

К ЮБИЛЕЮ ЖУРНАЛА
“КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ”

УДК 544.473.544.473-328+547.655.6+547.673

ДИЕНОВЫЙ СИНТЕЗ И *ONE-POUT* ПРОЦЕССЫ
В РАСТВОРАХ Mo–V–P-ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ

© 2020 г. Л. Л. Гогин^а, *, Е. Г. Жижина^а

^аФГБУН ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: gogin@catalysis.ru

Поступила в редакцию 18.12.2019 г.

После доработки 25.12.2019 г.

Принята к публикации 25.12.2019 г.

Основанный на работах авторов обзор посвящен использованию водных растворов Mo–V–P-гетерополикислот (ГПК-*x*, *x* – число атомов ванадия) в качестве бифункциональных (кислотных и окислительных) катализаторов. Основное внимание сосредоточено на разработке *one-pot* процессов, в которых кислотнокаталитическая реакция диенового синтеза объединена с окислением образующихся аддуктов. Показаны перспективы создания ряда промышленных процессов получения замещенных 1,4-нафто- и 9,10-антрахинонов в присутствии модифицированных растворов ГПК-*x* некеггиновских составов.

Ключевые слова: нафтохинон, антрахинон, гетерополикислоты, диеновый синтез, окисление

DOI: 10.31857/S0453881120030132

ВВЕДЕНИЕ

Катализ гетерополисоединениями (ГПС), называемыми также полиоксометаллатами, – интенсивно развивающееся направление в современной науке о катализе. Об этом свидетельствует большое число научных работ, рассмотренных в многочисленных обзорах [1–15]. Исследования в области катализа ГПС интенсивно ведутся уже около 50 лет. Они позволили существенно продвинуться в понимании механизма каталитического действия ГПС на молекулярном уровне и приступить к реализации новых промышленных процессов с их участием.

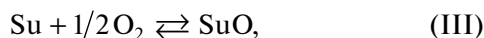
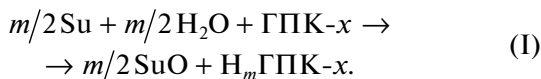
Впервые применять ГПС – гетерополикислоты (ГПК) и их соли – в составе двухкомпонентных катализаторов в качестве *обратимо действующих окислителей* в 1971 г. предложил проф. Матвеев К.И. (Институт катализа СО РАН (ИК СО РАН), Новосибирск), разработавший с сотрудниками гомогенный катализатор (Pd + ГПК)

для двухстадийного окисления кислородом этилена в ацетальдегид [16]. Отсутствие Cl[–]-ионов было главным преимуществом нового катализатора по сравнению с “хлоридным” катализатором PdCl₂ + CuCl₂, используемым в промышленном Вакер-процессе [17]. Именно работы К.И. Матвеева [2, 3, 16] положили начало развитию нового направления катализа – *катализа гетерополисоединениями*. Всесторонние исследования ГПС с целью их применения в катализе, начатые в ИК СО РАН, вызвали большой интерес и очень быстро распространились по всему миру.

Большое число опубликованных научных работ и внедренных каталитических технологий показывают, что в первую очередь ГПС используются как *кислотные* катализаторы (гомогенные или гетерогенные). Из промышленных процессов окисления важными являются парофазное окисление метакролеина в метакриловую кислоту на гетерогенном катализаторе Mo–V–P-ГПК (1982) [8] и этилена в уксусную кислоту на гетерогенном катализаторе Pd + SiW₁₂ (1997) [18]. Надо отметить, что промышленные гомогенно-каталитические способы окисления с участием ГПС пока не реализованы. В связи с этим в настоящем обзоре мы сконцентрировались на *гомогенном окислительном* катализе с участием растворов Mo–V–P-ГПК-*x* (*x* – число атомов ванадия в составе ГПК). Существенной особенностью этих растворов является то, что они не только довольно сильные окислители (*E* ~ 1 В) за счет наличия V^V в их составе, но и очень сильные брэнстедовские кислоты (pH < 0). К тому же ГПК-*x* обладают *обратимой окисляемо-*

Сокращения: ГПС – гетерополисоединение; ГПК – гетерополикислота; НХ – 1,4-нафтохинон; АХ – 9,10-антрахинон; ТГА – 1,4,4а,9а-тетрагидро-9,10-антрахинон; ДГА – 1,4-дигидро-9,10-антрахинон; ДМСО – диметилсульфоксид; ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография; ГХ-МС – газовая хромато-масс-спектрометрия; БХ – 1,4-бензохинон; ДМТГНХ – 4а,5,8,8а-тетрагидро-6,7-диметил-1,4-нафтохинон; ДМНХ – 6,7-диметил-1,4-нафтохинон; ТМАХ – тетраметилантрахинон; ТГТМАХ – 1,4,4а,9а-тетрагидро-ТМАХ; ДГТМАХ – 1,4-дигидро-ТМАХ; ТГНХ – тетрагидро-1,4-нафтохинон; ДГНХ – дигидро-1,4-нафтохинон; МД – 2-Метил-1,4-нафтохинон (витамин К₃, менадион); МН – 2-метилнафталин; ДМАХ – 2,3-диметилантрахинон; НВЭ – нормальный водородный электрод.

стью — исключительно важным для катализа свойством. Оно заключается в том, что восстановленные формы ГПК-х способны окисляться молекулярным кислородом, поэтому в их присутствии можно в 2 стадии осуществить каталитическое окисление кислородом различных органических субстратов. Например, окисление (III) субстратов (Su) кислородом можно представить реакциями (I) + (II):



где $\text{H}_m \text{ГПК-}x$ ($\text{H}_{3+x} + m \text{PV}_m^{\text{IV}} \text{V}_{x-m}^{\text{V}} \text{Mo}_{12-x} \text{O}_{40}$) — восстановленная форма ГПК-х.

В этом случае ГПК-х, являясь обратимо действующим окислителем, играет роль катализатора суммарной реакции (III). Важно отметить, что редокс-превращения в растворах ГПК-х претерпевают только атомы ванадия: $\text{V}^{\text{V}} \rightleftharpoons \text{V}^{\text{IV}}$. Стадии (I) и (II) каталитической реакции (III) часто проводят отдельно в разных условиях. При этом удается предотвратить взаимодействие субстрата с кислородом в тех случаях, когда возможно образование взрывоопасных смесей, и получить максимальную селективность в реакции (I). Стадия (II) регенерации катализатора кислородом — общая стадия всех окислительных процессов с участием растворов ГПК-х. Именно она чаще всего является ключевой, поскольку возможность быстрой и эффективной регенерации ГПК-х определяет технологичность разрабатываемых процессов и перспективы их промышленной реализации.

Уникальные свойства растворов ГПК-х позволяют реализовывать в их присутствии довольно сложные каталитические *one-pot* процессы, в которых используется их бифункциональность. Очень перспективно применение ГПК и их солей

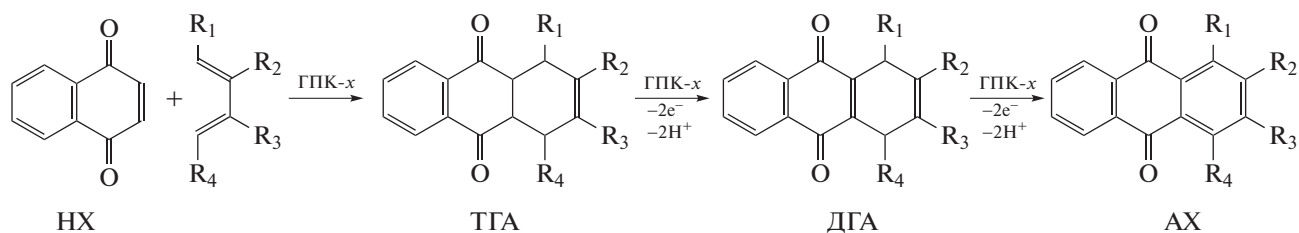
в качестве катализаторов процессов тонкого органического синтеза, включая асимметрический синтез. Благодаря высокой цене продуктов выигрыш в селективности за счет введения более эффективного катализатора часто многократно перекрывает затраты на катализатор. В последнее время выполнено много работ по применению ГПС в синтезе антиоксидантов, лекарственных препаратов, витаминов, биологически активных веществ [5, 7, 14, 15, 19, 20].

