



УДК 547.596.092.1

DOI: 10.37482/0536-1036-2021-4-173-180

## ИДЕНТИФИКАЦИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПРОДУКТА ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ $\alpha$ -ПИНЕНА КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА В ПРИСУТСТВИИ СТЕАРАТА КОБАЛЬТА (II)

А.А. Сосновская, аспирант; ResearcherID: [AAK-1321-2021](https://orcid.org/0000-0001-7556-2284),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7556-2284>

В.Л. Флейшер, канд. техн. наук, доц.; ResearcherID: [AAM-6580-2021](https://orcid.org/0000-0003-2997-7707),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2997-7707>

Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова, д. 13 а, Минск, Республика Беларусь, 220006; e-mail: v\_fleisher@list.ru, a.sosnovskaya94@gmail.com

**Аннотация.** Один из возможных вариантов жидкофазного окисления кислородом воздуха  $\alpha$ -пинена приводит к образованию смеси терпеновых кислородсодержащих соединений (эпоксиды, спирты, кетоны и др.). Проблема здесь заключается в образовании большого количества 2-3-эпоксипинена, который с течением времени в результате гидролиза превращается в *транс*-соберерол, камфоленовый альдегид, *транс*-пинокарвеол, *транс*-карвеол, *транс*-3-пинен-2-ол. Первый из них имеет твердую кристаллическую структуру. Соберерол широко используется в парфюмерии при получении синтетических душистых веществ, в фармацевтической промышленности, в частности входит в составы лекарственных средств, обладающих муколитическим действием, а также применяется при лечении головных болей и таких заболеваний, как ринорея и хронический бронхит. Целью работы является идентификация кристаллического продукта, полученного жидкофазным окислением  $\alpha$ -пинена кислородом воздуха в присутствии стеарата кобальта (II). Процесс жидкофазного окисления проводили при следующих параметрах: температура – 70 °С, расход воздуха – 16,67 см<sup>3</sup>/с, продолжительность – 5 ч, количество катализатора – 0,2...0,5 %. Далее смесь подвергали паровой дистилляции для отделения мономеров (в их состав входят терпеновые кислородсодержащие соединения и углеводороды) от полимеров. В результате отстаивания и хранения смеси были обнаружены и выделены из маточного раствора кристаллы. Их идентификацию осуществляли с помощью ИК- и ЯМР <sup>13</sup>С-спектроскопий, а также сканирующей электронной микроскопии. Установлено, что пространственная организация выделенных кристаллов и стандартного образца (Sigma Aldrich) представлена многослойными прямоугольными пластинками. Анализ ИК-спектров кристаллов показал, что полоса поглощения при волновом числе 3318 см<sup>-1</sup> соответствует внутри- и межмолекулярным водородным связям в гидроксильных группах, при волновых числах 2887, 2935, 2975 см<sup>-1</sup> – метиленовым группам. Такие данные сопоставимы с результатами ИК-спектров стандартного образца. С учетом предыдущих исследований ЯМР <sup>1</sup>H- [15] и ЯМР <sup>13</sup>С- спектра установлено, что полученный кристаллический продукт жидкофазного окисления  $\alpha$ -пинена является *транс*-собереролом.  
**Для цитирования:** Сосновская А.А., Флейшер В.Л. Идентификация кристаллического продукта жидкофазного окисления  $\alpha$ -пинена кислородом воздуха в присутствии стеарата кобальта (II) // Изв. вузов. Лесн. журн. 2021. № 4. С. 173–180. DOI: 10.37482/0536-1036-2021-4-173-180

**Ключевые слова:**  $\alpha$ -пинен, *транс*-соберерол, вербенон, вербенон, жидкофазное окисление, стеарат кобальта, эпоксид  $\alpha$ -пинена.

