

УДК 541.138:547

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ  
ГОМОЛОГОВ ПИРИДИНА НА  
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ  
СПИРТОВ**

*Алексеев М. А., Белая К. Г.,  
Краснобрыжая Е. С., Шубина Е. Н.,  
Жукова И. Ю.*

Донской государственный технический  
университет, Ростов-на-Дону, Российская  
Федерация

[spu-58.3@donstu.ru](mailto:spu-58.3@donstu.ru)

[Elenapapina1995@mail.ru](mailto:Elenapapina1995@mail.ru)

[iyuzh@mail.ru](mailto:iyuzh@mail.ru)

[alexeevm8@gmail.com](mailto:alexeevm8@gmail.com)

Приведены результаты исследования прототирующего действия пиридиновых оснований на электрохимическое окисление спиртов с применением каталитической системы, состоящей из нитроксильного радикала и йодида калия. Введение в систему основания в количестве 10 мол.% привело к повышению скорости окисления, а также к увеличению выхода по току карбонильных соединений практически в два раза по сравнению с исследованиями без пиридиновых оснований.

**Ключевые слова:** электрохимическое окисление спиртов, альдегиды, пиридин, ТЕМПО

**Введение.** Процесс окисления спиртов до карбонильных соединений осуществляют с добавкой к реакционной смеси реагентов различной природы. Так, особое внимание заслуживают оксоаммониевые соли (ОС) ряда 2,2,6,6-тетраметилпиперидина (2,2,6,6-ТМП), присутствие стехиометрического количества которых (по отношению к субстрату) позволяет повысить селективность процесса и выход целевых продуктов [1–4]. Важной особенностью ОС является возможность их регенерации [5]. Для превращения нитроксильных радикалов (НР) «*in situ*» в ОС наиболее удобным и экономически выгодным является использование первичных окислителей, обычно содержащих активный галоген [6–9].

Наиболее мягким окислителем, не вызывающим галогенирование субстрата и/или превращения других функциональных групп, является йод [9]. Система «НР — йод» позволяет превращать различные по структуре спирты в соответствующие карбонильные соединения с высоким выходом [10], однако к недостаткам этого метода относится необходимость 2-х кратного избытка йода по отношению к исходному спирту. Эта проблема решается путем образования йода на аноде в процессе электролиза из йодида калия, взятого в каталитических количествах 10–20 мол.% по отношению к субстрату [11]. Электрохимическое окисление спиртов системой «НР —

UDC 541.138:547

**INVESTIGATION OF THE EFFECT OF  
PYRIDINE HOMOLOGUES ON  
ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF  
ALCOHOLS**

*Alekseev M.A., Belaya K.G.,  
Krasnobryzhaya E.S., Shubina E.N.,  
Zhukova I.Yu.*

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

[spu-58.3@donstu.ru](mailto:spu-58.3@donstu.ru)

[Elenapapina1995@mail.ru](mailto:Elenapapina1995@mail.ru)

[iyuzh@mail.ru](mailto:iyuzh@mail.ru)

[alexeevm8@gmail.com](mailto:alexeevm8@gmail.com)

The paper presents the research results of the promoting effect of pyridine bases on the electrochemical oxidation of alcohols using a catalytic system consisting of a nitroxyl radical and potassium iodide. Introduction to the system the base in an amount of 10 mol.% led to an increase in the oxidation rate, as well as to an increase in the current efficiency of carbonyl compounds by almost two times compared with studies without pyridine bases.

**Keywords:** electrochemical oxidation of alcohols, aldehydes, pyridine, TEMPO

йодид калия» позволило в предложенных условиях получить карбонильные соединения с выходом по веществу до 95 % после пропускания 4–5 *F* электрической емкости, но выход по току был не более 43 %.

