

Е. П. Грунская, Л. А. Бадовская, В. В. Посконин,  
Ю. Ф. Якуба

## РЕАКЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ФУРАНОВЫХ И ГИДРОФУРАНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

### 4\*. ОКИСЛЕНИЕ ФУРФУРОЛА ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА В ПРИСУТСТВИИ МОЛИБДАТА НАТРИЯ

Впервые изучено окисление фурфурола водным раствором пероксида водорода в присутствии молибдата натрия. Его конечными продуктами являются 2(5Н)-фуранон, а также винная, яблочная и янтарная кислоты. Процесс протекает через образование перекисных и карбонильных соединений. Получены кинетические кривые расхода реагентов и накопления продуктов реакции. Окисление в указанной системе по направленности существенно отличается от ранее изученных реакций фурфурола с водным раствором  $H_2O_2$  без катализатора и в присутствии соединений селена и ванадия.

Нами впервые детально изучено окисление фурфурола пероксидом водорода в присутствии молибдата натрия. Ранее сообщалось о взаимодействии фурфурола с  $H_2O_2$  в условиях автокатализа накапливающимися кислотами [2—7], а также катализа соединениями селена и ванадия [8, 9]. Авторами этих работ в качестве основных продуктов выделены  $\beta$ -формилакриловая кислота (I) или ее эфиры [8, 9], 2(5Н)-фуранон (II) и янтарная кислота (III) [6, 7]. Предполагалось, что в зависимости от условий окисление проходит либо согласно классическому механизму Байера—Виллигера [2, 7], либо по пути гидроксирования [9]. Имеется сообщение о том, что при окислении фурфурола 5% водным пероксидом водорода в присутствии  $NaHMoO_4$  в преобладающем количестве образуются соединение I, малеиновая (IV) и фумаровая кислоты (V), а также некоторое количество яблочной кислоты (VI) [10]. Авторы этой работы считают, что в присутствии гидромolibдата натрия процесс протекает аналогично реакции в системе фурфурол— $H_2O_2$ —соединение селена.

Как видно из опубликованной литературы, в работах по перекисному окислению фурфурола [2—10] не была реализована возможность использования пероксокомплексов молибдена, легко образующихся в системе водный пероксид водорода—соединение молибдена<sup>VI</sup> [11]. С учетом известных данных об эпоксилирующей способности таких комплексов [11—20] и с целью выявления новых синтетических возможностей реакции фурфурола с  $H_2O_2$  нами изучены ее особенности в присутствии молибдата натрия.

Окисление фурфурола проводили 30% водным раствором пероксида водорода при 60°C в присутствии каталитических количеств  $Na_2MoO_4$  (табл. 1, вариант 1). Исходная реакционная смесь имеет значение pH, равное 5, за счет кислотного стабилизатора, содержащегося в  $H_2O_2$ . Ее окраска в течение первых 5...10 мин изменяется от красно-коричневой до лимонно-желтой, и последняя сохраняется до конца процесса.

За ходом изучаемой реакции наблюдали по превращению исходных реагентов, образованию промежуточных и конечных продуктов путем использования комплекса аналитических методов — хроматографического, с применением заведомых образцов (ГЖХ, высокоэффективная жидкостная

\* Сообщение 3 см. [1].

Условия и результаты разных вариантов окисления фурфурола пероксидом водорода в воде

Вариант	Катализатор	Мольное соотношение [Фл] : [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] : [Кат]*	Температура, °C	Время полной конверсии фурфурола, ч	Концентрация H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , используемого для окисления, %	Выход основных продуктов реакции, % <sup>+2</sup>					
						I	II	III	IV + V	VI	VII
1	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	1 : 3,5 : 0,05	60	2	30	<1	33	8	3	11	6
2* <sup>3</sup>	—	1 : 3	60	3	27...30	1	27	36	15	<1	—
3* <sup>4</sup>	NaHSeO <sub>3</sub>	1 : 3 : 0,05	50	6	5	55	9	6	24	3	—

\* Фл — фурфурол, Кат — катализатор.

+2 Расчет проведен на момент полного расходования перекисных соединений.

