

УДК 544.472.3

Каталитическое окисление бетулина и диацетата бетулина с использованием экологически благоприятного окислителя

Татьяна Б. Хлебникова^а, Зинаида П. Пай^а,
Борис Н. Кузнецов^{б,в*}, Юлия В. Матцат^а,
Светлана А. Кузнецова^{б,в}, Полина В. Бердникова^а,
Галина П. Скворцова^б

^а Институт катализа имени Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН,
пр. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

^б Институт химии и химической технологии СО РАН,
К. Маркса, 42, Красноярск, 660049 Россия

^в Сибирский федеральный университет,
пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 Россия¹

Received 4.08.2008, received in revised form 22.09.2008, accepted 29.09.2008

Исследованы условия каталитического окисления 35 % раствором H₂O₂ бетулина и его диацетата с целью получения их эпоксидов. Реакции протекают в мягких условиях: атмосферное давление, 60-80 °С в двухфазной водно-органической системе. Реакция окисления диацетата бетулина осуществлена с высокой селективностью (90 %) по эпоксиду при 98 % конверсии диацетата бетулина в присутствии металлокомплексного гомогенного катализатора [CH₃(n-C₈H₁₇)₃N]₃{PO₄[WO(O₂)₂]₄}.

Ключевые слова: межфазный катализ, окисление бетулина и диацетата бетулина, пероксид водорода, пероксополиоксвольфрамфосфатные комплексы.

Введение

В настоящее время одно из перспективных направлений для осуществления реакций окисления различных органических субстратов связано с применением метода межфазного катализа с использованием бифункциональных наноструктурированных катализаторов на основе пероксополиоксвольфраматов [1-5]. Образующиеся в системах H₂O₂-H₃PO₄-Na₂WO₄ и H₃PW₁₂O₄₀-H₂O₂

пероксокомплексы достаточно стабильны, а наиболее активным в реакциях окисления является анион {PO₄[WO(O₂)₂]₄}³⁻ [1, 4]. Применение катализаторов межфазного переноса – четвертичных аммониевых катионов (Q⁺) в сочетании с катализатором окисления – пероксополиоксвольфрамом позволяет проводить реакции окисления в двухфазных системах в одну технологическую стадию.

* Corresponding author E-mail address: bnk@icct.ru

¹ © Siberian Federal University. All rights reserved

Эффективность подобных бифункциональных катализаторов делает их привлекательными для применения в реакциях окислительной трансформации лабильных природных соединений, в частности, тритерпенов, с получением веществ с направленной биологической активностью. К числу наиболее доступных тритерпенов относится бетулин, который содержится в значительных количествах (до 30-40 % мас.) во внешней коре березы (бересте) [6].

В данной работе изучена возможность реализации метода межфазного катализа в двухфазных системах для окисления бетулина и его диацетата в их эпоксипроизводные.

Экспериментальная часть

Использовали гетерополикислоту $H_7[P(W_2O_7)_6 \cdot 2H_2O]$ («х.ч.») и четвертичные аммониевые соли $[Bu^n_4]Cl$ (> 98 %) «Fluka Chemie», $[C_5H_5N(n-C_{16}H_{33})_3]Cl$ (98 %) и $[Me(n-C_8H_{17})_3N]_3Cl$ (Aliquat® 336) «Acros». Хлороформ, дихлорэтан, трихлорэтилен, изопропанол, этанол и другие растворители использовали марки «х.ч.» или «ч.д.а.», в некоторых случаях подвергая дополнительной очистке перегонкой.

Выделение бетулина. В аппарат Сокслета помещали 45 г очищенной и измельченной бересты коры березы, 300 мл водного *изо*-пропанола (*изо*пропанол / вода = 9 / 1). Экстракцию вели в течение 3 ч. Экстракт охлаждали, образовавшийся осадок отфильтровывали, сушили на воздухе и перекристаллизовывали из *изо*-пропанола. Было получено 6 г бетулина с т. пл. 255-257 °С.

