

**Й.О. Опейда**

Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України, Львів

## ІННОВАЦІЙНИЙ ОРГАНОКАТАЛІЗ — ПЕРСПЕКТИВНИЙ НАПРЯМОК У РЕАКЦІЯХ РІДИННОФАЗНОГО ОКИСНЕННЯ МОЛЕКУЛЯРНИМ КИСНЕМ



Показано перспективність інноваційного органокаталізу в аеробному окисненні та отриманні в Інституті фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України досягнення в цій області. Важливим нововведенням у практику окиснення молекулярним киснем вуглеводнів і 5-гідроксиметилфурфурулу в м'яких умовах стало використання органічної сполуки *N*-гідроксифталіміду як ключового каталізатора. У випадку окиснення вугілля і субстратів, у молекулах яких є групи, здатні до кето-енольної таутомерії, інноваційним є використання диметилсульфоксиду як розчинника, що забезпечує дію основних каталізаторів.

*Ключові слова:* органокаталіз, аеробне окиснення, вуглеводні, вугілля, 5-оксиметилфурфурул, диметилсульфоксид.

Процеси окиснення органічних речовин широко використовуються в промисловості та органічному синтезі. Традиційно довгий час, а подекуди і нині (особливо при виробництві фармацевтичних субстанцій), для окиснення органічних субстратів використовувалися так звані *стехіометричні* окисники, такі, як діоксид марганцю, хромові кислоти, біхромат калію, діоксид селену, азотна кислота. Однак екологічні характеристики таких процесів (*E*-фактор та атомна ефективність) надзвичайно незадовільні, а відходи токсичні.

Першим інноваційним кроком, що дозволив суттєво удосконалити ці процеси, було використання кисню як окисника із застосуванням каталізаторів — сполук перехідних металів [1]. Каталітичне окиснення стало основою для виробництва барвників, агрохімікатів, ароматичних речовин, широкоживаних корисних кисневмісних хімічних сполук, таких, як адипінова,

терефталева та ізофталева кислоти; малеїновий та фталевий ангідриди; фенол; бутандіол-1,4; промислові спирти і органічні пероксиди. Ці каталізатори привернули велику увагу через їх високу активність при відносно м'яких умовах реакції [2, 3]. З точки зору «зеленої» хімії та принципів сталого розвитку молекулярний кисень є ідеальним окисником завдяки як своєму природному походженню, доступності, низькій ціні, екологічній безпеці, так і найвищій серед окисників атомній ефективності. Однак при використанні сполук перехідних металів для каталізу реакцій окиснення молекулярним киснем, як правило, залишаються такі проблеми:

- ✦ активація  $O_2$  не завжди може бути здійснена за м'яких умов;
- ✦ необхідність добавок для окиснення перехідного металу в присутності  $O_2$ ;
- ✦ не завжди може бути досягнута висока хемоселективність процесів;
- ✦ неузгодження з принципами «зеленої» хімії.

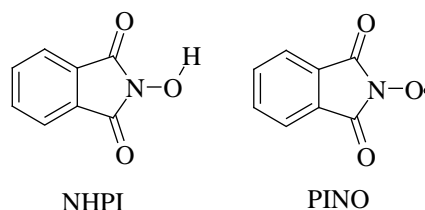
Крім того, чутливість металоорганічних каталізаторів до присутності води, що в багатьох випадках є продуктом окиснення, ускладнює технології, де використовуються металовмісні каталізатори. Висока вартість робить їх нееконічними, а токсичність сполук металів вимагає додаткових заходів для уникнення забруднення довкілля.

Оскільки каталітичне аеробне окиснення органічних сполук має принципове значення в промисловому синтезі окси-функціоналізованих хімічних похідних як з економічної, так і з екологічної точок зору, то пошук більш ефективних систем для цих процесів залишається важливим завданням, хоча можна було б думати, що ці детально вивчені реакції не є перспективними для подальших досліджень. Але виявилось, що це не так. Нові перспективи несподівано відкрилися в області гомогенного каталізу.

