

МЕХАНИЗМЫ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ  
ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ РЕАКЦИОННЫХ СИСТЕМ ФЕНТОНАА.А.Чумаков

Научный руководитель: декан, доцент, кандидат химических наук Ю.Г.Слизов

Научный консультант: профессор, кандидат химических наук Т.С.Минакова

Национальный исследовательский Томский государственный университет

Россия, город Томск, проспект Ленина 36, 634050

E-mail: [anton.doktor.tomsk@mail.ru](mailto:anton.doktor.tomsk@mail.ru)OXIDATIVE FUNCTIONALIZATION MECHANISMS IN ORGANIC SYNTHESIS USING FENTON  
REACTION SYSTEMSA.A.Chumakov

Scientific Supervisor: Dean, Docent, Ph.D. Yu.G.Slzhov

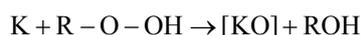
Scientific Adviser: Professor, Ph.D. T.S.Minakova

National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin avenue 36, 634050

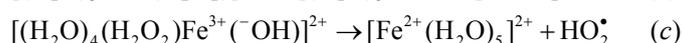
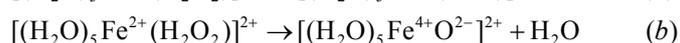
E-mail: [anton.doktor.tomsk@mail.ru](mailto:anton.doktor.tomsk@mail.ru)

*Annotation.* We argued an oxywater-oxene concept for hydrogen peroxide transformation in Fenton reaction systems and used this interpretation for mechanisms explanation of hydroperoxide monooxygen oxidative functionalization processes (alkane and arene hydroxylation, alkene epoxidation, Baeyer-Villiger ketone oxidation to ester, organonitrogen compounds N-oxidation and organosulfur compounds S-oxidation) and dioxygen alkene and alkadiene functionalization processes (synthesis of hydroperoxides and cyclic peroxides).

**Введение.** Системы Фентона включают молекулу гидропероксидного соединения R–O–OH и катализатор К, генерирующие интермедиат [КО] с высоким окислительным потенциалом [1]:



Окислителями являются пероксид водорода (R = H), алкилгидропероксиды, пероксикислоты. Катализаторами служат жидкофазные аквакомплексы, хелатные комплексы и твердофазные соединения (оксиды, силикаты и другие) *d*-, *f*- и *p*-элементов. Комплекс  $[(H_2O)_5Fe^{2+}(H_2O_2)]^{2+}$  обозначают классическим реагентом Фентона. Природа интермедиатов [КО] до настоящего времени остаётся предметом дискуссий. Классическую реакцию интерпретируют альтернативно, предполагая генерирование гидроксильного радикала HO• или катиона оксоферрила(IV)  $[Fe^{4+}O^{2-}]^{2+}$ , а для комплекса  $[(H_2O)_4(H_2O_2)Fe^{3+}(-OH)]^{2+}$  распространена схема генерирования гидропероксильного радикала HO<sub>2</sub>• [1]:



Концепции (a) и (b) не доказаны (остаются гипотезами), а окисление пероксида водорода трёхвалентным железом (c) не поддерживается с электрохимических позиций [1].

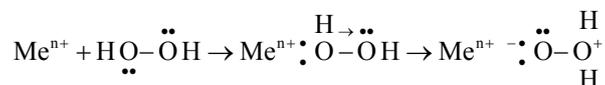
Для безжелезистых (аналогических, фентоноподобных) систем на основе *d*- и *f*-металлов (переменной валентности) используют подобные (a)–(c) неverified представления [2].

Абсолютно неясны механизмы каталитической активности *p*-элементов [1], например, алюминия(III) и галлия(III) в форме нитратов [3].

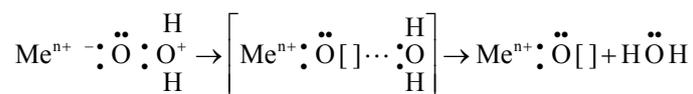
Доказательство или аргументированное обоснование химизма реакций в системах Фентона является актуальной и важной задачей фундаментальной химии в связи с широким распространением и значительным практическим применением этих реакций. Системы Фентона используются в процессах окислительной водоочистки АОП, advanced oxidation processes [2], в целлюлозно-бумажной промышленности для делигнификации древесины [4]. Фентоновское окисление биомолекул клеточных структур является химической основой оксидативного стресса в биологических системах [5]. Наконец, накоплено большое количество данных об их применении для окислительной функционализации в органическом синтезе – гидроксильирования алканов и аренов, эпоксицирования алкенов, окисления кетонов в сложные эфиры по реакции Байера–Виллигера, N-окисления азоторганических и S-окисления сераорганических соединений, а также введения пероксидной группировки в молекулы алкенов и алкадиенов с получением органических гидропероксидов и циклических пероксидов [1].

Целью работы является обоснование механизмов кислородной функционализации субстратов органического синтеза при использовании каталитических систем Фентона.

