

УДК 544.43+547.572

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТОКСИАЦЕТОФЕНОНА АЦИЛИРОВАНИЕМ АНИЗОЛА

PRODUCTION OF METHOXYACETOPHENON BY ANIZOLE ACYLATION

©Дмитриева А. А.

Тверской государственный технический университет
г. Тверь, Россия, science@science.tver.ru

©Dmitrieva A. A.

Tver State Technical University
Tver, Russia, science@science.tver.ru

©Степачёва А. А.

канд. хим. наук,
Тверской государственный технический университет
г. Тверь, Россия, a.a.stepacheva@mail.ru

©Stepacheva A. A.

Ph.D., Tver State Technical University
Tver, Russia, a.a.stepacheva@mail.ru

Аннотация. В данной работе изучается реакция ацилирования анизола уксусным ангидридом с целью получения биологически активных веществ — п-метоксиацетофенона и м-метоксиацетофенона при использовании катализаторов: хлоридов алюминия, железа, кобальта, а также катализаторов на основе цеолита, кобальт-содержащих катализаторов на основе оксидов алюминия и кремния.

Abstract. In the current work, the reaction of acylation of anisole with acetic anhydride is studied in order to obtain biologically active substances-p-methoxyacetophenone and m-methoxyacetophenone using aluminum, iron, cobalt chloride catalysts, as well as zeolite-based catalysts, cobalt-containing catalysts based on alumina and silica.

Ключевые слова: реакция Фриделя–Крафтса, ацилирование, метоксиацетофенон.

Keywords: Friedel–Crafts reaction, acylation, methoxyacetophenone.

п-Метоксиацетофенон – продукт реакции Фриделя-Крафтса – представляет собой бесцветные кристаллы с запахом цветов гелиотропа и боярышника, легко растворяющиеся в органических растворителях и плохо – в воде. Это вещество имеет важное практическое значение. п-Метоксиацетофенон применяется в разных отраслях промышленности, включая производство душистых веществ и синтез лекарственных средств (<http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2598.html>; <http://essentiale.ru/products/instruction>).

Ацилирование по реакции Фриделя-Крафтса – фундаментальный способ получения ароматических и жирно-ароматических кетонов, большинство которых представляют собой переходные продукты в изготовлении фармацевтических препаратов, различных красителей. В реакцию с трудом вступают реагенты, включающие в себя электроноакцепторные группировки (например, -NO₂) и не вступают реагенты, включающие в себя группировки, способные связывать кислоты Льюиса (например, -OH, -NH₂). Реакции Фриделя-Крафтса — это типичная реакция электрофильного замещения в бензольном цикле [1–3].

Экспериментальная часть

Ацилирование анизолу уксусным ангидридом проводилось в лабораторной установке (Рисунок 1), состоящей из круглодонной колбы, обратного холодильника, колбонагревателя и стеклянной четырехлопастной мешалки, приводимой в действие с помощью автотрансформатора ЛАТР-2М. Процесс проводился при температуре 100 С. В типичном эксперименте в колбу вносились 5 мл анизолу и 0,1 г катализатора. После достижения заданной температуры к реакционной смеси добавлялся алкилирующий агент – уксусный ангидрид – в количестве 10 мл. Пробы реакционной смеси отбирались через каждые 30 минут и анализировались методом газовой хроматографии масс-спектрометрии («GSMS-QP2010S», SHIMADZU, Япония). В работе проводилось тестирование катализаторов различной природы: $AlCl_3$, $FeCl_3$, $CoCl_2$, Fe-HZSH, Co/SiO_2 и Co/Al_2O_3 , - применяющихся в реакции Фриделя-Крафтса.

