

**ПРОМОТИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ ПИРИДИНОВЫХ ОСНОВАНИЙ
НА НЕПРЯМОЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ СПИРТОВ****В.П. Кашпарова, Е.Н. Шубина, И.Ю. Жукова, И.Б. Ильчибаева, Н.В. Смирнова, Е.Ш. Каган**

Вера Павловна Кашпарова *, Ирина Борисовна Ильчибаева, Нина Владимировна Смирнова,
Ефим Шоломович Каган

Кафедра химических технологий, Южно-Российский государственный политехнический университет
им. М.И. Платова, ул. Просвещения 132, Новочеркасск, Российская Федерация, 346428
E-mail: kashparova2013@mail.ru, irinabi76@gmail.com, smirnova_nv@mail.ru, kagan29@mail.ru

Елена Николаевна Шубина, Ирина Юрьевна Жукова

Кафедра химических технологий нефтегазового комплекса, Донской государственный технический
университет, ул. Страны Советов, 1, г. Ростов-на-Дону, Российская Федерация, 344000
E-mail: Elenapapina1995@mail.ru, iyuzh@mail.ru

Изучено влияние пиридина на реакцию непрямого электрохимического окисления спиртов до карбонильных соединений каталитической системой 4-ацетиламино-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил – йод в двухфазной водно-органической среде: хлористый метилен – водный раствор гидрокарбоната натрия (рН 8,6). Показано, что в присутствии пиридина процесс непрямого электрохимического окисления спиртов ускоряется в 1,5-2 раза. Соответствующие альдегиды и кетоны после пропускания 2-2,2 F электричества образуются с высоким выходом по веществу и по току (75-95 %). Дополнительно исследовано влияние других пиридиновых оснований (2,6-лутидин, 4-ацетилпиридин, 2-метил-5-этилпиридин, коллидин) на не прямое электрохимическое окисление спиртов на примере 1-октанола. Установлено отсутствие существенных различий в промотирующем действии пиридиновых оснований и показано, что во всех случаях октаналь получается с высоким выходом по веществу и току (90-95 %). Предложен механизм реакции непрямого электрохимического окисления спиртов с участием 4-ацетиламино-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила и пиридинового основания, согласно которому промотирующее действие пиридина (или других пиридиновых оснований) заключается в образовании промежуточного комплекса между основанием, оксоаммониевым катионом и спиртом. Формирование комплекса способствует быстрому переносу от спирта протона на пиридиновое основание и гидрид-иона на катион оксоаммония с образованием из спирта соответствующего карбонильного соединения. В предлагаемых условиях синтеза с использованием двухмедиаторной системы 4-ацетиламино-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил – йодид калия в присутствии пиридиновых оснований разработаны препаративные методы синтеза карбонильных соединений из алифатических, циклических, ароматических, гетероциклических спиртов. Приведена общая методика окисления различных по структуре спиртов и подробно описан масштабированный синтез 2,5-диформилфурана из 5-гидроксиметилфурфурола с помощью разработанной каталитической системы.

Ключевые слова: нитроксильный радикал, йодид калия, спирты, не прямое электрохимическое окисление, пиридиновые основания

Для цитирования:

Кашпарова В.П., Шубина Е.Н., Жукова И.Ю., Ильчибаева И.Б., Смирнова Н.В., Каган Е.Ш. Промотирующее действие пиридиновых оснований на не прямое электрохимическое окисление спиртов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 9. С. 33–39

For citation:

Kashparova V.P., Shubina E.N., Zhukova I.Yu., Ilchibaeva I.B., Smirnova N.V., Kagan E.Sh. Promoting effect of pyridine bases on indirect electrochemical oxidation of alcohols. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 9. P. 33–39

PROMOTING EFFECT OF PYRIDINE BASES ON INDIRECT ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF ALCOHOLS

V.P. Kashparova, E.N. Shubina, I.Yu. Zhukova, I.B. Ilchibaeva, N.V. Smirnova, E.Sh. Kagan

Vera P. Kashparova*, Irina B. Ilchibaeva, Nina V. Smirnova, Efim Sh. Kagan

Department of Chemical Technology, Platov South-Russian State Polytechnic University, Prosveschenya st., 132, Novocherkassk, 346428, Russia,

E-mail: kashparova2013@mail.ru*, irinabi76@gmail.com, smirnova_nv@mail.ru, kagan29@mail.ru

Elena N. Shubina, Irina Yu. Zhukova

Department of Chemical Technology of Oil and Gas Complex, Don State Technical University, Soviet countries st., 1, Rostov-on-Don, 344000, Russia