Получение диацетата бетулина. В аппарат Сокслета помещали 10 г бересты коры березы, измельченной до фракции 3-5 мм, 250 мл «ледяной» уксусной кислоты и кипятили в течение 6-10 ч. После этого уксусную кислоту отгоняли на роторном испарителе до

1/10 объема и оставшийся раствор выливали в воду. Выпавший осадок светло-кремового цвета отфильтровывали и промывали до нейтральной реакции дистиллированной водой, а затем сушили на воздухе. Выход полученного продукта составил 38 % от массы абсолютно сухой бересты (а.с.б.). Для удаления примесей полученный продукт растворяли в этиловом спирте при нагревании, добавляли 0,5 г активированного угля марки ОУ-А и кипятили в течение 20-30 мин в колбе с обратным холодильником, затем уголь отфильтровывали через бумажный фильтр. После перекристаллизации в этаноле выпали кристаллы диацетата бетулина белого цвета с температурой плавления 223 °С.

Элементный анализ диацетата бетулина проводили с использованием элементного анализатора FLASH™ 1112.

ИК-спектроскопическое исследование полученного продукта выполнено на FTIR-Фурье спектрометре Vector 22 (Bruker). Диацетат бетулина прессовали с бромистым калием в специальной матрице. Обработку спектральной информации проводили с использованием программы OPUS/Y (версия 2.2).

ЯМР-спектроскопическое исследование веществ было произведено на спектрометре Bruker DPX-200 при частоте 200 МГц = (¹H), растворитель – CDCl₃.

Контроль на содержание примесей осуществлялся также с помощью ТСХ на пластинках «Silufol», элюент – хлороформ : этанол (20:1).

Синтез каталитических комплексов. В качестве катализаторов использовали четвертичные аммонийные соли тетракис(оксодипероксвольфрамо)фосфата $Q_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$, где Q – $[Bu^n_4]^+$, $[C_5H_5N(n-C_{16}H_{33})]^+$, $[Me(n-C_8H_{17})_3N]^+$, синтезированные по методике, приведенной в работе [4]. Идентификацию комплексов

осуществляли методом ИК-спектроскопии. Образцы катализаторов $[\text{Bu}_4^{\text{n}}\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2\text{O}_4]\}_3]$, $[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}(n-\text{C}_{16}\text{H}_{33})]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2\text{O}_4]\}_3$, $[\text{Me}(n-\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}]_3^+\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2\text{O}_4]\}_3$ в виде суспензии в вазелиновом масле регистрировали на ИК-фурье-спектрометре (FTIR) «Bomen MB-102» в области 400-4000 cm^{-1} . В ИК-спектрах комплексов регистрируются следующие характерные полосы поглощения (ПП): для $[\text{Bu}_4^{\text{n}}\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2\text{O}_4]\}_3]$ регистрируются ПП иона PO_4^{3-} (1085, 1052, 1038 (пл) cm^{-1}), связи $\text{W}=\text{O}$ (971 cm^{-1}), связи $\text{O}-\text{O}$ (856, 845 cm^{-1}) и антисимметричных и симметричных колебаний $\text{W}-\text{O}-\text{O}$ (590, 521 cm^{-1}). В спектре также присутствуют и другие ПП (722, 736, 651, 577, 550 cm^{-1}), связанные с поглощением катиона; для $[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}(n-\text{C}_{16}\text{H}_{33})]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2\text{O}_4]\}_3$ регистрируются ПП иона PO_4^{3-} (1088, 1061, 1038 (пл) cm^{-1}), связи $\text{W}=\text{O}$ (988, 961 cm^{-1}), связи $\text{O}-\text{O}$ (856, 844 cm^{-1}), антисимметричных и симметричных колебаний $\text{W}-\text{O}-\text{O}$ (591, 526 cm^{-1}), а также ПП катиона при 722, 650, 571 и 548 cm^{-1} ; для $[\text{Me}(n-\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}]_3^+\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2\text{O}_4]\}_3$ регистрируются ПП иона PO_4^{3-} (1082, 1051, 1036 (пл) cm^{-1}), связи $\text{W}=\text{O}$ (970 cm^{-1}), связи $\text{O}-\text{O}$ (855, 844 cm^{-1}), антисимметричных и симметричных колебаний $\text{W}-\text{O}-\text{O}$ (591, 521 cm^{-1}), а также ПП, характеризующие катион.