## Введение

Процесс жидкофазного окисления кислородом воздуха терпеновых углеводородов хорошо изучен [2–11, 15–24], однако сложно воспроизводим, т. к. окисление углеводородов относится к радикально-цепному и реакция может протекать в нескольких направлениях с образованием различных кислородсодержащих соединений. В настоящее время существует общепринятая схема радикально-цепного некаталитического окисления углеводородов [6, 7, 16, 17]: сначала происходит зарождение цепи (стадия инициирования), далее продолжение процесса образования цепи с вырожденным разветвлением и обрыв цепи.

В реакциях некаталитического окисления углеводородов основным источником радикалов является термический распад гидроперекисей, что увеличивает продолжительность реакции и приводит к образованию большого количества полимерных соединений. Использование в качестве катализаторов солей металлов переменной валентности (например, солей кобальта, никеля, марганца и др.) обуславливает облегчение протекания реакции окисления за счет образования комплекса ионов металла с кислородом, сокращение индукционного периода и увеличение степени превращения исходного субстрата в кислородсодержащие продукты. Однако открытым остается вопрос о выборе наиболее эффективного катализатора либо каталитической системы, обеспечивающих высокий выход конечных продуктов реакции [7, 15, 17].

Одним из направлений жидкофазного окисления углеводородов кислородом воздуха является образование высококипящих полимерных соединений; другим – эпоксидование  $\alpha$ -пинена с образованием эпоксида, который выступает в качестве реакционноспособного соединения за счет углового напряжения оксиранового цикла и может подвергаться дальнейшим реакциям и перегруппировкам.

Основными продуктами жидкофазного окисления  $\alpha$ -пинена (1) с участием катализаторов на основе металлов переменной валентности являются эпоксид  $\alpha$ -пинена (2), вербенон (3) и вербенон (4) (рис. 1). В условиях жидкофазного окисления кроме основной реакции идет гидролиз эпоксида  $\alpha$ -пинена, в результате образуются камфоленовый альдегид (5), *транс*-пинокарвеол (6), *транс*-карвеол (7), кристаллический *транс*-соберерол (8) и *транс*-3-пинен-2-ол (9) [4, 23].

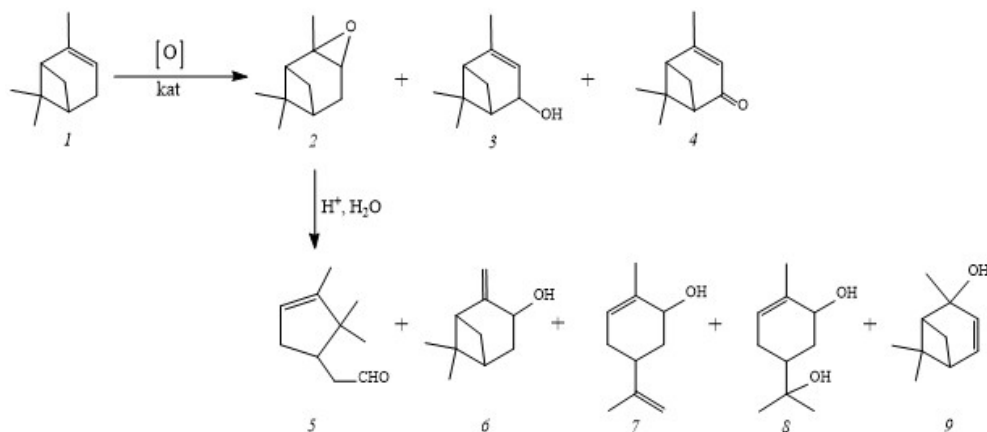


Рис. 1. Терпеновые кислородсодержащие соединения из  $\alpha$ -пинена и его эпоксида

Fig. 1. Terpene oxygen-containing compounds from  $\alpha$ -pinene and its epoxide

Ранее нами был изучен процесс жидкофазного окисления  $\alpha$ -пинена кислородом воздуха в присутствии стеарата кобальта (II), в результате чего были установлены основные зависимости, и на их основе подобраны условия реакции [12, 14].

