусным ангидридом, для получения оксафенамида – салициловой кислотой. При этом суммарная эффективность процесса в большей степени зависит от природы восстановителя. Так, следствием химического восстановления нитросоединений является большое количество побочных и промежуточных продуктов неполного восстановления нитрогруппы. Каталитическое гидрогенизационное ацилирование на гетерогенных катализаторах, помимо прочих нежелательных процессов, сопровождается гидрогенолизом амидной связи образующегося в ходе реакции ацетаминобензола или его аналогов. Указанные выше недостатки являются основной причиной снижения выхода целевых продуктов и увеличения материальных затрат, связанных с их производством.

С целью сравнительной оценки палладийсодержащих катализаторов, сокращения числа промежуточных стадий и увеличения выхода целевых продуктов нами изучено гидрогенизационное ацилирование нитробензола, п-нитротолуола, п-нитрофенола и п-этоксинитробензола на палладийсодержащих катализаторах в мягких условиях (табл. 1) до целевых продуктов. Реакция протекает по схеме:

В качестве катализаторов исследованы: гетерогенные – Pd/C и катализатор Линдлара (Pd/CaCO₃ обработанный ацетатом свинца); металлополимерные палладийсодержащие аниониты – АН-1, АН-108-э, АН-541, АН-511, АН-221, АРА-12П и АВ-17-8; палладийсодержащие катиониты – КФ-1, КУ-2-8 и КФ-7.

Выбор полимерных носителей обусловлен тем, что значительное влияние на активность катализаторов в реакциях гидрогенизации оказывает природа ионообменной смолы. Наибольшую активность проявляют катализаторы на основе ионитов АН-541, АН-511 и КФ-7. Активность катализаторов, полученных на основе модифицированных азотсодержащими соединениями хлорметилированных сополимеров стирола и дивинилбензола макропористой структуры, увеличивается пропорционально росту длины аминных фрагментов исходных анионитов АРА-12П, АН-221, АН-511, АН-541. Однако комплексы на основе палладия и катионитов оказались нестабильными в реакциях гидрогенизации. Так, скорость реакции резко падает при повторном использовании комплексов палладия с катионитом КФ-1. По мнению авторов [4–8, 10], это связано со смыванием металла или образованием неактивных кристаллитов Pd (0). Напротив, комплексы палладия с анионитами оказались довольно стабильными. Установлено, что активность и селективность таких катализаторов зависят от природы обмениваемого иона в ионите. По нашему мнению, последний факт свидетельствует о том, что обмениваемые ионы анионитов участвуют в каталитическом акте, влияя на процесс восстановления Pd (II) в Pd (0). При этом, однако, не следует исключать возможности изменения обменной емкости ионитов в зависимости от обмениваемого иона.

Ранее проведенные исследования [9, 11] показали, что реакция гидрогенизационного ацилирования п-нитрофенола протекает в кинетической области и имеет первый

порядок по водороду и катализатору, нулевой – по субстрату. Зависимость скорости процесса от ацилирующего агента неоднозначна. В то время как увеличение концентрации ацилирующего агента оказывает влияние на выход целевых продуктов (табл. 1, 2).

Таблица 1. Выход целевого продукта в зависимости от природы катализатора при восстановительном ацилировании ароматических нитросоединений уксусной кислотой в этаноле

Нитросоединение	Выход на катализаторе, масс %											
	AB-17-8-Pd	АН-1-Pd	АН-108-э-Pd	АН-541-Pd	АН-511-Pd	АН-221-Pd	АРА-12П-Pd	КФ-7-Pd	КУ-2-8-Pd	КФ-1-Pd	Pd/CaCO ₃	Pd/C
НБ	90,5	85,1	80,7	78,9	75,8	73,6	72,7	71,0	66,8	63,4	63,0	45,3
НТ	88,1	81,5	81,4	79,2	74,9	73,1	72,3	70,5	68,1	62,0	62,8	43,7
НФ	87,6	81,0	80,0	78,5	74,4	72,0	71,8	70,7	68,0	60,2	56,8	40,2
ЭНБ	78,1	70,0	70,0	68,7	64,4	62,4	61,4	60,1	58,0	50,2	41,7	40,0

Условия: объем раств. 50 мл; давл. Н₂ 1 атм.; темп. 45 °С; кат. 0,4 г., сод. палладия 4 масс %, диаметр частиц – ($d = 0,075\text{--}0,102$ мм); конц. нитросоединения 0,1 моль/л, конц. ацилирующего агента 0,1 моль/л. Ошибка определения выхода целевого продукта $\pm 3\div 5$ %. НБ – нитробензол, НТ – п-нитротолуол, НФ – п-нитрофенол, ЭНБ – п-этоксинитробензол.

