

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 °C [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 сенсibiliзирoванного 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-динитрофенил-гидразона b-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 H₂O₂ под действием ванадиевых катализаторов сопровождаются экзотермией [3-7]. Температурный режим окисления 2-метилфурана поддерживали с помощью бес-контактного пирометра инфракрасного излучения Melexis N.V. MLX90614ESF-DAA, с точностью термостатирования не ниже ±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 H₂O₂ и других перекисных соединений, 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 H₂O₂ 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 5975C, 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 H₂O₂ – 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 H₂O₂ 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 сорастворителя – этанола и ванадиевых катализаторов, поскольку при этом значительно (в 20 раз) сокращается период полного превращения H₂O₂ и увеличивается количество вступившего в реакцию 2-метилфурана. Таким образом, сорастворитель и ванадиевый катализатор оказывают существенное

влияние на окисление 2-метилфурана в вышеприведенных условиях. Сопоставление процессов окисления при pH исходной реакционной среды в кислой области (pH 4) и в основной области (pH 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°C 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 °C 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, °C	Время полного превращения H_2O_2 , ч	Степень превращения 2-метилфурана, %	Суммарный выход продуктов реакции от теории, %
$VOSO_4$	20	3,5	65	65
V_2O_5	20	3	70	60
$VOSO_4$	25	2	70	70
V_2O_5	25	1,5	75	55
$VOSO_4$	30	1,5	75	50

Сопоставление процессов окисления 2-метилфурана в присутствии соединений V (IV; V): $VOSO_4$ 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 $VOSO_4$ 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-спектро-метрии показало, что в состав конечных продуктов окисления входят 2-метил-2,5-диэтокси-2,5-ди-гидрофуран 1, 2-метил-2(5H)фуранон 2, 2-метил-2(3H)фуранон 3, 4-оксопентановая (левулиновая) кислота 4, эфир левулиновой кислоты 5 и 4-оксо-2пентеновая (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. Осуществление 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 °C.

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, метилфуранонон и кетокислот, которые можно рассматривать как перспективную альтернативу существующим методам их получения [14].