Цель исследования – идентификация кристаллического продукта, полученного жидкофазным окислением  $\alpha$ -пинена кислородом воздуха в присутствии катализатора стеарата кобальта (II).

#### *Объекты и методы исследования*

Для эксперимента использовали 50 мл  $\alpha$ -пинена (98 %, согласно газожидкостной хроматографии), полученного из живичного скипидара методом вакуумной ректификации. В качестве катализатора применяли стеарат кобальта (II), выделенный в результате обменной реакции между хлоридом кобальта и стеаратом натрия.

Стандартный образец *транс*-соберол (99 %, Sigma Aldrich) и выделенный из маточного раствора исследуемый образец кристаллов были проанализированы методом ИК-спектроскопии на ИК-микроскопе IN10 Nicolet (США, Thermo Scientific) с приставкой НПВО (нарушенного полного внутреннего отражения) с кристаллом Ge, разрешение –  $8 \text{ см}^{-1}$  при 64-кратном сканировании в диапазоне частот  $675\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$ . Снимки микроструктур кристаллических соединений получены с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV с системой химического анализа EDX JED-2201 (JEOL, Япония).

Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  регистрировали на спектрометре AVANCE-500 фирмы Bruker-Biospin (Германия) (рабочая частота – 500,13 МГц). Концентрация растворов составляла 2...5 % в  $\text{CDCl}_3$ , химические сдвиги определяли относительно внутреннего стандарта тетраметилсилана.

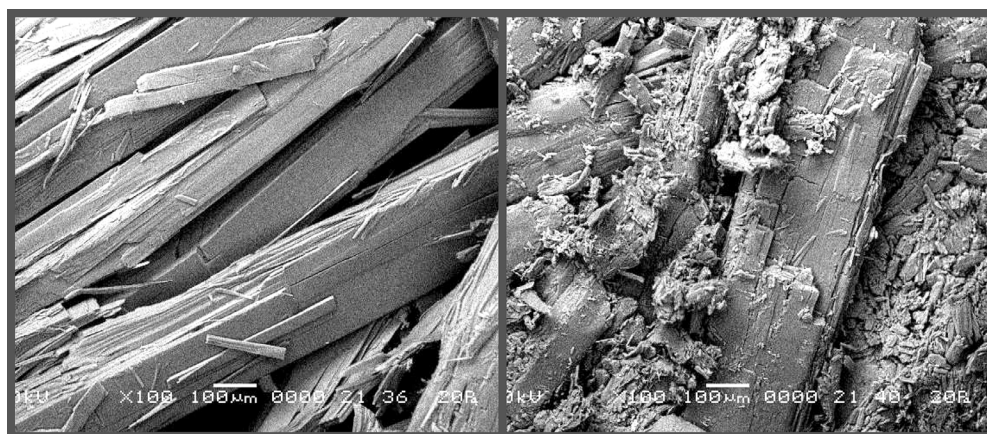
Процесс жидкофазного окисления  $\alpha$ -пинена осуществляли в стеклянном реакторе, оснащённом барботажным устройством для подачи воздуха, термометром и обратным холодильником. Для улавливания легколетучих компонентов реакционной смеси применяли каплеотбойник. Нагрев проводили с использованием масляной бани, снабжённой контактным термометром с автоматическим терморегулятором. Процесс окисления выполняли при оптимизированных параметрах [14]: температура –  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ , расход воздуха –  $16,67 \text{ см}^3/\text{с}$ , продолжительность – 5 ч, масса катализатора – 0,2...0,5 %. Полученный оксидат нейтрализовали 10 %-м водным раствором гидроксида натрия в соотношении 1,0:0,5 (оксидат:щелочь соответственно). Далее смесь подвергали паровой дистилляции в течение 2...3 ч. При хранении образовавшиеся в мономерах кристаллы были выделены из маточного раствора. Установление структуры кристаллов осуществляли методом ИК-, ЯМР  $^{13}\text{C}$ -спектроскопий и сканирующей электронной микроскопии.