Окисление бетулина. Реакцию окисления проводили в стеклянном реакторе (объем 15 мл), снабженном обратным холодильником и рубашкой для термостатирования. Температуру реакции поддерживали с помощью водяного термостата с точностью $\pm 1,0$ °C. Перемешивание реакционной смеси осуществляли с помощью магнитной мешалки (≥ 400 об/мин). Реагенты смешивали в следующем порядке: к перемешиваемой смеси катализатора и 35 % раствора пероксида водорода в расчетных количествах добавляли раствор 0,57 ммоль бетулина в 10 мл органического растворителя. Реакционную смесь

нагревали до заданной температуры и проводили реакцию.

Текущий контроль за протеканием реакции осуществляли методом ТСХ на пластинках «Merck» с отбором проб органической фазы через каждые 30 мин, детектирование осуществляли раствором молибдофосфорной гетерополикислоты ($\text{H}_7[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]2\text{H}_2\text{O}$) (20 % в этаноле) с последующим нагреванием до 100 °C.

Для анализа методом газожидкостной хроматографии пробы реакционной смеси обрабатывали N,O-бис(триметилсилил)трифторацетамидом в соответствии с опубликованной методикой [7]. Анализ реакционной смеси проводили с использованием хроматографа «Цвет 500» со стеклянной капиллярной колонкой (40 м \times 0,25 мм) и пламенно-ионизационным детектором. Неподвижная фаза – метилсиликоновый каучук или эластомер типа SE-30. Газ-носитель – гелий. Анализ проводили с программированным нагревом колонки: ее выдерживали в течение 1 мин при 60 °C, затем нагревали со скоростью 40 °C/мин до 280 °C, выдерживали 5 мин при этой температуре, затем нагревали со скоростью 5 °C/мин до 320 °C и выдерживали 10 мин при этой температуре. Запись и анализ хроматограмм проводили с использованием компьютерной системы «Мультихром» [8].

Окисление диацетата бетулина. К 0,05 г (0,023 ммоль) катализатора и 0,9 мл (11,3 ммоль) 35 % раствора пероксида водорода добавляли раствор 0,3 г (0,57 ммоль) диацетата бетулина в 10 мл хлороформа. Реакционную смесь выдерживали при 60 °C в течение 4 ч. По окончании реакции органический слой отделяли, промывали водой (3 \times 5 мл), сушили Na_2SO_4 и упаривали. Остаток кристаллизовали из этанола. Получено 0,25 г (82 %) эпоксида диацетата бетулина с т.пл. 184-190 °C. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., J, Гц): 0,75 с (3H, CH_3), 0,82 с

(3H, CH₃), 0,83 с (3H, CH₃), 0,94 с (3H, CH₃), 1,00 с (3H, CH₃), 1,22 с (3H, CH₃), 0,70-2,00 м (24H), 2,01 с (3H, COCH₃), 2,55 д, 2,69 д (2H, C³⁰H₂, J 9,2), 3,66 д, 4,20 д (2H, C²⁸H₂, J 11,2), 4,46 м (C³H). Спектр ЯМР ¹³C (δ_c, м.д.): 14,65 (C²⁷), 15,99 (C²⁴), 16,02 (C²⁵), 16,37 (C²⁶), 18,01 (C²⁹), 18,08 (C⁶), 21,02 (CH₃Ac), 21,04 (CH₃Ac), 23,60 (C¹¹), 25,81 (C²), 26,72 (C¹²), 26,98 (C¹⁵), 27,65 (C²³), 29,71 (C¹⁶), 31,48 (C²¹), 34,09 (C⁷), 34,30 (C²²), 36,52 (C¹³), 37,00 (C¹⁰), 37,72 (C⁴), 38,36 (C¹), 40,86 (C⁸), 42,59 (C¹⁴), 46,26 (C¹⁹), 46,62 (C¹⁷), 49,94 (C¹⁸), 50,08 (C⁹), 56,92 (C⁵), 56,92, 59,87 (C²⁰, C³⁰), 62,43 (C²⁸), 81,09 (C³), 170,84 (COAc), 171,29 (COAc).

