

CATALYTIC PROPERTIES OF Pd NANOPARTICLES DEPOSITED ON VARIOUS CARRIERS IN THE PROCESSES OF CYCLIC DIENESHYDROGENATION

Verner E.V.^{1,2}, *Subotin V.V.*^{1,2}, *Vashchenko B.V.*^{1,3}, *Ivanytsya M.O.*^{1,2},
Ostapchuk E.N.^{1,3}, *Grygorenko O.O.*^{1,3}, *Ryabukhin S.V.*^{1,3,4},
Volochnyuk D.M.^{1,3,4}, *Kolotilov S.V.*^{1,2,3}

¹Enamine Ltd., Kyiv, Ukraine

²L.V. Pisarzhevskii Institute of Physical Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

³Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

⁴Institute of Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

vernereduard2103@gmail.com

Cyclic conjugated dienes form as a result of C(sp²) – C(sp²) coupling of unsaturated heterocyclic fragments (Fig. 1) in course of synthesis of biologically active organic compounds for biomedical applications and pharmacy. Such compounds can be intermediates in synthesis of the organic compounds with isolated (hetero) aliphatic rings. Due to conjugation of the double bonds, hydrogenation of conjugated dienes is not a trivial task and often required more harsh conditions compared to alkenes. Development of efficient catalysts for hydrogenation of conjugated dienes is an important task of physical and organic chemistry.

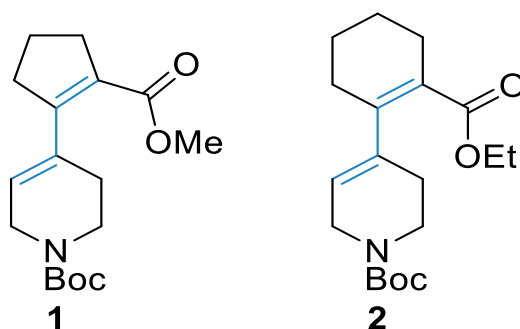


Fig. 1 Formulæ of conjugated dienes considered in this study

A series of palladium-containing composites was prepared by thermal decomposition of Pd(0) complex on various carriers, such as activated carbon, porous coordination polymers MIL-101(Cr) ([Cr₃(OH)(H₂O)₂O(bdc)₃]_n, where bdc²⁻ is 1,4-benzenedicarboxylate), HKUST-1 (Cu₃(btc)₂, where btc³⁻ is 1,3,5-benzenetricarboxylate), Al(OH)(Fum) (where Fum²⁻ = fumarate) and UiO-66 (Zr₆O₄(OH)₄(bdc)₆). For comparison purposes a series of composites was prepared by deposition of Pd nanoparticles on the activated carbon by reduction of Pd²⁺ ions. The composites were characterized by transmission and scanning electron microscopy (TEM and SEM), powder X-ray diffraction, and low-temperature N₂ adsorption.

All the composites were tested in the catalytic hydrogenation of diene carboxylates 5,6-dihydropyridine-1(2*H*)-carboxylates with 2-(alkoxycarbonyl)cyclopent-1-en-1-yl and hex-1-en-1-yl substituents at C(4)-position (Fig. 1). Hydrogenation was performed using H₂ in high-pressure vessels; the reaction mixtures were analyzed by NMR and HPGC.

Unexpectedly, it was found that the composites, containing Pd nanoparticles of 5-40 nm size were more efficient than the systems, containing smaller nanoparticles. It was found that the method of Pd NPs formation played critical role in determination of the catalyst performance. The composites formed by adsorption of Pd²⁺ on the charcoal followed by reduction to metallic Pd had significantly higher performance in the hydrogenation of dienes compared to the composites, prepared by decomposition of Pd(0) precursor. The effect of Pd nanoparticles size was less significant. Among studied carriers, activated carbon appeared to be the one, which ensured the

highest efficiency of the catalysts. The yield of the products in the process of dienes hydrogenation increased in the following order of solvents: THF < hexanes << MeOH; this tendency correlates with an increase in the solubility of H₂. The most efficient catalysts provided the products of complete hydrogenation with up to 90 % yields at p(H₂) = 100 atm, T = 30 °C for 24 h [1].

