

УДК 547.565.3

DOI: 10.37816/2713-0789-2023-3-2(9)-68-78

К вопросу о синтетическом потенциале 2,4,6-тригидрокситолуола — некоторые особенности строения ацильных производных

Ю. М. Атрощенко^{*}, И. В. Блохин^{*}, К. И. Кобраков^{**}, Д. Н. Кузнецов^{**},
В. С. Селезнёв^{**1}, Н. Ю. Совостьянов^{**}

^{*} Тульский государственный педагогический университет им. Л. Н. Толстого,
Тула, Россия

^{**} Российский государственный университет им. А. Н. Косыгина
(Технологии. Дизайн. Искусство), Москва, Россия

Аннотация

В работе представлены результаты изучения методами квантовой химии и ЯМР ¹H – спектроскопии образования внутримолекулярных водородных связей в молекулах 2,4,6-тригидрокси-3-метилбензальдегида и 1-(2,4,6-тригидрокси-3-метилфенил)этан-1-она. На основании данных по полным энергиям возможных конформаций и длинам водородных связей сделаны выводы о предпочтительном образовании связей между карбонильной группой и атомами водорода групп ОН, связанных со вторым атомом углерода карбоцикла. Сделанные выводы хорошо согласуются с данными ЯМР ¹H-спектров исследованных соединений.

Сделано заключение, что полученные данные имеют важное значения для трактовки результатов свойств производных 1,3,5-тригидроксибензола и 2,4,6-тригидрокситолуола.

Ключевые слова

2,4,6-тригидрокситолуол, ацилирование, 2,4,6-тригидрокси-3-метилбензолкарбальдегид, 1-(2,4,6-тригидрокси-3-метилфенил)этан-1-он, водородная связь, метод DFT.

Введение

Общеизвестно, что одним из определяющих векторов развития современного социума является следование принципам устойчивого развития общества (УРО) [1].

В соответствии с этими принципами химии (как синтетики — исследователи, так и технологи) в своих работах концентрируют внимание на использовании «зеленых» технологий, сырья двойного

назначения, техногенных и антропогенных отходов и т. п.

Изложенное явилось побудительным мотивом того, что в начале двухтысячных годов одним из основных научных направлений кафедры органической химии РГУ им. А. Н. Косыгина стало изучение синтетического потенциала продуктов химической трансформации старейшего

¹ Для переписки

Email: Sinntezz@mail.ru

бризантного взрывчатого вещества — 2,4,6-тринитротолуола (ТНТ, тол, тротил).

Большое теоретическое и практическое значение подобных исследований обусловлено следующими факторами: во-первых, к началу указанного периода невосребованные запасы ТНТ, подлежащие изъятию из снятых с вооружения боеприпасов только в РФ составляли несколько сотен тысяч тонн [2], во вторых, производство ТНТ является одним из наиболее технологичных, безопасных и безотходных, а сам продукт имеет химическое строение, предопределяющее широкий спектр возможных химических превращений, приводящих к таким востребованным веществам как анилины, фенолы, азопроизводные, О,N, содержащие гетероциклические соединения и т. д. и т. п.

Для РФ обсуждаемая тематика имеет особое значение, т. к. превращение ТНТ в сырьё «двойного назначения» может стать этапом возрождения в стране подотрасли малотоннажной химии и создания «импортоопережающих» технологий.

В результате систематических исследований, проведенных в период 2003–2023 гг. и частично обобщенных в работе [3], установлено, что ТНТ является доступным, недорогим и синтетически «химически гибким» прекурсором для широкой гаммы органических соединений самого разнообразного строения, перспективных для ряда отраслей практического применения.

В процессе работ по оценке синтетического потенциала таких продуктов химической трансформации ТНТ как 1,3,5-тригидроксibenзол (ТГБ) и 2,4,6-тригидрокситолуол (ТГТ), являющихся в РФ доступными продуктами (реагентами) [4, 5], выявлены неожиданные особенности их реакционной способности, обусловленные химическим и электронным строением.

