

УДК 542.943

## ОКИСЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СУБСТРАТОВ ГИПОХЛОРИТОМ НАТРИЯ (ОБЗОР)

© 2023 г. П. Д. Домашкина\*, К. П. Геворгян, А. В. Акопян

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет, Москва, 199991 Россия  
\* E-mail: polikarpova-polina@rambler.ru

Поступила в редакцию 12.11.2023 г.

После доработки 11.01.2024

Принята к публикации 19.02.2024

Представлен обзор научных исследований в области окисления органических субстратов гипохлоритом натрия, опубликованных за последние 15–20 лет. Подробно описаны процессы окисления первичных и вторичных спиртов, эпоксирирования олефинов, окислительного обессеривания, окисления оксида азота. Проведен сравнительный анализ различных каталитических систем в данной области. Описаны процессы промышленного применения гипохлорита натрия, в частности, для очистки сточных вод. Определены основные направления использования гипохлорита натрия, перспективы и существующие на сегодняшний день проблемы.

**Ключевые слова:** окисление; гипохлорит натрия; эпоксирирование; окислительное обессеривание; очистка сточных вод

DOI: 10.56304/S2414215823020016; EDN: WRPBVM

Ежегодный рост промышленного производства в мире приводит к увеличению отрицательного воздействия на окружающую среду. В связи с этим особую актуальность приобретает задача модернизации существующих производств с целью минимизации негативного воздействия на экологию.

Реакции, связанные с окислением органических субстратов, занимают особое место в процессах нефтехимии и нефтепереработки, поскольку служат для производства широкого спектра продуктов. Так, например, в 2022 г. в России объем производства основных продуктов окисления составил, тыс. т в год: этиленоксида — 422, фенола — 238, уксусной кислоты — 190, ацетона — 180, терефталевой кислоты — 180.

Окисление органических соединений проводится с использованием таких окислителей как органические пероксиды, надкислоты, пероксид водорода, оксиды азота, озон, кислород и т.д. При выборе окислителя важно учитывать образующиеся побочные продукты окислительно-восстановительного процесса (табл. 1).

Использование неорганических окислителей, таких как перманганаты, дихроматы, оксид хрома(IV), пероксиды некоторых металлов (марганца, свинца, натрия), может быть эффективно в лабораторных условиях, однако в промышленном нефтехимическом

производстве они не находят широкого применения из-за своей дороговизны и большого количества образующихся токсичных отходов.

Молекулярный кислород — важнейший из окислителей; его применяют в следующих промышленных процессах: получение оксидов этилена и пропилена, кислот, ацетона, спиртов и сложных эфиров, селективного окисления углеводородов в гидропероксиды [1, 2]. Однако, несмотря на эффективность и доступность молекулярного кислорода, существуют проблемы повышенной взрывоопасности его газовых смесей, что ведет к необходимости постоянного удаления побочных продуктов реакции из реакционной смеси и дополнительных затрат на разделение воздуха. В связи с этим в последние годы получает развитие применение воздуха в качестве окислителя. Проведение окисления в присутствии воздуха позволяет использовать в реакционной смеси большие концентрации углеводородов, водорода и аммиака. Так, путем окисления воздухом можно получить фенол, ацетон, бензойную кислоту, ди-гидропероксиды, акролеин, высшие жирные спирты [3].

В последние годы широкое применение в качестве окислителей получают водные растворы пероксидных соединений, таких как пероксид водорода и органические гидропероксиды. Ввиду своей до-

Таблица 1. Доступные промышленные окислители

Окислитель	Доля активного кислорода, %	Побочный продукт
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	47.1	H <sub>2</sub> O
<i>трет</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OOH	17.8	<i>трет</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH
HNO <sub>3</sub>	25.0	NO <sub>x</sub> , N <sub>2</sub> O, N <sub>2</sub>
N <sub>2</sub> O	36.4	N <sub>2</sub>
NaClO	21.6	NaCl
NaClO <sub>2</sub>	35.6	NaCl
NaBrO	13.4	NaBr
2KHSO <sub>5</sub> ·KSO <sub>4</sub> ·K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (KHSO <sub>5</sub> )*	10.5	KHSO <sub>4</sub>
NaIO <sub>4</sub>	29.9**	NaI
PhIO	7.3	PhI

\* Стабилизированное соединение, продается как «тройная соль»: 2KHSO<sub>5</sub>·KSO<sub>4</sub>·K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

\*\* Предполагается, что в реакции окисления участвуют все четыре атома кислорода.

роговизны относительно кислорода воздуха и азотной кислоты их используют для реакций, которые протекают с образованием большого количества побочных продуктов или реакций окисления, которые не идут под воздействием кислорода и азотной кислоты. В частности, это реакции эпоксицирования ненасыщенных соединений [4].

Основные недостатки применения водных растворов пероксидов: 1) наличие воды в качестве растворителя и побочного продукта; 2) более слабые окислительные свойства по сравнению с надкислотами; 3) использование пероксидов в высоких концентрациях в органических растворителях небезопасно.

В связи с вышеперечисленным все еще остается актуальной проблема поиска дешевого, эффективно и селективного окислителя, образующего минимальное количество побочных продуктов, для промышленного использования в процессах окисления.

В последнее время количество публикаций по использованию гипохлорита натрия растет, поскольку данный окислитель обладает следующими преимуществами: является дешевым; его можно регенерировать электрохимически и использовать повторно, что существенно сужает его негативное влияние на окружающую среду, а также уменьшает стоимость процессов с его участием.

Метод удаления загрязнителей из сточных вод гипохлоритом натрия с использованием железосодержащего катализатора может быть использован в промышленных масштабах для очистки от токсичных и биологически устойчивых органических соединений [5]. Данный процесс успешно внедрен на Иранском нефтехимическом заводе Kagoon Petrochemical Company.

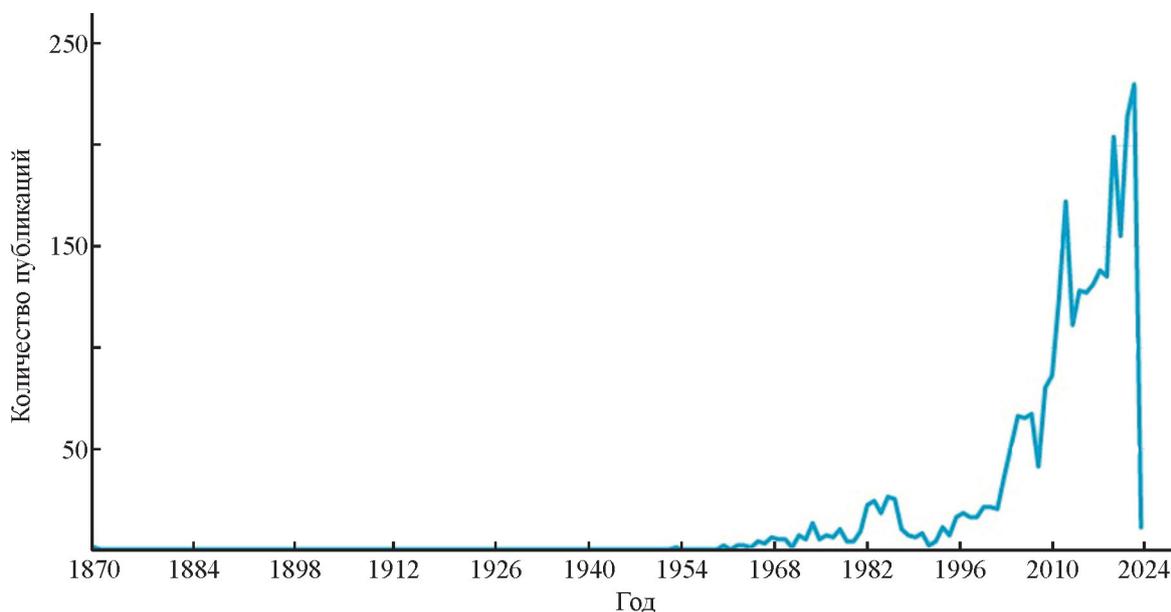
Гипохлорит натрия находит также широкое применение в промышленности в качестве отбеливателя (в текстильном производстве, в целлюлозно-бумажной промышленности, промышленных прачечных) и дезинфицирующего средства. Его используют также в единственном промышленном процессе получения гидразина из аммиака методом Рашига.

Интерес к гипохлориту возрос в 80-х гг. прошлого столетия. Однако в связи с образованием достаточного большого количества побочных хлорорганических соединений, особого развития в то время он не получил. Появление новых каталитических систем на основе металлов с различными функциональными группами, способных контролировать процессы окисления, их селективность и эффективность, позволило начать использование гипохлорита в качестве селективного окислителя различных процессов. Это, в свою очередь, обуславливает ежегодный рост числа публикаций по окислению гипохлоритом натрия (рис. 1). Из этого можно сделать вывод, что данный окислитель имеет широкие перспективы как в лабораторных, так и в промышленных масштабах.

Несмотря на рост числа публикаций по использованию гипохлорита натрия в различных окислительных процессах, обзорные статьи до сих пор отсутствуют. Настоящая работа посвящена систематизации литературы последних 20 лет, по основным направлениям исследований по окислению гипохлоритом натрия субстратов разной природы.

## ОКИСЛЕНИЕ СПИРТОВ

Окисление спиртов до карбонильных соединений (альдегидов, кетонов и карбоновых кислот) — одна

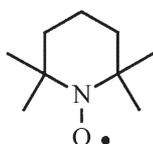


**Рис. 1.** Динамика числа публикаций, описывающих процессы с использованием гипохлорита натрия. Источник: Scopus (ключевое слово: NaClO).

из ключевых реакций органического синтеза. Для данного процесса характерны мягкие условия, высокие конверсии, отсутствие побочных продуктов, использование доступных и экологичных реагентов, что позволяет проводить его в крупнотоннажной промышленности [6].

Изначально в качестве катализатора процесса окисления первичных и вторичных спиртов до альдегидов и кетонов, соответственно, использовали радикал 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (TEMPO, рис. 2). Широкое применение радикала TEMPO в составе окислительно-каталитических систем связано с его способностью легко окисляться в катион 2,2,6,6-тетраметил-1-оксопиперидиния и восстанавливаться до 1-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидина [7].

Предполагается, что активным окислителем в системе является оксоаммониевый катион, образующийся из TEMPO под действием окислителя. После окисления спирта катион восстанавливается до гидроксиламина, который в свою очередь при взаимодействии с окислителем снова превращает-

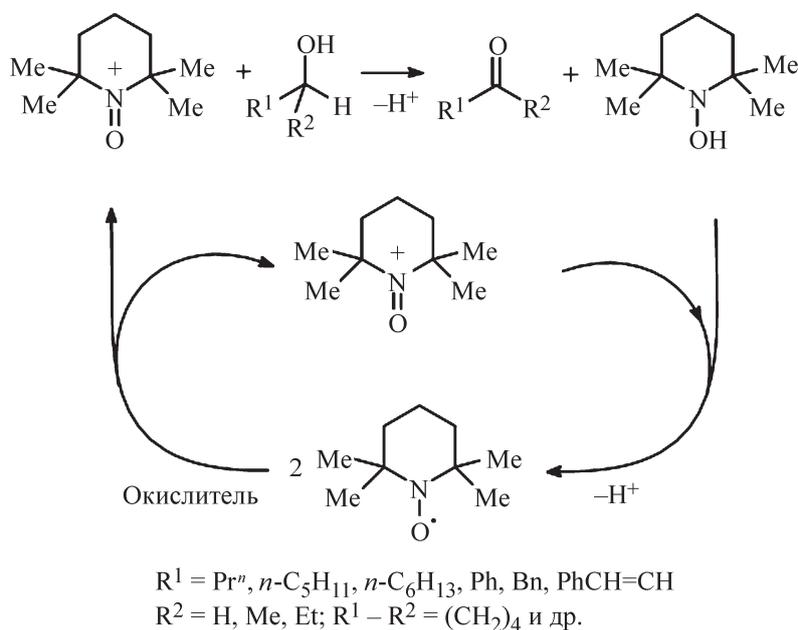


**Рис. 2.** Строение 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила (TEMPO).

ся в оксоаммониевый катион и цикл повторяется. Обычно в реакцию добавляют также сокатализатор — 5% бромид натрия — для ускорения регенерации катализатора, при этом полученный бромид натрия легко вступает в реакцию с гипохлоритом натрия. В щелочной среде, в которой выполнено большинство исследований по окислению первичных и вторичных спиртов гипохлоритом натрия, реакция протекает согласно схеме, представленной на рис. 3.

