

УДК 547.223

**ВЛАСТИВОСТІ ГАЛОГЕНАНТРАХІНОНІВ В СИНТЕЗІ БІАРИЛІВ
ДЛЯ ПОЛІЦИКЛІЧНИХ БАРВНИКІВ ТА ПІГМЕНТІВ****Шапкін В.П., Парамонова Л.М., Мороз О.В., Бушуєв А.С.****THE PROPERTIES HALOGENANTHRAQUINONES IN THE SYNTHESIS BIARILS
FOR POLYCYCLIC DYES AND PIGMENTS****Shapkin V., Paramonova L., Moroz A., Bushuev A.**

Досліджено вплив розчинника та концентрації реагентів на перебіг і результати синтезу біарилів з галогенантрахінонів на прикладі реакції 1-хлор-4-бензоїламіноантрахінону з міддю. Застосування концентрованих реакційних сумішей і донорних апротонних біполярних розчинників при співвідношенні мідь-арилгалогенід, яке незначно перевищує еквімолярне, призводить до скорочення тривалості індукції і збільшення виходу біарилів, що пояснюється взаємодією компонентів комплексу метал-арилгалогенід-розчинник. Розроблену удосконалену технологією синтезу 4-хлор-1-бензоїламіноантрахінону апробовано в дослідницькому цеху ВАТ "Рубежанський "Краситель" з антрахінону коксохімічної смоли з випуском пігменту червоного антрахінонового для лакофарбової промисловості.

Ключові слова: біарильний синтез, арилгалогенантрахінони, 1-хлор-4-бензоїламіноантрахінон, 4,4'-добензоїламіно-1,1'-біантрахіноніл, антрахінонові барвники, технологія

Вступ. Раніше було встановлено [1], що при взаємодії 1-галогенантрахінонів з порошком міді в киплячому диметилформаміді (ДМФА) протікає паралельно утворення відповідних біантрахінонілів, їх дегалоген- і алкілпохідних субстратів [2-4], а кінетичні криві утворення основних продуктів мають характерну S-подібність з явно вираженим індукційним періодом. Також було виявлено, що в киплячому розчині ДМФА на арилгалогенантрахінони, каталітичну дію оказує не тільки мідь, але і такі 3d-метали, як залізо, кобальт і нікель, причому біарили утворюються з дещо меншим виходом, ніж при використанні міді [5].

Постановка проблеми. Високоцінні поліциклічні антрахінонові барвники на сьогоднішній день мають досить широке використання, в зв'язку з чим є цікавим та перспективним дослідження впливу розчинників та концентрації вихідних сполук на перебіг реакції при їх отриманні. В якості характерного прикладу досліджено взаємодію 1-хлор-4-

бензоїламіноантрахінону (I_a) з міддю в середовищі органічних розчинників. Вибір арилгалогеніду (I_a) обумовлений тим, що ациламіногрупа майже не впливає на рухливість галогену. Важливо і те, що на основі цього субстрату здійснено синтез промислово важливих 2,2'-добензоїламіно-1,1'-біантрахінонілу, 4,4'-добензоїламіно-1,1'-біантрахінонілу (II_a) і на їх основі – високоцінних поліциклічних антрахінонових барвників: жовтого Ч (С.І. Пігмент жовтий 24 – флавантрон), помаранчевого (С. І. Пігмент помаранчевий 48 – пірантрон) і червоного (С. І. Пігмент червоний 177) [6]

Мета статті. Метою проведених досліджень було з'ясування впливу розчинників а також концентрації реагентів на перебіг і результати біарильного синтезу в ряду антрахінону.

