УДК 541.128.542.971

DOI: 10.21779/2542-0321-2019-34-4-91–103

М.Г. Абдуллаев

Использование палладийполимерных катализаторов для гидрогенизации о-динитробензола в органических растворителях

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

Модифицирование катализаторов синтеза о-фенилендиамина позволяет существенно повысить эффективность реакции и экологические характеристики всего процесса, поэтому является актуальным поиск оптимальных режимов реакции за счет модификации катализаторов. В этой связи нами изучено гидрирование о-динитробензола для получения о-фенилендиамина. В выбранных условиях ($P_{H_2} = 1$ атм., 20–40 °С) реакция гидрирования ароматического нитросоединения о-динитробензола до о-фенилендиамина на палладийсодержащих высокоосновном анионите АВ-17-8-Pd, низкоосновных анионитах АН-1-Pd и АН-108-э-Pd, сильнокислотном катионите КУ-2-8-Pd, низкокислотном катионите КФ-1-Pd, классических гетерогенных аналогах Pd/C и Pd/CaCO₃ протекает в кинетической области, следовательно их сопоставление является корректным. Об этом свидетельствуют низкие значения констант скорости реакций, высокие значения энергий активации, а также низкие значения модуля Тиле (0,006–0,4). Каталитический синтез о-фенилендиамина на металлополимерах протекает достаточно селективно, о чем свидетельствуют высокие массовые выходы целевого продукта. На классических гетерогенных катализаторах выходы ниже, что свидетельствует об образовании промежуточных и побочных продуктов гидрирования. Выходы целевого продукта на металлополимерах 89–99 %, на гетерогенных катализаторах 58–59 %. По активности модифицированные катализаторы располагаются в ряд: Pd/C > Pd/CaCO₃ > АВ-17-8-Pd > АН-1-Pd > АН-108-э-Pd > КУ-2-8-Pd > КФ-1-Pd. По селективности и стабильности модифицированные катализаторы располагаются в ряд: АВ-17-8-Pd > АН-1-Pd > АН-108-э-Pd > КУ-2-8-Pd > КФ-1-Pd > Pd/CaCO₃ > Pd/C. Исследование вопроса о модификации синтеза о-фенилендиамина каталитическим гидрированием о-динитробензола позволяет существенно улучшить синтетические характеристики процесса такие, как проведение реакции в мягких условиях, отказ от использования экологически вредных реагентов, повышение активности и селективности, улучшение свойств катализаторов, в особенности металлополимеров на основе анионитов, по стабильности за счет прочного удерживания палладия в полимерной матрице носителя. При этом существенно упрощается и регенерация драгоценного металла термической деструкцией полимерной основы, которая приводит к выделению практически чистого палладия.

Ключевые слова: *гидрирование, о-динитробензол, о-фенилендиамин, палладийсодержащие катализаторы.*

Введение

Каталитические методы синтеза органических соединений обладают практически неисчерпаемыми возможностями за счет поиска новых и модифицирования старых методов основного, тонкого и фармацевтического органического синтеза. В настоящее время результаты, полученные практически во всех основных процессах каталитического синтеза, внедрены в производство, многие из них полностью заменили промышленные химические методы получения аминов [1], причем с высокими финансово-