Эти особенности проявляются, в частности, при проведении реакции электрофильного замещения. Показано, что в «стандартных условиях» реакции азосочетания с фенолами, т. е. при $pH = 7 \div 12$ в случае ТГТ, реакция, независимо от соотношения реагентов, температуры процесса или порядка прибавления реагентов, проходит с образованием смеси продуктов моно- и бисазосочетания. Только в сильно кислой среде при значениях pH , близких к 1, удается с выходами, близкими к количественным, получить продукты моноазосочетания. На селективность реакции также значительное влияние оказывает электронное строение диазосоставляющей компоненты [6, 7].

В работе [8] впервые описана реакция нитрозирования ТГТ и показано, что при широком варьировании соотношения реагентов и условий реакций всегда получается либо только продукт биснитрозирования, либо смесь моно- и биснитрозопродукта, а также не вступившего в реакцию ТГТ.

Изучение реакции бромирования в интервале температур от $-70^\circ C$ до $+25^\circ C$, соотношении реагентов ТГТ: Br_2 от 1 : 0.2 до 1 : 2.5, в различных растворителях также показало, что всегда образуется смесь продуктов моно- и бисзамещения в соотношении моно : бис = 1 : 2 [7].

На наш взгляд, описанные особенности химического поведения ТГТ обусловлены лабильностью электронной системы тригидроксифенильного фрагмента, которая претерпевает выраженные возмущения при изменении кислотности среды, введении в бензольное ядро групп, склонных к таутомерным превращениям (азо-гидразоформа, нитрозо-гидроксииминная формы), групп и атомов, имеющих легкополяризуемые (подвижные) электронные пары, а также возможность образования

сильных, разнообразных и многоцентровых водородных связей.

Однозначно все эти факторы должны приниматься во внимание при дизайне структур, планируемых к синтезу на базе ТГБ и ТГТ, подборе условий проведения реакций и интерпретации результатов.

В настоящей статье мы приводим данные, полученные при изучении электронной структуры моноформил- и моноацетилпроизводных ТГТ, полученные по результатам квантовохимических расчетов и спектров ЯМР ^1H , подтверждающие вышеизложенные положения.

Материалы и методы решения задач

Изученные в работе моноформил- и моноацетилпроизводные ТГТ синтезированы по методикам, приведенным в [9, 10].

Спектры ЯМР ^1H снимали на приборе Bruker AM300.

Оптимизацию геометрических параметров исследуемых структур, расчет полной энергии проводили в программном пакете Firefly 8.2.0 [11] в рамках приближения теории функционала плотности с использованием гибридного трехпараметрического обменного функционала Беке [12] с корреляционным функционалом Ли-Янга-Парра [13] (B3LYP) [14] и базисного набора Даннинга aug-cc-pVDZ [15]. Полная оптимизация геометрии проводилась без ограничений по типу симметрии. Все рассчитанные в данной работе структуры являются стационарными точками на ППЭ, что было подтверждено анализом теоретического колебательного спектра, рассчитанного из гессиана, при этом для минимумов на ППЭ диагонализированная матрица Гесса содержит только положительные члены. Учет влияния модельного растворителя — воды и ДМСО реализован в рамках континуальной модели РСМ [16] при 298.15 К.

Результаты и обсуждение

Синтез 2,4,6-тригидрокси-3-метилбензальдегида (2) и 1-(2,4,6-тригидрокси-3-метилфенил)этан-1-она (3) осуществлялся ацилированием ТГТ (1) по методикам, описанным ранее [9, 10] и несколько модифицированным нами.

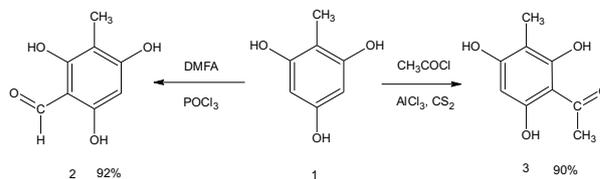


Рисунок 1 — Схематическое описание путей синтеза 2,4,6-тригидрокси-3-метилбензальдегида **2** и 1-(2,4,6-тригидрокси-3-метилфенил)этан-1-она **3**

В спектре ЯМР ^1H соединения 2 имеются сигналы: 1.8 м.д., (с, CH₃); 6.0 м.д. (с, H ар.); 9.9 м.д. (с, CHO); 10.5 м.д. (с, OH); 10.6 м.д. (с, OH); 12.3 м.д. (с, OH).

