

УДК 544.47'54-328+547.673

СИНТЕЗ 1,4-ДИМЕТИЛ-9,10-АНТРАХИНОНА ИЗ 1,4-НАФТОХИНОНА И 2,4-ГЕКСАДИЕНА В ПРИСУТСТВИИ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ

© 2019 г. Л. Л. Гогин¹, *, Е. Г. Жижина¹, З. П. Пай¹

¹ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
просп. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090, Россия

*E-mail: gogin@catalysis.ru

Поступила в редакцию 27.06.2018 г.

После доработки 27.06.2018 г.

Принята к публикации 13.08.2018 г.

Изучена возможность синтеза 1,4-диметил-9,10-антрахинона (ДМАХ) из 1,4-нафтохинона и 2,4-гексадиена на основе разработанного авторами нового одностадийного метода синтеза замещенных антрахинонов. Раствор высокованадиевой гетерополикислоты брутто-состава $H_{17}P_3Mo_{16}V_{10}O_{89}$ (ГПК-10) был использован как бифункциональный (кислотный и окислительный) катализатор. Показано, что реакция с участием 2,4-гексадиена, в отличие от других метилбутадиенов, протекает не так гладко и приводит к образованию смеси ДМАХ и его дигидропроизводного, а также продуктов осмоления. Обсуждены возможные причины полученных результатов.

Ключевые слова: антрахиноны, диеновый синтез, высокованадиевые гетерополикислоты

DOI: 10.1134/S045388111901009X

9,10-Антрахинон (АХ) и его производные (в частности, алкил-АХ) являются важными продуктами органического синтеза [1–6]. Помимо традиционных областей – производства органических красителей [1, 2] и пероксида водорода [1, 3] – они находят применение также в качестве катализаторов делигнификации древесины [1], их используют для приготовления лекарственных препаратов [1, 4, 5], в электронике [6] и т.д.

Ранее [7, 8] нами были разработаны одностадийные процессы получения АХ и его производных из 1,4-нафтохинона (НХ) и 1,3-диенов в присутствии водных растворов высокованадиевых модифицированных (некегиновских) гетерополикислот (ГПК) брутто-составов $H_{15}P_4Mo_{18}V_7O_{89}$ (ГПК-7) и $H_{17}P_3Mo_{16}V_{10}O_{89}$ (ГПК-10). В этих процессах реакция диенового синтеза технологически совмещена с окислением образующихся аддуктов, а растворы ГПК, которые одновременно являются сильными брэнстедовскими кислотами и довольно сильными окислителями с редокс-потенциалом около 1.0 В [9], играют роль бифункциональных катализаторов: кислотных катализаторов в реакции диенового синтеза и катализаторов окисления получаемых аддуктов. В новых процессах при полной конверсии НХ удалось добиться выхода целевых продуктов 70–90% при содержании основного вещества до 97% [7, 8].

Как правило, реакции проводили в избытке диена при 80°C (ниже 50°C диеновый синтез идет очень медленно [7]) и мольном соотношении ГПК : НХ = 2 : 1. Были использованы смешивающиеся с водой органические растворители (ацетон и 1,4-диоксан) при их объемном соотношении с водным раствором ГПК, равном 1 : 2. Важно отметить, что растворы модифицированных ГПК обладают высокой стабильностью, поэтому после регенерации катализаторов кислородом при 150–160°C [8] их можно вновь многократно использовать в целевых реакциях.