экономическими и даже инфляционными преимуществами [2]. Наряду с классическими гомогенными и гетерогенными контактами эффективно изучаются и внедряются перспективные органо-металлические или металлополимерные катализаторы (МП). Об этом свидетельствует возрастающий из года в год объем научных публикаций, в которых исследуются вопросы каталитического синтеза аминов самого разнообразного строения на МП. Это связано с огромным разнообразием полимерных носителей, позволяющим вести целенаправленный подбор МП для осуществления превращения конкретного субстрата. Кроме того, удается создать МП, содержащие несколько металлов различной природы (комбинированные активные центры или нанореакторы катализаторов), что позволяет осуществлять серии последовательных каталитических превращений в пределах одного реактора без выделения и очистки промежуточных веществ [3–6]. Активностью и селективностью МП можно «управлять», воздействуя на полимерную матрицу (носитель или подложка) различными факторами такими, как растворитель, температура, размер частиц носителя и активного центра, природа и расположение функциональных групп полимерного носителя, вид и количество низкомолекулярных лигандов и пр. Ключевая роль в катализе МП принадлежит полимерной матрице. Именно полимерный носитель привносит в катализ МП признаки «интеллектуальности» контакта, из которых необходимо отметить сложную, но воспроизводимую реакцию катализатора на внешние воздействия. Причем все наблюдаемые эффекты, например, изменения скорости процесса из-за набухания или нелинейные зависимости Аррениуса и т. д., являются обратимыми. Своеобразная «настройка» полимерной матрицы на конкретный процесс позволяет направлять реакцию по нужному маршруту. В ряде случаев полимерная матрица сама «отбирает» молекулы определенного вида или размера из смеси субстратов (т. н. метод молекулярных сит), в т. ч. и по конформациям, что применяется в целевом синтезе не только аминов, но и полипептидов [7, 8]. Таким образом, МП сочетают в себе практически все преимущества гомогенных и гетерогенных катализаторов, приближаясь по своим характеристикам к идеальным биокатализаторам – ферментам.

Цель работы – исследование реакции каталитического гидрирования о-динитробензола до целевого продукта – о-фенилендиамина.

Экспериментальная часть

Приготовление катализатора палладий на угле. Палладий относится к числу переходных металлов, соединения которых наиболее часто применяют в органическом синтезе. Палладий на угле (углероде) Pd/C является промышленным катализатором (5 или 10 масс% металла), поэтому имеется в продаже. Его можно приготовить и в лабораторных условиях, используя простые и недорогостоящие методы и реагенты. Однако прежде необходимо ознакомиться с некоторыми особенностями данного катализатора. Подобно многим другим гетерогенным катализаторам, он может подвергаться отравлению в результате адсорбции примесей при получении или применении. МП в этом отношении более стабильны, поэтому их часто сопоставляют. Свежеприготовленный катализатор следует сушить только при комнатной температуре, так как при высоких температурах он может воспламеняться. Необходимо исключить контакт катализаторов такого типа с парами горючих жидкостей. При проведении опытов желательно использовать уголь, насыщенный солью палладия (например, хлоридом палладия или тетра-хлоропалладоатом калия), и активировать эту систему восстановлением *in situ* непосредственно перед проведением реакции. Однако катализатор, смоченный предвари-

тельно растворителем, лишен указанных выше недостатков и может применяться в предварительно восстановленном виде. Для восстановления соли палладия (хлорид палладия или тетрахлолопалладоат калия), нанесенной на носитель (активированный уголь), применяют различные восстановители: гидразин, формиаты, формальдегид, водород, боргидрид натрия или алюмогидрид лития.

Методика приготовления. В данной работе использовали незначительно модифицированную методику получения гетерогенного Pd/C, которая описана в работе [9]. Раствор хлорида палладия 0.164 г в HCl (2 мл конц. кислоты в 5 мл воды), полученный нагреванием в течение 2 ч, прибавляют при перемешивании к суспензии активированного угля (0.93 г). Затем прибавляют боргидрид натрия. Через 10 мин катализатор отфильтровывают и промывают 10 раз водой. Выход 1 % Pd/C 94–97 %. Хранят в плотно закрытой посуде. Изменяя массовое соотношение металл-носитель, можно получать катализаторы с различным массовым содержанием металла.

Приготовление катализатора Линдлара. Катализатор палладий на карбонате кальция, или катализатор Линдлара (Pd/CaCO₃ обработанный ацетатом свинца). Этот катализатор применяется для селективного гидрирования многих органических соединений в присутствии хиолина. Роль свинца заключается в частичной дезактивации (уменьшение активности катализатора) с целью повышения селективности и стабильности. Катализатор Линдлара – это серое вещество, хорошо сохраняющееся в течение длительного времени.