Результаты и обсуждение

Бетулин представляет собой кристаллическое соединение, нерастворимое в воде и малорастворимое в большинстве несмешивающихся с водой органических растворителей. Поэтому вначале было изучено окисление бетулина в среде различных растворителей. Было установлено, что удовлетворительную концентрацию бетулина в органической фазе при температурах выше 70 °С удается получить только при использовании хлоруглеводородов. При температурах ниже 70 °С не удалось достичь высокой степени превращения бетулина даже при высокой концентрации катализатора. Так, за 6 ч окисления в растворе хлороформа

конверсия исходного субстрата не превысила 30 %. Увеличение количества пероксида водорода не привело к заметному ускорению реакции. Замена хлороформа на более высококипящий трихлорэтилен и повышение температуры до 70 °С привели к 80 % конверсии при том же времени выдержки и полному исчезновению в реакционной смеси исходного соединения через 10 ч (табл. 1).

В реакциях окисления бетулина были использованы каталитические системы на основе катализаторов межфазного переноса: катионов тетра-*n*-бутиламмония, *N*-гексадецилпиридиния и триметил-*n*-октиламмония. Было установлено, что наиболее эффективным катализатором межфазного переноса в реакции окисления бетулина в трихлорэтилене при температуре 70 °С, выдержке 6 часов и соотношениях бетулин/катализатор = 30 и H₂O₂/бетулин = 18 является метилтри-*n*-октиламмоний. Применение каталитической системы с данным катионом приводит к 100 % конверсии бетулина, тогда как при использовании *N*-гексадецилпиридиния превращение бетулина происходит лишь на 80 %, а при применении катализатора с тетра-*n*-бутиламмонием конверсия не превышала 50 %.

Кроме того, было обнаружено, что при низкой концентрации катализатора и окислителя даже при температуре 90 °С конверсия

Таблица 1. Влияние температуры, природы растворителя и концентрации катализатора на конверсию бетулина при его окислении и пероксида водорода

№ п/п	Растворитель	Отношение субстрат/ катализатор	T °С	τ, час	Конверсия, %
1	CHCl ₃	30	40	2	10
2	CHCl ₃	184	40	4	18
3	CHCl ₃	44	50	6	25
5	C ₂ H ₄ Cl ₂	30	70	6	80
6	C ₂ H ₄ Cl ₂	30	70	10	100

Катализатор - [C₅H₅N(CH₂)₁₅CH₃]₃{PO₄[WO(O₂)₂]₂}. отношение H₂O₂/субстрат = 18

не превышает 70 %. Увеличение соотношений H_2O_2 /бетулин с 1,5 до 18 и Кат/бетулин с 5×10^{-3} до 3.3×10^{-2} позволяет повысить степень превращения бетулина до 100 %, но не обеспечивает увеличения селективности реакции. Во всех случаях в результате образовывалась смесь нескольких продуктов окисления, ни один из которых не преобладал в реакционной смеси (табл. 2).

Поскольку отсутствие селективности в изучаемой реакции вызвано наличием в молекуле бетулина по крайней мере трех наиболее вероятных положений для окислительной модификации, для изучения условий окисления ненасыщенной углерод-углеродной связи в качестве субстрата нами был использован диацетат бетулина.

Известные способы получения диацетата бетулинола основаны на реакциях ацетилирования бетулина, предварительно выделенного из коры березы [9]. Как правило, они являются многостадийными и требуют использования нередко токсичных и дорогостоящих химикатов. К тому же сам процесс экстракционного извлечения бетулина из бересты остаётся технически сложным, несмотря на постоянное совершенствование методов его выделения. Всё это удорожает синтез диацетата бетулина и не позволяет достичь его высокого выхода в расчете на исходное содержание бетулина в берёзовой коре.

В данной работе использован диацетат бетулина, полученный непосредственно из коры березы новым способом, основанным на интеграции стадий выделения бетулина из бетулин-суберинового комплекса коры березы и его ацилирования при кипячении измельченной бересты в уксусной кислоте [10].

Исследована зависимость качества конечного продукта ацетолита от способа получения диацетата бетулина и физических характеристик сырья. Сопоставлен выход конечного продукта ацетолита от объема «ледяной» уксусной кислоты. Изучена кинетика процесса получения диацетата бетулина.

На основании данных элементного анализа найдено, %: (C) 78,06; (H) 10,2; (O) 11,9. Вычислено, %: (C) 77,6; (H) 10,3; (O) 12,2.