В настоящей работе исследована возможность расширения круга субстратов для получения новых производных АХ. В частности, изучена применимость разработанного нами ранее способа для получения 1,4-диметил-9,10-антрахинона (ДМАХ) из НХ и 2,4-гексадиена, представляющего собой смесь геометрических изомеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы

Для синтеза ДМАХ использовали 1,4-нафтохинон (97% основного вещества, “Alfa Aesar”) и 2,4-гексадиен (содержащий, согласно паспортным данным “Acros Organics”, 90% *транс–транс*-изомера). Результаты анализа методами ПМР и

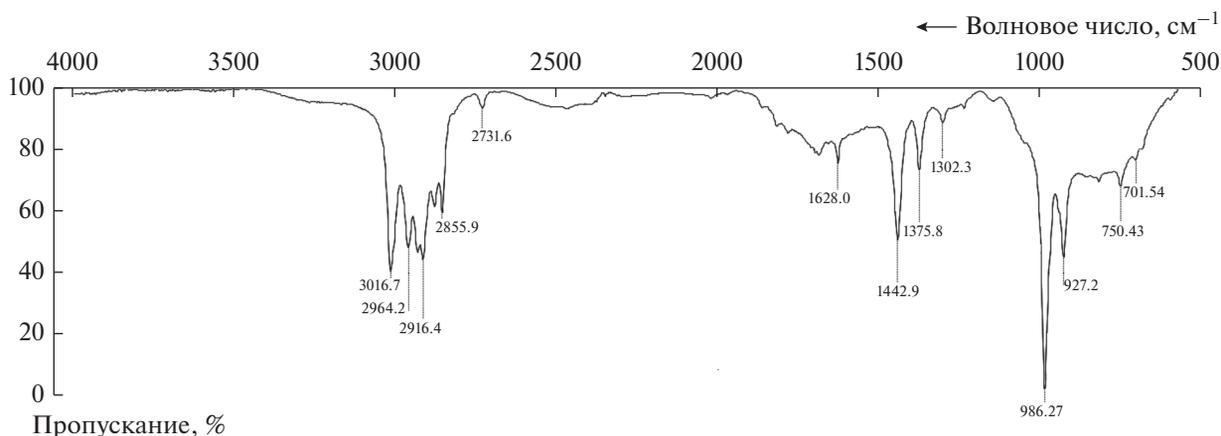


Рис. 1. ИК-спектр исходного образца 2,4-гексадиена, содержащего 90% *транс-транс*-изомера.

ИК-спектроскопии подтвердили, что в смеси изомеров 2,4-гексадиена действительно преобладает *транс-транс*-изомер. Присутствует также *цис-транс*-изомер (полоса поглощения в ИК-спектре 701 см^{-1} (рис. 1), а в спектре ПМР имеется мультиплет протонов при 6.3–6.4 м. д.).

В качестве бифункционального катализатора использовали 0.2 М раствор ГПК (массовая концентрация 40%) брутто-состава $\text{H}_{17}\text{P}_3\text{Mo}_{16}\text{V}_{10}\text{O}_{89}$ (ГПК-10, $M = 3580$), синтезированной по методике [9].

Анализ продуктов реакции

Продукты реакции анализировали методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на жидкостном хроматографе Pro Star 410 (“Varian”, США), снабженном УФ-детектором Photodiode Pro Star 335 (длина волны 247 нм). Продукты разделяли на колонке Pursuit 3C18 (247×4.6 мм) при скорости подачи элюента 1 мл/мин. В качестве растворителей в хроматографических операциях использовали метанол (99%, “J.T. Baker”) и трифторуксусную кислоту (99%, “Acros Organics”), а также деионизованную воду. Состав элюента: 70% CH_3OH + 30% CF_3COOH (растворитель для образцов – хлороформ). Градуировку производили, используя коммерческие образцы замещенных антрахинонов производства “Alfa Aesar” и “Sigma-Aldrich” с содержанием основного вещества не менее 97%, а внутренним стандартом служил дурухинон (2,3,5,6-тетраметилбензохинон) такой же чистоты (“Alfa Aesar”).

Полученный продукт дополнительно анализировали методами хромато-масс-спектрометрии (ХМС) и ИК-спектроскопии.

Состав реакционной смеси в ходе процесса контролировали методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) на пластинках Sorbfil (элюент – смесь бензола с хлороформом в соотношении 1 : 1).