Методика приготовления. Катализатор Линдлара получали по методике, описанной в работе [9], с незначительными изменениями. К раствору хлорида палладия (0.148 г) в конц. HCl (1 мл) прибавляют дистиллированную воду (10 мл) и 3 н гидроксида натрия до pH 4.0–4.5. Раствор доводят до 50 мл дистиллированной водой и прибавляют свежесажженный, но не размолотый карбонат кальция (1.8 г), после чего смесь нагревают до 70–80 °С. Через 20 минут к обесцвеченной жидкости прибавляют боргидрид натрия и выдерживают 1 час. Промывают 10 раз водой и отфильтровывают. К еще влажному катализатору добавляют воду – до образования кашицы, затем прибавляют раствор ацетата свинца (0.18 г). Смесь перемешивают 1 час при 75–85 °С, фильтруют, промывают 5 раз водой и сушат при 60–70 °С. Выход 95 %. Не требует особых условий хранения.

Приготовление катализаторов на основе полимеров подробно описано в работе [10]

Общая методика гидрогенизации. Для проведения реакции гидрогенизации ароматических нитросоединений пользовались методикой и установкой, предложенными и описанными авторами работ [4–6, 10]. Волюмометрическим методом по поглощению молекулярного водорода измеряли эффективную скорость реакции. Анализируя пробы реакционных смесей методом ТСХ, контролировали скорость процесса и самое главное количество промежуточных и побочных продуктов реакции на различных стадиях, вплоть до завершения реакции. Для каталитических реакций гидрирования при низких давлениях водорода скорость реакции может быть выражена уравнением:

$$W_H = K \cdot C_{\text{кат}} \cdot C_{H_2}.$$

Исходя из этого, эффективные константы скорости гидрирования с учетом парциального давления паров растворителя рассчитывали следующим образом:

$$K_{\text{эф}} = \frac{W_H}{C_{\text{кат}} \cdot C_{H_2} \cdot P_p \cdot 60},$$

где $C_{кат}$, C_{H_2} – концентрация катализатора (г-моль Pd/г кат.) и концентрация водорода в растворителе при данной температуре соответственно; P_p – парциальное давление паров растворителя, которое рассчитывали по формуле:

$$P_p = \left(\frac{P_{бар} \cdot 10}{1,33} - P_{ант} \right) / 760,$$

где $P_{бар}$ – атмосферное давление, кПа; $P_{ант}$ – давление паров растворителя при температуре опыта, рассчитанное по уравнению Антуана.

Полученные экспериментальные данные обрабатывали обычными методами математической статистики по типовым программам с использованием персонального компьютера.

Результаты и их обсуждение

Синтез о-фенилендиамина на палладиевых полимерах. Изучение модифицированных катализаторов, методов их получения и физико-химических свойств позволяет эффективно их использовать в каталитическом синтезе о-фенилендиамина гидрированием о-динитробензола. В качестве катализаторов изучены металлополимерные аниониты и катиониты (МП): АН-1-Pd – комплекс палладия с политриметилолмеламином, зерна черного цвета (восстановленный палладий), анионит от желтого до коричневатого цвета – гранулы диаметром 0.5–1.0 мм. АН-108-э-Pd – комплекс палладия с анионитом этилендиаминового типа, зерна черного цвета (восстановленный палладий), анионит желтого цвета – гранулы диаметром 1.0 мм. АВ-17-8-Pd – комплекс палладия с аминированным хлорметилированным сополимером стирола и дивинилбензола, зерна черного цвета (восстановленный палладий), полупрозрачный анионит желтого цвета – гранулы диаметром 1.0 мм. КУ-2-8-Pd – это многофункциональная сильнокислотная смола. Основной характеристикой катионитов является присутствие в составе кислотных групп, водород которых может обмениваться на ионы металлов, имеющих в растворе, в частности на комплексные ионы тетрахлорпалладоата калия. Сильнокислотный катионит КУ-2-8 – негорючий, неплавкий материал, нерастворимый и неядовитый. Представляет собой зерна сферической формы, способные к набуханию и не растворимые в воде. Имеет цвет от желтого до коричневого, гранулы размером 0.5–2 мм. После восстановления палладийсодержащего комплекса катионита приобретает черный цвет. КФ-1-Pd – палладийсодержащий катализатор на основе слабокислотного катионита сополимерного типа КФ-1 (катионит фосфорнокислый). Катализатор и катионит механически прочны, устойчивы к органическим растворителям и кислотам. Нестоек к щелочам и окислителям. Н-форма катионита способна к ионному обмену только в сильнощелочной среде. Катионит и катализатор на его основе – черные зерна размером 0.3–2 мм. Аниониты и катиониты обладают универсальным свойством к набуханию, которое зависит от природы полимера и растворителя. Свойства МП сопоставлены с известными классическими гетерогенными катализаторами. Pd/C – палладий на угле, мелкозернистый порошок черного цвета и Pd/CaCO₃ – катализатор Линдлара (Pd/CaCO₃, обработанный ацетатом свинца), порошок серого цвета. Изучение модифицированных катализаторов, методов их получения и физико-химических свойств использовали в каталитическом синтезе о-фенилендиамина.