В настоящем обзоре рассмотрены *one-pot* процессы получения 1,4-нафтохинона (НХ), 9,10-антрахинона (АХ) и их производных на основе реакции Дильса–Альдера в присутствии растворов ГПК-х. Ранее в работах Кожевникова И.В. [12, 15, 21] было показано, что фосфорновольфрамовая ГПК ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) катализирует реакцию диенового синтеза между хинонами (1,4-нафто-, толу- и бензохинонами) и 2,3-диметил-1,3-бутадиеном. Если же использовать в качестве катализаторов Mo-V-P -ГПК-х (довольно сильные окислители), образующиеся в ходе реакции аддукты могут быть сразу же окислены в соответствующие хиноны непосредственно в том же реакционном сосуде, то есть в *one-pot* процессе можно совместить стадии диенового синтеза и окисления аддуктов. В обзоре также проанализированы проблемы, возникающие при реализации этих процессов, и возможные пути их устранения.

1. ПОЛУЧЕНИЕ 9,10-АНТРАХИНОНОВ РЕАКЦИЕЙ ДИЕНОвого СИНТЕЗА В ПРИСУТСТВИИ РАСТВОРОВ ГПК-х

1.1. Получение незамещенного антрахинона из 1,4-нафтохинона и 1,3-бутадиена

В наших работах [22–28] были исследованы *one-pot* процессы синтеза АХ и его замещенных аналогов в присутствии растворов ГПК-х, протекающие в соответствии со следующей схемой (схема 1):



R_1 — H, CH_3 НХ — 1,4-нафтохинон

R_2 — H, CH_3 , Cl ТГА — 1,4,4а,9а-тетрагидро-9,10-антрахинон

R_3 — H, CH_3 ДГА — 1,4-дигидро-9,10-антрахинон

R_4 — H, CH_3

Схема 1. Получение АХ из НХ и замещенных 1,3-бутадиенов.

В ранней работе [22] нами была исследована реакция НХ с 1,3-бутадиеном в присутствии водных растворов ГПК-4 (брутто-состава $\text{H}_7\text{PMo}_8\text{V}_4\text{O}_{40}$), протекающая в отсутствие органического растворителя. При температуре не выше 40°C и времени реакции 5–7 ч конверсия НХ была низкой, в реакционной смеси обнаруживались только ТГА и ДГА, АХ не образовывался. Продукт такой реакции в воде нерастворим и легко отделялся от раствора ГПК-4 простым фильтрованием.

При повышении температуры степень превращения НХ быстро росла, содержание АХ в реакционной смеси также возрастало (рис. 1) [22, 23]. При температуре 80°C достигалась полная конверсия НХ, однако в смеси оставались значительные количества ТГА и ДГА. Дальнейшее повышение температуры (до 135°C) потребовало увеличения давления выше атмосферного, однако не привело к существенному росту содержания АХ в смеси. Поэтому дальнейшие исследования по оптимизации *one-pot* процесса синтеза АХ в отсутствие органического растворителя мы вели при температурах ниже 100°C .

При $T = 80^\circ\text{C}$ практически полная конверсия НХ достигалась за 2 ч. В то же время при этой температуре даже за 9 ч реакции содержание АХ в продуктах реакции не превышало 51% (остальное – ДГА и ТГА) [23]. Таким образом, стадией, определяющей скорость всего *one-pot* процесса синтеза АХ из НХ и 1,3-бутадиена в присутствии растворов ГПК-х, является не реакция диенового синтеза, а окисление аддукта этой реакции.

В работе [23] мы продемонстрировали, что использование вместо ГПК-4 некеггиновского высокованадиевого раствора ГПК-7 ($\text{H}_{15}\text{P}_4\text{Mo}_{18}\text{V}_7\text{O}_{89}$) как более сильного окислителя позволило в тех же условиях увеличить содержание АХ в продуктах реакции в отсутствие органического растворителя только до 55%.

Применение же в реакции гидрофобных органических растворителей (бензол, хлороформ, октанол-1) не улучшало показатели процесса синтеза АХ из НХ и 1,3-бутадиена в присутствии растворов ГПК-х.

Таким образом, в работах [22, 23] нами было показано, что при осуществлении *one-pot* процесса получения АХ при температурах 80 – 135°C в отсутствие органического растворителя или в присутствии несмешивающегося с водой растворителя получают смеси (ТГА + ДГА + АХ), содержащие не более 50–55% АХ. Мы предположили, что неполнота окисления аддукта диенового синтеза в присутствии водных растворов ГПК-х связана с тем, что реакционная смесь является гетерогенной (НХ в холодном растворе ГПК-х растворим мало, а ТГА и ДГА плохо растворимы даже при нагревании; использованные ранее неполярные органические растворители не смешиваются с водным раствором ГПК-х). Поэтому ре-

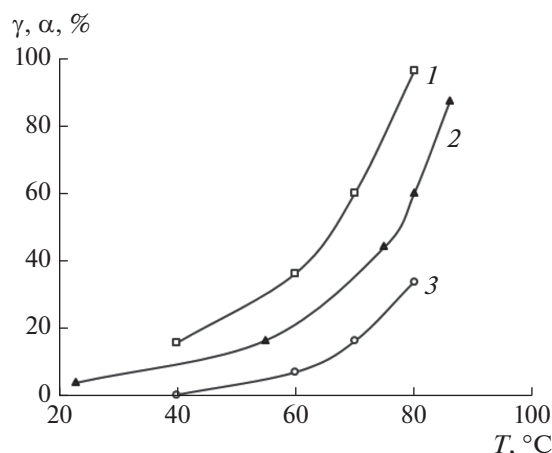


Рис. 1. Зависимость конверсии НХ (γ) (1, 2) и выхода АХ (α) (3) от температуры: 1 – конверсия НХ за 7 ч (анализ методом ЯМР ^1H); 2 – конверсия НХ за 5 ч (анализ методом ГЖХ); 3 – выход АХ за 7 ч (анализ методом ЯМР ^1H). Условия реакции: 25 мл 0.2 М ГПК-4, 0.79 г НХ; атм. 1,3-бутадиена.

акция окисления аддуктов на границе раздела фаз протекала довольно медленно. Мы решили, что одним из вариантов оптимизации условий *one-pot* процесса получения чистого АХ может быть применение органических растворителей, растворяющих НХ, ТГА, ДГА и смешивающихся с водой. Обязательным требованием к таким растворителям является также их устойчивость к действию ГПК-х (довольно сильных окислителей).

В табл. 1 приведены результаты экспериментов в присутствии ГПК-4 с несколькими гидрофильными растворителями [24, 25]. Можно видеть, что использование ацетона и 1,4-диоксана позволяет получить продукт, в состав которого входят в основном АХ и ДГА, а содержание же ТГА и исходного НХ очень мало. В случае диметилсульфоксида (ДМСО) и особенно изопропанола конверсия НХ были заметно ниже. Наблюдаемые изменения в составе продуктов реакции, вероятно, обусловлены неполной растворимостью субстрата в органическом растворителе.

Поскольку в присутствии названных выше растворителей в смеси все еще остается некоторое количество ДГА, вместо кеггиновского раствора ГПК-4 в процессе синтеза АХ были опробованы также растворы ГПК-х с большим содержанием ванадия, такие как ГПК-7 и ГПК-10 ($\text{H}_{17}\text{P}_3\text{Mo}_{16}\text{V}_{10}\text{O}_{89}$), сохраняющие высокие значения окислительного потенциала в ходе всего процесса [29].

Результаты опытов приведены в табл. 2. При использовании ГПК-7 и ацетона в качестве органического растворителя в ходе *one-pot* процесса образовалась смесь продуктов, содержащая 91.6% АХ и 8.4% ДГА. Применение раствора ГПК-10 и 1,4-диоксана в качестве растворителя при температуре 90°C и времени реакции 7 ч позволило по-

Таблица 1. Зависимость показателей процесса получения АХ от природы растворителя*

Растворитель, мл	T, °C	Продукты реакции (мол. %)				Конверсия НХ, %	Выход АХ***, %
		АХ	ТГА	ДГА	НХ		
Вода**	80	51.7	22.9	16	4.1	97.1	27.9
Ацетон (8)	60	83.4	1.8	12.6	0.4	99.5	73.4
Изопропанол (8)	80	58	16.5	17	3.4	97.3	35.7
ДМСО (8)	80	72.3	9.9	13.3	0.8	99.7	22.8
1,4-Диоксан (8)	80	84.5	0	14.7	0.2	99.8	69.7

* Условия реакции: 15.6 мл 0.2 М водного раствора ГПК-4; мольное отношение ГПК-4/НХ = 2; давление бутадиена $P_{C_4H_6} = 200$ кПа – P_{H_2O} ; время реакции 7 ч.