Для окисления первичных и вторичных спиртов до альдегидов и кетонов, соответственно, используют кристаллогидрат гипохлорита натрия [8]. Реакция идет с высокими выходами как для ароматических, так и для алифатических спиртов. Так, выход в реакции окисления бензилового спирта до бензальдегида составляет 99%; при окислении октанола-1 и октанола-2 — 91 и 97%, соответственно (время окисления — 1 ч). При этом, если в качестве окислителя использовать водный раствор гипохлорита натрия вместо кристаллогидрата, выход составит не более 14% при прочих одинаковых условиях. Данный факт можно объяснить понижением окислительной способности гипохлорита при разбавлении [9].

На примере восьми различных алифатических и ароматических спиртов продемонстрировано, что гипохлорит натрия, полученный путем взаимодействия гидроксида натрия с хлором, который выделяется при протекании реакции соляной кислоты с диоксидом марганца, позволяет избирательно окислять спирты до соответствующих альдегидов с



**Рис. 3.** Реакция окисления спирта, катализируемая катионом оксоаммония [7].

выходами 80–99% уже за 4–15 мин; однако для окисления спиртов, содержащих ароматическое кольцо, требуется более длительное время реакции, чем для алифатических аналогов [10]. Также отмечено, что поскольку реакция катализировалась TEMPO, необходимо было постоянно поддерживать pH на уровне 9.5, так как pH гипохлорита натрия, полученного из газообразного хлора, оказался недостаточным для эффективного протекания реакции.

Минус проведения реакции в присутствии TEMPO — его высокий расход и необходимость постоянного поддержания pH раствора. Эту проблему можно решить, используя в качестве катализатора иммобилизованный на полимерном носителе пиперидинилоксил (PIPO) [11]. За 30 мин удалось достичь 100%-ной конверсии для бензильного спирта и 1-фенилэтанола с селективностью выше 99% при следующих условиях: 0.8 ммоль субстрата, 2.5 мг PIPO (1 мол. % нитроксила), 2.86 мл 0.35 М раствора гипохлорита натрия (1.25 экв.), 0.14 г  $\text{KHCO}_3$  (для pH 9.1), 0°C. Катализатор PIPO можно использовать повторно минимум 2 раза с потерей в конверсии не более 5% [12]. Незначительное снижение активности катализатора связано с его механическими потерями при отделении от реакционной среды.

Для ускорения реакции окисления алифатических спиртов гипохлоритом натрия в реакционную среду может быть добавлен тетрабутиламмония бромид (ТБАБ) [13]. Полной конверсии с высокой селективностью по альдегиду (более 98%) для алифатических спиртов удалось достичь менее чем за

2 мин. Полная конверсия бензильных спиртов может быть достигнута менее чем за 1 мин при использовании в качестве катализатора только ТБАБ.

Изучение возможности применения экологичных растворителей для проведения реакции окисления спиртов гипохлоритом натрия в присутствии PIPO показало, что в менее токсичных сложноэфирных растворителях, в частности изопропилацетате и метилацетате, можно получить такие же конверсии, как и в дихлорметане [14]. Однако очевидной корреляции между общими свойствами растворителя и конверсиями обнаружено не было.

Сравнение двух сокатализаторов, NaBr и буры, показало, что бура дает лучшие результаты для циннамиловых спиртов, тогда как NaBr в целом лучше для других спиртов. Из-за различного строения исследуемых спиртов нельзя выбрать единый универсальный набор условий, который давал бы хорошие результаты для всех спиртов. Однако, используя простой подход скрининга для оценки комбинаций растворителя, катализатора и сокатализатора, часто можно достичь аналогичных или даже лучших результатов в растворителях, отличных от дихлорметана.

В качестве катализатора реакции селективного окисления спиртов до альдегидов и кетонов могут также выступать комплексные соединения железа (рис. 4) [15]. Исследование показало, что реакции в присутствии комплекса на основе  $\text{Fe}^{\text{V}}(\text{O})$ , образующегося при pH 7, протекают эффективнее, чем в присутствии аналогичного комплекса на основе  $\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})$  (pH 12).

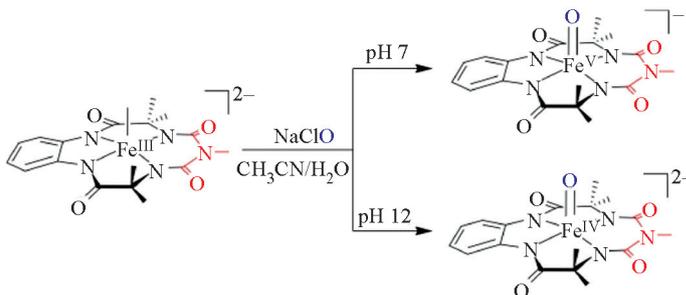


Рис. 4. Катализаторы окисления спиртов на основе железа [15].

Исключить использование растворителя для проведения реакции окисления спиртов до карбоновых кислот и кетонов гипохлоритом натрия, можно при добавлении в реакционную систему соединений никеля (хлорида или ацетата) в роли катализатора [16]. Достичь конверсий 72–89% для пяти различных спиртов с высокой селективностью (80–98%) удалось при следующих условиях: 2.5 мол. %  $\text{NiCl}_2$ , 45 ммоль субстрата, 300 мл ~5%-ного водного  $\text{NaClO}$ , 2 ч при  $0^\circ\text{C}$ , затем 2 ч при  $20^\circ\text{C}$ .

Таким образом, гипохлорит натрия может выступать эффективным окислителем для получения альдегидов и кетонов из спиртов. Однако существует проблема образования побочных продуктов, в частности при окислении вторичных спиртов [17], поскольку реакция идет по радикальному механизму (рис. 5).

Ниже приведены основные результаты работ по окислению спиртов (табл. 2). В большинстве экспериментов удалось достичь очень высоких конверсий по спиртам. При этом не всегда присутствуют сведения о селективности, что может быть связано, как указывалось выше, с тем, что процесс идет по

радикальному механизму, что приводит к образованию побочных продуктов.

### ЭПОКСИДИРОВАНИЕ ОЛЕФИНОВ

Реакции окисления олефинов с образованием эпоксидов имеют важное значение для органического синтеза. Особый интерес исследователей вызывают реакции асимметричного эпоксидирования [18], актуальные не только для лабораторных условий, но и для промышленного производства. Традиционно эпоксиды получают путем окисления олефинов *пероксидом водорода* в присутствии уксусной или муравьиной кислот [19, 20]. Минус данного метода — побочное образование кислот, что ограничивает его применение только для устойчивых в кислой среде олефинов и эпоксидов.

При окислении олефинов *гипохлоритом натрия* можно получать различные эпоксиды в присутствии бромида калия в достаточно мягких условиях [18]. При этом не требуется дополнительной активации олефинов перед реакцией. Отмечено, что ароматические олефины окисляются до соответствующего эпоксида с хорошими выходами и высокой селективностью уже при  $40^\circ\text{C}$  за 1–2 ч. Алифатические олефины реагируют несколько медленнее. Недостаток данного метода заключается в образовании большого количества хлорида натрия, однако при этом метод имеет такие явные преимущества, как отсутствие использования переходных металлов, простота выполнения и низкая стоимость окислителя.

Поскольку высшие  $\alpha$ -олефины фракции  $\text{C}_{12}$  являются крупнотоннажными отходами органического синтеза, имеют стабильную сырьевую базу и сравнительно невысокую стоимость, интересно использовать их в качестве прекурсоров для получения эпоксидов [21]. Установлено, что  $\alpha$ -олефины фракции  $\text{C}_{12}$  менее реакционноспособны, чем короткоцепочечные олефины: при 100%-ной конверсии додецена образуется смесь, состоящая из 2 це-

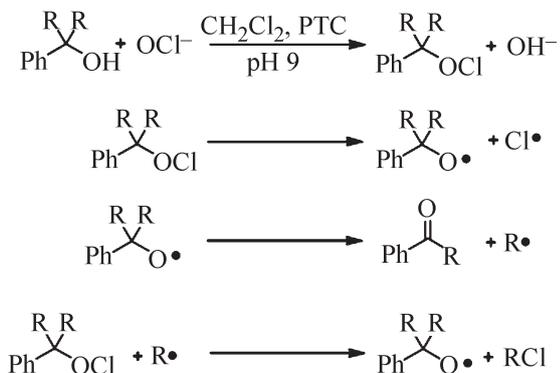


Рис. 5. Окисление спиртов гипохлоритом натрия в присутствии тетрабутиламмоний гидросульфата [17]. PTC — phase-transfer catalyst.

Таблица 2. Сводные результаты окисления спиртов гипохлоритом натрия

Субстрат	Продукт	Условия		Конверсия	Селективность	Ссылка
Октанол	Октаналь	Субстрат	10 ммоль	91	Не указано	[8]
		TEMPO	0.1 мол. %			
Бензиловый спирт	Бензальдегид	NaClO·5H <sub>2</sub> O (крист.)	1.1 экв.	99		
		CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	30 мл			
		Температура	5°C			
Бензиловый спирт	Бензальдегид	Субстрат	10 ммоль	99	Не указано	[9]
		TEMPO	0.01 мол. %			
		NaClO·5H <sub>2</sub> O (крист.)	1.1 экв.			
		CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	30 мл			
		Температура	5°C			
		Время	60 мин			
Ментол	Ментон	Субстрат	10 ммоль	98	Не указано	
		TEMPO	0.01 мол. %			
		NaClO·5H <sub>2</sub> O (крист.)	1.1 экв.			
		CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	30 мл			
		Температура	5°C			
		Время	60 мин			
Октанол	Октаналь	Субстрат	23.4 ммоль	99.3	95	[10]
		TEMPO	3 мол. %			
		NaClO (pH 9.5)	1.5 экв.			
		KBr	5 мол. %			
		Толуол	30 мл			
		Время	8.7 мин			
Бензиловый спирт	Бензальдегид	Субстрат	35.7 ммоль	100	99.8	
		TEMPO	3 мол. %			
		NaClO (pH 9.5)	1.5 экв.			
		KBr	5 мол. %			
		Толуол	30 мл			
		Время	4 мин			
Октанол	Октаналь	Субстрат в EtOAc	0.8 М	>98	>98	[11]
		ТБАБ	7.5 мол. %			
		TEMPO	0.1 мол. %			
		NaClO (pH 8.5)	2 экв			
		Температура	0°C			
		Время	2 мин			
Бензиловый спирт	Бензальдегид	Субстрат в EtOAc	0.8 М	>98	>98	
		ТБАБ	7.5 мол. %			
		NaClO (pH 8.5)	2 экв			
		Температура	0°C			
		Время	1.5 мин			
3-Фенилпропанол	3-Фенилпропаналь	Субстрат в MeOAc	0.9 мол. %	95	93	[12]
		TEMPO	1 мол. %			
		NaBr	10 мол. %			
		NaOCl (pH 9.5)	1.05 экв.			
		Температура	0°C			
		Время	120 мин			

