

УДК 541.128.542.971

## ГИДРИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ НА ПАЛЛАДИЙСОДЕРЖАЩИХ АНИОНИТАХ

© 2016 г. М. Г. Абдуллаев<sup>1</sup>, З. Г. Гебекова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Дагестанский государственный университет, Махачкала

E-mail: mahram-ivgu@rambler.ru

<sup>2</sup>Дагестанский государственный педагогический университет, Махачкала

Поступила в редакцию 25.04.2015 г. 2015 г.

Изучено гидрирование ароматических нитросоединений до соответствующих аминов на палладий-содержащих анионитах в мягких условиях. Найдено, что стерический фактор оказывает существенное влияние на активность и селективность гидрирования. Показана высокая эффективность палладийсодержащих анионитов в синтезе ароматических аминов. Галогеннитробензолы подвергаются интенсивному дегалогенированию, следствием чего является низкий выход соответствующего амина.

**Ключевые слова:** синтез, гидрирование, ароматические амины, палладийсодержащие аниониты.

**DOI:** 10.7868/S0028242116020027

Повышенный интерес к каталитическим реакциям обусловлен высокой эффективностью этих методов в нефтехимии и в процессах тонкого органического синтеза [1, 2]. Получение ароматических аминов гидрированием соответствующих нитросоединений способствовало решению многих практических задач современной химии [3, 4], в частности, в фармации при использовании аминов как промежуточных продуктов, в производстве местных анестетиков, а также других азотсодержащих лекарственных препаратов [5–7]. Однако, реализация синтетического потенциала этих соединений сдерживается из-за недостатка простых, но эффективных, в том числе экологически чистых [8, 9], методов получения ароматических аминов. Кроме того, гидрирование ароматических нитросоединений, в основном, проводится, с применением гетерогенных или гомогенных [10, 11], в том числе и металлокомплексных [12, 13], палладиевых катализаторов. Полученные ранее данные по палладийсодержащим анионитам, главным образом относятся к модельной реакции гидрирования стерически незатрудненных ароматических нитросоединений, например нитробензола [14–17]. В связи с этим настоящая работа посвящена каталитическому синтезу аминов разнообразного строения на металлсодержащих полимерах, сочетающих достоинства гомогенных и гетерогенных катализаторов, а также, отчасти, ферментов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Синтез катализатора

Процесс получения палладийсодержащих анионитов включает несколько стадий:

1. **Перевод анионита в ОН форму.** В коническую колбу на 100 мл вводят 10 г анионита АВ-17-8, добавляют 20 мл 1 н соляной кислоты и выдерживают 3 ч. Затем анионит фильтруют, промывают дистиллированной водой до исчезновения кислой реакции фильтрата. Промытый анионит переносят в колбу на 100 мл, вводят 60 мл 1 н гидроксида натрия и при помешивании, выдерживают 3 ч. Затем анионит фильтруют, промывают водой до нейтральной реакции, затем 50 мл ацетона и 50 мл диэтилового эфира или спирта и сушат на воздухе. По этой методике в ОН-форму переводят аниониты АН-1 и АН-108-э. При необходимости получают анионит определенных размеров путем измельчения в ступке и просеивания через сита.

2. **Получение палладийсодержащего анионита.** Палладийсодержащий анионит получают, растворив 0.1208 г тетрахлооропалладоата калия в 10 мл воды. Далее раствор вводят в колбу на 50 мл, куда предварительно вносят 1 г анионита АВ-17-8 в ОН форме и 1 мл воды. Содержимое колбы перемешивают на магнитной мешалке 1–2 ч при температуре 25°C. Затем катализатор фильтруют, промывают 100 мл воды, 50 мл ацетона и сушат на воздухе. Содержание палладия в катализаторе —  $3.99 \pm 0.01$  мас. %. Аналогично получают другие катализаторы.

3. **Активация катализатора.** Навеску катализатора 10 г загружают в стеклянный термостатируемый реактор, снабженный мешалкой. При температуре 45°C приливают 50 мл этанола и вносят 0.5 г боргидрида натрия. При интенсивном перемешивании, предварительно продув реактор водородом, проводят активацию катализатора, пропуская водород в течении 60 мин. После чего катализатор фильтруют и промывают водой и 50 мл ацетона. Готовый к работе катализатор хранят под слоем ацетона.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

**Определение палладия в катализаторе.** Содержание палладия в катализаторе определяли по убыли концентрации ионов  $[PdCl_4]^{2-}$  в процессе их закрепления на носителе, для чего измеряли концентрацию  $[PdCl_4]^{2-}$  в маточном растворе на приборе Spekord-UV в кварцевых кюветах с толщиной слоя 1 см при 280 нм.