** Время реакции 9 ч.

*** Здесь и далее выход АХ рассчитан как отношение массы полученного АХ к теоретически возможному его количеству. Продукт реакции в реакционной смеси практически нерастворим и отделялся простым фильтрованием. Состав продукта реакции определялся методом ВЭЖХ.

Таблица 2. Зависимость показателей процесса получения АХ от состава ГПК-х*

ГПК-х	E раствора ГПК-х, В	Растворитель	Время реакции, ч	T, °C	Содержание АХ в продукте, %	Конверсия НХ, %	Выход АХ, %
ГПК-4	0.995	Вода	5	80	46.5**	97.2	17.7
ГПК-7	1.09	Вода	5	80	74.6**	99.5	17.9
ГПК-10	1.16	Вода	5	80	75.5**	98.9	23.0
ГПК-7	1.09	Ацетон	7	60	91.6***	99.6	65.0
ГПК-4	0.995	1,4-Диоксан	7	80	84.5	99.8	69.7
ГПК-10	1.16	1,4-Диоксан	7	90	96.9***	99.7	67.0

* Условия реакции: 15.6 мл 0.2 М водного раствора ГПК-х; мольное соотношение ГПК-х/НХ = 2; давление бутадиена $P_{C_4H_6} = 200$ кПа – P_{H_2O} ; объем органического растворителя 8 мл.

** Продукт содержит также ТГА и ДГА.

*** Продукт содержит только АХ и ДГА.

лучить продукт, содержащий 97% АХ и 3% ДГА. Конверсия НХ в этом случае была 99.7%, выход АХ около 70%.

Таким образом, совместное применение смешивающегося с водой органического растворителя и более сильного, чем кегиновский раствор ГПК-4, окислителя (раствор ГПК-10) позволило получить практически чистый АХ, который отделяется от восстановленного раствора катализатора простым фильтрованием.

Перед регенерацией катализатора по реакции (II) кислородом [30] растворители можно отделить отгонкой из реакционной смеси: ацетон – в чистом виде, 1,4-диоксан – в виде водного азеотропа ($T_{кип} = 88^\circ\text{C}$), содержащего 82% диоксана. Регенерированные растворители могут быть использованы многократно на следующих циклах процесса синтеза АХ.

1.2. Получение замещенных антрахинонов из 1,4-нафтохинона и замещенных 1,3-бутадиенов

По аналогичной методике в работах [26–28] нами осуществлен также синтез ряда *замещенных антрахинонов* в присутствии раствора ГПК-10 из НХ и соответствующих замещенных бутадиенов. Для синтеза были выбраны промышленно важ-

ные замещенные АХ. Условия и результаты экспериментов приведены в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что все полученные замещенные АХ являются чистыми продуктами (95–99% основного вещества по данным ВЭЖХ), однако выход 2-метил- и 2-хлор-АХ невысок. Путем модификации условий реакции (изменение моль-

Таблица 3. Результаты экспериментов по диеновому синтезу замещенных антрахинонов в присутствии раствора ГПК-10*

№ п/п	Заместители	Выход замещенного АХ, %	Содержание основного вещества, %
1	$R_1 = R_3 = H$	50	98
2	$R_2 = CH_3$ $R_1 = R_3 = H$	84	99
3	$R_1 = CH_3$ $R_2 = R_3 = H$	78	98
4	$R_1 = R_3 = H$ $R_2 = Cl$	30	95

* Условия реакции: 15.6 мл 0.2 М водного раствора ГПК-10; мольное отношение ГПК-10/НХ = 2; объем органического растворителя (1,4-диоксана) 8 мл; время реакции 7 ч, температура 80°C . Конверсия НХ во всех опытах $\geq 99\%$.

Таблица 4. Влияние параметров реакции на выход и чистоту монозамещенных антрахинонов*

Заместитель и его положение	Растворитель (объем, мл)	Объем раствора ГПК-10, мл	Мольное отношение ГПК-10/НХ	Выход продукта, %	Содержание основного вещества, %
2-CH ₃	1,4-Диоксан (8)	15.6	2	50	98
2-CH ₃	1,4-Диоксан (8)	7.8	1	71	97
2-CH ₃	1,4-Диоксан (6)	5.9	0.75	70	96
2-CH ₃	1,4-Диоксан (4)	3.9	0.5	72	96
1-CH ₃	1,4-Диоксан(8)	15.6	2	84	99
1-CH ₃	1,4-Диоксан (8)	7.8	1	91	99

* Условия реакции: 0.2 г НХ, 0.2 М водный раствор ГПК-10, объем органического растворителя 8 мл, время реакции 7 ч, температура 80°C. Конверсия НХ во всех опытах \geq 99%.

ных отношений ГПК-10 : НХ и ГПК : диоксан) удалось повысить выход метилзамещенных АХ до 72–91% (табл. 4). Данные, представленные в табл. 4, свидетельствуют, что при получении замещенных АХ можно использовать существенно меньшие загрузки катализатора (мольное отношение ГПК-10 : НХ), чем 2 : 1 [27]. Тот факт, что выход замещенных метил-АХ в наших экспериментах все же не превышал 70–90%, объясняется протеканием в присутствии Мо–V–P-ГПК-х побочных процессов, природа которых требует проведения дополнительных экспериментов.

Добиться увеличения выхода 2-хлор-АХ путем изменения мольных соотношений ГПК-10: НХ и ГПК: диоксан нам не удалось. Поскольку побочного образования смол в ходе процесса не наблюдалось, то для окончательного вывода о причинах полученного в работах [26, 27] низкого выхода 2-хлор-АХ необходимы дальнейшие исследования.

Заметим также, что разработанный нами способ получения антрахинонов применим только для диенов, устойчивых в сильноокислой среде. Так, 1,3-циклогексадиен при температуре реакции 80°C в присутствии ГПК-х полимеризуется, поэтому в реакции с НХ наблюдалось только образование смолы. По аналогичной причине в реакции 2,4-гексадиена (90% *транс-транс*-изомера) с НХ выход соответствующего 1,4-диметил-АХ не превышал 29% при конверсии НХ равной 85% [28].

Таким образом, в работах [22–28] нами были осуществлены *one-pot* синтезы АХ и его замещенных производных по реакциям 1,4-нафтохинона с 1,3-бутадиенами в присутствии водных растворов Мо–V–P-ГПК и смешивающихся с водой органических растворителей и показана принципиальная возможность получения таким способом антрахинонов с выходами до 90% и чистотой продукта 95–99%.

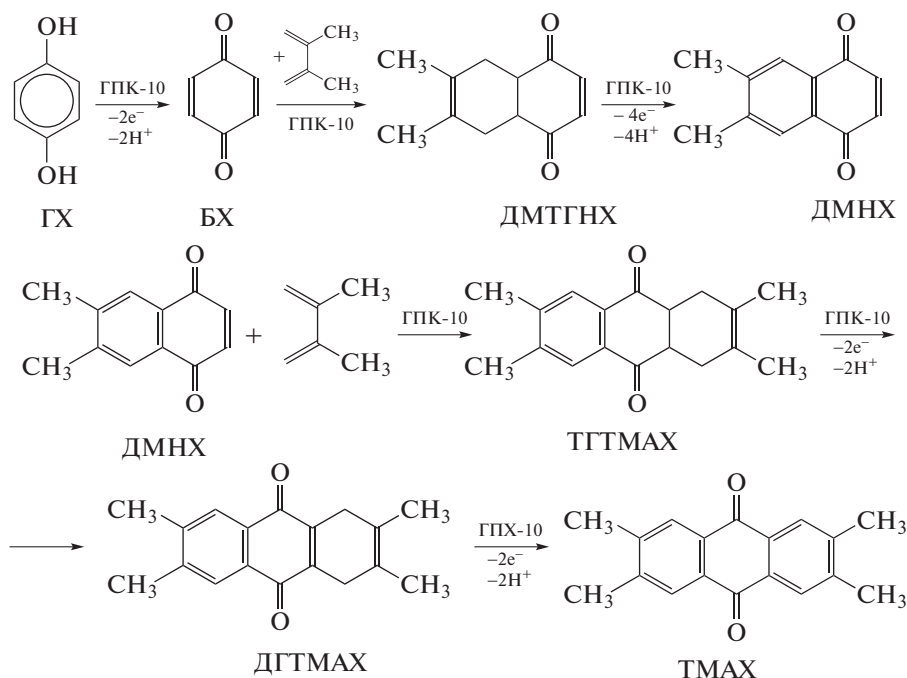
1.3. Получение антрахинонов из гидрохинона и 1,3-бутадиенов

В качестве исходного субстрата для получения АХ диеновым синтезом может быть использован не только НХ, но и 1,4-бензохинон (БХ) [31]. По нашим данным БХ количественно образуется при окислении гидрохинона (ГХ) в растворах ГПК-х, поэтому вполне логично ожидать получения *производных* АХ при проведении реакции между ГХ и замещенными диенами в присутствии раствора ГПК-х.

