

**М.Г. Абдуллаев**

## **Жидкофазная гидрогенизация 3-нитрофталевой кислоты на палладийсодержащих полимерах**

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

В статье изучен процесс каталитического гидрирования 3-нитрофталевой кислоты, который протекает в мягких условиях без существенного процесса декарбоксилирования, с образованием 3-аминофталевой кислоты. На гетерогенных катализаторах выход целевого продукта 3-аминофталевой кислоты при температуре 20 °C составляет 75–84 %, при температуре 80 °C – 57–62 %. На палладийсодержащих металлополимерах выходы целевого продукта гораздо выше, чем на гетерогенных аналогах, хотя по скорости реакции они уступают своим гетерогенным аналогам. На металлополимерных катализаторах выход целевого продукта 3-аминофталевой кислоты при температуре 20 °C составляет 74–97 %, а при 80 °C 58–75 %.

В статье отмечено, что существенное изменение выхода при незначительном повышении температуры реакции связано с процессом декарбоксилирования производных фталевой кислоты. В целом металлополимеры проявляют меньшую активность при большей селективности, чем их гетерогенные аналоги. Во всех случаях реакция протекает в одну стадию и в мягких условиях, но с различной селективностью и активностью. По активности в реакции гидрогенизации катализаторы располагаются в ряд: Pd/C>Pd/CaCO<sub>3</sub>>AB-17-8-Pd>AH-1-Pd>AH-108-э-Pd>AH-221-Pd>AH-511-Pd>AH-541Pd>КФ-1-Pd>КУ-2-8-Pd. Селективность гидроаминирования определяются следующим рядом:  $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; AB-17-8-Pd>AH-1-Pd>AH-108-э-Pd>Pd/CaCO<sub>3</sub>>AH-221-Pd>AH-541-Pd>AH-511-Pd>КФ-Pd>Pd/C>Pd/CaCO<sub>3</sub>;  $t = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; AB-17-8-Pd>AH-1-Pd>AH-108-э-Pd>AH-221-Pd>AH-511-Pd>AH-541-Pd>КФ-1-Pd>Pd/CaCO<sub>3</sub>>Pd/CaCO<sub>3</sub>>Pd/C.

**Ключевые слова:** *катализитический синтез, 3-аминофталевая кислота, палладийсодержащие полимеры.*

### **Введение**

Катализитические методы синтеза различных органических веществ занимают в современной органической химии все более важное место. Эта возрастающая роль катализаторов обусловлена их большой практической значимостью для существования и развития современного государства [1]. Как отметил в своем поздравлении с Днем химика в 2021 году председатель Российского химического общества им. Д.И. Менделеева А.Ю. Цивадзе, «химия – это наука, способная обеспечить прогресс не только самой химической отрасли, но и всей экономики страны. Инновационное развитие химического комплекса в перспективе невозможно без восстановления и совершенствования отечественного научно-технического потенциала».

С учетом все нарастающего значения катализитических методов тонкого и промышленного органического синтеза актуальным является дальнейшее изучение и совершенствование методов каталитического синтеза реакцией гидрогенизации. В ряду самих катализаторов также отмечается тенденция к поиску новых катализаторов с уни-

кальными свойствами. В этом ряду особое место занимают органометаллические катализаторы (закрепленные металлокомплексы), или (как еще их называют) металлополимерные катализаторы (МП) [2; 3]. Они представляют собой полимерную основу. Как правило, это нерастворимые полимеры, например катиониты или аниониты, и нанесенный на них металл в виде растворимой в воде или другом растворителе соли металла. Таким образом, чрезвычайно успешно удается совместить уникальные свойства гомогенных аналогов, такие, как селективность и пр., и свойства гетерогенных аналогов, такие, как легкость отделения от реакционной среды, что имеет огромное значение именно в производственных процессах. При этом, как отмечено в работе [4], катализитические системы вышли на совершенно новый уровень синтеза – это органический синтез с *атомарной точностью*, который позволяет приблизиться современным химическим производствам к жестким требованиям зеленой химии [5; 6]. Особое значение это требование имеет для современных фармацевтических производств и технологий. Некоторые успешные исследования по совершенствованию и модернизации существующих препаративных методов катализитического синтеза азотсодержащих лекарственных веществ приведены в работах [7–9]. С учетом сказанного является актуальным проводить дальнейшие исследования по катализитическому синтезу аминов разнообразного строения.