В спектре ЯМР ^1H соединения 3 имеются сигналы: 1.8 м.д., (с, CH₃); 2.6 м.д. (с, CH₃CO); 6.0 м.д. (с, H ар.); 10.3 м.д. (с, OH); 10.5 м.д. (с, OH); 13.9 м.д. (с, OH).

В обоих спектрах обращают на себя внимание сигналы, относящиеся к протонам групп OH. Если сигналы двух протонов (в каждом соединении) лежат в области, в общем-то, «обычной» для протонов фенольных групп 10.3–10.6 м.д., то третий сигнал находится в значительно более слабом поле: 13.9 м.д. (соед. 3) и 12.3 м.д. (соед. 2). В ранее опубликованных работах [17, 18] подобные сдвиги протонов гидроксильных групп в карбонильных производных ТГТ отмечались, но не обсуждались.

Поскольку синтез соединений 2 и 3 выполнялся в русле работ, направленных на получение на базе ТГТ продуктов с хелатофорными свойствами и конечная цель заключалась в изучении возможности создания хелатофорных центров с участием групп -OH и >C=O, представлялось теоретически и практически интересным и

значимым объяснить наблюдаемый экспериментальный факт.

Теоретические спектры соединений 1 и 2, полученные с использованием программы ACDLabs, демонстрируют, что ацетильный заместитель вызывает повышение кислотности групп OH и, как следствие, сдвиг всех сигналов протонов групп OH с 11.5 м.д. до 12.6 м.д.

Таким образом, наблюдаемый нами в экспериментальных спектрах значительный слабopольный сдвиг сигнала только одного протона из трех нельзя объяснить лишь электроноакцепторным влиянием карбонильной группы.

Нами сделано предположение, что наблюдаемый сдвиг сигнала связан с образованием сильной внутримолекулярной водородной связи.

С целью доказательства возможности образования внутримолекулярных водородных связей была проведена геометрическая оптимизация и расчет полной энергии конформаций соединения 2, в которых карбонильная группа теоретически может образовывать водородную связь как с гидроксильной группой в положении 2, так и 6 бензольного кольца (рисунок 1) в газовой

фазе, воде и диметилсульфоксиде (ДМСО) (таблица 1).

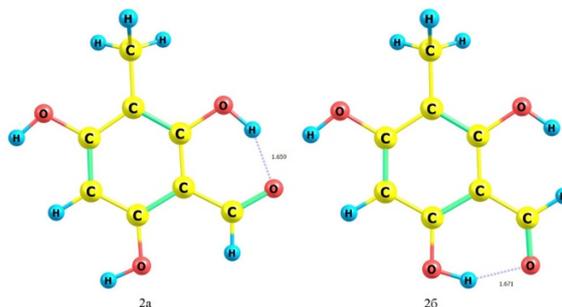


Рисунок 2 — Геометрическая структура конформеров 2,4,6-тригидрокси-3-метилбензолкарбальдегида 2а и 2б, оптимизированная методом DFT/B3LYP/aug-сс-pVDZ в воде

Как видно из данных таблицы 1, наименьшую полную энергию во всех трех средах имеет конформация 2а, в которой карбонильная группа образует водородную связь с гидроксильной группой во втором положении бензольного ядра, причем наиболее устойчивая структура образуется в воде, наибольшая разница в энергиях конформаций наблюдается также в воде и ДМСО. Эти данные подтверждаются также значением длины водородных связей (таблица 2).

Таблица 1 — Полные энергии конформеров 2,4,6-тригидрокси-3-метилбензолкарбальдегида 2а и 2б в газовой фазе, воде и ДМСО, рассчитанные методом DFT/B3LYP/aug-сс-pVDZ

Структура	Газовая фаза		Вода		ДМСО	
	Полная энергия, Хартри	Относительная полная энергия*, кДж/моль	Полная энергия, Хартри	Относительная полная энергия*, кДж/моль	Полная энергия, Хартри	Относительная полная энергия*, кДж/моль
2а	-610.6620828	42.71	-610.6783515	0.00	-610.6780971	0.67
2б	-610.6597888	48.74	-610.6748962	9.07	-610.6746639	9.68
Разность энергий		6.02		9.07		9.01

* Энергия наиболее устойчивого соединения принята за ноль.