Полученное вещество, согласно тонкослойной хроматографии (ТСХ), практически не содержит примесей, и представлено одним пятном, время удерживания которого соответствует диацетату бетулина.

ИК-спектр диацетата бетулина: 3070,9 (C=C); 2953,56; 2872,73 (C-H); 1739,93 (C=O); 1458,23; 1391,79; 1368,56 (C-C); 1246,14; 1151,11; 1108,63 (C-O-C) (рис. 1).

Спектр ЯМР 1H (δ , м.д., J, Гц): 0,78 с (3H, CH_3), 0,82 с (3H, CH_3), 0,90 с (3H, CH_3), 0,96 с (3H, CH_3), 1,32 с (3H, CH_3), 1,61 с (3H, CH_3), 0,70-1,95 м (24H), 1,97 с (3H, $COCH_3$), 2,00 с (3H, $COCH_3$), 2,38 м (1H, $C^{19}H$), 3,77 д, 4,18 д

Таблица 2. Влияние температуры, концентраций катализатора и пероксида водорода на конверсию бетулина при его окислении в среде трихлорэтилена

№ п/п	Отношение субстрат/катализатор	Отношение H_2O_2 /субстрат	T, °C	τ , ч	Конверсия, %
1	200	1.5	90	20	35
2	200	3	90	20	70
3	85	5	85	10	50
4	50	6	85	10	80
5	30	18	70	6	100

Катализатор $-[CH_3(n-C_8H_{17})_3N]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$

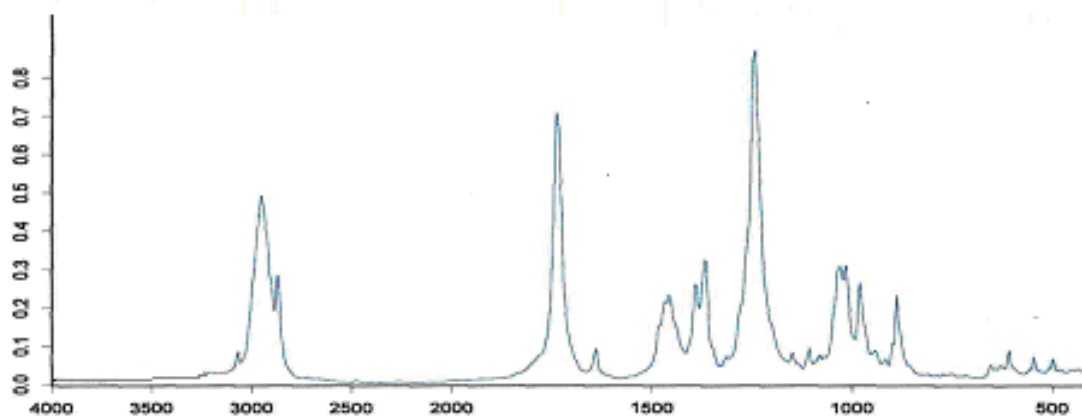


Рис. 1. ИК-спектр диацетата бетулина

(2H, C²⁸H₂, J 11,2), 4,39 м (C³H), 4,52 с, 4,62 с (2H, C³⁰H₂). Спектр ЯМР ¹³C (δ_c, м.д.): 14,95 (C²⁷), 15,79 (C²⁴), 15,92 (C²⁵), 16,27 (C²⁶), 17,94 (C⁶), 18,89 (C²⁹), 20,58 (C¹¹), 20,77 (CH₃Ac), 21,04 (CH₃Ac), 23,46 (C²), 24,92 (C¹²), 26,83 (C¹⁵), 27,71 (C²³), 29,35 (C¹⁶), 29,52 (C²¹), 33,91 (C⁷), 34,32 (C²²), 36,82 (C¹⁰), 37,32 (C¹³), 37,55 (C⁴), 38,16 (C¹), 40,66 (C⁸), 42,45 (C¹⁴), 46,08 (C¹⁷), 47,47 (C¹⁹), 48,54 (C¹⁸), 50,05 (C⁹), 55,15 (C⁵), 62,50 (C²⁸), 80,61 (C³), 109,69 (C³⁰), 149,80 (C²⁰), 170,63 (COAc), 171,23 (COAc).