В работах [23, 32] была исследована реакция ГХ или БХ с 1,3-бутадиеном в присутствии водного раствора ГПК-6 (Н₉РМ₆В₆О₄₀), протекающая без органического растворителя либо в присутствии гидрофобных органических растворителей (хлороформ, трихлорэтилен). Установлено, что реакция ГХ с 2 молями 1,3-бутадиена может протекать при комнатной температуре, давая смесь АХ, ТГА и ДГА при полной конверсии ГХ. Использование гидрофобного растворителя в этой реакции не улучшает, а ухудшает показатели процесса (табл. 5). Это можно объяснить тем, что катализатор и реагенты находятся в разных фазах. Повышение температуры до 45°C, а также увеличение мольного отношения ГПК: ГХ позволяют добиться большей конверсии НХ и роста содержания АХ в продуктах реакции.

Отметим, что реакция БХ с 1,3-бутадиеном в этих условиях протекает так же легко, как и в случае ГХ, поскольку последний окисляется в БХ раствором ГПК-х очень быстро.

Для повышения выхода АХ и поиска оптимальных условий реакции в работе [33] была изучена возможность осуществления *one-pot* процесса получения алкилзамещенного производного АХ – 2,3,6,7-тетраметилантрахинона (ТМАХ) – из ГХ и 2,3-диметилбутадиена (ДМБ) в присутствии модифицированного раствора ГПК-10 и гидрофильного органического растворителя (1,4-диоксана) (схема 2):



ДМТГНХ – 4а,5,8,8а-тетрагидро-6,7-диметил-1,4-нафтохинон

ДМНХ – 6,7-диметил-1,4-нафтохинон

ТГТМАХ – 1,4,4а,9а-тетрагидро-ТМАХ

ДГТМАХ – 1,4-дигидро-ТМАХ

Схема 2. *One-pot* процесс получения 2,3,6,7-тетраметил-9,10-антрахинона (ТМАХ) при взаимодействии гидрохинона с 2,3-диметилбутадиеном (ДМБ) в присутствии раствора ГПК-10.

В ходе исследования было установлено, что наибольшее влияние на показатели *one-pot* процесса оказывают следующие параметры: время реакции, регенерация катализатора (ГПК-10) *in situ* в ходе процесса и мольное отношение ДМБ : ГХ. Условия осуществления *one-pot* процесса и полученные результаты представлены в табл. 6–8.

В табл. 6 приведены данные о влиянии времени реакции на показатели процесса. При его проведении в течение 14 ч (условия см. в табл. 6) была получена трехкомпонентная смесь (ТГТМАХ + ДГТМАХ + ТМАХ) с преобладанием ТМАХ

(61%). При увеличении длительности процесса содержание ТМАХ в продукте реакции постепенно повышалось до 70 и 76% за 18 и 24 ч соответственно. Симбатно с этим возрастал и выход ТМАХ. Ясно, что в заданных условиях *one-pot* процесс по схеме 2 не протекает до конца. Большая длительность процесса, вероятно, позволила бы несколько повысить содержание ТМАХ, однако в своих экспериментах мы, тем не менее, решили ограничить время реакции 24 ч. Именно столько длились процессы, результаты которых представлены в табл. 7–8.

Таблица 5. Реакция ГХ с 1,3-бутадиеном*

Объем ГПК-6, мл (ммоль)	Мольное соотношение ГПК-6/ГХ	Растворитель, мл	T, °C	Продукты реакции			
				АХ	ДГА	ТГА	НХ
25 (6.25)	1.25	CHCl ₃ (5)	23	1	1	23	70
25 (6.25)	1.25	C ₂ HCl ₃ (5)	23	1	2	46	46
25 (6.25)	1.25	—	23	9	3	67	15
25 (6.25)**	1.25	—	23	10	4	65	17
50 (12.5)	2.5	—	23	19	9	45	21
50 (12.5)	2.5	—	40	23	19	46	12
50 (12.5)	2.5	—	45	31	29	35	5

* Условия реакции: 0.25 М раствор H₉PMo₆V₆O₄₀ (ГПК-6); 5 ммоль ГХ (0.550 г); атмосфера C₄H₆ (P_{C₄H₆} = 1 – P_{H₂O}), t = 8 ч, конверсия ГХ – 100%.

** Использован 0.25 М раствор кислой соли ГПК-6 (NaH₈PMo₆V₆O₄₀).

Таблица 6. Влияние времени реакции на показатели *one-pot* процесса синтеза ТМАХ*

Время реакции, ч	Выход твердого продукта** в расчете на ТМАХ, %	Содержание ТМАХ в твердом продукте, %	Выход ТМАХ, %
14	32	61	19.5
18	37	70	26
24	45	76	34

* Условия реакции: ГХ – 1.3×10^{-3} моль (0.143 г), ДМБ – 4.29×10^{-3} моль, ГПК-10 – 3.5×10^{-3} моль (14 мл 0.25 М раствора); мольные отношения: ДМБ : ГХ = 3.3, ГПК : ГХ = 2.7; объемное отношение раствор ГПК-10 : 1,4-диоксан 1 : 1; температура 90°C.

** Многокомпонентная смесь производных НХ и АХ (по данным ВЭЖХ).

Таблица 7. Влияние промежуточной регенерации катализатора на показатели *one-pot* процесса синтеза ТМАХ*

Мольное отношение ДМБ : ГХ	Выход твердого продукта в пересчете на ТМАХ, %	Содержание ТМАХ в твердом продукте, %	Выход ТМАХ, %
3.3	45	76	34
5	82	72	59
5	95**	76	72
8.2	100***	76	76

* Условия реакции: ГХ – 1.3×10^{-3} моль (0.143 г), ГПК-10 – 3.5×10^{-3} моль (14 мл 0.25 М раствора); мольное отношение ГПК : ГХ = 2.7; объемное отношение диоксан : водный раствор ГПК = 1 : 1; температура 90°C, время реакции 24 ч. В опытах с регенерацией получена твердая смесь ТМАХ + ДГТМАХ (данные ВЭЖХ и ЯМР).

** Регенерация пероксидом водорода (2×0.5 мл) через 6.5 и 14 ч.

*** Регенерация добавкой 0.15 мл конц. HNO_3 через 16 ч.

Таблица 8. Влияние мольного отношения ДМБ : ГХ на показатели *one-pot* процесса синтеза ТМАХ*

Мольное отношение ДМБ : ГХ	Количество диена по отношению к стехиометрическому количеству	Выход твердого продукта в расчете на ТМАХ, %	Содержание ТМАХ в твердом продукте, %	Выход ТМАХ, %
3.3	1.65	45**	76	34
5	2.50	82***	72	59
6.6	3.30	93***	79	74

* Условия: 1.3×10^{-3} моль ГХ (0.143 г); 3.5×10^{-3} моль ГПК-10 (14 мл 0.25 М раствора); мольное отношение ГПК : ГХ = 2.7; объемное отношение диоксан : водный раствор ГПК = 1 : 1; температура 90°C, время реакции 24 ч.

** Многокомпонентная смесь НХ- и АХ-производных.

*** Смесь ТМАХ и ДГТМАХ.

Надо отметить, что суммарный выход твердого продукта в приведенных в табл. 6 условиях был не более 45%, т.е. значительная часть продуктов реакции оставалась в реакционном растворе.

