

В. В. Посконин, Л. В. Поварова, Л. А. Бадовская

РЕАКЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ
ФУРАНОВЫХ И ГИДРОФУРАНОВЫХ
СОЕДИНЕНИЙ

1. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОКИСЛЕНИЯ ФУРАНА
В СИСТЕМЕ ПЕРОКСИД ВОДОРОДА — СОЕДИНЕНИЕ ВАНАДИЯ (IV)
В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТИПА РАСТВОРИТЕЛЯ И КАТАЛИЗАТОРА

Изучено катализируемое соединениями ванадия (IV) окисление фурана водным пероксидом водорода в гомогенной водно-спиртовой среде и гетерогенной системе в присутствии тридециметиламмонийхлорида. Выявлены оптимальные условия проведения процесса для обоих вариантов. Показано, что последние сходны по направленности, продолжительности и степени превращения фурана. В то же время состав и общий выход продуктов, а также их выходы в органической и водной фазах зависят от типа растворителя и ванадиевого катализатора.

Известно, что фуран проявляет свойства как ароматической, так и диеновой системы, в связи с чем из него могут быть получены различные продукты окисления. Так, в целом ряде сообщений, посвященных парофазному и фотохимическому окислению фурана, показана возможность его превращения в малеиновую кислоту [1] и ее ангидрид [2], озониды [3], моно- и диэпоксиды фурана [4], β -формилакриловую кислоту и ее эфиры [5, 6].

Взаимодействие фурана с водным пероксидом водорода в разных условиях (при атмосферном и избыточном давлении, с добавкой серной кислоты) приводит к органическим пероксидам [1, 7] или смеси насыщенных и ненасыщенных моно- и дикарбоновых кислот, в том числе к β -формилакриловой [8, 9]. В сообщении [10] предполагается, что при введении в эту систему каталитических количеств диоксида осмия образуется малеиновый диальдегид. Низкий выход продуктов окисления в большой степени обусловлен неэффективностью проведения указанных реакций в гетерогенной системе (фуран—вода) в отсутствие специальных катализаторов.

Таким образом, перекисное окисление фурана изучено явно недостаточно. Новые синтетические возможности этой реакции могут быть реализованы в результате применения катализаторов — соединений переходных металлов, позволяющих генерировать из пероксида водорода различные интермедиаты с высокой окислительной способностью [11]. В этом плане особый интерес представляет реакция окисления фурана в присутствии соединений ванадия. Ранее мы установили факт преимущественного образования 5-гидрокси-2(5Н)-фуранона (I) в системе фурфурол — пероксид водорода — ванадиевый катализатор [12]. Предполагается, что соединение I является продуктом основного направления реакции, проходящего через стадии радикального гидроксилирования фуранового ядра. Установлено также влияние ряда смещающихся с водой растворителей (ацитона, этанола, уксусной кислоты) на направленность этого процесса [12, 13]. Исследования реакции окисления фурана в этих условиях ранее не проводились.

В рамках общей стратегии поиска новых синтетических возможностей реакции окисления фурановых соединений мы поставили задачу установления основных закономерностей превращения фурана в системе водный пероксид водорода — соединение ванадия (IV). В настоящей работе

изложены результаты изучения влияния различных органических растворителей (смешивающихся и несмешивающихся с водой) и ванадиевых катализаторов на ход реакции в этой системе при 20 °С и мольном соотношении фуран — пероксид водорода — ванадиевый катализатор 1 : 2 : 0,2.

Как оказалось, в отсутствие органического растворителя окисление фурана в принятых условиях протекает с низкой эффективностью: степень его превращения через 20 ч реакции не превышает 15%. С учетом низкой температуры кипения фурана процесс окисления мог быть интенсифицирован, главным образом, за счет увеличения его концентрации в зоне образования активной формы окислителя. Это достигалось нами двумя способами. Первый из них заключается в использовании смеси 30% H_2O_2 со спиртом (этанолом, пропанолом-1, бутанолом-1), позволившим проводить реакцию в гомогенной среде высокой полярности. В другом варианте к пероксиду водорода той же концентрации добавляли малополярный, не смешивающийся с водой растворитель (хлоруглеводород) и катализатор межфазного переноса — тридециметиламмонийхлорид (ТДМАХ, 0,02 моль/моль фурана), обладающий высокой экстрактивной способностью по отношению к H_2O_2 [14]. Во всех случаях исходная концентрация фурана в водно-спиртовой среде или хлоруглеводороде составляла 8% вес. В качестве катализаторов окисления использовались соединения ванадия (IV): $VOSO_4$, $VOCl_2$, $VO(acac)_2$ и V_2O_4 , обладающие различной растворимостью в воде и органических растворителях. Процесс проводился до полного исчезновения перекисных соединений в реакционной среде. За ходом реакции и образующимися продуктами следили с помощью хроматографических методов (ГЖХ и ТСХ).