Основні матеріали досліджень

Експериментальна частина. а). Синтез 4,4'-добензоїл-1,1'-біантрахінонілу (II_a). Суміш 47 ммоль порошку міді і 100 мл ДМФА нагрівали до 155±5°C, додавали 27,6 ммоль 1-хлор-4-бензоїламіноантрахінону (I_a), кип'ятили при перемішуванні 2 год. Початок реакції фіксували візуально по утворенню осаду лимонного кольору 4,4'-добензоїламіно-1,1'-біантрахінонілу (II_a). Кінець реакції відзначали за відсутності вихідної сполуки (I_a) методом ТШХ. Осад, що випав, відфільтровували від гарячого розчину, промивали киплячим ДМФА (5x40 мл) і 50 мл води, потім для виділення непрореагованого порошку міді осад змішували з 100 мл води, яка містить 1,1 ммоль КСlO₃ і 2 мл концентрованої сульфатної кислоти (H₂SO₄), суспензію витримували 30 хв. при 95±5°C. Осад з виходом (60%) відфільтровували, промивали гарячою водою і висушували. При гідролізі отриманої сполуки (II_a) в кількості 5,41 г у концентрованій сульфатній кислоті при 95±5°C з кількісним виходом утворюється 4,4'-діаміно-1,1'-біантрахіноніл з T_{пл.} 356-358°C [1]. В аналогічних умовах реакцію проводили з варіюванням вихідної

концентрації сполуки (I_a) (табл. 1), а також в середовищі інших органічних розчинників (табл. 2).

б). Суміш 95 ммоль порошку міді і 70 мл ДМФА нагрівали до $155 \pm 5^\circ\text{C}$, додавали 14 ммоль 1-хлор-4-бензоїламіноантрахінону (I_a) і кип'ятили при перемішуванні 1 год. Початок реакції фіксували візуально по утворенню осаду сполуки (II_a) і методом ТШХ. В цей момент до реакційної суміші додавали 42 ммоль вихідної сполуки (I_a) і витримували при температурі кипіння 30 хв. Кінець реакції відзначали за відсутності вихідної сполуки (I_a) методом ТШХ. Осад сполуки, що випав (II_a), відфільтровували від гарячого розчину, промивали киплячим ДМФА (3x50 мл) і 100 мл води. Порошок міді видаляли з осаду, як зазначено вище (див. методику а). Вихід сполуки (II_a) склав 13,6 г (76 %).

Обробку проб для кінетичних вимірювань проводили наступним чином. Щоб уникнути гідролізу мідьорганічних або інших мідьмісних сполук, реакцію в пробах припиняли розбавленням попередньо зваженої порцією ДМФА (50 мл), суміш також зважували і по різниці ваги визначали масу проби. Суспензію перемішували, осад відфільтровували, промивали 5 мл води, висушували і зважували. У розчині визначали концентрацію хлорид-іонів методом потенціометричного титрування, вміст сполук (I_a) і (III_a) за спектрами поглинання і флуоресценції, а концентрацію іонів міді вимірювали методом атомно-абсорбційної спектроскопії. При розрахунку концентрацій аналізованих компонентів реакційної суміші враховували маси осаду і проби.

в). Синтез 1,1'-біантрахіонілів ($II_{б-е}$). Суміш 10,3 ммоль порошку міді і 100 мл ДМФА нагрівали до $155 \pm 5^\circ\text{C}$ і додавали 60 ммоль 4-заміщеного 1-хлорантрахінону ($I_{б-д}$) [сполуку (I_e) додавали у кількості 30 ммоль]. Контроль перебігу реакції і обробку продуктів реакції проводили за методикою (а). Умови реакції, виходи і характеристики отриманих біантрахіонілів ($II_{б-е}$) представлені в табл. 3 (поряд з посиланнями на відомі методи їх отримання, крім сполук, отриманих вперше).

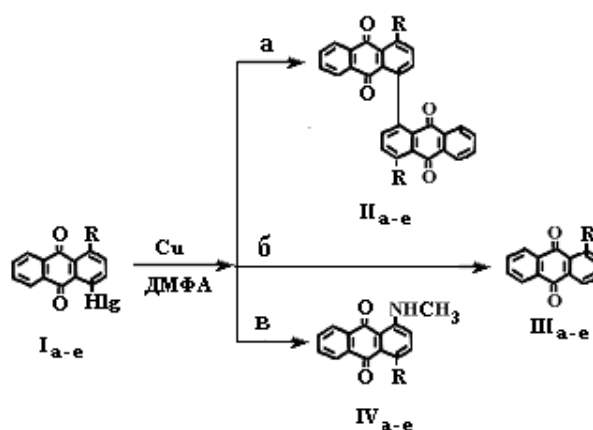
В експериментах до суспензії порошку міді в органічному розчиннику, нагрітої до температури кипіння, додавали порошок арилгалогеніду (I_a) і отриману реакційну суміш перемішували з постійною швидкістю при постійній температурі протягом декількох год. Варіювалися початкова концентрація сполуки (I_a), співвідношення мідь-арилгалогенід і розчинник. Кінетику досліджували методом послідовного відбору проб, в яких визначали концентрацію хлорид-іонів, іонів міді і сполук (I_a) і (III_a) з відносною похибкою 1-5%.