Таблица 2 — Длины внутримолекулярных водородных связей конформеров 2,4,6-тригидрокси-3-метилбензолкарбальдегида **2a** и **2б** в газовой фазе, воде и ДМСО, рассчитанные методом DFT/B3LYP/aug-cc-pVDZ

Структура	Длина водородной связи, (Å)		
	Газовая фаза	Вода	ДМСО
2a	1.661	1.659	1.659
2б	1.685	1.671	1.671

Как видно из данных таблицы 2, наименьшая длина водородной связи также наблюдается для конформации **2a** в воде и ДМСО (таблица 2). Особенно эта разница в длине водородной связи между конформациями **2a** и **2б** заметна при расчётах в газовой фазе, где она составляет 0.024 Å, тогда как в воде и ДМСО — в два раза меньше.

На следующем этапе работы нами также была проведена геометрическая оптимизация и расчет полной энергии конформаций соединения **3** (1-(2,4,6-тригидрокси-3-метилфенил)этан-1-она), в которых карбонильная группа теоретически может образовывать водородную связь как с гидроксильной группой в положении 2, так и 6 (рисунок 2) в газовой фазе,

воде и диметилсульфоксиде (ДМСО) (таблица 3).

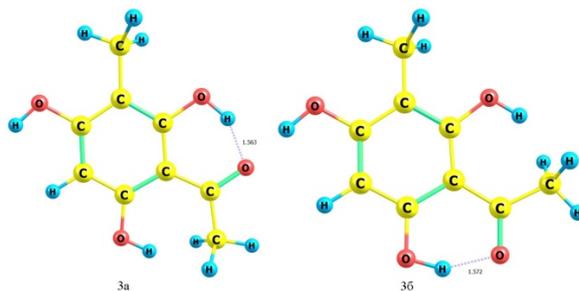


Рисунок 3 — Геометрическая структура конформеров 1-(2,4,6-тригидрокси-3-метилфенил)этан-1-она **3a** и **3б**, оптимизированная методом DFT/B3LYP/aug-cc-pVDZ в воде

Анализ таблицы 3 показывает, что также как и для соединения **2**, наиболее устойчивой конформацией 1-(2,4,6-тригидрокси-3-метилфенил)этан-1-она является та, в которой карбонильная группа образует водородную связь с гидроксильной группой в положении 2 (структура **3a**), причем, в отличие от вещества **2**, наибольшая разница в энергиях конформаций наблюдается при расчётах в газовой фазе, однако наиболее устойчивая конформация образуется по-прежнему в водной среде. В целом, разница в энергиях конформаций в 4–8.5 раз меньше, чем в случае 2,4,6-тригидрокси-3-метилбензолкарбальдегида (**2**).

Таблица 3 — Полные энергии конформеров 1-(2,4,6-тригидрокси-3-метилфенил)этан-1-она **3a** и **3б** в газовой фазе, воде и ДМСО, рассчитанные методом DFT/B3LYP/aug-cc-pVDZ

Структура	Газовая фаза		Вода		ДМСО	
	Полная энергия, Хартри	Относительная полная энергия*, кДж/моль	Полная энергия, Хартри	Относительная полная энергия*, кДж/моль	Полная энергия, Хартри	Относительная полная энергия*, кДж/моль
3a	-649.9825703	39.29	-649.9975358	0.00	-649.9973328	0.53
3б	-649.9820148	40.75	-649.9971275	1.07	-649.9968722	1.74
Разность энергий		1.46		1.07		1.21

* Энергия наиболее устойчивого соединения принята за ноль.

Значения длин внутримолекулярных водородных связей конформеров 1-(2,4,6-тригидрокси-3-метилфенил)этан-1-она **3а** и **3б** представлены в таблице 4.

Таблица 4 — Длины внутримолекулярных водородных связей конформеров 1-(2,4,6-тригидрокси-3-метилфенил)этан-1-она **3а** и **3б** в газовой фазе, воде и ДМСО, рассчитанные методом DFT/B3LYP/aug-ss-pVDZ

Структура	Длина водородной связи, (Å)		
	Газовая фаза	Вода	ДМСО
3а	1.584	1.563	1.563
3б	1.592	1.572	1.572

Как видно из таблицы 4, в отличие от вещества **2**, водородная связь в исследуемом соединении **3** короче в среднем на 0.093 Å, что свидетельствует о большей её прочности. Наименьшая длина по-прежнему наблюдается у конформера **3а**, в котором карбонильная группа образует связь с гидроксогруппой у второго углеродного атома, хотя разница в энергиях между конформациями **3а** и **3б** менее существенная, чем для конформеров 2,4,6-тригидрокси-3-метилбензолкарбальдегида **2а** и **2б**.