Как оказалось, при добавлении спирта реакция окисления фурана заметно ускоряется по сравнению с добавлением воды (время полного превращения пероксида водорода в этом случае 6,5...7 ч). В табл. 1 приведены данные, отражающие влияние природы спирта и типа катализатора на степень превращения фурана, выход продуктов и время полного превращения H_2O_2 . Поскольку молекулярные массы возможных продуктов окисления фурана различаются незначительно, то их выход определяли в расчете на условный 100% выход соединения I ($M = 100$) как одного из основных продуктов изученных нами реакций.

Таблица 1

Влияние природы растворителя и типа катализатора на реакцию окисления фурана в системе H_2O_2 — водный спирт — катализатор при 20 °С и мольном соотношении фуран : H_2O_2 : катализатор, равном 1 : 2 : 0,02

№ опыта	Растворитель	Катализатор	Время полного превращения H_2O_2 , ч	Степень превращения фурана, %	Общий выход продуктов окисления*, %	
					от исходного фурана	от прореагированного фурана
1	Пропанол-1	$VOSO_4$	7,0	67	55	82
2	Бутанол-1	$VOSO_4$	6,5	50	41	82
3* ²	Бутанол-1	$VOSO_4$	6,5	70	49	70
4	Этанол	$VOSO_4$	6,5	60	51	85
5	Этанол	$VO(acac)_2$	16,0	73	52	71
6	Этанол	$VOCl_2$	9,0	46	41	89
7	Этанол	V_2O_4	8,0	49	33	69

*² В расчете на условный 100% выход 5-гидрокси-2(5Н)-фурона ($M = 100$).
Добавка ТДМАХ (0,02 моль/моль фурана).

Из приведенных данных видно, что время полного превращения пероксида водорода в присутствии VOSO₄ не зависит от природы спирта. В то же время последний фактор заметно влияет на степень превращения фурана. В среде пропанола-1 окисление протекает наиболее эффективно, конверсия фурана составляет 67%, в то время как в среде бутанола-1 — всего 50%. Поскольку в принятых условиях смесь пероксида водорода с бутанолом-1 представляла собой двухфазную систему (водный раствор H₂O₂ не полностью смешивался со спиртом), то, как можно было ожидать, добавка катализитического количества ТДМАХ привела к заметному увеличению эффективности процесса (конверсия фурана достигла 70%).

Выход продуктов окисления в расчете на прореагировавший фуран в опытах 1, 2, 4 оказался практически одинаков. Это может свидетельствовать о примерно одинаковом их составе в спиртовых средах, что подтверждается данными ГЖХ и ТСХ. В то же время в системе бутанол-1 — ТДМАХ (опыт 3) масса полученных веществ заметно уменьшается, что может говорить об образовании в данном случае большей доли продуктов с молекулярной массой меньше 100.

Степень превращения фурана, время реакции и выход продуктов в среде этанола в заметной степени зависят от типа ванадиевого катализатора. В присутствии VO(acac)₂ конверсия субстрата наибольшая (73%), однако процесс в этом случае сильно замедляется. Наименьший выход продуктов получен в опыте с V₂O₄, в то время как при использовании VOCl₂ их выход наибольший (89% от прореагировавшего фурана).