В отдельных опытах для повышения значения *E* раствора ГПК-10 прямо в ходе *one-pot* процесса проводили *in situ* частичную регенерацию катализатора добавками концентрированной азотной кислоты или H_2O_2 . С помощью этих процедур мы рассчитывали на улучшение показателей суммарного процесса.

Как следует из данных табл. 7, существенно увеличить содержание ТМАХ (выше 76%) в продуктах реакции за счет частичной регенерации ГПК-10 прямо в реакционной смеси не удалось как при использовании для этой цели концентрированной HNO_3 , так и H_2O_2 . Тем не менее, промежуточная регенерация катализатора дала положительный эффект: она позволила повысить суммарный выход твердого продукта реакции, содержащего 2 компонента – ТМАХ и ДГТМАХ.

Результаты табл. 7 показывают, что частичная регенерация (доокисление) бифункционального катализатора (ГПК-10) позволяет обеспечить практически 100%-й выход антрахиноновых произ-

водных. Следовательно, в указанных условиях реакция диенового синтеза полностью смещена вправо, в сторону образования АХ-аддуктов.

Возрастания выхода ТМАХ и уменьшения количества веществ в продукте реакции до двух удалось добиться увеличением соотношения ДМБ : ГХ. Вероятно, здесь сказывается тот факт, что реакция диенового синтеза является обратимой [34]. Повышая количество диена и смешивая вправо равновесие реакции циклоприсоединения, мы ускоряем протекание последующих стадий *one-pot* процесса, приведенного на схеме 2. Так, из данных табл. 8 следует, что при увеличении избытка диена в 2 раза также в 2 раза повышается суммарный выход твердого вещества (с 45 до 93%) и, соответственно, выход целевого продукта – ТМАХ.

Влияние мольного отношения ДМБ : ГХ подтверждают и данные табл. 7, где показано, что увеличение этого параметра до значения 8.2 позволяет обеспечить 100% выход твердого продукта в расчете на ТМАХ.

Таким образом, во всех экспериментах, проведенных в оптимальных условиях, в смеси продуктов реакции кроме ТМАХ оставалось около 20% ДГТМАХ – недоокисленного дигидропроизводного ТМАХ. Для

достижения полного превращения всех промежуточных соединений в ТМАХ по схеме 2 необходимы дополнительные исследования по оптимизации этого процесса. Однако продукт, полученный в новом *one-pot* процессе и представляющий собой смесь 79% ТМАХ и 21% его дигидропроизводного, может с успехом использоваться в качестве эффективного катализатора делигнификации древесины [31].

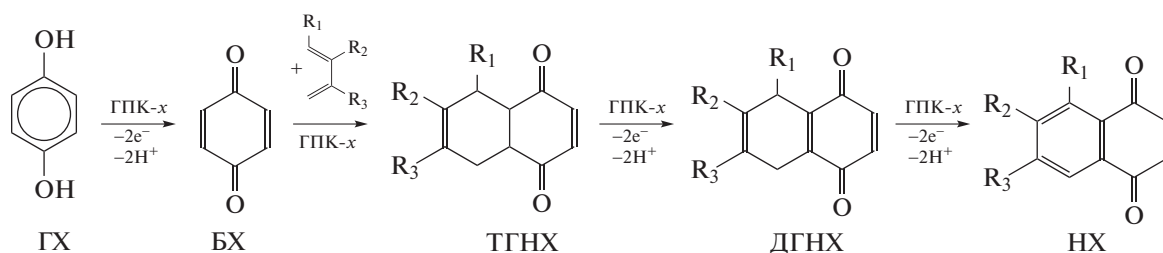
2. ПОЛУЧЕНИЕ 1,4-НАФТОХИНОНОВ РЕАКЦИЕЙ ДИЕНОвого СИНТЕЗА В ПРИСУТСТВИИ РАСТВОРОВ ГПК-х

2.1. Получение 1,4-нафтохинонов из ГХ и 1,3-бутадиенов

В упомянутых выше работах [23, 32] было показано, что в присутствии растворов ГПК-х реак-

ция между ГХ и избытком бутадиена в отсутствие органического растворителя в зависимости от температуры приводит к образованию смесей, содержащих НХ, АХ, а также гидрированных производных АХ в различных соотношениях. Если при проведении процесса при комнатной температуре в смеси преобладает НХ (до 70%), то при повышенных температурах – АХ и его гидрированные производные. Поэтому вполне логично ожидать образование именно НХ при взаимодействии ГХ и 1,3-диенов в мольном соотношении, близком к 1 : 1, в присутствии растворов ГПК-х при комнатной температуре.

В работе [35] изучены реакции между ГХ и различными 1,3-диенами, протекающие согласно следующей схеме (схема 3):



ГХ – гидрохинон

ТГНХ – замещенный тетрагидро-1,4-нафтохинон

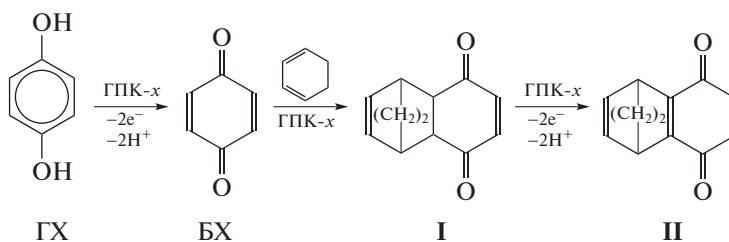
БХ – *para*-бензохинон

ДГНХ – замещенный дигидро-1,4-нафтохинон

НХ – замещенный 1,4-нафтохинон $R_1 = H, CH_3$; $R_2 = H, CH_3$; $R_3 = H, CH_3$.

Схема 3. Получение НХ из ГХ и 1,3-бутадиенов.

Кроме того, была изучена реакция ГХ с 1,3-циклогексадиеном, предположительно протекающая по схеме 4:



I – 1а,4а-дигидро-5,8-эндоэтилен-1,4-нафтохинон, II – 5,8-эндоэтилен-1,4-нафтохинон

Схема 4. Реакция диенового синтеза между ГХ и 1,3-циклогексадиеном в присутствии раствора ГПК-х.

Для определения оптимальных условий реализации *one-pot* процессов было выбрано взаимодействие ГХ с изопреном ($R_1 = CH_3$; $R_2 = H$), а не с газообразным 1,3-бутадиеном ввиду большей простоты контроля дозировки реагентов.

В первой серии экспериментов варьировали количество атомов ванадия в составе ГПК-х ($x = 4, 7, 10$), т.е. меняли концентрация VO_2^+ – главной окисляющей частицы в растворах ГПК-х. При этом изменялось и значение редокс-потен-

циала раствора E. Полученные результаты представлены в табл. 9.

Из данных табл. 9 видно, что выход целевого 6-метил-НХ при использовании высокованадиевых ГПК-7 и ГПК-10 несколько выше, чем в случае ГПК-4, однако наиболее чистым продуктом получается именно в присутствии последней. По данным ВЭЖХ и ГХ-МС для высокованадиевых ГПК-х в продуктах имелась заметная примесь производных антрахинона. То есть в присутствии

Таблица 9. Зависимость показателей *one-pot* процесса синтеза 6-метил-НХ от состава ГПК-*x**

ГПК- <i>x</i>	<i>E</i> раствора ГПК- <i>x</i> , В	Мольное отношение V : ГХ	Содержание НХ (<i>C</i> _{НХ}), %	Выход НХ (<i>Y</i> _{НХ}), %
H ₁₇ P ₃ Mo ₁₆ V ₁₀ O ₈₉ (<i>x</i> = 10)	1.16	12.5 : 1	83	67
H ₁₅ P ₄ Mo ₁₈ V ₇ O ₈₉ (<i>x</i> = 7)	1.09	10.5 : 1	84	65
H ₇ PMo ₈ V ₄ O ₄₀ (<i>x</i> = 4)	0.995	6 : 1	98	62.5

* Условия реакции: 10 мл 0.25 М водного раствора ГПК-*x*; объемное отношение диоксан : ГПК-*x* = 1 : 1; мольное отношение изопрен : ГХ = 1.25 : 1; время реакции 30 ч, комнатная температура; полная конверсия ГХ и БХ. Большая часть продукта отделялась простым фильтрованием, добавочное количество — экстракцией диэтиловым эфиром.