Інноваційним для цих ретельно вивчених процесів виявився органокаталіз [4], який є одним з основних напрямків у сучасній органічній хімії. В Інституті фізико-органічної хімії і вуглехімії (ІнФОВ) ім. Л.М. Литвиненка НАН України з часу його заснування склалася потужна наукова школа і накопичено великий досвід з вивчення дії органічних каталізаторів у гетеролітичних реакціях [5, 6]. Незвичність (інноваційність) їх застосування в радикально-ланцюгових процесах окиснення полягає в тому, що досить важко уявити собі органічну сполуку, яка за активної участі в процесі, де багато активних радикалів та присутній кисень, не руйнується, а повертається в каталітичний цикл незмінною.

Починаючи від середини 1990-х років органокаталіз став перспективною стратегією при розробці методів окиснення органічних сполук [7]. Першим прикладом використання органічного каталізатора в реакціях окиснення органічних субстратів молекулярним киснем є N-гідроксифталімід (NHPI), який в каталітичному циклі дає фталімід-N-оксильний радикал (PINO). Особливо треба відзначити таке.

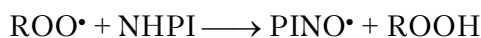
Якщо практично в усіх випадках металовмісні каталізатори діяли на стадії зародження ланцюгів (ініціювання) шляхом взаємодії з утворюваним первинним продуктом окиснення гідропероксидом, молекулою кисню чи субстрату, то новий органічний каталізатор прискорює реакцію, беручи участь у стадії продовження ланцюга. Це особливо важливо, тому що при такому каталізі зростає селективність процесу по цільовому продукту, бо, як правило, побічні продукти утворюються в реакціях обриву ланцюгів, а їхня частка зростає при збільшенні швидкості ініціювання:



Дані, одержані з використанням пошукової системи Google Scholar (на 2015.07.18), показують, що за період 1991—1995 рр. вийшло всього 4 статті та один патент, де йдеться про використання NHPI як каталізатора в процесах рідиннофазного окиснення. З того часу кількість статей стрімко зростала і лише в 2014 р. їх налічується біля 200. Всього, починаючи від публікації у 1995 р. Я. Іуї [7, 8], опубліковано 972 статей та 153 патенти. Найбільше робіт у цьому напрямку виконано в Японії, де був відкритий каталіз, та Китаї — понад 300 в кожній з країн. Далі йдуть США, Італія, Нідерланди та Франція (понад 100). У Румунії, Росії, Польщі, Україні (понад 30), у решті країн є лише окремі роботи. Важливо, що багато робіт виконано колективами, до складу яких входять представники різних країн.

У роботах, виконаних в ІнФОВ НАНУ, вирішено кілька принципових питань для стратегії інноваційних технологій з використанням органокаталізу. Одним з ключових у випадку NHPI було питання: ця речовина діє як каталізатор чи як ініціатор. Воно широко дискутувалося і навіть було винесено у заголовок

статті *Германса* [9]. Виконані нами дослідження показали, що це залежить як від субстрату (RH), так і від сокатализаторів. При окисненні ненасичених сполук, зокрема таких, що не мають активованих С-Н-зв'язків, N-гідроксифталімід діє як типовий ініціатор [10, 11]. Коли ж окиснення відбувається по С-Н-зв'язках алкіларенів (чи алканів), він діє як катализатор [12], що прискорює стадію росту ланцюга за реакціями



При окисненні ненасичених сполук несподівано виявилася ще одна роль NHPI. Дослідження будови макромолекул, утворених при полімеризації метилметакрилату, показали, що NHPI крім ініціювання процесу ще й регулює структуру макроланцюга, що росте. Тобто в умовах реакції полімеризації метилметакрилату відбувається утворення комплексів між NHPI (або його похідними) та активним центром, що росте, макрорадикалу, який створює умови для побудови синдіотактичних макромолекул з вмістом більше 80 % синдіотактичних діад [13]. Для синдіотактичних полімерів характерними є вищі міцність, густина та температура топлення.