Заключение

1. Приведенные результаты убедительно показывают, что в молекулах 2,4,6-тригидрокси-3-метилбензолкарбальдегида и 1-(2,4,6-тригидрокси-3-метилфенил)этан-1-она реализуются внутримолекулярные водородные связи. Причем в обеих молекулах водородные связи, образованные карбонильной группой с гидроксигруппами у второго атома углерода, более стабильны (прочны), чем у четвертого атома углерода.

2. В настоящее время мы получили экспериментальные подтверждения заметно пониженной реакционной способности группы ОН в положении 2 ацильных

производных, а также в ряде соединений, синтезированных на их базе.

Результаты входят в материал публикации, направленной в печать.

3. Полученные в работе результаты являются, на наш взгляд, ещё одним подтверждением специфических химических свойств симметричных трехатомных фенолов и их производных, обусловленных их строением и объясняющих в определенной мере тот факт, что указанные фрагменты зачастую являются свойствоопределяющими структурными элементами в сложных молекулах. В частности, синтезированные и изученные производные ТГБ и ТГТ в сравнении со структурными аналогами имеют выраженные антиоксидантные свойства, пониженную токсичность, повышенные хелатирующие свойства, выраженную специфическую биологическую активность, например, цитотоксические свойства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Бузник В. М. Роль химии в устойчивом развитии общества. Хабаровск; Дальнаука, 1999. 30 с.
- [2]. Авсеенко И. М. Анализ содержания работ по утилизации обычных видов боеприпасов на предприятиях ОПК. VI международная научно-техническая конференция «Комплексная утилизация обычных видов боеприпасов», Сб. докладов, М., 2005, с. 3–8.
- [3]. Алексеев С. Г., Петрова Е. К., Кузнецов Д. Н., Кобраков К. И. Краткий исторический очерк по химической трансформации 2,4,6-тринитротолуола. *Бутлеровские сообщения*, 2020, т. 62, № 4, с. 1–11.
- [4]. Шевелев С. А., Шахнес А. Х., Воробьев С. С. Патент РФ 2292329 Способ получения 2,4,6 – тригидрокситолуола; заявитель Институт органической химии им.

Н. Д. Зелинского РАН. Заяв. 12.10.2005. Оpubл. 27.01.2007.

[5]. Шурова И. А., Сысолятин С. В., Малыхин В. В., Арбагозова А. А. Способ переработки 2,4,6-тринитротолуола: получение флороглюцина. *Южно-сибирский научный вестник*, 2010, т. 28., № 4, с. 214–218.

[6]. Ушкаров В. И., Кобраков К. И., Алафинов А. И., Шевелев С. А., Шахнес А. Х. Метилфлороглюцин – доступный полупродукт для синтеза азокрасителей. *Химическая технология*, 2006, № 87, с. 5–8.

[7]. Ушкаров В. И. Синтез и исследование свойств азосоединений на основе метилфлороглюцина : дисс...канд. хим. наук : 02.00.03, Москва, 2006, 140 с.

[8]. Кобраков К. И., Станкевич Г. С., Ручкина А. Г., и др. Новый полупродукт перспективных азокрасителей на основе 2,4,6 – тригидрокситолуола. *Известия вузов. Технология текстильной промышленности*, 2012, № 3, с. 142–144.

[9]. Teng X., Wang Y., Gu J., Shi P., Shen Z., & Ye L. Antifungal Agents: Design, Synthesis, Antifungal Activity and Molecular Docking of Phloroglucinol Derivatives. *Molecules*, 2018, no. 23(12), p. 3116. DOI: 10.3390/molecules23123116

[10]. Wu J., Mu R., Sun M., Zhao N. et al. Derivatives of Natural Product Agrimophol as Disruptors of Intrabacterial pH Homeostasis in Mycobacterium tuberculosis. *ACS Infectious Diseases*, 2019, no. 5(7), p. 1087–1104.