С момента появления катализаторов гидрогенизации в начале XX века возник вопрос о систематизации их по какому-либо признаку. Например, по реакциям, которые они катализируют, или фазе, в которой протекают реакции. В итоге остановились на разделении катализаторов по агрегатному состоянию фазы реакционной среды [10]. Согласно этой классификации катализаторы делят на гомогенные и гетерогенные. Гомогенные катализаторы – это те, которые проводят реакцию в однородной фазе (газ-газ, жидкость-жидкость). Гетерогенные – это те, которые позволяют проводить реакцию в различных средах, например жидкость-твердое. Принципиальное отличие гомогенного катализа от гетерогенного заключается в том, что гетерогенный катализ протекает на поверхности раздела фаз. Независимо от типа катализаторов в современной химии к ним предъявляются определенные требования. Катализаторы, используемые в промышленности, должны обладать определенными характеристиками [11; 12]. Единой теории подбора катализатора не существует. Многие катализаторы подбираются эмпирическим путем. Среди некоторых гомогенных и гетерогенных катализаторов гидрогенизации МП занимают особую роль в сравнении с классическими гомогенными, гетерогенными или даже с биокатализаторами – ферментами. МП имеют преимущества благодаря уникальным характеристикам полимерного носителя, сочетающим в себе лучшие качества гомогенных систем и гетерогенных катализаторов [13; 14]. Важнейшие характеристики промышленных образцов полимерных носителей катализаторов приведены в каталоге [15]. Цель работы – проведение одностадийного катализитического синтеза 3-аминофталевой кислоты гидрогенизацией 3-нитрофталевой кислоты в мягких оптимизированных условиях на палладиевых металлополимерах.

### Экспериментальная часть

Процесс проводили на установке для жидкофазных катализитических реакций гидрогенизации в мягких условиях и по методике, разработанной автором [16; 17]. Динамику протекания реакции измеряли по поглощению определенного объема водорода (вolumетрический метод), а также по качественному анализу пробы реакционных смесей методом ТСХ на пластинах Silufol: адсорбент – оксид алюминия, подвижная фаза (элюент) – ацетон, этанол, толуол, проявитель – УФ или пары йода. По завершении реакции выпариванием растворителя добиваются выделения целевого про-

дукта в виде кристаллов от бледно-желтого цвета, ограниченно растворимых в воде. Солянокислая соль 3-аминофталевой кислоты хорошо растворяется в воде. Степень чистоты (не менее 98 %) очищенного кристаллизацией из этанола с добавлением активированного угля 3-аминофталевой кислоты определяли методом ТСХ, сравнивая со стандартом (раствор сравнения), т.пл. 178–185 °С, что соответствует литературным данным. Для катализических реакций гидрования при низких давлениях водорода эффективная скорость реакции может быть определена по методике [18]. При этом скорость катализических реакций гидрогенизации при низких давлениях водорода определяется эмпирическим уравнением

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

Экспериментальные данные обрабатывали методами математической статистики. При дублировании опытов величины отклонений (погрешности) вычисляли стандартным методом [18]. Ниже, в таблицах экспериментальных данных, приведены результаты соответствующих вычислений. Исходя из этого эффективные константы скорости гидрирования с учетом парциального давления паров растворителя рассчитывали по формуле

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

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

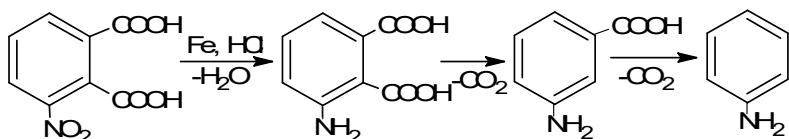
$$P_p = \left( \frac{P_{\text{бар}} \cdot 10}{1,33} - P_{\text{ант}} \right) / 760,$$

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

Полученные экспериментальные данные обрабатывали обычным методом математической статистики по типовым программам с использованием персонального компьютера. Получение гетерогенных Pd/C – палладий на угле – и Pd/CaCO<sub>3</sub> – катализатор Линдлара (Pd/CaCO<sub>3</sub> обработанный ацетатом свинца) – подробно описано авторами [19], получение палладийполимеров для реакций гидрогенизации впервые описано в патенте [20].