Исследования, аналогичные описанным выше, проведены также для гетерогенных систем окисления. Реакцию вели в среде хлоруглеводородов (хлороформ, хлористый метилен, четыреххлористый углерод, 1,2-дихлорэтан), которые ранее оказались лучшими растворителями в условиях межфазного окисления [15]. Из табл. 2 видно, что в отсутствие ТДМАХ реакция идет неэффективно: через 18 ч степень превращения фурана в системе хлороформ—вода—VOSO₄ составляет всего 13%, основная масса

Таблица 2

Влияние природы растворителя и типа катализатора на реакцию окисления фурана в системе H₂O₂ — хлоруглеводород/вода — катализатор — ТДМАХ при 20 °C и мольном соотношении фуран : H₂O₂ : катализатор : ТДМАХ, равном 1 : 2 : 0,02 : 0,02

№ опыта	Растворитель	Катализатор	Время полного превращения H ₂ O ₂ , ч	Степень превращения фурана, %	Выход продуктов окисления*, %			общий, от исходного фурана
					от прореагировавшего фурана	органическая фаза	водная фаза	
8* ²	CHCl ₃	VOSO ₄	18,0	13	22	42	64	8
9	CHCl ₃	VOSO ₄	5,0	71	56	14	70	50
10	CH ₂ Cl ₂	VOSO ₄	5,0	65	23	23	46	30
11	CCl ₄	VOSO ₄	5,0	60	50	32	82	49
12	(CH ₂ Cl) ₂	VOSO ₄	5,0	50	52	24	76	38
13	CHCl ₃	VOCl ₂	17,0	70	47	40	87	61
14	(CH ₂ Cl) ₂	VOCl ₂	6,5	72	14	28	42	30
15	CHCl ₃	VO(acac) ₂	8,0	59	44	31	75	44
16	CHCl ₃	V ₂ O ₄	6,5	65	27	17	44	42

*² В расчете на условный 100% выход 5-гидрокси-2(5H)-фуранона (M = 100).
Без добавки ТДМАХ.

продуктов накапливается в водной фазе (опыт 8). При добавлении межфазного катализатора окисление идет не менее интенсивно, чем в спиртах, общая направленность процесса при этом не меняется (по данным ГЖХ и ТСХ).

Как и в случае спиртов, природа хлоруглеводорода и тип ванадиевого катализатора влияют на окисление фурана в двухфазной системе. В этих условиях степень его превращения изменяется в тех же пределах — от 50% (в 1,2-дихлорэтане) до 70% (в хлороформе), причем в последнем случае достигается наибольший выход новых, накапливающихся преимущественно в органическом слое продуктов (опыты 9 и 13). Реакция в CCl_4 протекает столь же эффективно, и в этом случае продукты в основном накапливаются в органическом слое (опыт 11).

Из полученных данных видно, что реакции, идущие в присутствии спиртов и хлоруглеводородов, также сопоставимы и в отношении выходов продуктов.

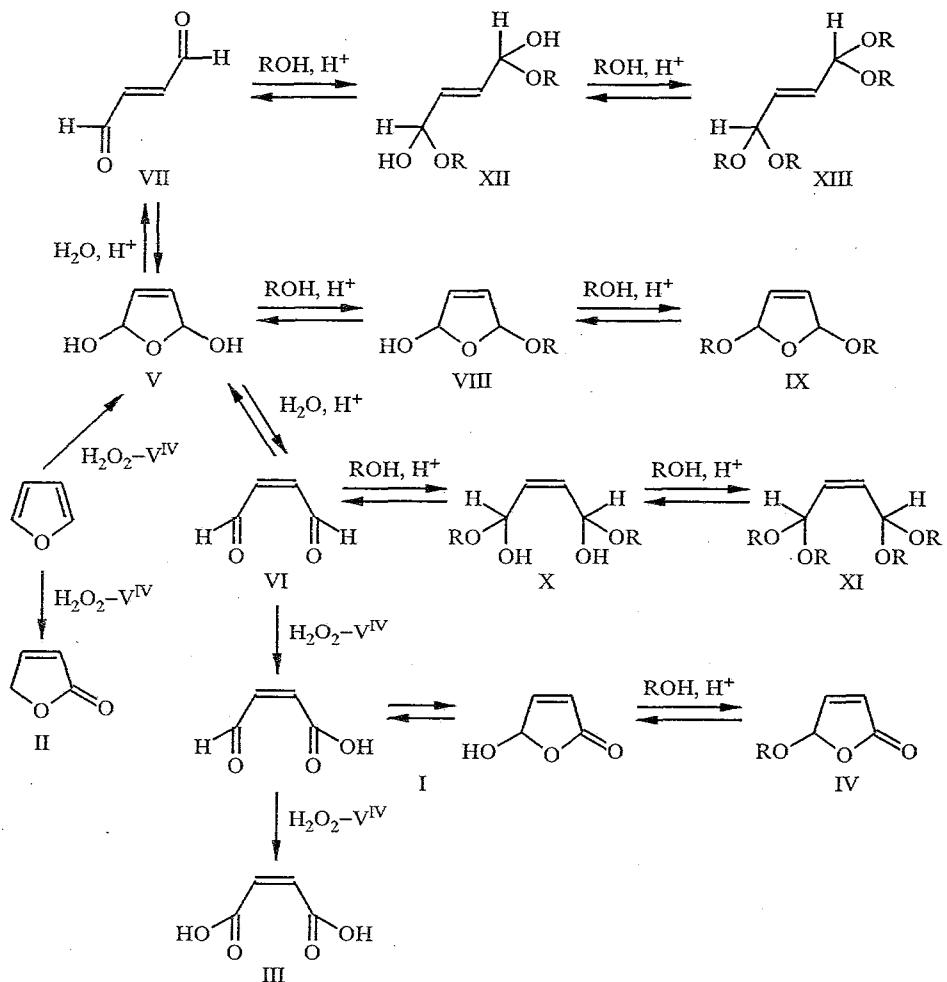
Установлено, что в ряду изученных соединений ванадия (IV) VOCl_2 является лучшим катализатором окисления фурана в хлоруглеводородах. Как и в среде этанола он позволяет достичь наибольшего выхода продуктов от прореагировавшего субстрата (87%). Интересно, что замена VOSO_4 на VOCl_2 приводит к заметному увеличению не только выхода продуктов, но и времени реакции, тогда как в среде хлористого метилена эта замена почти не влияет на продолжительность процесса (опыты 13 и 14).