#### *Результаты исследования и их обсуждение*

Полученный в результате процесса жидкофазного окисления  $\alpha$ -пинена оксидат подвергали паровой дистилляции с целью отделения мономеров от полимерных соединений. При хранении в растворе мономеров образовались белые кристаллы, предположительно, *транс*-соберола. Ранее нами изучена их

структура и структура стандартного образца (Sigma Aldrich) методами рентгенофазового анализа, ЯМР  $^1\text{H}$ -спектроскопии и микроскопии с увеличением в 200 и 400 раз [13].

С помощью сканирующей электронной микроскопии удалось рассмотреть форму и пространственную организацию кристаллических соединений. Стандартный образец (*транс*-собрерол) был в измельченном состоянии, а изучаемый кристаллический продукт был выделен из маточного раствора, однако на рис. 2 отчетливо видно, что их структуры схожи и представлены многослойными прямоугольными пластинками.



*a*

*б*

Рис. 2. Микроструктуры кристаллических продуктов: *a* – исследуемый образец; *б* – стандартный образец (*транс*-собрерол)

Fig. 2. Microstructures of crystalline products: *a* – test sample; *б* – standard sample (*trans*-sobrerol)

Полосы поглощения на ИК-спектре в области 2973, 2934, 2886  $\text{cm}^{-1}$  соответствуют валентным колебаниям метиленовых групп. При волновом числе 3318  $\text{cm}^{-1}$  идентифицирована полоса, соответствующая внутри- и межмолекулярным водородным связям, что можно объяснить склонностью гидроксильных групп к образованию различных ассоциатов с помощью водородных связей. Это сильно отражается на полосах поглощения гидроксильных групп: полосы валентных колебаний ОН-групп смещаются в область более низких частот в сравнении со свободными гидроксильными группами, имеющими волновые числа 3670–3580  $\text{cm}^{-1}$ . Чем больше смещение, тем прочнее водородная связь. Полученные результаты сопоставимы с результатами ИК-спектров стандартного образца.

Структура исходного кристаллического продукта была установлена ранее с помощью ЯМР  $^1\text{H}$  [13]. Дополнением к предыдущим исследованиям являлось изучение спектра ЯМР  $^{13}\text{C}$  путем сравнения экспериментальных значений химических сдвигов исходных кристаллов и стандартного образца, а также сопоставление полученных результатов с литературными данными.

*Транс*-собрерол [*n*-мент-1-ен-6,8-диол]: ЯМР  $^{13}\text{C}$ -спектр,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.: 26,20 (C9); 27,27 (C8); 27,81 (C4); 32,69 (C6); 38,89 (C5); 68,67 (C1); 72,33 (C7);

125,34 (C3); 134,48 (C2). Значения соответствуют опубликованным [1, 19]. ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3318 [(O–H, H)], 2840, 2886, 2934, 2973 (CH). Значения совпадают с данными, представленными в [1].

### Заключение

В результате исследований структуры кристаллического продукта, полученного жидкофазным окислением  $\alpha$ -пинена кислородом воздуха в присутствии стеарата кобальта (II), с учетом результатов предыдущих исследований установлено:

структуры исследуемого образца кристаллов и стандартного представлены многослойными прямоугольными пластинками;

зафиксированы валентные колебания, соответствующие при волновых числах 3318  $\text{cm}^{-1}$  внутри- и межмолекулярным водородным связям гидроксильных групп и при 2973, 2934, 2886, 2840  $\text{cm}^{-1}$  – маятниковым колебаниям метиленовых групп;

экспериментальные значения химических сдвигов при атомах C<sup>3</sup> ( $\delta$  125,34 м.д.) и C<sup>5</sup> ( $\delta$  38,89 м.д.) в спектре ЯМР <sup>13</sup>C сопоставимы со значениями сдвигов стандартного образца и похожи (как показывают полученные ранее экспериментальные значения сдвигов на спектре ЯМР <sup>1</sup>H и константа спин-спинового взаимодействия –  $\delta$  4,08 м.д., <sup>3</sup>J = 2,2+2,8 Гц) на *транс*-соберол.