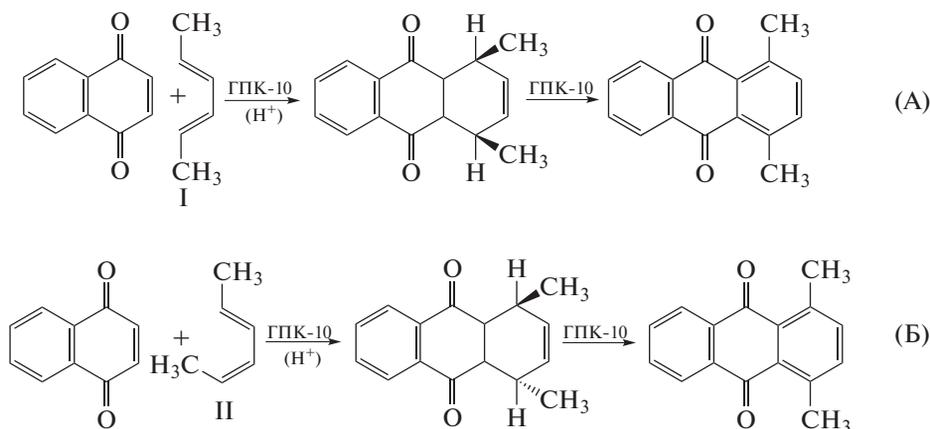
Методика экспериментов

Синтез ДМАХ проводили в термостатированном стеклянном реакторе объемом 100 мл, снабженном рубашкой для обогрева и обратным холодильником. В реактор вводили 0.2 г НХ, затем при перемешивании добавляли органический растворитель и после растворения субстрата вводили расчетные количества 0.2 М раствора ГПК-10 и 2,4-гексадиена. После этого рубашку реактора подсоединяли к термостату (модель LT-205A, “ЗАО ЛОИП”, Россия), предварительно нагретому до 80°C . Все опыты проводили при интенсивном перемешивании реакционной смеси магнитной мешалкой (650 об/мин) в течение заданного времени. В ходе синтеза цвет раствора ГПК в результате восстановления изменялся от темно-красного до зеленого.

По окончании опыта реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, продукты экстрагировали хлороформом (3×30 мл), экстракт сушили над хлористым кальцием, а хлороформ отгоняли на ротонном испарителе. Полученный темно-коричневый смолистый остаток высушивали в вакууме над P_2O_5 , взвешивали и анализировали методами ВЭЖХ и ХМС.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Была исследована возможность синтеза ДМАХ из НХ и смеси изомеров 2,4-гексадиена в присутствии раствора ГПК-10 по следующей схеме:



В данном случае в реакцию Дильса–Альдера с НХ могут вступать два геометрических изомера 2,4-гексадиена: *транс–транс* (вариант А) и *цис–транс* (вариант Б). Однако наиболее благоприятной является *транс–транс*-конфигурация, поскольку в конфигурации *цис–транс* существуют пространственные препятствия для сближения реагентов, обусловленные положением одной из метильных групп. Поэтому *цис–транс*-изомер, скорее всего, должен реагировать намного медленнее, и для осуществления синтеза потребуются значительно более жесткие условия (температура выше 100°C [10]). Но при высоких температурах может происходить осмоление реакционной смеси, а выше температуры кипения реакционного раствора (~100°C) процесс придется вести под давлением. Теоретически возможно существование также третьего геометрического изомера – *цис–цис*-2,4-гексадиена, который в условиях реакции Дильса–Альдера был бы нереакционноспособным по той же причине, что и *цис–транс*-изомер (пространственные затруднения). Однако в исходном образце 2,4-гексадиена этот изомер, согласно данным ПМР и ИК-спектроскопии, отсутствовал. Кроме того, необходимо учитывать, что в кислой среде (в том числе в растворах ГПК) возможна трансформация геометрических изомеров друг в друга [11].

