

**ІНСТИТУТ БІООРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ ТА НАФТОХІМІЇ
ім. В.П. КУХАРЯ НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ**

**БІОАКТИВНІ СПОЛУКИ,
НОВІ РЕЧОВИНИ
І МАТЕРІАЛИ**

**За загальною редакцією
А.І. Вовка**

**Київ
Інтерсервіс
2022**

УДК 547.783+547.869.1+547.284+546.185+541.64+544.423+665.372+
662.73+66.092+615.28

Біоактивні сполуки, нові речовини і матеріали / За загальною ред.
А.І. Вовка – Київ: Інтерсервіс, 2022. - 328 с.

У книзі представлено роботи співробітників Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України, а також науковців інших інститутів та університетів за матеріалами XXXVII наукової конференції з біоорганічної хімії та нафтохімії (16 червня 2022 р., м. Київ). Виклад наукових статей об'єднано в два розділи, що присвячені синтезу і дослідженню біоактивних сполук, а також вивченню нових речовин і матеріалів та їх застосуванню. У першому розділі обговорюються питання синтезу, структури, реакційної здатності і біологічної активності органічних сполук. Окрему увагу приділено *in silico* моделюванню властивостей потенційно біоактивних сполук, вивченню механізмів дії синтетичних і природних біорегуляторів та з'ясуванню зв'язку між структурою і активністю нових речовин. У другому розділі представлено результати теоретичних досліджень і практичних наукових розробок, що стосуються паливних і мастильних матеріалів, каталізаторів для нафтохімії, нових полімерних композицій, потенційних сорбентів тощо. Книга розрахована на широке коло фахівців у галузі біоорганічної хімії, органічної хімії, нафтохімії, хімії високомолекулярних сполук, а також аспірантів і студентів.

Рецензенти

Доктор хімічних наук І.І. Герус
Доктор біол. наук Л.О. Метелиця

ISBN ІБОНХ ім. В.П. Кухаря НАН України, 2022

ОЗОНУВАННЯ АЛКІЛБЕНЗЕНІВ У РІДКІЙ ФАЗІ

Галстян А.Г., Задворних І.С., Косенко О.О.

Київський національний університет технологій та дизайну, Україна

aggaalst@gmail.com

Вивчено реакцію озону з толуеном та його заміщеними в оцтовій кислоті та її ангідриді. Показано, що в системі O_3 - Ac_2O - $Mn(OAc)_2$ - H_2SO_4 протікають паралельні реакції озону з ароматичним кільцем і метильною групою, що конкурують між собою. Співвідношення цих напрямів залежить від будови субстрату та умов проведення реакції. Проте, селективність окиснення толуену та його заміщених за метильною групою не перевищує 39 %. Серед ароматичних продуктів реакції виявлено бензилові спирти та бензальдегіди у вигляді відповідних ацетатних похідних. Додавання до системи каталізатора – манган(II) ацетату, або його суміші з калій бромідом практично зупиняє процес озонолізу бензенового кільця і створює умови для синтезу бензилового спирту та бензальдегіду з високими виходами.

На прикладі озонування толуену у рідкій фазі показана можливість низькотемпературного окиснення метилбензенів при заміні окисника молекулярного кисню на його алотропну модифікацію – озон.

Ключові слова: окиснення, метилбензен, каталізатор, озон.

The reaction of ozone with toluene and its substituted in acetic acid and its anhydride was studied. It is shown that in the system O_3 - Ac_2O - $Mn(OAc)_2$ - H_2SO_4 parallel reactions of ozone with aromatic ring and methyl group, competing with each other. The ratio of these directions depends on the structure of the substrate and the conditions of the reaction. However, the selectivity of the oxidation of toluene and its substituted by methyl group does not exceed 33 %. Among the aromatic reaction products, benzyl alcohols and benzaldehydes were found in the form of the corresponding acetate derivatives. Addition to the catalyst system – manganese (II) acetate, or its mixture with potassium bromide virtually stops the process of ozonolysis of the benzene ring and creates conditions for the synthesis of benzyl alcohol and benzaldehyde with high yields.

The example of ozonation of toluene in the liquid phase shows the possibility of low-temperature oxidation of methylbenzenes when replacing the oxidant of molecular oxygen with its allotropic modification – ozone.

Keywords: oxidation, methylbenzene, catalyst, ozone.

Окиснювальні процеси широко розповсюджені у живій природі. У більшості випадків вони відбуваються під впливом сонячної радіації у

присутності кисню за умов навколишнього середовища (при атмосферному тиску в температурному інтервалі $-50 \div 50$ °С). Завдяки кисню і сонячній радіації у живій природі відтворюється біологічний цикл (дихання – фотосинтез) і уможливорюється життя на планеті. Реалізація життєзабезпечуючих процесів окиснення досягається за наявності природних катализаторів – ферментів, які створювалися і випробовувалися природою протягом тривалого часу.