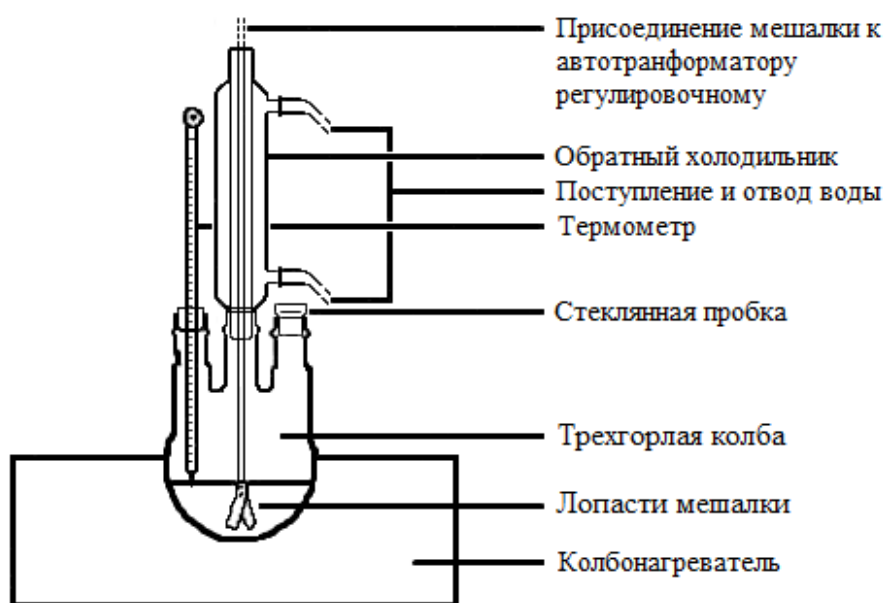


Рисунок 1. Лабораторная установка для проведения экспериментов по ацилированию анизолу

Результаты и обсуждения

Экспериментальные значения конверсии, селективности и конечной конверсии при применении различных катализаторов для проведения исследования представлены в Таблице 1.

Таблица 1.

СЕЛЕКТИВНОСТЬ ПО п-МЕТОКСИАЦЕТОФЕНОНУ (S) И КОНЕЧНАЯ КОНВЕРСИЯ ($K_{кон.}$) (В %) В РЕАКЦИИ ФРИДЕЛЯ-КРАФТСА ДЛЯ АНИЗОЛА ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ РАЗЛИЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

| Катализатор | S, %* | $K_{кон.}$, % |
|--------------|-------|----------------|
| $AlCl_3$ | 65 | 95 |
| $FeCl_3$ | 50 | 96 |
| $CoCl_2$ | 55 | 96 |
| Fe-HZSH | 92 | 98 |
| Co/SiO_2 | 70 | 93 |
| Co/Al_2O_3 | 91 | 99 |

* Селективность дана при 70% конверсии анизолу

Льюисовы кислоты (хлориды алюминия, железа, кобальта) не обеспечивают высокой селективности целевого продукта реакции – *p*-метоксиацетофенона – за счет одинакового увеличения скорости целевой и побочной реакции образования *m*-метоксиацетофенона. Катализатор Co/SiO_2 обеспечивает несколько меньшую конверсию анизола по сравнению с другими используемыми катализаторами предположительно за счет меньшего количества льюисовских кислотных центров. Низкая селективность по отношению к целевому продукту для данного катализатора, вероятно, связана с ускорением побочной реакции. Наибольшая степень конверсии анизола, так же как и наибольшая селективность по *p*-метоксиацетофенону наблюдается для катализаторов на основе цеолита (Fe-HZSM) и кобальт-содержащего катализатора на основе оксида алюминия. Известно, что данные носители содержат на своей поверхности большое число кислотных центров, что обеспечивает высокую скорость реакции Фриделя-Крафтса.

Отношения полученных продуктов реакции – *p*-метоксиацетофенона и *m*-метоксиацетофенона – для каждого эксперимента представлены в Таблице 2, а также на Рисунках 2-7.

