

ПЕРЕГРУППИРОВКА АЛЛИЛОВОГО ЭФИРА ГВАЯКОЛА В ЭВГЕНОЛ**Ш.Б.Хужаниёзов, З.Ю.Атажанова, М.О.Ибодуллаева***Ургенчский филиал Ташкентской медицинской академии, РУз.*

Аннотация. Эвгенол ($C_{10}H_{12}O_2$) – органическое соединение, относящееся к классу фенолов, которое широко применяется в медицине, фармацевтике, парфюмерии, пищевой и химической промышленности. В данной статье рассматриваются метод получения эвгенола перегруппировкой аллилового эфира гваякола.

Abstract. Eugenol ($C_{10}H_{12}O_2$) is an organic compound belonging to the phenol class, widely used in medicine, pharmaceuticals, perfumery, food, and chemical industries. This article discusses a method for obtaining eugenol by rearrangement of the allyl ether of guaiacol.

Ключевые слова: эвгенол, экстракция, химический синтез, биотехнология, эфирные масла, переработка лигнина, промышленное производство.

Key words: eugenol, extraction, chemical synthesis, biotechnology, essential oils, lignin processing, industrial production.

Аллилфенолы и их эфиры являются природными душистыми веществами применяющимся в парфюмерии, пищевой промышленности и медицине. Эвгенол проявляет сильное дозозависимое бактерицидное действие [1], нарушает целостность мембран бактериальных клеток [2], угнетающе действует на протеины внешних мембран бактерий [3], блокирует рецепторы, позволяющие бактериям связываться с кишечным эпителием. При использовании эвгенола совместно с другими фитонцидами возникает сильный синергетический эффект. Особенно эффективны смеси эвгенола с тимолом, немного меньшей бактерицидной активностью обладает смесь коричневого альдегида с эвгенолом [4]. Эвгенол обладает ещё антигельминтными, фунгицидными [5] свойствами.

Эвгенол является ценным химическим соединением, известным благодаря своим антисептическим, антиоксидантным и ароматическим свойствам. Он входит в состав эфирных масел многих растений, в частности гвоздики (*Syzygium aromaticum*), базилика (*Ocimum basilicum*), корицы (*Cinnamomum verum*) и лавра (*Laurus nobilis*).

Базилик (*Ocimum basilicum*) – содержит до 5% эфирного масла, из которого 60-70% может составлять эвгенол. Лавр благородный (*Laurus nobilis*) – содержит до 45% эвгенола в составе эфирного масла. Корица (*Cinnamomum verum*) – содержит эвгенол в коре и листьях. Гвоздичное дерево (*Syzygium aromaticum*) – основной природный источник эвгенола (до 85% в гвоздичном масле).

Существуют различные методы выделения эвгенола из эфирных масел, включая традиционные и современные технологии. Наиболее распространенным методом для извлечения эфирных масел из растений является экстракция органическими растворителями эфирных масел базилика и лавра. Он основан на пропускании водяного пара через измельченное растительное сырье. При этом эфирное масло отделяется от водной фазы, а затем очищается перегонкой. С помощью этого метода можно получить эвгенола высокой чистоты, но высокие энергозатраты, требуется большое количества сырья. Используются такие растворители, как этанол, гексан, метанол. Метод позволяет извлечь большее количество эвгенола, но требует дополнительной очистки конечного продукта.

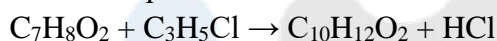
Экстракция возможна даже из плохо поддающихся перегонке растений. Недостатки метода: - остатки растворителей могут оставаться в продукте, требуя дополнительной очистки, возможные потери эфира при испарении, необходимость утилизации использованных растворителей.

Современный метод, основанный на использовании углекислого газа в сверхкритическом состоянии. При высоких давлениях CO_2 ведет себя как растворитель и эффективно извлекает эвгенол из сырья. Метод является высокоселективным – позволяет извлекать только нужные компоненты, токсичные растворители не используются, экологичность. Продукт получается высокой чистоты. В методе используется дорогостоящее оборудование, высокие требования к технологии.

Современные методы, ускоряющие процесс извлечения эфирных масел за счет воздействия микроволн или ультразвуковых волн. В методе время экстракции сокращается, выход эвгенола увеличивается, но требует специализированного оборудования, ограниченные исследования в отношении некоторых видов сырья. После экстракции эвгенол очищается методом ректификации или жидкостной экстракции.

Помимо экстракции из природного сырья, эвгенол может быть получен путем химического синтеза. Гваякол (2-метоксифенол) является химическим предшественником эвгенола и может быть получен из лигнина (древесных отходов) или нефтехимического сырья.

Основные этапы синтеза: Алкилирование гваякола аллилхлоридом



Для алкилирования и перегруппировки можно использовать кислотные или основные катализаторы. Продукт можно получать с высоким выходом. Возможность производства в больших объемах. В методе есть свои недостатки, нужны специальные оборудования, могут образоваться побочные продукты.