Спостереження за природними окиснювальними процесами та спроби їх копіювання у побуті сприяло поступовому впровадженню деяких з них у промислову практику. Спочатку для відтворення окиснювальних процесів залучались мінеральні окисники: калій перманганат, манган(II) оксид, біхромати лужних металів, хром(VI) оксид тощо. Але їх застосування настільки забруднювало довкілля, що ставало небезпечним для життєдіяльності людини. Спроби заміни мінеральних окисників на природній кисень повітря тривалий час були безуспішними за відсутності ефективних катализаторів і належного устаткування. І лише на початку 20 століття з рішенням цих задач кисень надійно увійшов у практику промислових окиснювальних процесів [1]. З його залученням у виробництво в значній мірі вирішувались екологічні проблеми, але при цьому залишилися такі недоліки, як жорсткі умови ведення реакції: надлишковий тиск $0,5 \div 2,5$ МПа та висока температура $120\text{--}450$ °С, що потребувало специфічного устаткування та високого рівня автоматизації процесів, що досить складно вирішувати за умов малотоннажних виробництв біологічно активних речовин. Можливість застосування кисню як окисника лише в жорстких умовах пояснюється відсутністю у технологів штучних каталітичних систем, здатних конкурувати з природними.

Відсутність реальних результатів по створенню штучних каталітичних систем спонукає сучасних науковців вести дослідження із залученням більш перспективних окисників. Наприклад, в останні роки активно досліджуються властивості окиснювальних систем, в яких замість кисню застосовується його алотропна модифікація – озон [2, 3]. Озон з більш високим, ніж у кисню редокс-потенціалом (2,04 проти 1,86 В) здатний окиснювати у м'яких умовах практично усі відомі речовини (крім золота і металів платинової групи) нашої екосистеми, що на думку дослідників, робить його, за відсутності каталітичних систем, конкуруючих з природними, дуже перспективним для створення низькотемпературних, екологічно чистих окиснювальних процесів.

Останніми роками це припущення знайшло переконливе підтвердження на прикладі реакцій окиснення метиларенів та гетаренів [4], окиснювальне перетворення яких широко використовується для синтезу біологічно активних речовин, органічних барвників тощо.

Озон окиснює алкілбензени у широкому температурному інтервалі, але на відміну від молекулярного кисню він у першу чергу руйнує бензенове кільце з утворенням аліфатичних пероксидів і в меншій мірі окиснює бічний ланцюг (табл. 1) [5]. Наприклад, при озонуванні толуену в оцтовій кислоті в температурному інтервалі 20–50 °С він підлягає руйнуванню за ароматичним кільцем на 84 % і лише 16 % перетворюється за метильною групою з утворенням на ранніх стадіях бензилового спирту і бензальдегіду, а на заключній – бензойної кислоти.

Як видно з табл. 1 введення у молекулу толуену електродонорних замісників знижує селективність окиснення за метильною групою, а електроакцепторних – навпаки підвищує.

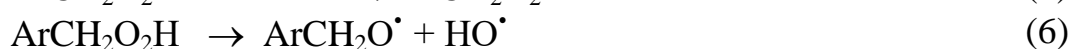
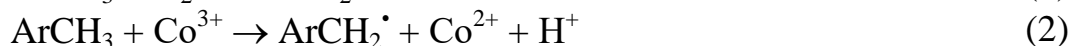
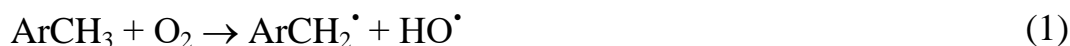
Таблиця 1

Окиснення алкілбензенів озonom в оцтовій кислоті

Сполука	Селективність, %		
	за бічним ланцюгом	за бензеновим кільцем	неідентифіковані продукти
Толуен	16,0	83,4	0,6
<i>n</i> -Ксилен	5,1	92,3	2,6
Псевдокумол	-	97,3	2,7
Мезитилен	-	100,0	-
Дурол	-	96,2	3,8
4-Нітротолуен	24,3	74,0	1,7
2,4-Динітротолуен	34,4	61,2	4,4
Етилбензен	30,0	64,0	6,0
3-Нітроетилбензен	39,3	59,6	1,1

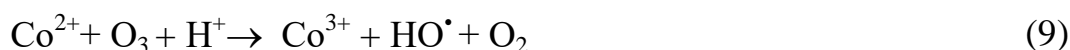
Руйнація бензенового кільця в значній мірі запобігається при озонуванні в присутності кобальт(II) ацетату або його суміші з калій бромідом. При температурі 90 °С в оцтовій кислоті толуен перетворюється у бензойну кислоту з виходом 91,3 %. Ще нижчі температури необхідні при озонуванні метилбензенів у каталітичній системі O₃-Ac₂O-Mn(OAc)₂-H₂SO₄. Вже при 5 °С толуен озонується в цій системі з утворенням ацильованих похідних бензилового спирту (42,0 %) та бензальдегіду (17,5 %) і неацильованого бензальдегіду (30,0 %) [6]. При введенні у систему калій броміду утворюється переважно ацильований (72,5 %) і неацильований бензальдегід (12,5 %), додатково ідентифіковано 10,2 % бензилового спирту [7].

