

## КРАТКАЯ АННОТАЦИЯ РАБОТЫ

### «Хемоселективное гидрирование 3-нитростирола в 3-виниланилин на нанесенных наноструктурированных золотосодержащих катализаторах»

*Нуждин Алексей Леонидович, Пыряев Павел Андреевич*

*Введение.* Функционализированные анилины являются важными интермедиатами при производстве красителей, агрохимикатов и фармацевтических препаратов. В промышленности замещенные анилины получают посредством хемоселективного восстановления соответствующих нитроаренов стехиометрическими количествами восстановителей, таких как Fe/HCl, H<sub>2</sub>S или NaHS. Данный некаталитический процесс обеспечивает высокую селективность реакции, однако его существенным недостатком является большее количество отходов. В связи с этим замена некаталитических методов восстановления функционализированных нитроаренов хемоселективным каталитическим гидрированием имеет важное практическое значение [1].

Хемоселективное гидрирование функционализированных нитроаренов в соответствующие замещенные анилины в присутствии нанесенных катализаторов на основе платиновых металлов (Pt, Pd, Ru) в большинстве случаев сопровождается восстановлением содержащихся в молекуле углерод-углеродных кратных связей, что приводит к снижению селективности процесса и ограничивает возможность его промышленного использования. Недавно обнаружено [3-5], что в присутствии наночастиц золота, нанесенных на оксидные носители (TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), гидрирование нитрогруппы в нитростиролах может протекать с уникально высокой селективностью. Однако, гидрогенизационная активность монометаллических золотых катализаторов недостаточно высока для практического применения [3,6]. Создание высокоактивных нанесенных золотосодержащих катализаторов хемоселективного гидрирования нитрогруппы в присутствии заместителей, содержащих углерод-углеродные кратные связи, является задачей, представляющей значительный фундаментальный и практический интерес. Перспективными шагами в ее решении могут быть: 1) подбор носителя с высокими эксплуатационными качествами (формуемостью, прочностью), обладающего мезопористой структурой при полном или почти полном отсутствии микропор, низким содержанием кислотных центров, которые могут способствовать закоксовыванию катализатора, и оптимальными адсорбционными свойствами по отношению к исходным веществам, интермедиатам и продуктам реакции; 2) определение оптимального для данной реакции среднего размера нанесенных частиц Au и разработка способа целенаправленного синтеза катализаторов с нужной дисперсностью золота; 3) введение в состав Au катализатора добавок металлов, способных эффективно активировать молекулярный водород, прежде всего, металлов платиновой группы. Еще одним направлением совершенствования процесса хемоселективного гидрирования нитрогруппы в нитростиролах на нанесенных

золотосодержащих катализаторах является его проведение в проточном реакторе. Как известно [7], проведение каталитических жидкофазных гидрогенизационных процессов в проточном реакторе гораздо более эффективно, чем в реакторах автоклавного типа, так как обеспечивает значительно более высокую производительность и снижает риск протекания побочных реакций. Между тем примеры каталитического хемоселективного гидрирования нитростирола в проточном жидкофазном режиме в литературе отсутствуют.

*Цель работы:* проверка разных подходов (вариация природы носителя, дисперсности нанесенного золота и условий проведения реакции, введение различных количеств промотирующих добавок платиновых металлов) к повышению каталитической активности нанесённых наноструктурированных золотосодержащих катализаторов в реакции жидкофазного гидрирования 3-нитростирола при сохранении высокой селективности в отношении восстановления нитрогруппы.

*Основными задачами проекта* являются (i) изучение активности, селективности и стабильности катализаторов Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Au/C в реакции гидрирования 3-нитростирола в 3-виниланилин в жидкофазном проточном режиме в зависимости от природы носителя и дисперсности нанесенного компонента; (ii) исследование влияния добавок промоторов (Pd, Pt) и мольного отношения Pd(Pt):Au на активность катализатора с оптимальной дисперсностью активного компонента на выбранном носителе.

*Предполагаемые подходы к решению задач (этапы исследований):*

1. Приготовление серий катализаторов Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Au/C с различным средним размером частиц золота в диапазоне от 2 до 12 нм и узким распределением частиц по размерам, а также образцов наноструктурированных золотых катализаторов, модифицированных палладием или платиной, с различным мольным соотношением Pd(Pt):Au. Методы исследования: РФА, ПЭМ/EDS, ЭСДО, РФЭС, селективная хемосорбция газов, позволяющие получить информацию о фазовом составе катализаторов, морфологии и химическом состоянии нанесенного компонента, поверхностном составе биметаллических частиц.
2. Получение данных о каталитических свойствах (активность, селективность, стабильность) катализаторов Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Au/C, Pd(Pt)Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и PdAu/C в реакции жидкофазного гидрирования 3-нитростирола в проточной каталитической установке H-Cube Pro<sup>TM</sup>. Выявление влияния размера и структуры наночастиц золота, количества введенного промотора, природы носителя на каталитические свойства тестируемых систем, установление эффектов синергизма в реакции гидрирования нитростирола на золотых катализаторах, возникающих при введении второго металла.