Изученный в работе вопрос представляет интерес еще и по той причине, что в литературе практически отсутствуют систематические данные по каталитическому синтезу ароматических аминов и лекарственных веществ на МП, а имеющиеся данные не в полной мере охватывают проблематику вопроса. В этой связи нами изучено гидрирова-

ние о-динитробензола для получения о-фенилендиамина. Синтез о-фенилендиамина гидрированием 1,2-динитробензола представлен схемой 1:

Схема 1. Общая схема каталитического синтеза о-фенилендиамина

В выбранных условиях ($P_{H_2} = 1$ атм., 20–40 °С) реакция гидрирования ароматического нитросоединения о-динитробензола до о-фенилендиамина на палладийсодержащих высокоосновном анионите АВ-17-8-Pd, низкоосновных анионитах АН-1-Pd и АН-108-э-Pd, сильнокислотном катионите КУ-2-8-Pd, низкокислотном катионите КФ-1-Pd, классических гетерогенных аналогах Pd/C и Pd/CaCO₃ протекает в кинетической области, следовательно их сопоставление является корректным. Об этом свидетельствуют низкие значения констант скорости реакций, высокие значения энергий активации, а также низкие значения модуля Тиле (0,006–0,4). Каталитический синтез о-фенилендиамина на МП протекает достаточно селективно, о чем свидетельствуют высокие массовые выходы целевого продукта. На классических гетерогенных катализаторах выходы ниже, что свидетельствует об образовании промежуточных и побочных продуктов гидрирования. Промежуточные и побочные продукты, зафиксированные методом ТСХ, представлены на схеме 2:

Схема 2. Образование промежуточных и побочных продуктов каталитического синтеза о-фенилендиамина

а) процесс, связанный непосредственно с гидрированием двух нитрогрупп

б) процесс, связанный с димеризацией

1. Димеризация нитропроизводных:

2. Димеризация нитропроизводного с первичным амином:

Гидрирование о-динитробензола до о-фенилендиамина протекает, как видно из рис. 1, через образование промежуточного продукта неполного гидрирования.

Рис. 1. Кинетические кривые гидрирования о-динитробензола до о-фенилендиамина на АВ-17-8-Pd: 1 – о-динитробензол, 2 – о-нитроанилин, 3 – нитрозо- и фенилгидроксиламины, 4 – фенилендиамин

Из рис. 1 следует, что промежуточные продукты неполного восстановления нитросоединений со временем превращаются в целевой продукт – о-фенилендиамин. Аналогичные выводы были сделаны и авторами работ [4–6, 10] при изучении модельной реакции гидрирования продуктов неполного восстановления нитробензола. В мягких условиях озокси-, азо- и гидроазосоединения восстанавливаются, подвергаясь гидрогенолизу по двойной азометиновой связи, до соответствующего продукта полного восстановления нитрогруппы – первичного ароматического амина. Причем, предложено использовать данные свойства палладиевых МП для целенаправленного синтеза реакцией гидрогенолиза некоторых лекарственных веществ, где требуется удалить ту или иную группировку, например атом галогена. Однако, несмотря на имеющиеся в литературе и полученные нами данные, необходимо в каждом конкретном случае экспериментально доказывать отсутствие промежуточных и нецелевых продуктов, поскольку на протекание процесса сильно влияют заместители в ароматическом кольце, т. е. природа субстрата, растворители, природа катализатора, содержание металла в катализаторе и пр.

