ХИМИЯ

УДК 547.548, 544.478.1

DOI: 10.21779/2542-0321-2019-34-1-67-76

М.В. Клюев¹, П.А. Калмыков², Н.А. Магдалинова¹

Гидрирование изомерных нитрохлорбензолов в присутствии комплекса палладия с поли(4-винилпиридином), привитого к полиэтилену

¹ Ивановский государственный университет»; Россия, 153025, г. Иваново, ул. Ермака, 39; klyuev@inbox.ru;

² Общество с ограниченной ответственностью «ВТФ»; Россия, Владимирская обл., Петушинский р-н, 601125, пос. Вольгинский, ул. Заводская, 107; k_p.a@mail.ru

В работе представлены результаты исследования каталитических свойств комплекса палладия с поли(4-винилпиридином), привитого на поверхность полиэтилена в гидрировании изомерных нитрохлорбензолов в мягких условиях. Показано, что гидрирование нитрогруппы сопровождается дегалогенированием: в реакционной среде наблюдается накопление нитробензола. С увеличением температуры гидрирования активность катализатора возрастает в 2,5 раза, при этом селективность снижается более чем в 1,5 раза. Скорость и селективность реакции можно повысить, добавляя в реакционную смесь антрахинон при оптимальном мольном соотношении антрахинон: палладий = 1,5:1. Добавление антрахинона приводит к снижению скорости дегалогенирования изомерных нитрохлорбензолов, при этом селективность по аминоклорбензолам увеличивается в ряду *орто*- < *мета*- << *пара*-изомер. Значительный рост селективности по хлоранилину для *n*-нитрохлорбензола, по-видимому, связан с сильным прямым сопряжением атома хлора и нитрогруппы в плоской линейной структуре молекулы. Влияние местоположения атома хлора в ароматическом кольце на скорость и селективность гидрирования нитрохлорбензолов рассматривается с применением результатов квантово-химических расчетов исследуемых субстратов. Скорость дегалогенирования нитрохлорбензолов растет с увеличением положительного заряда на атоме хлора в ряду *мета*- ≈ *пара*- < *орто*-изомер. Обнаружена миграция хлора в ароматическом кольце в условиях гидрирования изомерных нитрохлорбензолов и *о*-дихлорбензола, что возможно либо в результате хлорирования нитробензола, образующегося при дегалогенировании *n*-нитрохлорбензола, либо в результате изомеризации. При гидрировании *n*-нитрохлорбензола образуются *m*-нитрохлорбензол и *m*-хлоранилин, а при гидрировании *о*-дихлорбензола в аналогичных условиях могут быть получены хлорбензол, 1,2,3-трихлорбензол, 1,2,4-трихлорбензол, а также *n*- и *m*-дихлорбензолы.

Ключевые слова: гидродегалогенирование, палладий, катализаторы, поли(4-винилпиридин), нитрохлорбензолы.

Введение

В гидрировании органических соединений, в том числе содержащих в своем составе галогены, весьма часто используются палладиевые катализаторы [1–23]. При

гидрировании изомерных нитрохлорбензолов, наряду с восстановлением нитрогруппы, протекает гидрогенизационное дегалогенирование [22; 23]. В этой связи возникает проблема селективности реакции, поскольку ее целевыми продуктами являются соответствующие галогенанилины. Нами изучены каталитические свойства комплекса палладия с поли(4-винилпиридином), привитого на поверхность полиэтилена [24], в гидрировании изомерных нитрохлорбензолов (НХБ) в мягких условиях.

Экспериментальная часть

Приготовление образцов катализаторов

Синтез и исследование строения комплекса палладия с поли(4-винилпиридином), привитого на поверхность полиэтилена, подробно описаны в работе [24].