Таблица 2. Выход целевого продукта в зависимости от природы катализатора при восстановительном ацилировании ароматических нитросоединений салициловой кислотой в этаноле

Нитросоединение	Выход на катализаторе, масс %											
	AB-17-8-Pd	АН-1-Pd	АН-108-э-Pd	АН-541-Pd	АН-511-Pd	АН-221-Pd	АРА-12П-Pd	КФ-7-Pd	КУ-2-8-Pd	КФ-1-Pd	Pd/CaCO ₃	Pd/C
НБ	70,5	65,1	60,9	58,9	55,8	53,3	52,7	51,4	46,9	43,2	38,0	35,8
НТ	69,8	63,4	60,7	59,0	55,3	52,3	52,7	50,4	47,9	42,5	37,1	34,8
НФ	67,6	61,0	60,0	58,6	54,4	52,3	51,4	50,0	48,9	40,0	36,9	33,2
ЭНБ	67,5	60,5	59,9	57,6	55,0	51,3	50,4	50,0	47,8	41,0	35,7	34,5

Условия: в табл. 1.

Однако преимущество незначительного увеличения выхода целевых продуктов, по-видимому, не может быть компенсировано за счет большого избытка ацилирующих веществ [9, 11]. Причем большее влияние наблюдается в обоих случаях для гетерогенного катализатора Pd/C при меньшей селективности процесса. В целом по селективности в реакции гидрогенизационного ацилирования п-нитрофенола катализаторы распо-

лагаются в ряд: АВ-17-8-Pd>АН-1-Pd>АН-541-Pd>АН-511-Pd>АН-221-Pd>АРА-12П-Pd>КФ-7-Pd>КУ-2-8-Pd>КФ-1-Pd>Pd/CaCO₃>Pd/C (табл. 1, 2). Для гетерогенных Pd/C и Pd/CaCO₃ выход п-ацетиламинофенола и п-этоксиацетанилида существенно выше (табл. 1), чем выход п-оксифенилсалициламида (табл. 2). В то время как снижение селективности для металлополимеров не столь существенно (табл. 1, 2). По-видимому, это связано, с одной стороны, с их большей селективностью в гидрировании нитросоединений, с другой – с участием свободных функциональных групп анионитов в качестве катализаторов при ацилировании образующегося *in situ* п-аминофенола. Кроме того, в органическом синтезе часто наблюдается быстрое отравление гетерогенных катализаторов, тогда как металлополимеры практически не теряют своей активности и селективности [9, 11, 12].

Высокую селективность металлополимеров подтверждают и кинетические данные [11]. При прочих равных условиях гидрогенизационное ацилирование на металлополимерах протекает без образования каких-либо промежуточных продуктов неполного восстановления. В то время как на Pd/C и Pd/CaCO₃ гидрогенизационное ацилирование п-нитрофенола салициловой кислотой осложняется образованием неидентифицированных веществ (возможно, это продукты алкилирования растворителем (этанол) п-аминофенола или его ацилированием салициловой кислотой по фенольной группе), однако если по селективности гетерогенный аналог не превосходит палладийсодержащие аниониты. Хотя во втором случае скорости процесса соизмеримы. Следовательно, можно полагать, что активность катализаторов не только от его природы, но и от природы реагирующих веществ.

Выводы

Таким образом, проведение процесса в присутствии металлополимерных нанокатализаторов в мягких условиях и использование в качестве ацилирующих агентов кислот позволяют существенно повысить селективность и стабильность процесса. При сравнительной оценке палладийсодержащих катализаторов обнаружено, что по селективности и стабильности в реакции восстановительного ацилирования ароматических нитросоединений катализаторы располагаются в ряд: АВ-17-8-Pd>АН-1-Pd>АН-541-Pd>АН-511-Pd>АН-221-Pd>АРА-12П-Pd>КФ-7-Pd>КУ-2-8-Pd>КФ-1-Pd>Pd/CaCO₃>Pd/C.

Экспериментальные характеристики определены с использованием оборудования Центра коллективного пользования ДГУ «Аналитическая спектроскопия».

Литература

1. Белецкая И.П., Анаников В.П. Почему развитая страна не может существовать без органической химии // ЖОрХ. – 2015. – Т. 51, вып. 2. – С. 159–164.
2. Анаников В.П. и др. Развитие методологии современного селективного органического синтеза: получение функциализированных молекул с атомарной точностью // Успехи химии. – 2014. – Т. 83, № 10. – С. 885–887.
3. Абдуллаев М.Г. Наноструктурированные частицы палладия в синтезе биологически активных азотсодержащих соединений // Вестник ДГУ. Сер.: 1. Естественные науки. – 2016. – Т. 31, вып. 2. – С. 67–73.
4. Thomas E. Bioactive Carboxylic Compound Classes: Pharmaceuticals and Agrochemicals. Published Wiley-VCH Verlag GmbH. – 2016. – P. 27–38. DOI: 10.1002/9783527693931.ch3.