E-mail: Elenapapina1995@mail.ru, iyuzh@mail.ru

The effect of pyridine on the reaction of indirect electrochemical oxidation of alcohols to carbonyl compounds by the catalytic system of 4-acetylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl - iodine in a two-phase aqueous-organic medium: methylene chloride - an aqueous solution of sodium bicarbonate (pH 8.6) was studied. It was shown that the process of indirect electrochemical oxidation of alcohols is accelerated by 1.5–2 times in the presence of pyridine. The corresponding aldehydes and ketones are formed with a high yield (75-95%) after passing 2-2.2 F of electricity. Additionally, the effect of other pyridine bases (2,6-lutidine, 4-acetylpyridine, 2-methyl-5-ethylpyridine, collidine) on indirect electrochemical oxidation of alcohols was studied using the example of 1-octanol. The absence of significant differences in the promoting action of pyridine bases was established and it was shown that in all cases the octanol is obtained with a high yield and coulombic efficiency (90-95 %). A mechanism for the reaction of indirect electrochemical oxidation of alcohols with the participation of 4-acetylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl and pyridine bases is proposed. The promoting effect of pyridine (or other pyridine bases) consists in the formation of an intermediate complex between the base, oxoammonium cation and alcohol. The formation of the complex facilitates the rapid transfer of the proton from the alcohol to the pyridine base and the hydride ion to the oxoammonium cation with the formation of the corresponding carbonyl compound from the alcohol. The preparative methods for the electrochemical synthesis of carbonyl compounds from aliphatic, cyclic, aromatic, heterocyclic alcohols including synthesis of 2,5-diformylfuran from 5-hydroxymethylfurfuralin using the two-phases catalytic system of 4-acetylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl - potassium iodide in the presence of pyridine bases, are proposed.

Key words: nitroxyl radical, potassium iodide, alcohols, indirect electrochemical oxidation, pyridine bases

ВВЕДЕНИЕ

Один из наиболее важных подходов к управлению селективностью окисления спиртов основан на разработке и использовании каталитических систем, направляющих реакцию по пути образования целевых продуктов: альдегидов, кетон, кислот, сложных эфиров, ангидридов, амидов [1-6]. Суть проблемы заключается в том, что селективность окисления спиртов существенно зависит от природы реакционного центра (первичные, вторичные, бензиловые спирты), а также содержания дополнительных функциональных групп в молекуле. При этом первоначально образующиеся продукты зачастую могут претерпевать дальнейшие

превращения, что осложняет предсказание конечного результата синтеза [6].

Для окисления спиртов до карбонильных соединений предложено множество различных реагентов. Среди них особого внимания заслуживают оксоаммониевые соли (ОС) ряда 2,2,6,6-тетраметилпиперидина (2,2,6,6-ТМП), так как при их применении окисление проходит избирательно и с высоким выходом [7-12], но используют их в стехиометрических количествах по отношению к субстрату.

Более экономичным и удобным методом является генерирование ОС окислением *in situ* нитроксильных радикалов (НР) ряда 2,2,6,6-ТМП первичным окислителем. Полученные ОС селективно

окисляют первичные и вторичные спирты до соответствующих альдегидов и кетонов с регенерацией органического катализатора – НР [3].

В качестве первичных окислителей используют NaOCl [13] или NaOBr [14], оксон [15], тетрахлорциануровую кислоту [16], хлор или бром [17], йод [18], соединения гипервалентного йода (III) [19], м-хлорпербензойную кислоту [20]. Среди перечисленных реагентов наиболее мягким окислителем является йод, так как он не вызывает превращения других функциональных групп и/или галогенирование субстрата [18].

Ранее нами была подробно изучена окислительная каталитическая система НР – йод, которая позволила селективно с высоким выходом превратить различные первичные и вторичные спирты (в том числе ароматические и гетероциклические) в соответствующие альдегиды и кетоны [21]. Однако, недостатком разработанного способа химического окисления является использование в качестве окислителя йода в 1,5-2-х кратном избытке по отношению к исходному спирту. В отличие от химического метода окисления, в электрохимическом процессе йод генерируется на аноде из относительно недорогого йодида калия, который используется в каталитических количествах (10-20 мол.%) по отношению к субстрату [22]. Йод играет роль терминального окислителя по отношению к НР. Образующийся в результате катион оксоаммония превращает спирт в карбонильное соединение. Именно генерация йода в процессе электролиза из каталитических количеств йодида калия является отличительной особенностью предлагаемого метода. В предложенных условиях карбонильные соединения были получены с высоким выходом по веществу (80-95%) после пропускания 4 F электричества, однако выход по току не превышал 40-43%.

В работе [23] показано, что на селективность реакции окисления спиртов ОС существенно влияет добавка основания. Это связано с тем, что основная среда способствует ионизации спирта с образованием алкоксида. Именно эта стадия является лимитирующей. Пиридиновые основания выступают акцепторами протонов, поэтому присутствие в реакционной смеси подобных соединений способствует ионизации субстрата и превращению его в алкоксид-ион, который быстро взаимодействует с катионом оксоаммония, что приводит к ускорению процесса окисления.