Новим є використання N-гідроксифталіміду при переході до отримання кисневмісних сполук окисненням субстратів, джерелом яких є відновлювальна сировина — біомаса. Поступове виснаження викопних ресурсів, а також подорожчання їх добування стимулювало інноваційну науково-дослідну діяльність, спрямовану на використання поновлюваних ресурсів біомаси для виробництва хімічних речовин. Для цього ідеальним компонентом неїстівної біомаси є целюлоза. Суть інновацій полягає у розробці каталітичних процесів для селективного перетворення целюлози у платформні сполуки за м'яких умов з подальшим виробництвом на їх основі високотребуваних цінних хімічних речовин. З урахуванням цього особливої уваги заслуговує окиснення

5-оксиметилфурфуролу (HMF), що є основною платформною сполукою у трансформації целюлози, в 2,5-фурандикарбонову кислоту (FDCA), яка є багатофункціональним будівельним хімічним блоком і перспективною альтернативою терефталевій кислоті, що є основою і має нафтове походження. Це є одна з найпривабливіших реакцій для розробки ефективних хімічних процесів на основі відтворювальної сировини.

В ІнФОВ НАНУ роботи проводилися в двох напрямках: дослідження процесу отримання HMF та вивчення реакцій окиснення його молекулярним киснем. З метою покращення вже існуючих недостатньо ефективних способів отримання 5-гідроксиметилфурфуролу досліджено перетворення моносахаридів та дисахаридів як моделей відновлюваної рослинної сировини. Знайдено умови, за яких суттєво збільшується його вихід.

Вперше було досліджено цілу низку катализаторів типу N-гідроксифталімідів у реакції окиснення 5-гідроксиметилфурфуролу. Вивчено також дію в цій реакції різноманітних систем, створених на основі таких катализаторів: заміщені в бензолному кільці гідроксифталіміди — солі перехідних металів. Показано, що такі системи ефективні при каталітичному окисненні HMF молекулярним киснем. Встановлено, що основним продуктом аеробного окиснення 5-гідроксиметилфурфуролу при каталізі N-гідроксиімідами є 2,5-диформілфуран — перспективний кисневмісний мономер [14]. У результаті створено ефективний спосіб одержання 2,5-диформілфурану з використанням каталітичної системи N-гідрокситетрафенілфталімід—Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [15]. Окиснення 5-гідроксиметилфурфуролу молекулярним киснем відбувається у дуже м'яких умовах: температура 50 °С, тиск кисню 1 атм, тобто порівняно з існуючими методами досягнуто зниження температури та тиску, зменшення кількості шкідливих відходів, суттєвого зниження витрат та підвищення виходу 2,5-диформілфурану.

Інноваційним виявилось використання в процесах аеробного окиснення такого широко застосовуваного органічного розчинника, як диметилсульфоксид (DMSO), дія якого виявилася настільки сильною, що її можна назвати каталітичною. Особливо вона проявляється у спільній каталітичній дії разом зі сполуками основного характеру, зокрема амінів [16], і при окисненні сполук, де С—Н-зв'язок є сусіднім до карбонільної групи або здатним до кето-енольної таутомерії (напр., у антроні). В інших розчинниках аміни не проявляють каталітичної дії, а в деяких випадках діють як класичні інгібітори.

На основі DMSO було створено каталітичну систему, що за м'яких умов шляхом окиснення молекулярним киснем дозволяє одержати такий важливий мономер, як *d,l*-камфорна кислота [17], яку до цього отримували окисненням камфори концентрованою азотною кислотою з великими шкідливими викидами газів і корозійним середовищем, що швидко виводило з ладу апаратуру.

Безперечно інноваційну цінність становить розроблений в ІнФОВ НАНУ метод окиснення вугілля молекулярним киснем у високоосновних середовищах [18, 19]. За допомогою цього методу можна окислити різне вугілля, крім антрацитів. Дослідження кінетики окиснення вугілля різних марок молекулярним киснем у присутності лугів показали, що в даних умовах найефективніше відбувається окиснення низько метаморфізованих марок вугілля, що пояснюється наявністю в структурі вугілля груп з високою С—Н-кислотністю [20]. Суттєву роль у цьому процесі відіграє саме органічний розчинник — DMSO. Реакція в ньому відбувається за м'яких умов (тиск кисню менше 1 атм, температура 60—80 °С). Окиснення в цьому випадку приводить до утворення гумінових кислот як основних продуктів реакції. Найбільша початкова швидкість окиснення спостерігалась у випадку газового гумату ( $G^*$ ), тому подальші дослідження проводилися з цією маркою вугілля. Вугілля (після ви-

лучення з нього гумінових кислот) знову піддавали окисненню киснем у DMSO в лужному середовищі протягом 150 хв. З окисненого вугілля знову виділяли гумінові кислоти і визначали кількість груп COOH. Так, з 1 г вугілля було одержано 0,80 г гумінових кислот, елементний аналіз яких показав (у %): С — 74,30; Н — 5,67; S — 1,53; N — сліди.