Окисление диацетата бетулина проводили в растворе хлороформа 35 %

пероксидом водорода в присутствии тетракис(оксодипероксовольфрамо)фосфат-метилтри-*n*-октиламмония при температуре 60 °С. Было установлено, что 98 % конверсия диацетата бетулина достигается через 4 ч ведения реакции. При этом в качестве продукта реакции с селективностью 90 % образуется эпоксид диацетата бетулина по схеме (рис. 2)

Продукт был выделен из реакционной смеси, перекристаллизован из этанола и идентифицирован методом ЯМР-спектроскопии (рис. 3).

В спектре ЯМР ¹H продукта реакции отсутствуют сигналы протонов при двойной

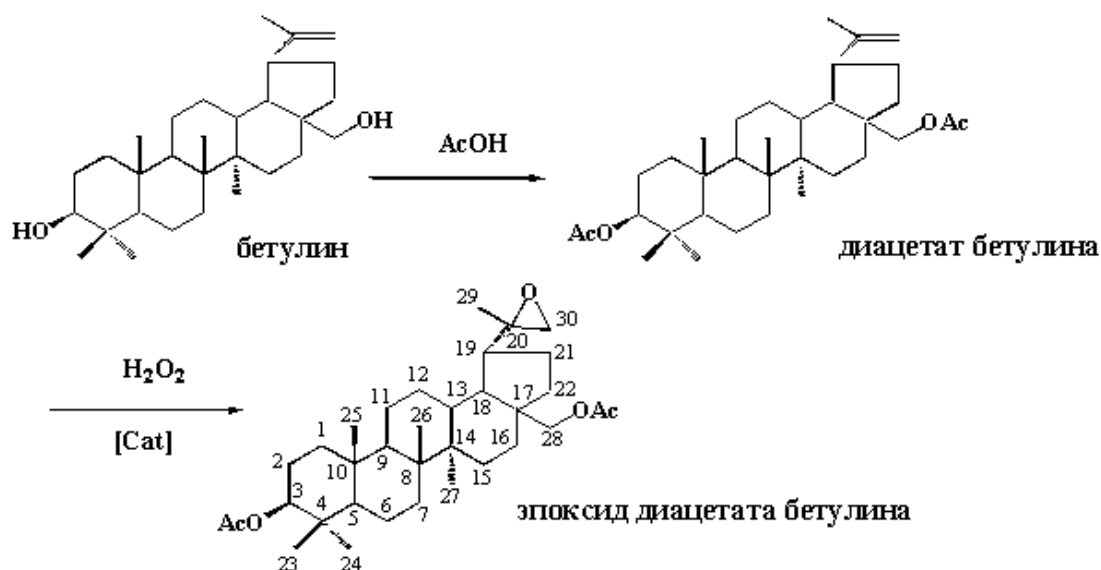


Рис. 2. Схема образования эпоксида диацетата бетулина

связи (4,52 и 4,62 м.д. в спектре диацетата бетулина), а в спектре ЯМР ^{13}C отсутствуют соответствующие сигналы олефиновых атомов углерода (синглеты при 109,69 и 149,80 м.д. для диацетата бетулина). Также присутствующий при 2,38 м.д. в спектре ЯМР ^1H исходного соединения мультиплетный сигнал протона при C^{19} в спектре продукта находится в более высоком поле, где перекрывается сигналами других алифатических протонов. В то же время, в спектре ЯМР ^1H продукта реакции окисления при 2,55 м.д. и 2,69 м.д. находятся два дублета ($J=9,2$ Гц), величины ХС и КССВ соответствуют сигналам протонов терминальной эпокси группы. В спектре ЯМР ^{13}C продукта реакции находятся синглетный и триплетный сигналы, ХС которых (56,92 м.д. и 59,87 м.д.) характерны для атомов углерода эпоксидной группы.

Таким образом, на основании полученных данных можно сделать заключение о том, что в исследованных условиях реакция окисления диацетата бетулина проходит по пути эпокси-дирования терминальной двойной связи.