Електронні спектри поглинання ДМФА-розчинів 1-хлор-4-бензоїламіноантрахінону (I_a) і 1-бензоїламіноантрахінону (III_a) записували на спектрофотометрах СФ-4 і СФ-14. Для вимірювання спектрів флуоресценції використовували спектрофлуориметр на базі чутливого в області 515 нм спектрометра ДФС-12. Атомно-абсорбційні

спектри міді вимірювали на атомно-абсорбційному спектрофотометрі «Сатурн» за стандартною методикою. Контроль за ходом реакції і індивідуальністю речовин проводили методом ТШХ (пластинки Silufol UV-254, елюент – хлорбензен-етилацетат 10:1).

У першій серії експериментів початкову концентрацію арилгалогеніду (I_a) в ДМФА $[I_a]_0$ змінювали в межах від 0,01 до 0,3 моль/дм³. Співвідношення мідь-арилгалогенід залишалось постійним $[Cu]_0/[I_a] = 1.7$.

Результати досліджень. Встановлено, що протікають дві конкуруючі реакції, основними продуктами яких є біарил (II_a) і 1-бензоїламіноантрахінон (III_a). В продуктах реакції виявлена також незначна домішка 1-диметиламіно-4-бензоїламіноантрахінону (IV_a), що утворюється з виходом до 5% при взаємодії арилгалогеніду (I_a) з ДМФА. Надалі при кінетичних вимірах цю домішку не враховували. Аналогічно протікає біарильний синтез на основі інших 1-галогенантрахіонів ($I_{б-е}$)



I-IV: R = NHCOC_2H_5 (а); H – (б); CH_3 – (в); NHCHO – (г); NHCOCH_3 (д); NHCH_3 (е); $\text{Hgl} = \text{Cl}$ (а-д)

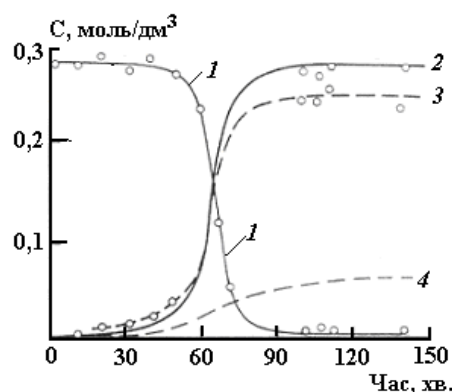


Рис. 1. Залежність концентрації вихідного 1-галогенантрахінону (I_a) і продуктів реакції від тривалості синтезу біарилу (II_a): 1 – 1-хлор-4-бензоїламіноантрахінону (I_a), 2 – іони хлору (Cl^-); 3 – іони міді (Cu^{2+}); 4 – біарил (II_a)

Типова картина перебігу реакції представлена на рис. 1. Результати реакції характеризувалися

виходами основних продуктів $\eta(\text{II}_a)$ і $\eta(\text{III}_a)$, їх співвідношенням $\eta(\text{II}_a)/\eta(\text{III}_a)$ і найбільшим ступенем перетворення арилгалогеніду (I_a), а її розвиток – тривалістю індукції (ϵ), за який ступінь перетворення арилгалогеніду (I_a) досягає 5%, а також характерним терміном реакції (τ), за який досягалася найбільша швидкість перетворення реагенту (I_a), що близько до терміну напівперетворення арилгалогеніду (I_a). Основні результати цієї серії експериментів представлені в табл. 1 (середні величини за результатами трьох дослідів).