5. Гусак К.Н., Игнатович Ж.В., Королева Е.В. Новые возможности реакции восстановительного алкилирования аминов // Успехи химии. – 2015. – Т. 84, № 3. – С. 288–309.
6. Мироненко Р.М., Бельская О.Б., Солодовниченко В.С. и др. Палладиевый катализатор гидрирования на основе пористого углеродного материала, полученного при дегидрохлорировании хлорполимера // Кинетика и катализ. – 2016. – Т. 57, № 2. – С. 223–228.
7. Караханов Э.А., Максимов А.Л., Золотухина А.В., Филиппова, Т.Ю., Кардашев С.В. Наночастицы палладия на дендример-содержащих носителях как катализаторы гидрирования непредельных углеводородов // Нефтехимия. – 2012. – Т. 52, № 5. – С. 323–328.
8. Альтишулер Г.Н., Шкуренок Г.Ю., Горлов А.А. Кинетика восстановления эфиров п-нитробензойной кислоты в нанореакторах на основе сульфированных сетчатых полимеров // Журнал физической химии. – 2015. – Т. 89, № 3. – С. 388–395.
9. Абдуллаев М.Г. Гидрирование ароматических нитросоединений на палладийсодержащих анионитах // Нефтехимия. – 2016. – Т. 56, № 2. – С. 166–170.
10. Колхаун Х.М., Холтон Д., Томпсон Д., Твигг М. Новые пути органического синтеза. Практическое использование переходных металлов: пер. с англ. – М.: Химия, 1989. – 389 с.
11. Abdullaev M.G., Klyev M.V. Kinetics of the Production of *p*-Acetaminophenol and *p*-Hydroxyphenylsalicylamide by Reductive Acylation of *p*-Nitrophenol on Palladium-Containing Anionites // Pharmaceutical Chemistry Journal. – 2014. – Vol. 47. – Issue 11. – P. 610–611.
12. Ключев М.В., Абдуллаев М.Г., Абдуллаева З.Ш. Палладиевые катализаторы в синтезе местных анестетиков (обзор) // Хим.-фарм. журн. – 2010. – Т. 44, № 8. – С. 12–18.

Поступила в редакцию 30 декабря 2016 г.

UDC 541.128.542.971

DOI: 10.21779/2542-0321-2018-33-1-85-91

Comparative evaluation of palladium-containing catalysts for hydroacylation of aromatic nitro compounds

M.G. Abdullaev

Dagestan State University; Russia, 367001, Makhachkala, M. Gadzhiev st., 43a; mahram-ivgu@rambler.ru

Catalytic properties of palladium-containing nanostructures on the basis of three-dimensional polymers in the reaction of hydrogenation acylation of aromatic nitro compounds and comparison of their properties with classical heterogeneous analogues are studied. To optimize the process of reducing the number of intermediate stages and increasing the yield of desired products, the hydrogenation acylation nitrobenzene, *n*-nitrotoluene, *n*-*n*-nitrophenol and etoksinitrobenzola on palladium catalysts under mild conditions to the corresponding desired products was studied. Preliminary studies have shown that the reaction of reducing acylation of nitro compounds takes place in the kinetic region and

has the first order of hydrogen and catalyst, zero – on the substrate. The dependence of the rate of the acylating agent is not clear. In general, the selectivity and stability in the reductive acylation of nitro compounds catalysts are arranged in series: AB-17-8-Pd > AH-1-Pd > AN-541-Pd > AN-511-Pd > AN-221-Pd > Arabia 12P-Pd > KF-7-Pd > KU-2-8-Pd > KF-1-Pd > Pd / CaSO₃ > Pd / C. Apparently, this is due, on the one hand – greater selectivity in the hydrogenation of nitro compounds metallopolymers, on the other – the participation of the free functional groups of anion exchangers and cation exchangers as catalysts in the acylation of the amine is formed in situ. At the same time, the main reason is the nature of the catalyst support, as it allows zerovalent palladium to form the active centers of nano-sized character and firmly hold them in a three-dimensional structure of the polymeric carrier. We found that the heterogeneous palladium analogs do not exceed resins selectivity, but they are superior to the total activity, but it quickly loses when reusing catalyst. Thus, carrying out the process in the presence of a metal-nanocatalysts mild conditions using acids as acylating agents can significantly improve the stability and selectivity of the process.

Keywords: *palladium catalysts, hydrogenation acylation, nitrobenzene, n-nitrotoluene, p-nitrophenol, p-etoksinitrobenzol.*

Received 30 December, 2016