Таблица 2. Продолжение

Субстрат	Продукт	Условия		Конверсия	Селективность	Ссылка
Бензиловый спирт	Бензальдегид	Субстрат PIPOIoligomeric TEMPO NaBr NaClO (pH 9.1) Температура Время	0.8 ммоль 1 мол. % 10 мол. % 1.25 экв. 0°C 30 мин	100	99	[13]
Октанол	Октаналь	Субстрат PIPO	0.8 ммоль 1 мол. %	>99	>99	[14]
Бензиловый спирт	Бензальдегид	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> KBr NaClO Температура Время	мл 5.5 мол. % 1.25 экв. 0°C 20 минут	>99	>99	
Бензиловый спирт	Бензальдегид	Субстрат FeV(O) NaOCl (pH 7)	0.04 ммоль 1 мол. % 2 экв.	94	Не указано	[15]
Гептанон	Гептановая кислота	Субстрат NiCl <sub>2</sub> NaClO (5%) Температура Время	45 ммоль 2.5 мол. % 4.5 экв. 0°C 120 мин	91	86	[16]
Октанол-2	Октанон	Субстрат CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> NaClO (6%) Тетрабутиламмоний Гидросульфат (pH 9) Время	2.04 ммоль 20.0 мл 0.032 моль 0.1 мол. % 30 мин	100	74	[17]

левых продуктов — 50–60% 1,2-эпоксидодекана и 15–20% 1,2-додекандиола. Отмечено, что основным недостатком этого способа является использование большого количества дорогостоящего ацетонитрила (объемное соотношение 1:22), однако возможно сократить его количество в 3 раза с сохранением достигнутых результатов, проводя реакцию в подобранных условиях [21].

Эпокси́дирование можно проводить в микрокаплях, в которых выход реакции достигает 85%, что значительно превышает выход реакции в объемной фазе, составляющий 13% [22]. При этом в микрокаплях удается сохранить конфигурацию олефинов (*цис*-, *транс*-), что затруднено при проведении реакции в большом объеме. Для синтеза эпоксида в микрокаплях олефин в этилацетате (0.1 моль/л) и раствор гипохлорита натрия (12.5%) помещали в два герметичных стеклянных шприца. Капилляр диаметром 150 мкм был окружен капилляром диаметром 470 мкм, а кончик внутреннего капилляра

был закреплен на расстоянии 0,1 мм от кончика внешнего капилляра. Шприцевым насосом вводили олефин во внешний капилляр и гипохлорит натрия во внутренний капилляр со скоростью 15 мкл/мин. Микрокапельки собирали в стеклянный стакан объемом 25 мл с 10 мл этилацетата в течение 10 мин (собирали объем 300 мкл).

В качестве катализатора эпокси́дирования часто используют соединения марганца. Сравнение эффективности и селективности реакции эпокси́дирования стирола гипойодидом фенила и гипохлоритом натрия, катализируемую [Mn(salhd)CH<sub>3</sub>COO], показало, что при окислении гипойодитом фенила данный гетерогенный катализатор демонстрирует высокую хемоселективность по эпоксиду стирола и может быть использован повторно минимум три раза без существенной потери выхода эпоксида стирола, что свидетельствует о том, что в предлагаемых условиях реакции выщелачивания катализатора не происходило [23]. Применение же гипохлорита на-

трия в качестве окислителя ведет к образованию большого количества побочных продуктов, а также к интенсивному выщелачиванию катализатора в раствор. Аналогичные результаты получены в работе [24], где в качестве катализатора использовались комплексы состава  $[\text{Mn}(\text{salen})\text{Cl}]$ .

Использование в качестве катализатора хирального марганцевого комплекса (рис. 6) и аддукта мочевины приводит к высоким выходам и селективности реакции эпоксирирования; к сожалению, с гипохлоритом натрия в качестве окислителя катализатор быстро разлагается — уже после первого цикла [25].

Хиральные эпоксиды являются важными синтетическими прекурсорами для синтеза различных лекарственных препаратов, благодаря чему наблюдается большой интерес к разработке эффективных катализаторов для асимметричного эпоксирирования олефинов [26].

В 90-е гг. Якобсен [27] и Кацуки [28] независимо друг от друга сообщили об эффективных оптически активных катализаторах на основе комплекса  $\text{Mn}(\text{salen})$  для энантиоселективного эпоксирирования. С этого момента для энантиоселективного эпоксирирования в основном используют различные комплексы марганца. Так, в работе [26] синтезировали марганецсодержащий катализатор для высокоэнантиоселективной реакции эпоксирирования (до 93%) гипохлоритом натрия. При этом, в отличие от предыдущих работ, удалось использовать катализатор повторно 2–3 раза (в зависимости от субстрата) без существенной потери эксплуатационных характеристик. Закрепление катализаторов типа Якобсена–Кацуки на силикагеле позволяет увеличить срок эксплуатации марганецсодержащего катализатора

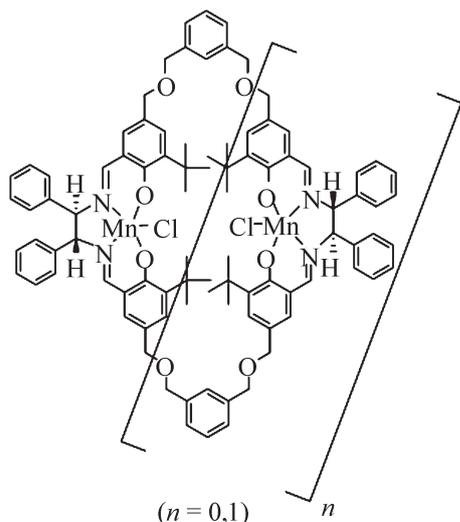


Рис. 6. Хиральный комплекс марганца как катализатор эпоксирирования [25].

минимум до шести циклов без значительных потерь селективности и конверсии при проведении эпоксирирования гипохлоритом натрия [29].

Поскольку среда, в которой проводится реакция, может также влиять на энантиоселективность реакции, была исследована возможность проведения реакции эпоксирирования в ионных жидкостях (ИЖ) на основе катионов 1,3-диалкилимидазолия [30]. Наилучшие результаты были достигнуты для  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ ; при этом для всех ИЖ выявлена меньшая энантиоселективность и выходы продуктов по сравнению с дихлорметаном.

В работе [31] было проведено эпоксирирование напрямую в электрохимической ячейке. Применение хирального комплекса марганца типа Якобсена в роли катализатора в сочетании с двухфазной системой  $\text{BMImPF}_6\text{-NaCl/NaOH/H}_2\text{O}$  позволило осуществить реакцию с высокими выходами (78–85%) и приемлемой энантиоселективностью (86–94%). Кроме того, показано, что среду можно использовать как минимум четыре раза без значительной потери активности и селективности.

Как катализаторы энантиоселективного эпоксирирования гипохлоритом натрия можно также использовать соли иминия [32]. Однако, несмотря на высокие выходы реакции (до 100%), в выбранных условиях не удается достичь селективности более 70% (в основном не более 45%).

Применение  $\text{Mn}[\text{salen}]$ -комплекса на основе (R,R)-3,4-диаминопирролидина с L-Вос-N-пролином, D-Вос-N-пролином, L-пролином, D-пролином в качестве соответствующих лигандов, позволяют получать энантиоселективно эпоксиды с высокими выходами [33]. Отмечено, что фрагмент D-Вос-N-пролина значительно повышает энантиоселективность асимметричного эпоксирирования по сравнению с тремя другими соединениями, что может быть объяснено пространственными ограничениями, возникающими при использовании подобных катализаторов.

Энантиомерно обогащенные  $\alpha,\beta$ -эпоксикетоны являются незаменимыми хиральными строительными блоками в асимметричном органическом синтезе и медицинской химии. Они выступают прекурсорами для многих типов полезных хиральных соединений, таких как  $\alpha$ -гидроксикарбонилы,  $\beta$ -гидроксикарбонилы,  $\alpha,\beta$ -дигидроксикарбонилы, эпоксидные спирты и  $\beta$ -кетоальдегиды [34]. Используя гипохлорит натрия в качестве окислителя, удалось провести эпоксирирование ненасыщенных кетонов с выходами более 75% и энантиоселективностью 86–98% [35].

В присутствии катализатора на основе четвертичной аммонийной соли удается добиться энантиосе-

лективности 91–99% при высоких выходах реакции эпоксирирования [34].

Несмотря на обширное изучение реакции эпоксирирования гипохлоритом натрия, все еще отсутствует эффективная каталитическая система, позволяющая получать селективно заданные эпоксириды с высокими выходами (табл. 3).

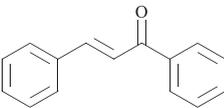
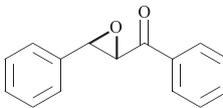
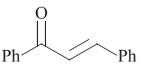
### ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ОБЕССЕРИВАНИЕ

Окислительное обессеривание — двухэтапный процесс удаления сернистых соединений из нефтяного топлива. На первом этапе происходит окисление сернистых соединений до соответствующих сульфоксидов и сульфонов, которые благодаря своей

**Таблица 3.** Известные катализаторы эпоксирирования гипохлоритом натрия

Субстрат	Продукт	Условия		Конверсия	Селективность	Ссылка
Стирол	Эпоксири стирола	Субстрат CH <sub>3</sub> CN NaClO KBr Время Температура	2 ммоль 10 мл 1.1 экв. 0.2 экв. 60 мин 40°C	100	70	[17]
Октен-1	Оксири октена	Субстрат CH <sub>3</sub> CN NaClO KBr Время Температура	2 ммоль 10 мл 1.1 экв. 0.2 экв. 1 сутки 40°C	94	73	
Додецен	1,2-Эпоксиридодекан	Субстрат CH <sub>3</sub> CN NaClO KBr Температура	2 ммоль 3 мл 1.1 экв. 0.2 экв. 40°C	100	50–60	[21]
Халкон	Эпоксирихалкон	Субстрат C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> CH NaClO (12.5%) Время Температура	10 ммоль Реакция в микрокаплях 10 мин 35°C	100	85	[22]
Стирол	Эпоксири стирола	Субстрат Хлорбензола [Mn(salhd)CH <sub>3</sub> COO] NaClO CH <sub>3</sub> CN Время	1.0 ммоль 1.5 ммоль 2.5 мол % 0.2 экв. 5 мл 240 мин	91	50	[23]
Стирол	Эпоксири стирола	Субстрат Хлорбензол [Mn(salen)Cl] NaClO CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Время	2.5 ммоль 2.5 ммоль 0.1 ммоль 25 экв. 5мл 90 мин	34	77	[24]
Стирол	Эпоксири стирола	Субстрат Катализатор N-оксири пиридина NaClO CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Время	0.62 ммоль 5 мол. % 0.12 ммоль 0.15 экв. 1 мл 180 мин	>99	Не указано	[25]