## ВИСНОВКИ

Інноваційне використання органічних каталізаторів (або розчинників) для прискорення реакцій отримання кисневмісних продуктів шляхом окиснення молекулярним киснем має перспективи як у промисловості, так і хімічній синтетичній практиці. При цьому треба мати на увазі таке:

1. У випадку, коли окиснення йде по зв'язках С—Н (аеробне окиснення алканів, алкіларенів, кисневмісних сполук різної будови) використання гідроксиімідних каталізаторів дозволяє провести процес за м'яких умов з вищими, ніж у традиційних технологіях, конверсією та селективністю. Цей інноваційний метод має незаперечні перспективи при одержанні багатьох важливих кисневмісних сполук. Наприклад, кумол окиснюють молекулярним киснем з метою одержання гідропероксиду кумолу (світлове виробництво складає  $6,7 \cdot 10^6$  т/рік), ацетону —  $5 \cdot 10^6$  т/рік, фенолу —  $8,3 \cdot 10^6$  т/рік,  $\alpha$ -метилстиролу, ацетофенону. Можна у цей ряд поставити і перетворення циклогексану до адипінової кислоти ( $6 \cdot 10^6$  т/рік), виробництво якої освоєно також на кількох заводах України. Пряме окиснення молекулярним киснем було б дуже корисним для хімічної промисловості, зокрема тим, що це — екологічно чистіший процес, ніж традиційне виробництво адипінової кислоти, де окиснення азотною кислотою призводить до виділення шкідливих оксидів азоту. Окиснення молекулярним киснем вуглеводнів, таких, як толуол, *n*-ксилол і пропілен, є дуже важливими промисловими процесами, що дозволяють отримати з нафтохімічної сировини цінні продукти — бензойну ( $3 \times$

$\times 10^6$  т/рік) і терефталеву кислоти ( $11,4 \times 10^6$  т/рік), диметилтерефталат ( $4,1 \cdot 10^6$  т/рік), оксид пропілену ( $4 \cdot 10^6$  т/рік) [21];