В работе [12] показано, что добавка основания оказывает существенное влияние на селективность реакции окисления спиртов. Основание способствует ионизации спирта с последующим образованием алкоксид-иона, который быстро взаимодействует с катионом ОС, что приводит к ускорению процесса окисления. Имеется небольшое количество исследований о влиянии пиридина на химическое окисление спиртов ОС с образованием эфиров и карбоновых кислот [2, 13, 14], однако отсутствуют данные о действии пиридиновых оснований на электрохимическое окисление спиртов в присутствии НР.

Цель работы заключается в исследовании влияния пиридиновых оснований на непрямое электрохимическое окисление (ЭХО) спиртов с каталитической системой, состоящей из НР и йодида калия.

**Методика окисления спиртов до карбонильных соединений.** В качестве реактора для проведения синтеза использовали бездиафрагменный электролизер объемом 150 мл с водяной рубашкой, мешалкой и термометром. Электролизер снабжен *Pt*-электродами с площадью анода 20 см<sup>2</sup>, площадью катода 10 см<sup>2</sup>. Температура синтеза поддерживалась в пределах 20–25 °С.

В ячейку электролизера загружали следующие ингредиенты:

- раствор 0,04 моль спирта, 0,004 моль НР, 0,004 моль пиридинового основания в 40 мл метиленхлорида;
- раствор 0,06 моль гидрокарбоната натрия, 0,04 моль йодида калия в 80 мл дистиллированной воды.

Водородный показатель (*pH*) смеси составляет 8,6. Синтез проводили при плотности тока 0,05 А/см<sup>2</sup> и заканчивали после пропускания 2–2,3 *F* электрической емкости. Для удаления избытка йода использовали тиосульфат натрия. Водный и органический слои разделяли. Водный слой экстрагировали дихлорметаном с объемной характеристикой 2×20 мл. Полученные органические вытяжки объединяли, сушили безводным сульфатом натрия ( $Na_2SO_4$ ) и анализировали методом ГХ-МС.

**Результаты и их обсуждение.** В работе [10] описано действие пиридиновых оснований на процесс химического превращения различных спиртов в карбонильные соединения. Авторами установлено, что добавка пиридинового основания в количестве 10 мол.% повышает скорость процесса окисления практически в два раза по сравнению с экспериментами без пиридина.

Авторы исследовали непрямое электрохимическое окисление спиртов каталитической системой НР-КІ в двухфазной среде  $CH_2Cl_2/NaHCO_3$  в присутствии пиридиновых оснований. Влияние добавки пиридиновых оснований на скорость непрямого ЭХО спиртов изучалось нами на примере окисления октанола до октанала. Исследования показали прототирующее действие пиридиновых оснований (таблица 1).

Влияние пиридиновых оснований в количестве 10 мол. %  
на не прямое электрохимическое окисление 1-октанола

Пиридиновое основание	Выход октанала, (%)*, после пропускания 2 F электрической емкости
пиридин	64,0**
	95,2
	50,5***
2,6-лутидин	59,8**
	94,4
коллидин	62,9**
	95,0
2-метил-5-этилпиридин	55,0**
	90,3
	48,5***
4-ацетилпиридин	55,4**
	91,0

\* по данным ГХ-МС

\*\* без пиридинового основания

\*\*\* соотношение спирт: пиридиновое основание 1:1

Как оказалось, в промотирующем действии исследованных пиридиновых оснований на не прямое ЭХО октанола существенных различий не наблюдалось. Во всех случаях октаналь был получен с высоким выходом по току и по веществу (90–95 %) после пропускания 2 F электрической емкости, в отличие от экспериментов без пиридиновых оснований.

Действие гомологов пиридина и 4-ацетилпиридина на не прямое ЭХО разных спиртов (алифатических, циклических, ароматических, гетероциклических) каталитической системой НР-КІ в двухфазной среде  $CH_2Cl_2/NaHCO_3$  позволило повысить скорость процесса, а также выход по току в два раза в сравнении с экспериментами без добавления пиридиновых оснований, и получить целевые продукты с выходом по веществу 75–95 % после пропускания теоретического количества электричества.

В отсутствие пиридиновых оснований предполагаемый механизм реакции непрямого ЭХО спиртов показан на рис. 1.

