

УДК 547-31/-39 + 544.478  
DOI: 10.26456/vtchem2024.3.8

## Синтез 1,2-диметоксибензола в присутствии модифицированных цеолитных катализаторов

В.С. Носаева, А.А. Степачёва, В.Ю. Долуда

ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь

1,2-диметоксибензол (вератрол) – соединение, обладающее антиоксидантным, противовоспалительным и противоопухолевым действием, что делает его широко используемым в фармацевтической индустрии. Из всех методов синтеза вератрола метанольный способ является наиболее безопасным. Однако этот метод не до конца разработан. Одной из основных проблем метанольного способа является разработка эффективного катализатора, позволяющего получать высокий выход продукта. В данной работе приведены результаты исследования синтеза 1,2-диметоксибензола из гваякола в присутствии модифицированных цеолитных катализаторов с целью увеличения выхода продукта.

**Ключевые слова:** 1,2-диметоксибензол, вератрол, гваякол, метанол, цеолит.

1,2-диметоксибензол – это природное соединение, содержащееся в различных растениях, таких как киноа и коптис. Это соединение обладает разнообразной биологической активностью, включая антиоксидантное, противовоспалительное и противоопухолевое действие, что делает его широко используемым в производстве товаров для здоровья и медицины. В области товаров для здоровья 1,2-диметоксибензол широко используется в косметологии и борьбе со старением. В области медицины 1,2-диметоксибензол используется для лечения различных заболеваний, таких как гепатит и диабет [1].

В настоящее время основными методами получения 1,2-диметоксибензола являются гидрохиноновый метод, гваякольный метод и метод орто-галогенированного бензилового эфира. Гваякол является монометилированным продуктом гидрохинона, а 1,2-диметоксибензол – диметилированным продуктом. Реакция метилирования гидрохинона представляет собой серию реакций, которые требуют особых условий и катализаторов. Таким образом, по сравнению с гваякольным методом, гидрохиноновый метод имеет более короткий процесс реакции, более мягкие условия и является более экономически целесообразным [2]. Метод получения ортогалогенированного бензилового эфира сопряжен с такими проблемами, как высокая стоимость, низкий выход, жесткие

условия реакции и использование токсичных реагентов, что противоречит современной пропаганде зеленой химии и атомной экономии. Таким образом, гидрохиноновый метод является относительно приемлемым методом синтеза 1,2-диметоксибензола и наиболее широко используемым в настоящее время [3].

Гидрохиноновый метод можно далее разделить на йодометановый метод, диметилсульфатный метод, метанольный метод и хлорметановый метод в зависимости от различных реагентов для метилирования. Среди них йодометановый и диметилсульфатный являются относительно классическими методами синтеза с выходом около 95%. Однако токсичность и высокая цена йодометанового и диметилсульфатного сырья приводят к высоким производственным затратам и существенной нагрузке на очистку сточных вод. Хлорметановый метод с выходом от 90,2% до 95,7% обладает такими преимуществами, как низкая стоимость, мягкие условия и простое оборудование. Этот метод использует воду и толуол в качестве растворителей, а также катализатором фазового перехода для ускорения реакции. Однако использование катализатора фазового перехода и толуола увеличивает производственные затраты, а отделение и извлечение толуола из продукта делают процесс последующей обработки трудоемким. Кроме того, использование толуола вредно для организма человека, так как пары толуола, смешиваясь с воздухом, могут образовывать взрывоопасные вещества, представляющие угрозу безопасности [4].

Метанольный метод является относительно «чистым» с выходом от 85% до 90%. Однако данный метод еще не является до конца разработанным, так как требует применения композитного катализатора, а также строгих условий проведения реакции и высоких требований к оборудованию [5]. Ранее нами был изучен способ синтеза 1,2-диметоксибензола из гваякола и метанола в присутствии цеолитного катализатора типа H-ZSM-5 [6]. Однако при оптимальных условиях выход продукта не превышал 50% при конверсии сырья около 65%. В данной работе приведены результаты исследования синтеза 1,2-диметоксибензола из гваякола в присутствии модифицированных цеолитных катализаторов с целью увеличения выхода продукта.

Процесс модификации цеолита проводился путем его смешивания с растворами NaOH и CH<sub>3</sub>COOH различной концентрации C(NaOH) = 0,01н; 0,05н; 0,1н C(CH<sub>3</sub>COOH) = 0,01н; 0,05н; 0,1н с последующим прокаливанием при 500 °С в течение 5 ч. Полученные катализаторы исследовали методами низкотемпературной адсорбции азота, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и хемосорбции аммиака. Анализ изотерм адсорбции-десорбции показывает (см. Рис. 1), что после обработки цеолита растворами кислот и щелочей практически не меняется форма изотермы, что указывает на сохранение пористой структуры цеолита. Основные изменения происходят в микропорах, как

это видно на дифференциальной кривой распределения пор по размерам (Рис. 2). Изотермы адсорбции-десорбции можно отнести к IV типу с неярко выраженной петлей гистерезиса. Такой вид изотерм характеризует пористые материалы с узким распределением пор по размерам.