Таким образом, описана структура кристаллического продукта, выделенного в результате жидкофазного окисления  $\alpha$ -пинена кислородом воздуха с использованием в качестве катализатора стеарата кобальта (II), соответствующая *транс*-соберолу.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Алексеев И.Н., Ипатова Е.У., Фролова Л.Л. Атлас ЯМР и ИК спектров монотерпеноидов. Молдова: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2017. 380 с.

Alekseev I.N., Ipatova E.U., Frolova L.L. *Monoterpenoids NMR and IR Spectra Atlas*. Moldova, LAP LAMBERT Academic Publishing, 2017. 380 p.

2. Бухаркина Т.В., Вержичинская С.В., Гречишкина О.С., Караджев М.А. Подготовка этилбензола к воспроизводимому эксперименту по его жидкофазному окислению молекулярным кислородом в присутствии стеарата кобальта // Успехи в химии и хим. технологии. 2016. Т. 30, № 11. С. 41–43.

Bukharkina T.V., Verzhichinskaya S.V., Grechishkina O.S., Karadzhev M.A. Preparation of Ethylbenzene for Reproducible Experiment on Its Liquid-Phase Oxidation by Molecular Oxygen in Presence of Cobalt Stearate. *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii* [Advances in Chemistry and Chemical Technology], 2016, vol. 30, no. 11, pp. 41–43.

3. Вержичинская С.В., Малинkin Д.А., Шарипов А.А. Индукционный период жидкофазного окисления этилбензола кислородом в присутствии стеарата кобальта. Схема превращений реагентов // Успехи в химии и хим. технологии. 2014. Т. 28, № 10. С. 35–38.

Verzhichinskaya S.V., Malinkin D.A., Scharipov D.A. Scheme of Transformations in Induction Period of Liquid Phase Oxidation of Ethylbenzene by Atmospheric Oxygen in the Presence of Cobalt Stearate. *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii* [Advances in Chemistry and Chemical Technology], 2014, vol. 28, no. 10, pp. 35–38.

4. Ильина И.И., Максимчук Н.В., Семиколенов В.А. Каталитический синтез душистых веществ из растительных монотерпенов // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева). 2004. Т. XLVIII, № 3. С. 38–53.

Ilyina I.I., Maksimchuk N.V., Semikolenov V.A. Catalytic Synthesis of Aromatic Substances from Plant Monoterpenes. *Rossijskij himicheskij zhurnal* [Russian Journal of General Chemistry], 2004, vol. XLVIII, no. 3, pp. 38–53.

5. Кислицын А.Н., Клабукова И.Н., Косюкова Л.В., Трофимов А.Н. Исследование процесса жидкофазного инициированного окисления  $\alpha$ -пинена кислородом воздуха. Сообщение 1 // Химия растит. сырья. 2003. № 1. С. 53–59.

Kislitsin A.N., Klabukova I.N., Kosyukova L.V., Trofimov A.N. Investigation of the Process of Liquid-Phase Initiated Oxidation of  $\alpha$ -Pinene by Atmospheric Oxygen. Message 1. *Khimija Rastitel'nogo Syr'ja* [Chemistry of plant raw material], 2003, no. 1, pp. 53–59.

6. Кислицын А.Н., Клабукова И.Н., Трофимов А.Н. Исследование процесса жидкофазного инициированного окисления  $\alpha$ -пинена кислородом воздуха. Сообщение 2 // Химия растит. сырья. 2003. № 4. С. 31–36.

Kislitsin A.N., Klabukova I.N., Trofimov A.N. Investigation of the Process of Liquid-Phase Initiated Oxidation of  $\alpha$ -Pinene by Atmospheric Oxygen. Message 2. *Khimija Rastitel'nogo Syr'ja* [Chemistry of plant raw material], 2003, no. 4, pp. 31–36.