+3 Данные работы [6].

+4 Данные работы [8].

Таблица 2

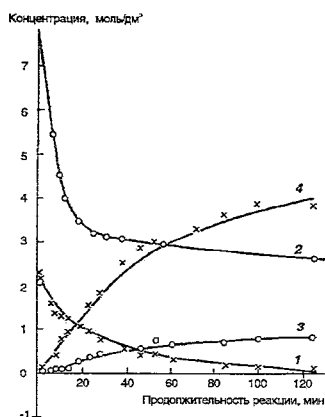
Сопоставление результатов и балансовый расчет процессов окисления фурфурола водным раствором H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> с добавкой Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> (вариант 1) и без добавки катализатора (вариант 2) в различные промежутки реакции\*

Продолжительность реакции, мин	Степень превращения фурфурола, %		Расход H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , г-экв/моль израсходованного фурфурола		Выходы продуктов		
					2(5H)-фуранон, моль/моль израсходованного фурфурола	кислоты, г-экв/моль израсходованного фурфурола	
	вариант 1	вариант 2	вариант 1	вариант 2	вариант 1	вариант 1	вариант 2
6	25	3	4,3	2,7	0,07	0,79	1,71
18	50	33	2,8	3,1	0,18	1,04	1,14
40	70	50	3,0	4,0	0,29	1,46	1,65
60	80	61	2,6	4,8	0,30	1,62	1,71
125	97	96	2,4	4,7	0,32	1,84	2,00
240	~100	100	3,4	5,7	0,33	1,87	2,62

\* Условия вариантов 1 и 2 см. табл. 1.

хроматография, ТСХ и бумажная хроматография), полярографического и титриметрического (анализ кислотных и перекисных соединений). Получены кинетические кривые расхода фурфурола и пероксида водорода, накопления фуранона II и кислот (рисунок).

Как видно из полученных результатов (табл. 1, вариант 1, и рисунок), в изучаемой системе в преобладающем количестве образуются фуранон II, а также винная (VII), яблочная VI и янтарная III кислоты. Отличительным признаком этого процесса по сравнению с окислением, проводимым без внесения специальных катализаторов (вариант 2), является резкое уменьшение выходов янтарной III и малеиновой IV кислот, а также образование значительных количеств гидроксикислот VI и VII (ср. варианты 1 и 2, табл. 1). Состав конечных продуктов в варианте 1 коренным образом отличается также от состава веществ, образующихся при окислении фурфурола в присутствии соединений селена (табл. 1, вариант 3) [8, 10] и соединений ванадия [9].

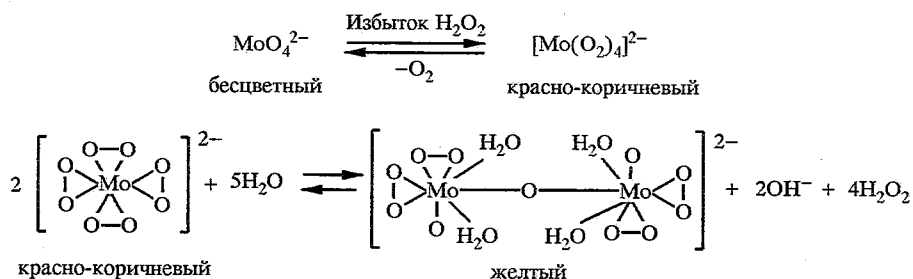


Кинетические кривые расхода реагентов и накопления продуктов окисления фурфурола в системе  $H_2O_2-Na_2MoO_4$  при  $60^\circ C$ ;  
1 — фурфурол; 2 —  $H_2O_2$ ;  
3 — 2(5Н)-фуранон; 4 — кислоты