При изучении состава полученных реакционных смесей методами ТСХ и ГЖХ с использованием образцов гидроксибуранона I, 2(5Н)-буранона (II) и малеиновой кислоты (III) в качестве свидетелей оказалось, что во всех случаях образуется соединение I, а также небольшое количество соединений II и III, являющихся, как известно, основными продуктами окисления фурфурола в системе H_2O_2 — ванадиевый катализатор [12]. В водно-спиртовых средах также накапливаются соответствующие 5-алкокси-2(5Н)-бураноны (IV), идентифицированные нами как в реакционной смеси (ГЖХ в присутствии свидетелей), так и в индивидуальном виде (ИК, ПМР). Продукты IV выделяли из реакционной массы по ранее разработанной методике [16].

Помимо указанных соединений, в изученных системах хроматографическими методами обнаружено еще 5...8 (в зависимости от условий реакции) других веществ. Некоторые из них присутствуют как в двухфазных, так и в водно-спиртовых смесях и, видимо, входят в число основных продуктов реакции. В водно-спиртовых средах образуется, по крайней мере, на 2...3 продукта больше, чем в присутствии хлоруглеводородов.

Указанные вещества обесцвечивают подкисленный раствор KMnO_4 и образуют гидразоны при взаимодействии с 2,4-динитрофенилгидразином. Некоторые из них не вступают в реакцию с водным NaHCO_3 . Это позволило предположить, что среди полученных продуктов могут присутствовать 2,5-дигидрокси-2,5-дигидрофуран (V) и *цис*-, *транс*- C_4 -диальдегиды (VI и VII), ранее обнаруженные нами в качестве промежуточных продуктов реакции фурфурола с H_2O_2 [17]. Воспользовавшись методикой определения диальдегидов VI и VII в продуктах окисления фурфурола (путем хроматографирования 2,4-динитрофенилгидразонов в незакрепленном слое Al_2O_3) [17], мы установили факт их образования в реакции каталитического окисления фурана.

С учетом сказанного, а также того, что в водно-спиртовых системах продукты V—VII могут образовывать ацетальные и полуацетальные формы VIII—XIII, предполагаемая схема превращения фурана в системе H_2O_2 — органический растворитель — вода — соединение ванадия (IV), по крайней мере по одному из основных направлений реакций, выглядит следующим образом:



Полученные результаты свидетельствуют о перспективности дальнейшего изучения катализических реакций фурана с пероксидом водорода. Предложенные нами гомогенные (спирт—вода) и гетерогенные (хлоруглеводород—вода—ТДМАХ) системы представляются достаточно эффективными для создания на их основе методологии синтеза новых продуктов окисления.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ТСХ реакционных смесей, полученных после полного превращения H_2O_2 , проводили на пластинах Silufol-UV 254 в системах: хлороформ, хлороформ—ацетон, 3 : 1, ацетон—хлороформ, 2 : 1, проявление подкисленными растворами KMnO_4 и 2,4-динитрофенилгидразина, спиртовым раствором бромфенолового синего и парами йода.