До настоящего времени системно не изучалось влияние пиридиновых оснований на селективность и скорость реакции электрохимического

окисления спиртов в присутствии НР, имеются лишь отрывочные сведения о влиянии пиридина на селективность окислительной функционализации спиртов ОС с образованием карбоновых кислот и сложных эфиров [9, 24, 25].

Целью работы является изучение влияния пиридиновых оснований на скорость и селективность реакции непрямого электрохимического окисления спиртов (ЭХО) с применением каталитической системы НР ряда 2,2,6,6-ТМП и йодида калия.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

4-Ацетиламино-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (4-АсNH-ТЕМПО) получен по известной методике [26]. Другие реактивы фирмы «Aldrich» использовались без дополнительной очистки.

Газовую хромато-масс-спектрометрию (ГХМС) осуществляли на хроматографе Agilent 7890A, снабженном масс-селективным детектором Agilent 5975C (ЭУ, 70 эВ) и капиллярной колонкой HP-5MS. Для идентификации пиков полученных хроматограмм масс-спектры анализируемых веществ сравнивали с масс-спектрами библиотеки NIST. Управление прибором, сбор и обработку данных осуществляли при использовании пакета программ MSD ChemStation. Для количественного анализа использовали площади пиков анализируемых веществ, которые измеряли при помощи автоинтегратора в программе MSD ChemStation.

ВЭЖХ-анализ проводили с использованием системы Agilent 1260 Infinity LC, оборудованной колонкой Eclipse PAH с обращенной фазой (250 Ч 4,6 мм) и длиной волны обнаружения 284 нм. Мобильная фаза состояла из ацетонитрила и воды (V:V = 70:30), скорость подачи – 0,5 мл·мин⁻¹, температура в колонке 30 °С.

Для подтверждения строения полученных карбонильных соединений использовали методы ¹H и ¹³C ЯМР спектроскопии. Спектры ¹H и ¹³C ЯМР регистрировали на спектрометре Bruker Avance III с рабочими частотами 400,13 и 100,63 МГц, для ядер ¹H и ¹³C соответственно. В качестве внутреннего стандарта служили сигналы растворителей.

Методы анализа подробно описаны в работах [27, 28].

Общая методика окисления спиртов до карбонильных соединений

Электролиз проводили в бездиафрагменном электролизере емкостью 50 мл, снабженном водяной рубашкой, термометром и механической

мешалкой, при температуре 20-25 °С. Анод и катод – платиновые пластинки, площадь анода – 4 см², площадь катода – 2 см².

В электролизер помещали 0,01 моль спирта, 0,001 моль пиридинового основания, 0,001 моль (0,21 г) 4-АсNH-ТЕМПО, растворенных в 10 мл хлористого метилена, и раствор 0,015 моль (1,26 г) гидрокарбоната натрия, 0,002 моль (0,33 г) иодида калия, в 20 мл дистиллированной воды (рН водной фазы 8,6). Синтез проводили при плотности тока 0,05 А/см² и заканчивали после пропускания 2-2,2 F электричества. После окончания синтеза электролит обрабатывали насыщенным раствором тиосульфата натрия (5 мл) для удаления избытка йода. Водный и органический слои разделяли. Водный слой экстрагировали хлористым метиленом (2×5 мл), органические вытяжки объединяли, сушили безводным Na₂SO₄ и анализировали методом ГХМС.

Строение всех полученных карбонильных соединений (табл. 1) подтверждено с помощью ¹H и ¹³C ЯМР спектроскопии. Некоторые карбонильные соединения (гексаналь, гептаналь) были идентифицированы в виде бисульфитных производных.

1. Бисульфитное производное гексаналя (Sodium 1-hydroxyhexane-1-sulfonate (sodium bisulfite adduct of compound))

¹H NMR (DMSO-*d*₆) δ 0,86 (t, *J* = 6,8 Hz, 3H, CH₃), 1,15-1,34 (m, 5H, 3CH₂), 1,39-1,48 (m, 2H, CH₂), 1,69-1,78 (m, 1H, CH₂), 3,80 (dd, *J* = 9,3, 2,8 Hz, 1H, CH), 5,27 (br s, 1H, OH). ¹³C NMR (DMSO-*d*₆) δ 14,3; 22,5; 25,6; 31,6; 32,0; 83,3.

2. Бисульфитное производное гептаналя (Sodium 1-hydroxyheptane-1-sulfonate (sodium bisulfite adduct of compound))

¹H NMR δ 0,86 (t, *J* = 6,9 Hz, 3H, CH₃), 1,20-1,30 (m, 7H, 4CH₂), 1,35-1,48 (m, 2H, CH₂), 1,67-1,78 (m, 1H, CH₂), 3,74-3,78 (m, 1H, CH), 5,05 (d, *J* = 5,3 Hz, 1H, OH). ¹³C NMR δ 14,4; 22,5; 25,9; 29,1; 31,7; 32,1; 83,3.

