

УДК 541.138:547

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА НА ОСНОВЕ TEMPO/I₂ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ОКИСЛЕНИЯ СПИРТОВ

Е. Н. Шубина, М. А. Алексеев, Е. В. Голубенко, И. А. Ромащенко, И. Ю. Жукова

Донской государственной технической университет (г. Ростов-на-Дону, Российская Федерация)

Представлен анализ современной библиографии о селективном окислении спиртов разными каталитическими системами на основе оксоаммониевых солей и нитроксильных радикалов ряда 2,2,6,6-тетраметилпиперидина. Установлено, что каталитическая система нитроксильный радикал — йод в комбинации с пиридиновым основанием ускоряет окисление спиртов и является наиболее эффективной, так как по составу проста, имеет низкую стоимость, в ней отсутствуют токсичные металлы и окислительные реагенты. Важное теоретическое и практическое значение имеет поиск новых путей синтеза карбонильных соединений и производных карбоновых кислот с использованием доступных реагентов, а также экологически безопасных методов. Целью данной работы является анализ современных представлений о проведении реакций селективного окисления спиртов в условиях катализа системой НР ряда 2,2,6,6-тетраметилпиперидина (ряда ТЕМПО) — йод.

Ключевые слова: каталитическая система, селективное окисление, спирты, 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (ТЕМПО), йод, пиридиновые основания.

CATALYTIC SYSTEM BASED ON TEMPO / I₂ FOR SELECTIVE OXIDATION OF ALCOHOLS

E. N. Shubina, M. A. Alekseev, E. V. Golubenko, I. A. Romashchenko, I. Yu. Zhukova

Don State Technical University (Rostov-on-Don, Russian Federation)

The analysis of a modern bibliography on the selective oxidation of alcohols by various catalytic systems based on oxoammonium salts and nitrox radicals of the 2,2,6,6-tetramethylpiperidine series is presented. It has been established that the catalytic system of the nitrox radical – iodine in combination with the pyridine base accelerates the oxidation of alcohols. This catalytic system is most effective because it is simple in composition, low in cost and does not contain toxic metals and oxidizing reagents.

Keywords: catalytic system, selective oxidation, alcohols, 2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl (TEMPO), iodine, pyridine bases.

Введение. Стабильные свободные радикалы нитроксильного типа обращают на себя всевозрастающее внимание из-за их важности во множестве развивающихся областей современной науки и техники, особенно в направлении разработки высокотехнологичных материалов и каталитических систем [1–3]. Среди различных нитроксильных радикалов (НР) 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (2,2,6,6-ТМП-1-оксил, ТЕМПО) и его родственные соединения представляют особый интерес. Они нашли широкое применение в качестве реагентов и катализаторов в органическом синтезе, антиоксидантах, материалах для радикальных батарей, магнитоактивных материалах, ингибиторах фото- и термодеструкции и катализаторах полимеризации [2–8].

В области химических технологий органического синтеза радикал ТЕМПО и его производные являются хорошо зарекомендовавшими себя катализаторами для процессов

окисления органических соединений, прежде всего спиртов, до карбонильных соединений и производных карбоновых кислот. Особенно большое значение имеет возможность промышленного применения НР в качестве умеренной, безопасной и экономичной альтернативы окислителям и катализаторам на основе тяжелых металлов в процессах высокоселективного окисления спиртов [3]. Данный факт обусловлен востребованностью карбонильных структур и функциональных производных карбоновых кислот, их реакционной способностью, возможностью получения на их основе широкого круга ценных органических продуктов, синтетических волокон, ионообменных смол и фармацевтических препаратов [1, 3, 7–10].

Основная часть. Разработаны различные реагенты и каталитические системы для окисления спиртов до альдегидов и кетонов [2–3, 10–13]. Однако многие из этих систем отличаются высокими расходами реагентов, их нестабильностью, использованием опасных металлов или окислителей, жесткими условиями или сложностью проведения реакции.

Окисленные производные НР ряда ТЕМПО— оксоаммониевые соли (ОС) получили широкое применение в реакциях окисления первичных и вторичных спиртов до альдегидов или кетонов [12, 14]. В то время как ОС были успешно применены в качестве стехиометрических окислителей, их относительно высокая цена побудила к разработке многочисленных процессов, основанных на применении каталитических количеств ОС или их предшественников НР с использованием различных недорогих вторичных окислителей [2, 11–19].

К таким окислителям, не содержащим переходных металлов, относятся гипохлорит натрия или галогены, они были успешно применены к катализируемому НР окислению спиртов до карбонильных соединений [2, 18–21].

Среди окислителей на основе галогенов элементный йод привлекает внимание как мягкий, стабильный и недорогой окислитель [19–20, 22–23].