Таблица 3. Продолжение

Субстрат	Продукт	Условия		Конверсия	Селективность	Ссылка
1,2-Дигидронафталин	(1 <i>R</i> ,2 <i>S</i> )-1,2-дигидронафталин оксид	Субстрат Катализатор 4-PPNO-RT NaClO Время Температура	0.1 ммоль 1 мол. % 0.2 ммоль 5 экв. 120 мин 25°C	100	69	[26]
Стирол	Эпоксид стирола	Субстрат Катализатор CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> NaClO Время Температура	1.0 ммоль 5 мол. % 2 мл 80 экв. 360 мин 25°C	76	54	[29]
6-Циано-2,2-диметилхромен	6-Циано-2,2-диметилхромен оксид	Субстрат Катализатор CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> NaClO Время Температура	0.5 ммоль 12.5 мол. % 1 мл 0.2 экв. 360 мин 25°C	96	88	[30]
Стирол	Эпоксид стирола	Субстрат Катализатор CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> NaClO VMIImPF <sub>6</sub> Время Температура	2 ммоль 0.02 мол % 5 мл 2 экв. 10 мл 120 мин 0°C	94	80	[31]
1,2-Дигидронафталин	(1 <i>R</i> ,2 <i>S</i> )-1,2-дигидронафталин оксид	Субстрат Катализатор NaClO K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> Время Температура	2 ммоль 10 мол. % 6 экв. 0.25 экв. 1 сутки 0°C	68	71	[32]
Стирол	Эпоксид стирола	Субстрат Катализатор PPNO CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> NaClO (pH 11.30) Время Температура	0.3 ммоль 4 мол. % 0.2 экв 1 мл 2.0 экв. 60 мин 0°C	97	50	[33]
		Катализатор NaClO Время Температура	1 мол. % 2 экв. 1 сутки 15°C	86	98	[35]
		NaClO Время Температура	210 экв. 2 сутки 0°C	82	91	[34]

большей полярности легко отделяются от углеводородной части путем экстракции или адсорбции. Гипохлорит натрия является перспективным окислителем для проведения данного процесса, поскольку в отличие от большинства используемых реагентов (пероксид водорода, кислород воздуха, озон) окисление в его присутствии протекает уже при комнатной температуре.

Изучение некаталитического удаления сернистых соединений из отработанного моторного масла путем окисления тремя различными окислителями (пероксид водорода, гипохлорит натрия, пероксидисульфат калия) с последующей экстракцией продуктов показало, что выбранные условия не эффективны для удаления сернистых соединений, т. к. реакция без катализатора протекает медленно [36].

В работе [37] была рассмотрена также возможность проведения реакции окисления сернистых соединений гипохлоритом натрия без растворителя. Для этого сульфиды адсорбировали на силикагеле, добавляли гипохлорит натрия, помещали реакционную смесь в микроволновую печь и облучали в течение 10 мин при 100 В. Таким образом удалось получить соответствующие сульфоны с высокими выходами (80–93%). Следует отметить, что в аналогичных условиях, используя в качестве адсорбента сульфидов нейтральный оксид алюминия и проводя облучение три минуты, исследователям удалось селективно получить сульфоксиды с выходами 77–91%.

Селективное окисление сульфидов до сульфоксидов играет серьезную роль в органическом синтезе, поскольку сульфоксиды — важные прекурсоры для синтеза биологически активных соединений. Значима задача исследователей в этой области — остановка реакции окисления на стадии образования сульфоксида, во избежание переокисления до соответствующего сульфона. Кристаллический гипохлорит натрия в среде ацетонитрила позволяет получать сульфоксиды с высокими выходами [38]; так, для образования оксида метилфенилсульфида с селективностью 98% необходимы следующие условия: 2 ммоль субстрата, 1.1 экв.  $\text{NaClO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 10 мл ацетонитрила, 2 мл воды, комнатная температура, 18 мин.

Существует также другой быстрый и эффективный способ получения сульфоксидов. В основе процесса лежит ультразвуковое распыление смеси 11%-ного раствора гипохлорита натрия и раствора золотохлористоводородной кислоты [39]; таким образом окисление проходит в микрокаплях. Максимального выхода в 91% удалось добиться окислением метилфенилсульфида с использованием 5%-ного

$\text{H}[\text{AuCl}_4] \times 3\text{H}_2\text{O}$  в водно-метанольном растворе (1:1) при комнатной температуре за две минуты.

Добавление в реакционную систему ионных жидкостей, выступающими экстрагентами продуктов окисления, способствует ускорению реакции окисления. Их экстракционная способность по отношению к сульфонам снижается в ряду:  $[\text{EimC}_4\text{SO}_3\text{H}]\text{NTf}_2 > [\text{EimC}_4\text{SO}_3\text{H}]\text{HSO}_4 > [\text{C}_4\text{Py}]\text{NTf}_2 > [\text{Bmim}]\text{NTf}_2 > [\text{Bmim}]\text{PF}_6$  [40]. Установлено, что в этом случае окисление гипохлоритом натрия можно проводить уже при комнатной температуре (для реакции окисления пероксидом водорода необходима температура 60°C).

Найден также способ сверхбыстрого и высокоэффективного окисления дибензотиофена (ДБТ) гипохлоритом натрия при комнатной температуре в присутствии катализаторов состава  $\text{Co-Mo/Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Ni-Mo/Al}_2\text{O}_3$  с небольшим содержанием Mn (0.5 мас. %) [41]; 100%-ной конверсии ДБТ удалось достичь в течение 5 мин, используя 0.1 мл 0.138 M  $\text{NaClO}$  (O/S-6.6 моль/моль), 0.1 г катализатора  $\text{Mn-Co-Mo/Al}_2\text{O}_3$  при pH 12 и температуре реакции 25°C. Выявлено, что активность катализаторов падает в ряду:  $\text{Mn-Co-Mo/Al}_2\text{O}_3 > \text{Mn-Ni-Mo/Al}_2\text{O}_3 > \text{Co-Mo/Al}_2\text{O}_3 > \text{Ni-Mo/Al}_2\text{O}_3 > \text{Mo/Al}_2\text{O}_3$ .

Катализатор  $\text{Mn-Co-Mo/Al}_2\text{O}_3$  может быть также эффективно применен для окисления пиридина, что позволяет использовать его не только для окислительного обессеривания, но и для окислительной денитрогенации. Для полного окисления пиридина необходим восьмикратный избыток гипохлорита натрия при проведении реакции в следующих условиях: 0.1 г  $\text{Mn-Co-Mo/Al}_2\text{O}_3$ , pH 12, 25°C, 5 мин.

Применение наночастиц марганца позволяет еще ускорить реакцию окисления [42]. Так, в присутствии наночастиц оксида марганца(IV) на UiO-66, структура которого приведена на рис. 7, полного окисления ДБТ возможно достичь за 3 мин при комнатной температуре при следующих условиях: O/S = 4, дозировка катализатора 0.06 г/15 мл МС.

В присутствии катализатора  $[\text{C}_{16}\text{MIM}][\text{PMoO}]$ , содержащего межфазный переносчик, полная конверсия ДБТ достигается в течение 20 мин при температуре 30°C и O/S = 5. В аналогичных для реального дизельного топлива за 30 мин степень обессеривания достигает 99% [43].

В качестве катализаторов окисления сернистых соединений могут также выступать оксиды меди и никеля [44], причем катализаторы, содержащие никель, проявляют большую активность и лучшие эксплуатационные характеристики при нанесении на подложку из активированного угля (АС), чем аналогичные катализаторы на основе меди. Конверсия ДБТ при молярном соотношении O/S, равном 1:6,

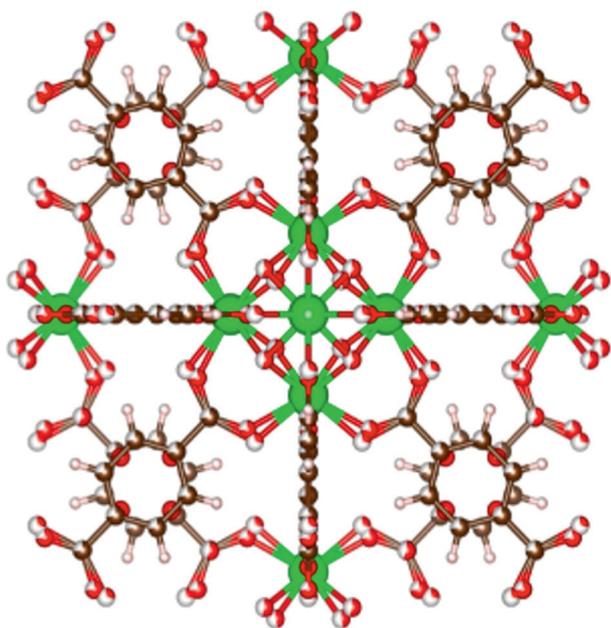


Рис. 7. Структура UiO-66.

и дозировке  $\text{Ni}/\text{AC} = 0.2$  г составила 93% в течение 10 мин и  $30^\circ\text{C}$ . Таким образом, в оптимизированных условиях содержание серы в бензиновой, керосиновой и дизельной фракциях нефти можно снизить на 83, 90 и 87% соответственно. Эффективность системы связана с присутствием сверхсильных окисляющих частиц гипохлорита ( $\text{OCl}^-$ ), образующихся в результате диссоциации  $\text{NaClO}$  на поверхности катализатора (рис. 8).

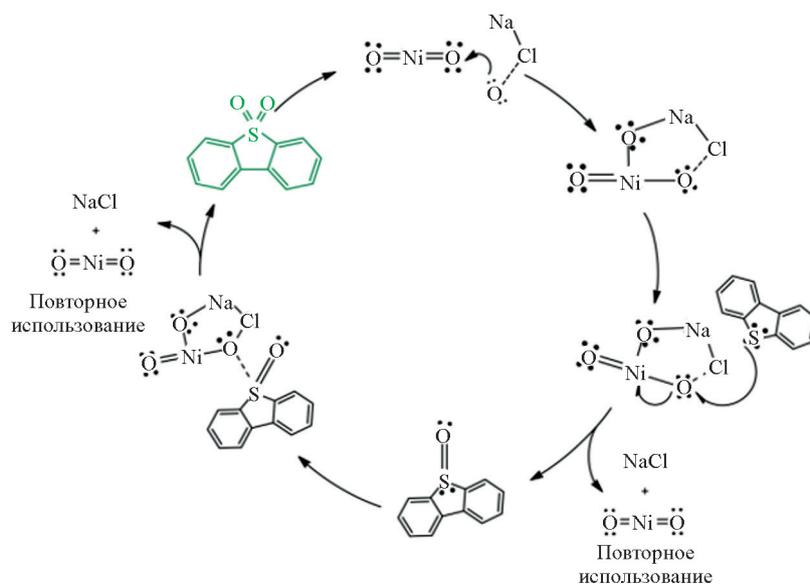


Рис. 8. Предполагаемый механизм окисления ДБТ гипохлоритом натрия в присутствии никельсодержащего катализатора [44].

Использование марганцевого катализатора на нанол листах оксида графена ( $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{GO}$ ) позволяет полностью окислить ДБТ уже за 2 мин [45]; при этом четырехкратный избыток гипохлорита натрия обеспечивает достижение высоких конверсий и для трудноокисляемого бензотиофена (85%). Высокая эффективность системы  $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{GO}-\text{NaClO}$  объясняется наличием частиц  $\text{ClO}^-$  и их способностью к избирательному синергизму с  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ , в результате чего образуется активный радикал  $\bullet\text{O}_2^-$ , который окисляет соединения серы за 2 мин при  $25^\circ\text{C}$ .

В аналогичных условиях было также проведено окисление азотсодержащих соединений. Доказано, что активность падает в ряду пиридин (конверсия 100%) > индол (83%) > карбазол (81%).