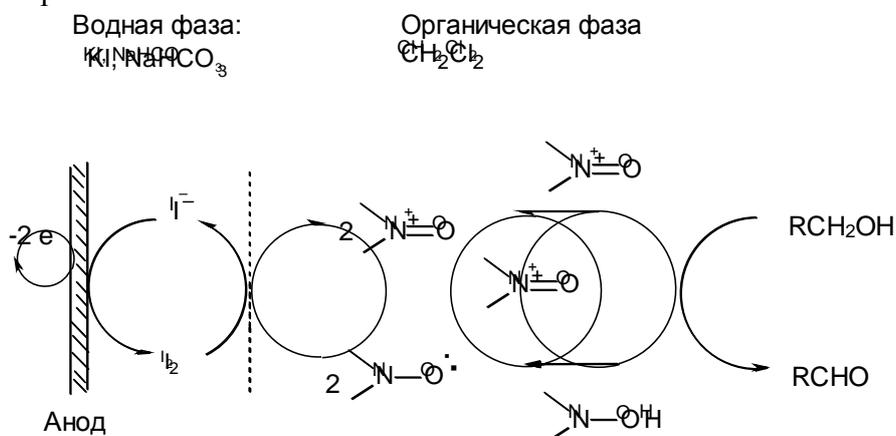


Рис. 1. Предполагаемый механизм реакции непрямого ЭХО спиртов в отсутствие добавки пиридинового основания

Именно в образовании промежуточного комплекса между основанием, катионом ОС и спиртом заключается промотирующее действие пиридиновых оснований. Образование комплекса способствует быстрому переносу протона от спирта на пиридиновое основание и переносу гидрид-иона на катион ОС с образованием гидросиламина, что доказано авторами работы [15]. Предполагаемый механизм процесса окисления спиртов с участием НР и пиридина представлен на рис. 2.

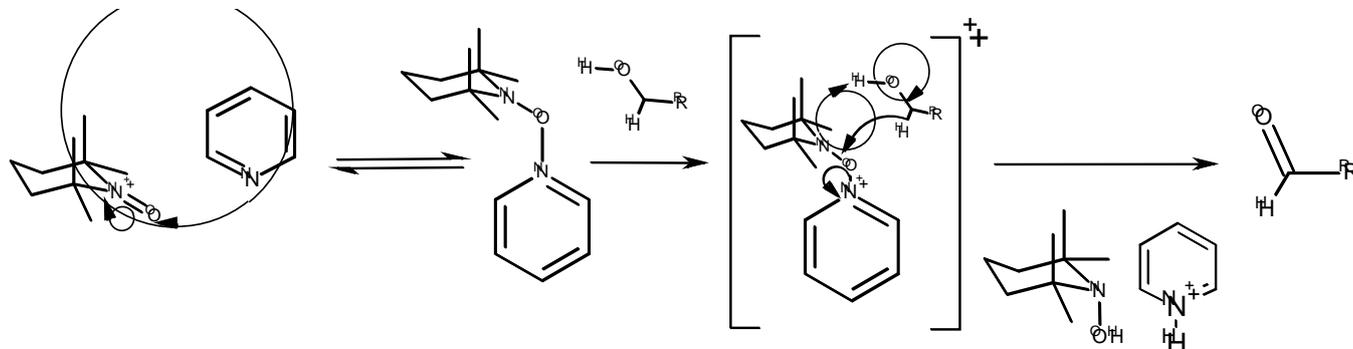


Рис. 2. Предполагаемый механизм окисления спиртов до альдегидов с участием НР и пиридина

Увеличение количества пиридинового основания по отношению к спирту (см. табл. 1) приводит к замедлению реакции практически в два раза. Ингибирующее действие избытка пиридиновых оснований вероятно объясняется протеканием конкурирующих реакций связывания спирта или пиридинового основания с катионом ОС.