DOI: 10.1021/acsinfecdis.8b00325

[11]. Granovsky A. A. Firefly version 8.0 [Electronic resource]. 2016. URL: <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>.

[12]. Becke A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *J. Chem. Phys*, 1993, vol. 98, no. 7, pp. 5648–5652. DOI: 10.1063/1.464913

[13]. Lee C., Yang W., Parr R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Physical review B.*, 1988. vol. 37, no. 2. pp. 785.

DOI: 10.1103/physrevb.37.785

[14]. Stephens P. J. et al. Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields, *The Journal of Physical Chemistry*, 1994, vol. 98, no. 45, pp. 11623–11627. DOI: 10.1021/j100096a001

[15]. Dunning Jr. T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen, *The Journal of chemical physics*, 1989, vol. 90, no. 2. pp. 1007–1023. DOI: 10.1063/1.456153

[16]. Tomasi J., Mennucci B., Cammi R. Quantum mechanical continuum solvation models, *Chemical reviews*, 2005, vol. 105, no. 8, pp. 2999–3094.

DOI: 10.1021/cr9904009

[17]. Xiang Zh., Li En-Zhen, Liang H. et al. Concise synthesis and cellular evaluation of 3'-formyl-4',6'-dihydroxy-2'-methoxy-5'-methylchalcone (fmc) and its analogues. *Synthetic Communications*, 2014, vol. 44, pp. 3139–3147.

[18]. Kenneth K. C. Hong, Graham E. Ball, David StC. Black, Naresh Kumar. The Mosaic of Rottlerin. *J. Org. Chem*, 2015, no. 80(21), pp. 10668–10674. DOI: 10.1021/acs.joc.5b01827

Атрощенко Юрий Михайлович — д-р хим. наук, профессор, профессор кафедры химии, Тульский государственный педагогический университет им. Л. Н. Толстого (Российская Федерация, 300026, Тула, пр-т Ленина, д. 125)

Блохин Игорь Васильевич — канд. хим. наук, доцент, доцент кафедры химии, Тульский государственный педагогический университет им. Л. Н. Толстого (Российская Федерация, 300026, Тула, пр-т Ленина, д. 125)

Кобраков Константин Иванович — д-р хим. наук, профессор, профессор кафедры органической химии, Российский государственный университет им. А. Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство) (Российская Федерация, 119071, Москва, Малая Калужская ул., д. 1)

Кузнецов Дмитрий Николаевич — канд. хим. наук, доцент, заведующий кафедрой органической химии, Российский государственный университет им. А. Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство) (Российская Федерация, 119071, Москва, Малая Калужская ул., д. 1)

Селезнёв Владислав Сергеевич — аспирант кафедры органической химии, Российский государственный университет им. А. Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство) (Российская Федерация, 119071, Москва, Малая Калужская ул., д. 1)

Совостьянов Никита Юрьевич — магистрант кафедры органической химии, Российский государственный университет им. А. Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство) (Российская Федерация, 119071, Москва, Малая Калужская ул., д. 1)

On the question of the synthetic potential of 2,4,6-trihydroxytoluene — some structural features of acyl derivatives

Yu. M. Atroshchenko^{*}, I. V. Blokhin^{*}, K. I. Kobrakov^{**}, D. N. Kuznetsov^{**},
V. S. Seleznev^{**1}, N. Yu. Sovost'ianov^{**}

^{*} Tula State Lev Tolstoy Pedagogical University, Tula, Russia

^{**} The Kosygin State University of Russia, Moscow, Russia

Abstract

The paper presents the results of studying the formation of intramolecular hydrogen bonds in 2,4,6-trihydroxy-3-methylbenzaldehyde and 1-(2,4,6-trihydroxy-3-methylphenyl)ethane-1-one molecules by quantum chemistry and NMR ¹H spectroscopy. Based on data on the total energies of possible conformations and the lengths of hydrogen bonds between the carbonyl group and the hydrogen atoms of OH groups associated with the second carbon atom of the carbocycle. The conclusions made are in good agreement with the NMR data of the ¹H spectra of the studied compounds. It is concluded that the data obtained are important for the interpretation of the results of the properties of 1,3,5-trihydroxybenzene and 2,4,6-trihydroxytoluene derivatives.