3. Октаналь (Octanal)

¹H NMR (CDCl₃) δ 0,88 (t, *J* = 6,8 Hz, 3H, CH₃), 1,27-1,31 (m, 8H, 4CH₂), 1,57-1,64 (m, 2H, CH₂), 2,38 (td, *J* = 7,3, 1,7 Hz, 2H, CH₂), 9,73 (t, *J* = 1,6 Hz, 1H, CHO). ¹³C NMR (CDCl₃) δ 13,6; 21,6; 22,1; 28,5; 28,6; 31,1; 43,4; 202,5.

4. Нонаналь (Nonanal)

¹H NMR (CDCl₃) δ 0,89 (t, *J* = 6,9 Hz, 3H, CH₃), 1,25-1,35 (m, 10H, 5CH₂), 1,58-1,69 (m, 2H, CH₂), 2,43 (td, *J* = 7,4; 1,8 Hz, 2H, CH₂), 9,77 (t, *J* = 1,8 Hz, 1H, CHO). ¹³C NMR (CDCl₃) δ 14,1; 22,1; 22,6; 29,1; 29,2; 29,3; 31,8; 43,9; 203,0.

5. 2-Фенилуксусный альдегид (2-Phenylacetaldehyde)

¹H NMR (CDCl₃) δ 3,68 (d, *J* = 2,2 Hz, 2H, CH₂) 7,20-7,22 (m, 2H, Ph), 7,27-7,31 (m, 1H, Ph), 7,34-7,37 (m, 2H, Ph), 9,72 (t, *J* = 2,2 Hz, 1H, CHO). ¹³C NMR (CDCl₃) δ 50,1; 126,7; 128,6; 129,2; 131,4; 198,8.

6. Циклогексанон (Cyclohexanone)

¹H NMR (CDCl₃) δ 1,64-1,73 (m, 2H, CH₂), 1,8-1,85 (m, 4H, 2CH₂), 2,29 (t, *J* = 6,6 Hz, 4H, 2CH₂). ¹³C NMR (CDCl₃) δ 25,1; 27,1; 42,0; 212,2.

7. 2-Фенилпропаналь (2-Phenylpropanal)

¹H NMR (CDCl₃) δ 1,48 (d, *J* = 7,1 Hz, 3H, CH₃), 3,67 (q, *J* = 7,1 Hz, 1H, CH), 7,22-7,27 (m, 2H, Ar), 7,31-7,37 (m, 1H, Ar), 7,40-7,43 (m, 2H, Ar), 9,72 (s, 1H, CHO). ¹³C NMR (CDCl₃) δ 14,6; 53,0; 127,6; 128,4; 129,1; 137,7; 201,1.

8. Тиофеновый альдегид (Thiophene-2-carbaldehyde)

¹H NMR (CDCl₃) δ 6,58 (dd, *J* = 3,5; 1,6 Hz, 1H, CH), 7,26-7,22 (1H, m, CH), 7,70-7,65 (1H, m, CH), 9,63 (1H, s, CHO). ¹³C NMR (CDCl₃) δ 112,7; 121,3; 148,2; 153,0; 178,0.

9. 4-Метоксибензальдегид (4-Methoxybenzaldehyde)

¹H NMR (CDCl₃) δ 3,86 (s, 3H, CH₃), 6,98 (d, *J* = 8,7 Hz, 2H, 2CH), 7,82 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H, 2CH), 9,86 (s, 1H, CHO). ¹³C NMR (CDCl₃) δ 55,5; 114,2; 129,9; 131,9; 164,5; 190,7.

10. 4-Бромбензальдегид (4-Bromobenzaldehyde)

¹H NMR (CDCl₃) δ 7,64 (d, *J* = 8,3 Hz, 2H, Ar), 7,70 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H, Ar), 9,93 (s, 1H, CHO). ¹³C NMR (CDCl₃) δ 129,9, 131,1; 132,5; 135,2; 191,2.

11. 4-Изопропилбензальдегид (4-Isopropylbenzaldehyde)

¹H NMR (CDCl₃) δ 1,29 (d, *J* = 6,9 Hz, 6H, 2CH₃), 2,96-3,04 (m, 1H, CH), 7,40 (d, *J* = 8,1 Hz, 2H, Ar), 7,83 (d, *J* = 8,1 Hz, 2H, Ar), 9,98 (s, 1H, CHO). ¹³C NMR (CDCl₃) δ 23,6; 34,5; 127,1; 130,0; 134,5; 156,2; 192,1.