7. Кислицын А.Н., Клабукова И.Н., Трофимов А.Н. О химизме жидкофазного окисления  $\alpha$ -пинена кислородом воздуха // Химия растит. сырья. 2004. № 3. С. 109–116.

Kislitsin A.N., Klabukova I.N., Trofimov A.N. On the Chemistry of Liquid-Phase Oxidation of  $\alpha$ -Pinene by Atmospheric Oxygen. *Khimija Rastitel'nogo Syr'ja* [Chemistry of plant raw material], 2004, no. 3, pp. 109–116.

8. Меньшиков С.Ю., Мишина Ю.В., Микушина Ю.В., Остроушко А.А. Сравнительное изучение аэробного окисления скипидара // Журн. прикладной химии. 2008. Т. 81, вып. 1. С. 56–58.

Men'shikov S.Yu., Mishina Yu.V., Mikushina Yu.V., Ostroushko A.A. A Comparative Study of Aerobic Oxidation of Turpentine. *Zhurnal prikladnoy khimii* [Russian Journal of Applied Chemistry], 2008, vol. 81, iss. 1, pp. 56–58. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1070427208010126>

9. Патласов В.П., Савиных В.И., Кушниц С.Р., Лукоянов В.П. Исследование непрерывного процесса окисления  $\alpha$ -пинена // Изв. вузов. Лесн. журн. 1999. № 5. С. 75–81.

Patlasov V.P., Savinykh, V.I. Kushnir S.R. Lukoyanov V.P. Investigation of the Continuous Process of Oxidation of  $\alpha$ -Pinene. *Lesnoy Zhurnal* [Russian Forestry Journal], 1999, no. 5, pp. 75–81.

10. Перкель А.Л., Воронина С.Г., Бунеева Е.И., Непомнящих Ю.В., Носачёва И.М. Пероксидные предшественники деструкции углеродной цепи в процессах жидкофазного окисления насыщенных соединений на стадиях, следующих за образованием спирта и кетона // Вестн. Кузбас. гос. техн. ун-та. 2003. № 5. С. 92–103.

Perkel' A.L., Voronina S.G., Buneyeva V.V., Nepomnyashchikh I.M., Nosacheva I.M. Peroxide Precursors of Carbon Chain Degradation in the Processes of Liquid-Phase Oxidation of Saturated Compounds at the Stages Following the Formation of Alcohol and Ketone. *Vestnik Kuzbasskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta* [Bulletin of the Kuzbass State Technical University], 2003, no. 5, pp. 92–103.

11. Рахимов А.И. Химия и технология органических перекисных соединений. М.: Химия, 1979. 392 с.

Rakhimov A.I. *Chemistry and Technology of Organic Peroxide Compounds*. Moscow, Khimiya Publ., 1979. 392 p.

12. Сосновская А.А., Флейшер В.Л. Система  $\text{Co}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  как катализатор жидкофазного окисления  $\alpha$ -пинена // Технология органических веществ: материалы 83-й науч.-техн. конф. Минск: БГТУ, 2019. С. 18.

Sosnovskaya A.A., Fleisher V.L. The  $\text{Co}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  System as a Catalyst for the Liquid-Phase Oxidation of  $\alpha$ -Pinene. *Technology of Organic Substances: Proceedings of the 83rd Scientific and Technical Conference*. Minsk, BSTU Publ., 2019, p. 18.

13. Сосновская А.А., Флейшер В.Л. Исследование структуры кристаллического продукта реакции жидкофазного окисления альфа-пинена кислородом воздуха в присутствии стеарата кобальта (II) методами рентгеноструктурного анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии // Технология органических веществ: материалы 84-й науч.-техн. конф. Минск: БГТУ, 2020. С. 30–32.