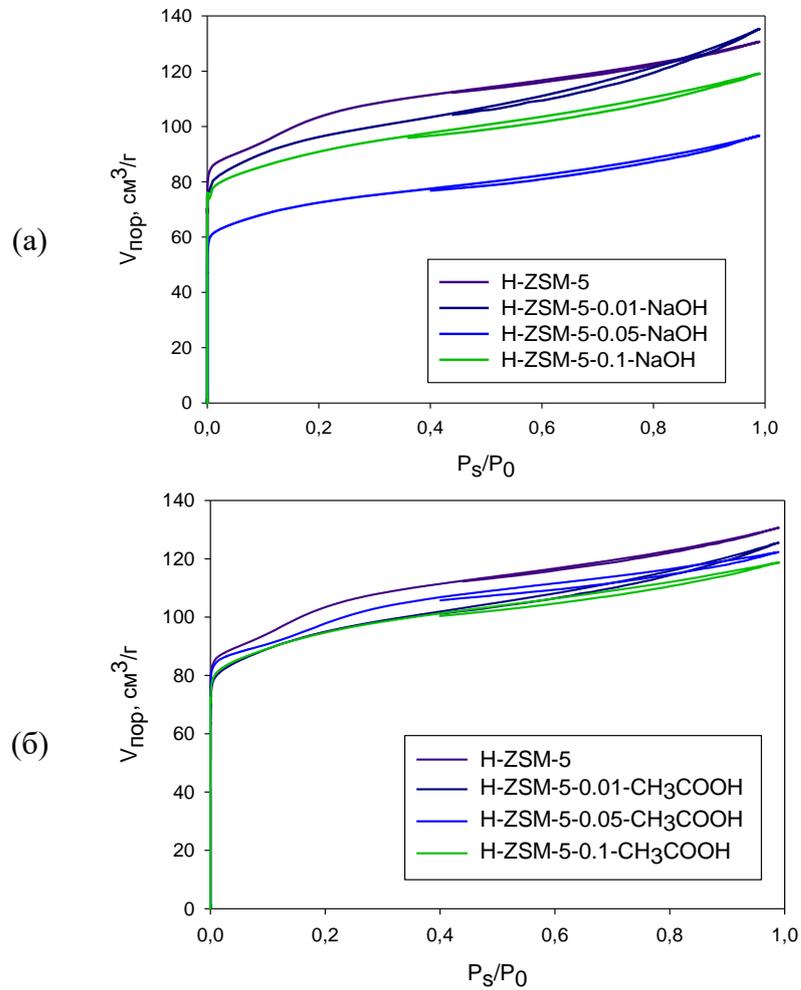


Рис. 1. Изотермы адсорбции-десорбции азота для цеолита, обработанного (а) щелочью, (б) кислотой

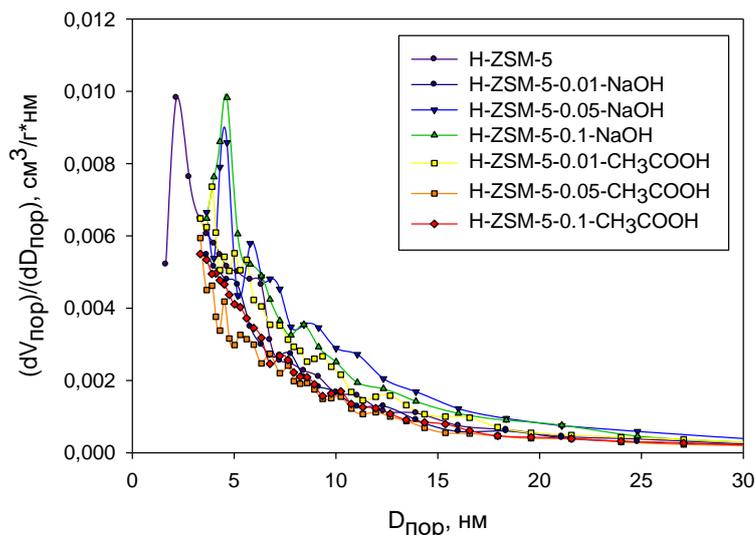


Рис. 2. Кривые распределения пор по размерам для модифицированного цеолита

Обработка цеолита растворами кислот и щелочей приводит к незначительному росту удельной площади поверхности (см. Табл. 1). При этом при обработке растворами щелочей значительно снижается соотношение Si/Al (за счет вымывания кремния), а при обработке растворами кислот, соотношение, наоборот, увеличивается (за счет вымывания алюминия). Нужно отметить, что обработка цеолита практически не влияет на его кислотность.