Реакцию 2,4-гексадиена с НХ в присутствии раствора ГПК-10 проводили в соответствии с методикой [8], разработанной ранее для других 1,3-диенов (80°C, время реакции 7 ч, растворитель 1,4-диоксан), используя, однако, более значительный избыток диена (2 : 1), чем в работе [8], поскольку исходным соединением был не чистый 2,4-гексадиен. Согласно данным ВЭЖХ, в результате реакции образовывалась смесь четырех

компонентов, содержащая как целевой продукт ДМАХ (29%), так и дигидро-ДМАХ (28%), а также 25% исходного НХ и продукты конденсации в виде смол.

Таким образом, оказалось, что синтез соответствующего антрахинона из 2,4-гексадиена протекает не столь эффективно, как из других 1,3-диенов [8]. Поэтому возникла необходимость изменить условия процесса. С целью ускорения реакции диенового синтеза (для достижения полной конверсии НХ) избыток диена по отношению к НХ был увеличен до 5 : 1 при сохранении неизменными прочих условий. Через 6 ч после начала реакции к смеси был дополнительно добавлен 1 мл исходной ГПК-10, поскольку раствор приобрел темно-зеленый цвет и стало понятно, что окисление аддуктов уже практически не происходит, так как, по нашим данным, окислительный потенциал раствора ГПК-10 такого цвета, как правило, не превышает 0.7 В (относительно НВЭ). Анализ методом ТСХ показал, что и через 7 ч в реакционной смеси все еще остается НХ. Поэтому для завершения диенового синтеза к смеси добавили еще 0.1 мл 2,4-гексадиена и 3.5 мл ГПК-10 и продолжили процесс при тех же 80°C в течение еще 5.5 ч. В итоге через 12.5 ч получили смесь 28.5% ДМАХ и 35% дигидро-ДМАХ (по данным ВЭЖХ). В выделенном продукте осталось также 16% НХ (см. рис. 2).

Была предпринята попытка улучшить показатели процесса путем повышения температуры. Эксперимент, проведенный при тех же условиях, что и в исходном опыте, но при температуре 90°C, позволил увеличить конверсию НХ, однако при этом заметно снижалось содержание антрахинонов вследствие образования большего количества

