

ОТЗЫВ

на отчет по проекту **Симоновой М.В.** «Получение 2-метил-1,4-нафтохинона (витамина К₃) в присутствии растворов Мо-V-фосфорных гетерополикислот»

Представленная работа посвящена получению витамина К₃ (2-метил-1,4-нафтохинона) из доступных субстратов: 2-метилфенола (о-крезола) и 2-метиланилина (о-толуидина) в присутствии растворов Мо-V-фосфорных гетерополикислот в качестве катализаторов. Реакция протекает в две стадии: сначала происходит окисление указанных субстратов в 2-метил-1,4-бензохинон, который далее реагирует с 1,3-бутадиеном с образованием витамина К₃. Было показано, что процесс может быть осуществлен в одну технологическую стадию, а растворы ГПК можно использовать как в качестве кислотных катализаторов, так и катализаторов окисления.

К моменту подачи проекта была принципиально показана возможность получения витамина К₃ в растворах ГПК, причем выход конечного продукта не превышал 30%. В рамках проекта планировалось исследование влияния температуры, природы растворителей и рН раствора, концентрации ГПК и отношения ГПК/субстрат, а также парциального давления бутадиена на скорость и селективность реакций. Подавляющая часть задач по оптимизации процесса была решена. Так, было показано, что окисление о-крезола необходимо вести в двухфазной системе ГПК + трихлорэтилен с добавками уксусной кислоты (до 28%) в инертной атмосфере в течение 1-2 ч при температурах 35-60⁰С, что позволяет достичь 57%-ного выхода 2-метил-1,4-бензохинона. Для окисления о-толуидина оптимальными являются условия: температура 70-85⁰С, 0,35М раствор ГПК-х (х>3), отношение ГПК/субстрат > 0,67. Установлено также, что основной вклад в образование побочных продуктов вносит первая стадия процесса – окисление субстратов, а вариации рН в меньшей степени влияют на выход на стадии диенового синтеза, а в большей на стадии окисления субстрата.

В работе можно отметить несколько неточностей. Во-первых, это встречающиеся в тексте противоречия (возможно, описки). Например, на стр.6, последний абзац, написано «Понижение концентрации ГПК ведет к увеличению рН», а чуть ниже – «Снижение концентрации ГПК-х до 0,1 М ведет к снижению рН...». Во-вторых, реакция названа каталитической и одностадийной, хотя, строго говоря, эта одна технологическая стадия является стехиометрической, так как в ней участвует предварительно окисленная ГПК, которая по окончании реакции нуждается в регенерации кислородом. В этом случае каталитический цикл замыкается, но мы имеем уже две стадии. Добавление кислорода в ходе реакции, как следует из отчета (стр.5, первый абзац), не повышает выход продуктов окисления. В связи с этим, было бы интересно узнать о принципиальной возможности использования окислителей (например, перекисей) непосредственно в ходе получения витамина К₃, особенно учитывая желание авторов провести процесс в одну технологическую стадию.

Тем не менее, указанные замечания ни коим образом не влияют на высокий уровень проделанной исследовательской работы, которая, безусловно, должна быть оценена положительно.

Научный сотрудник
Института катализа СО РАН,
к.х.н.

Сукнёв А.П.