В этой связи для модификации МП в данной работе изучен наиболее доступный, но в то же время наиболее важный с точки зрения образующихся активных центров катализатора, вопрос о количественном содержании палладия в контакте. Так, вид зависимости эффективной константы скорости гидрирования о-динитробензола от содержания палладия в катализаторе имеет экстремальный характер (рис. 2). При содержании металла до 4 масс.% эффективная скорость реакции возрастает пропорционально количеству палладия. Дальнейшее увеличение содержания металла приводит к снижению скорости реакции, что, по-видимому, связано с уменьшением каталитической активности за счет образования микрокристаллов палладия.

Рис. 2. Зависимость скорости гидрирования о-динитробензола до о-фенилендиамина от содержания палладия в катализаторе: 1 – Pd/C, 2 – АВ-17-8-Pd, 3 – АН-1-Pd

Таким образом, оптимальное содержание металла в катализаторах составило 4 масс.%. Данные образцы использовались для дальнейших исследований в каталитическом синтезе о-фенилендиамина. Эмпирические данные по всем катализаторам приведены в таблицах 1–6.

Таблица 1. Эффективные константы скорости гидрирования о-динитробензола до о-фенилендиамина на различных палладиевых катализаторах с 1% содержанием металла

№ п/п	Катализатор	$K_{эф.}$ моль/(л·с·кг кат) ± (5–12) %	Выход о-фенилендиамина, %
1	АВ-17-8-Pd	0,070	99,6
2	АН-1-Pd	0,050	99,2
3	АН-108-э-Pd	0,020	99,0
4	КУ-2-8-Pd	0,013	89,2
5	КФ-1-Pd	0,010	89,0
6	Pd/CaCO ₃	0,08	64,1
7	Pd/C	0,15	52,5

Условия: растворитель – этанол 10–50 мл, субстрат 0,1–0,5 моль/л, давление водорода 1 атм., температура 25 °С, катализатор 0,2 г, время реакции в зависимости от растворителя 10–60 мин.

Таблица 2. Эффективные константы скорости гидрирования о-динитробензола до о-фенилендиамина на различных палладиевых катализаторах с 2% содержанием металла

№ п/п	Катализатор	$K_{эф.}, \text{моль}/(\text{л} \cdot \text{с} \cdot \text{кг кат}) \pm (5-12) \%$	Выход о-фенилендиамина, %
1	AB-17-8-Pd	0,090	99,0
2	АН-1-Pd	0,06	99,0
3	АН-108-э-Pd	0,022	89,0
4	КУ-2-8-Pd	0,015	87,2
5	КФ-1-Pd	0,014	88,0
6	Pd/CaCO ₃	0,10	69,1
7	Pd/C	0,17	58,5

Условия в табл. 1.

Таблица 3. Эффективные константы скорости гидрирования о-динитробензола до о-фенилендиамина на различных палладиевых катализаторах с 3% содержанием металла

№ п/п	Катализатор	$K_{эф.}, \text{моль}/(\text{л} \cdot \text{с} \cdot \text{кг кат}) \pm (5-12) \%$	Выход о-фенилендиамина, %
1	AB-17-8-Pd	0,100	99,1
2	АН-1-Pd	0,080	99,0
3	АН-108-э-Pd	0,023	99,2
4	КУ-2-8-Pd	0,018	89,0
5	КФ-1-Pd	0,015	89,4
6	Pd/CaCO ₃	0,120	61,1
7	Pd/C	0,200	60,5

Условия в табл. 1.