### Результаты и их обсуждение

Химический метод синтеза 3-аминофталевой кислоты путем восстановления 3-нитрофталевой кислоты включает несколько стадий, каждая из которых сопровождается образованием значительных количеств отходов производства (схема 1).



Основной нежелательной реакцией является декарбоксилирование фталевой кислоты, особенно при незначительном изменении условий реакции, например увеличении температуры проведения процесса. При увеличении температуры декарбоксилирование протекает вплоть до первичного ароматического аминоанилина и проведение

синтеза становится практически невозможным, так как целевой продукт 3-аминофталевая кислота практически не образуется в условиях синтеза. В этой связи исследование возможности избежать процесса декарбоксилирования представляется интересным с точки зрения каталитического синтеза 3-аминофталевой кислоты из 3-нитрофталевой кислоты путем гидрогенизации в присутствии палладийсодержащих металлополимеров и сопоставления их свойств с гетерогенными аналогами. Общая схема каталитического синтеза 3-аминофталевой кислоты гидрированием 3-нитрофталевой кислоты на палладийсодержащих металлополимерах и их гетерогенных аналогах имеет вид (схема 2).

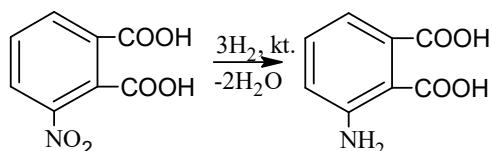


Схема 2. Общая схема каталитического синтеза 3-аминофталевой кислоты гидрированием 3-нитрофталевой кислоты на палладийсодержащих металлополимерах и их гетерогенных аналогах

Из схемы 2 видно, что бензольное кольцо 3-нитрофталевой кислоты содержит две очень электроотрицательные карбоксильные группы и еще одну нитрогруппу в ортоположении. Так как это заместители второго рода, то они сильно влияют на процесс восстановления нитрогруппы, существенно замедляя процесс гидрирования нитрогруппы. Из основного курса органической химии известно, что ароматические карбоновые кислоты легко подвергаются декарбоксилированию, а при наличии двух карбоксильных групп эта тенденция становится еще выраженнее. Поэтому эффективное осуществление каталитического синтеза будет зависеть от возможности устраниить полностью или частично данный нежелательный процесс, так как при химическом восстановлении избежать процесса декарбоксилирования не удается. Помимо нежелательного процесса декарбоксилирования имеют место также побочные процессы неполного восстановления нитрогруппы. Каталитические методы позволяют частично или полностью устраниить побочные реакции восстановления нитрогруппы и декарбоксилирования, поэтому хотя скорость реакции при каталитическом синтезе меньше, чем при химическом, селективность и экологичность выше.

Однако при каталитическом восстановлении нитрогруппы в ароматическом кольце имеет место ступенчатое восстановление нитрогруппы через образование ряда промежуточных продуктов неполного восстановления нитрогруппы (схема 3).

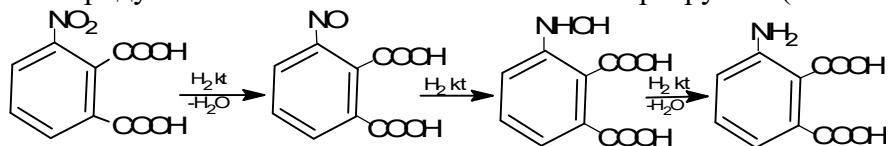
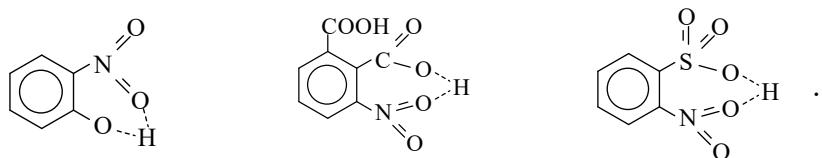