Таблица 2

ПРОЦЕНТНЫЕ СООТНОШЕНИЯ ПОЛУЧЕННЫХ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ ФРИДЕЛЯ-КРАФТСА ДЛЯ АНИЗОЛА – *p*-МЕТОКСИАЦЕТОФЕНОНА И *m*-МЕТОКСИАЦЕТОФЕНОНА ДЛЯ КАЖДОГО ОПЫТА

| Катализатор | ПМАФ/ММАФ*, % |
|----------------------------|---------------|
| AlCl_3 | 62/33 |
| FeCl_3 | 48/48 |
| CoCl_2 | 53/43 |
| Fe-HZSH | 90/8 |
| Co/SiO_2 | 65/28 |
| $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$ | 90/9 |

* ПМАФ - *p*-метоксиацетофенон, ММАФ - *m*-метоксиацетофенон

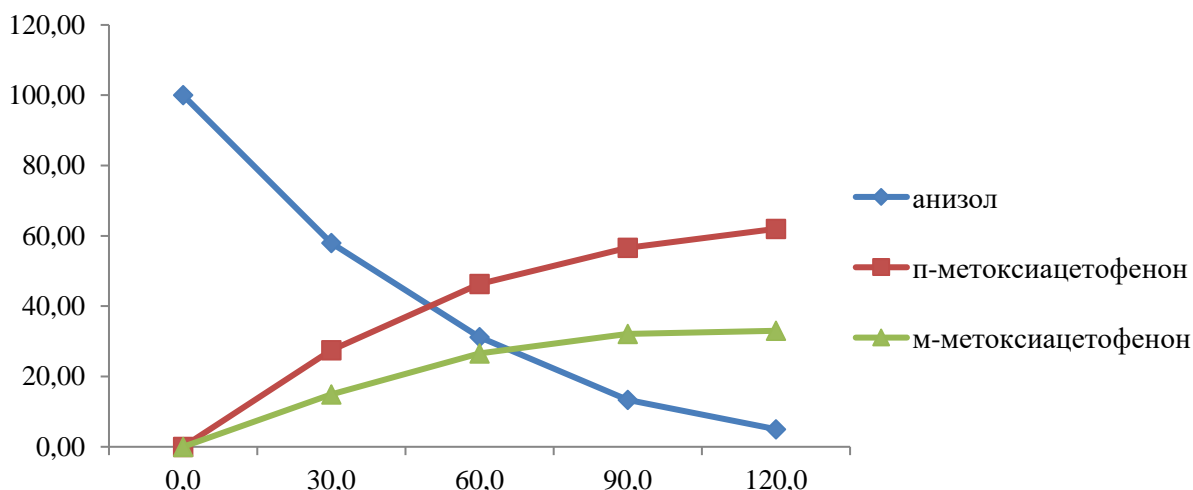


Рисунок 2. Кинетические кривые расходования анизола и накопления продуктов реакции в присутствии AlCl_3

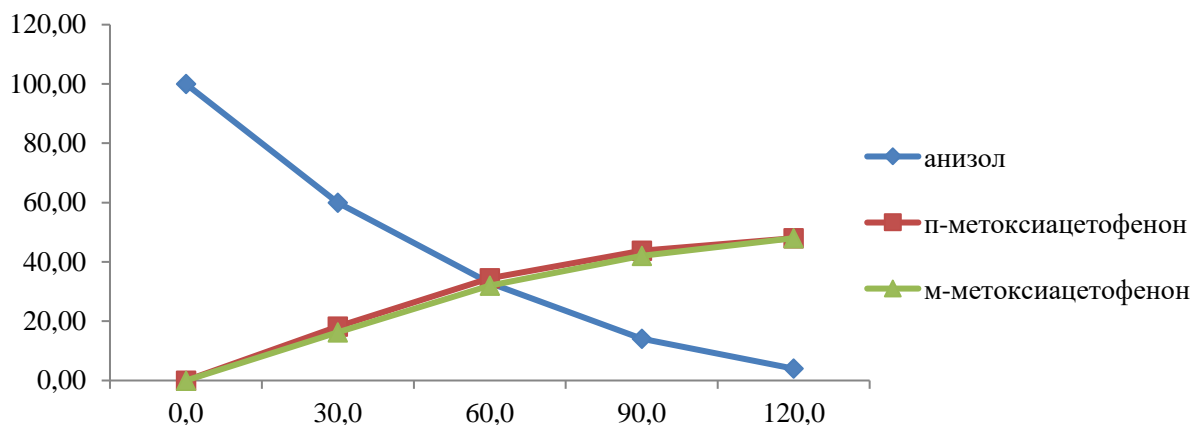


Рисунок 3. Кинетические кривые расходования анизольа и накопления продуктов реакции в присутствии FeCl₃