Keywords

2,4,6-trihydroxytoluene, acylation, 2,4,6-trihydroxy-3-methylbenzene carbaldehyde, 1-(2,4,6-trihydroxy-3-methylphenyl)ethane-1-one, hydrogen bonding, DFT method.

REFERENCES

- [1]. Buznik V. M. Rol' khimii v ustoichivom razvitii obshchestva [The role of chemistry in the sustainable development of society], Khabarovsk; Dal'nauka Publ., 1999, 30 p. (In Russ.)
- [2]. Avseenko I. M. Analiz sostoianiia rabot po utilizatsii obychnykh vidov boepripasov na predpriatiiakh OPK [Analysis of the state of work on the disposal of conventional types of ammunition at defense industry enterprises]. VI mezhdunarodnaia nauchno-tekhnicheskaiia konferentsiia "Kompleksnaia utilizatsiia obychnykh vidov boepripasov", Sb. dokladov [VI International Scientific and Technical Conference "Integrated disposal of conventional types of ammunition", Reports], Moscow, 2005, pp. 3–8 (In Russ.).
- [3]. Alekseev S. G., Petrova E. K., Kuznetsov D. N., Kobrakov K. I. Kratkii istoricheskii ocherk po khimicheskoi transformatsii 2,4,6-trinitrotoluola [A brief historical sketch of the chemical transformation of 2,4,6-trinitrotoluene], Butlerovskie soobshcheniia [Butler communications], 2020, vol. 62, no. 4. pp. 1–11 (In Russ.)

¹ Corresponding author
Email: Sinntezz@mail.ru

- [4]. Shevelev S. A., Shakhnes A. Kh., Vorob'ev S. S. Patent RF 2292329 Sposob polucheniia 2,4,6 – trigidroksitoluola [A method for producing 2,4,6 – trihydroxytoluene]; zaiavitel' Institut organicheskoi khimii im. N. D. Zelinskogo RAN [The applicant is the N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry of the Russian Academy of Sciences]. Zaiav. 12.10.2005, Opubl. 27.01.2007 (In Russ.)
- [5]. Shchurova I. A., Sysoliatin S. V., Malykhin V. V., Arbagozova A. A. Sposob pererabotki 2,4,6-trinitrotoluola: poluchenie florogliutsina [Method of processing 2,4,6-trinitrotoluene: obtaining phloroglucine]. *Iuzhno-sibirskii nauchnyi vestnik* [South Siberian Scientific Bulletin], 2010, vol. 28, № 4, pp. 214–218 (In Russ.)
- [6]. Ushkarov V. I., Kobrakov K. I., Alafinov A. I., Shevelev S. A., Shakhnes A. Kh. Metilflorogliutsin – dostupnyi poluprodukt dlia sinteza azokrasitelei [Methylfloroglucin – an affordable intermediate for the synthesis of azo dyes]. *Khimicheskaiia tekhnologiia* [Chemical Technology], 2006, № 87, pp. 5–8 (In Russ.)
- [7]. Ushkarov V. I. Sintez i issledovanie svoistv azosodinenii na osnove metilflorogliutsina [Synthesis and investigation of properties of azo compounds based on methylfloroglucin] : diss... kand. khim.nauk [diss... Candidate of Chemical Sciences] : 02.00.03, Moscow, 2006, 140 p. (In Russ.)
- [8]. Kobrakov K. I., Stankevich G. S., Ruchkina A. G., et al. Novyi poluprodukt perspektivnykh azokrasitelei na osnove 2,4,6 – trigidroksitoluola [A new intermediate of promising azo dyes based on 2,4,6 – trihydroxytoluene]. *Izvestiia vuzov. Tekhnologiia tekstil'noi promyshlennosti* [Textile Industry Technology. Series: “Proceedings of Higher Educational Institutions”], 2012, № 3, pp. 142–144 (In Russ.)
- [9]. Teng X., Wang Y., Gu J., Shi P., Shen Z., & Ye L. Antifungal Agents: Design, Synthesis, Antifungal Activity and Molecular Docking of Phloroglucinol Derivatives. *Molecules*, 2018, no. 23(12), p. 3116. DOI: 10.3390/molecules23123116
- [10]. Wu J., Mu R., Sun M., Zhao N. et al. Derivatives of Natural Product Agrimophol as Disruptors of Intrabacterial pH Homeostasis in *Mycobacterium tuberculosis*. *ACS Infectious Diseases*, 2019, no. 5(7), p. 1087–1104. DOI: 10.1021/acsinfecdis.8b00325
- [11]. Granovsky A. A. Firefly version 8.0 [Electronic resource]. 2016. URL: <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>.
- [12]. Becke A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *J. Chem. Phys.*, 1993, vol. 98, no. 7, pp. 5648–5652. DOI: 10.1063/1.464913
- [13]. Lee C., Yang W., Parr R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Physical review B.*, 1988. vol. 37, no. 2. pp. 785. DOI: 10.1103/physrevb.37.785
- [14]. Stephens P. J. et al. Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields, *The Journal of Physical Chemistry*, 1994, vol. 98, no. 45, pp. 11623–11627. DOI: 10.1021/j100096a001
- [15]. Dunning Jr. T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen, *The Journal of chemical physics*, 1989, vol. 90, no. 2. pp. 1007–1023. DOI: 10.1063/1.456153
- [16]. Tomasi J., Mennucci B., Cammi R. Quantum mechanical continuum