З отриманих даних випливає, що при підвищенні вихідної концентрації арилгалогеніду (I_a) переважно утворюється біарил (II_a), а при її зниженні відбувається сприяння протіканню дегалогенування (шлях б), збільшення індукційного періоду і характерного продовження τ . Дійсно, в окремому досвіді в таких же умовах, але при вихідній концентрації арилгалогеніду (I_a) 0,01 моль/дм³ його перетворення протікає повільно, через 20 год досягнута ступінь перетворення 43%, причому утворюється тільки продукт дегалогенування (III_a), а отримання біарилу (II_a) не зафіксовано.

Таблиця 1

Вплив початкової концентрації 1-хлор-4-бензоїламіноантрахінону (I_a) на процес синтезу біарилу (II_a) в ДМФА, (155±5)°С, $[\text{Cu}_0/\text{I}_a] = 1.7$

Вихідна концентрація сполук (I_a), $[\text{I}_a]$, моль/дм ³	Вихід сполук (II_a), $\eta(\text{II}_a)$, %	Відношення $\eta(\text{II}_a)/\eta(\text{III}_a)$	Тривалість індукції, τ_0 (хв)	Характерний термін, τ (хв)	Час витримки, $\tau_{\text{виг.}}$ (хв)
0,30	65	2,3	40	45	120
0,28	60	1,7	50	58	120
0,10	35	0,6	110	120	240
0,03	13	0,6	-	-	300

Таким чином, змінюючи вихідну концентрацію арилгалогеніду (I_a), можна спрямовувати процес переважно як по шляху а, так і по шляху б (див. схему реакції). У всіх наведених випадках взаємодія арилгалогеніду (I_a) з міддю в середовищі ДМФА являє собою гетерофазну реакцію, на початку якої твердою фазою є порошок міді, а при закінченні – прореагований порошок міді і мало розчинний в ДМФА біарил (II_a). З отриманих результатів (табл. 1) також випливає, що внаслідок гетерофазності процесу значне підвищення вихідної концентрації $[\text{I}_a]$ не ефективне, тобто існує верхня межа величини концентрації $[\text{I}_a]$, яка визначається не тільки розчинністю арилгалогеніду (I_a) в ДМФА, але і його в'язкістю в розчині і в реакційній суміші в цілому в реальних умовах. Більш ефективним виявився прийом порційного введення арилгалогеніду (I_a) в реакційну суміш. Спочатку вводили приблизно чверть необхідної кількості арилгалогеніду (I_a), забезпечуючи високу, але не граничну концентрацію його в період індукції. Після завершення індукційного періоду, в момент

бурхливого розвитку реакції, швидко придавали решту арилгалогеніду (I_a). При цьому не вдавалося виявити якого-небудь уповільнення реакції внаслідок продовження тривалості індукції навіть з введенням нової порції арилгалогеніду (I_a). Навпаки, у всіх випадках спостерігалася різке зростання швидкості реакції, і вже через хвилину після придавання останньої порції арилгалогеніду $[\text{I}_a]_0$ його максимальна концентрація $[\text{I}_a]_m$ становила менше половини сумарної розрахункової концентрації $[\text{I}_a]_c$. Так, при $[\text{I}_a] = 0,197$ моль/дм³ і $[\text{I}_a] = 0,788$ моль/дм³ зафіксована концентрація $[\text{I}_a]_m = 0,337$ моль/дм³ з виходом біарилу (II_a) $\eta(\text{II}_a) = 76\%$, $\eta(\text{II}_a)/\eta(\text{III}_a) = 3,8$. Кінетика перетворення арилгалогеніду (I_a) при порційному введенні його в реакційну суміш приведена на рис. 2.

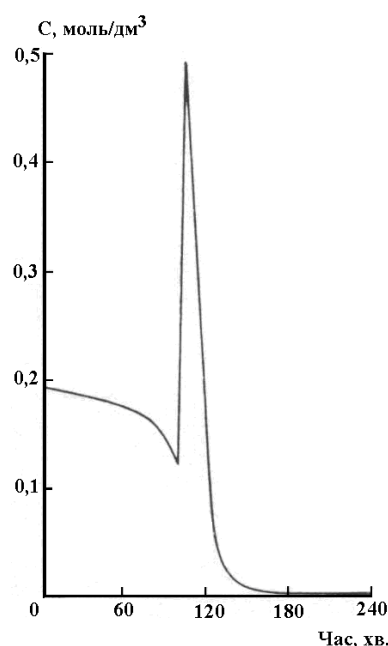


Рис. 2. Залежність зміни концентрації вихідного 1-галогенантрахінону (I_a) від часу при порційному введенні сполуки (I_a) в ході синтезу біарилу (II_a)

