

УДК 547.655.6+547.673+547.315.2+546.185'776'881.5+542.943.7

## Малоотходный one-pot процесс получения антрахинона диеновым синтезом в присутствии растворов гетерополикислот

Л. Л. ГОГИН, Е. Г. ЖИЖИНА, З. П. ПАЙ

*Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН, проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия)**E-mail: gogin@catalysis.ru*

(Поступила 09.10.12)

### Аннотация

Кислотно-каталитическую конденсацию 1,3-бутадиена с пара-хинонами и окисление получаемых аддуктов можно проводить в одну технологическую стадию в присутствии водных растворов Mo–V–P гетерополикислот (ГПК) общего состава  $H_aP_zMo_yV_xO_b$ . Эти растворы обладают бифункциональными каталитическими свойствами, будучи одновременно сильными бренстедовскими кислотами и довольно сильными обратимо действующими окислителями. Конденсация 1,4-нафтохинона с 1,3-бутадиеном в растворах ГПК приводит к получению 9,10-антрахинона (АХ) в смеси с тетрагидроантрахиноном (ТГА) и дигидроантрахиноном (ДГА). В ходе одностадийного процесса, проходящего без использования органических растворителей, раствор ГПК восстанавливается, и из него почти количественно выпадает малорастворимая смесь ТГА, ДГА и АХ (до 50 %). Выход и чистота АХ могут быть значительно повышены за счет использования органических растворителей, смешивающихся с водой (например, ацетон, 1,4-диоксан), а также высокованадиевых ГПК состава  $H_{15}P_4Mo_{18}V_7O_{89}$  и  $H_{17}P_3Mo_{16}V_{10}O_{89}$ . Оптимизация процесса позволила получить продукт, содержащий не менее 90 % АХ. Полученные в работе результаты открывают перспективы создания малоотходного одностадийного процесса производства АХ из 1,3-бутадиена и 1,4-нафтохинона.

**Ключевые слова:** антрахинон, гетерополикислоты, диеновый синтез

### ВВЕДЕНИЕ

9,10-Антрахинон (АХ) – важный продукт органического синтеза [1]. Одним из промышленных методов синтеза 1,4,4а,9а-тетрагидроантрахинона-9,10 (ТГА), 1,4-дигидроантрахинона-9,10 (ДГА) и АХ является диеновый синтез, который основан на каталитическом газофазном окислении нафталина в 1,4-нафтохинон (НХ) и реакции последнего с 1,3-бутадиеном [1]. Первичные продукты присоединения (аддукты) получают в органических растворителях под давлением 1,3-бутадиена в 0.3–2 МПа или в присутствии органических кислот (для снижения давления). Аддукт диенового синтеза (ТГА) под действием кислот или щелочей изомеризуется в 1,4-дигидро-9,10-дигидроксиантрацен, а последний окисляется далее

в ДГА и АХ сильными окислителями в кислой среде ( $CuCl_2$ ,  $H_2O_2$  или  $NaClO_3$  [2]) или кислородом воздуха в щелочной среде [3].

Окисление кислородом различных органических субстратов можно проводить в присутствии водных растворов Mo–V–P гетерополикислот (ГПК). Обычно этот процесс протекает в две стадии. На первой стадии субстрат (Su) окисляется раствором ГПК по реакции  $m/2Su + m/2H_2O + ГПК \rightarrow m/2SuO + H_mГПК$  (1) На второй стадии восстановленная форма ГПК ( $H_mГПК$ ) окисляется кислородом [4–6]:  $H_mГПК + m/4O_2 \rightarrow ГПК + m/2H_2O$  (2)

Таким образом, растворы ГПК действуют в каталитических процессах (1) и (2) как *обратимые окислители*, в которых редокс-превращения претерпевают атомы ванадия ( $V^V \rightarrow V^{IV} \rightarrow V^V$ ).

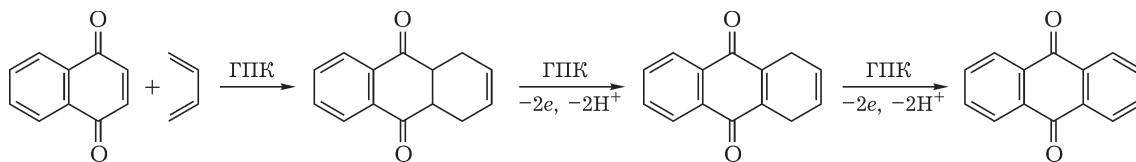


Схема 1. One-pot процесс получения АХ диеновым синтезом в растворах Мо–V–Р ГПК.