solvation models, *Chemical reviews*, 2005, vol. 105, no. 8, pp. 2999–3094.

DOI: 10.1021/cr9904009

[17]. Xiang Zh., Li En-Zhen, Liang H. et al. Concise synthesis and cellular evaluation of 3'-formyl-4',6'-dihydroxy-2'-methoxy-5'-methylchalcone (fmc) and its analogues.

Synthetic Communications, 2014, vol. 44, pp. 3139–3147.

[18]. Kenneth K. C. Hong, Graham E. Ball, David StC. Black, Naresh Kumar. The Mosaic of Rottlerin. *J. Org. Chem.*, 2015, no. 80(21), pp. 10668–10674. DOI: 10.1021/acs.joc.5b01827

Atroshchenko Yu. M. — Dr. Sc. (Chem.), Professor of the Department of Chemistry, Tula State Lev Tolstoy Pedagogical University (Lenin Ave., 125, Tula, 300026, Russian Federation).

Blokhin I. V. — Cand. Sc. (Chem.), Assoc. Professor of the Department of Chemistry, Tula State Lev Tolstoy Pedagogical University (Lenin Ave., 125, Tula, 300026, Russian Federation).

Kobraikov K. I. — Dr. Sc. (Chem.), Professor, Department of Organic Chemistry, The Kosygin State University of Russia (Malaya Kaluzhskaya st., 1, Moscow, 119071 Russian Federation).

Kuznetsov D. N. — Cand. Sc. (Chem.), Assoc. Professor, Head of the Department of Organic Chemistry, The Kosygin State University of Russia (Malaya Kaluzhskaya st., 1, Moscow, 119071 Russian Federation).

Seleznev V. S. — Postgraduate student, Department of Organic Chemistry, The Kosygin State University of Russia (Malaya Kaluzhskaya st., 1, Moscow, 119071 Russian Federation).

Sovost'ianov N. Yu. — undergraduate student, Department of Organic Chemistry, The Kosygin State University of Russia (Malaya Kaluzhskaya st., 1, Moscow, 119071 Russian Federation).

Пробьба ссылаться на эту статью следующим образом:

К вопросу о синтетическом потенциале 2,4,6-тригидрокситолуола — некоторые особенности строения ацильных производных / Ю. М. Атрощенко, И. В. Блохин, К. И. Кобраков, Д. Н. Кузнецов, В. С. Селезнёв, Н. Ю. Совостьянов // Промышленные процессы и технологии. 2023. Т. 3. № 2(9). С. 68 – 78.

DOI: 10.37816/2713-0789-2023-3-2(9)-68-78

Please cite this article as:

Atroshchenko Yu. M., Blokhin I. V., Kobraikov K. I., Kuznetsov D. N., Seleznev V. S., Sovost'ianov N. Yu. On the question of the synthetic potential of 2,4,6-trihydroxytoluene — some structural features of acyl derivatives. *Industrial processes and Technologies*, 2023, vol. 3, no. 2(9), pp. 68 – 78.

DOI: 10.37816/2713-0789-2023-3-2(9)-68-78