Для успішного проведення синтезу біарилів з арилгалогенідів зазвичай на ВАТ "Рубежанский "Краситель" використовували 5-кратний надлишок міді проти еквімолярної кількості. Однак, така практика не обгрунтована, виходячи з уявлень про можливий механізм реакції. Тому в другій серії експериментів проведені дослідження по впливу співвідношення мідь-арилгалогенід на результати біарильного синтезу. Умови були такі ж, як і в першій серії дослідів. Вихідна концентрація арилгалогеніду (I_a) становила 0,276 моль/дм³, а вихідне молярне співвідношення мідь-арилгалогенід $[\text{Cu}]_0/[\text{I}_a]_0$ змінювалося, приймаючи такі величини: 4,00, 2,50, 1,71, 1,15, 0,50, 0,25. При цьому вихід біарилу (II_a) змінювався в (%) в такій послідовності: 58, 61, 59, 60, 43, 18. Відношення концентрації галогенід-іонів до концентрації іонів міді $[\text{Cl}^-]/[\text{Cu}^{2+}]$ у період прискорення реакції дещо більше одиниці.

У період спаду реакції це відношення майже не змінюється, якщо є надлишок порошку міді, тобто, якщо $[Cu]_o/[I_a]_o > 1$, то $[Cl^-]_\infty/[Cu^+]_\infty \geq 1$. Однак при недоліку порошку міді в період спаду реакції ставлення $[Cl^-]/[Cu^+]$ збільшується: при $[Cu]_o/[I_a]_o = 0.5$ $[Cl^-]_\infty/[Cu^+]_\infty \approx 1,3$, а при $[Cu]_o/[I_a]_o = 0,25$ $[Cl^-]_\infty/[Cu^+]_\infty \approx 1,7$. Ці результати прямо вказують на те, що мідь в біарильному синтезі грає роль реагента-відновника. До кінця реакції мідь, що окислюється, знаходиться в розчині переважно у вигляді іонів Cu^+ з невеликою домішкою Cu^{2+} , якщо порошок міді узятो з надлишком або з невеликим недоліком. Якщо недолік порошку міді значний, то до кінця реакції мідь повністю переходить в розчин переважно у вигляді Cu^{2+} . Наявність іонів Cu^{2+} в реакційній суміші при біарильному синтезі підтверджено методом ЕПР. З отриманих результатів також випливає, що багаторазовий надлишок порошку міді не є необхідним і не визначає результати реакції.

Зазвичай біарильний синтез ведуть при високих температурах (вище 200°C) і тому застосовують висококиплячі органічні розчинники, такі як нітробензен, 1,2,4-трихлорбензен, дифеніл та ін. [7]. Тому в третій серії експериментів досліджено вплив розчинника на перебіг і результати синтезу біарилів при більш низьких температурах. Досліди проводилися у зіставних умовах: при температурі реакційної суміші не вище 160°C. Встановлено, що в неполярних і малополярних розчинниках (нафталін, 1,2,4-трихлорбензен), а також у протонодонорних розчинниках (етиленгліколь, діетиленгліколь, циклогексанол) реакція не протікає і арилгалогенід (I_a) не змінюється. Результати, отримані при використанні апротонних біполярних розчинників, представлені в табл. 2. Для порівняння в табл. 2 приведені також відомі розчинники, які характеризуються донорними і акцепторними числами [8] і дипольними моментами D (в Дебаях) за даними в науковій [9] і патентній літературі (див. табл.3)

Отримані результати показують, що вихід біарилу (II_a) залежить швидше не від полярності розчинника, а від його донорно-акцепторних властивостей. У полярних, але слабо-донорних розчинниках (нітробензен) в умовах експерименту реакція не протікає. Навпаки, в електронодонорних

апротонних розчинниках біарил (II_a) утворюється з високим виходом при ступені перетворення сполуки (I_a) $\epsilon = 100\%$. У ряді випадків (1-метил-2-піролідон, диметилсульфоксид – ДМСО) для досягнення високого виходу потрібна інертна атмосфера, роль якої може бути виявлена при проведенні спеціальних додаткових досліджень.