**Хроматографический анализ.** Продукты гидрирования анализировали на хроматографе модели 3700 (Россия) с пламенно-ионизационным детектором. При этом использовали колонку из стекла 2000 × 3 мм, заполненную лукопреном g-1000 (5%) на хроматоне. Газ-носитель гелий. Температура испарителя 523 К, колонки 473 К, расход газа носителя 1.6 л/ч, объем вводимой пробы 0.1–0.5 мкл, продолжительность анализа 40–80 мин. Внутренний стандарт – тридекан. Калибровочные коэффициенты определяли при анализе искусственных смесей. Содержание каждого компонента в смеси (%) определяли методом внутренней стандартизации и нормировки с калибровочными коэффициентами. Для качественного анализа продуктов реакции гидрирования использовали метод тонкослойной хроматографии на пластинках silufol, ацетон : толуол : аммиак. Проявление в УФ-свете.

**Методика гидрирования.** В стеклянный статический реактор, снабженный рубашкой для термостатирования и магнитной мешалкой для перемешивания в токе водорода, загружали навеску катализатора (100–500 мг) под слой растворителя (10–50 мл) и проводили его активацию водородом в течение 20–30 мин. Затем в реактор, в токе водорода, вносили навеску субстрата. Реакционную смесь перемешивали с постоянной скоростью 900–1100 об/мин при давлении водорода 98–103 кПа. Скорость реакции гидрирования измеряли волюмометрическим методом по поглощению водорода, а также анализируя пробы реакционной смеси методом ГЖХ. Эффективные константы скорости для каталитических реакций гидрирования рассчитывали из данных ГЖХ по типовым уравнениям для низких давлений водорода с учетом парциального давления паров растворителя.

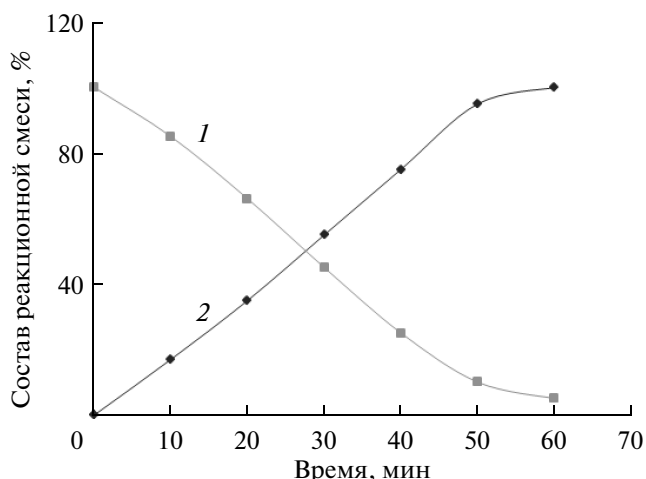


Рис. 1. Гидрирование п-нитротолуола на АН-108-э-Рd. 1 – *n*-нитротолуол, 2 – *n*-толуидин. Растворитель – бутанол-1, 10 мл, катализатор 200 мг, 20°C,  $P_{H_2} = 1$  атм., субстрат 1 ммоль.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе гидрирования ароматических нитросоединений на палладийсодержащих анионитах использовали катализаторы АВ-17-8-Рd, АН-1-Рd и АН-108-э-Рd [18]. Согласно полученным данным, в выбранных условиях реакция протекает в кинетической области. Об этом свидетельствуют высокие значения энергии активации, а также низкие величины модуля Тиле (0.006–0.400 в зависимости от размера частиц катализатора и природы субстрата). При гидрировании всех субстратов (таблица) наблюдается первый порядок по катализатору и водороду, а также нулевой порядок по нитросоединению.

При этом нитросоединения превращаются в первичные амины без образования каких-либо промежуточных продуктов (рис. 1). Для доказательства отсутствия продуктов неполного восстановления нитрогруппы нами было изучено гидрирование азокси- и азосоединений. Оказалось (рис. 2), что на АВ-17-8-Рd и АН-108-э-Рd эти соединения восстанавливаются до анилина через ряд промежуточных продуктов, которые хорошо регистрируются методом ГЖХ.