Таблица 1

Характеристики модифицированных цеолитов

Образец	Si/Al	Кислотность, ммоль/г	$S_{t\text{-plot}}$ , м <sup>2</sup> /г
H-ZSM-5	57	0,41	324
H-ZSM-5-0,01-NaOH	42	0,40	372
H-ZSM-5-0,05-NaOH	36	0,39	411
H-ZSM-5-0,1- NaOH	24	0,38	402
H-ZSM-5-0,01-CH <sub>3</sub> COOH	64	0,40	334
H-ZSM-5-0,05-CH <sub>3</sub> COOH	75	0,43	347
H-ZSM-5-0,1-CH <sub>3</sub> COOH	89	0,45	350

Для того, чтобы проанализировать каталитическую активность полученных систем в синтезе 1,2-диметоксибензола проводили процесс метилирования гваякола при следующих условиях: температура – 170 °С, соотношение метанол-гваякол – 92:1 моль/моль, соотношение гваякол-цеолит – 5:1 (по массе), время проведения процесса – 1,5 часа.

Результаты экспериментов по синтезу 1,2-диметоксибензола представлены в таблице 2.

Таблица 2

Активность модифицированных цеолитов в синтезе вератрола

Цеолит	Конверсия гваякола, %	Селективность к вератролу, %	Выход вератрола, %
H-ZSM-5	63	78	49
H-ZSM-5-0.01-NaOH	70	84	59
H-ZSM-5-0.05-NaOH	79	95	75
H-ZSM-5-0.1- NaOH	74	91	67
H-ZSM-5-0.01-CH <sub>3</sub> COOH	67	72	48
H-ZSM-5-0.05-CH <sub>3</sub> COOH	69	71	49
H-ZSM-5-0.1-CH <sub>3</sub> COOH	70	71	50

Таким образом, на основе данных проведенных экспериментов можно сделать вывод, что цеолит, обработанный 0,05н раствором щелочи, показывает более высокую конверсию гваякола по сравнению с исходным образцом и цеолитами, обработанными раствором уксусной кислоты. При этом обработка цеолита щелочами позволяет увеличить выход вератрола на 25%, что предположительно связано с образованием высокой концентрации кислотных центров Льюиса на поверхности цеолита после снижения соотношения Si/Al.

#### Список литературы

1. What are the production materials and auxiliary supplies needed for 1,2-Dimethoxybenzene. Адрес доступа: <https://www.guidechem.com/question/what-are-the-production-materials-132767.html>.
2. Солодухина Л.А., Абросимова Л.А. Способ получения папаверина гидрохлорида // Патент РФ №2647583 С2. Дата публикации 16.03.2018.
3. Nabar V.B., Kudav N.A., Reactions with polyphosphoric acid- part I. Acylation of anisole, resorcinol dimethyl ether and veratrol with ammonium and sodium acetates and sodium and ammonium benzoate // Indian J. Chem., Sect. B: Org. Chem. Incl. Med. Chem. – 1976. – № 14. – С. 807-814.
4. What is the synthesis method of 1,2-Dimethoxybenzene? Адрес доступа: <https://www.guidechem.com/question/what-is-the-synthesis-method-of-130282.html>.

5. Wang H.Y. Catalytic methylation of guaiacol over H-ZSM-5 zeolite / H.Y. Wang, X.Y. Li, X.P. Zhang // *Journal of the Chinese Chemical Society.* – 2012. – №59. – P. 1434-1440.
6. Носаева В.С., Степачёва А.А. Подбор оптимальных условий проведения каталитического синтеза вератрола // *Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия.* – 2023. – № 4. – Т. 54. – С. 101-106.

*Об авторах:*

НОСАЕВА Валентина Сергеевна – магистрант 2 курса направления 18.03.01 Химическая технология, кафедра Биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, г. Тверь, наб. Афанасия Никитина, 22). e-mail: sanenosaeva@gmail.com

СТЕПАЧЁВА Антонина Анатольевна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры Биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, г. Тверь, наб. Афанасия Никитина, 22). e-mail: a.a.stepacheva@mail.ru

ДОЛУДА Валентин Юрьевич – доктор химических наук, профессор кафедры Биотехнологии, химии и стандартизации, заведующий кафедрой Химии и технологии полимеров, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, г. Тверь, наб. Афанасия Никитина, 22). e-mail: doludav@yandex.ru

## **Synthesis of 1,2-dimethoxybenzene in the presence of modified zeolite-based catalysts**

**V.S. Nosaeva, A.A. Stepacheva, V.Yu. Doluda**

*Tver State Technical University, Tver*

1,2-dimethoxybenzene (veratrol) – a compound with antioxidant, anti-inflammatory and antitumor effects, which makes it widely used in the pharmaceutical industry. Among the methods for the synthesis of veratrol, the methanol method is considered to be the safest. However, this method has not been fully developed. One of the main problems of the methanol method is the development of an effective catalyst allowing a high yield of the product to be obtained. This paper presents the results of a study of the synthesis of 1,2-dimethoxybenzene from guaiacol in the presence of modified zeolite catalysts in order to increase the yield of the target product.

**Keywords:** *1,2-dimethoxybenzene, veratrol, guayacol, methanol, zeolite.*

Дата поступления в редакцию: 13.09.2024.

Дата принятия в печать: 18.09.2024.