Ранее было описано катализируемое НР окисление спиртов элементарным йодом в двухфазной системе $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{KOH}$, которое протекало с низкими выходами целевых продуктов [24]. О более селективном окислении различных спиртов в системе толуол/ NaHCO_3 (водн.) сообщили Миллер и Хёрнер [20]. Также описан электрохимический способ окисления спиртов в двухфазной системе $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{NaHCO}_3/\text{KI}$ [23]. На взгляд авторов статьи, нитроксид-катализируемое окисление спиртов йодом в двухфазной системе «органический растворитель/водный раствор основания» имеет потенциал для использования в качестве универсального общего метода для лабораторного и мелкомасштабного промышленного синтеза различных альдегидов и кетонов. Проведение реакций окисления спиртов до карбонильных соединений в двухфазных водо-органических системах благоприятствует простому разделению органических продуктов от неорганических водорастворимых реагентов и отходов [22–23].

В качестве эффективных катализаторов для селективного стехиометрического окисления спиртов в альдегиды или димерные эфиры с использованием ОС рядом исследователей были предложены пиридин и его алкилзамещенные производные [15, 25–26]. Однако пиридины не изучались как сокатализаторы для селективного НР катализируемого окисления различных типов спиртов в альдегиды или кетоны с использованием йода.

НР катализируемое окисление первичных и вторичных спиртов йодом в отсутствие пиридинового сокатализатора показало, что особенности реакции были сходны с некаталитическим стехиометрическим окислением спиртов ОС [27–28]. Таким образом, стерически не затрудненные бензиловые спирты и вторичные алифатические спирты окислялись с умеренной скоростью, в то время как первичным алифатическим спиртам для окисления

требовалось длительное время. В диапазоне гомологов линейных первичных алифатических спиртов скорость окисления последовательно снижалась с увеличением длины углеводородной цепи. Интересно, что эти результаты в значительной степени отличаются от результатов аналогичных НР катализируемых реакций окисления спиртов с NaOCl (первичный окислитель) в двухфазной системе $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{NaHCO}_3$ (водн.). В этих условиях окисление первичных спиртов происходило с более высокими скоростями, чем окисление вторичных [29].

Удивительно, но при катализируемом НР окислении первичных алифатических спиртов йодом наблюдались достаточно высокие выходы димерных эфиров. Эти результаты отличаются от стехиометрического окисления первичных алифатических спиртов ОС, для которых образование димерных эфиров было обнаружено только с незначительными выходами (3–5%) [27–30]. Некаталитическое окисление спирта йодом вносит значительный вклад в общую реакцию, например, окислительная этерификация спиртов йодом является хорошо известной реакцией [31]. Однако окисление различных спиртов йодом в двухфазной системе $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{NaHCO}_3$ (водн.) показало, что в отсутствие НР ряда ТЕМПО окисление протекает медленно и выходы карбонильных соединений в 5–10 раз ниже по сравнению с НР катализируемым окислением в тех же условиях. Интересно отметить, что образование димерных эфиров в качестве основных продуктов в катализируемом ТЕМПО/ CaCl_2 окислении первичных спиртов оксоном в присутствии воды описано в [32], однако эта окислительная система сильно отличается от рассмотренной здесь каталитической системы.

Поэтому, несмотря на некоторое сходство со стехиометрическими реакциями окисления ОС [27–28] катализируемое НР окисление спиртов йодом в $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{NaHCO}_3$ (водн.) отличается по скорости и селективности от большинства катализируемых НР реакций окисления в двухфазных системах [2, 21, 29, 33–34].

Для повышения скорости окисления и селективности, особенно в случае первичных алифатических спиртов, был исследован катализ с различными пиридиновыми основаниями. Было обнаружено, что добавление пиридиновых оснований ускоряет окисление в достаточной степени по сравнению с экспериментами без добавления пиридина, в частности для окисления первичных алифатических спиртов. Незамещенный пиридин способствует образованию димерных эфиров, в то время как 2,6-дизамещенные пиридины продуцируют альдегиды. Подобная селективность для окисления первичных алифатических спиртов в присутствии пиридиновых оснований согласуется с данными о влиянии структур пиридиновых оснований на селективность стехиометрического окисления спиртов с использованием ОС [15].

Заключение. Анализ современных данных литературы о проведении реакций селективного окисления спиртов показал, что наиболее эффективной является каталитическая система на основе НР ряда 2,2,6,6-тетраметилпиперидина (ряда ТЕМПО) — йод — пиридиновое основание.

Ключевыми особенностями эффективного окислительного метода являются использование двухфазной системы $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{NaHCO}_3$ (водн.), элементарного йода в качестве слабого окислителя (предотвращающего галогенирование субстратов), применение каталитической системы, включающей НР ряда ТЕМПО в комбинации с пиридиновым основанием.