В реакции окисления бетулина образуется эпоксид диацетата бетулина с селективностью 90 % во всех экспериментах. При этом конверсия 98 % достигается только при использовании соотношения $\text{H}_2\text{O}_2/\text{субстрат}$ не менее 10. Увеличение концентрации катализатора при недостаточной концентрации окислителя в реакционной смеси не позволяет достичь степени конверсии выше 60 %.

Заключение

Изучены закономерности реакций окисления бетулина и его диацетата с использованием 35 % раствора пероксида водорода в присут-

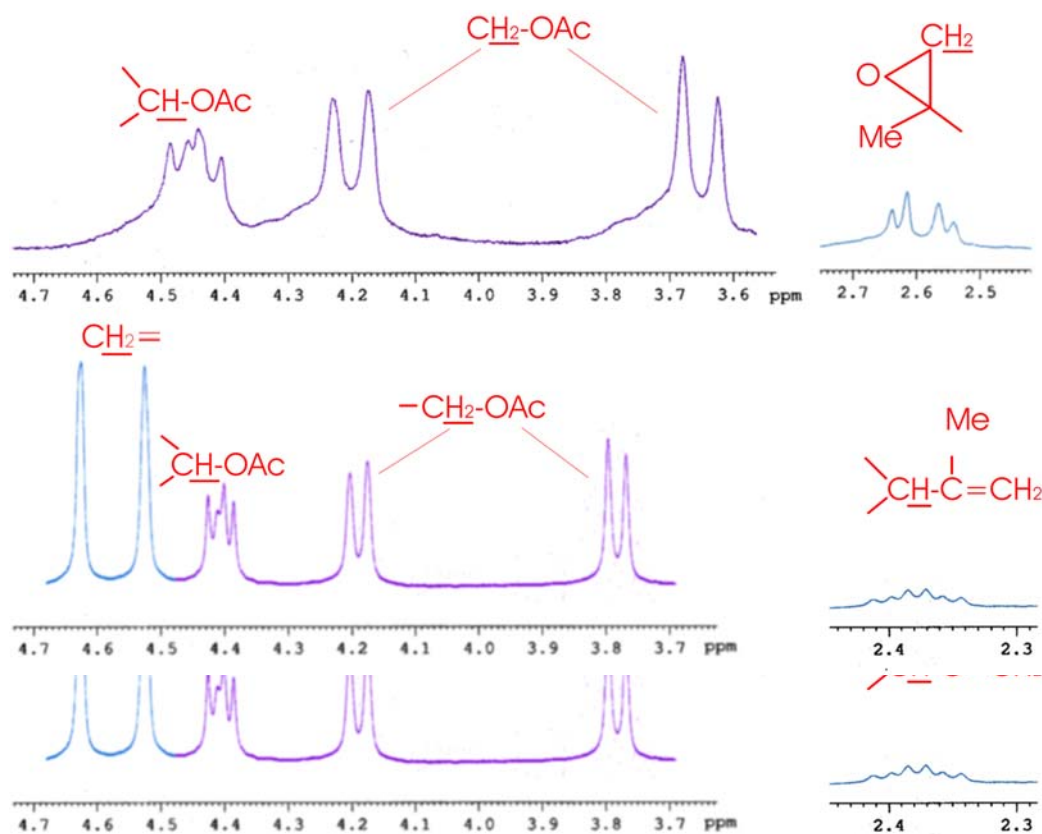


Рис. 3. Фрагменты спектров ЯМР ^1H диацетата бетулина и эпоксида диацетата бетулина

ствии катализаторов $Q_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$, где Q – $[Bu^a_4]_3^+$, $[C_5H_5N(n-C_{16}H_{33})_3]_3^+$, $[Me(n-C_8H_{17})_3N]_3^+$ и оптимизированы условия получения эпоксида диацетата бетулина.

Обнаружено, что при окислении бетулина полная его конверсия может быть достигнута только при высоких концентрациях катализатора и окислителя и температуре реакции выше 70 °С, однако при этом образуется ряд побочных продуктов.

Установлено, что в исследованных условиях реакция окисления диацетата бетулина осуществляется путем эпоксидирования терминальной двойной связи, при этом высокая конверсия субстрата достигается при отношении $H_2O_2/\text{субстрат} \geq 10$. При соотношениях субстрат/катализатор = 1000 и $H_2O_2/\text{субстрат} = 10$ образование эпоксида диацетата бетулина происходит за 6 ч при 60 °С с конверсией 98 % и селективностью 90 %.