Схема 3. Образование промежуточных и побочных продуктов каталитического синтеза при гидрировании 3-нитрофталевой кислоты

Из схемы 3 видно, что образуется как минимум 2 побочных продукта: нитрозоединение и гидроксиламиноединение. В ходе дальнейшего превращения (гидрирования) они восстанавливаются до целевого продукта с различными выходами, которые зависят от природы катализатора, то есть выходы целевого продукта разные и зависят от катализатора. Соответственно там, где выход меньше, побочных процессов больше,

и наоборот. При этом отличаются не только выход целевого продукта, но и эффективные (наблюдаемые) скорости протекания гидрогенизации. Это связано как с природой катализаторов, так и с природой субстрата (3-нитрофталевой кислоты). Например, известно, что нитрогруппа, находящаяся в ортоположении к карбоксильной группе, образует внутримолекулярную водородную связь. С этим связано резкое снижение скорости гидрирования в случае *o*-нитрофенола, 3-нитрофталевой кислоты и *o*-нитробензолсульфокислоты:



3-нитрофталевую кислоту, которая также способна образовывать внутримолекулярные водородные связи, можно сравнить для корректности с *o*-нитрофенолом и *o*-нитробензолсульфокислотой. Таким образом, способность образовывать внутримолекулярные связи, присущая не только *o*-нитрофталевой кислоте, но и *o*-нитропроизводным других соединений, которые в гидрировании проявляют такие же тенденции, подтверждает правильность сделанных в работе выводов по этому вопросу. По-видимому, можно объяснить образование достаточно прочных внутримолекулярных водородных связей между нитрогруппой и гидроксилом фенола, карбонильной группой 3-нитрофталевой кислоты и сульфокислотой, которая образуется из натриевой соли в условиях гидрирования. Внутримолекулярная водородная связь существенно снижает скорость восстановления нитрогруппы, поэтому эффективные константы скорости также существенно снижаются (см. таблицы), например по сравнению с гидрированием нитробензола.

По литературным данным у нитробензола  $k_{\phi} = 2,2$  моль/л·с·кг, а по полученным нами данным это значение составляет 0,022 моль/л·с·кг. Таким образом, скорость гидрирования 3-нитрофталевой кислоты меньше на два порядка. Побочные процессы не ограничиваются только продуктами неполного восстановления нитрогруппы. Наблюдаются процессы димеризации промежуточных продуктов неполного восстановления нитрогруппы (схемы 4, 5).

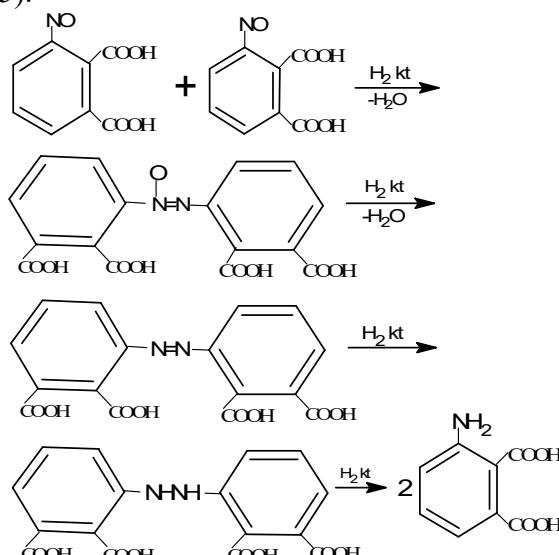


Схема 4. Димеризация нитрозопроизводных

Из схемы 4 видно, что при димеризации двух молекул нитрозофталевой кислоты образуется азоксифталевая кислота. Затем она присоединяет молекулу водорода с отщеплением атома кислорода азоксигруппы с образованием азофталевой кислоты, которая при гидрировании в условиях реакции восстанавливается до гидроазофталевой кислоты. Последняя подвергается гидрогенолизу с образованием двух молекул целевого продукта 3-аминофталевой кислоты. Аналогичные процессы протекают при димеризации первичного амина, то есть целевого продукта с азоксифталевой кислотой (схема 5).