В качестве катализатора обессеривания могут быть использованы также композитные материалы типа  $\text{Fe}_6\text{W}_{18}\text{O}_{70}@\text{ZrFe}_2\text{O}_5$ : в течение 40 мин при  $50^\circ\text{C}$  удалось достичь конверсии ДБТ 98.2% [46]. Найдено, что реакционная способность сернистых соединений падает в ряду ДБТ > 4,6-ДМДБТ (диметилдизбензотиофен) > БТ (бензотиофен) > тиофен. Синтезированный катализатор проявил также высокую активность при обессеривании реального топлива — содержание серы снизилось до 15 ppm; при этом активность самого катализатора сохранялась в течение пяти циклов окисления/регенерации.

В работе [47] описано использование наночастиц оксида олова, нанесенных на мезопористый носитель SBA-15, в качестве катализатора окисления сернистых соединений. Там же была определена высокая активность таких частиц и предложен механизм окисления гипохлоритом натрия (рис. 9). За

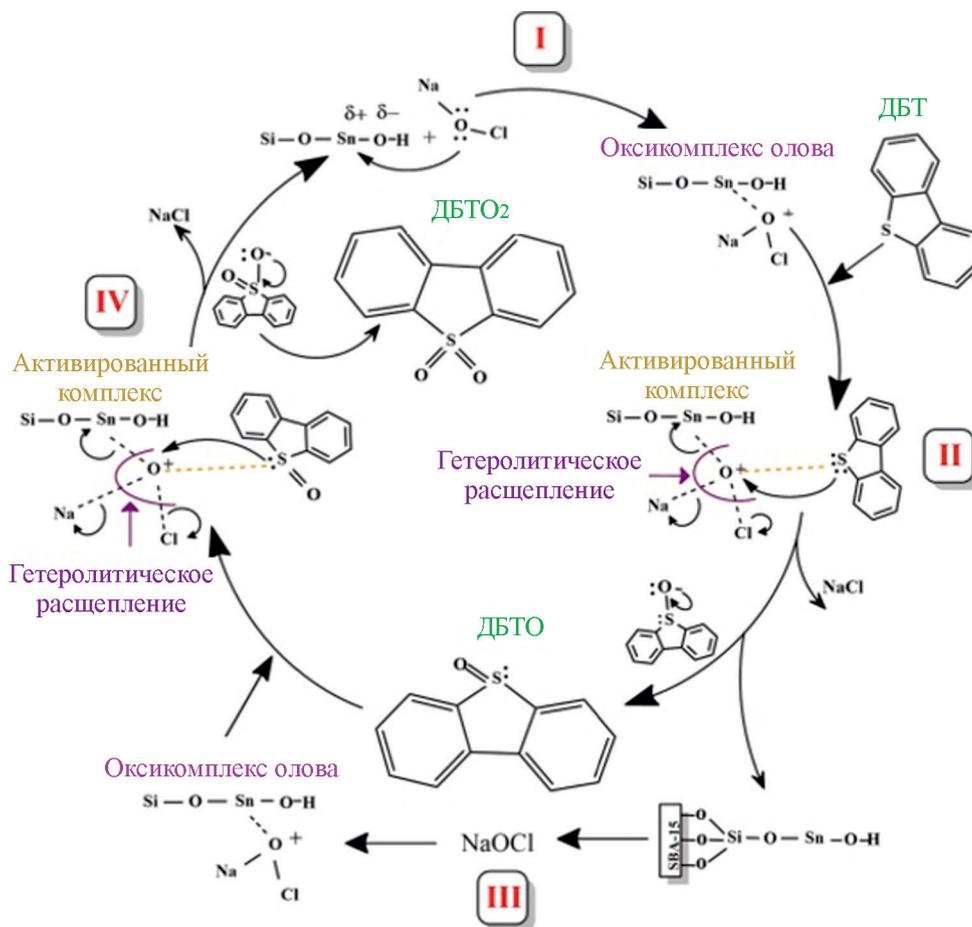


Рис. 9. Предполагаемый механизм окисления ДБТ гипохлоритом натрия в присутствии Sn/SBA-15 [47].

20 мин окисления при 30°C конверсия ДБТ составила 94.5%.

Среди амфифильных жидкофазных катализаторов окисления сернистых соединений гипохлоритом натрия наибольшую активность проявляет катализатор, содержащий гептамолибдат в качестве аниона и тетрабутиламмоний в качестве катиона [48]. В оптимальных условиях (количество катализатора ТБА-ГМ 1 мас. %, мольное соотношение окислитель:сера 4:1, объем ацетонитрила 1 мл, скорость перемешивания 1200 об./мин) удается достичь 100%-ной конверсии ДБТ уже за 5 мин окисления.

В работе [8] показана возможность образования побочных хлорсодержащих продуктов при окислении метилфенилсульфида гипохлоритом натрия. Для этого проведено окисление 13%-ного раствором гипохлорита натрия в различных растворителях. В качестве побочных продуктов были зафиксированы хлорометилсульфоксид и хлорометилсульфон. Показано, что проведение реакции в ароматических растворителях (толуол, хлоробензол) позволяет минимизировать образование хлорорганических соединений, в отличие от реакции в ацетонитриле и

этилацетате, где зафиксировано 14 и 37%, соответственно, хлорорганических соединений.

Таким образом, применение гипохлорита натрия позволяет проводить процесс окислительного обессеривания уже при комнатной температуре и открывает возможности для дальнейшей практической реализации данного метода (табл. 4). Однако остаются открытыми вопросы селективности и возможность образования хлорорганических соединений в условиях окисления.

Уголь является важным природным ресурсом, используемым как топливо и сырье для химической промышленности. Однако сера, содержащаяся в угле, препятствует его употреблению в качестве топлива, а также ограничивает применение в промышленности. Сера, присутствующая в форме органических соединений (сульфиды, бензо- и дибензотиофены), является наиболее трудноудаляемой [49]. Окисление угля 0.4 М раствором гипохлорита натрия с последующей промывкой 0.4 М раствором гидроксида натрия при 90°C дает возможность снизить содержание пиритной серы в угле на 71.1% и органической серы на 37.8%.

Таблица 4. Результаты окисления сульфидов в различных условиях

Субстрат	Продукт	Условия		Конверсия	Селективность	Ссылка
Дифенилсульфид	Дифенилсульфон	Субстрат SiO <sub>2</sub> NaClO Время	1.07 ммоль 1.2 г 0.36 экв. 10 мин	93	Не указано	[37]
Метилфенилсульфид	Оксид метилфенилсульфида	Субстрат NaClO·5H <sub>2</sub> O MeCN H <sub>2</sub> O Время Температура	2 ммоль 1.1 экв. 10 мл 2 мл 18 мин 25°C	100	98	[38]
Метилфенилсульфид	Оксид метилфенилсульфида	NaClO Катализатор Время	1 экв. 5% 2 мин	100	91	[39]
Дибензотиофен	Сульфон дибензотиофена	Субстрат NaClO [EimC <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> H]NTf <sub>2</sub> Время Температура	3.65 ммоль 3.65 экв. 1 мол% 180 мин 25°C	>99	Не указано	[40]
Дибензотиофен	Сульфон дибензотиофена	Субстрат Катализатор NaClO Время Температура	0.04 ммоль 0.01 мол. % 0.17 экв. 5 мин 25°C	100	Не указано	[41]
Дибензотиофен	Сульфон дибензотиофена	O/S Катализатор Температура Время	4 0.06 г/15 мл МС комн. 3 мин	100	Не указано	[42]
Дибензотиофен	Сульфон дибензотиофена	Субстрат NaClO Время Температура	0.07 ммоль 0.34 экв. 20 мин 30°C	100	Не указано	[43]
Дибензотиофен	Сульфон дибензотиофена	NaClO Катализатор Время Температура	0.17 экв. 0.2 г 10 мин 30°C	93	Не указано	[44]
Дибензотиофен	Сульфон дибензотиофена	Субстрат NaClO Катализатор Время Температура	0.12 ммоль 0.03 экв. 0.17 мол. % 2 мин 25°C	100	Не указано	[45]
Дибензотиофен	Сульфон дибензотиофена	NaClO Катализатор Температура Время	0.14 экв. 5 г/л топлива 50°C 40 мин	98.2	Не указано	[46]

Таблица 4. Продолжение

Дибензотиофен	Сульфон дибензотиофена	Катализатор NaClO Температура Время	0.09 г 0.2 экв. 30°C 20 мин	94.5	Не указано	[47]
Дибензотиофен	Сульфон дибензотиофена	Субстрат ТБА-ГМ NaClO MeCN Время Температура	0.56 ммоль 0.07 мол. % 2.24 экв. 1 мл 5 мин 25 °C	100	Не указано	[48]
Метилфенилсульфид	Сульфонметилфенилсульфида	Субстрат TEMPO NaClO·5H <sub>2</sub> O (крис-т.) CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Время Температура	10 ммоль 0.01 мол. % 1.1 экв. 30 мл 60 мин 5°C	100	99	[8]

## ОКИСЛЕНИЕ УГЛЕВОДОВ

*Целлюлоза.* Целлюлоза представляет собой наиболее распространенный из доступных возобновляемых полимерных ресурсов и рассматривается как практически неисчерпаемый источник сырья для удовлетворения растущего спроса на экологически чистые и биосовместимые продукты [50]. Среди ряда производных целлюлозы значительный интерес вызывает производное, получаемое в результате окисления первичных гидроксильных групп с получением 6-карбоксицеллюлозы, обычно называемой целлуруновой кислотой. В форме натриевых солей это водорастворимое производное обладает превосходными реологическими и гелеобразующими свойствами, а при отливки в виде пленок проявляет превосходные газобарьерные свойства [51, 52]. В дополнение к этим физическим характеристикам целлуруновая кислота поддается биологическому разложению [53] и может получить широкое применение в медицинских и биологических целях.

Окисление целлюлозы гипохлоритом натрия проводят в присутствии стабильного радикала TEMPO и бромида натрия в качестве сокатализатора. В работе [54] показано, что при изменении условий проведения окисления образуются различные образцы окисленной целлюлозы. Так, увеличение температуры реакции способствует увеличению скорости окисления, но не оказывает существенного влияния на конечное общее содержание кислоты при условии, что первичный окислитель не вводится в избытке по отношению к поверхностным первичным гидроксильным группам (0.4 моль NaClO/моль первичных спиртовых групп). При этом количество

карбоксилатных групп можно регулировать до заданного значения, просто контролируя количество реагентов, поскольку реакция является стехиометрической и зависит только от количества введенного первичного окислителя. Согласно другому исследованию, повышение количества катализатора ведет за собой чрезмерное окисление продукта, что негативно сказывается на его характеристиках [50].

Нановолокнистая целлюлоза (НФЦ) — один из типов наноструктурированных целлюлозных материалов с размерами образующихся единиц 100 нм (ширина) и 1–10 мкм (длина), характеризующаяся высоким аспектным соотношением (отношение длины к ширине фибрилл) [55]. Благодаря своим уникальным свойствам НФЦ нашла распространение в медицине как носитель лекарственных средств, как пленочное покрытие, как пористый материал в регенеративной медицине для лечения ран. НФЦ можно также получить окислением целлюлозы гипохлоритом натрия в щелочной среде, катализируемое стабильным радикалом TEMPO.

В качестве источника целлюлозы можно использовать пленки бактериальной целлюлозы — продукта биосинтеза некоторых видов бактерий — в гелевой форме [55]. Окисление было проведено в сильнощелочной среде, с применением в роли окислительной смеси системы TEMPO/NaClO/NaBr. В результате окисления была получена устойчивая водная дисперсия новой формы наноцеллюлозы, с помощью которой формировали пленки. Установлено, что пленка из окисленной бактериальной целлюлозы образована фибриллами со средней шириной около 6 нм и длиной от 300 нм до нескольких микрон. Методами ИК- и рентгеновской фотоэлек-

тронной спектроскопии подтверждено наличие карбоксильных групп на поверхности пленки.