Sosnovskaya A.A., Fleisher V.L. Investigation of the Structure of Crystalline Product of Liquid-Phase Oxidation of  $\alpha$ -Pinene by Atmospheric Oxygen in the Presence of Cobalt (II) Stearate X-Ray Diffraction Analysis, IR- and NMR-Spectroscopy. *Technology of Organic Substances: Proceedings of the 84rd Scientific and Technical Conference*. Minsk, BSTU Publ., 2020, pp. 30–32.

14. Сосновская А.А., Флейшер В.Л., Боркина Я.В. Оптимизация процесса жидкофазного окисления  $\alpha$ -пинена кислородом воздуха в присутствии стеарата кобальта (II) // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. 2019. Т. 55, № 2. С. 233–239.

Sosnovskaya A.A., Fleisher V.L., Borkina Y.V. Optimization of Liquid-Phase  $\alpha$ -Pinene Oxidation with Oxygen in Presence of Cobalt (II) Stearate. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk* [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series], 2019, vol. 55, no. 2, pp. 233–239. DOI: <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-2-233-239>

15. Хавкинс Э.Дж.Э. Органические перекиси, их получение и реакции. М.; Л.: Химия, 1964. 536 с.

Hawkins E.G.E. *Organic Peroxides: Their Formation and Reactions*. Trans. from English. Moscow, Khimiya Publ., 1964. 536 p.

16. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965. 375 с.

Emanuel' N.M., Denisov E.T., Mayzus Z.K. *Chain Reactions of Oxidation of Hydrocarbons in the Liquid Phase*. Moscow, Nauka Publ., 1965. 375 p.

17. Эмануэль Н.М., Заиков Г.Е., Майзус З.К. Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений. М.: Наука, 1973. 278 с.

Emanuel' N.M., Zaikov G.E., Mayzus Z.K. *The Role of the Medium in Radical Chain Reactions of Oxidation of Organic Compounds*. Moscow, Nauka Publ., 1973. 278 p.

18. Allal B.A., Firdoussi L.E., Allaoud S., Katim A., Castanet Y., Mortreux A. Catalytic Oxidation of  $\alpha$ -Pinene by Transition Metal Using *t*-Butyl Hydroperoxide and Hydrogen Peroxide. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2003, vol. 200, iss. 1-2, pp. 177–184. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(03\)00038-4](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(03)00038-4)

19. Becerra J.-A., Villa A.-L. Thermodynamic Analysis of  $\alpha$ -Pinene and Limonene Allylic Oxidation over a  $\text{FePcCl}_{16}\text{-NH}_2\text{-SiO}_2$  Catalyst. *Chemical Engineering & Technology*, 2018, vol. 41, iss. 1, pp. 124–133. DOI: <https://doi.org/10.1002/ceat.201700118>

20. Durbetaki A.J., Linder S.M. *Preparation of Sobrerol*. Patent US, no. 2949489, 1960.

21. Lajumen M.K., Maunula T., Koskinen A.M.P. Co(II) Catalysed Oxidation of  $\alpha$ -Pinene by Molecular Oxygen. Part 2. *Tetrahedron*, 2000, vol. 56, iss. 41, pp. 8167–8171. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(00\)00742-0](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(00)00742-0)

22. Naróg D., Szczepani A., Sobkowiak A. Iron(II, III)-Catalyzed Oxidation of Limonene by Dioxigen. *Catalysis Letters*, 2008, vol. 120, iss. 3-4, pp. 320–325. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10562-007-9290-7>

23. Oliveira P., Rojas-Cervantes M.L., Ramos A.M., Fonseca I.M., Botelho do Rego A.M., Vital J. Limonene Oxidation over  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  Catalysts. *Catalysis Today*, 2006, vol. 118, iss. 3-4, pp. 307–314. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.07.032>

24. Sun Kw.K., Jeongi Ch., Sup P.S., Gun Ch.S., Soo Kw.S., Kwang-Pyo L., Min L.S. *Composition for Preventing or Treating Muscle Weakness Related Diseases Comprising Sobrerol*. Patent WO, no. WO 2017043935 A1, 2017.