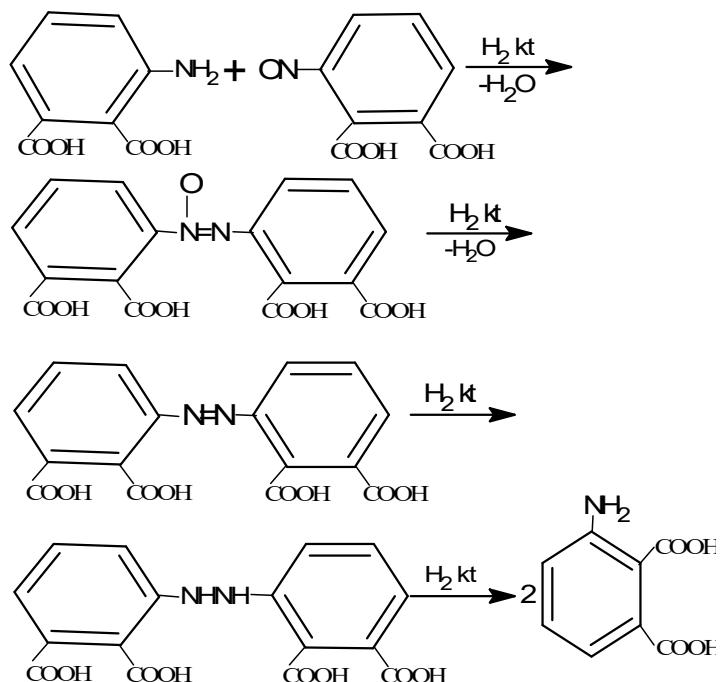


Схема 5. Димеризация нитрозопроизводного с первичным амином

Из схем 4, 5 видно, что нитрозосоединения взаимодействуют между собой или с гидроксиламиносоединением, образуя азоксисоединения, где присутствует двойная связь  $N=N$ . Далее азоксисоединение гидрируется с отщеплением атома кислорода и образуется азосоединение, которое в свою очередь также подвергается восстановлению до гидроазосоединения. Гидроазосоединение подвергается процессу гидрогенолиза (гидрирование с расщеплением молекулы) с образованием целевого продукта. Полученные в работе численные значения каталитического синтеза 3-аминофталевой кислоты на различных палладиевых катализаторах приведены в таблицах 1–7.

**Таблица 1. Зависимость эффективной скорости гидрирования 3-нитрофталевой кислоты от начальной концентрации субстрата на Pd-х катализаторах**

AB-17-8-Pd		КУ-2-8-Pd	
C, моль/л	$k_{\text{эфф}}$	C, моль/л	$k_{\text{эфф}}$
0,1	0,022	0,1	0,007
0,2	0,020	0,2	0,006
0,3	0,021	0,3	0,007
0,4	0,022	0,4	0,006

Результаты таблицы 1 показывают, что в целом скорость реакции не зависит от концентрации субстрата как на катализаторе на основе анионита АВ-17-8, так и на катализаторе на основе катионита КУ-2-8. Это является свидетельством того, что реакция имеет нулевой порядок по концентрации субстрата. Это необходимо знать, чтобы более корректно оценивать полученные в дальнейшем результаты, то есть на какой бы стадии реакция ни находилась ее скорость будет постоянной.

**Таблица 2. Зависимость скорости гидрирования 3-нитрофталевой кислоты от содержания Pd**

АВ-17-8-Pd		КУ-2-8-Pd	
Масс, % Pd	$k_{\text{эф}}$	Масс, %Pd	$k_{\text{эф}}$
1	0,012	1	0,001
2	0,017	2	0,003
3	0,020	3	0,005
4	0,022	4	0,007
5	0,015	5	0,004

Для оптимизации самого катализатора гидрирования нам необходимо было определить оптимальное содержание палладия в катализаторе. Данные таблицы 2 показывают, что наибольшую эффективность проявляют катализаторы с содержанием палладия 4 масс, %, поэтому для дальнейших исследований нами были выбраны образцы с содержанием палладия 4 масс, %, как наиболее оптимальный в нашем случае катализатор.