Ранее [7, 8] мы предложили использовать водные растворы Мо–V–Р ГПК, которые представляют собой одновременно кислотные катализаторы и довольно сильные окислители, для получения АХ реакцией 1,4-нафтохинона с 1,3-бутадиеном. Использование растворов ГПК в качестве бифункциональных катализаторов позволяет проводить синтез АХ в одну технологическую стадию, т. е. осуществлять one-pot процесс (см. схему 1). По окончании этого процесса восстановленный раствор ГПК может быть отделен от твердого осадка продукта фильтрованием и регенерирован, например, кислородом под давлением [9]. В этом случае суммарный процесс получения АХ в присутствии раствора ГПК можно рассматривать как каталитический: диеновый синтез катализируется ГПК, а окисление получаемого аддукта в АХ кислородом – ванадийсодержащей ГПК.

В работах [7, 8] при взаимодействии бутадиена с НХ в присутствии раствора ГПК получались смеси продуктов, содержащие помимо АХ частично гидрированные продукты (ТГА и ДГА). В настоящей работе проведена оптимизация условий осуществления one-pot процесса синтеза АХ с целью получения практически чистого продукта. Найденны условия, в которых стадии окисления аддуктов диенового синтеза почти полностью сдвинуты в сторону целевого продукта.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовались 1,4-нафтохинон и 9,10-антрахинон производства фирмы Alfa Aesar. Во всех опытах использовали 1,3-бутадиен (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>) 99 % чистоты. Тетрагидроантрахинон и ДГА синтезировались по известным методикам [10].

В экспериментах использованы растворы 0.2 М ГПК-*x* (*x* – число атомов ванадия в

ГПК) разных брутто-составов: ГПК-4 состава Кеггина (H<sub>7</sub>PMo<sub>8</sub>V<sub>4</sub>O<sub>40</sub>), высокованадиевые некеггиновские растворы ГПК-7 (H<sub>15</sub>P<sub>4</sub>Mo<sub>18</sub>V<sub>7</sub>O<sub>89</sub>) и ГПК-10 (H<sub>17</sub>P<sub>3</sub>Mo<sub>16</sub>V<sub>10</sub>O<sub>89</sub>). Растворы ГПК синтезированы по методике, описанной в работе [11].

Анализ продуктов реакции осуществляли методом ВЭЖХ. Для этой цели использовался жидкостной хроматограф ProStar, снабженный ProStar 410 AutoSampler, ProStar210, ProStar218 Solvent Delivery Module, Varian 500-LC Column Volve Module и УФ-детектором Photodiode ProStar 335 (длина волны 247 нм). Разделение продуктов проводилось на колонке Pursuit 3 C18 (247 × 4.6 мм) при скорости подачи элюента 1 мл/мин. Для хроматографии использовались растворители производства следующих фирм: метанол – фирма J. T. Baker, 99.9 %, UV-IR-HPLC; ацетонитрил – Panreac, 99.9 %, HPLC-gradient grade, PAI-ACS; трифторуксусная кислота – Acros Organics, 99 %, квалификации “ос. ч.”, а также деионизованная вода (деионизатор Barnstead EASYpure RF Series 1051). Состав элюента: 70 % CH<sub>3</sub>OH + 30 % CF<sub>3</sub>COOH (растворитель для образцов – хлороформ).

Синтез АХ проводили в термостатированном автоклаве из нержавеющей стали со стеклянным стаканом-вкладышем, в который вводили 15.6 мл раствора 0.2 М ГПК и 0.2 г субстрата (НХ). В случае применения органического растворителя субстрат предварительно растворяли в нем. Затем автоклав соединяли с баллоном с бутадиеном и продували для удаления воздуха при заданной температуре и без перемешивания. После этого “рубашку” автоклава присоединяли к предварительно нагретому до требуемой температуры термостату и начинали перемешивание. Все синтезы АХ проводили при интенсивном перемешивании реакционной смеси магнитной мешалкой (650 мин<sup>-1</sup>) в течение 1–9 ч в атмосфере

бутадиена. В ходе синтеза раствор ГПК претерпевал восстановление [12] с изменением цвета от темно-красного до зеленого или темно-синего.