Поскольку анализ реакционных смесей гидрирования нитросоединений выполняли в аналогичных условиях, можно утверждать, что нитрогруппа восстанавливается без образования заметных количеств промежуточных продуктов неполного восстановления нитрогруппы – азо-, азокси- или гидразосоединений. Отсутствие промежуточных продуктов (рис. 1) при гидрировании нитросоединений (таблица), по-видимому, связано с тем, что лимитирующей стадией процесса является гидрирование нитрогруппы в нитрозогруппу, а сравнительно медленнее восстанавливающиеся

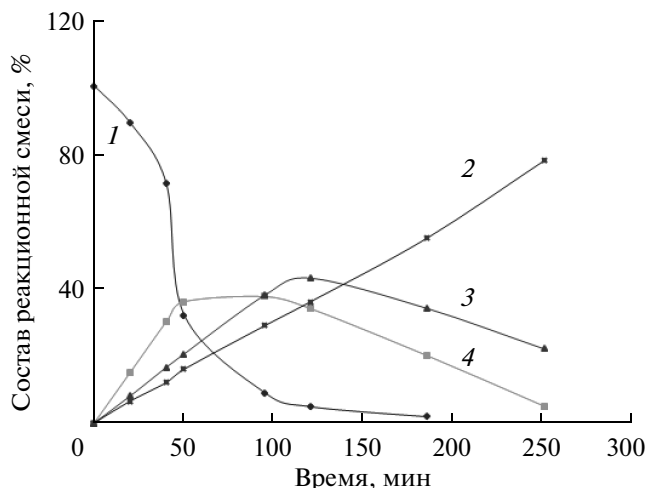
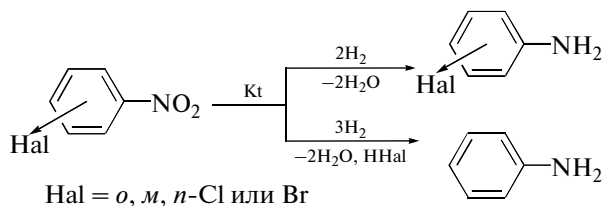


Рис. 2. Гидрирование азоксибензола на АВ-17-8-Pd с диаметром гранул 0.075–0.102. 1 – азоксибензол, 2 – анилин, 3 – гидроазобензол, 4 – азобензол. Растворитель – этанол (20 мл), катализатор 100 мг, субстрат 200 мг, 40 °С,  $P_{H_2} = 1$  атм.

азокси- и азосоединения (рис. 2) просто не образуются, что подтверждается методами ГЖХ и ТСХ.

Побочные процессы наблюдаются только при восстановлении галогенбензолов (табл., поз. 8–13) так как гидрирование нитрогруппы протекает одновременно с интенсивным дегалогенированием по схеме:



Причем выделяющаяся кислота ингибирует процесс восстановления нитрогруппы. Как известно [19], избежать, частично или полностью, негативного влияния кислоты удастся проведением реакции в присутствии оснований – третичных аминов или гидроксидов щелочных металлов. Можно было ожидать аналогичного эффекта от основных функциональных групп катализаторов, однако они связаны атомами палладия, и как следствие, имеет место высокий процент дегалогенирования, причем на высокоосновном палладийсодержащем анионите АВ-17-8-Pd. В ранних работах [4, 20, 21] нами было показано, что при гидрогенизационном аминировании фуранового альдегида галогеннитробензолами происходит раскрытие фуранового кольца под действием выделяющегося галогенводорода с образованием кроваво-красного окрашивания. По-видимому, для гидрирования галогеннитробензолов проводить про-

цесс следует в присутствии оснований или других катализаторов [11, 19, 22].

Варьируя условия проведения восстановления хлорпроизводных нитробензола изменить направление реакции не удалось, и выход соответствующих аминов не превышает 24–35%. Аналогичная картина наблюдается и для нитробромбензолов (табл., поз. 11–13), причем бром отщепляется легче, чем хлор, о чем свидетельствуют соизмеримые значения констант скорости при невысоких выходах аминов 5–20%. Причем, АВ-17-8-Pd проявляет большую эффективность при дегалогенировании, что может оказаться полезным при проведении целенаправленного дегалогенирования, как например, в случае синтеза 2-метил-3-амино-4-метоксиметил-5-аминометилпиридина (табл., поз. 29), полупродукта в производстве витамина В<sub>6</sub>.