растворов ГПК-7 и ГПК-10, обладающих большими значениями *E*, *one-pot* процесс протекал глубже, при этом окислению подвергались уже аддукты диенового синтеза НХ и изопрена. Поскольку для получения замещенных НХ оказалось вполне достаточно ГПК-4, то дальнейшее исследование процесса синтеза 6-метил-НХ было проведено именно с ним, а не с высокованадиевыми растворами.

Для выбора оптимального времени *one-pot* процесса была изучена зависимость его показателей от времени. Оказалось, что через 6 ч ведения реакции основным продуктом взаимодействия ГХ с изопреном является 6-метил-ДГНХ. Через 24 ч в продукте остается еще заметная примесь гидрированных производных НХ (табл. 10), а через 30 ч процесс синтеза 6-метил-НХ практически завершается. Поэтому в дальнейшем *one-pot* процесс при комнатной температуре проводили в течение 30 ч.

Полученные данные показывают, что в присутствии раствора ГПК-*x* и гидрофильного органического растворителя возможно получение 6-метилнафтохинона из ГХ и изопрена в мягких условиях с достаточно хорошим выходом. Как и следовало ожидать, наиболее сильное влияние на показатели процесса при комнатной температуре оказывают длительность реакции, а также наличие гидрофильного органического растворителя. Заметим, что во всех проведенных экспериментах (кроме реакции в отсутствие растворителя) в продукте реакции не обнаруживались ни ГХ, ни БХ, то есть реакция диенового синтеза между БХ и диеном проходила полностью.

Было важно оценить возможность осуществления аналогичного процесса для других диенов. Процессы велись с использованием растворов ГПК-4 или ГПК-7. Данные представлены в табл. 11.

Хорошие результаты удалось получить для реакции ГХ с *транс*-пипериленом (*транс*-1-метилбутadiеном). В этом случае в присутствии ГПК-4 образуется чистый 5-метил-НХ с выходом 62%.

При реакции ГХ с 2,3-диметилбутadiеном (ДМБ) продукт содержит кроме соответствующего НХ (выход 77%) примесь производных антрахинона (8%).

В реакции ГХ со стехиометрическим количеством бутadiена (1 : 1) получается чистый НХ с выходом 51%.

Интересно было оценить возможность реализации *one-pot* процесса при взаимодействии ГХ с 1,3-циклогексадиеном. Оказалось, что в этом случае основными продуктами реакции (данные хромато-масс-спектрометрии) являются моноаддукт диенового синтеза **I** (*M* = 188) диена с БХ и неидентифицированный продукт с *M* = 238. Надо отметить, что *M* продукта **II** окисления аддукта диенового синтеза равна 186. Аддукт же с двумя молями диена (*M* = 268) обнаружен лишь в следовых количествах (менее 1%). Повышение температуры реакции выше комнатной ведет не к увеличению содержания аддукта с двумя молями 1,3-циклогексадиена, а к полимеризации последнего и осмолению реакционной смеси. Продукт **II** не образуется в ходе процесса ни при комнатной, ни при повышенной температуре, вероятно, потому что в данном случае при окислении аддукта реакции Дильса-Альдера **I** не происходит ароматизация кольца.

Таким образом, в работах [23, 32, 35] была показана возможность получения 1,4-нафтохинонов из ГХ и 1,3-бутadiенов в присутствии растворов ГПК-*x* в одну стадию с выходами 51–77% и чистотой 92–99%. До наших работ одностадийные способы получения нафтохинонов из ГХ в литературе описаны не были.

2.2. Получение менадиона (витамина К₃) реакцией диенового синтеза

2-Метил-1,4-нафтохинон (витамин К₃, менадион, МД) — жирорастворимый витамин группы К. Потребность в витаминах группы К постоянно растет, что заставляет искать эффективные способы их синтеза.

В промышленности МД в основном получают методом некаталитического окисления 2-метилнафталина (МН) хромовым ангидридом (схема 5) с использованием 5-кратного избытка CrO₃ [36]:

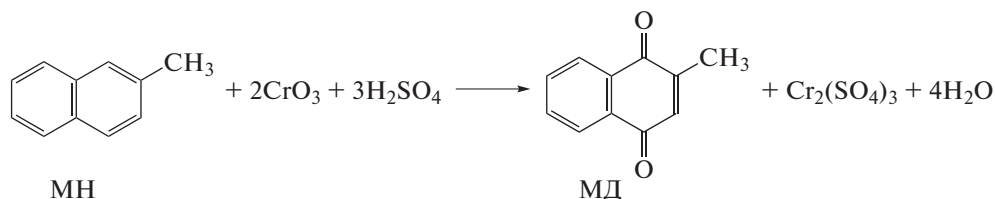


Схема 5. Получение менадиона окислением 2-метилнафталина.

Производство витамина K_3 этим способом, с одной стороны, неэкологично вследствие обилия сточных вод, содержащих токсичные соединения хрома, смолы и кислоты. С другой стороны, оно также и неэкономично, поскольку селективность целевой реакции (схема 5) ниже 50%. Помимо окисления с помощью хромового ангидрида было предложено много других методов синтеза менадиона окислением МН, например [37–40]. Однако их эффективность не выше, чем у существующего промышленного способа. Известны и другие подходы к решению поставленной задачи. В частности, в патентах [41, 42] для получения вита-

мина K_3 предлагается использовать реакцию диенового синтеза с последующим окислением аддуктов в отдельной стадии. Однако предлагаемые в этих патентах методы имеют существенные недостатки: малую доступность исходного сырья (1-ацетокси-1,3-бутадиена), многостадийность и неэкологичность.

В нашей работе [43] мы показали, что с использованием растворов ГПК-х можно в одну технологическую стадию получить менадион из таких доступных субстратов, как 2-метилфенол (*o*-крезол) или 2-метиланилин (*o*-толуидин), в присутствии 1,3-бутадиена (схема 6):

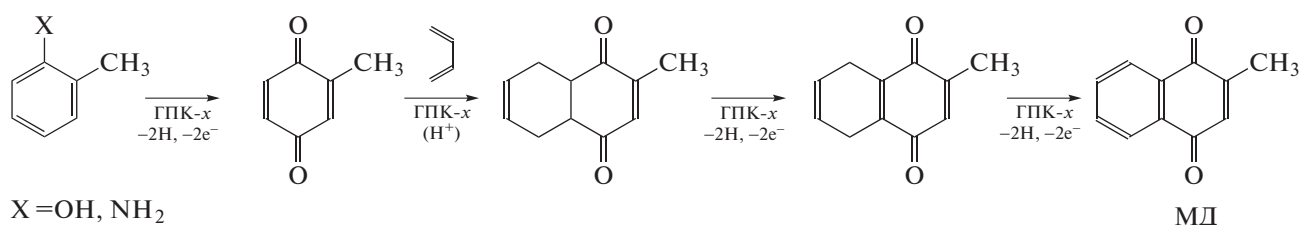


Схема 6. *One-pot* процессы получения МД из 2-метилфенола и 2-метиланилина в растворах ГПК-х в атмосфере 1,3-бутадиена.

В качестве катализатора таких процессов на первом этапе исследований был выбран традиционный раствор ГПК-4. Согласно схеме 6 вышеназванные субстраты в растворе ГПК-4 сначала достаточно быстро окисляются в толуинон (2-метил-1,4-бензохинон), который далее конденсируется с 1,3-бутадиеном по реакции диенового синтеза. Полученные при этом аддукты окисляются раствором ГПК-4, а сама гетерополиоксид постепенно восстанавливается.

Результаты изучения синтеза витамина K_3 в соответствии со схемой 6 [43] представлены в табл. 12. Температуру *one-pot* процессов с *o*-крезо-

лом и *o*-толуидином в качестве субстратов варьировали в интервале 40–80°C. В случае обоих субстратов оптимально вести процесс при температуре 60°C. При получении МД из *o*-крезола в 0.2 М растворе ГПК-4 его выход не превышает 21%, а из *o*-толуидина – 29%. Побочно наблюдается образование большого количества полимерных продуктов окисления.

Вариант с *o*-толуидином выглядит несколько более перспективным, поскольку выход МД в этом случае выше. Было установлено, что образующийся вначале черный осадок политолуидина по ходу реакции частично растворяется, окисляясь в толуинон, однако большая его часть все-таки остается в неизменном виде, что приводит к фактическому снижению выхода МД. Мы рассчитывали, что путем оптимизации этого процесса (снижения интенсивности образования полимера) удастся увеличить выход МД.