Аналогичный способ действенен и для водорастворимого ацетата целлюлозы, который потенциально применим во многих химических областях как прекурсор благодаря своим реологическим свойствам [56]. Таким образом, можно получить полиглюкуроновую кислоту, а также частично ацелированную целлюроновую кислоту путем окисления водорастворимых ацетатов целлюлозы каталитическим количеством TEMPO, гипохлорита натрия и бромида натрия при постоянном значении pH 10 и температуре 2°C.

Использование системы TEMPO/NaBr/NaClO для окисления лигноцеллюлозы из древесины тополя с целью получения лигноцеллюлозных нановолокон показало, что при окислении TEMPO/NaBr/NaClO делигнификация была значительно сильнее, что привело к резкому снижению содержания лигнина, при этом оставшийся лигнин отрицательно влияет на нанодисперсность, в то время как при окислении системой TEMPO/laccase/O<sub>2</sub> образование карбоксилатных групп и растворение лигнина протекали одновременно [57].

Несмотря на эффективность окисления, катализируемого TEMPO, у данного метода есть ряд существенных недостатков: во-первых, при его проведении происходит значительная деполимеризация целлюлозной массы после окисления, что влечет получение окисленных продуктов с плохими механическими свойствами, и, во-вторых, TEMPO — токсичный реагент, который нельзя сбрасывать в канализационную сеть, что обуславливает необходимость его постоянной регенерации или утилизации, увеличивая стоимость процесса [58].

В целях повторного использования катализатора TEMPO были синтезированы магнитные наночастицы, содержащие на поверхности TEMPO [59]. Их опыт доказал, что несмотря на более низкую конверсию и скорость окисления, данный катализатор может употребляться для получения наноцеллюлозы, при этом его можно применять повторно, что предотвращает выброс катализатора в сточные воды во время синтеза наноцеллюлозы.

Другим решением указанной проблемы может служить N-гидроксифталимид (NHPI), который рассматривается как один из лучших и современных катализаторов, обладающий высокой эффективностью окисления, когда в результате гомолитического расщепления связи N–O–H образуется активное вещество, фталимид-N-окисильный радикал (PINO). В работе [58] тестировали окислительную способность N-гидроксифталимидного катализатора на примере окисления трех типов целлюлозы:

микрористаллической, никогда не высушиваемой сульфитной целлюлозы и целлетов. Все реакции проводили в мягких условиях, при комнатной температуре и атмосферном давлении, в присутствии гипохлорита натрия и бромида натрия. Данный подход позволяет не только сократить количество используемых химических реагентов, но и обеспечивает простую и удобную альтернативу существующим сегодня способам получения продуктов из окисленной целлюлозы, содержащих большое количество карбоксильных групп и, что примечательно, менее деполимеризованных.

Помимо окисления гидроксильной группы C<sub>6</sub> наноцеллюлоза производится путем окислительного расщепления гликолевой связи C<sub>2</sub>–C<sub>3</sub>. В статье [60] описан процесс получения наноцеллюлозы из древесной массы с помощью некатализируемой реакции окисления высококонцентрированным пентагидратом гипохлорита натрия (NaClO·5H<sub>2</sub>O) и последующей механической обработкой. Содержание карбоксильных групп в пульпе увеличивалось со временем реакции и достигло 0.87 ммоль/г после окисления в течение 6 ч. Волокна окисленной целлюлозы были успешно преобразованы в наноцеллюлозу путем мягкого механического измельчения в ультразвуковом гомогенизаторе. Произведенная наноцеллюлоза показала хорошую коллоидную стабильность в воде благодаря введенным карбоксильным группам, а дисперсия — высокую оптическую прозрачность.

Таким образом, гипохлорит натрия может быть использован в качестве окислителя для получения наноструктурированных целлюлозных материалов, однако существует проблема подбора безопасной и эффективной каталитической системы для проведения данного процесса.

*Крахмал.* Крахмал — природный полимер, широко применяемый в различных областях промышленности. В отличие от нативного (немодифицированного) крахмала окисленный продукт имеет низкую вязкость, высокую стабильность, лучшие пленкообразующие и связывающие свойства, что привлекает интерес исследователей к его получению [61]. Помимо этого, окисленные крахмалы имеют большой потенциал для сокращения импортозависимости, прежде всего, в пищевых концентратах, кондитерской, хлебопекарной, молочной и других отраслях пищевой промышленности. Важным аспектом является изучение свойств окисленных крахмалов, в том числе морфологической структуры, поскольку от этого будет зависеть область применения полученного продукта. Форма и размеры зерен также существенно влияют как на выбор способов извлечения крахмала из крахмалоносов, так и на термо-

динамические, реологические и технологические свойства крахмала в различных процессах [61].

На возникновение дефектов на поверхности крахмала влияет концентрация используемого окислителя. В работе [61] показано, что при концентрации гипохлорита натрия 3% и выше на поверхности окисленного крахмала наблюдается появление трещинок, бороздок и других дефектов. При этом при окислении пероксидом водорода аналогичная тенденция прослеживается при концентрации выше 4%. В другом исследовании по изучению влияния концентрации гипохлорита натрия на свойства окисленного кукурузного крахмала было продемонстрировано, что крахмал с наилучшими свойствами создается при использовании гипохлорита натрия в концентрациях ниже 1.0% [62]. Аналогичных результатов достигли в работе [63] при окислении крахмала из фасоли. Так, крахмал, окисленный 0.5%-ым раствором гипохлорита натрия, имел более высокую пиковую и конечную вязкость по сравнению с крахмалами, произведенными в результате окисления 1.0 и 1.5%-ыми растворами окислителя. Окисление бананового крахмала гипохлоритом натрия в концентрациях от 0.25 до 1.0% позволило получить крахмалы с пиком вязкости выше, чем у его нативного аналога, однако при увеличении концентрации активного хлора (1.25–2.0%) наблюдалась обратная картина — высокая концентрация хлора расщепляла цепи крахмала, и пик вязкости уменьшался [64].

Помимо возникновения дефектов прямое окисление крахмала может приводить к образованию ряда побочных продуктов. Для решения данной проблемы было проведено электрохимическое окисление картофельного крахмала гипохлоритом натрия [65]. Было установлено, что обработка суспензии на протяжении 60 мин при силе тока 5 А позволяет получить крахмал образующий прозрачный клейстер не склонный к гелеобразованию. Отмечено, что содержание минеральных веществ в крахмале, окисленном электрохимическим способом существенно ниже, чем в крахмалах, окисленных химическими окислителями (гипохлоритом натрия и пероксидом водорода). При этом электрохимическое окисление способствует уменьшению расхода реагентов, количества стоков и созданию более качественного крахмала.

В настоящее время описаны возможности окисления различных образцов нативного крахмала гипохлоритом натрия. В отличие от пероксида водорода использование гипохлорита натрия не предполагает наличия катализатора, что удешевляет процесс [66]. Существует нерешенная проблема образования побочных продуктов при окислении гипохлоритом натрия, что влияет не только на свой-

ства синтезируемого продукта, но и на дальнейшую утилизацию продуктов окисления.

## ОКИСЛЕНИЕ ОКСИДА АЗОТА ( $\text{NO}_x$ )

Оксиды азота, образуемые при сжигании ископаемого топлива, представляют собой один из масштабных загрязнителей окружающей среды, в связи с чем мировые организации по охране окружающей среды внедряют регламенты для химической промышленности, ограничивающие выбросы  $\text{NO}_x$  в атмосферу. Один из способов удаления оксидов азота — мокрая очистка газов, основной проблемой которой является низкая растворимость  $\text{NO}$ . В связи с этим возникает необходимость его окисления до  $\text{NO}_2$ , который достаточно легко удаляется щелочной обработкой. В работе [67] показано, что водный раствор гипохлорита натрия может быть использован в качестве недорогой альтернативы в двухступенчатой системе химической очистки, однако использование  $\text{NaClO}$  требует контроля pH раствора в диапазоне от pH 5 до pH 6. В другом исследовании также отмечено, что pH раствора оказывает значительное влияние на степень окисления и поглощения  $\text{NO}$  [68]. Полной конверсии  $\text{NO}$  удалось достичь, используя  $20 \times 10^{-3}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$  раствор  $\text{NaClO}$  при pH ниже 5. При этом установлено, что эффективность удаления  $\text{NO}$  при pH 7 повышается при увеличении концентрации  $\text{NaClO}$ .

## ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД

Как было сказано выше, гипохлорит натрия на практике также может быть использован для очистки сточных вод. Так, поливиниловый спирт, попадающий в сточные воды, может быть окислен до углекислого газа и воды с выходом 99.98–100% [69]. Реакция осуществляется с использованием медь-марганцевого катализатора (в мольном отношении 2:1) на активированном угле. Фенолы и катехолы, используемые в качестве прекурсоров и компонентов полимеров, красителей и других соединений в химической, текстильной или фармацевтической промышленности, являются одними из наиболее часто встречающихся загрязнителей сточных вод. Их часто удаляют хлорсодержащими окислителями. Однако, несмотря на эффективность удаления их гипохлоритом натрия, показано, что в результате реакции образуется значительное количество хлорсодержащих соединений [70].

Сравнение процесса Фентона — процесса разрушения органических соединений под действием пероксида водорода в присутствии ионов железа — для очистки сточных вод, содержащих диаминотолуолы, нитрофенол, мононитротолуол, нитрокрезол,

динитротолуол, с очисткой гипохлоритом натрия в присутствии железосодержащего катализатора показало, что в оптимальных условиях степень удаления органических соединений составляет 88.7 и 83.4% соответственно [5]. При этом конверсия в присутствии гипохлорита натрия меньше зависит от pH, чем в процессе Фентона. При очистке реальных сточных вод конверсии составили 73–89% для процесса Фентона и 55–72% для очистки гипохлоритом натрия. Несмотря на это, использование гипохлорита натрия является экономически более выгодным и позволяет снизить затраты на окислитель на 50%.

Помимо очистки сточных вод от органических соединений существует проблема удаления металлов, в частности мышьяка, который помимо удаления путем осаждения солями железа или алюминия, адсорбции на гидроксиде железа или гранулированном активированном оксиде алюминия, ионного обмена, может быть также удален путем простого окисления. В деминерализованной воде гипохлорит натрия является эффективным окислителем, позволяющим достичь степени окисления до 80% в течение первых 5 мин реакции [71]. При дозировке 50 мг/л он обеспечивает полное окисление уже за одну минуту. Обработка сточной воды гипохлоритом натрия может быть также дополнительной стадией предварительной подготовки воды для очистки путем каталитического осаждения ионами железа [72, 73].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Гипохлорит натрия — перспективный окислитель как для больших химических производств, так и для лабораторного тонкого органического синтеза. В настоящее время, благодаря ряду проведенных исследований, появляется возможность контроля образования побочных продуктов, что долгое время ограничивало применение гипохлорита натрия как окислителя для создания большого круга органических соединений. Разработанные каталитические системы, подобранные растворители и мягкие условия окисления позволяют получать альдегиды из первичных спиртов с высокими выходами и селективностью. Использование гипохлорита натрия для очистки топлив от серо- и азотсодержащих соединений способствует проведению реакции окисления уже при комнатной температуре, что невозможно в присутствии других окислителей. Гипохлорит натрия также эффективен в окислении углеводов, в частности крахмала и целлюлозы.