**Выводы.** Установлено, что добавка пиридинового основания в количестве 10 мол.% оказывает промотирующее действие на процесс окисления спирта и позволяет увеличить выход по току карбонильных соединений практически в два раза в сравнении с результатами исследований без пиридиновых оснований. Предложен механизм процесса окисления спиртов в присутствии пиридинового основания.

#### Библиографический список

1. Heterogeneously Catalyzed Alcohol Oxidation for the Fine Chemical Industry. / Ciriminna R. [and etc.] // *Organic Process Research & Development*. - 2015. - V. 19. - P. 1554-1558.
2. Qiu, J.C. Selective oxoammonium salt oxidations of alcohols to aldehydes and aldehydes to carboxylic acids./ J.C. Qiu // *Organic letters*. - 2011. - V. 14. - № 1. - P. 350-353.
3. Synthesis of 4-acetamido-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxoammonium tetrafluoroborate and 4-acetamido-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-yl)oxyl and their use in oxidative reactions . /Mercadante M.A. [and etc.] // *J. Nature protocols*. - 2013. - V.8. - № 4. - P.666-676.
4. An overview of selective oxidation of alcohols: catalysts, oxidants and reaction mechanisms. /Xu C. [and etc.] // *Catalysis Surveys from Asia*. - 2016. - V. 20. - № 1. - P. 13-22.
5. Sheldon, R.A. Organocatalytic oxidations mediated by nitroxyl radicals. / R.A. Sheldon, I.W.C.E. Arends // *Adv. Synth. Catal. Reviews*. - 2004. - V. 346. - P. 1051-1071.
6. Gaspa, S. Metal-Free Direct Oxidation of Aldehydes to Esters Using TCCA. / S. Gaspa, A. Porcheddu, L. De Luca // *Organic Letters*. - 2015. - V.17. - P.3666-3669.
7. Merbouh, N. 4-AcNH-TEMPO-catalyzed oxidation of aldoses to aldaric acids using chlorine or bromine as terminal oxidants. / N. Merbouh, J. M. Bobbitt, C. Brückner// *Journal of carbohydrate chemistry*. -2002. - V. 21. - P. 65-77.



8. Li, X.Q. An environmentally benign TEMPO-catalyzed efficient alcohol oxidation system with a recyclable hypervalent iodine (III) reagent and its facile preparation. /X.Q. Li, C. Zhang // *Synthesis*. - 2009. - № 7. -P.1163-1169.

9. Miller, R.A. Iodine as a chemoselective reoxidant of TEMPO: application to the oxidation of alcohols to aldehydes and ketones. / R.A. Miller, R.S. Hoerner // *Organic Letters*. - 2003. -V.5. - № 3. - P. 285-287.

10. TEMPO-like nitroxide combined with an alkyl-substituted pyridine: An efficient catalytic system for the selective oxidation of alcohols with iodine. / Kashparova V.P. [и др.] // *Tetrahedron Letters*. -2017. - V. 58. - P. 3517–3521.

11. Окисление спиртов электрохимически генерируемым иодом в присутствии нитроксильных радикалов / Каган Е. Ш. [и др.] // *Журнал прикладной химии*. — 2010. — Т. 83, Вып. 4. — С. 693–695.

12. Bailey, W.F. Mechanism of the oxidation of alcohols by oxoammonium cations / W.F. Bailey, J.M. Bobbitt // *J.Org.Chem.* - 2007. -V. 72. - P. 4504-4509.

13. Oxoammonium Salt Oxidations of Alcohols in the Presence of Pyridine Bases J.M. Bobbitt [and etc.] // *J. Org. Chem.* 2014. - № 79. - P. 1055.

14. Organocatalytic oxidation of aldehydes to mixed anhydrides / H. Toledo [и др.] // *J. Chem. Commun.* - 2013. V. 4. - P. 4367-4369.

15. Toward a Unified Mechanism for Oxoammonium Salt-Mediated Oxidation Reactions: A Theoretical and Experimental Study Using a Hydride Transfer Model / T.A. Hamlin [and etc.] // *J. Org. Chem.* - 2015. - V. 80, № 16. - P.8150–8167.