**Таблица 3. Стабильность Pd-содержащих металлополимеров в гидрировании 3-нитрофталевой кислоты**

АВ-17-8-Pd		АН-1-Pd		АН-108-э-Pd		АН-221-Pd		АН-511-Pd	
Цикл	$K_{\text{эф}}$	Цикл	$K_{\text{эф}}$	Цикл	$K_{\text{эф}}$	Цикл	$K_{\text{эф}}$	Цикл	$K_{\text{эф}}$
1	0,020	1	0,018	1	0,016	1	0,014	1	0,010
2	0,018	2	0,016	2	0,015	2	0,012	2	0,012
3	0,022	3	0,017	3	0,015	3	0,013	3	0,011
4	0,021	4	0,019	4	0,014	4	0,014	4	0,012
5	0,020	5	0,017	5	0,013	5	0,012	5	0,010

**Таблица 4. Стабильность Pd-содержащих металлополимеров и их гетерогенных аналогов в гидрировании 3-нитрофталевой кислоты**

АН-541-Pd		КУ-2-8-Pd		КФ-1-Pd		$Pd/CaCO_3$		$Pd/C$	
Цикл	$K_{\text{эф}}$	Цикл	$K_{\text{эф}}$	Цикл	$K_{\text{эф}}$	Цикл	$K_{\text{эф}}$	Цикл	$K_{\text{эф}}$
1	0,008	1	0,005	1	0,007	1	0,03	1	0,08
2	0,011	2	0,007	2	0,008	2	0,02	2	0,05
3	0,012	3	0,006	3	0,006	3	0,001	3	0,03
4	0,007	4	0,005	4	0,008	4	0,007	4	0,07
5	0,009	5	0,004	5	0,007	5	0,004	5	0,003

После выбора катализатора с оптимальным содержанием металла представлялось интересным и практически значимым исследование его стабильности (количество циклов работы, которое выдерживает катализатор без существенного снижения активности). В нашем случае данные таблицы 3, 4 показывают, что как минимум в пяти циклах катализаторы практически не меняют активность. Для металлополимера АВ-17-8 и гетерогенного Pd/C кинетические данные, то есть изменение концентрации субстрата и целевого продукта во времени, приведены в таблице 5.

**Таблица 5. Состав реакционной смеси при гидрировании 3-нитрофталевой кислоты на Pd-содержащих катализаторах**

АВ-17-8-Pd			Pd/C		
Время, мин	НФК, %	АФК, %	Время, мин	НФК, %	АФК, %
0	100	0	0	100	0
30	92	8	30	64	26
60	80	20	60	152	48
180	42	58	120	33	67
240	35	65	180	20	80
380	5	95	240	70	90

**Таблица 6. Выход 3-аминофталевой кислоты при каталитическом синтезе гидрированием 3-нитрофталевой кислоты в жидкой фазе на палладиевых катализаторах при  $t = 20^{\circ}\text{C}$**

№	Катализатор	Выход, масс, %
1	АВ-17-8-Pd	97
2	АН-1-Pd	90
3	АН-108-э-Pd	87
4	АН-221-Pd	83
5	АН-511-Pd	81
6	АН-541-Pd	82
7	КУ-2-8-Pd	74
8	КФ-1-Pd	78
9	Pd/C	75
10	Pd/CaCO <sub>3</sub>	84

Таким образом, оптимизация условий проведения реакций позволила нам получить целевой продукт – 3-аминофталевую кислоту, с достаточно высокими выходами (таблица 6, 7). Из таблицы 6 видно, что максимальный выход целевого продукта при температурах, близких к комнатной, наблюдается на металлополимере АВ-17-8. Минимальный выход демонстрирует катализатор на основе универсального катионита КУ-2-8 74 %. Проведение реакции при 80 °C существенно уменьшает выход целевого продукта (табл. 7). При этом максимальный выход для АВ-17-8 составил 75 %, а минимальный выход уже наблюдается на гетерогенном аналоге Pd/C 57 %.