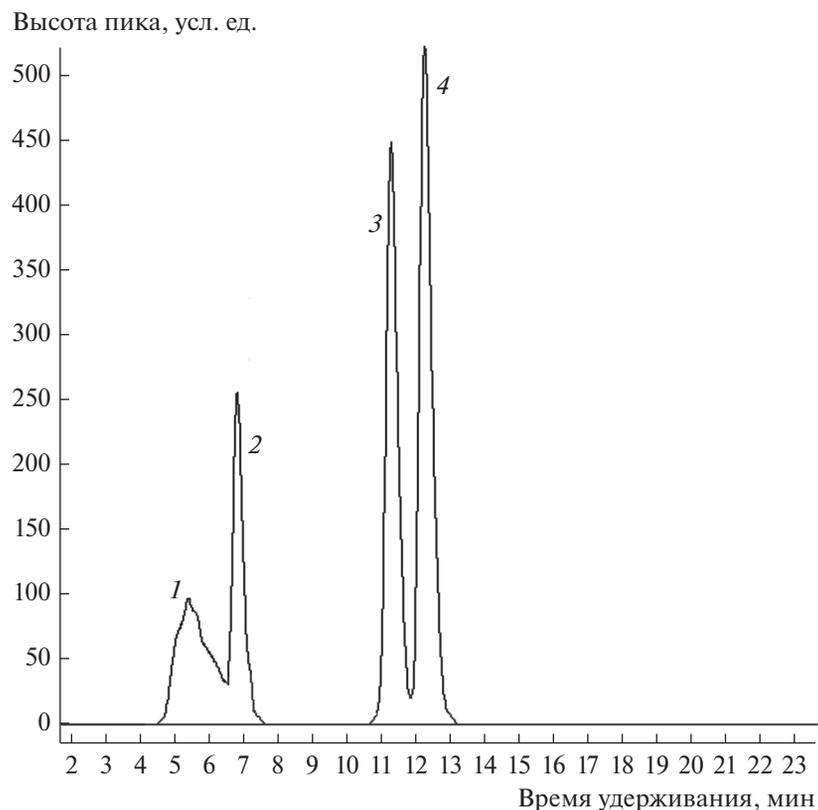


Рис. 2. Типичная ВЭЖХ-хроматограмма продукта: 1 – смолистые продукты конденсации, 2 – НХ, 3 – ДМАХ, 4 – дигидро-ДМАХ.

Таблица 1. Зависимость выхода ДМАХ от условий проведения процесса

Время реакции, ч	$T, ^\circ\text{C}$	Мольное отношение диен : НХ	Мольное отношение ГПК : НХ	Конверсия НХ, %	Суммарное содержание ДМАХ и дигидро-ДМАХ в твердом продукте, %	Содержание ДМАХ, %
7*	80	2 : 1	0.75 : 1	75	57	29
7*	90	2 : 1	0.75 : 1	85	52	27
12.5*	80	1.5 : 1	1.3 : 1	84	63.5	29
24**	80	—	—	93	67	25
7***	80	1.2 : 1	1 : 1	100	99	99

* Содержание НХ 1.9×10^{-3} моль (0.2 г), 0.20 М раствор ГПК-10, объемное отношение ГПК : диоксан = 1 : 1.

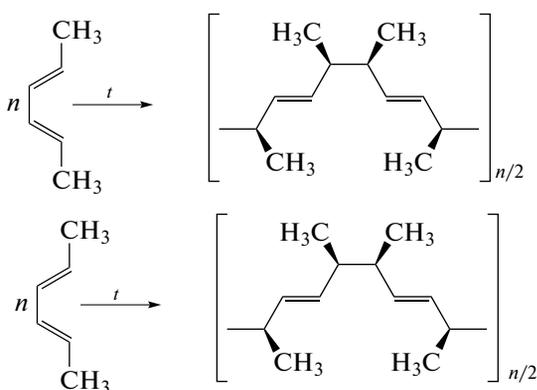
** 0.56 г смеси продуктов из двух предыдущих опытов, 15 мл ГПК-10, 15 мл диоксана, 0.6 мл диена.

*** Результаты синтеза 1-метил-АХ из НХ и *транс*-пиперилена [8].

смола. Таким образом, повышение температуры процесса выше 80°C является неоправданным.

Добиться полной конверсии НХ мы попытались в следующем опыте, объединив синтезированные продукты из предыдущих двух опытов (0.56 г) и продолжив процесс в течение 9 ч при 80°C, используя 15 мл 0.2 М ГПК-10, 15 мл диоксана и 0.6 мл 2,4-гексадиена. В результате была получена смесь, содержащая (по данным ВЭЖХ) 7% НХ, 25% ДМАХ и 42% дигидро-ДМАХ. Анализ методом ХМС показал, что соотношение дигидро-ДМАХ : ДМАХ = 68 : 32 (т.е. 2.125 : 1). Результаты проведенных экспериментов представлены в табл. 1.

Таким образом, даже применение многократного избытка 2,4-гексадиена и ГПК-10 и увеличение времени процесса не позволяет осуществить полное превращение дигидро-ДМАХ в ДМАХ. Поскольку в аналогичных условиях в реакциях с участием других метилбутадиенов наблюдается практически полная конверсия НХ [8] (нижняя строка в табл. 1), можно предположить, что в данном случае в условиях реакции происходит изомеризация преобладающего в исходной смеси *транс-транс*-изомера 2,4-гексадиена в *цис-транс*-изомер, который значительно менее реакционноспособен в реакции Дильса-Альдера. Кроме того, наблюдаемое осмоление продукта, вероятнее всего, обусловлено полимеризацией как *цис-транс*-, так и, частично, *транс-транс*-изомера 2,4-гексадиена:



Следовательно, при использовании 2,4-гексадиена не удастся реализовать одностадийный процесс синтеза ДМАХ из НХ со столь же высокой эффективностью, как в реакциях с участием монометильных производных 1,3-бутадиена.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итак, исследование возможности реализации одностадийного синтеза 1,4-диметил-9,10-антрахинона (ДМАХ) по реакции 1,4-нафтохинона с 2,4-гексадиеном (90% *транс-транс*-изомера) в присутствии раствора модифицированной высокованадиевой ГПК-10 показало, что в ходе процесса образуется смесь ДМАХ и дигидро-ДМАХ, а также продукты осмоления. Образование смол обусловлено, вероятно, полимеризацией как *цис-транс*-изомера 2,4-гексадиена, обладающего низкой реакционной способностью в реакции Дильса-Альдера, так частично и *транс-транс*-изомера. Таким образом, синтез соответствующего антрахинона (ДМАХ) из 2,4-гексадиена протекает не так эффективно, как из монометильных производных 1,3-бутадиена.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках бюджетного проекта Института катализа СО РАН № АААА-А17-117041710081-1.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Anthraquinone. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. 5th ed., 2006. V. 2.
2. Chang J.B., Yuk S.B., Park J.S., Kim J.P. // Dyes and Pigments. 2012. V. 98. № 1. P. 737.
3. Valim R.B., Reis R.M., Castro P.S., Lima A.S., Rocha R.S., Bertotti M., Lanza M.R.V. // Carbon. 2013. V. 61. P. 236.
4. Abdel-Yamid A.M., Solbiati J.O., Cann I.R.O. // Adv. Appl. Microbiol. 2013. V. 82. P. 1.
5. Zhang C., Kim S.K. // Adv. Food and Nutrition Res. 2012. V. 65. P. 415.
6. Caldiran Z., Deniz A.R., Coskun M., Ayudogan S., Yesildaz A., Ekineci D. // J. Alloys Compd. 2014. V. 584. P. 652.
7. Zhizhina E.G., Odyakov V.F. // ChemCatChem. 2012. V. 4. P. 1405.
8. Гогин Л.Л., Жижина Е.Г., Пай З.П., Пармон В.Н. // Изв. РАН. Сер. хим. 2015. № 9. С. 2069.
9. Odyakov V.F., Zhizhina E.G., Maksimovskaya R.I. // Appl. Catal. A. General. 2008. V. 342. P. 126.
10. Физер Л., Физер М. Органическая химия. Т. 1. М.: Химия, 1970. С. 242.
11. Pat. US 3642885, 1972.

Synthesis of 1,4-Dimethyl-9,10-Anthraquinone from 1,4-Naphthoquinone and 2,4-Hexadiene in the Presence of Heteropoly Acids

L. L. Gogin^{a, *}, E. G. Zhizhina^a, and Z. P. Pai^a

^a Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090 Russia

*e-mail: gogin@catalysis.ru

Received June 27, 2018

Abstract—The synthesis of 1,4-dimethyl-9,10-anthraquinone (DMAQ) from 1,4-naphthoquinone and 2,4-hexadiene was studied based on a new one-step method developed by the authors for the synthesis of substituted anthraquinones. A solution of high-vanadium heteropoly acid with the empirical formula $H_{17}P_3Mo_{16}V_{10}O_{89}$ (HPA-10) was used as a bifunctional (acid and oxidation) catalyst. It was found that a reaction with 2,4-hexadiene, unlike other methylbutadienes, does not proceed so smoothly, and it leads to the formation of a mixture of DMAQ, its dihydro derivative, and tarry products. Possible reasons for the results obtained are discussed.

Keywords: anthraquinones, diene synthesis, high-vanadium heteropoly acids