Установлено, что при окислении фурфурола в системе пероксид водорода—молибдат натрия в реакционной смеси присутствует ряд соединений, содержащих в своем составе явную или скрытую карбонильную функцию и способных вступать в реакцию с 2,4-динитрофенилгидразином (ДНФГ). Выделить в чистом виде и идентифицировать эти вещества в данной работе не удалось. При обработке кислотным раствором ДНФГ проб оксидата, отбираемых каждые 30 мин в течение всего процесса окисления, получены 2,4-динитрофенилгидразоны, которые при хроматографировании на пластинках Silufol в системе хлороформ—петролейный эфир, 3 : 1, имеют следующие значения  $R_f$  0,04, 0,10, 0,22, 0,32, 0,43, 0,80. Примечательно, что соединения, дающие гидразоны со значениями  $R_f$  0,04, 0,10 и 0,22, образуются в реакционной среде наиболее интенсивно в первый период реакции, а после полного расхода фурфурола их содержание минимально. Вещества, гидразоны которых имеют  $R_f$  0,32, 0,43 и 0,80, начинают накапливаться в оксидате только к моменту 80% превращения субстрата, а их максимальное содержание достигается после полного разрушения перекисных соединений. Суммарный выход этих соединений в пересчете на моноальдегид яблочной кислоты, образование которого можно ожидать в данной реакции, составляет 7% от теоретического.

Титриметрическими и хроматографическим методами обнаружено присутствие в исследуемой реакции перекисных продуктов. Их накопление проходит через максимум, достигаемый через 20 мин после начала реакции. Затем содержание перекисных соединений постепенно снижается, и

в конечной реакционной смеси они отсутствуют. По данным ТСХ проб оксида на пластинках Silufol в разных системах растворителей, при взаимодействии фурфурола с пероксидом водорода в присутствии  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  образуется пять перекисных соединений. В их числе присутствует перекисное соединение молибдена. При хроматографировании проб реакционной смеси (ТСХ, система ацетон—хлороформ, 2 : 1) оно остается на старте и соответствует модельному пероксокомплексу молибдена, который, в соответствии с данными работы [16], образуется и может превращаться по схеме:



Изучение качественного состава обнаруженных пероксидов показало, что три из них с  $R_f$  0,08, 0,30 и 0,49 (система хлороформ—ацетон, 2 : 1) на хроматограмме проявляются растворами KI или 2,4-динитрофенилгидразина. Такое поведение характерно для пероксидов, образованных карбонильными соединениями. Один из этих пероксидов ( $R_f$  0,08) содержит в своем составе молибден<sup>VI</sup>, что обнаружено качественной реакцией [21]. Мы допускаем, что эта перекись является продуктом взаимодействия фурфурола с пероксосоединением молибдена.

Кинетические кривые исследуемого процесса (см. рис.) показывают, что полная конверсия фурфурола происходит за 2 ч, а пероксида водорода, взятого в избытке, и органических перекисных соединений — за 7 ч. При этом основное количество (~80%) фурфурола вступает в реакцию в течение первого часа реакции (рис., кривая 1). За то же время расходуется до 60% пероксида водорода (рис., кривая 2), образуется основное количество фуранона II (кривая 3), резко растет кислотность среды (кривая 4). Таким образом, активный период изучаемого процесса в присутствии  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  завершается за первый час, после чего продолжает расти только кислотность среды, причем в значительно большей степени, чем расходуется субстрат. Вероятно, дальнейшее образование кислот является результатом превращения промежуточных продуктов. Примечательно, что содержание фуранона II в оксидате после 1 ч реакции увеличивается лишь в незначительной степени.

Сравнение степени превращения фурфурола и расхода  $\text{H}_2\text{O}_2$  за одинаковые промежутки времени для реакций в присутствии  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  и без него (табл. 2, варианты 1 и 2 соответственно) показывает, что в первом случае процесс окисления протекает более интенсивно, особенно в начальный период: значение  $\tau_{1/4}$  фурфурола сокращается в 4 раза, а количество  $\text{H}_2\text{O}_2$ , расходуемого в начальный период, возрастает. Вместе с тем, балансый расчет показал (табл. 2), что для реакции без добавки катализаторов характерно гораздо большее накопление кислот в пересчете на 1 моль прореагировавшего фурфурола.