**Таблица 7. Выход 3-аминофталевой кислоты при катализитическом синтезе гидрированием 3-нитрофталевой кислоты в жидкой фазе на палладиевых катализаторах при  $t = 80^{\circ}\text{C}$**

№	Катализатор	Выход, масс, %
1	АВ-17-8-Pd	75
2	АН-1-Pd	70
3	АН-108-э-Pd	68
4	АН-221-Pd	67
5	АН-511-Pd	65
6	АН-541-Pd	64
7	КУ-2-8-Pd	58
8	КФ-1-Pd	63
9	Pd/C	57
10	Pd/CaCO <sub>3</sub>	62

Таким образом, из двух исследованных температур оптимальной оказалась температура, близкая к комнатной. Это связано с тем, что при пониженной температуре процессы декарбоксилирования существенно замедляются, а при повышении температуры соответственно процесс декарбоксилирования усиливается, что в свою очередь приводит к уменьшению выхода 3-аминофталевой кислоты.

**Выводы.** Катализитическое гидрирование 3-нитрофталевой кислоты до целевого продукта – 3-аминофталевой кислоты, протекает в мягких условиях без существенного процесса декарбоксилирования. На гетерогенных катализаторах выход целевого продукта 3-аминофталевой кислоты при температуре 20 °C составляет 75–84 %, при температуре 80 °C – составляет 57–62 %. На металлополимерных катализаторах выход целевого продукта 3-аминофталевой кислоты при температуре 20 °C составляет 74–97 %, а при 80 °C 58–75 %. В целом металлополимеры проявляют меньшую активность при большей селективности, чем их гетерогенные аналоги. Во всех случаях реакция протекает в одну стадию и в мягких условиях, но с различной селективностью и активностью.

### 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. Хартли Ф. Закрепленные металлокомплексы. Новое поколение катализаторов. – М.: Мир, 1989. – 360 с.
3. Клюев М.В., Калмыков П.А., Магдалинова Н.А. Гидрирование изомерных нитрохлорбензолов в присутствии комплекса палладия с поли(4-винилпиридином), привитого к полиэтилену // Вестник Дагестанского государственного университета. Сер. 1. Естественные науки. 2019. Т. 34, вып. 1. – С. 67–76.
4. Анаников В.П. Развитие методологии современного селективного органического синтеза: получение функционализированных молекул с атомарной точностью // Успехи химии. 2014. Т. 83, № 10. – С. 885–887.

5. Белецкая И.П., Кустов Л.М. Катализ – важнейший инструмент «зеленой» химии // Успехи химии. 2010. Т. 79, № 6. – С. 493–515.
6. Afanasyev O.I., Kuchuk E., Chusov D., Usanov D.L. Reductive amination in the synthesis of pharmaceuticals. Chemical Reviews. 2019. Vol. 119, no. 23. – С. 11857–11911.
7. Abdullaev M.G., Klyev M.V., Abdullaeva Z.Sh. Palladium catalysts in the synthesis of local anesthetics (review) // Pharm. Chem. J. 2010. Vol. 44, no. 8. – P. 446–451.
8. Xu S., Wang X., Zhang F., Jiang Y., Zhang Y., Cheng M., Yan X., Hong Q., He J., Qiu J. Picr as a marr family transcriptional repressor multiply controls the transcription of picolinic acid degradation gene cluster pic in alcaligenes faecalis jq135. Applied and Environmental Microbiology. 2022. Т. 88, № 11.
9. Абдуллаев М.Г., Клюев М.В., Рабаданов М.Х. Наноструктурированные активные центры палладия в синтезе прекурсоров и лекарственных веществ. Органические и гибридные наноматериалы: получение и перспективы применения: монография/под ред. В.Ф. Разумова, М.В. Клюева. – Иваново: Изд. ИвГУ, 2017. – С. 341–381.
10. Химическая энциклопедия / под ред. И. Л. Кнусянца. – М.: Советская энциклопедия, 1988. Т. 1–5.
11. Клюев М.В., Вайнштейн Э.Ф. Металлсодержащие полимеры – особый тип катализаторов. – Иваново: Изд. ИвГУ, 1999. – 158 с.
12. Помогайло А.Ф. Металлополимерные нанокомпозиты контролируемой молекулярной архитектурой // Рос. хим. журн. 2002. Т. XLVI, – № 5. – С. 64–73.
13. Geng Y., Chen C., Gao Z., Feng X., Liu W., Shi Y., Bao M., Li Y., Zhang W., Jin T. Unsupported nanoporous platinum-iron bimetallic catalyst for the chemoselective hydrogenation of halonitrobenzenes to haloanilines // ACS Applied Materials & Interfaces. 2021. Vol. 13, no. 20. – С. 23655–23661.
14. Jiang Y., Li Q., Li X., Wang X., Hou L., Jiao T., Gao F., Dong S., Li J., Wang Y. Three-dimensional network pd-ni/γ-al2o3catalysts for highly active catalytic hydrogenation of nitrobenzene to aniline under mild conditions // ACS Omega. 2021. Vol. 6, no. – С. 9780–9790.
15. Иониты. Каталог // под ред. И.А. Семенковой. – Черкассы: НИИТЭХИМ, 1980. – 33 с.
16. Abdullaev M.G. Improved Synthesis of Para-Aminosalicylic Acid on Organometallic Catalysts // Pharmaceutical Chemistry Journal. – 2021. Vol. 55. – P. 86–90.
17. Абдуллаев М.Г. Особенности процесса гидрирования п-нитросалициловой кислоты в присутствии органометаллических катализаторов // Вестник Дагестанского государственного университета. Сер. 1. Естественные науки. 2020. Т. 35, вып. 2. – С. 76–87.
18. Сокольский Д.В. Гидрирование в растворах. – Алма-Ата: Наука КазССР, 1979. – 364 с.
19. Колхаун Х.М., Холтон Д., Томпсон Д., Твигг М. Новые пути органического синтеза. Практическое использование переходных металлов: пер. с анг. – М.: Химия. 1989. – С. 363.
20. Клюев М.В., Насибулин А.А., Абдуллаев М.Г. Получение металлополимерных катализаторов // Патент РФ №2039599. БИ 1995. № 20.