Из восстановленных растворов ГПК осаждались малорастворимые твердые продукты: АХ и его частично гидрированные производные (в отсутствие органических растворителей – обычно до 97 % от полученного количества). Их отфильтровывали, промывали водой и высушивали над  $P_2O_5$  в вакууме. Остатки продуктов (при использовании органических растворителей до 10 % от полученного количества) экстрагировали из восстановленного раствора ГПК хлороформом ( $3 \times 30$  мл). Полученный экстракт после высушивания над  $MgSO_4$  упаривали до образования сухого вещества. Объединенный сухой осадок взвешивали и затем анализировали методом ВЭЖХ.

Степень конверсии НХ ( $X_{НХ}$ ) вычислялась по формуле

$$X_{НХ} = (M_{С_{НХ}} \cdot 100) / M_{НХ}$$

где  $M$  – масса сухого осадка продуктов, г;  $C_{НХ}$  – доля НХ в осадке согласно анализу;  $M_{НХ}$  – навеска исходного НХ, г.

Восстановленный раствор ГПК регенерировали в аналогичном описанному выше термостатированном автоклаве со стеклянным стаканом-вкладышем при  $P_{O_2} = 200\text{--}400$  кПа с перемешиванием при  $140\text{--}160$  °С в течение 25–30 мин [9].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для определения оптимального времени реакции получена зависимость степени конверсии НХ от продолжительности реакции. Ниже приведены данные по степени конверсии нафтохинона  $X_{НХ}$  от времени реакции  $\tau$  при следующих условиях процесса: 15.6 мл водного раствора 0.2 М ГПК-4, молярное отношение ГПК-4/НХ = 2, давление бутадиена  $P = 150$  кПа, температура 80 °С:

$\tau$ , мин	60	80	120	300	540
$X_{НХ}$ , %	58.7	66.8	99.2	98.2	98.1

Видно, что практически полное превращение НХ достигается за 2 ч. В то же время известно [10], что для завершения реакции бутадиена с НХ в этаноле без катализатора требуется нагревание в течение 3 ч при 100 °С.

Таким образом, применение раствора ГПК катализирует реакцию диенового синтеза, заметно ускоряя ее.

Как отмечалось выше, в работах [7, 8] при осуществлении one-pot процесса получения АХ при атмосферном давлении и  $T = 80\text{--}90$  °С в отсутствие органического растворителя или в присутствии несмешивающегося с водой растворителя (хлороформ, трихлорэтилен) нами были получены смеси четырех веществ (следы НХ + ТГА + ДГА + АХ; см. схему 1), содержащие не более 50 % АХ. В связи с этим можно предположить, что скорость окисления аддуктов диенового синтеза в АХ можно увеличить за счет повышения температуры процесса. Однако повышение температуры до 135 °С потребовало значительного давления бутадиена (для компенсации высокого парциального давления воды) и не привело к существенному увеличению содержания АХ. Более того, основным продуктом реакции (до 65 % от массы осадка) при температурах выше 100 °С оказался ТГА. По-видимому, это обусловлено более низким (нежели в случае температуры в 90 °С) парциальным давлением бутадиена, которое лимитирует процесс диенового синтеза и, следовательно, весь процесс синтеза АХ. В дальнейшем исследования проводились при температурах ниже 100 °С.

Кроме того, мы предположили, что неполнота окисления аддукта диенового синтеза в присутствии водных растворов ГПК обусловлена гетерогенным составом реакционной смеси. (1,4-Нафтохинон в растворе ГПК малорастворим, а ТГА и ДГА плохо растворяются даже при нагревании; использованные ранее неполярные органические растворители не смешивались с раствором ГПК.) В этой связи реакция окисления аддуктов на границе раздела фаз протекает довольно медленно. Одним из вариантов оптимизации условий one-pot процесса получения чистого АХ может быть использование органических растворителей, которые могут растворять НХ и смешиваться с водой. Обязательное дополнительное требование к таким растворителям – их устойчивость к действию ГПК (довольно сильных окислителей).