2. У випадку, коли субстратом, що підлягає окисненню, є сполуки, які мають активований карбонільною групою С–Н-зв'язок або здатний до кето-енольної таутомерії С–Н-зв'язок [22, 23] з кінцевою метою — отримання бікарбонних (чи багатокарбонних) кислот або хінонів, перспективними стають каталітичні системи, створені на основі органічного розчинника диметилсульфоксиду. Цей розчинник забезпечує ефективну дію каталізаторів — основ у процесах окиснення молекулярним киснем.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Shi Zh., Zhang Ch., Tanga C., Jiao N. Recent advances in transition-metal catalyzed reactions using molecular oxygen as the oxidant // Chem. Soc. Rev. — 2012. — V. 41. — P. 3381–3430.
2. Bregeault J.-M. Transition-metal complexes for liquid-phase catalytic oxidation: some aspects of industrial reactions and of emerging technologies // Dalton Trans. — 2003. — P. 3289–3302.
3. Sheldon R., Dakka J. Heterogeneous catalytic oxidations in the manufacture of fine chemicals // Catal Today. — 1994. — V. 19. — P. 215–246.
4. Ishii Ya., Sakaguchi S., Iwahama T. Innovation of Hydrocarbon Oxidation with Molecular Oxygen and Related Reactions // Adv. Synth. Catal. — 2001. — V. 343, № 5. — P. 393–427.
5. Литвиненко Л.М., Олейник Н.М. Органические катализаторы и гомогенный катализ. — К.: Наук. Думка, 1981. — 259 с.
6. Савелова В.А., Олейник Н.М. Механизмы действия органических катализаторов. Бифункциональный и внутримолекулярный катализ. — К.: Наук. Думка, 1990. — 294 с.
7. Ishii Y., Nakayama K., Takeno M. et al. Sakaguchi S., Iwahama T., Nishiyama Y. Novel Catalysis by N-Hydroxyphthalimide in the Oxidation of Organic Substrates by Molecular Oxygen // J. Org. Chem. — 1995. — V. 60, № 13. — P. 3934–3935.
8. Iwahama T., Sakaguchi S., Nishiyama Yu, Ishii Ya. Aerobic oxidation of alcohols to carbonyl compounds catalyzed by *n*-hydroxyphthalimide (NHPI) combined with  $\text{Co}(\text{acac})_3$  // Tetrahedron Letters. — 1995. — V. 36, № 38. — P. 6923–6926.
9. Hermans I., Jacobs P., Peeters J. Autoxidation catalysis with N-hydroxyimides: more-reactive radicals or just more radicals? // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2007. — V. 9. — P. 686–690.
10. Опейда И.А., Компанец М.А., Куц О.В., Матвиенко А.Г. Иницирование N-гидроксифталимидом радикальной полимеризации винильных мономеров // Журнал прикладной химии. — 2007. — Т. 80, № 10. — С. 1688–1691.
11. Opeida I.O., Kompanets M.O., Kusch O.V., Litvinov Ju.E. The oxidation of methylmethacrylate by molecular oxygen under mild conditions in the presence of N-hydroxyphthalimide // Oxidation Communications. — 2010. — V. 34, № 1. — P. 43–54.
12. Опейда И.А., Компанец М.А., Куц О.В., Ястребова Е.Г. О роли N-гидроксифталимида в реакциях окисления алкиларенов молекулярным кислородом // Нефтехимия. — 2009. — Т. 49, № 5. — С. 409–412.
13. Опейда И.А., Компанец М.А., Куц О.В., Папаянина Е.С. Действие N-гидроксифталимида на стереорегулярность цепи в радикальной полимеризации метилметакрилата // ТЭХ. — 2011. — Т. 47, № 1. — С. 26–31.
14. Kompanets M.O., Kusch O.V., Litvinov Yu.E. et al. Oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-diformylfuran with molecular oxygen in the presence of the N-hydroxyphthalimide // Cat. Commun. — 2014. — V. 57. — P. 60–63.
15. Пат. України 107400: МПК С 07 D 307/46. Спосіб одержання 2,5-диформілфурану / Опейда Й.О., Куц О.В., Компанец М.О., Новікова К.В., Літвінов Ю.Є.: заявник і власник ІнФОВ НАН України — U 2013 04397; заявл. 08.04.2013, Бюл. № 24/2014.
16. Сердюк А. А., Касянчук М. Г., Опейда И. А. Каталитическая активность аминов в реакции окисления антрацена // Журн. орг. химии. — 2014. — Т. 50, № 10. — С. 1460–1464.
17. А.с. № 1129875 СССР. Способ получения d,l-камфорной кислоты / Эмануэль Н.М., Скибида И.П., Сахаров А.М., Васильев Ю.А., Опейда И.А., Симонов М.А., Тимохин В.И., Мироненко Н.И., Баранова Н.В.; Заявка № 3633649/23-04, заявл. 10.06.83; опубл. 20.03.1984, Бюл. № 9.
18. Опейда Л.И., Симонов М.А., Матвиенко А.Г. Кинетика окисления сапропелитовых углей в щелочных средах // Наукові праці ДонНТУ. — 2009. — Серія «Хімія і хімічна технологія», вип. 144. — С. 104–109.
19. Опейда Л.И. Кинетика окисления гумусовых углей в диметилсульфоксиде // Химия твердого топлива. — 2010. — № 2. — С. 41–46.
20. Кучер Р.В., Компанец В.А., Бутузова Л.Ф. Структура ископаемых углей и их способность к окислению. — К.: Наук. Думка, 1980. — 166 с.
21. Suresh A.K., Sharma M.M., Sridhar T. Engineering aspects of industrial liquid phase air oxidation of hydrocarbons // Industrial & Engineering Chemistry Research. — 2000. — V. 39. — P. 3958–3997.