Таким образом, полученные данные позволяют выделить некоторые особенности и закономерности взаимодействия фурфурола с пероксидом водорода в присутствии молибдата натрия. В качестве главных промежуточных продуктов этой реакции, по всей вероятности, можно рассматривать

органические перекисные соединения и вещества, содержащие в своем составе явную или скрытую карбонильную функцию; обнаружение в промежуточных продуктах молибденсодержащих пероксидов, а также характерное изменение окраски реакционной среды в ходе окисления позволяют считать, что роль главных окислителей в исследуемой реакции выполняют пероксокомплексы молибдена; ионы  $\text{OH}^-$ , образующиеся при гидролизе тетрапероксомолибдата, тоже могут участвовать в этом процессе. В присутствии молибдата натрия окисление субстрата протекает более интенсивно, чем в случае некаталитической реакции. При катализе молибдатом натрия в отличие от окисления в присутствии соединений селена образуется значительное количество фуранона II, превышающее его выход в некаталитической реакции. Существенным отличием исследуемого процесса является образование в числе основных продуктов винной и яблочной кислот.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Методика окисления фурфурола.** В трехгорлую колбу объемом 50 мл с мешалкой и обратным холодильником, погруженную в водяную баню с температурой  $60^\circ\text{C}$ , помещают при интенсивном перемешивании 3 мл (36 ммоль) фурфурола и 0,44 г (1,8 ммоль)  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ , через 5 мин вносят 12,9 мл (126 ммоль) 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Окисление проводят до полного превращения исходных реагентов при интенсивном перемешивании и температуре  $60^\circ\text{C}$ . За ходом реакции наблюдают по расходу фурфурола, пероксида водорода и накоплению кислот.

**Анализ кислотных продуктов реакции.** Общее количество кислот, образующихся в ходе реакции, определяют титрованием. К пробе оксидата объемом 0,5 мл добавляют 4,5 мл дистиллированной воды и титруют 0,1 н. водным раствором  $\text{NaOH}$  в присутствии спиртового раствора фенолфталеина. Для качественного определения состава кислот используют бумажную хроматографию [22]. Подвижная фаза *n*-бутанол—муравьиная кислота—вода, 9 : 1 : 4 (по объему). Проявители — подкисленные водные растворы  $\text{KMnO}_4$  и 2,4-динитрофенилгидразина, щелочной раствор бромфенолового синего, пары иода.

Для анализа смеси получаемых карбоновых кислот используют модифицированный метод высокоэффективной жидкостной хроматографии на снабженном рефрактометрическим детектором RIDK-101 приборе НРР 4001 с двумя последовательно соединенными стеклянными колонками ( $150 \times 3,3$  мм), заполненными обогащенной твердой фазой Sерагон SGX C-18 с размером частиц 5 мкм. Анализ проводят при температуре  $20^\circ\text{C}$  и давлении в колонке 0,8 МПа. Расход подвижной фазы (0,6% водная уксусная кислота)  $0,3 \text{ см}^3/\text{мин}$ . Объем вводимой пробы 6 мкл. Время анализа 10 мин. Этим методом определены выходы винной, яблочной и янтарной кислот. Время выдерживания указанных кислот в анализируемой пробе составляет 10,25, 11,16 и 14,33 мин соответственно. Времена выходов заведомых образцов этих кислот равны соответственно 10,25, 11,00 и 14,12 мин.

Выход малеиновой и фумаровой кислот, а также суммарный выход всех форм  $\beta$ -формилакриловой кислоты определяют на полярографе LP-70 в термостатируемой ячейке с ртутным капельным электродом ( $m = 1,59 \text{ мг/с}$ ;  $t = 3,66 \text{ с}$  при потенциале  $-1,0 \text{ В}$ ) при  $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$ , электрод сравнения — нормальный каломельный. Фоновый электролит — раствор 0,1 М  $\text{HClO}_4$ .  $E_{1/2}$  для соединений I и IV + V — (0,38...0,40) и  $-0,67 \text{ В}$  соответственно.