Методика гидрирования

Эксперименты по изучению гидрогенизационного дегалоидирования проводили в стеклянном реакторе, снабженном рубашкой для термостатирования и магнитной мешалкой для перемешивания (скорость перемешивания подбирали таким образом, чтобы процесс протекал в кинетической области). В термостатированный при 50 °С реактор под слой растворителя (10 мл 2 % раствора тетрагидробората натрия в изопропанол) помещали 0,2 г комплекса и перемешивали содержимое реактора в течение 10 мин. Затем в токе водорода вносили 1 ммоль субстрата (*o*-, *m*-, *p*-нитрохлорбензол или нитробензол (НБ)) и вели гидрирование при $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $P_{H_2} = 1\text{ атм.}$ В случае использования каталитических систем после внесения комплекса вносили $0,063 \cdot 10^{-3}$ моль антрахинона или антрона.

Наблюдаемую скорость реакции измеряли волюмометрическим методом по поглощению водорода. Известно, что истинную каталитическую активность гетерогенных катализаторов необходимо относить к числу активных центров катализатора, которое оценить сложно. В идентичных условиях проведения реакции для сопоставления каталитической активности изучаемых объектов можно использовать частоту оборотов реакции (TOF, ч^{-1}), которая показывает, сколько моль субстрата превращается в час в пересчете на 1 моль металла [25]. Ошибка в определении TOF не превышает 5 %.

В исследуемых условиях модельные реакции имеют нулевой порядок по субстрату и первый порядок по катализатору и водороду. Для подтверждения протекания процессов в кинетической области использовали критерий Тиле (Φ) [26]:

$$\Phi = R \sqrt{\frac{W}{C \cdot D}},$$

где R – средний диаметр частиц катализатора, см; W – скорость реакции, моль/(л·с), на линейном участке кинетической кривой (обычно до достижения 10 % конверсии от теоретически рассчитанной для каждого субстрата); C – концентрация субстрата, моль/л; D – коэффициент диффузии, $10^{-5}\text{ см}^2/\text{с}$.

Критерий Тиле в проведенных экспериментах оказался существенно меньше 1 ($\Phi = 0,1-1,3 \cdot 10^{-5}$), что, безусловно, свидетельствует о протекании реакции в кинетической области.

Методы исследования

Продукты реакции анализировали на серийном хроматографе модели 3700 с пламенно-ионизационным детектором и хроматографической стеклянной колонкой диаметром 3 мм и длиной 2000 мм, заполненной лукопреном G-1000 (5 %) на хроматоне N-AW-DMCS. Газ-носитель – азот. Температура испарителя 80–230 °С, температура колонки 40–180 °С (в зависимости от анализируемого вещества), расход газа-носителя $1,6 \pm 0,02$ л·ч⁻¹, объем вводимой пробы 0,5–1 мкл.

Квантово-химические расчеты

Квантово-химические расчеты были выполнены с использованием пакета программ NWChem [27]. Оптимизация геометрии и расчет частот колебаний выполнены с использованием теории функционала электронной плотности в приближении B3LYP [27–30]. В расчетах использовался корреляционно-согласованный валентно-трехэкспонентный базис cc-pVTZ. Данные по распределению электронной плотности на атомах были получены в рамках теории натуральных связевых орбиталей NBO, входящих в расчетный пакет NWChem. Визуализация молекул и их характеристик выполнена с помощью программы ChemCraft [31].

Результаты и их обсуждение

Гидродегалогенирование нитрохлорбензолов сопровождается гидрированием нитрогруппы (табл. 1). В общем виде процессы, протекающие в реакционной среде, можно выразить схемой 1. Гидрирование связи C–Cl и нитрогруппы протекают параллельно, о чем свидетельствует накопление в реакционной среде нитробензола.

С увеличением температуры гидрирования активность катализатора возрастает, однако селективность при этом становится ниже. Например, при гидрировании *n*-нитрохлорбензола в интервале температур 30–60 °С активность катализатора увеличилась в 2,5 раза, тогда как селективность снизилась более чем в 1,5 раза.