22. Опейда И. А., Касянчук М. Г. Окисление антрона кислородом в ДМСО // Журнал органической химии. — 2002. — Т. 38. — Вып. 6. — С. 946–947.
23. Сердюк А. А., Касянчук М. Г., Капитанов И. В., Опейда И. А. Механизм катализа алифатическими аминами реакции окисления антрона молекулярным кислородом // Теор. и эксперим. химия. — 2011. — Т. 47, № 2. — С. 122–125.

#### REFERENCES

1. Shi Zh., Zhang Ch., Tanga C., Jiao N. Recent advances in transition-metal catalyzed reactions using molecular oxygen as the oxidant. *Chem. Soc. Rev.* 2012. V. 41: 3381–3430.
2. Bregeault J.-M. Transition-metal complexes for liquid-phase catalytic oxidation: some aspects of industrial reactions and of emerging technologies. *Dalton Trans.* 2003: 3289–3302.
3. Sheldon R., Dakka J. Heterogeneous catalytic oxidations in the manufacture of fine chemicals. *Catal Today.* 1994. V. 19: 215–246.
4. Ishii Ya., Sakaguchi S., Iwahama T. Innovation of Hydrocarbon Oxidation with Molecular Oxygen and Related Reactions. *Adv. Synth. Catal.* 2001. 343(5): 393–427.
5. Litvinenko L.M., Olejnik N.M. *Organicheskie katalizatory i gomogenijj kataliz.* Kyiv: Nauk. Dumka, 1981 [in Russian].
6. Savelova V.A., Olejnik N.M. *Mehanizmy dejstvija organicheskikh katalizatorov. Bifunkcional'nyj i vnutrimolekuljarnyj kataliz.* Kyiv: Nauk. Dumka, 1990 [in Russian].
7. Ishii Y., Nakayama K., Takeno M. et al. Sakaguchi S., Iwahama T., Nishiyama Y. Novel Catalysis by N-Hydroxyphthalimide in the Oxidation of Organic Substrates by Molecular Oxygen. *J. Org. Chem.* 1995. 60(13): 3934–3935.
8. Iwahama T., Sakaguchi S., Nishiyama Yu., Ishii Ya. Aerobic oxidation of alcohols to carbonyl compounds catalyzed by n-hydroxyphthalimide (NHPI) combined with Co(acac)<sub>3</sub>. *Tetrahedron Letters.* 1995. 36(38): 6923–6926.
9. Hermans I., Jacobs P., Peeters J. Autoxidation catalysis with N-hydroxyimides: more-reactive radicals or just more radicals? *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007. V. 9: 686–690.
10. Opejda I.A., Kompanec M.A., Kushh O.V., Matvienko A.G. Inicijirovanie N-gidroksiftalimidom radikal'noj polimerizacii vinil'nyh monomerov. *Zhurnal prikladnoj himii.* 2007. 80(10): 1688–1691 [in Russian].
11. Opeida I.O., Kompanets M.O., Kusch O.V., Litvinov Ju.E. The oxidation of methylmethacrylate by molecular oxygen under mild conditions in the presence of N-hydroxyphthalimide. *Oxidation Communications.* 2010. 34(1): 43–54.
12. Opejda I.A., Kompanec M.A., Kushh O.V., Jastrebova E.G. O roli N-gidroksiftalimida v reakcijah okislenija alkilarenov molekularnym kislorodom. *Neftehimija.* 2009. 49(5): 409–412.
13. Opejda I.A., Kompanec M.A., Kushh O.V., Papajana E.S. Dejstvie N-gidroksiftalimida na stereoreguljarnost' cepi v radikal'noj polimerizacii metilmetakrilata. *TJcH.* 2011. 47(1): 26–31.
14. Kompanets M.O., Kushch O.V., Litvinov Yu.E. et al. Oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-diformylfuran with molecular oxygen in the presence of the N-hydroxyphthalimide. *Cat. Commun.* 2014. V. 57: 60–63.
15. *Pat. Ukrainy 107400.* MPK S 07 D 307/46. Sposib oderzhannja 2,5 dyformilfuranu. Opejda J.O., Kushh O.V., Kompanec M.O., Novikova K.V., Litvinov Ju.Je. [in Ukrainian].
16. Serdjuk A. A., Kasjanchuk M. G., Opejda I. A. Kataliticheskaja aktivnost' aminov v reakcii okislenija antrona. *Zhurn. org. himii.* 2014. 50(10): 1460–1464 [in Russian].
17. *A.s. № 1129875 SSSR.* Sposob poluchenija d,l-kamfornoj kisloty. Jemanujel' N.M., Skibida I.P., Saharov A.M., Vasil'ev Ju.A., Opejda I.A., Simonov M.A., Timohin V.I., Mironenko N.I., Baranova N.V. [in Russian].
18. Opejda L.I., Simonov M.A., Matvienko A.G. Kinetika okislenija sapropelitovyh uglej v shhelochnyh seredah. *Naukovi praci DonNTU.* 2009. Serija «Himija i himichna tehnologija», vip. 144: 104–109 [in Russian].
19. Opejda L.I. Kinetika okislenija gumusovyh uglej v dimetilsul'foksidi. *Himija tverdogo topliva.* 2010, N 2: 41–46 [in Russian].
20. Kucher R.V., Kompanec V.A., Butuzova L.F. *Struktura iskopaemyh uglej i ih sposobnost' k okisleniju.* Kyiv: Nauk. Dumka, 1980 [in Russian].
21. Suresh A.K., Sharma M.M., Sridhar T. Engineering aspects of industrial liquid phase air oxidation of hydrocarbons. *Industrial & Engineering Chemistry Research.* 2000. V. 39: 3958–3997.
22. Opejda I. A., Kasjanchuk M. G. Okislenie antrona kislorodom v DMSO. *Zhurnal organicheskoi himii.* 2002. T. 38. Vyp. 6: 946–947 [in Russian].
23. Serdjuk A. A., Kasjanchuk M. G., Kapitanov I. V., Opejda I. A. Mehanizm kataliza alifaticeskimi aminami reakcii okislenija antrona molekularnym kislorodom. *Teor. i jeksperim. himija.* 2011. 47(2): 122–125 [in Russian].