По сравнению с нитробензолом, гидрирование замещенных нитробензолов до соответствующих аминов протекает существенно медленнее. Как и следовало ожидать, *o*-замещенные имеют минимальные значения констант скоростей (табл.), за исключением галогенпроизводных (табл., поз. 8–13), константы скоростей которых определяются еще и процессом дегалогенирования. Как видно из таблицы дегалогенирование *o*-галогенпроизводных протекает с большей скоростью и селективностью. Резкое снижение скорости гидрирования в случае *o*- или *n*-нитрофенола, 3-нитрофталево́й кислоты и *o*-нитробензолсульфо́кислоты (табл., поз. 16–19), по-видимому, можно объяснить образованием достаточно прочных внутримолекулярных водородных связей между нитрогруппой и гидроксилем фенола, карбонильной группой 3-нитрофталево́й кислоты и сульфокислотой.

Наблюдаемые скорости однотипны для всех трех катализаторов, однако АВ-17-8-Pd и АН-1-Pd более чувствительны к изменению геометрии молекулы субстрата, чем АН-108-э-Pd. Различие, по-видимому, может быть объяснено специфическими особенностями строения этих палладийсодержащих анионитов [4]. В целом, по селективности в гидрировании производных нитробензолов катализаторы АВ-17-8-Pd и АН-1-Pd более селективные, чем АН-108-э-Pd (табл.), хотя по активности несколько и уступают своему аналогу. По стабильности катализаторы располагаются в ряд: АВ-17-8-Pd > АН-1-Pd > АН-108-э-Pd.

В общем, при гидрировании нитропроизводных, на наш взгляд, решающее влияние оказывает стерический фактор. Например, при гидрировании нитротолуолов (табл., поз. 2–4) эффективные константы скорости реакций снижаются в ряду  $m > n > o$ . Еще больший эффект в снижении скорости процесса дает замена метильной группы на этильную (табл., поз. 5–7). Можно полагать,

Гидрирование ароматических нитросоединений до соответствующих ароматических аминов на палладийсодержащих анионитах

№ п/п	Нитросоединение	Амин	Растворитель	АВ-17-8-Pd		АН-1-Pd		АН-108-э-Pd	
				$k_{эф}$	выход, %	$k_{эф}$	выход, %	$k_{эф}$	выход, %
1	Нитробензол	Анилин	Этанол	2.20	100	2.00	100	3.50	95
2	<i>o</i> -Нитротолуол	<i>o</i> -Аминотолуол	Этанол	0.41	100	0.37	99	0.87	93
3	<i>m</i> -Нитротолуол	<i>m</i> -Аминотолуол	Этанол	0.77	100	0.55	100	1.32	100
4	<i>n</i> -Нитротолуол	<i>n</i> -Аминотолуол	Этанол	0.70	100	0.50	100	1.30	100
5	<i>o</i> -Нитроэтилбензол	<i>o</i> -Аминоэтилбензол	Этанол	0.17	98	0.14	95	0.65	90
6	<i>m</i> -Нитроэтилбензол	<i>m</i> -Аминоэтилбензол	Этанол	0.32	95	0.30	90	0.70	92
7	<i>p</i> -Нитроэтилбензол	<i>p</i> -Аминоэтилбензол	Этанол	0.30	100	0.27	95	0.70	94
8	<i>o</i> -Нитрохлорбензол	<i>o</i> -Аминохлорбензол	Этанол	0.37	30	0.31	28	0.75	24
9	<i>m</i> -Нитрохлорбензол	<i>m</i> -Аминохлорбензол	Этанол	0.34	35	0.54	33	0.95	25
10	<i>n</i> -Нитрохлорбензол	<i>n</i> -Аминохлорбензол	Этанол	0.35	34	0.38	32	0.76	26
11	<i>o</i> -Нитробромбензол	<i>o</i> -Аминобромбензол	Этанол	0.30	5	0.28	17	0.63	15
12	<i>m</i> -Нитробромбензол	<i>m</i> -Аминобромбензол	Этанол	0.25	7	0.55	20	0.55	17
13	<i>n</i> -Нитробромбензол	<i>n</i> -Аминобромбензол	Этанол	0.22	6	0.57	18	0.57	14
14	<i>o</i> -Нитроацетанилид	<i>o</i> -Аминоацетанилид	Этанол	0.11	95	0.10	92	0.04	84
15	<i>n</i> -Нитроацетанилид	<i>n</i> -Аминоацетанилид	Этанол	0.24	98	0.22	94	0.10	87
16	<i>o</i> -Нитрофенол	<i>o</i> -Аминофенол	Этанол	0.02	100	0.01	96	0.07	91
17	<i>n</i> -Нитрофенол	<i>n</i> -Аминофенол	Этанол	0.04	100	0.03	95	0.23	88
18	<i>o</i> -Нитрофталева кислота	<i>o</i> -Аминофталева кислота	Этанол	0.02	97	0.02	93	0.07	90
19	<i>o</i> -Нитробен-золсульфокислота	<i>o</i> -Аминобензол-сульфокислота	Этанол	0.03	90	0.02	90	0.07	88
20	$\alpha$ -Нитронафталин	$\alpha$ -Аминафталин	Этанол	0.01	100	0.01	90	0.02	86
21	$\alpha$ -Нитроантрахинон	$\alpha$ -Аминоантрахинон	Этанол	0.02	99	0.03	94	0.05	90
22	<i>p</i> -Нитробензойная кислота	<i>p</i> -Аминобензойная кислота	Этанол	4.2	100	6.9	94	9.0	90
23	Этиловый эфир <i>n</i> -нитробензойной кислоты	Этиловый эфир <i>n</i> -аминобензойной кислоты	Этанол	3.4	100	6.6	96	8.5	86
24	Пропиловый эфир <i>n</i> -нитробензойной кислоты	Пропиловый эфир <i>n</i> -аминобензойной кислоты	Пропанол	3.2	100	5.9	95	7.0	85
25	Изопропиловый эфир <i>n</i> -нитробензойной кислоты	Изопропиловый эфир <i>n</i> -аминобензойной кислоты	Пропанол	2.9	100	5.3	90	6.8	80
26	Бутиловый эфир <i>n</i> -нитробензойной кислоты	Бутиловый эфир <i>n</i> -аминобензойной кислоты	Бутанол	3.2	100	5.7	97	6.7	83
27	Изобутиловый эфир <i>n</i> -нитробензойной кислоты	Изобутиловый эфир <i>n</i> -аминобензойной кислоты	Бутанол	2.2	100	3.9	95	6.4	80
28	<i>трет</i> -Бутиловый эфир <i>n</i> -нитробензойной кислоты	<i>трет</i> -Бутиловый эфир <i>n</i> -аминобензойной кислоты	Бутанол	1.8	100	3.6	94	6.2	80
29	2-Метил-3-нитро-4-метоксиметил-5-циано-6-хлорпиридин	2-Метил-3-амино-4-метоксиметил-5-аминометилпиридин	Этанол	0.33	100	0.35	92	1.33	90