Таблиця 2

Вплив апротонних біполярних розчинників на процес синтезу біарилу (II_a)

Розчинник	Донорне число (DN)	Акцепторне число (AN)	Дипольний момент (μ), Д	Температура реакції, °C	Вихід біарилу, (II_a), %
Нітробензен	4,4	14,8	4,0	160	0 ^a
ДМФА	26,6	16,0	3,8	155	66
1-метил-2-піролідон	27,3	13,3	4,1	160	53 ^b
ДМАА	27,8	-	3,8	160	39
ДМСО	29,8	19,3	3,9	160	61 ^b
Піридин	33,1	14,2	2,2	115	35

Примітка: ^aступінь перетворення сполуки (I_a) $\epsilon_{\infty} = 0$; ^bреакцію проводили в струмі азоту.

Отже, вибір розчинника, котрий є оптимальним для конкретного арилгалогеніду з поєднанням протонно- і електронодонорними властивостями, тобто апротонного розчинника з великим дипольним моментом і високою донорністю, дозволяє проводити синтез біарилів у більш м'яких умовах. Це поєднання властивостей визначається, мабуть, взаємодією компонентів комплексу «метал-арилгалогенід-розчинник», що утворюється в початковий період реакції. Виходи і деякі характеристики отриманих біарилів (I_{6-c}) наведено в табл. 3.

Таким чином, у трьох серіях експериментів досліджено вплив розчинників, а також концентрації арилгалогеніду і міді на перебіг і результати синтезу біарилів і запланований підхід до вибору оптимальних умов для проведення цієї реакції. Виявлені закономірності проявляються при використанні в біарильному синтезі не тільки модельного арилгалогеніду (I_a), але і інших 4-заміщених 1-галогенантрахінонів. З урахуванням цих закономірностей було синтезовано ряд біарилів (II_{6-c}) з арилгалогенідів (I_{6-c}).

Таблиця 3

Константи, виходи та дані елементного аналізу біарилів (II_{6-c}), отримані з 4-заміщених 1-галогенантрахінонів (I_{6-c}); 155±5°C, ДМФА

Номер сполуки	Концентрація $[I]_o$, моль/дм ³	Вихід біарилу, %	Тпл., оС	Знайдено, %			Формула	Розраховано, %		
				С	Н	N		С	Н	N
II_b	0,6	50	428	81,18	3,11	-	$C_{28}H_{14}O_4$	81,15	3,40	-
II_v	0,6	32 ^a	384	81,43	4,00	-	$C_{30}H_{18}O_4$	81,44	4,10	-
II_r	0,6	64	418	71,60	3,00	6,08	$C_{30}H_{16}N_2O_4$	72,00	3,22	5,60
II_d	0,6	57	385	75,88	3,92	5,89	$C_{30}H_{20}N_2O_4$	76,26	4,27	5,93
II_e	0,3	48	433	72,31	3,95	5,12	$C_{32}H_{20}N_2O_6$	72,72	3,81	5,30

Примітка: ступінь перетворення сполуки (I_b) $\epsilon = 85\%$, а сполук (I_6) і (I_{6-c}) – 100%.

За результатами дослідження розроблено удосконалену технологією синтезу 4-хлор-1-бензоїламіноантрахінону з антрахінону коксохімічної смоли з підвищеним виходом продукту на 7,4%, зниженим на 3,49 т/т матеріальним індексом, збільшеною на 25,1 кг/(м³·год) продуктивністю процесу з заміною токсичного нітробензену на менш токсичний хлорбензен. За розробленою удосконаленою технологією синтезу пігменту червоного антрахінонового підвищений на 4% вихід і знижений матеріальний індекс на 7 т/т, збільшена продуктивність на 12 кг/(м³·рік) та зменшена стадійність процесу з 12 до 7.