Схема 1

Таблица 1. Гидрирование изомерных нитрохлорбензолов в присутствии комплекса палладия с поли(4-винилпиридином), привитого на поверхность полиэтилена

№	Субстрат	Сокатализатор	ТОF, ч ⁻¹	Выход, %							S, %
				НХБ	НБ	А	ФГА	ХА	ХФГА	о-ХА	
1	м-НХБ	нет	79	30	11	31	0	16	12	0	35
2	м-НХБ	антрахинон	136	21	18	26	0	28	7	0	52
3	о-НХБ	нет	93	27	8	40	6	–	0	19	32
4	о-НХБ	антрахинон	143	22	18	35	0	–	0	25	41
5	п-НХБ	нет	72	13	16	27	0	31	5	8	53
6	п-НХБ	антрахинон	142	12	6	5	0	75	1	1	93
7	п-НХБ	антрон	76	60	5	3	0	23	0	9	87
8	п-НХБ	антрахинон*	132	3	14	7	0	74	1	1	91
9	НБ	нет	25	–	24	76	0	–	–	–	–
10	НБ	антрахинон	46	–	0	100	0	–	–	–	–

Условия: $P_{H_2} = 1$ атм; $T = 50$ °С; 0,2 г комплекса, сод. 2 мас. % Pd; 10 мл 2 % раствора $NaBH_4$ в изопропанол; активация 10 мин; 0,1 моль/л субстрата; $6,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л сокатализатора; время реакции 65 мин.

* Комплекс активировали вместе с антрахиноном.

НХБ – нитрохлорбензол, НБ – нитробензол, ФГА – фенилгидроксиламин, А – анилин, ХА – хлоранилин, ХФГА – хлорфенилгидроксиламин, о-ХА – о-хлоранилин, S – селективность.

Местоположение атома хлора в ароматическом кольце влияет на скорость и селективность гидрирования нитрохлорбензолов. Наблюдаемые различия находят объяснение при рассмотрении результатов квантово-химических расчетов молекул этих субстратов (табл. 2). Скорость гидрирования на палладиевых катализаторах растет с увеличением положительного заряда на превращаемой функциональной группе. Положительный заряд наибольшего значения находится на атоме хлора в о-нитрохлорбензоле, заряды на атомах хлора в *мета*- и *пара*-изомерах также положительны, но существенно ниже и сопоставимы по величине. Поэтому и скорость дегалогенирования *орто*-изомера выше, чем у *мета*- или *пара*-изомеров, а селективность – ниже (табл. 1).

Известно [32], что скорость гидрирования нитрогрупп в ароматических соединениях в присутствии гомогенных и гетерогенных катализаторов увеличивается при добавлении сокатализаторов – хинонов или их комплексов с переходными металлами. И в нашем случае добавление небольших количеств антрахинона существенно увеличивает скорость гидрирования нитрогрупп всех трех изомеров и нитробензола (табл. 1). Оптимальное мольное соотношение антрахинон: палладий = 1,5:1 [33]. Дальнейшее увеличение концентрации антрахинона в реакционной смеси неэффективно, так как скорость начинает снижаться и становится близкой к скорости гидрирования без сокатализатора при отношении антрахинон: палладий = 10:1.

Таблица 2. Некоторые квантово-химические параметры молекул изомерных нитрохлорбензолов

Молекула	r_{C-Cl} , Å	r_{C-N} , Å	q_{Cl}	q_{Cl}	q_{CN}	q_N	q_O	μ , Д	ВЗМО, эВ	НСМО, эВ
<i>о</i> -НХБ	1,737	1,477	-0,009	0,041	0,016	0,521	-0,369	4,81	-0,279	0,097
<i>м</i> -НХБ	1,746	1,481	-0,199	0,008	0,052	0,522	-0,369	3,86	-0,281	0,107
<i>п</i> -НХБ	1,744	1,475	0,013	0,014	0,028	0,521	-0,373	3,06	-0,285	0,106

Помимо увеличения скорости гидрирования нитрогрупп, добавки антрахинона приводят к снижению скорости дегалогенирования изомерных нитрохлорбензолов, однако селективность по аминохлорбензолам растет (табл. 1). Причем селективность в случае гидрирования *п*-нитрохлорбензола увеличивается в большей степени, чем у *мета*- и *орто*-изомеров. По-видимому, антрахинон взаимодействует с указанными нитросоединениями с образованием аддуктов. При этом следует учесть, что только *п*-нитрохлорбензол имеет плоскую линейную структуру, в которой атом хлора и нитрогруппа находятся в сильном прямом сопряжении. В *мета*-изомере сопряжение между заместителями отсутствует, а в *орто*-изомере – значительно снижено вследствие нарушения компланарности молекулы. Следствием этой ситуации является то, что добавка антрахинона практически уравнивает скорости гидрирования нитрогрупп в изомерах, а селективность по хлоранилину в наибольшей степени увеличивается для *п*-нитрохлорбензола.