Несмотря на значительное количество научных изысканий в различных областях окисления гипохлоритом натрия, до сих пор существует проблема образования побочных продуктов, ограничиваю-

щая широкое внедрение гипохлорита натрия как окислителя в промышленность. Применение электрохимического окисления и разработка новых катализаторов позволяют не только решать указанную проблему, но и снижают количество используемого окислителя, что существенно отражается на стоимости процессов и стимулирует интерес исследователей к гипохлориту натрия.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-79-00063, <https://rscf.ru/project/22-79-00063/>.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

*Домашкина Полина Димитровна*, к.х.н., с.н.с.  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0456-8248>

*Геворгян Кнарик Перчовна*, аспирант  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9073-8193>

*Акопян Аргам Виликович*, д.х.н., доцент  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6386-0006>

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Матиенко Л. И., Мосолова Л. А.* Влияние добавок гексаметилфосфортриамина или диметилформамида на механизм катализа трис(ацетилацетонатом) железа(III) при окислении этилбензола молекулярным кислородом // *Нефтехимия*. 2007. Т. 47. № 1. С. 42–51 [*Matienko L. I., Mosolova L. A.* Influence of hexamethylphosphoric triamide and dimethylformamide admixtures on the mechanism of tris(acetylacetonato) iron(III)-catalyzed ethylbenzene oxidation with molecular oxygen // *Petrol. Chemistry*. 2007. V. 47. P. 39–48. <https://doi.org/10.1134/S0965544107010057>].
2. *Потехин В. М., Потехин В. В.* Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки. СПб.: Лань, 2014. 896 с.
3. *Фозилов Х. С. Ё., Шарипов М. З., Фозилов С. Ф., Мавлонов Б. А., Гайбуллаева А. Ф.* Получение и изучение высших жирных спиртов и их применение в нефтехимической промышленности // *Universum: техн. науки*. 2021. Т. 11. № 92. С. 97–100. <https://doi.org/10.32743/UniTech.2021.92.11.12559>
4. *Russo V., Tesser R., Santacesaria E., Di Serio M.* Chemical and technical aspects of propene oxide production via hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process) // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013. V. 52. N 3. P. 1168–1178. <https://doi.org/10.1021/ie3023862>

5. Behin J., Akbari A., Mahmoudi M., Khajeh M. Sodium hypochlorite as an alternative to hydrogen peroxide in Fenton process for industrial scale // *Water Res.* 2017. V. 121. P. 120–128. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.05.015>
6. Arterburn J. B. Selective oxidation of secondary alcohols // *Tetrahedron.* 2001. V. 57. N 49. P. 9765–9788.
7. Понеделькина И. Ю., Хайбрахманова Э. А., Одинокоев В. Н. Селективное окисление спиртов и полисахаридов, катализируемое нитроксильными радикалами // *Успехи химии.* 2010. Т. 79. № 1. С. 65–77.
8. Okada T., Asawa T., Sugiyama Y., Kirihara M., Iwai T., Kimura Y. Sodium hypochlorite pentahydrate (NaClO·5H<sub>2</sub>O) crystals as an extraordinary oxidant for primary and secondary alcohols // *Synlett.* 2014. V. 25. N 04. P. 596–598. <https://doi.org/10.1055/s-0033-1340483>
9. Kirihara M., Okada T., Sugiyama Y., Akiyoshi M., Matsunaga T., Kimura Y. Sodium hypochlorite pentahydrate crystals (NaClO·5H<sub>2</sub>O): a convenient and environmentally benign oxidant for organic synthesis // *Org. Process Res. Dev.* 2017. V. 21. N 12. P. 1925–1937. <https://doi.org/10.1021/acs.oprd.7b00288>
10. Sharma Y., Moolya S., Joshi R. A., Kulkarni A. A. Continuous flow telescopic oxidation of alcohols via generation of chlorine and hypochlorite // *React. Chem. Eng.* 2017. V. 2. N 3. P. 304–308. <https://doi.org/10.1039/C6RE00225K>
11. Sheldon R. A., Arends I. W., Ten Brink G. J., Dijkstra A. Green, catalytic oxidations of alcohols // *Acc. Chem. Res.* 2002. V. 35. N 9. P. 774–781. <https://doi.org/10.1021/ar010075n>
12. Dijkstra A., Arends I. W. C. E., Sheldon R. A. Polymer immobilised TEMPO (PIPO): an efficient catalyst for the chlorinated hydrocarbon solvent-free and bromide-free oxidation of alcohols with hypochlorite // *Chem. Commun.* 2000. N 4. P. 271–272. <https://doi.org/10.1039/A909690F>
13. Vanoye L., Yehouenou L., Philippe R., de Bellefon C., Fongarland P., Favre-Régouillon A. Continuous flow oxidation of benzylic and aliphatic alcohols using bleach: process improvement by precise pH adjustment in flow with CO<sub>2</sub> // *React. Chem. Eng.* 2018. V. 3. N 2. P. 188–194. <https://doi.org/10.1039/C7RE00155J>
14. Janssen M. H. A., Castellana J. F. C., Jackman H., Dunn P. J., Sheldon R. A. Towards greener solvents for the bleach oxidation of alcohols catalysed by stable N-oxy radicals // *Green Chem.* 2011. V. 13. N 4. P. 905–912. <https://doi.org/10.1039/C0GC00684J>
15. Jana S., Thomas J., Gupta S. S. Catalytic oxidation of alcohols using Fe-bTAML and NaClO: comparing the reactivity of Fe(V)O and Fe(IV)O intermediates // *Inorg. Chim. Acta.* 2019. V. 486. P. 476–482. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.10.067>
16. Grill J. M., Ogle J. W., Miller S. A. An efficient and practical system for the catalytic oxidation of alcohols, aldehydes, and  $\alpha,\beta$ -unsaturated carboxylic acids // *J. Org. Chem.* 2006. V. 71. N 25. P. 9291–9296. <https://doi.org/10.1021/jo0612574>
17. Bright Z. R., Luyeye C. R., Morton A. S. M., Sedenko M., Landolt R. G., Bronzi M. J., Bohovic K. M., Gonser M. W. A., Lapainis T. E., Hendrickson W. H. Competing reactions of secondary alcohols with sodium hypochlorite promoted by phase-transfer catalysis // *J. Org. Chem.* 2005. V. 70. N 2. P. 684–687. <https://doi.org/10.1021/jo0490651>
18. Klawonn M., Bhor S., Mehlretter G., Döbler C., Fischer C., Beller M. A simple and convenient method for epoxidation of olefins without metal catalysts // *Adv. Synth. Catal.* 2003. V. 345. N 3. P. 389–392. <https://doi.org/10.1002/adsc.200390044>
19. Crawford K., Rautenstrauch V., Uijtewaal A. A new synthesis of methyl 3-oxo-2-pentyl-1-cyclopentene-1-acetate // *Synlett.* 2001. V. 2001. N 07. P. 1127–1128. <https://doi.org/10.1055/s-2001-15149>
20. Kelly D. R., Nally J. Biomimetic cyclisation of prebrevetoxin polyepoxide models // *Tetrahedron Lett.* 1999. V. 40. N 16. P. 3251–3254. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(99\)00376-7](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(99)00376-7)
21. Зотов Ю. Л., Бутакова Н. А., Бирюкова А. А. Эпоксидирование  $\alpha$ -олефинов C<sub>12</sub> гипохлоритом натрия // *Международ. журн. прикл. фундамент. иссл.* 2013. № 7. С. 194–194.
22. Zhang W., Zheng B., Jin X., Cheng H., Liu J. Rapid epoxidation of  $\alpha,\beta$ -unsaturated olefin in microdroplets without any catalysts // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2019. V. 7. N 17. P. 14389–14393. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b04059>
23. Kuźniarska-Biernacka I., Silva A. R., Ferreira R., Carvalho A. P., Pires J., de Carvalho M. B., Freire C., de Castro B. Epoxidation of styrene by a manganese(III) salen complex encapsulated in an aluminium pillared clay // *New J. Chem.* 2004. V. 28. N 7. P. 853–858. <https://doi.org/10.1039/B401830C>
24. Silva A. R., Freire C., de Castro B. Modulation of the catalytic activity of manganese(III) salen complexes in the epoxidation of styrene: influence of the oxygen source // *New J. Chem.* 2004. V. 28. N 2. P. 253–260. <https://doi.org/10.1039/B309125B>
25. Maity N. C., Abdi S. H., Kureshy R. I., Noor-ul H. K., Suresh E., Dangi G. P., Bajaj H. C. Chiral macrocyclic salen Mn(III) complexes catalyzed enantioselective epoxidation of non-functionalized alkenes using NaClO and urea H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as oxidants // *J. Catal.* 2011. V. 277. N 1. P. 123–127. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.10.002>
26. Martinez A., Hemmert C., Meunier B. A macrocyclic chiral manganese(III) Schiff base complex as an efficient catalyst for the asymmetric epoxidation of olefins // *J. Catal.* 2005. V. 234. N 2. P. 250–255. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.06.021>
27. Ohkuma T., Noyori R., Jacobsen E. N., Pfaltz A. Yamamoto In: *Comprehensive Asymmetric Catalysis*. Eds. Jacobsen E. N., Pfaltz A., Yamamoto H. Berlin: Springer, 1999. P. 199–246.
28. Katsuki T. Catalytic asymmetric oxidations using optically active (salen) manganese(III) complexes as catalysts // *Coord. Chem. Rev.* 1995. V. 140. P. 189–214. [https://doi.org/10.1016/0010-8545\(94\)01124-T](https://doi.org/10.1016/0010-8545(94)01124-T)