Удосконалена технологія освоєна на дослідно-промисловій установці ВАТ "Рубежанский "Краситель" (м. Рубіжне), де з 4-хлор-1-аміноантрахінону синтезували 4,4'-добензоїламіно-1,1'-діантрахіноніл (барвник кубовий яскраво-жовтого кольору для текстильної промисловості і фарбування багатьох полімерів), з якого при подальшому дебензоїлюванні в середовищі концентрованої сульфатної кислоти отримували 4,4'-діаміно-1,1'-діантрахіноніл (пігмент червоний антрахіноновий, С.І. 177) [1], котрий володіє високою стійкістю до дії хімічних реагентів і органічних розчинників, термо- і погодостійкістю а також користується попитом у лакофарбовій промисловості у виробництві високоякісних фарб і емалей для літако- і машинобудування.

Висновок. Досліджено вплив розчинника та концентрації реагентів на перебіг і результати синтезу біарилів з галогенантрахінонів на прикладі реакції 1-хлор-4-бензоїламіноантрахінону з міддю. Застосування концентрованих реакційних сумішей і донорних апротонних біполярних розчинників при співвідношенні мідь-арилгалогенід, котре незначно перевищує еквімолярне, призводить до скорочення тривалості індукції і збільшення виходу біарилів, що у свою чергу пояснюється взаємодією компонентів комплексу метал-арилгалогенід-розчинник.

За результатами проведених досліджень проведені випробовування удосконаленої технології синтезу 4-хлор-1-бензоїламіноантрахінону у дослідницькому цеху ВАТ "Рубежанский "Краситель" (м. Рубіжне) з антрахінону коксохімічної смоли з випуском пігменту червоного антрахінонового для лакофарбової промисловості.

Л і т е р а т у р а

1. Шапкін В.П., Парамонова Л.М., Мороз О.В. Синтез барвника червоного антрахінонового з 4-хлор-1-бензоїламіноантрахінону – похідного антрахінону з коксовугільної смоли / Хімічна промисловість України. – 2016. – №5-6. – С.30-37.
2. Шапкін В.П., Мороз А.В. Синтез 5,13-діазопирантрона из 1-хлор-2-аминоантрахинона / В.П. Шапкин, А.В. Мороз / Хімічна промисловість України. – 2013. – № 6. – С. 14-20.
3. Шапкін В.П., Мороз О.В. 16,17-Диметоксивоантрон. Синтез каталітичним метилуванням 16,17-дигідроксивоантронну / Хімічна промисловість України. – 2014. – № 2. – С. 23-29.
4. Шапкин В.П., Мороз А.В. Металлокомплексный и межфазный катализ процессов синтеза ряда N-, O- и S-содержащих ароматических продуктов / Хімічна промисловість України. – 2014. – № 3. – С. 38-42.
5. Парамонова Л.Н. В сб.: Тезисы докладов конференции «Ароматическое нуклеофильное замещение». – Новосибирск. – 1982. – С. 59.
6. COLORINDEX 80. Band 2. Farbstoffe für Leder und Rauchwaren, Farbstoffe für andere Industriezweige sowie organische Pigmente / «ИНТЕРХИМ». – Галле, 1980. – 647 с.
7. Гошаев М., Отрошенко О.С., Садьков А.С. Реакция Ульмана / Усп. хим. – 1972, т. 41. – С. 2198-2223.
8. Бургер К. Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в неводных средах. – М.: Мир. – 1984. – 256 с.
9. Рейхардт Х. Растворители в органической химии. – Л.: Химия. – 1973. – 150 с.