В табл. 1 приведены результаты экспериментов с несколькими гидрофильными растворителями. Видно, что использование ацето-

ТАБЛИЦА 1

Зависимость показателей one-pot процесса получения АХ от природы растворителя. Условия: 15.6 мл водного раствора 0.2 М ГПК-4, молярное отношение ГПК-4/НХ = 2, давление бутадиена  $P = 200$  кПа –  $P_{H_2O}$ , время реакции 7 ч, объем органического растворителя 8 мл

Растворители	T, °C	Продукты реакции, мол. %				X <sub>НХ</sub> , %	Выход АХ, %
		АХ	ТГА	ДГА	НХ		
Вода*	80	51.7	22.9	16.0	4.1	97.1	27.9
Ацетон	60	83.4	1.8	12.6	0.4	99.5	73.4
Изопропанол	80	58.0	16.5	17.0	3.4	97.3	35.7
ДМСО	80	72.3	9.9	13.3	0.8	99.7	22.8
1,4-Диоксан	80	84.5	–	14.7	0.2	99.8	69.7

*Примечания.* 1. Здесь и в табл. 2, 3: выход АХ рассчитан как отношение массы полученного АХ к теоретически возможному его количеству. 2. Давление воды при 60 °C равно 20 кПа, при 80 °C – 47 кПа, при 90 °C – 70 кПа.

\*Время реакции 9 ч.

на и 1,4-диоксана позволяет получить продукт, содержащий преимущественно АХ и ДГА. Содержание ТГА и исходного НХ в продукте очень низкое. При использовании диметилсульфоксида (ДМСО) и особенно изопропанола результаты по конверсии НХ оказались заметно хуже. Наблюдаемые изменения в содержании продуктов реакции, вероятно, обусловлены неполной растворимостью субстрата в органическом растворителе.

В случае ацетона определено оптимальное объемное соотношение ацетон/раствор ГПК-4 (табл. 2). Оказалось, что при увеличении этого соотношения выход АХ значительно возрастает. Это связано с увеличением количества растворенного НХ, который, как мы установили, полностью растворяется в реакционной смеси при объемном соотношении ацетон/раствор ГПК-4, равном 0.5. В этих условиях выход АХ (73.4 %) оказался выше, чем в отсутствие органического растворителя при прочих равных условиях (27.9 %, см. табл. 1).

ТАБЛИЦА 2

Зависимость показателей one-pot процесса получения АХ от объемного соотношения ацетон/раствор ГПК-4. Условия: 15.6 мл водного раствора 0.2 М ГПК-4, молярное соотношение ГПК/НХ = 2, давление бутадиена  $P = 200$  кПа –  $P_{H_2O}$ , температура 60 °C, время реакции 7 ч

Показатели	Объемное соотношение ацетон/раствор ГПК-4		
	0.32	0.42	0.51
X <sub>НХ</sub> , %	99.3	99.4	99.5
Выход АХ, %	17.9	41.9	73.4

*Примечание.* Обозн. см. табл. 1.

Продукт реакции содержит 83 % АХ, 12 % ДГА, остальное – смесь НХ и ТГА. Дальнейшее увеличение указанного соотношения нецелесообразно ввиду возрастания количества растворенного АХ, который по окончании процесса придется извлекать из реакционной смеси экстракцией.

В присутствии указанных растворителей в смеси все еще остается некоторое количество ДГА, поэтому вместо кеггиновского раствора ГПК-4 в one-pot процессе опробованы также растворы ГПК-х с большим содержанием ванадия (ГПК-7 и ГПК-10), сохраняющие высокие значения окислительного потенциала в ходе всего процесса [13] (табл. 3).

Видно, что при использовании ГПК-7 и ацетона в качестве органического растворителя в ходе one-pot процесса получена смесь продуктов, содержащая 91.6 % АХ и 8.4 % ДГА. Использование раствора ГПК-10 и диоксана в качестве растворителей при температуре 90 °C и времени реакции 7 ч позволило получить продукт с содержанием АХ 97 % (остальное ДГА). При этом степень конверсии НХ составила 99.7 %, а выход АХ – 67 %.

Таким образом, совместное применение смешивающегося с водой органического растворителя и более сильного, чем кеггиновский раствор ГПК-4, окислителя (раствор ГПК-10) позволяет получать практически чистый АХ, большая часть которого (около 90 %) отделяется от восстановленного раствора катализатора простым фильтрованием. Оставшиеся 10 % продукта можно выделить из раствора ГПК экстракцией хлороформом.