Каталитическая система НР ряда ТЕМПО/ I_2 с применением пиридина не только ускоряет окисление спиртов, но и предотвращает образование димерных эфиров из соответствующих первичных алифатических спиртов. Замещенные пиридины в условиях каталитического окисления способствуют образованию симметричных сложных эфиров с высоким выходом.

Преимуществами каталитической системы НР ряда ТЕМПО/ I_2 также являются её простота, низкая стоимость, отсутствие в составе металлов и токсичных окислительных реагентов.

Библиографический список

1. Ludger T., Studer T. Nitroxides. Applications in synthesis and in polymer chemistry. *Angewandte Chemie International Edition*. 2011; 50; 22; 5034–5068 pp.
2. Bobbitt J.M., Bruckner C., Merbouh N. Oxoammonium and nitroxide catalyzed oxidations of alcohols. *Org. React.* 2009; 74; 103–424 pp.
3. Ciriminna R., Pagliaro M. Industrial oxidations with organocatalyst TEMPO and its derivatives. *Organic Process Research & Development*. 2009; 14; 1; 245–251 pp.
4. Volodarsky L.B., Raton B. Nitroxides: Applications. Florida: CRC Press, Inc. 1988; 2; 162 p.
5. Caron S., Dugger R.W., Ruggeri S.G. Large—Scale Oxidations in the Pharmaceutical Industry. *Chem. Rev.* 2006; 106; 2943–2989 pp.
6. Marino—González A. M., Dijkstra A., Sheldon J. Efficient and Selective Aerobic Oxidation of Alcohols into Aldehydes and Ketones Using Ruthenium/TEMPO as the Catalytic System. *J. Am. Chem. Soc.* 2001; 123; 6826–6833 pp.
7. Hawker C.J., Bosman A.W., Harth E. New Polymer Synthesis by Nitroxide Mediated Living Radical Polymerizations. *Chem. Rev.* 2001; 101; 3661–3688 pp.
8. Розанцев, Э. Г. Нитроксильные радикалы: синтез, химия, приложения/ Э. Г. Розанцев, Р. И. Жданов. — Москва: Наука, 1987. — 271 с.
9. Wang T., Jiao N. Nitrogenation Strategy for the Synthesis of Nitriles. *Springer*. 2017; Ch. 4; 63–109 pp.
10. Bobbitt J.M. Oxoammonium Salt Oxidations of Alcohols. *TCI Chemicals*. 2009; 146; 2–10 pp.
11. Sheldon R.A. Recent advances in green catalytic oxidations of alcohols in aqueous media. *Catal Today*. 2015; 247; 4–13 pp.
12. Kopylovich M. N., Ribeiro A.P.C., Alegria E.C.B.A., Pombeiro A.J.L. Chapter three – catalytic oxidation of alcohols: recent advances. *Academic Press*. 2015; 63; 91–174 pp.
13. Ciriminna R., Pandarus V., Beland F. Heterogeneously Catalyzed Alcohol Oxidation for the Fine Chemical Industry. *Org Process Res Dev*. 2015; 15; 1554–1558 pp.
14. Kelly C.B., Mercadante M.A., Hamlin T.A., Fletcher M.N. Oxidation of α —Trifluoromethyl Alcohols Using a Recyclable Oxoammonium Salt. *J Org Chem*. 2012; 77; 18; 8131–8141 pp.
15. Bobbitt J.M. Oxoammonium Salt Oxidations of Alcohols in the Presence of Pyridine Bases. *J Org Chem*. 2014; 79; 3; 1055–1067 pp.
16. Miller S.A. Oxidation of terminal diols using an oxoammonium salt: a systematic study. *Org Biomol Chem*. 2017; 15; 2817–2822 pp.
17. Badalyan A. Cooperative electrocatalytic alcohol oxidation with electron—proton—transfer mediators. *Nature*. 2016; 535; 406–410 pp.
18. Okada T., Asawa T., Sugiyama Y. Sodium hypochlorite pentahydrate (NaOCl·5H₂O) crystals; An effective re—oxidant for TEMPO oxidation. *Tetrahedron*. 2016; 72; 2818–2827 pp.
19. Méndez—Sánchez D., Mangas—Sánchez J. Chemoenzymatic Deracemization of Secondary Alcohols by using a TEMPO—Iodine—Alcohol Dehydrogenase System. *ChemCatChem*. 2015; 7; 4016–4020 pp.
20. Miller R.A., Hoerrner R.S. Iodine as a Chemoselective Reoxidant of TEMPO: Application to the Oxidation of Alcohols to Aldehydes and Ketones. *Org Lett*. 2003; 5; 285–287 pp.
21. Anelli L.P., Biffi C., Fast and selective oxidation of primary alcohols to aldehydes or to carboxylic acids and of secondary alcohols to ketones mediated by oxoammonium salts under two—phase conditions. *J Org Chem*. 1987; 52; 2559–2562 pp.

