

Л. А. Бадовская, Л. В. Поварова, С. С. Коваленко

ПРЕВРАЩЕНИЯ 2-МЕТИЛФУРАНА В СИСТЕМЕ

ПЕРОКСИД ВОДОРОДА – ВАНАДИЕВЫЙ КАТАЛИЗАТОР – ВОДА – ЭТАНОЛ

Ключевые слова: 2-метилфуран, окисление, пероксид водорода, 2,5-диэтокси-2,5-дигидрофуран, 5-этокси-2(5H)-фуранон, оксокислоты.

Изучено окисление 2-метилфурана в системе пероксид водорода – ванадиевый катализатор – вода – этанол. Выявлено влияние метильного заместителя в фурановом цикле на продолжительность, направленность реакции и степень превращения 2-метилфурана. Установлено, что каталитическое окисление 2-метилфурана пероксидом водорода перспективно для разработки новых методов синтеза метилзамещенных диалкоксидигидрофуранов, метилфуранонов и оксокислот.

Keywords: 2-methylfuran, oxidation, hydrogen peroxide, 2,5-diethoxy-2,5-dihydrofuran, 5-ethoxy-2(5H)-furanone, oxoacids.

In this article oxidation of 2-methylfuran in the system of hydrogen peroxide – vanadium catalyst – water – ethanol is studied. The effect of the methyl substituent in furan ring on the duration, direction of the reaction and conversion degree of 2-methylfuran is investigated. It is found that the catalytic oxidation of 2-methylfuran with hydrogen peroxide is promising for the development of new methods for the synthesis of methyl-substituted dialkoxidihydrofurans, methylfuranones and oxoacids.

Введение

Разработка новых химических процессов, позволяющих получать химические соединения, важные для органического синтеза и химии биологически активных веществ занимает видное место в современной органической химии. Исследование процессов окисления фуранов пероксидом водорода является перспективным в связи с промышленной доступностью исходных реагентов и практической ценностью химических продуктов, как полученных на их основе, так и прогнозируемых [1, 2].

Ранее в наших работах всесторонне изучено окисление фурана пероксидом водорода в водно-органических средах в присутствии соединений ванадия при 20 °С [3-9]. Это позволило найти принципиально новый путь получения ценных и труднодоступных 2,5-диалкокси-2,5-дигидрофуранов, ранее получаемых дорогостоящими и трудоемкими методами электрохимического алкоксилирования и сенсibilизированного фотохимического оксигенирования фуранов [10-13]. Кроме того, были созданы новые более рациональные методы получения бис(2,4-динитрофенил)гидразона малеинового диальдегида и усовершенствованы способы получения 5-этокси-2(5H)-фуранона и 2,4-динитрофенилгидразона β-формилакриловой кислоты [3-7].

Установлено, что синтезированные вещества и композиции на их основе проявляют высокое рострегулирующее и антистрессовое действие на ростовые процессы в семенах пшеницы и перспективны для химии синтетических рострегуляторов [3-7].

В настоящей работе представлены результаты исследований превращения ближайшего гомолога фурана – 2-метилфурана в системе пероксид водорода – ванадиевый катализатор – вода – этанол, с целью выявления влияния метильного заместителя в фурановом цикле на скорость и направленность процесса окисления 2-метилфурана в вышеуказанной системе.

Экспериментальная часть

Процесс окисления 2-метилфурана проводили в среде вода-этанол в присутствии соединений ванадия (IV; V) – VOSO_4 и V_2O_5 . В качестве окислителя использовали пероксид водорода, с массовой долей 30 %, концентрация которого в исходной реакционной смеси составляла 2 моль/л. Гомогенность реакционной среды обеспечивалась преобладанием в ней этанола в качестве соразтворителя.

Исходное мольное соотношение 2-метилфурана, H_2O_2 и ванадиевого катализатора в реакционной смеси составляло 1:2:0,02.

Начальное значение pH реакционной среды равнялось 4,5-5, что обуславливалось присутствием в растворе H_2O_2 кислотного стабилизатора. В ходе реакции pH понижается до 1 вследствие образования кислотных продуктов.

Для выявления влияния соразтворителя и ванадиевого катализатора на исследуемый процесс осуществлено окисление 2-метилфурана в условиях, аналогичных вышеприведенным, но без добавки катализатора и соразтворителя.

Процесс окисления проводили в реакционной колбе с обратным холодильником, мешалкой и термометром. В колбу вносили 0,0007 моль соединения ванадия и 25 см³ этанола, после чего при интенсивном перемешивании добавляли 7,5 см³ (0,07 моль) пероксида водорода, с массовой долей 30 % и 2,5 см³ (0,035 моль) 2-метилфурана. Реакционную смесь термостатировали при 20-30 °С, поскольку превращения H_2O_2 под действием ванадиевых катализаторов сопровождаются экзотермией [3-7].