Для этого мы изучили влияние различных условий проведения синтеза МД из *o*-толуидина на количество и чистоту получаемого витамина K_3 [44]. В частности, было установлено, что способ введения *o*-толуидина в реакционную смесь (одной порцией или путем постепенного прикапывания его раствора в ДМСО), а также на-

Таблица 10. Зависимость показателей процесса синтеза 6-метил-НХ от времени*

Время, ч	Содержание НХ ($C_{\text{НХ}}$),	Выход НХ ($Y_{\text{НХ}}$),
	%	%
6	5**	3.5
24	84	58
30	98	62.5

* Условия: 10 мл 0.25 М водного раствора ГПК-4; объемное отношение диоксан : ГПК-4 = 1 : 1; мольное отношение изопрен : ГХ = 1.25 : 1; комнатная температура.

** Основной продукт – 6-метил-ТГНХ.

Таблица 11. Реакция ГХ с различными диенами в присутствии 0.25 М ГПК-*x* [35]*

Диен	ГПК- <i>x</i>	Содержание НХ ($C_{НХ}$), %	Выход НХ ($Y_{НХ}$), %
ДМБ	ГПК-7	92**	77
Пиперилен	ГПК-4	97	62
1,3-Бутадиен	ГПК-4	99	51
1,3-Циклогексадиен	ГПК-4	87***	84***

* Условия реакции: 10 мл 0.25 М водного раствора ГПК-4; объемное отношение ГПК-4 : диоксан = 1 : 1; мольное отношение диен : ГХ = 1 : 1; время реакции 30 ч, комнатная температура, полная конверсия ГХ и БХ.

** Также примесь двух производных АХ. В присутствии ГПК-4 содержание примесей увеличивается.

*** Аддукт диенового синтеза I.

Таблица 12. Получение витамина K_3 из *o*-крезола и *o*-толуидина по реакции диенового синтеза в 0.25 М растворах ГПК-4, ГПК-7 и ГПК-10*

Субстрат/г/ммоль	ГПК- <i>x</i> /мл	Мольное отношение ГПК- <i>x</i> : субстрат	T , °С	Выход МД, %
<i>o</i> -Крезол/0.27/2.5	$x = 4/18.8$	1.5	80	18.9
			60	20.9
			40	16.7
<i>o</i> -Толуидин/0.13/1.25	$x = 4/12.5$	2.0	80	27.1
			60	28.5
			40	24.3
<i>o</i> -Толуидин/0.107/1.0	$x = 7/12$	3.0	60	32.4
			80	30.0
			60	32.8
	$x = 10/12$		80	29.9

* Условия реакции: атмосфера 1,3-бутадиена, 2 ч, конверсия субстрата 100%.

личие гидрофильного органического растворителя (ДМСО или 1,4-диоксана) не оказывает практически никакого влияния на количество получаемого полимера и, соответственно, на итоговый выход МД [44].

Кроме того, в качестве бифункциональных катализаторов мы опробовали *модифицированные* растворы ГПК-*x* некеггиновских составов ($x = 7, 10$) [44]. За счет большей (по сравнению с ГПК-4) концентрации V^V растворов ГПК-7 и ГПК-10 обладают более высоким окислительным потенциалом E (см., например, табл. 2), гарантируя полное окисление аддуктов диенового синтеза в витамин K_3 .

Результаты, полученные при исследовании *one-pot* процесса синтеза витамина K_3 из *o*-толуидина в растворах ГПК-7 и ГПК-10, приведены в табл. 12.

Отметим, что для *one-pot* процесса синтеза МД из *o*-толуидина в растворах модифицированных высокоокислительных ГПК-7 и ГПК-10, как и в случае кеггиновской ГПК-4, оптимальной является температура 60°C.

Также из данных табл. 12 следует, что ни увеличение содержания V^V в составе ГПК, ни рост избытка самой кислоты по отношению к субстрату (с 2 для ГПК-4 до 3 для ГПК-7 и ГПК-10) не приводят к заметному повышению выхода МД, который в случаях всех трех ГПК лежит в пределах

28–33%. При этом количество образующегося политолуидина также практически не изменяется.

С целью обнаружения возможных (кроме политолуидина) побочных продуктов реакции были проведены холостые опыты: в течение 5 ч в растворе ГПК-*x* подавали 1,3-бутадиен в отсутствие *o*-толуидина. При этом было установлено, что общее количество побочных продуктов, образующихся из 1,3-бутадиена в растворах ГПК-*x* не превышает 2%. Главными из них являются продукт гидратации бутадиена – 3-бутен-2-ол, а также получающийся из него при окислении метилвинилкетон [43].

Таким образом, в работах [43, 44] нами было показано, что МД может быть получен из *o*-толуидина в растворах ГПК-*x* ($x = 4, 7, 10$) по схеме 6 с выходом до 33%. Побочно образующийся в этом процессе политолуидин обладает достаточно высокой электропроводностью и поэтому может быть использован в электротехнике [45].

3. РЕГЕНЕРАЦИЯ РАСТВОРОВ ГПК-*x*

Как было отмечено выше, регенерация восстановленных растворов ГПК-*x* является важнейшей стадией их применения в качестве катализаторов. В работах [30, 46] мы показали, что регенерация растворов ГПК-*x* как кеггиновского, так и некеггиновского (модифицированного) составов может быть проведена с использованием кислорода под давлением (150–160°C, $P_{O_2} = 0.3–0.4$ МПа).

Таблица 13. Результаты многоцикловых опытов получения 2,3-диметилантрахинона по реакции НХ с 2,3-диметил-1,3-бутадиеном в присутствии раствора ГПК-10*

№ цикла	Значение E раствора ГПК-10 до реакции, В (НВЭ)	Выход 2,3-ДМАХ, %	Чистота 2,3-ДМАХ, %	Способ регенерации раствора катализатора
1	1.098	81	98	150°C, $P_{O_2} = 0.4$ мПа, 20 мин
2	1.063	77	98	160°C, $P_{O_2} = 0.4$ мПа, 15 мин
3	1.066	77	97.5	Кипячение на воздухе с добавкой 0.15 мл HNO_3 конц., 30 мин
4	1.101	80.5	98	Кипячение на воздухе с добавкой 0.15 мл HNO_3 конц., 30 мин
5	1.097	80	98.5	160°C, $P_{O_2} = 0.4$ мПа, 15 мин
6	1.063	77	98	Кипячение на воздухе с добавкой 0.2 мл HNO_3 конц., 30 мин
7	1.104	81	98	160°C, $P_{O_2} = 0.4$ мПа, 15 мин

* Условия реакции: 4 мл 0.2 М раствора ГПК-10; мольное отношение ГПК-10 : НХ = 0.5 : 1; объемное отношение раствор ГПК : 1,4-диоксан = 1 : 1; температура 80°C, время реакции 7 ч, конверсия НХ во всех опытах $\geq 99\%$.

В принципе, частично окислить сильно восстановленный раствор ГПК-х можно 30% раствором пероксида водорода. Такой способ мы использовали при разработке процесса получения витамина K_3 [43]. Окислитель этот очень хорош, поскольку является экологически чистым, однако сам процесс окисления ГПК-х в его присутствии не идет глубоко, т. к. ионы ванадия катализируют разложение H_2O_2 на кислород и воду. Поэтому окислительная емкость раствора ГПК-х при регенерации его пероксидом водорода будет существенно сниженной, начиная со 2-го цикла. Кроме того, органические примеси, оставшиеся в растворе катализатора после целевой реакции, не окислятся полностью в ходе такой регенерации и будут постепенно (от цикла к циклу) накапливаться в растворе ГПК-х, снижая значение E перед целевой реакцией, а, следовательно, и производительность катализатора.

В своих работах для регенерации растворов ГПК-х мы применяли также концентрированную азотную кислоту [47]. Хотя этот окислитель и не является экологичным, однако при определенных условиях он вполне может быть использован, например, в качестве небольшой добавки при окислении восстановленных растворов ГПК-х кислородом воздуха. Удобно, что при использовании HNO_3 регенерацию катализатора можно вести при атмосферном давлении. В том случае, когда в растворе катализатора остались примеси органических соединений с предыдущего цикла, минимальная добавка азотной кислоты в конце регенерации позволяет окислить их полностью.