Условия: растворитель 10 мл, субстрат 0.1 моль/л, давление водорода 1 атм, температура 45°C, катализатор 0.2 г ( $d = 0.075-0.102$  мм.), время реакции 5–300 мин. Ошибка определения  $k_{эф}$  (моль/л·с·кг кат)  $\pm 2-8$  %.

что ацетанилидная группа более объемна, и по этой причине скорость гидрирования о-нитроацетанилида еще ниже (табл., поз. 14, 15). Однако, несмотря на определяющее влияние стерических факторов, нельзя не учитывать другие условия, например, влияние величины заряда на нитрогруппе, который в свою очередь зависит от электронных факторов заместителя и его местоположения по отношению к нитрогруппе (табл., поз. 22–28).

Гидрирование нитроантрахинонов на палладийсодержащих анионитах является наиболее перспективным способом синтеза аминокантрахинонов поскольку в присутствии других катализаторов, особенно гетерогенных [3, 4], процесс осложняется восстановлением хинонной группировки молекулы. Использование в качестве катализатора этой реакции АВ-17-8-Pd позволило провести процесс в мягких условиях и с почти количественным выходом целевого продукта (табл., поз. 21). Снижение селективности АН-1-Pd и АН-108-э-Pd объясняется протеканием побочного процесса гидрирования хинонной группировки. В присутствии АВ-17-8-Pd хорошо восстанавливаются и динитроантрахиноны. В частности, гидрированием соответствующих нитросоединений были получены 1,5-; 1,6-; 1,7- и 1,8- диаминоантрахиноны с высокими выходами [4].

На АВ-17-8-Pd  $\alpha$ -нитронафталин селективно гидрируется до нафтиламина (табл. 1, поз. 20), хотя и с относительно низкой скоростью, которая, как показано ранее [4, 23, 24], определяется набуханием полимерного носителя катализатора. Так, если величина набухания полимерной матрицы менее 0.35 см<sup>3</sup>/г, то гидрирования не происходит, что можно использовать при селективном гидрировании смеси субстратов в присутствии производных нитронафталинов. При увеличении набухания (изменении гибкости макромолекул носителя) гидрирование протекает с приемлемой для синтеза скоростью.