Температурный режим окисления 2-метилфурана поддерживали с помощью бесконтактного пирометра инфракрасного излучения Melexis N.V. MLX90614ESF-DAA, с точностью термостатирования не ниже $\pm 0,3$ °С в условиях опыта. Характеристики ИК-сенсора прибора нормированы в интервале температур от -70 до 380 °С.

Во всех случаях окисление вели до полного превращения H_2O_2 и других перекисных соедине-

ний, содержание которых определяли йодометрическим методом.

Степень превращения 2-метилфурана определяли на момент полного расхода пероксидов методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ).

ГЖХ реакционных смесей проводили после полного превращения H_2O_2 на приборе Chrom-4 с пламенно-ионизационным детектором и стеклянной колонкой (300×0,3 см). Газ-носитель – азот, скорость 30 мл/мин. 2-метилфуран и легколетучие продукты определялись на трикрезилфосфате, нанесенном в количестве 20 % на сферохром с диаметром частиц 0,2-0,3 мм, при температуре колонки 70 °С, испарителя 120 °С, детектора 80 °С.

Состав продуктов окисления 2-метилфурана выявлен методом хромато-масс-спектрометрии. Хромато-масс-спектры продуктов окисления 2-метилфурана получены на приборе Agilent Technologies 5975С, снабженном капиллярной кварцевой колонкой 6850 с иммобилизованной фазой PE-WAX ETR, длина 50 м, внутренний диаметр 0,32 мм. Газ-носитель – гелий. Режим хроматографирования: в течение первых 10 мин после ввода пробы колонка термостатировалась при 50 °С, затем температуру поднимали до 240 °С со скоростью 5 °С/мин; температура инжектора 250 °С. Фрагментация разделенных компонентов смеси осуществлялась при их прямом вводе в источник ионов. Температура ионизационной камеры 230 °С, энергия ионизирующих электронов 70 эВ.

Результаты и их обсуждение

Экспериментально установлено, что окисление 2-метилфурана в гетерогенной системе H_2O_2 – вода без добавки катализатора протекает крайне медленно и неэффективно. Степень превращения 2-метилфурана в этих условиях незначительна (не более 2 %), а в качестве продуктов образуются лишь следовые количества органических пероксидов.

Внесение в гетерогенную систему соединения ванадия значительно сокращает период полного превращения H_2O_2 и других перекисных соединений. Однако степень превращения 2-метилфурана и выход продуктов окисления существенно не увеличиваются.

Установлено, что наиболее интенсивно обсуждаемый процесс протекает в гомогенной системе в присутствии соразтворителя – этанола и ванадиевых катализаторов, поскольку при этом значительно (в 20 раз) сокращается период полного превращения H_2O_2 и увеличивается количество вступившего в реакцию 2-метилфурана. Таким образом, соразтворитель и ванадиевый катализатор оказывают существенное влияние на окисление 2-метилфурана в вышеприведенных условиях.

Сопоставление процессов окисления при рН исходной реакционной среды в кислой области (рН 4) и в основной области (рН 8) показывает, что повышение кислотности среды значительно интенсифицирует обсуждаемый процесс: весьма существенно (в 10 раз) понижается время полного превращения H_2O_2 и значительно возрастает степень конверсии субстрата.

Повышение температуры реакции на 5-10°С заметно уменьшает период полного превращения пероксидов и способствует росту степени превращения 2-метилфурана, особенно в первые 2 часа. В тоже время, повышение температуры выше 25 °С приводит к непродуктивному расходу окислителя, о чем свидетельствует понижение выхода продуктов реакции (табл. 1).

Таблица 1 – Влияние типа ванадиевого катализатора и температуры на процесс окисления 2-метилфурана пероксидом водорода в смешанном растворителе вода – этанол

Катализатор	Температура, °С	Время полного превращения H_2O_2 , ч	Степень превращения 2-метилфурана, %	Суммарный выход продуктов реакции от теории, %
VO_4	20	3,5	65	65
V_2O_5	20	3	70	60
VO_4	25	2	70	70
V_2O_5	25	1,5	75	55
VO_4	30	1,5	75	50

Сопоставление процессов окисления 2-метилфурана в присутствии соединений V (IV; V): VO_4 и V_2O_5 при различных температурах показывает, что тип ванадиевого катализатора не оказывает существенного влияния на время превращения H_2O_2 и количество вступившего в реакцию 2-метилфурана. В присутствии VO_4 достигается несколько больший выход продуктов, чем в присутствии V_2O_5 , что свидетельствует о значительной доле непродуктивного распада H_2O_2 в присутствии V_2O_5 .