Порядок внесения сокатализатора (до активации или после) практически не сказывается ни на скорости реакции, ни на селективности (табл. 1).

Гидрирование *о*-нитрохлорбензола приводило к получению анилина. *о*-аминохлорбензол не удалось получить как в присутствии комплекса, так и при использовании каталитической системы. По-видимому, это происходит потому, что *орто*-изомеры обладают наибольшей энергией напряжения по сравнению с *мета*- и *пара*-изомерами. Соединения с высокой энергией напряжения всегда стремятся снять его при любом удобном случае, что и происходит при гидрировании *о*-нитрохлорбензола, где напряжение молекулы снимается путем отщепления атома хлора.

В процессе гидрирования нитросоединений в присутствии комплекса с добавлением антрахинона наблюдалось свечение реакционной смеси. Согласно литературным данным [34], люминисценцию вызывают полувосстановленные формы антрахинона – антран и антрон. При гидрировании *n*-нитрохлорбензола с добавлением антрона (табл. 1) скорость реакции не увеличивается, а селективность остается примерно такой же, как и при добавке антрахинона. На наш взгляд, это обстоятельство подтверждает возможность образования аддукта «сокатализатор: субстрат», который и повышает селективность гидрирования.

Аддукт взаимодействует с металлоцентрами катализатора через «богатые» электронные облака антрахинона. В результате молекулы нитрохлорбензолов не могут взаимодействовать с катализатором по связи C–Cl. Таким образом, дегалогенирование затрудняется, и селективность гидрирования увеличивается. В свою очередь, взаимодействие нитробензолов с антрахиноном приводит к понижению электронной плотности на нитрогруппе, результатом чего является увеличение скорости ее гидрирования. Наконец, в аддукте возможна трансформация двухэлектронного восстановления (гидрид-ионом) в одноэлектронное (через семихиноидные радикалы), что должно также увеличить скорость гидрирования нитрогруппы [35; 36].

При гидрировании *n*-нитрохлорбензола в реакционной смеси наряду с исходным соединением были найдены и идентифицированы *n*-хлорфенилгидроксиламин, *n*-хлоранилин, анилин, нитробензол, фенилгидроксиламин, *m*-нитрохлорбензол и *m*-хлоранилин.

Образование анилина может протекать при дегалогенировании *n*-нитрохлорбензола и *m*-нитрохлорбензола с последующим восстановлением образовавшегося нитробензола, а также при дегалогенировании *m*-хлоранилина, *n*-хлоранилина и *n*-хлорфенилгидроксиламина. Специальными опытами показано, что в условиях реакции при гидрировании *n*-хлоранилина гидродехлорирование протекает.

Экспериментально установлен факт образования *m*-нитрохлорбензола и *m*-хлоранилина при гидрировании *n*-нитрохлорбензола. Это может быть объяснено либо хлорированием нитробензола, образующегося при дегалогенировании *n*-нитрохлорбензола, либо изомеризацией. В пользу хлорирования говорит тот факт, что при гидрировании *o*- и *m*-нитрохлорбензолов изомеризации не наблюдается. Вместе с тем на возможность перемещения хлора указывает и то, что при гидрировании в аналогичных условиях *o*-дихлорбензола были получены хлорбензол, 1,2,3-трихлорбензол, 1,2,4-трихлорбензол, а также *n*- и *m*-дихлорбензолы (схема 2).

Другой возможностью появления хлора в ароматическом кольце можно считать взаимодействие нитробензола с катализатором, в состав которого до активации также входит хлор.

Выводы

Таким образом, в присутствии комплекса палладия с поли(4-винилпиридином), привитого на поверхности полиэтилена, возможна миграция хлора в ароматическом кольце.