Перевід реакції окиснення метилбензенів у режим низьких температур за умов заміни кисню на озон пов'язаний зі зміною механізму утворення вільних радикалів у системі. Характерною рисою процесів окиснення киснем є наявність індукційного періоду, що є наслідком низької швидкості реакції зародження ланцюгів при низьких температурах навіть в присутності кобальт(II) ацетату (1–4, 5–6) [8].



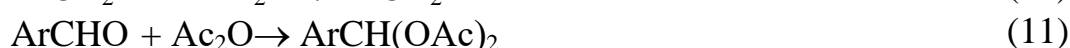
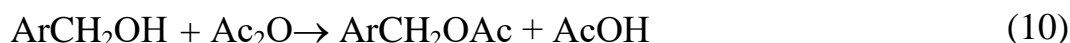
Для толуену в оцтовій кислоті при 70 °С $r_1 = 10^{-9}$; $r_2 = 10^{-3}$; $r_4 = 10^{-7}$; $r_5 = 10^{-4}$ моль·(л·с)⁻¹. І лише за жорстких умов окиснення швидко досягається стаціонарна концентрація пероксидних радикалів, а звідси і висока швидкість реакції залучання метилбензену в окиснення за метильною групою (2) навіть при низьких температурах (90–95 °С) [8].

При озонуванні метилбензенів з'являється швидкісна реакція (9) ($r_9 = 10^2$ моль·(л·с)⁻¹):

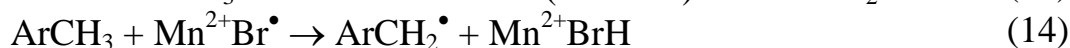
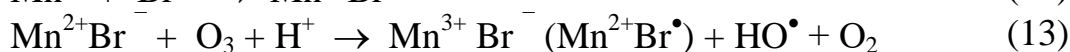


в якій без індукційного періоду генерується активна частинка Co^{3+} , яка відповідає за селективне окиснення метилбензенів за метильною групою (2) з утворенням бензойних кислот [4].

В ацилюючій системі ($\text{Ac}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$) за умов каталізу манган(II) ацетатом озонування відбувається при низьких температурах (5–30 °С) і зупиняється на стадії утворення суміші відповідних спиртів та альдегідів в ацильованих формах:



У присутності манганбромідного каталізатора і ацилюючого агента переважає утворення альдегіду в ацильованій і неацильованій формах (8) за наступною схемою:



і далі за схемою реакцій (3, 8, 10, 11).

Таким чином, на прикладі озонування толуену у рідкій фазі показана можливість низькотемпературного окиснення метилбензенів при заміні окисника молекулярного кисню на його алотропну модифікацію – озон.

Література

1. Назимок В.Ф., Овчинников В.И., Потехин В.М. Жидкофазное окисление алкилароматических углеводородов. М.: Химия, 1987. 240 с.
2. Bailey P.S. Ozonation in organic chemistry. Vol. 2, Nonolefinic Compounds. N-Y, L. Academic Press, 1982. 497 p.
3. Разумовський С.Д., Галстян Г.А., Тюпало М.Ф. Озон та його реакції з аліфатичними сполуками. Луганськ: СУДУ, 2000. 318 с.
4. Галстян Г.А., Тюпало М.Ф., Галстян А.Г. Жидкофазное каталитическое окисление ароматических соединений озоном. Луганськ: Видавництво СНУ ім. В. Даля, 2009. 415 с.
5. Галстян Г.А., Тюпало Н.Ф., Разумовский С.Д. Озон и его реакции с ароматическими соединениями в жидкой фазе. Луганск: Видавництво СНУ ім. В. Даля, 2004. 272 с.
6. Галстян А.Г., Галстян С.Г., Тюпало Н.Ф. Исследование реакции толуола с озоном в жидкой фазе. *Журнал прикладной химии*. 2010. Т. 83, N 2. С. 268–271.
7. Спосіб одержання бензальдегіду: пат. 50200 Україна, МПК С07С 29/48, С07С 33/00; заявл. 18.12.2009; опубл. 25.05.2010, Бюл. № 10.
8. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965. 375 с.