12. 3,4-Диметоксибензальдегид (3,4-Dimethoxybenzaldehyde)

¹H NMR (CDCl₃) δ 3,86 (s, 3H, CH₃), 3,88 (s, 3H, CH₃), 6,88-6,90 (m, 1H, Ar), 7,30-7,32 (m, 1H, Ar), 7,35-7,37 (m, 1H, Ar), 9,74 (s, 1H, CHO). ¹³C NMR (CDCl₃) δ 56,0; 56,2; 109,0; 110,5; 126,9; 149,7; 130,2; 154,5; 190,9.

Непрямое электрохимическое окисление 5-гидроксиметилфурфурола (5-ГМФ) до 2,5-диформилфурана (2,5-ДФФ)

Масштабированный синтез 2,5-ДФФ проводили согласно общей методике окисления. Ана-

лиз проводили методом ВЭЖХ: время удерживания соединений составляло: 6,1 мин для 5-ГМФ, 6,7 мин для 2,5-ДФФ.

В электролизер емкостью 200 мл помещали раствор 0,05 моль (6,3 г) 5-ГМФ, 0,005 моль (1,05 г) 4-АсNH-ТЕМРО и 0,005 моль (0,4 г, 0,42 мл) пиридина в 50 мл CH_2Cl_2 . Затем добавляли раствор 0,1 моль (8,4 г) гидрокарбоната натрия и 0,01 моль (1,66 г) иодида калия в 120 мл дистиллированной воды (рН водной фазы 8,6). Весь раствор перемешивали со скоростью 300 об/мин с образованием эмульсии. Электролиз проводили в гальваностатических условиях при плотности тока 0,05 А/см² (сила тока 1 А). Анод и катод – платиновые пластинки, площадь анода – 20 см², площадь катода – 10 см².

После пропускания 2,2 F электричества на моль 5-ГМФ органическую фазу отделяли от водной фазы и экстрагировали CH_2Cl_2 (2×30 мл). Объединенные вытяжки обрабатывали насыщенным раствором тиосульфата натрия (30 мл) для полного обесцвечивания, сушили безводным Na_2SO_4 . На этом этапе проводили отбор проб для анализа методом ВЭЖХ. Затем органический экстракт пропускали через короткую колонку (4-5 см, адсорбент – Al_2O_3). Растворитель удаляли и получали 2,5-ДФФ (выход 85%). Продукт перекристаллизовывали из воды, получая 4,7 г (выход 75%) чистого 2,5-ДФФ с т.пл. 109-110 °С [21]. ¹H NMR (CDCl_3) δ 7,33 (s, 2H, 2CH), 9,83 (s, 2H, 2CHO). ¹³C NMR (CDCl_3) δ 119,4; 154,3; 179,3.

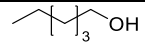
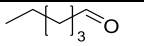
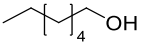
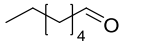
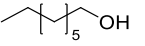
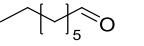
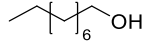
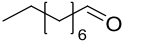
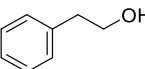
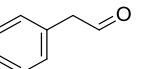
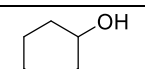
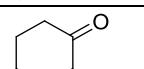
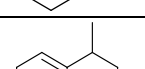
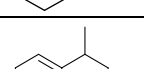
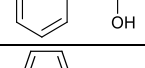
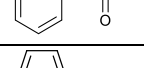
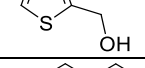
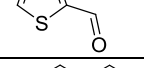
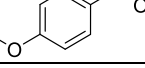
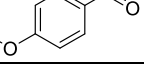
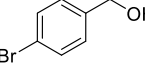
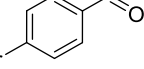
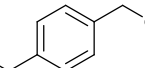
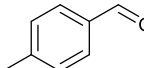
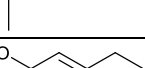
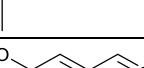
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования влияния пиридина на скорость непрямого ЭХО спиртов (алифатических, циклических, ароматических, гетероциклических) до карбонильных соединений показали промотирующее действие этого основания. Добавка его в электролит в количестве 10 мол.% повышает скорость процесса и соответственно увеличивает выход по току практически в два раза по сравнению с экспериментами без пиридина. Целевые продукты образуются с выходом по веществу 73-95% после пропускания 2-2,2 F электричества (табл. 1). Синтетические возможности непрямого ЭХО спиртов подтверждены проведением масштабированного окисления 5-ГМФ с целью получения 2,5-ДФФ – важного базового соединения для синтеза полимеров, красителей, фармацевтических препаратов и др. [28].