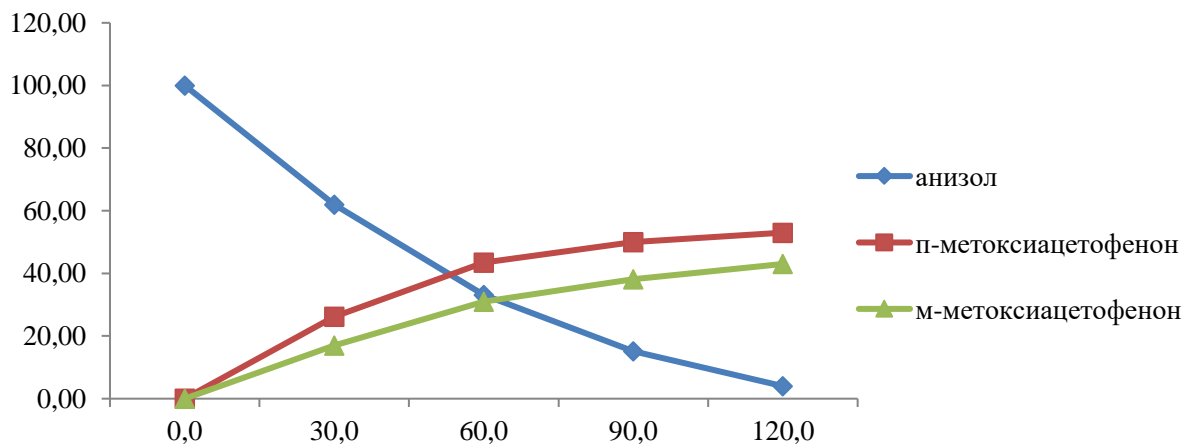


Рисунок 4. Кинетические кривые расходования анизольа и накопления продуктов реакции в присутствии CoCl₂

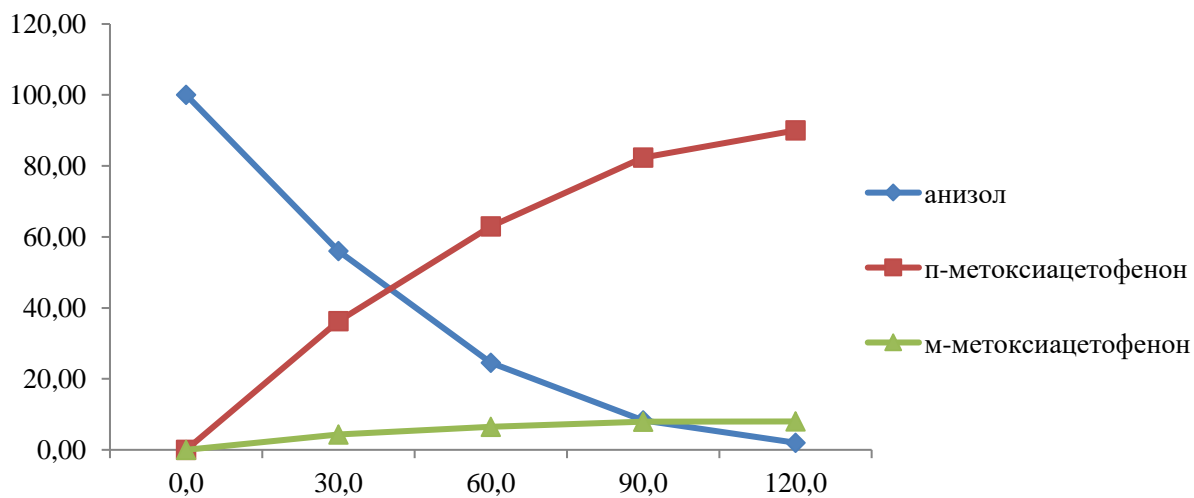


Рисунок 5. Кинетические кривые расходования анизольа и накопления продуктов реакции в присутствии Fe-HZSH