Литература

1. Urbano F.J., Marinas J.M. Hydrogenolysis of organohalogen compounds over palladium supported catalysts // J. of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2001. – V. 173. – P. 329–345.
2. Aramendia M.A., Burch R., Garcia I.M., Marinas A., Marinas J.M., Southward B.W.L., Urbano F.J. The effect of the addition of sodium compounds in the liquid-phase hydrodechlorination of chlorobenzene over palladium catalysts // Applied Catalysis B: Environmental. – 2001. – V. 31. – P. 163–171.
3. Aramendia M.A., Borau V., Garcia I.M., Jimenez C., Lafont F., Marinas A., Marinas J.M., Urbano F.J. Liquid-phase hydrodechlorination of chlorobenzene over palladium-supported catalysts. Influence of HCl formation and NaOH addition // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2002. – V. 184. – P. 237–245.
4. Janiak T., Oka J. Effectiveness and stability of commercial Pd/C catalysts in the hydrodechlorination of meta-substituted chlorobenzenes // Applied Catalysis B: Environmental. – 2009. – V. 92. – P. 384–392.
5. Navon R., Eldad S., Mackenzie K., Kopinke F.-D. Protection of palladium catalysts for hydrodechlorination of chlorinated organic compounds in wastewaters // Applied Catalysis B: Environmental. – 2012. – V. 119–120. – P. 241–247.
6. Golubina E.V., Lokteva E.S., Lunin V.V., Telegina N.S., Stakheev A.Yu., Tundo P. The role of Fe addition on the activity of Pd-containing catalysts in multiphase hydrodechlorination // Applied Catalysis A: General. – 2006. – V. 302. – P. 32–41.
7. Качевский С.А., Голубина Е.В., Локтева Е.С., Лунин В.В. Палладий на ультрадисперсном алмазе и активированном угле: связь структуры и активности в гидродехлорировании // Журнал физической химии. – 2007. – Т. 81, № 6. – С. 998–1005.
8. Golubina E.V., Kachevsky S.A., Lokteva E.S., Lunin V.V., Canton P., Tundo P. TEM and XRD investigation of Pd on ultradispersed diamond, correlation with catalytic activity // Mendeleev Communications. – 2009. – V. 19, Iss. 3. – P. 133–135.
9. Локтева Е.С., Голубина Е.В., Качевский С.А., Харланов А.Н., Ерохин А.В., Лунин В.В. Ультрадисперсный алмаз – новый углеродный носитель для катализаторов гидродехлорирования // Кинетика и катализ. – 2011. – Т. 52, № 1. – С. 149–159.
10. Локтева Е.С., Голубина Е.В., Антонова М.В., Клоков С.В., Маслаков К.И., Егоров А.В., Лихолобов В.А. Катализатор гидродехлорирования хлорбензола, полученный пиролизом пропитанных нитратом палладия древесных опилок // Кинетика и катализ. – 2015. – Т. 56, № 6. – С. 753–762.
11. Janiak T., Błażejowski J. Kinetics of 10 % Pd/C-catalysed hydrogenolysis of chlorobenzene dissolved in n-heptane by gaseous hydrogen in contact with aqueous NaOH or water // Applied Catalysis A: General. – 2004. – V. 271. – P. 103–108.

12. *Berry F.J., Smart L.E., Sai Prasad P.S., Lingaiah N., Kanta Rao P.* Microwave heating during catalyst preparation: influence on the hydrodechlorination activity of alumina-supported palladium–iron bimetallic catalysts // *Applied Catalysis A: General.* – 2000. – V. 204. – P. 191–201.

13. Магдалинова Н.А., Клюев М.В., Вершинин Н.Н., Ефимов О.Н. Pt- и Pd-содержащие наноалмазы в гидрировании и гидроаминировании // *Кинетика и катализ.* – 2012. – Т. 53, № 4. – С. 505–508.

14. Магдалинова Н.А., Калмыков П.А., Клюев М.В. Наноалмазы, содержащие палладий, в гидрировании и гидроаминировании // *Нефтехимия.* – 2012. – Т. 52, № 5. – С. 333–338.