Таблица 1

Непрямое ЭХО спиртов каталитической системой НР-К1

Table 1. Indirect electrochemical oxidation of alcohols by the НР-К1 catalytic system

| № | Спирт | Альдегид (кетон) | Выход (%) [*] | |
|----|--|---|------------------------|------------------------|
| | | | без пиридина | в присутствии пиридина |
| 1 |  |  | 51,4 | 81,5 |
| 2 |  |  | 48,7 | 79,0 |
| 3 |  |  | 64,0 | 95,8 |
| 4 |  |  | 50,8 | 80,7 |
| 5 |  |  | 60,3 | 80,3 |
| 6 |  |  | 45,5 | 85,3 |
| 7 |  |  | 42,6 | 82,9 |
| 8 |  |  | 48,7 | 72,6 |
| 9 |  |  | 53,2 | 90,6 |
| 10 |  |  | 49,8 | 87,0 |
| 11 |  |  | 50,8 | 92,5 |
| 12 |  |  | 51,7 | 94,7 |
| 13 |  |  | 44** | 85** |

Примечания: * по данным ГХМС после пропускания 2-2,2 F электричества на моль спирта






** по данным ВЭЖХ

Notes: * according to GHMS after passing 2-2.2 F of electricity per mole of alcohol

** according to HPLC

Влияние других пиридиновых оснований (2,6-лутидин, 4-ацетилпиридин, 2-метил-5-этилпиридин, коллидин) изучено на примере непрямого ЭХО 1-октанола до октанала каталитической системой НР-К1 (табл. 2).

Таблица 2
Влияние пиридиновых оснований (10 мол. %) на не-
прямое ЭХО 1-октанола
Table 2. The effect of pyridine bases on the indirect
electrochemical oxidation of 1-octanol

| Пиридиновое основание | Выход альдегида, (%)* |
|---|-----------------------|
|  | 95,2 |
|  | 94,4 |
|  | 91,0 |
|  | 90,3 |
|  | 95,0 |

Примечание: * по данным ГХМС после пропускания 2-2,2 F электричества на моль 1-октанола

Note: * according to GHMS after passing 2-2.2 F of electricity per mole of 1-octanol

Существенных различий в промотирующем действии изученных пиридиновых оснований не наблюдалось. Во всех случаях октаналь был получен с выходом по веществу и току 90-95%.

Промотирующее действие пиридина или других пиридиновых оснований заключается в образовании промежуточного комплекса между пиридином, оксоаммониевым катионом и спиртом. Предполагаемый механизм процесса окисления спиртов с участием НР и пиридина представлен на рисунке.

Образование комплекса способствует быстрому переносу от спирта протона на пиридиновое основание и гидрид-иона на катион оксоаммония с образованием гидросиламина. Авторами работы [29] при изучении механизма окисления спиртов стехиометрическим количеством ОС в присутствии оснований с помощью метода DFT показана возможность переноса гидрид-иона.

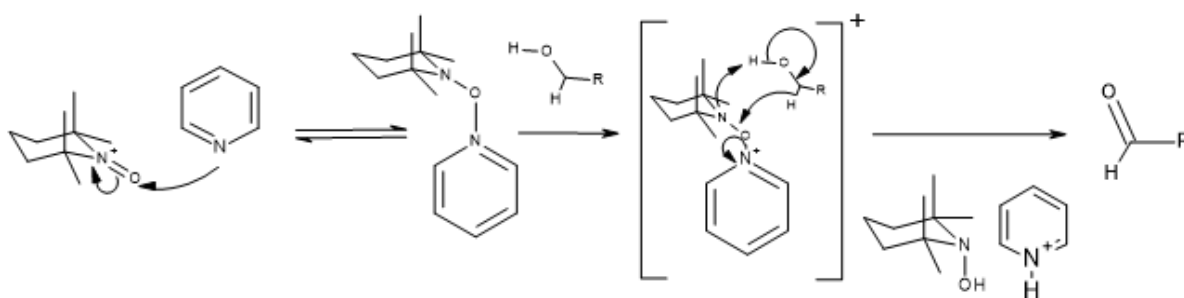


Рис. Схема предполагаемого механизма процесса окисления спиртов до альдегидов
 Fig. Scheme of the proposed mechanism of the oxidation of alcohols to aldehydes

ВЫВОДЫ

Разработан эффективный метод непрямого электрохимического селективного окисления первичных и вторичных спиртов до карбонильных соединений с высоким выходом по веществу и по току (75-95%) в двухфазной системе $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{NaHCO}_3$ (водн.) в присутствии пиридиновых оснований. Предложен масштабированный синтез 2,5-ДФФ в условиях разработанного метода.

Установлено промотирующее действие пиридиновых оснований и показано, что добавка основания (10 мол.%) в электролит приводит к повышению скорости процесса окисления и увеличению выхода по току карбонильных соединений практически в два раза по сравнению с реакциями окисления без пиридиновых оснований. Предложен механизм процесса окисления спиртов.

Исследования проводили на лабораторном оборудовании Центра коллективного пользования «Нанотехнологии» Южно-Российского государственного политехнического университета (НПИ) им. М.И. Платова.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект 16-13-10444).

ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. **Ciriminna R., Pagliaro M.** Industrial Oxidations with Organocatalyst TEMPO and Its Derivatives. *Org. Proc. Res.* 2010. V. 14. P. 245-251. DOI:10.1021/op900059x.
2. **Tojo G., Fernandez M.** Oxidation of alcohols to aldehydes and ketones. Springer. 2006. P. 375.
3. **Sheldon R.A. Arends I.W.C.E.** Organocatalytic oxidations mediated by nitroxyl radicals. *Adv. Synth. Catal. Reviews.* 2004. V. 346. P. 1051-1071. DOI:10.1002/adsc.200404110.

4. **Das R., Chakraborty D.** I 2 -TEMPO as an efficient oxidizing agent for the one-pot conversion of alcohol to amide using FeCl₃ as the catalyst. *Catal. Comm.* 2012. V. 26. P. 48–53. DOI: 10.1016/j.catcom.2012.04.027.
5. **Nutting J.E., Rafiee M., Stahl S.S.** Tetramethylpiperidine N-Oxyl (TEMPO), Phthalimide N-Oxyl (PINO), and Related N-Oxyl Species: Electrochemical Properties and Their Use in Electrocatalytic Reactions. *Chem. Rev.* 2018. V. 118. N 9. P. 4834–4885. DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00763.
6. **Kopylovich M.N., Ribeiro A.P.C., Alegria E.C.B.A., Martins N.M.R., Martins L.M.D.R.S., Pombeiro A.J.L.** In Chapter Three - Catalytic Oxidation of Alcohols: Recent Advances. Academic Press. 2015. P. 91-174. DOI: 10.1016/bs.adomc.2015.02.004.
7. **Bobbitt J.M., Bruckner C., Merbough N.** Oxoammonium and nitroxide catalyzed oxidations of alcohols. *J. Org. React.* 2009. N 74. P. 103-424. DOI:10.1002/0471264180.or074.02.
8. **Ciriminna R., Pandarus V., Büland F., Xu Y.-J., Pagliaro M.** Heterogeneously Catalyzed Alcohol Oxidation for the Fine Chemical Industry. *Org. Proc. Res. Develop.* 2015. V. 19. P. 1554-1558. DOI: 10.1021/acs.oprd.5b00204.
9. **Qiu J.C.** Selective oxoammonium salt oxidations of alcohols to aldehydes and aldehydes to carboxylic acids. *Org. Lett.* 2011. V. 14. N 1. P. 350-353. DOI: 10.1021/ol203096f.
10. **Tilley L.J., Bobbitt J.M., Murray S.A., Camire C.E., Eddy N.A.** A revised preparation of 4-acetamido-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl and 4-acetamido-2,2,6,6-tetramethyl-1-oxopiperidinium tetrafluoroborate: reagents for stoichiometric oxidations of alcohols. *J. Synth.* 2013. V. 45. P. 326–329. DOI: 10.1055/s-0032-1317861.
11. **Mercadante M.A., Kelly Ch.B., Bobbitt J.M., Tilley L.J., Leadbeater N.E.** 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. *J. Nat. protocols.* 2013. V. 8. N 4. P.666-676. DOI:10.1038/nprot.2013.028.
12. **Xu C., Zhang C., Li H., Zhao X., Song L., Li X.** An overview of selective oxidation of alcohols: catalysts, oxidants and reaction mechanisms. *Catal. Surv. Asia.* 2016. V. 20. N 1. P. 13-22. DOI: 10.1007/s10563-015-9199-x.
13. **Anelli P.L., Biffi C., Montanari F., Quici S.** 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. V. 52. P. 2559-2562. DOI: 10.1021/jo00388a038.
14. **Inokuchi T., Matsumoto S., Torii S.** I Indirect electrooxidation of alcohols by a double mediatory system with two redox couples of [R₂N⁺=O]/R₂N[•]O and [Br⁻ or Br⁺] Br in an organic-aqueous two-phase solution. *J. Org. Chem.* 1991. V. 57. P. 2416-2421. DOI: 10.1021/jo00007a031.
15. **Moriyama, K., Takemura, M., Togo, H.** Selective oxidation of alcohols with alkali metal bromides as bromide catalysts: experimental study of the reaction mechanism. *J. Org. Chem.* 2014. V. 79. N 13. P. 6094-6104. DOI: 10.1021/jo5008064.
16. **Gaspa S., Porcheddu A., De Luca L.** Metal-Free Direct Oxidation of Aldehydes to Esters Using TCCA. *Org. Lett.* 2015. V. 17. P. 3666-3669. DOI: 10.1021/acs.orglett.5b01579.