*И.А. Опейда*

Отделение физико-химии горючих ископаемых  
Института физико-органической химии и углехимии  
им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, Львов

ИННОВАЦИОННЫЙ ОРГАНОКАТАЛИЗ –  
ПЕРСПЕКТИВНОЕ НАПРАВЛЕНИЕ  
В РЕАКЦИЯХ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ  
МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ

Показаны перспективность инновационного органокатализа в аэробном окислении и полученные в Институте физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины достижения в этой области. Важным нововведением в практику окисления молекулярным кислородом углеводородов и 5-гидроксиметилфурфуrolа в благоприятных условиях стало использование в качестве катализатора органического соединения N-гидроксифталамида. В случае окисления угля и субстратов, в молекулах которых имеются группы, способные к кето-енольной таутомории, инновационным является использование диметилсульфоксида в качестве растворителя, обеспечивающего действие основных катализаторов.

*Ключевые слова:* органокатализ, аэробное окисление, углеводороды, уголь, 5-оксиметилфурфуrol, диметилсульфоксид.

*I.O. Opeida*

Department of Physics and Chemistry  
of Combustible Minerals, L.M. Litvinenko Institute  
of Physico-Organic Chemistry and Coal Chemistry,  
NAS of Ukraine, Lviv

INNOVATIVE ORGANOCATALYSIS –  
PERSPECTIVE TREND IN REACTIONS  
OF LIQUID PHASE OXIDATION REACTIONS  
WITH MOLECULAR OXYGEN

Innovations in the organocatalytic aerobic oxidation and significant advances achieved in this field in in POCC of NASof Ukraine are presented. An important innovation of the oxidation of hydrocarbons and 5-hydroxymethylfurfural under mild conditions with molecular oxygen was achieved by using the organic compound – N-hydroxyphthalimide as a key catalyst. In the case of oxidation of coal and substrates, the molecules of which are capable of keto-enol tautomerism, it is the innovative to use dimethyl sulfoxide as a solvent, which provides basic catalysis.

*Keywords:* organocatalysis, aerobic oxidation, hydrocarbons, coal, 5-hydroxymethylfurfural, N-hydroxyphthalimide, dimethylsulfoxide.

Стаття надійшла до редакції 31.07.15