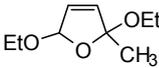
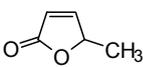
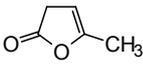
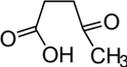
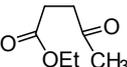
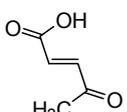
Отличительной особенностью окисления 2-метилфурана в водно-спиртовых средах по сравнению с окислением в этих условиях фурана [3-7] является существенное сокращение продолжительности реакции (в 2-3 раза). Это свидетельствует о более высокой реакционной способности алкилзамещенных фуранов реакциях каталитического перекисного окисления.

Исследование состава продуктов окисления 2-метилфурана методом хромато-масс-спектрометрии показало, что в состав конечных продуктов окисления входят 2-метил-2,5-диэтокси-2,5-дигидрофуран 1, 2-метил-2(5Н)фуранон 2, 2-метил-2(3Н)фуранон 3, 4-оксопентановая (левулиновая) кислота 4, эфир левулиновой кислоты 5 и 4-оксо-2-пентеновая (ацетилакриловая) кислота 6 (табл. 2).

Полученные результаты свидетельствуют о существенной роли спиртовых соразтворителей и ванадиевых катализаторов в повышении эффективности и формировании направленности и окисления 2-метилфурана водным пероксидом водорода. Осу-

существование реакции 2-метилфурана с водным пероксидом водорода в гомогенной водно-спиртовой среде в присутствии соединений ванадия (IV, V) способствует значительному увеличению степени превращения 2-метилфурана, выхода основных продуктов, сокращению продолжительности реакции и позволяет эффективно осуществлять окисление в энергосберегающем режиме при 25 °С.

Таблица 2 – Основные продукты реакции в системе 2-метилфуран – пероксид водорода – ванадиевый катализатор – этанол – вода

Номер соединения	Формула	Выход, % от теории
1		12
2		9
3		7
4		27
5		10
6		5

Установлено, что окисление 2-метилфурана пероксидом водорода в присутствии соединений ванадия (IV, V) в гомогенной водно-органической среде создает предпосылки для разработки новых методов синтеза метилзамещенных диалкоксидигидрофуранов, метилфуранонов и кетокислот, которые можно рассматривать как перспективную альтернативу существующим методам их получения [14].

Литература

1. Л. А. Бадовская, Л. В. Поварова, *ХГС*, **507**, 4, 1283-1296 (2009).
2. Т.М. Нагиев, *Успехи Химии*, **54**, 10, 1654-1673 (1985).
3. В.В. Посконин, Л.А. Бадовская, *ХГС*, **11**, 1462-1467, (1991).
4. В.В. Посконин, Л.А. Бадовская, С.П. Гаврилова, В.Г. Кульневич, *ЖОрХ*, **25**, 1701-1707, (1989).
5. В.В. Посконин, Л. В. Поварова, Л.А. Бадовская, *ХГС*, **347**, 5, 633-638 (1996).
6. В.В. Посконин, Л.А. Бадовская, Л. В. Поварова, *ХГС*, **373**, 7, 893-897 (1998).
7. В.В. Посконин, Л.А. Бадовская, Л. В. Поварова, *ХГС*, **374**, 8, 1047-1054 (1998).
8. В.В. Посконин, Л.А. Бадовская, Л.В. Поварова, Р.И. Пономаренко, *ХГС*, **388**, 10, 1322-1329 (1999).
9. Пат. РФ 2124508 (1999).
10. Т. Mensah, *J. Agr. and Food Chem*, **34**, 2, 336-338 (1986).
11. B.L. Feringa, R.I. Butselaar, *Tetrahedron Lett.*, **23**, 18, 1941-1942 (1982).
12. Z. Ogumi, S. Ohhashi, Z. Tarehara, *J. Chem. Soc. Jap., Chem and Ind. Chem. Sect.*, **11**, 1788-1793 (1984).
13. K. Golnick, A. Griesbeck, *Tetrahedron*, **41**, 11, 2057-2068 (1985).
14. Т. Montagnon, М. Tofi, G. Vassilikogiannakis, *Acc. Chem. Res.*, **41**, 8, 1001-1011 (2008).

© Л. А. Бадовская – д-р хим. наук, проф. каф. общей химии Кубанского госуд. технол. ун-та, free.chemist@gmail.com, k-obh@kubstu.ru; Л. В. Поварова – канд. хим. наук, доц. той же кафедры; С. С. Коваленко – студ. той же кафедры.