17. **Merbough N., Bobbitt J.M., Brückner C.** 4-AcNH-TEMPO-catalyzed oxidation of aldoses to aldaric acids using chlorine or bromine as terminal oxidants. *J. Carbohydr. Chem.* 2002. V. 21. P. 65-77. DOI: 10.1081/CAR-120003738.
18. **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. V. 5. N 3. P. 285-287. DOI: 10.1021/ol0272444.
19. **Li X.Q., Zhang C.** An environmentally benign TEMPO-catalyzed efficient alcohol oxidation system with a recyclable hypervalent iodine (III) reagent and its facile preparation. *Synthesis.* 2009. N 7. P. 1163-1169. DOI: 10.1055/s-0028-1087850.
20. **Rychnovsky S.D., Vaidyanthan R.J.** TEMPO-Catalyzed oxidations of alcohols using m-CPBA: The role of halide ions. *J. Org. Chem.* 1999. V. 64. P. 310. DOI: 10.1021/jo9819032.
21. **Kashparova V.P., Klushin V.A., Zhukova I.Yu., Kashparov I.S., Leontyeva D.V., Il'chibaeva I.B., Smirnova N.V., Kagan E.Sh., Chernyshev V.M.** TEMPO-like nitroxide combined with an alkyl-substituted pyridine: An efficient catalytic system for the selective oxidation of alcohols with iodine. *Tetrahed. Lett.* 2017. V. 58. P. 3517–3521. DOI: 10.1016/j.tetlet.2017.07.088.
22. **Каган Е.Ш., Кашпарова В.П., Жукова И.Ю., Кашпаров И.И.** Окисление спиртов электрохимически генерируемым иодом в присутствии нитроксильных радикалов. *Журн. приклад. химии.* 2010. Т. 83. Вып. 4. С. 693-695. DOI: 10.1134/S1070427210040324.
23. **Каган Е.Ш., Кашпарова В.П., Жукова И.Ю., Кашпаров И.И.** Oxidation of alcohols by iodine in the presence of nitroxyl radicals generated electrochemically. *Russ. J. Appl. Chem.* 2010. V. 83. N 4. P. 693–695. DOI: 10.1134/S1070427210040324.
24. **Bailey W.F., Bobbitt J.M.** Mechanism of the oxidation of alcohols by oxoammonium cations. *J. Org. Chem.* 2007. V. 72. P. 4504-4509. DOI: 10.1021/jo0704614.
25. **Bobbitt J.M., Bartelson A.L., Bailey W.F., Hamlin T.A., Kelly C.B.** Oxoammonium Salt Oxidations of Alcohols in the Presence of Pyridine Bases. *J. Org. Chem.* 2014. N 79. P. 1055. DOI: 10.1021/jo402519m.
26. **Toledo H., Pisarevsky E., Abramovich A., Szpilman A.M.** Organocatalytic oxidation of aldehydes to mixed anhydrides. *J. Chem. Commun.* 2013. V. 4. P. 4367-4369. DOI: 10.1039/c2cc35220f.
27. **Mercadante M.A., Kelly C.B., Bobbitt J.M., Tilley L.J., Leadbeater N.E.** 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. *J. Nat. Protocols.* 2013. N 8. P. 666-676. DOI: 10.1038/nprot.2013.028.
28. **Кашпарова В.П., Кашпаров И.С., Жукова И.Ю., Астахов А.В., Ильчибаева И.Б., Каган Е.Ш.** Окислительная димеризация спиртов в присутствии каталитической системы нитроксильный радикал-йод. *Журн. общей химии.* 2016. Т. 86. Вып. 11. С. 1779-1783. DOI: 10.1134/S1070363216110049.
29. **Кашпарова В.П., Кашпаров И.С., Жукова И.Ю., Астахов А.В., Ильчибаева И.Б., Каган Е.Ш.** Oxidative dimerization of alcohols in the presence of nitroxyl radical-iodine catalytic system. *Russ. J. Gen. Chem.* 2016. V. 86 N 11. P. 2423-2426. DOI: 10.1134/S1070363216110049.
30. **Кашпарова В.П., Klushin V.A., Leontyeva D.V., Smirnova N.V., Chernyshev V.M., Ananikov V.P.** Selective Synthesis of 2,5-Diformylfuran by Sustainable 4-acetamido-TEMPO/Halogen Mediated Electrooxidation of 5-Hydroxymethylfurfural. *Chem. Asian J.* 2016. V. 11. N 18. P. 2578-2585. DOI: 10.1002/asia.201600801.
31. **Hamlin T.A., Kelly C.B., Ovian J.M., Wiles R.J., Tilley L.J., Leadbeater N.E.** Toward a unified mechanism for oxoammonium salt-mediated oxidation reactions: a theoretical and experimental study using a hydride transfer model. *J. Org. Chem.* 2015. V. 80. N 16. P. 8150–8167. DOI: 10.1021/acs.joc.5b01240.

Поступила в редакцию (Received) 22.10.2018

Принята к опубликованию (Accepted) 16.07.2019