#### IDENTIFICATION OF THE CRYSTALLINE PRODUCT OF LIQUID-PHASE OXIDATION OF $\alpha$ -PINENE WITH ATMOSPHERIC OXYGEN IN THE PRESENCE OF COBALT (II) STEARATE

*Alexandra A. Sosnovskaya*, Postgraduate Student; ResearcherID: [AAK-1321-2021](https://orcid.org/0000-0001-7556-2284),  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7556-2284>

*Viachaslau L. Fleisher*, Candidate of Engineering, Assoc. Prof.;

ResearcherID: [AAM-6580-2021](https://orcid.org/0000-0003-2997-7707), ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2997-7707>

Belarusian State Technological University, Sverdlova str., 13a, Minsk, 220006, Republic of Belarus; e-mail: a.sosnovskaya94@gmail.com, v\_fleisher@list.ru

**Abstract.** One of the possible directions of liquid-phase oxidation of  $\alpha$ -pinene by atmospheric oxygen leads to the formation of a mixture of terpene oxygen-containing compounds (epoxides, alcohols, ketones, etc.). The problem of this direction is the formation of a large amount of 2,3-epoxypinane which over time turns into *trans*-sobrerol, campholene aldehyde, *trans*-pinocarveol, *trans*-carveol, and *trans*-3-pinen-2-ol as a result of hydrolysis. One of the abovementioned substances with a solid crystalline structure is *trans*-sobrerol. Sobrerol is widely used in perfumery for synthesis of synthetically fragrant substances and pharmaceutical industry, in particular, it is a part of medicines with mucolytic action, as well as in the treatment of headaches and diseases such as rhinorrhea and chronic bronchitis. The aim of this work is to identify a crystalline product produced by liquid-phase oxidation of  $\alpha$ -pinene with atmospheric oxygen in the presence of cobalt (II) stearate. The process of liquid-phase oxidation was carried out in the following conditions: temperature – 70 °C, air consumption – 16.67 cm<sup>3</sup>/s, duration – 5 h, amount of catalyst – 0.2–0.5 wt.%. Then the mixture was exposed to steam distillation in order to separate monomers (they contain terpene oxygen-containing compounds and hydrocarbons) from polymers. As a result of settling and storage of the mixture, crystals were found and isolated from the mother liquor solution. Their identification was carried out using IR and <sup>13</sup>C NMR spectroscopy as well as scanning electron microscopy. It was found that the spatial organization of the isolated crystals and the standard sample (Sigma Aldrich) is represented by multilayer rectangular plates. Analysis of the IR spectra of the crystals showed that the absorption band at a wave number of 3318 cm<sup>-1</sup> corresponds to intramolecular and intermolecular hydrogen bonds in hydroxyl groups, at wave numbers of 2887, 2935, 2975 cm<sup>-1</sup> it corresponds to methyl groups. The results obtained are comparable with the results of the IR-spectrum of the standard sample. Given the results of previous studies of <sup>1</sup>H NMR spectrum [15] and <sup>13</sup>C NMR spectrum, it was determined that the resulting crystalline product of liquid-phase oxidation of  $\alpha$ -pinene is *trans*-sobrerol.

**For citation:** Sosnovskaya A.A., Fleisher V.L. Identification of the Crystalline Product of Liquid-Phase Oxidation of  $\alpha$ -Pinene with Atmospheric Oxygen in the Presence of Cobalt (II) Stearate. *Lesnoy Zhurnal* [Russian Forestry Journal], 2021, no. 4, pp. 173–180. DOI: 10.37482/0536-1036-2021-4-173-180

**Keywords:**  $\alpha$ -pinene, *trans*-sobrerol, verbenol, verbenone, liquid-phase oxidation, cobalt (II) stearate,  $\alpha$ -pinene epoxide.