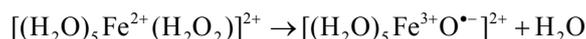
**Исследовательская часть.** Нами аргументирована *концепция оксидно-оксеноидной трансформации пероксида водорода в системах Фентона* [1]. Согласно трактовке, положительно заряженное электростатическое поле иона металла  $Me^{n+}$ , связывающего молекулу  $HO_2H$  в льюисовский кислотнo-основной комплекс, вызывает перенос протона внутри молекулы пероксида водорода, которая изомеризуется в биполярный (цвиттер-ионный) оксид воды, или *оксиводу* (англ. *oxywater*):



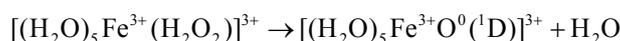
Межкислородная связь молекулы оксиводы диссоциирует по гетеролитическому типу (внутримолекулярное диспропорционирование), в результате чего высвобождается молекула воды и генерируется атом кислорода (*оксен*, англ. *oxene*) в  $^1D$ -синглетном квантовом состоянии ( $2p[\uparrow\downarrow][\uparrow\downarrow][\uparrow\downarrow]$ ), остающийся в комплексе с ионом металла:



Внутри комплекса  $[Me^{n+}O^0(^1D)]^{n+}$  возможны дальнейшие электронные переходы в зависимости от восстановительной активности иона металла. В частности, одноэлектронный переход аргументирован для классической системы Фентона с формированием  $\alpha$ -кислородного комплекса –  $Fe^{3+}$ -связанного оксильного радикал-аниона  $O^{\bullet-}$ :



Для комплекса  $[(H_2O)_5Fe^{3+}(H_2O_2)]^{3+}$  в качестве доминирующего интермедиата обоснован атом синглетного кислорода в комплексе с ионом трёхвалентного железа, не меняющего степень окисления:



**Выводы.** Атом  $^1D$ -кислорода с большой вероятностью является непосредственным окислителем органических субстратов в процессах монокислородной окислительной функционализации (рис.1).

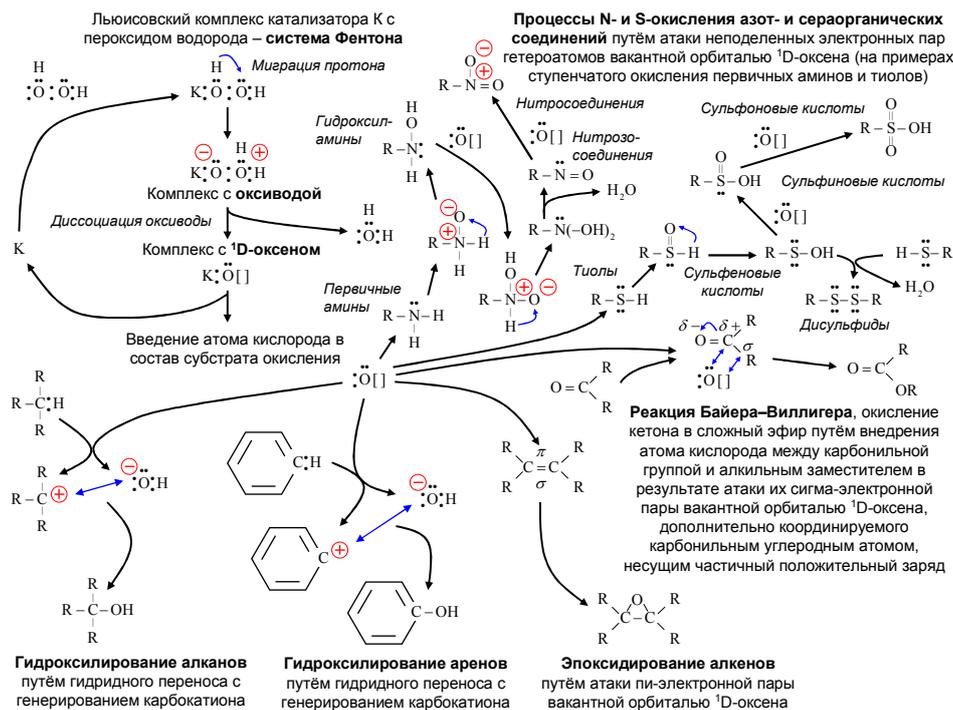


Рис. 1. Предполагаемые механизмы введения атома кислорода в состав субстратов органического синтеза при использовании каталитических систем Фентона

В результате взаимодействия  $^1D$ -оксена с молекулой пероксида водорода генерируется молекула дикислорода в  $^1\Delta_g$ -синглетном квантовом состоянии [1], имеющего препаративное значение в синтезе гидропероксидов из алкенов и циклических пероксидов из сопряжённых алкадиенов (рис.2).

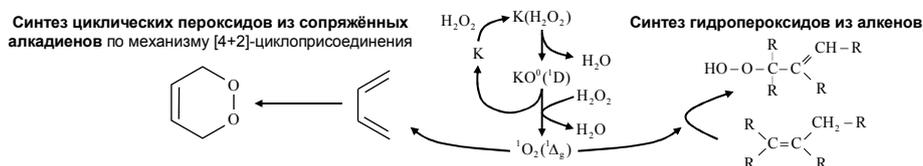


Рис. 2. Возможности применения систем Фентона для дикислородной функционализации

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чумаков А.А., Минакова Т.С., Слизов Ю.Г. О природе интермедиатов в системах Фентона // Химия в интересах устойчивого развития. – 2017. – Т. 25. – № 5. – С. 565–584.
2. Bokare A.D., Choi W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating  $H_2O_2$  in advanced oxidation processes // Journal of Hazardous Materials. – 2014. – V. 275. – P. 121–135.
3. Mandelli D., Kozlov Y.N., da Silva C.A.R., Carvalho W.A., Pescarmona P.P., de A.Cella D., de Paiva P.T., Shul'pin G.B. Oxidation of olefins with  $H_2O_2$  catalyzed by gallium(III) nitrate and aluminum(III) nitrate in solution // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2016. – V. 422. – P. 216–220.
4. Пен Р.З., Каретникова Н.В. Катализируемая делигнификация древесины пероксидом водорода и пероксикислотами (обзор) // Химия растительного сырья. – 2005. – № 3. – С. 61–73.
5. Jomova K., Valko M. Advances in metal-induced oxidative stress and human disease // Toxicology. – 2011. – V. 283. – N. 2–3. – P. 65–87.