ТАБЛИЦА 3

Зависимость показателей one-pot процесса получения АХ от состава ГПК-х. Условия: 15.6 мл водного раствора 0.2 М ГПК-х, молярное соотношение ГПК-х/НХ = 2, давление бутадиена  $P = 200$  кПа –  $P_{\text{H}_2\text{O}}$ , объем органического растворителя 8 мл

ГПК-х	Растворитель	Время реакции, ч	$T$ , °С	Содержание АХ в продукте, %	$X_{\text{НХ}}$ , %	Выход АХ, %
ГПК-4	Вода	5	80	46.5*	97.2	17.7
ГПК-7	«	5	80	74.6*	99.5	17.9
ГПК-10	«	5	80	75.5*	98.9	23.0
ГПК-7	Ацетон	7	60	91.6**	99.6	65.0
ГПК-4	1,4-Диоксан	7	80	84.5*	99.8	69.7
ГПК-10	1,4-Диоксан	7	90	96.9**	99.7	67.0

\* Продукт также содержит ТГА и ДГА.

\*\* Продукт также содержит ДГА.

Перед регенерацией катализатора по реакции (2) кислородом [9] растворители отгоняют из реакционной смеси: ацетон – в чистом виде, 1,4-диоксан – в виде водного азеотропа (т. кип. 88 °С), содержащего 82 % диоксана. Регенерированные растворители используются многократно на следующих циклах процесса синтеза АХ.

Высокованадиевые растворы ГПК-7 и ГПК-10 обладают довольно высокой термостабильностью. Они сохраняют свою гомогенность при температурах до 170 °С и позволяют проводить быструю регенерацию катализатора кислородом при повышенных температурах [9]. Высокованадиевые растворы ГПК – эффективные катализаторы окисления с рабочим окислительным потенциалом в интервале 1.1–0.75 В. Присутствие этих соединений позволит проводить one-pot процесс синтеза АХ многократно.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведена оптимизация условий одностадийного процесса получения 9,10-антрахинона по реакции 1,4-нафтохинона с 1,3-бутадиеном в присутствии растворов Мо–V–P ГПК в качестве бифункциональных катализаторов: кислотных катализаторов диенового синтеза и катализаторов окисления образующихся аддуктов.

Показано, что для получения высокого содержания АХ в получаемом продукте (более 90 %) и его высокого выхода (около 70 %) необходимо применять полярно смешиваю-

щийся с водой органический растворитель (например, ацетон, 1,4-диоксан). Растворитель может быть регенерирован и использован повторно на последующих циклах процесса. Лучшие показатели one-pot процесса синтеза АХ обеспечивает использование в качестве бифункционального катализатора раствора Мо–V–P ГПК-10 брутто-состава  $\text{H}_{17}\text{P}_3\text{Mo}_{16}\text{V}_{10}\text{O}_{89}$ .

Полученные результаты открывают перспективы создания малоотходного одностадийного процесса производства АХ из 1,3-бутадиена и НХ.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Горелик М. В. Химия антрахинонов и их производных. М.: Химия, 1983.
- 2 Пат. 2001004856 Южной Кореи, 2001.
- 3 Пат. 2000001821 Южной Кореи, 2000.
- 4 Kozhevnikov I. V. // Chem. Rev. 1998. Vol. 98. P. 171.
- 5 Zhizhina E. G., Simonova M. V., Odyakov V. F., Matveev K. I. // Appl. Catal. A: Gen. 2007. Vol. 319. P. 91.
- 6 Жижина Е. Г., Симонова М. В., Одяков В. Ф. // Кинетика и катализ. 2008. Т. 49. С. 773.
- 7 Жижина Е. Г., Матвеев К. И., Русских В. В. // Химия уст. разв. 2004. Т. 12, № 1. С. 47.
- 8 Zhizhina E. G., Odyakov V. F. // Chem. Cat. Chem. 2012. Vol. 4. P. 1405.
- 9 Жижина Е. Г., Симонова М. В., Одяков В. Ф., Матвеев К. И. // Химия уст. разв. 2004. Т. 6. С. 683.
- 10 Хиккинботтом В. // Реакции органических соединений. М.: ГОНТИ, 1939.
- 11 Одяков В. Ф., Жижина Е. Г. // ЖНХ. 2009. Т. 54. С. 409.
- 12 Одяков В. Ф., Жижина Е. Г., Матвеев К. И. // ЖНХ. 2000. Т. 45. С. 1258.
- 13 Odyakov V. F., Zhizhina E. G. // Appl. Catal. A: Gen. 2009. Vol. 358. P. 254.