15. Магдалинова Н.А., Калмыков П.А., Клюев М.В. Катализаторы гидрирования на основе платино- и палладийсодержащих наноалмазов // *Журнал общей химии.* – 2014. – Т. 84, № 1. – С. 35–42.

16. Магдалинова Н.А., Клюев М.В., Волкова Т.Г., Вершинин Н.Н., Бакаев В.А., Ефимов О.Н. Катализаторы на основе наноалмазов в реакции гидрогенизационного аминирования // *Альтернативная энергетика и экология.* – 2010. – № 3. – С. 54–58.

17. Магдалинова Н.А., Клюев М.В., Волкова Т.Г., Вершинин Н.Н., Бакаев В.А., Ефимов О.Н. Гидрирование нитробензола на палладий- и платиносодержащих наноалмазах // *Альтернативная энергетика и экология.* – 2010. – № 11. – С. 113–116.

18. Магдалинова Н.А., Клюев М.В., Волкова Т.Г., Вершинин Н.Н., Бакаев В.А., Ефимов О.Н., Коробов И.И. Платино- и палладийсодержащие углеродные наноматериалы как катализаторы гидрирования и гидрогенизационного аминирования // *Изв. РАН. Сер.: Химия.* – 2011. – № 6. – С. 1060–1064.

19. Магдалинова Н.А., Калмыков П.А., Клюев М.В. Катализаторы гидрирования на основе палладийсодержащих наноалмазов // *Наука и мир.* – 2014. – Т. 1, № 10 (14). – С. 22–25.

20. Калмыков П.А., Магдалинова Н.А., Клюев М.В. Сравнение палладиевых катализаторов на основе наноалмазов и активированного угля в реакциях гидрирования // *Нефтехимия.* – 2015. – Т. 55, № 1. – С. 66–71.

21. Вершинин Н.Н., Ефимов О.Н. Катализатор и способ его получения // Пат. № 2348090 РФ, 2009.

22. *Kawabata T., Atake I., Ohishi Y., Shishido T., Tian Y., Takaki K., Takehira K.* Liquid phase catalytic hydrodechlorination of aryl chlorides over Pd–Al-MCM-41 catalyst // *Applied Catalysis B: Environmental.* – 2006. – V. 66. – P. 151–160.

23. *Huang Y., Liu S., Lin Z., Li W., Li X., Cao R.* Facile synthesis of palladium nanoparticles encapsulated in amine-functionalized mesoporous metal–organic frameworks and catalytic for dehalogenation of aryl chlorides // *Journal of Catalysis.* – 2012. – V. 292. – P. 111–117.

24. Помогайло А.Д., Клюев М.В. Исследование иммобилизованных катализаторов. X. Синтез и каталитические свойства в гидрировании *n*-нитрохлорбензола комплексов палладия на полимерных носителях // *Кинетика и катализ.* – 1984. – Т. 25, № 2. – С. 509.

25. Крылов О.В. Гетерогенный катализ: учебное пособие для вузов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. – 679 с.