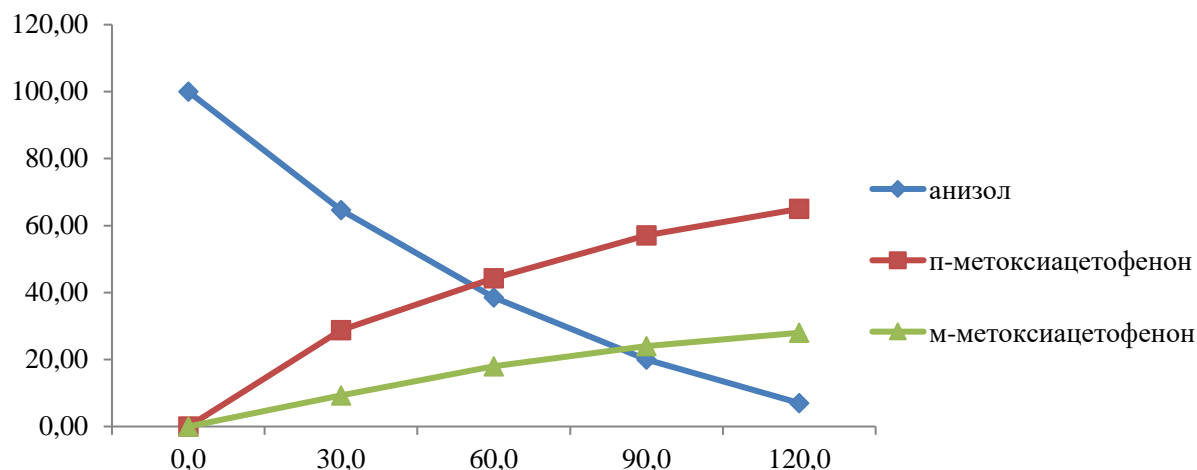


Рисунок 6. Кинетические кривые расходования анизоль и накопления продуктов реакции в присутствии Co/SiO_2

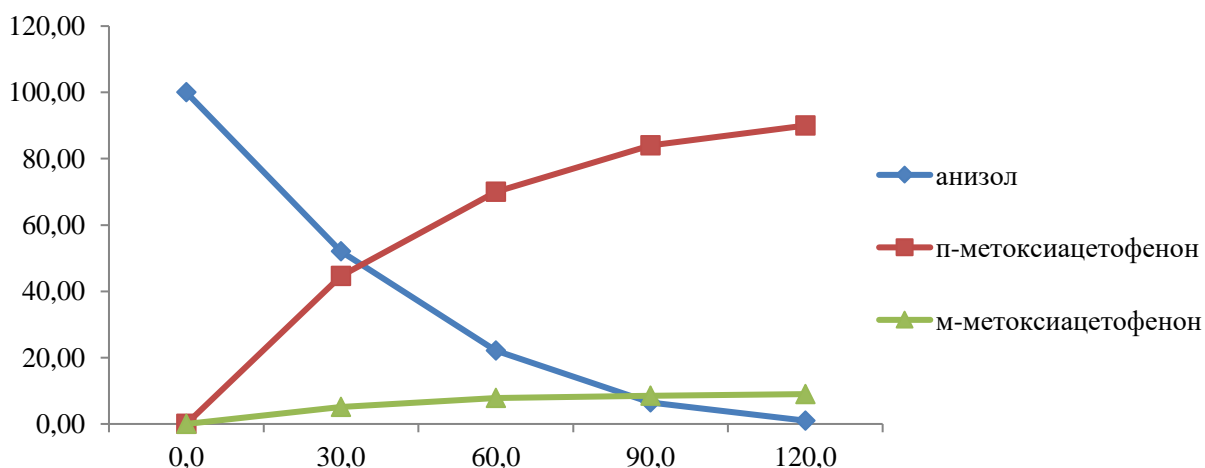


Рисунок 7. Кинетические кривые расходования анизоль и накопления продуктов реакции в присутствии $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$

Таким образом, зависимость концентрации исходных веществ и целевых продуктов реакции в определенные промежутки времени для каждого эксперимента отлична и специфична. Наибольшая начальная скорость расходования анизоль соответствует катализатору $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$, следовательно, его активность выше, чем активность остальных катализаторов (AlCl_3 , FeCl_3 , CoCl_2 , Fe-HZSH , Co/SiO_2). С увеличением времени экспериментов происходит снижение активности катализатора: это обнаруживается по постепенному обретению линии кривой гиперболического вида. Данное явление на конечном периоде может быть связано со следующими факторами:

1. Насыщение кислотных центров;
2. Отравление катализатора;
3. Насыщение поверхности катализатора продуктом реакции (десорбция продукта идет медленнее, чем реакции; адсорбция реагента).