В работе [48] мы провели сравнительные испытания растворов катализаторов после их регенерации кислородом (под давлением) и концентрированной азотной кислотой (при атмосферном давлении) на примере многоциклового реакции получения 2-метил- и 2,3-диметилантрахинона (2,3-ДМАХ). Контроль полноты регенерации производили путем измерения величины редокс-по-

тенциала E раствора ГПК-10. Результаты для 2,3-ДМАХ представлены в табл. 13. Видно, что оба метода позволяют успешно регенерировать катализатор и использовать его многократно в синтезе 2,3-ДМАХ с воспроизводимыми результатами. Результаты для 2-метил-АХ были аналогичными [48].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в наших работах исследованы *one-pot* процессы получения ряда 1,4-нафтохинонов, 9,10-антрахинонов и витамина K_3 на основе реакции диенового синтеза в присутствии водных растворов Мо–V–P-гетерополикислот ГПК-х ($x = 4, 7, 10$) в качестве бифункциональных катализаторов – кислотных катализаторов диенового синтеза и катализаторов окисления гидрохинона и образующихся аддуктов. Показано, что указанные процессы можно реализовать в мягких условиях (температура 20–80°C, атмосферное давление). Наиболее сильно на показатели процессов влияет их длительность, а также присутствие гидрофильного органического растворителя, такого как 1,4-диоксан.

Продемонстрирована возможность получения указанным одностадийным способом незамещенного антрахинона и его замещенных производных как из 1,4-нафтохинона, так и из гидрохинона, а также незамещенного и метилзамещенных (в том числе витамина K_3) нафтохинонов из гидрохинона. Выходы и чистота получаемых продуктов, как правило, высокие. Кроме того, в ходе многоцикловых испытаний доказана стабильность работы растворов ГПК-х, используемых в качестве бифункциональных катализаторов этих процессов. Показано, что они сохраняют свою гомогенность и полностью восстанавливают активность (значение E) после многократной регенерации.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кожевников И.В., Матвеев К.И.* // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 11. С. 1875.
2. *Kozhevnikov I.V., Matveev K.I.* // Appl. Catal. 1983. V. 5. № 2. P. 135.
3. *Pope M.T., Muller A.* // Angew. Chem. Int. Ed. Eng. 1991. V. 30. P. 34.
4. *Mizuno N., Misono M.* // J. Molec. Catal. 1994. V. 86. № 1–3. P. 319.
5. *Hill C.L., Prosser-McCartha C.M.* // Coord. Chem. Rev. 1995. V. 143. № 1–2. P. 407.
6. *Okuhara T., Mizuno N., Misono M.* // Adv. Catal. 1996. V. 41. № 1–3. P. 113.
7. *Kozhevnikov I.V.* // Chem. Rev. 1998. V. 98. № 1–2. P. 171.
8. *Misono M., Nojiri N.* // Appl. Catal. 1990. V. 64. P. 1.
9. *Okuhara T., Mizuno N., Misono M.* // Appl. Catal. A: General. 2001. V. 222. № 1–2. P. 63.
10. *Kozhevnikov I.V.* Catalysis by Polyoxometalates. Chichester: John Wiley, 2002. 202 p.
11. *López X., Carbó J.J., Bo C., Poblet J.M.* // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. P. 7537.
12. *Zhou Yu., Guo Z., Hou W., Wang Q., Wang J.* // Catal. Sci. Technol. 2015. V. 5. P. 4324.
13. *Wang S.S., Yang G.Yu.* // Chem. Rev. 2015. V. 115. P. 4893.
14. *Rodikova Yu.A., Zhizhina E.G., Pai Z.P.* // Chem. Select. 2016. V. 1. P. 2113.
15. *Kale S.S., Armbruster U., Eckelt R., Bentrup U., Umbarkar S.B., Dongare M.K., Martin A.* // Appl. Catal. A: General. 2016. V. 527. P. 9.
16. А.с. 421226 СССР. Б.И. 1992. № 16. С. 34.
17. Pat. 1154798 DBR, 1963.
18. *Sano K., Uchida H., Wakabayashi S.* // Catal. Surv. Japan. 1999. V. 3. P. 55.
19. Патент 2165406 РФ. БИ, 2001. № 11. С. 286.
20. Патент 2162837 РФ. БИ, 2001. № 4. С. 257.
21. *Meuzelaar G.J., Maat L., Sheldon R.A., Kozhevnikov I.V.* // Catal. Lett. 1997. V. 45. P. 249.
22. *Жижина Е.Г., Симонова М.В., Русских В.В., Матвеев К.И.* // Катализ в пром-ти. 2005. № 1. С. 12.
23. *Zhizhina E. G., Odyakov V. F.* // ChemCatChem. 2012. V. 4. P. 1405.
24. *Gogin L., Zhizhina E.* // Modern Res. Catal. 2013. V. 2. P. 90.
25. *Гогин Л.Л., Жижина Е.Г., Пай З.П., Пармон В.Н.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2015. Т. 64. № 9. С. 2069.
26. *Gogin L., Zhizhina E.* // Modern Res. Catal. 2014. V. 3. № 2. P. 57.
27. *Гогин Л.Л., Жижина Е.Г.* // Катализ в пром-ти. 2014. Т. 4. С. 33.
28. *Гогин Л.Л., Жижина Е.Г., Пай З.П.* // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 1. С. 75.
29. *Odyakov V.F., Zhizhina E.G., Maksimovskaya R.I.* // Appl. Catal. A: General. 2008. V. 342. P. 126.
30. *Жижина Е.Г., Симонова М.В., Одыков В.Ф., Матвеев К.И.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2004. Т. 6. С. 683.
31. Anthraquinone, in Kirk-Othmer Encyclopedia of chemical technology, 5th Ed., V. 2. 2006.
32. *Жижина Е.Г., Матвеев К.И., Русских В.В.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2004. Т. 1. С. 47.
33. *Гогин Л.Л., Жижина Е.Г., Пай З.П.* // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. № 5. С. 566.
34. Общая органическая химия. Т. 1. Под ред. акад. Кочеткова Н.К. М.: Химия, 1981.
35. *Gogin L.L., Zhizhina E.G., Pai Z.P.* // Modern Res. Catal. 2019. V. 8. P. 1.
36. *Шнайдем Л.О.* Производство витаминов, 2-е изд. М.: Пищепромиздат, 1973. 330 с.
37. А.с. 1121255 СССР. Б.И. 1984. № 40. С. 63.
38. Pat. 6237700 JP, 1994.
39. Pat. 245797 PL, 1985.
40. Pat. 61221148 JP, 1985.
41. Pat. 4482492 USA, 1984.
42. Pat. 2002138063 JP, 2002.
43. *Симонова М.В., Жижина Е.Г.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. Т. 13. № 3. С. 479.
44. *Гогин Л.Л., Жижина Е.Г.* // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 2. С. ?.
45. *Genies E.M., Lapkowski M., Tsintavis C.* // New J. Chem. 1988. V. 12. P. 181.
46. *Одыков В.Ф., Жижина Е.Г., Матвеев К.И.* // Журн. неорганической химии. 2000. Т. 45. С. 1258.
47. Патент 2142935 РФ // Б.И., 1999. № 35. Ч. II. С. 228.
48. *Гогин Л.Л., Жижина Е.Г., Пай З.П.* // Катализ в пром-ти. 2016. Т. 16. № 3. С. 24.

Diene Synthesis and One-Pot Processes in the Presence of Mo–V–P Heteropoly Acids Solutions

L. L. Gogin¹ * and E. G. Zhizhina¹

¹Federal Research Center Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences,
pr. Akad. Lavrentieva 5, Novosibirsk, 630090 Russia

*e-mail: gogin@catalysis.ru

Based on the authors' works, the review is devoted to the use of aqueous solutions of Mo–V–P heteropoly acids (HРА-*x*, *x*—number of vanadium atoms) as bifunctional (acidic and oxidative) catalysts. The focus is on the development of one-pot processes in which the acid-catalytic reaction of diene synthesis is combined with the oxidation of the resulting adducts. The prospects for the creation of a number of industrial processes for the production of substituted 1,4-naphtho- and 9,10-anthraquinones in the presence of modified solutions of HРА-*x* non-kegin compositions are shown.

Keywords: naphthoquinone, anthraquinone, heteropoly acids, diene synthesis, oxidation