References

1. Shapkin V. P., Paramonova L. M., Moroz A. V. the Synthesis of the red dye antrahinonove 4-chloro-1-benzocaineenthol – derived anthraquinone with koksovalnoj resin / Chemical industry of Ukraine.
2. Shapkin V. P., Moroz A. V. the Synthesis of 5,13-diazapentane of 1-chloro-2-aminoanthraquinone / U. P. Shapkin, A. V. Moroz / Chemical industry of Ukraine. – 2013. – No. 6. – P. 14-20.
3. Shapkin V. P., Moroz A. V. 16,17-Dimethoxysilane. Synthesis of catalytic methylomonas 16,17-digtransferring / Chemical industry of Ukraine. – 2014. – No. 2. – S. 23-29.
4. Shapkin V. P., Moroz A. V. metal complex and phase transfer catalysis synthesis of a series of N-, O - and S-containing aromatic products / HMN promislovosti Ukraine. – 2014. – No. 3. – P. 38-42.
5. Paramonova L. N. In proceedings of: abstracts of the conference "Aromatic nucleophilic substitution". – Novosibirsk. – 1982. – S. 59.
6. COLORINDEX 80. Band 2. Farbstoffe für Leder und Rauchwaren, Farbstoffe für andere Industriezweige sowie organische Pigmente / «INTERCHIM». – Galle, 1980. – 647 s.
7. Goshayev M., Otroschenko O. S., Sadykov A. S. / Advances in chemistry. – 1972, vol. 41. – S. 2198-2223.
8. Burger K. Solvation, ionic reactions and complexation in non-aqueous media. – M.: Mir. – 1984. – 256 p.
9. Reichardt X. Solvents in organic chemistry. – L.: Chemistry. – 1973. – 150 p.

Шапкин В. П., Парамонова Л. Н., Мороз А. В., Бушуев А. С. Свойства галогенантрахинонов в синтезе биариллов для полициклических красителей и пигментов.

Исследовано влияние растворителя и концентрации реагентов на протекание и результаты синтеза биариллов из галогенантрахинонов на примере реакции 1-хлор-4-бензоиламиноантрахинона с медью. Использование концентрированных реакционных смесей и донорных апротонных биполярных растворителей при соотношении медь – арилгалогенид, незначительно превышающее эквимольное, приводит к уменьшению

длительности индукции и увеличению выхода биариллов, что объясняется взаимодействием компонентов комплекса метал – арилгалогенид – растворитель. Разработанная усовершенствованная технология синтеза 4-хлор-1-бензоиламиноантрахинона прошла апробацию в исследовательском цеху ОАО «Рубежанский Краситель» из антрахинона коксохимической смолы с выпуском пигмента красного антрахинонового для лакокрасочной промышленности.

Ключевые слова: биарильный синтез, арилгалогенантрахинон, 1-хлор-4-бензоиламиноантрахинон, 4,4'-добензоиламино-1,1'-биантрахинонил, антрахиноновые красители, технология.

Shapkin V., Paramonova L., Moroz A., Bushuev A.
The Properties halogenanthraquinones in the synthesis biaryls for polycyclic dyes and pigments

The influence of solvent and concentration of reactants on the progress and results of the synthesis of biaryls with galogen anthraquinones for example, reaction of 1-chloro-4-benzylaminoanthraquinone with copper has been investigated. The use of concentrated reaction mixtures and dipolar aprotic donor solvents at a ratio of copper–arilhalogenide, slightly more than equimolar, leads to a reduction of the duration of induction and the increase in the yield of biaryls that is due to the interaction of the components of the complex metal–arylhalogen–solvent. Advanced technology for the synthesis of 4-chloro-1-benzoilaminoanthraquinone tested

research Department of JSC "Rubezhnoye "Dye" from anthraquinone coke and tar with the release of antrahinonone pigment red for paint industry has been developed

Keywords: biaryl synthesis, arylgalogenanthraquinone, 4-chloro-1-benzoilaminoanthraquinone, 4,4'-benzoilamino-1,1'-bianthraquinonil, anthraquinone dyes, technology.

Шапкін Володимир Петрович – к.х.н., доцент кафедри хімічних і фармацевтичних технологій, Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля (м. Рубіжне). Shapkinvp@gmail.com

Парамонова Людмила Миколаївна – науковий співробітник Інституту хімічної технології і промислової екології (ІХТПЕ) ВАТ «Рубежанський Краситель», м. Рубіжне.

Мороз Олексій Валерійович – к.т.н., асистент кафедри екології, Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля (м. Рубіжне).

Бушуєв Андрій Сергійович – к.т.н., доцент кафедри хімічних і фармацевтичних технологій, Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля (м. Рубіжне). bushuev@i.ua

Рецензент: д.х.н., проф. **Суворін О.В.**

Стаття подана 1.03.2018