ГЖХ реакционных смесей проводили также после полного превращения H_2O_2 на приборе Chrom-4 с пламенно-ионизационным детектором и стеклянной колонкой ($300 \times 0,3$ см). Газ-носитель азот, скорость 30 мл/мин. Фуран и легколетучие продукты определялись на трикрезилfosfате, нанесенном в количестве 20% на сферохром с диаметром частиц 0,2...0,3 мм; для спиртовых растворов — при температуре колонки 70 °C, испарителя 120 °C, детектора 80 °C; для растворов в хлоруглеводородах — 35, 80, 40 °C соответственно.

Для анализа продуктов с более высокой температурой кипения использовали полиметилфенилсилоксановое масло (ПМФС-4), нанесенное в количестве 15% на хроматон N-AW DMCS; температура колонки 150 °C, испарителя 220 °C, детектора 220 °C.

Общая методика окисления фурана. В колбу, снабженную мешалкой, термометром и обратным шариковым холодильником (охлаждение ледяной водой), помещают 0,001 моль ванадиевого катализатора, 0,001 моль ТДМАХ (в случае гетерогенных систем), 28,1 мл (22,5 г) спирта или 18,4...23,8 мл (30 г) хлорутглеводорода и 7,5 мл 30% водного раствора пероксида водорода. Через 10...15 мин, после прекращения саморазогревания, к реакционной смеси добавляют 2,5 мл (0,035 моль) фурана, полученную смесь перемешивают при 20 °С до исчезновения пероксидов (проявление или титрование насыщенным раствором KI), перегонкой отделяют смесь продуктов от растворителя (в межфазных реакциях водный и органический слои разделяют и перегоняют отдельно), определяют их массу и общий выход (в расчете на гидроксифуранон I).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Milas N., Walsh W. // J. Amer. Chem. Soc. — 1935. — Vol. 57. — P. 1389.
2. Славинская В. А., Эглите Д. Я., Крейле Д. Р. // Изв. АН ЛатвССР. — 1970. — № 3. — С. 319.
3. Foote C. S., Wuesthoff M. T., Wexler S., Schenck G. O. // Tetrahedron. — 1967. — Vol. 23. — P. 2583.
4. Gollnick K., Griesbeck A. // Tetrahedron. — 1985. — Vol. 41. — P. 2057.
5. Schenck G. O. // Ann. — 1953. — Bd 584. — S. 156.
6. Schroeter S. H., Appel R., Brammer R., Schenck G. O. // Ann. — 1966. — Bd 697. — S. 42.
7. Milas N., Peeler R., Magel O. // J. Amer. Chem. Soc. — 1954. — Vol. 76. — P. 2322.
8. Лапкова Л. Б. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. — Ростов-на-Дону, РГУ, 1963.
9. Гвоздецкая В. П., Кульевич В. Г., Лапкова Л. Б. // ЖПХ. — 1972. — Т. 45. — С. 354.
10. Klauson-Kass N., Fakstorp I. // Acta Chem. Scand. — 1947. — Vol. 1. — P. 415.
11. Sheldon R. A., Kochi J. K. Metal-catalyzed oxidations of organic compounds. — N. Y.: Interscience Publ., 1981. — 424 p.
12. Посконин В. В., Бадовская Л. А. // ХГС. — 1991. — № 11. — С. 1462.
13. Посконин В. В. Дис. ... канд. хим. наук. — Краснодар, 1990.
14. Dehmlov E. V., Slopianka M. // Chem. Ber. — 1979. — Bd 112. — S. 2768.
15. Посконин В. В., Бадовская Л. А., Поварова Л. В. // Межвуз. сб. «Химия и технология фурановых соединений». — Краснодар, 1995. — С. 89.
16. Посконин В. В., Бадовская Л. А., Гаврилова С. П., Кульевич В. Г. // ЖОрХ. — 1989. — Т. 25. — С. 1701.
17. Бадовская Л. А., Эфендиева Н. Ф., Кульевич В. Г. // Изв. вузов. Пищевая технология. — 1970. — № 2. — С. 124.