26. Березин И.В., Клесов А.А. Практический курс химической и ферментативной кинетики. – М.: Изд-во МГУ, 1976. – 265 с.
27. Valiev M., Bylaska E.J., Govind N., Kowalski K., Straatsma T.P., van Dam H.J.J., Wang D.J., Nieplocha E., Apra T.L., de Jong Windus W.A. NWChem: a comprehensive and scalable opensource solution for large scale molecular simulations // *Comput. Phys. Commun.* – 2010. – V. 181, Iss. 9. – P. 1477–1489.
28. Becke A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // *J. Chem. Phys.* – 1993. – V. 98. – P. 5648–5652.
29. Stephens P.J., Devlin F.J., Chablowski C.F., Frisch M.J. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields // *J. Phys. Chem.* – 1994. – V. 98. – P. 11623–11627.
30. Hertwig R.H., Koch W. On the Parameterization of the Local Correlation Functional: What is Becke–3LYP? // *Chem. Phys. Lett.* – 1997. – V. 268. – P. 345–351.
31. Zhurko G.A., Zhurko D.A. ChemCraft version 1.6 (build 312). <http://www.chemcraftprog.com/index.html>.
32. Зеленин С.Н., Хидекель М.Л. Каталитический перенос электронов // *Успехи химии.* – 1970. – Т. 39, № 2. – С. 209–239.
33. Клюев М.В., Погодина Т.Б., Ерыкалов Ю.Г. Гидрирование нитрохлорбензолов в присутствии гетерогенных металлокомплексных катализаторов // *Журнал физической химии.* – 1985. – Т. 59, № 8. – С. 2063–2065.
34. Левшин В.Л. Фотолюминисценция жидких и твердых веществ. – М.–Л.: Гос. изд-во техн. лит., 1951. – С. 170–171.
35. Булатов А.В., Клюев М.В., Хидекель М.Л. Гидрирование ароматических нитросоединений в присутствии комплексов переходных металлов // *Кинетика и катализ.* – 1987. – Т. 28, № 2. – С. 263–272.
36. Булатов А.В., Клюев М.В., Хидекель М.Л. Восстановление нитросоединений в присутствии металлокомплексов: препринт. – Черногловка: ОИХФ АН СССР, 1987. – 31 с.

Поступила в редакцию 5 марта 2019 г.

UDC 547.548, 544.478.1

DOI: 10.21779/2542-0321-2019-34-1-67-76

Hydrogenation of isomeric nitrochlorobenzenes in the presence of the complex of palladium with poly(4-vinylpyridine), grafted to polyethylene

M.V. Klyuev¹, P.A. Kalmykov², N.A. Magdalinova¹

¹ *Ivanovo State University; Russia, 153025, Ivanovo, Ermak st., 39; klyuev@inbox.ru;*

² *Limited Liability Company «WTF»; Russia, Vladimir region, Petushinsky district, 601125, Volginsky, Zavodskaya st., 107; k_p.a@mail.ru*

The catalytic properties of a palladium complex with poly(4-vinylpyridine) grafted onto the surface of polyethylene are studied in the hydrogenation of isomeric nitrochlorobenzenes under mild conditions. The study has shown that the hydrogenation of the nitro group is accompanied by dehalogenation: accumulation of nitrobenzene is observed in the reaction medium. With an increase in the temperature of hydrogenation, the catalyst activity increases 2.5 times, while the selectivity decreases by more than 1.5 times. The rate and selectivity of reaction can be increased by adding anthraquinone to the reaction mixture at an optimal molar ratio of anthraquinone: palladium = 1.5:1. The addition of anthraquinone leads to a decrease in the rate of dehalogenation of isomeric nitrochlorobenzenes, while the selectivity for aminochlorobenzenes increases in the sequence ortho- < meta- << para-isomer. A significant increase in the selectivity for chloraniline for p-nitrochlorobenzene appears to be due to the strong direct conjugation of the chlorine atom and the nitro group in the planar linear structure of the molecule. The influence of the location of the chlorine atom in the aromatic ring on the rate and selectivity of the hydrogenation of nitrochlorobenzenes is considered using the results of quantum-chemical calculations of the substrates studied. The rate of dehalogenation of nitrochlorobenzenes increases with an increase in the positive charge on the chlorine atom in the sequence meta- $\approx$ para- < ortho-isomer. Chlorine migration in the aromatic ring was found under the conditions of hydrogenation of isomeric nitrochlorobenzenes and o-dichlorobenzene, which is possible as a result by chlorination of nitrobenzene formed during the dehalogenation of p-nitrochlorobenzene or as a result by isomerization. When p-nitrochlorobenzene is hydrogenated, m-nitrochlorobenzene and m-chloroaniline are formed, and when hydrogenating o-dichlorobenzene under similar conditions, chlorobenzene, 1,2,3-trichlorobenzene, 1,2,4-trichlorobenzene, and also p- and m-dichlorobenzene.

Keywords: *hydrodehalogenation, palladium, catalysts, poly(4-vinylpyridine), nitrochlorobenzenes.*

Received 5 March, 2019