The results of this study can be useful for preparative hydrogenation of conjugated dienes, as well as for development of the efficient hydrogenation catalysts.

I. V.V. Subotin, B.V. Vashchenko, V.M. Asaula, E.V. Verner, M.O. Ivanytsya, O. Shvets, E.N. Ostapchuk, O.O. Grygorenko, S.V. Ryabukhin, D.M. Volochnyuk, S.V. Kolotilov. *Molecules* 2023, 28, 1201.

РОЗЧИННІСТЬ І ТЕРМОДИНАМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ КОБАЛЬТУ(II) І МАГНІЮ ФОСФАТІВ

Антрапцева Н. М.¹, Біла Г.М.², Дьомін Д.М.¹

¹Національний університет біоресурсів і природокористування України, Київ, Україна
aspirant_nubipu@ukr.net

²Національний університет харчових технологій, Київ, Україна,
Bilagalina2017@gmail.com

Гідратовані середні фосфати двовалентних металів та їх тверді розчини одержують осадженням в системах типу M^{II}SO₄ – M^{II}SO₄ – Na₃PO₄ – H₂O (M^{II} = Mg, Mn, Co, Zn) [1]. Однією з умов, необхідних для реалізації їх спрямованого синтезу, є наявність надійних даних про добуток розчинності індивідуальних фосфатів і твердих розчинів на їх основі.

Величини добутку розчинності (ДР), одержані для середнього кобальту(II) фосфату октагідрату різними авторами, значно відрізняються між собою. ДР Co₃(PO₄)₂·8H₂O, за даними одних авторів, становить 5.7·10⁻²⁵, інших – 1.8±0.7·10⁻³⁵ [2]. Дані про ДР твердого розчину гідратованих кобальту(II) і магніюфосфатів в літературі відсутні.

Мета даної роботи – розрахувати ДР і оцінити термодинамічні характеристики фосфатів складу Co_{3-x}Mg_x(PO₄)₂·8H₂O (0≤x≤1.00).

Для визначення ДР твердого розчину гідратованих фосфатів використовували 10% - ний водний розчин хлоридної кислоти, в якому при різних рН готували насичені розчини солей. Тривалість контакту розчину і осаду становила 30-40 днів. Її встановлювали за стабілізацією величини рН рівноважних розчинів. Після досягнення рівноваги суспензію розділяли. У розчині визначали рН і загальну концентрацію фосфору, осад аналізували хімічним і рентгенофазовим аналізом.

Отримані експериментальні дані використовували для обчислення добутку розчинності за формулами:

$$ДК = [PO_4^{3-}]^2 \cdot [M^{2+}]^3, [M^{2+}] = 3/2 C_p,$$

де C_p – загальна аналітична концентрація фосфору в розчині, моль/л.

Розрахунок добутку розчинності виконували, використовуючи експериментальні дані про розчинність фосфатів, одержані за двох температур – 298 і 323 К. Добуток концентрацій (ДК) розраховували з використанням визначеної загальної аналітичної концентрації фосфору в розчині. Концентрацію іонів [PO₄³⁻] визначали з врахуванням констант ступінчастої дисоціації фосфатної кислоти, рН і загального вмісту фосфору в розчині. Коефіцієнт активності іонів гідрогену обчислювали за формулою Дебая-Гюккеля, коефіцієнт активності йонів PO₄³⁻ і M²⁺ знаходили з врахуванням йонної сили розчинів, яку розраховували для двох йонів H₂PO₄⁻ і M²⁺. ДР фосфатів визначали екстраполяцією залежності ДК = f(I) на нульову йонну силу розчину.