Выводы

Для проведения реакции алкилирования анизоль уксусным ангидридом наиболее целесообразно применение не классических кислот Льюиса, а модифицированных катализаторов (например, гетеполикислоты, цеолиты), поскольку их использование

способствует увеличению расходования исходного продукта на начальных этапах исследования, а значит, и увеличению выхода целевых продуктов реакции – п-метоксиацетофенона и м-метоксиацетофенона. Наиболее оптимальным катализатором реакции Фриделя-Крафтса для ацилирования анизола является кобальт-содержащий катализатор на основе оксида алюминия Co/Al_2O_3 , поскольку ему соответствует наибольшая начальная скорость расходования исходного вещества. Использование данного катализатора позволяет получить 90% выход п-метоксиацетофенона при 99% конверсии анизола.

Список литературы:

1. Степачева А. А., Дмитриева А. А. Механизм ацилирования ароматических соединений в реакции Фриделя-Крафтса // Бюллетень науки и практики. Электрон. журн. 2017. №2 (15). С. 37-43. Режим доступа: <http://www.bulletennauki.com/stepacheva> (дата обращения 15.06.2017). DOI: 10.5281/zenodo.291821.
2. Jorgensen K. A. Asymmetric Friedel-Crafts Reactions: Catalytic Enantioselective Addition of Aromatic and Heteroaromatic C-H Bonds to Activated Alkenes, Carbonyl Compounds, and Imines // *Synthesis*. 2003. V. 7. P. 1117-1125.
3. Panda G., Mishra J. K., Shagufta, Dinadayalane T. C., Narahari Sastry G., Negi D. S. Hard-soft acid-base (HSAB) principle and difference in d-orbital configurations of metals explain the regioselectivity of nucleophilic attack to a carbinol in Friedel-Crafts reaction catalyzed by Lewis and protonic acids // *Indian Journal of Chemistry*. 2006. V. 45 (B). P. 276-287.

References:

1. Stepacheva, A., & Dmitrieva, A. (2017). Mechanism of aromatic compound acylation in Friedel-Crafts reaction. *Bulletin of Science and Practice*, (2), 37-41. doi:10.5281/zenodo.291821
2. Jorgensen, K. A. (2003). Asymmetric Friedel-Crafts Reactions: Catalytic Enantioselective Addition of Aromatic and Heteroaromatic C-H Bonds to Activated Alkenes, Carbonyl Compounds, and Imines. *Synthesis*, (7), 1117-1125.
3. Panda, G., Mishra, J. K., Shagufta, Dinadayalane, T. C., Narahari Sastry, G., & Negi, D. S. (2006). Hard-soft acid-base (HSAB) principle and difference in d-orbital configurations of metals explain the regioselectivity of nucleophilic attack to a carbinol in Friedel-Crafts reaction catalyzed by Lewis and protonic acids. *Indian Journal of Chemistry*, 45 (B), 276-287.

Работа поступила
в редакцию 22.07.2017 г.

Принята к публикации
26.07.2017 г.

Ссылка для цитирования:

Дмитриева А. А., Степачева А. А. Получение метоксиацетофенона ацилированием анизола // Бюллетень науки и практики. Электрон. журн. 2017. №8 (21). С. 37-42. Режим доступа: <http://www.bulletennauki.com/dmitrieva-stepacheva> (дата обращения 15.08.2017).

Cite as (APA):

Dmitrieva, A., & Stepacheva, A. (2017). Production of methoxyacetophenon by anizole acylation. *Bulletin of Science and Practice*, (8), 37-42