Лигнин – это один из наиболее распространенных природных полимеров, содержащий фенольные группы. При каталитическом разложении лигнина можно получить гваякол и его производные, включая эвгенол.

Основные этапы процесса: 1. Гидротермальная обработка лигнина. 2. Каталитическое гидрирование гваякола. 3. Очистка и выделение эвгенола. Перспективность для региона - Возможность переработки отходов древесины и сельского хозяйства, экономически выгодное производство.

Современные биотехнологии позволяют получать эвгенол с использованием микробиологических процессов. Некоторые штаммы бактерий и грибов могут трансформировать гваякол в эвгенол при ферментации. Ключевые организмы: *Pseudomonas putida* – используется для биотрансформации фенолов. *Saccharomyces cerevisiae* (дрожжи) – могут синтезировать эвгенол при модификации метаболических путей. Преимущества метода: - экологически чистый процесс, возможность использования отходов биомассы, но и недостатки этого метода: процесс медленный, высокая стоимость биореакторов. Перспективным направлением является использование генетически модифицированных микроорганизмов, способных синтезировать эвгенол из простых сахаров.

Его выделяют из природного базиликового и гвоздичного масла [6]. В литературе приводятся данные исследования перегруппировки аллилового эфира гваякола [7]. С целью получения эвгенола синтетическим путем при термической перегруппировке аллилового эфира гваякола по Кляйзену при 210°C выделяется в основном 2-аллил-6-метоксифенол [7].

Применение в качестве катализаторов веществ кислого характера, таких как кислая глина асканит, эфират фтористого бора, комплекс фтористого бора с уксусной кислотой в этой реакции приводит к получению смеси фенолов с аллильной группой в о-, п- и даже м-положениях ядра. Выход продуктов реакции составляет 13-38%.

В данной работе представлены результаты исследования перегруппировки аллилового эфира гваякола в присутствии малых количеств $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Реакции проводили в растворе гваякола в различных температурных условиях. Проведение реакции при температурах 65–100 °С показало, что при его нагревании с катализатором до 85 °С эфир остаётся неизменным, при 90 °С он перегруппировывается на 65%, при 95 °С происходит полная перегруппировка с образованием смеси изомеров.

Полученные данные температурах 80 °С и 95 °С, которой перегруппируется аллиловый эфир фенола [8], показывает, что аллиловый эфир гваякола более устойчив к действию малых количеств $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Для осуществления синтеза смесь аллилового эфира гваякола и $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (молярное соотношение 5:1:4·10⁻⁴) нагревали при 65 – 100 °С перемешивая в течение 30 минут и без предварительной обработки анализировали методом ТСХ, ГЖХ и ИК.

Идентификация продукта. Условия ТСХ: пластинка Silufol, Подвижная фаза система растворителей бензол: метанол – 9:1, проявитель пары йода и УФ свет длина волны 254 нм. Пластинка. ТСХ пластинка со слоем силикагеля F₂₅₄. Подвижная фаза. Этилацетат—толуол 10:90, проявитель пары йода и УФ свет длина волны 254 нм. Основная зона адсорбции на хроматограмме соответствует зоне адсорбции эвгенола на хроматограмме раствора стандартного образца эвгенола.

Условия ГЖХ: колонка из нержавеющей стали длиной 2 м внутренним диаметром 3 мм, наполненная фазой Reoplex-400. Температура колонки 175 °С, температура испарителя 250 °С. $V_{\text{N}_2} = 0,6$ л/мин, $V_{\text{H}_2} = 0,05$ л/мин, $V_{\text{воздух}} = 0,5$ л/мин.

ИК-спектроскопия. Спектроскопия в средней инфракрасной области. ИК спектр вещества по положению полос поглощения соответствует спектру эвгенола.

Хроматографические константы 2- и 4-аллилгваякола соответствуют литературным данным [9].

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Pandima Devi, K.; Arif Nisha, S.; Sakthivel, R.; S Karutha Pandian,. J. Ethnopharmacol., 130, 107–115, 2010.
- [2] Sikkema, J., J. A. M. de Bont, and B. Poolman. Mechanisms of membrane toxicity of hydrocarbons. Microbiol. Rev. 59:201-222, 1995.
- [3] Oyedemi S.O. Afr J Biotechnol, 8 (7). 1280-1290, 2009.
- [4] Didry N, Dubreuil L, Pinkas M. Pharm Acta Helv 69: 25-28 1994.
- [5] Pessoa LM, Morais SM, Bevilaqua CML, Luciano JHS. Anthelmintic activity of essential oil of *Ocimum gratissimum* Linn. and eugenol against *Haemonchus contortus*. Vet Parasitol 109: 59-63, 2002.
- [6] Л. Шулов, Л. А. Хейфиц. Справочник, Агропромиздат. Москва, 1990, 143 с.
- [7] В. Н. Белов, Доклады. АН. СССР, 93, 1037(1953)
- [8] Х. С. Таджимухамедов, Б. А. Пулатов, Химия природных соединений. Спецвыпуск, 105 (2000)
- [9] И. С. Никифорова, Дис. канд. хим. наук, Ташкент, 1966, 135 с.