29. *Amarasekara A. S., McNeal I., Murillo J., Green D., Jennings A.* A simple one-pot synthesis of Jacobson–Katsuki type chiral Mn(III)–salen catalyst immobilized in silica by sol–gel process and applications in asymmetric epoxidation of alkenes // *Catal. Commun.* 2008. V. 9. N 14. P. 2437–2440. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2008.06.009>
30. *Teixeira J., Silva A. R., Branco L. C., Afonso C. A., Freire C.* Asymmetric alkene epoxidation by Mn(III) salen catalyst in ionic liquids // *Inorg. Chim. Acta.* 2010. V. 363. N 13. P. 3321–3329. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2010.06.018>
31. *Zhao R., Tang Y., Wei S., Xu X., Shi X., Zhang G.* Electrosynthesis of sodium hypochlorite in room temperature ionic liquids and in situ electrochemical epoxidation of olefins // *React. Kinet., Mech. Catal.* 2012. V. 106. N 1. P. 37–47. <https://doi.org/10.1007/s11144-011-0403-3>
32. *Page P. C. B., Parker P., Buckley B. R., Rassias G. A., Bethell D.* Organocatalysis of asymmetric epoxidation by iminium salts using sodium hypochlorite as the stoichiometric oxidant // *Tetrahedron.* 2009. V. 65. N 15. P. 2910–2915. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2009.02.007>
33. *Han D., Li Y., Han Y. P., Zhang H. Y., Zhang Y., Zhao J.* Asymmetric epoxidation of unfunctionalized olefins catalyzed by chiral (pyrrolidine salen) Mn(III) complexes with proline sidearms // *Mol. Catal.* 2022. V. 524. P. 112268. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2022.112268>
34. *Yoo M. S., Kim D. G., Ha M. W., Jew S. S., Park H. G., Jeong B. S.* Synthesis of ( $\alpha$ R,  $\beta$ S)-epoxyketones by asymmetric epoxidation of chalcones with cinchona phase-transfer catalysts // *Tetrahedron Lett.* 2010. V. 51. N 42. P. 5601–5603. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2010.08.056>
35. *Lygo B., To D. C. M.* Improved procedure for the room temperature asymmetric phase-transfer mediated epoxidation of  $\alpha,\beta$ -unsaturated ketones // *Tetrahedron Lett.* 2001. V. 42. N 7. P. 1343–1346. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)02208-5](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)02208-5)
36. *Kostic N. A., Milosavljevic M. M., Pecic L. S., Babic S. Z., Milosavljevic B. L., Milosevic D. L., Krstić B. V.* Desulfurization and demetalization of used engine oil in laboratory scale // *Iran. J. Chem. Eng.* 2018. V. 15. N 1. P. 73–88.
37. *Khurana J. M., Nand B.* Aqueous sodium hypochlorite mediated chemoselective oxidation of chalcogenides to monoxides and dioxides by microwave exposure // *Can. J. Chem.* 2010. V. 88. N 9. P. 906–909. <https://doi.org/10.1139/V10-060>
38. *Okada T., Matsumuro H., Kitagawa S., Iwai T., Yamazaki K., Kinoshita Y., Kirihara M.* Selective synthesis of sulfoxides through oxidation of sulfides with sodium hypochlorite pentahydrate crystals // *Synlett.* 2015. V. 26. N 18. P. 2547–2552. <https://doi.org/10.1055/s-0035-1560482>
39. *Li J., Chen H., Zare R. N.* Accelerated oxidation of organic sulfides by microdroplet chemistry // *J. Org. Chem.* 2021. V. 86. N 7. P. 5011–5015. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.0c02942>
40. *Yansheng C., Changping L., Qingzhu J., Qingshan L., Peifang Y., Xiumei L., Welz-Biermann U.* Desulfurization by oxidation combined with extraction using acidic room-temperature ionic liquids // *Green Chem.* 2011. V. 13. N 5. P. 1224–1229. <https://doi.org/10.1039/C0GC00745E>
41. *Subhan S., Muhammad Y., Sahibzada M., Subhan F., Tong Z.* Studies on the selection of a catalyst–oxidant system for the energy-efficient desulfurization and denitrogenation of fuel oil at mild operating conditions // *Energy Fuels.* 2019. V. 33. N 9. P. 8423–8439. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b01950>
42. *Subhan S., Yaseen M., Ahmad B., Tong Z., Subhan F., Ahmad W., Sahibzada M.* Fabrication of MnO<sub>2</sub> NPs incorporated UiO-66 for the green and efficient oxidative desulfurization and denitrogenation of fuel oils // *J. Environ. Chem. Eng.* 2021. V. 9. N 3. 105179. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105179>
43. *Li A., Song H., Meng H., Lu Y., Li C.* Ultrafast desulfurization of diesel oil with ionic liquid based PMoO catalysts and recyclable NaClO oxidant // *Chem. Eng. J.* 2020. V. 380. 122453. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122453>
44. *Yaseen M., Khattak S., Ullah S., Subhan F., Ahmad W., Shakir M., Tong Z.* Oxidative desulfurization of model and real petroleum distillates using Cu or Ni impregnated banana peels derived activated carbon–NaClO catalyst–oxidant system // *Chem. Eng. Res. Des.* 2022. V. 179. P. 107–118. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2022.01.018>
45. *Yaseen M., Subhan S., Subhan F., Rahman A. U., Naeem A., Ahmad Z., Tong Z.* Hausmannite Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> functionalized graphene Oxide–NaClO system for oxidative desulfurization and denitrogenation of fuel oils // *Fuel.* 2022. V. 321. 124017. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124017>
46. *Salem H. M., Abdelrahman A. A.* Sono-catalytic oxidative desulfurization of fuels using Fe<sub>6</sub>W<sub>18</sub>O<sub>70</sub>@ZrFe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> // *J. Alloys Compd.* 2023. V. 956. 170275. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.170275>
47. *Ahmad M., Aslam S., Subhan F., Zhen L., Yan Z., Yaseen M., Nazir A.* Sn-doped nanoconfinements of SBA-15 for oxidative desulfurization: kinetics and thermodynamics // *Fuel.* 2023. V. 346. 128372. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128372>
48. *Геворгян К. П., Поликарпова П. Д.* Окисление серо-содержащих соединений гипохлоритом натрия в присутствии амфифильных молибденсодержащих катализаторов // *Нефтехимия.* 2023. № 2. С. 202–210. <https://doi.org/10.31857/S0028242123020041> [*Gevorgyan K. P., Polikarpova P. D.* Oxidation of sulfur compounds by sodium hypochlorite over molybdenum-based amphiphilic catalysts // *Petrol. Chemistry.* 2023. V. 63. N 4. P. 413–420. <https://doi.org/10.1134/S0965544123030131>].
49. *Li W., Cho E. H.* Coal desulfurization with sodium hypochlorite // *Energy Fuels.* 2005. V. 19. N 2. P. 499–507. <https://doi.org/10.1021/ef0400767>
50. *Habibi Y., Vignon M. R.* Optimization of cellouronic acid synthesis by TEMPO-mediated oxidation of cellulose III

- from sugar beet pulp // *Cellulose*. 2008. V. 15. P. 177–185. <https://doi.org/10.1007/s10570-007-9179-z>
51. Kato Y., Matsuo R., Kaminaga J. Gas barrier properties of polysaccharides // *Cellulose Comm.* 2002. V. 9. N 4. P. 221–224.
  52. Kato Y., Kaminaga J. I., Matsuo R., Isogai A. Oxygen permeability and biodegradability of polyuronic acids prepared from polysaccharides by TEMPO-mediated oxidation // *J. Polym. Environ.* 2005. V. 13. P. 261–266. <https://doi.org/10.1007/s10924-005-4760-8>
  53. Kato Y., Habu N., Yamaguchi J., Kobayashi Y., Shibata I., Isogai A., Samejima M. Biodegradation of  $\beta$ -1,4-linked polyglucuronic acid (cellouronic acid) // *Cellulose*. 2002. V. 9. P. 75–81. <https://doi.org/10.1023/A:1015877416414>
  54. Fraschini C., Chauve G., Bouchard J. TEMPO-mediated surface oxidation of cellulose nanocrystals (CNCs) // *Cellulose*. 2017. V. 24. P. 2775–2790. <https://doi.org/10.1007/s10570-017-1319-5>
  55. Рубина М. С., Пигалёва М. А., Наумкин А. В., Громовых Т. И. Пленки бактериальной целлюлозы, продуцированной *Gluconacetobacter hansenii*, как источник окисленной формы нанопибриллярной целлюлозы // Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах. 2020. Т. 492. № 1. С. 143–148. <https://doi.org/10.31857/S2686953520030152> [Rubina M. S., Pigaleva M. A., Naumkin A. V., Gromovykh T. I. Bacterial cellulose film produced by *Gluconacetobacter hansenii* as a source material for oxidized nanofibrillated cellulose // *Doklady Physical Chemistry*. Pleiades Publishing, 2020. V. 493. P. 127–131. <https://doi.org/10.1134/S0012501620080023>].
  56. Gomez-Bujedo S., Fleury E., Vignon M. R. Preparation of cellouronic acids and partially acetylated cellouronic acids by TEMPO/NaClO oxidation of water-soluble cellulose acetate // *Biomacromolecules*. 2004. V. 5. N 2. P. 565–571. <https://doi.org/10.1021/bm034405y>
  57. Jiang J., Chen H., Liu L., Yu J., Fan Y., Saito T., Isogai A. Influence of chemical and enzymatic TEMPO-mediated oxidation on chemical structure and nanofibrillation of lignocellulose // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2020. V. 8. N 37. P. 14198–14206.
  58. Coseri S., Biliuta G., Simionescu B. C. Selective oxidation of cellulose, mediated by N-hydroxyphthalimide, under a metal-free environment // *Polym. Chem.* 2018. V. 9. N 8. P. 961–967. <https://doi.org/10.1039/C7PY01710C>
  59. Patankar S. C., Renneckar S. Greener synthesis of nanofibrillated cellulose using magnetically separable TEMPO nanocatalyst // *Green Chem.* 2017. V. 19. N 20. P. 4792–4797. <https://doi.org/10.1039/C7GC02383A>
  60. Matsuki S., Kayano H., Takada J., Kono H., Fujisawa S., Saito T., Isogai A. Nanocellulose production via one-pot formation of c2 and c3 carboxylate groups using highly concentrated NaClO aqueous solution // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2020. V. 8. N 48. P. 17800–17806. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c06515>
  61. Полуботко О. В., Оспанкулова Г. Х., Байкенов А. О., Сарбасова Г. Т., Булашев Б. К. Изучение влияния стени окисления разными окислителями на морфологическую структуру кукурузного крахмала // *Пища. Экология. Качество*. 2017. С. 118–122.
  62. Wang Y. J., Wang L. Physicochemical properties of common and waxy corn starches oxidized by different levels of sodium hypochlorite // *Carbohydr. Polym.* 2003. V. 52. N 3. P. 207–217. [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(02\)003041](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(02)003041)
  63. Vanier N. L., da Rosa Zavareze E., Pinto V. Z., Klein B., Botelho F. T., Dias A. R. G., Elias M. C. Physicochemical, crystallinity, pasting and morphological properties of bean starch oxidised by different concentrations of sodium hypochlorite // *Food Chem.* 2012. V. 131. N 4. P. 1255–1262. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.09.114>
  64. Sánchez-Rivera M. M., García-Suárez F. J. L., Del Valle M. V., Gutierrez-Meraz F., Bello-Pérez L. A. Partial characterization of banana starches oxidized by different levels of sodium hypochlorite // *Carbohydr. Polym.* 2005. V. 62. N 1. P. 50–56. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.07.005>
  65. Ребенок Е. В. Разработка технологии получения окисленного крахмала для шлихтования, методом электрохимического окисления картофельного крахмала // *Легкая и текстильная пром.* 2006. С. 76–77.
  66. Vanier N. L., El Halal S. L. M., Dias A. R. G., da Rosa Zavareze E. Molecular structure, functionality and applications of oxidized starches: a review // *Food Chem.* 2017. V. 221. P. 1546–1559. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.10.138>
  67. Chen L., Hsu C. H., Yang C. L. Oxidation and absorption of nitric oxide in a packed tower with sodium hypochlorite aqueous solutions // *Environ. Prog.* 2005. V. 24. N 3. P. 279–288. <https://doi.org/10.1002/ep.10075>
  68. Han Z., Yang S., Pan X., Zhao D., Yu J., Zhou Y., Yan Z. New experimental results of NO removal from simulated flue gas by wet scrubbing using NaClO solution // *Energy Fuels*. 2017. V. 31. N 3. P. 3047–3054. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b03062>
  69. Song X., Jiang W., Zhang J. Sodium hypochlorite and Cu–O–Mn/columnar activated carbon catalytic oxidation for treatment of ultra-high concentration polyvinyl alcohol wastewater // *Chemosphere*. 2021. V. 285. 131526. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131526>
  70. Michałowicz J., Duda W., Stufka-Olczyk J. Transformation of phenol, catechol, guaiacol and syringol exposed to sodium hypochlorite // *Chemosphere*. 2007. V. 66. N 4. P. 657–663. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.07.083>
  71. Sorlini S., Gialdini F. Conventional oxidation treatments for the removal of arsenic with chlorine dioxide, hypochlorite, potassium permanganate and monochloramine // *Water Res.* 2010. V. 44. N 19. P. 5653–5659. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.06.032>
  72. Петров В. Ф., Петров С. В. Пат. RU 2615023. 2017.
  73. Кондратьев А. Е. Пат. RU 2748040 С1. 2021.