Работа выполнена при финансовой поддержке Отделения химии и наук о материалах РАН (проект №5.6.3.).

Список литературы

1. Venturello C. and Gambaro M. Selective oxidation of alcohols and aldehydes with hydrogen peroxide catalyzed by methyltrioctylammonium tetrakis(oxodiperoxotungsto)phosphate(3-) under two-phase conditions // J. Org. Chem. 1991. V. 56. P. 5924-5931.
2. Noyori R., Aoki M. and Sato K. Green oxidation with aqueous hydrogen peroxide // Chem. Commun. 2003. V.16. P. 1977-1986.
3. Ishii Y., Yamawaki K., Ura T., Yamada H., Yoshida T. and Ogawa M. Hydrogen peroxide oxidation catalyzed by heteropoly acids combined with cetylpyridinium chloride. Epoxidation of olefins and allylic alcohols, ketonization of alcohols and diols, and oxidative cleavage of 1,2-diols and olefins // J. Org. Chem. 1988. V. 53, N15. P. 35873593.
4. Пай З.П., Толстикова А.Г., Бердникова П.В., Кустова Г.Н., Хлебникова Т.Б., Селиванова Н.В., Шангина А.Б., Костровский В.Г. Каталитическое окисление олефиновых соединений и спиртов пероксидом водорода до моно- и дикарбоновых кислот // Изв. РАН Сер. Хим. 2005. №8. С.1-8.
5. Пай З.П., Бердникова П.В., Толстикова А.Г., Хлебникова Т.Б., Селиванова Н.В. Межфазное каталитическое окисление органических соединений пероксидом водорода в присутствии пероксополиоксометаллатов // Катализ в промышленности. 2006. №5. С. 12-23.
6. Кислицын А.Н. Экстрактивные вещества бересты: выделение, состав, свойства, применение // Химия древесины. 1994. №3. С. 3-28.
7. Johnson C. B. Isolation of cholesterol oxidation products from animal fat using aminopropyl solid-phase extraction // Journal of Chromatography A. 1996. V. 736. P. 205-210.
8. Kalambet Yu.A., Kozmin Yu.P., Perelroyzen M.P. Computer spectrochromatography: Principles and practice of multi-channel chromatographic data processing // J. Chromatography. 1991. V. 542. P. 247-261.
9. Кислицын А.Н., Трофимов А.Н., Патласов В.П., Чупрова В.А. Способ получения диацетата бетулина. Патент РФ № 2150473. Оpubл. 06. 10. 2000.
10. Кузнецова С.А., Кузнецов Б.Н., Редькина Е.С., Соколенко В.А., Скворцова Г.П. Способ получения диацетата бетулинола. Патент РФ № 2324700. Оpubл. 20. 05. 2008.

Catalytic Oxidation of Betulin and Betulin Diacetate with Ecology Friendly Reagents

**Tatiana B. Khlebnikova^a, Zinaida P. Pai^a, Boris N. Kuznetsov^{b,c},
Yulia V. Mattsat^a, Svetlana A. Kuznetsova^{b,c},
Polina V. Berdnikova^a, Galina P. Skvortsova^b**

^a *Boreskov Institute of catalysis*

5 pr. Lavrentieva, Novosibirsk, Russia 630090

^b *Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS,*

42 K. Marx st., Krasnoyarsk, 660049 Russia

^c *Siberian Federal University,*

79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia

The conditions of betulin and betulin diacetate oxidation with 35 % H₂O₂ into their epoxides were studied. In the two-phase water-organic medium the oxidation reactions are carried out at mild conditions: atmospheric pressure and temperature 60-80 °C. The reaction of betulin diacetate oxidation was realized with high yield of epoxide (90 %) and degree of the conversion 98 % in the presence of soluble catalyst [CH₃(n-C₈H₁₇)₃N] {PO₄[WO(O₂)₂]₄}.

Keywords: phase-transfer catalysis, oxidation, betulin, betulin diacetate, hydrogen peroxide, peroxopolyoxotungstenphosphate complexes.