Таблица 4. Эффективные константы скорости гидрирования о-динитробензола до о-фенилендиамина на различных палладиевых катализаторах с 4% содержанием металла

№ п/п	Катализатор	$K_{эф.}, \text{моль}/(\text{л} \cdot \text{с} \cdot \text{кг кат}) \pm (5-12) \%$	Выход о-фенилендиамина, %
1	AB-17-8-Pd	0,150	99,6
2	АН-1-Pd	0,100	99,2
3	АН-108-э-Pd	0,025	99,0
4	КУ-2-8-Pd	0,020	89,2
5	КФ-1-Pd	0,016	89,0
6	Pd/CaCO ₃	0,150	59,1
7	Pd/C	0,230	58,5

Условия в табл. 1.

Таблица 5. Эффективные константы скорости гидрирования о-динитробензола до о-фенилендиамина на различных палладиевых катализаторах с 5% содержанием металла

№ п/п	Катализатор	$K_{эф.}$, моль/(л·с·кг кат) ± (5–12) %	Выход о-фенилендиамина, %
1	AB-17-8-Pd	0,130	97,0
2	АН-1-Pd	0,800	98,2
3	АН-108-э-Pd	0,022	90,0
4	КУ-2-8-Pd	0,019	85,2
5	КФ-1-Pd	0,014	87,0
6	Pd/CaCO ₃	0,100	55,1
7	Pd/C	0,130	54,5

Условия в табл. 1.

Таблица 6. Эффективные константы скорости гидрирования о-динитробензола до о-фенилендиамина на различных палладиевых катализаторах с 6% содержанием металла

№ п/п	Катализатор	$K_{эф.}$, моль/(л·с·кг кат) ± (5–12) %	Выход о-фенилендиамина, %
1	AB-17-8-Pd	0,050	98,6
2	АН-1-Pd	0,040	97,2
3	АН-108-э-Pd	0,010	96,0
4	КУ-2-8-Pd	0,010	94,2
5	КФ-1-Pd	0,010	85,0
6	Pd/CaCO ₃	0,06	60,1
7	Pd/C	0,10	51,5

Условия в табл. 1.

Из таблиц 1–6 видно, что по мере повышения массовой доли палладия в катализаторе эффективная скорость реакции возрастает от 1 % (табл. 1–3) до 4 % (табл. 4), затем по мере увеличения массового содержания палладия происходит плавное снижение эффективной константы скорости гидрирования о-динитробензола до о-фенилендиамина (табл. 5, 6). По-видимому, это связано с изменением природы активных центров катализаторов. Как обсуждалось выше, при увеличении содержания металла происходит образование микрокристаллов палладия, которые не обладают каталитической активностью. В этой связи происходит снижение суммарной активности катализаторов. Причем, как показывают данные таблиц 1–5, наиболее чувствительны к изменению содержания металла именно металлополимеры, в особенности сильноосновные аниониты. В то время как скорость реакции существенно меняется в зависимости от содержания палладия в катализаторе, выходы целевого продукта менее зависимы от содержания металла, хотя происходит определенное уменьшение выхода. Однако при проведе-

нии реакции в крупных масштабах незначительное уменьшение выхода может оказать серьезное влияние на производственную эффективность процесса. Следовательно, можно с уверенностью считать существенным фактором незначительное изменение в выходе продукта реакции. Таким образом, оптимальным по активности и селективности катализатором оказался образец с содержанием палладия 4 масс.%, который и был выбран как наиболее оптимальный модифицированный катализатор. Из табл. 1–6 также следует, что скорость гидрирования о-динитробензола на всех катализаторах выше, чем для продуктов неполного восстановления, и следовательно, их накопление при гидрировании было бы неизбежным, если бы промежуточные соединения в реакционной массе (как кинетически независимые молекулы) обладали устойчивостью, то их накопление в заметных количествах было бы неизбежным. Поэтому, хотя по данным волюмометрического анализа и анализа методом ТСХ, азометины и образуются в ходе реакции, однако они довольно эффективно подвергаются гидрогенолизу. Даже визуально по изменению окраски реакционной смеси от почти прозрачной до желтой, оранжевой и в конце реакции бесцветной можно судить о механизме процесса. Поэтому можно утверждать, что реакция восстановления о-динитробензола протекает без образования промежуточных продуктов неполного восстановления нитрогруппы, о чем свидетельствуют также высокие выходы целевого продукта реакции (табл. 1–5). Относительно низкая селективность для классических гетерогенных катализаторов, вероятно, обусловлена протеканием побочной реакции алкилирования аминогрупп о-фенилендиамина растворителем, причем повышение температуры благоприятствует указанному процессу. В целом по активности (эффективные константы скорости) катализаторы располагаются в ряд:

$\text{Pd/C} > \text{Pd/CaCO}_3 > \text{AB-17-8-Pd} > \text{АН-1-Pd} > \text{АН-108-э-Pd} > \text{КУ-2-8-Pd} > \text{КФ-1-Pd}$.

Гетерогенные аналоги проявляют большую активность, которая характерна для гетерогенного катализа в целом по сравнению с МП, хотя гомогенным аналогам они могут и уступать в активности. В селективности и стабильности наблюдается другая закономерность:

$\text{AB-17-8-Pd} > \text{АН-1-Pd} > \text{АН-108-э-Pd} > \text{КУ-2-8-Pd} > \text{КФ-1-Pd} > \text{Pd/CaCO}_3 > \text{Pd/C}$,
что также объясняется природой катализатора.

Таким образом, исследование вопроса о синтезе о-фенилендиамина каталитическим гидрированием о-динитробензола позволяет существенно улучшить синтетические характеристики процесса такие, как проведение реакции в мягких условиях, отказ от использования экологически вредных реагентов, повышение активности и селективности, улучшение свойств катализаторов, в особенности МП на основе анионитов, по стабильности за счет прочного удерживания палладия в полимерной матрице носителя. При этом существенно упрощается и регенерация драгоценного металла термической деструкцией полимерной основы, которая приводит к выделению практически чистого палладия.

Выводы

Изучен процесс каталитического гидрирования о-динитробензола в присутствии модифицированных МП и гетерогенных катализаторов до целевого продукта – о-фенилендиамина. Оптимизированы условия (н.у.) синтеза о-фенилендиамина за счет модификации катализаторов. Выходы целевого продукта на металлополимерах 89–99 %, на гетерогенных катализаторах – 58–59 %. По активности модифицированные катализаторы располагаются в ряд:

Pd/C>Pd/CaCO₃>AB-17-8-Pd>АН-1-Pd>АН-108-э-Pd>КУ-2-8-Pd>КФ-1-Pd.

По селективности и стабильности модифицированные катализаторы располагаются в ряд:

AB-17-8-Pd>АН-1-Pd>АН-108-э-Pd>КУ-2-8-Pd>КФ-1-Pd>Pd/CaCO₃>Pd/C.