Поступила в редакцию 21 сентября 2022 г.

UDC 541.128.542.971.544.4.032.7. 544.47

DOI: 10.21779/2542-0321-2022-37-4-73-83

## **Liquid-Phase Hydrogenation of 3-Nitrophthalic Acid on Palladium-Containing Polymers**

***M.G. Abdullaev***

*Dagestan State University; Russia, 367000, Makhachkala, M. Gadzhiev st., 43a;  
mahram-ivgu@rambler.ru*

The paper studies the process of catalytic synthesis of 3-aminophthalic acid, which proceeds under mild conditions without a significant decarboxylation process at room temperatures. On heterogeneous catalysts, the yield of the target product of 3-aminophthalic acid at a temperature of 20°C is 75–84%, at a temperature of 80°C is 57–62%. On palladium-containing metallopolymers, the yields of the target product are much higher than on heterogeneous analogues, although they are inferior in reaction speed to their heterogeneous analogues. On metal polymer catalysts, the yield of the target product of 3-aminophthalic acid at a temperature of 20°C is 74–97%, and at 80°C 58–75%. A significant change in the yield with a slight increase in the reaction temperature is because the decarboxylation of phthalic acid derivatives takes place. In general, metallopolymers exhibit less activity with greater selectivity than their heterogeneous analogues. In all cases, the reaction proceeds in one stage and under mild conditions, but with different selectivity and activity. According to the activity in the hydrogenation reaction, the catalysts are arranged in a row: Pd/C > Pd/CaCO<sub>3</sub> > AB-17-8- Pd > AN-1- Pd > AN-108-e-Pd > AH-221-Pd > AH-511-Pd > AH-541Pd > CF-1-Pd > CU-2-8- Pd. The selectivity of hydroamination is determined by the following series: At t=20°C; AB-17-8-Pd > AH-1-Pd > AH-108-e-Pd > Pd/CaCO<sub>3</sub> > AH-221-Pd > AH-541-Pd > AH-511-Pd > CF-1-Pd > Pd/C > Pd/CaCO<sub>3</sub>. At t=80°C; AB-17-8- Pd > AH-1-Pd > AH-108-e-Pd > AH-221-Pd > AH-511-Pd > AH-541-Pd > CF-1-Pd > Pd/CaCO<sub>3</sub> > Pd/C.

**Keywords:** *catalytic synthesis, 3-aminophthalic acid, palladium-containing polymers.*

*Received 21 September 2022*