*Имеющийся научный задел; экспериментальное оборудование.*

Один из авторов заявки (П.А. Пырьев) с 2003 г занимается синтезом и исследованием катализаторов, содержащих наночастицы золота на поверхности оксидных и углеродных

носителей. Им выполнено исследование способов приготовления этих катализаторов и размерной зависимости их активности в реакции окисления СО и селективного окисления глюкозы в глюконаты [8], разработаны и запатентованы способы приготовления катализаторов AuPd/C, высокоактивных в реакции электроокисления водорода и устойчивых к отравлению СО [9]. Другой автор проекта (Нуждин А.Л.) имеет значительный опыт в исследовании гетерогенных каталитических процессов превращения органических соединений [10]. В предварительных экспериментах было показано, что нанесённый наноструктурированный катализатор Au/ $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, содержащий 2,0 масс.-% Au (средний размер наночастиц Au 1,8 нм) обеспечивает хемоселективное гидрирование *p*-хлорнитробензола до *p*-хлоранилина в проточной каталитической установке H-Cube Pro<sup>TM</sup>, при этом наблюдается 100% селективность образования *p*-хлоранилина, который может быть получен с количественным выходом.

Коллектив исполнителей располагает всем необходимым оборудованием для приготовления золотосодержащих катализаторов. Исследование каталитической активности будет проводиться в проточной каталитической установке H-Cube Pro<sup>TM</sup>. Анализ смесей продуктов реакций будет осуществляться на газовом хроматографе Agilent 6890N.

#### *Использованная литература*

- [1] H.-U. Blaser, H. Steiner, M. Studer, ChemCatChem 2009, 1, 210.
- [2] Liu L, Qiao B, Chen Z, Zhang J, Deng Y, Chem Commun, 2009, 6, 653.
- [3] P. Serna, M. Boronat, A. Corma, Top Catal, 2011, 54, 439.
- [4] A. Corma, P. Serna, Science, 2006, 313, 332.
- [5] K. Shimizu, Y. Miyamoto, T. Kawasaki, T. Tanji, Y. Tai, A. Satsuma, J. Phys. Chem. C 2009, 113, 17803.
- [6] P. Serna, P. Concepcion, A. Corma, J. Catal. 2009, 265, 19.
- [7] M. Irfan, T.N. Glasnov, C.O. Kappe, ChemSusChem 2011, 4, 300.
- [8] П.П. Семянников, Б.Л. Мороз, С.В. Трубин, Г.И. Жаркова, **П.А. Пырьев**, М.Ю. Смирнов, В.И. Бухтияров, Ж. структ. химии, 2006, 47, 473; В.Л. Мороз, **Р.А. Пырьев**, V.I. Zaikovskii, V.I. Bukhtiyarov, Catal. Today., 2009, 144, 292; **П.А. Пырьев**, Б.Л. Мороз, Д.А. Зюзин, А.В. Нартова, В.И. Бухтияров, Кинетика и катализ, 2010, 51 (6), 914; I.V. Delidovich, B.L. Moroz, O.P. Taran, N.V. Gromov, **Р.А. Пырьев**, I.P. Prosvirin, V.I. Bukhtiyarov, V.N. Parmon, Chem. Eng. J., 2013, 223, 921.
- [9] **П.А. Пырьев**, А.Н. Симонов, Б.Л. Мороз, В.И. Бухтияров, В.Н. Пармон, Патент РФ № 2428769, опубликован 10.09.2011; А.Н. Симонов, **Р.А. Пырьев**, В.Л. Мороз, V.I. Bukhtiyarov, V.N. Parmon, Electrocatal., 2012, 3, 119; A. Bonnetfont, A.N. Simonov, S.N. Pronkin, E.Yu. Gerasimov, **Р.А. Пырьев**, V.N. Parmon, E.R. Savinova, Catal. Today, 2013, 202, 70.
- [10] **А.Л. Нуждин**, D.N. Dybtsev, V.P. Fedin, G.A. Bukhtiyarova, Dalton Trans., 2009, 10481; А.С. Иванова, Е.В. Корнеева, Г.А. Бухтиярова, **А.Л. Нуждин**, А.А. Буднева, И.П. Просвирин, В.И. Зайковский, А.С. Носков, Кинетика и Катализ, 2011, 52, 457; Г.А. Бухтиярова, **А.Л. Нуждин**, Г.И. Алешина, Е.Н. Власова, А.В. Токтарев, О.В. Кихтянин, А.С. Носков Патент РФ, № 2468864.