22. Kashparova V.P., Klushin V.A. Selective Synthesis of 2,5-Diformylfuran by Sustainable 4-acetamido-TEMPO/Halogen-Mediated Electrooxidation of 5-Hydroxymethylfurfural. J. Chem – Asian. 2016: 11; 2578–2585pp.

23. Окисление спиртов электрохимически генерируемым иодом в присутствии нитроксильного радикала / В. П. Кашпарова [и др.] // Журнал прикладной химии. — 2010. — Т. 83, № 4. — С. 693–695.

24. Cottier L., Descotes G. Oxidation of 5-hydroxymethylfurfural and derivatives to furanaldehydes with 2,2,6,6-tetramethylpiperidine oxide radical - co-oxidant pairs. J Heterocycl Chem. 1995:32; 927–930 pp.

25. Abramovich A., Toledo H., Pisarevsky E., Szpilman A.M. Organocatalytic oxidative dimerization of Alcohols to esters. Synlett, 2012: 23; 15; 2261–2265 pp.

26. Ray R., Jana R.D., Bhadra M. Efficient and Simple Approaches Towards Direct Oxidative Esterification of Alcohols. J. Chem – Eur. 2014: 20;15618–15624 pp.

27. Bailey W.F., Bobbit J.M., Wiberg K.B. Mechanism of the Oxidation of Alcohols by Oxoammonium Cations. J Org Chem. 2007: 72;4504–4509 pp.

28. Qiu J.C., Pradhan P.P. Selective oxoammonium salt oxidations of alcohols to aldehydes and aldehydes to carboxylic acids. Org Lett. 2012: 14;350–353 pp.

29. Anelli L.P., Banfi C. Oxidation of diols with alkali hypochlorites catalyzed by oxammonium salts under two—phase conditions. J Org Chem. 1989: 54;2970–2972 pp.

30. Merbouh N. Oxoammonium Salts. 9. Oxidative Dimerization of Polyfunctional Primary Alcohols to Esters. An Interesting β Oxygen Effect. J Org Chem. 2004: 69;5116–5119 pp.

31. Mori N. Facile oxidative conversion of alcohols to esters using molecular iodine. Tetrahedron. 2005;5915–5925 pp.

32. Hackbusch S. Oxidative esterification of primary alcohols with TEMPO/CaCl₂/Oxone under hydrous conditions. Tetrahedron Lett. 2016: 57;2873–2876 pp.

33. Fukuda N. Safe and convenient nitroxyl radical and imide dual catalyzed NaOCl oxidation of alcohols to aldehydes/ketones. Tetrahedron Lett. 2015: 56; 3905–3908 pp.

34. Moriyama K. Direct and Selective Benzylic Oxidation of Alkylarenes via C–H Abstraction Using Alkali Metal Bromides. J Org Chem. 2014: 79; 2414–2417pp.

Обавторах:

Шубина Елена Николаевна, ассистент кафедры «Химические технологии нефтегазового комплекса» Донского государственного технического университета (344000, РФ, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1), Elenapapina1995@mail.ru

Алексеев Максим Александрович, студент Донского государственного технического университета (344000, РФ, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1), alexeevm8@gmail.com

Голубенко Евгений Витальевич, магистрант Донского государственного технического университета (344000, РФ, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1), spu-58.3@donstu.ru

Ромашенко Илья Александрович, магистрант Донского государственного технического университета (344000, РФ, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1), spu-58.3@donstu.ru



Жукова Ирина Юрьевна, заведующая кафедрой «Химические технологии нефтегазового комплекса» Донского государственного технического университета (344000, РФ, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1), доктор технических наук, профессор, iyuzh@mail.ru

Authors:

Shubina Elena Nikolaevna, assistant, the Department of Chemical Technology of Oil and Gas Complex, Don State Technical University (344000, Russian Federation, Rostov-on-Don, Gagarina sq. 1), Elenapapina1995@mail.ru

Alekseev Maksim Aleksandrovich, student, Don State Technical University (344000, Russian Federation, Rostov-on-Don, Gagarina sq. 1), alexeevm8@gmail.com

Golubenko Evgeniy Vitalievich, master's degree student, Don State Technical University (344000, Russian Federation, Rostov-on-Don, Gagarina sq. 1), spu-58.3@donstu.ru

Romaschenko Iliya Vitalievich, master's degree student, Don State Technical University (344000, Russian Federation, Rostov-on-Don, Gagarina sq. 1), spu-58.3@donstu.ru

Zhukova Irina Yurievna, head, the Department of «Chemical Technologies of the Oil and Gas Complex», Don State Technical University (344000, Russian Federation, Rostov-on-Don, Gagarina sq. 1), doctor of technical sciences, professor, iyuzh@mail.ru