Литература

1. Белецкая И.П., Кустов Л.М.. Катализ – важнейший инструмент «зеленой» химии // Успехи химии. – 2010. – Т. 79, № 6. – С. 493–515.
2. Рамазанов Д.И. Инфляция и доходы: динамика взаимодействия, анализ номинальных и реальных показателей // Современные наукоемкие технологии. Региональное приложение. – 2016. – Т. 48, № 4. – С. 58–62.
3. Анаников В.П. и др. Развитие методологии современного селективного органического синтеза: получение функционализированных молекул с атомарной точностью // Успехи химии. – 2014. – Т. 83, № 10. – С. 885–887.
4. Абдуллаев М.Г. Сравнительная оценка палладийсодержащих катализаторов гидроацилирования ароматических нитросоединений // Вестник ДГУ. Сер. 1: Естественные науки. – 2018. – Т. 33, вып. 1. – С. 85–91.
5. Абдуллаев М.Г. Зависимость селективности гидроацилирования ароматических нитросоединений на палладийсодержащих катализаторах от концентрации ацилирующего агента // Вестник ДГУ. Сер. 1: Естественные науки. – 2019. – Т. 34, вып. 1. – С. 77–84.
6. Abdullaev M.G. Kinetics of One-Step Mepivacaine Synthesis on Polymers Containing Pd-Nanoparticles // Pharmaceutical Chemistry Journal. – 2019. – Vol. 52, Issue 10. – P. 865–867.
7. Thomas E. Bioactive Carboxylic Compound Classes: Pharmaceuticals and Agrochemicals // Published Wiley-VCH Verlag GmbH, 2016. – P. 27–38.
8. Ключев М.В., Калмыков П.А., Магдалинова Н.А. Гидрирование изомерных нитрохлорбензолов в присутствии комплекса палладия с поли(4-винилпиридином) привитого к полиэтилену // Вестник ДГУ. Сер. 1: Естественные науки. – 2019. – Т. 34, вып. 1. – С. 67–76.
9. Колхаун Х.М., Холтон Д., Томпсон Д., Твигг М. Новые пути органического синтеза. Практическое использование переходных металлов: пер. с англ. – М.: Химия, 1989. – С. 360.
10. Ключев М.В., Насибулин А.А., Абдуллаев М.Г. Способ получения катализатора гидрирования и гидроаминирования. Патент РФ №2039599. – БИ № 20. – 1995.

Поступила в редакцию 10 августа 2019 г.

UDC 541.128.542.971

DOI: 10.21779/2542-0321-2019-34-4-91-103

Use of palladium polymeric catalysts for hydrirogenization o-dinitrobenzene in organic solvents

M.G. Abdullaev

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

Modification of catalysts for the synthesis of o-phenylenediamine can significantly increase the efficiency of the reaction and improve the environmental characteristics of the whole process; therefore, it is relevant to search for optimal reaction modes due to the modification of the catalysts. In this regard, we studied the hydrogenation of o-dinitrobenzene to obtain o-phenylenediamine. Under the chosen conditions ($P_{H_2} = 1 \text{ atm.}$, 20–40 °C) the hydrogenation reaction of the aromatic nitro compound of o-dinitrobenzene to o-phenylenediamine on palladium-containing highly basic anion exchangers AB-17-8-Pd, low-basic anion exchangers AN-1-Pd and AN-108-e-Pd, strongly acidic cation exchanger KU-2-8-Pd, low-acid cation exchanger KF-1-Pd, classical heterogeneous analogues of Pd/C and Pd/CaCO₃ proceed in the kinetic region, therefore, their comparison is correct. This is evidenced by low values of the reaction rate constants, high values of activation energies, and also low values of the Thiele modulus (0.006-0.4). The catalytic synthesis of o-phenylenediamine on metallpolymere proceeds quite selectively, as evidenced by the high mass yields of the target product. Yields on classical heterogeneous catalysts are lower, which indicates the formation of intermediate and by-products of hydrogenation. The yields of the target product on metal polymers 89–99 %, on heterogeneous catalysts 58–59 %. In terms of activity, the modified catalysts fall into the following series: Pd/C>Pd/CaCO₃>AB-17-8-Pd>AH-1-Pd >AH-108-e-Pd>KY-2-8-Pd>KF-1-Pd. In terms of selectivity and stability, the modified catalysts fall into the series: AB-17-8-Pd>AN-1-Pd>AH-108-e-Pd>KY-2-8-Pd>KF-1-Pd>Pd/CaCO₃>Pd/C. The study of the modification of the synthesis of o-phenylenediamine by the catalytic hydrogenation of o-dinitrobenzene can significantly improve the synthetic characteristics of the process, such as carrying out the reaction under mild conditions, avoiding the use of environmentally harmful reagents, increasing activity and selectivity, improving the properties of catalysts, especially metallpolymere based on anion exchangers, in stability due to the strong retention of palladium in the polymer matrix of the carrier. At the same time, the regeneration of a precious metal is greatly simplified by thermal destruction of the polymer base, which leads to the release of almost pure palladium.

Keywords: *hydrogenation, o-dinitrobenzene, o-phenylenediamine, palladium-containing catalysts.*

Received 10 August, 2019