Таким образом, показано, что гидрирование ароматических нитросоединений до соответствующих ароматических аминов на палладийсодержащих полимерах протекает в мягких условиях при высокой активности, селективности и стабильности катализаторов. В то же время селективность палладиевых катализаторов в гидрировании галогензамещенных нитробензолов не велика, путем подбора условий процесса избежать дегалогенирования не удалось. Суммарная эффективность получения целевых ароматических аминов определяется условиями процесса, природой субстрата и катализатора, а полученные результаты дополняют имеющиеся литературные данные по каталитическому синтезу ароматических аминов. В целом, палладийсодержащие полимеры уступают по активности, но превосходят по стабильности и селективности своих гетерогенных аналогов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хаджиев С. Н. // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 1. С. 3 // Petrol. Chemistry. 2011. V. 51. № 1. P.1.
2. Белецкая И.П., Анаников В.П. // Журнал органической химии. 2015. Т. 51. Вып. 2. С. 159.
3. Караханов Э.А., Дедов А.Г. Каталитическое гидрирование гетероциклических соединений. М: Изд-во МГУ. 1986. 195 с.
4. Клюев М.В., Абдуллаев М.Г. Каталитический синтез аминов. Изд-во Ивановского госуниверситета. Иваново. 2004. 185 с..
5. Abdullaev M.G., Klyev M.V., Abdullaeva Z.Sh. // Pharmaceutical Chemistry Journal. 2010. 44. Issue 8. p. 446.
6. Абдуллаев М.Г., Абдуллаева З.Ш., Клюев М.В., Кафарова С.С., Гебекова З.Г. // Хим.-фарм. журн. 2013. Т. 47. № 11. С. 40.
7. Abdullaev M.G., Klyev M.V., Abdullaeva Z.Sh., Kafarova S.S., Gebekova Z.G. // Pharmaceutical Chemistry J. 2014. 47. Issue 11. P. 610.
8. Абдуллаев М.Г., Клюев М.В. // Катализ в промышленности. 2007. № 3. С. 33.
9. Абдуллаев М.Г., Клюев М.В. // Катализ в промышленности. 2003. № 1. С. 25.
10. Калмыков П. А., Магдалинова Н. А., Клюев М. В. // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 1. С. 66 [Petrol. Chemistry. 2015. V. 55. № 1. P. 66.
11. Курунина Г.М. Дисс. ... канд. хим. наук. ВГТУ. Волгоград. 2014. С. 146.
12. Губин С.П. // Рос. хим. ж. 2006. Т. L. № 4. С. 46.
13. Афанасьев В.В., Беспалова Н.Б., Белецкая И.П. // Рос. хим. ж. 2006. Т. L. № 4. С. 81.
14. Клюев М.В., Вайнштейн Э.Ф. Металлсодержащие полимеры – особый тип катализаторов Изд-во Ивановского госуниверситета. Иваново. 1999. С. 158.
15. Копылова В.Д., Астанина А.Н. Ионитные комплексы в катализе. М.: Химия, 1987. С. 191.
16. Хартли Ф. Закрепленные металлокомплексы. Новое поколение катализаторов. М.: Мир, 1989. С. 360.
17. Альтшулер Г.Н., Шкуреко Г.Ю., Горлов А.А. // Журнал физ. химии. 2015. Т. 89. № 3. С. 388.
18. Клюев М.В., Насибулин А.А., Абдуллаев М.Г. // Патент РФ № 2039599. БИ 1995. № 20.
19. Колхаун Х.М., Холтон Д., Томпсон Д., Твигг М. Новые пути органического синтеза. Практическое использование переходных металлов. Пер. с англ.: Изд-во Химия. М. 1989. С. 303.
20. Клюев М.В., Насибулин А.А., Абдуллаев М.Г. // Нефтехимия. 1994. Т. 34. № 5. С. 413.
21. Клюев М.В., Абдуллаев М.Г. // Изв. вузов. Сер. Химия и хим. технол. 1999. Т. 42. вып. 5. С. 3.
22. Дорохов В.Г., Савченко В.И. // Кинетика и катализ. 2014. Т. 55. № 4. С. 467.
23. Клюев М.В., Насибулин А.А., Абдуллаев М.Г. // Нефтехимия. 1994. Т. 34. № 2. С. 180.
24. Клюев М.В., Насибулин А.А., Абдуллаев М.Г. // Нефтехимия. 1994. Т. 34. № 3. С. 246.