**Анализ продуктов реакции методом ГЖХ.** Этот метод используют для контроля расхода фурфурола и накопления 2(5Н)-фуранона II, а также определения кислотных продуктов (в виде их этиловых эфиров). Анализ реакционных смесей и полученных после их этерификации проводят на приборе Сhrom-4 с пламенно-ионизационным детектором и стеклянной колонкой ( $300 \times 0,3 \text{ см}$ ), содержащей полиметилфенилсилоксановое масло (ПМФС-4), нанесенное в количестве 15% на хроматон N-AW DMCS. Образцы хроматографируют при температуре колонки  $150^\circ\text{C}$ , испарителя  $220^\circ\text{C}$ , детектора  $220^\circ\text{C}$ . Газ-носитель азот, скорость 30 мл/мин. Время выдерживания фурфурола и 2-(5Н)-фуранона составляет 1,39 и 2,7 мин соответственно. Времена выдерживания этиловых эфиров перечисленных далее карбоновых кислот имеют следующие значения: шавелевая — 2,16, малоновая — 3,17, янтарная — 5,22, малеиновая — 5,73, яблочная — 9,25, винная кислота — 15,33 мин.

Этиловые эфиры кислот получают следующим образом. Из пробы оксидата (объемом 10 мл) упариванием под вакуумом удаляют около 80% воды, а затем к полученному концентрату добавляют этанол (10 мл), хлороформ (30 мл), соляную кислоту в качестве катализатора (0,1 мл), смесь кипятят 7 ч в колбе с насадкой Дина—Старка (80 °С). Аналогично этерифицируют модельную смесь винной, яблочной, янтарной, малеиновой, малоновой, фумаровой и пироглизиновой кислот в присутствии молибдата натрия (для исключения его возможного влияния на результат анализа), а также индивидуально каждую из указанных кислот, эфиры которых используют как эталоны сравнения для модельной смеси.

**Получение и хроматографирование 2,4-динитрофенилгидразонов продуктов окисления.** К пробам оксидата объемом 0,1 мл, отобраным в различные периоды реакции, добавляют 5 мл солянокислого раствора 2,4-динитрофенилгидразина, выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и спиртом, сушат. Раствор осадка в этилацетате наносят на пластинки Silufol и хроматографируют в системе хлороформ—петролейный эфир, 3 : 1.

**Анализ перекисных соединений.** Пробы оксидата, отобранные в ходе реакции, анализируют с помощью известной методики [23] цериметрического титрования  $H_2O_2$  и иодометрического титрования суммарных перекисей. Органические перекиси определяют по разности полученных данных. Анализ перекисных соединений, содержащихся в реакционной смеси, проводят также методом ТСХ на пластинках Silufol, используя системы: хлороформ; хлороформ—ацетон, 3 : 1; ацетон—хлороформ, 2 : 1; толуол—этанол, 20 : 1. Проявители — подкисленный водный раствор 2,4-динитрофенилгидразина, щелочной раствор бромфенолового синего, пары иода и раствор KI.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Посконин В. В., Бадовская Л. А., Поварова Л. В. // ХГС. — 1998. — 7. — С. 893.
2. Кульневич В. Г., Бадовская Л. А. // Успехи химии. — 1975. — Т. 44. — С. 1256.
3. Музыченко Г. Ф., Бадовская Л. А., Кульневич В. Г. // ХГС. — 1972. — № 11. — С. 1453.
4. Бадовская Л. А., Каклюгина Т. Я., Кульневич В. Г. // ХГС. — 1977. — № 5. — С. 603.
5. Крапивин Г. Д., Яблонский О. П., Чкалова Э. Г., Бадовская Л. А., Кульневич В. Г. // Ж. физ. химии. — 1972. — Т. 50. — С. 1399.
6. Латашко В. М. Дис.... канд. хим. наук. — Краснодар, 1975. — 189 с.
7. Бадовская Л. А. Дис.... д-ра хим. наук. — Краснодар, 1982. — 436 с.
8. Гаврилова С. П. Автореф. дис.... канд. хим. наук. — Краснодар, 1980. — 22 с.
9. Посконин В. В., Бадовская Л. А. // ХГС. — 1991. — № 11. — С. 1462.
10. Гаврилова С. П., Бадовская Л. А., Кульневич В. Г. // Кинет. и катал. — 1979. — Т. 20. — С. 1338.
11. Mitouin H., Seree de Roch J., Sajus L. // Bull. Soc. chim. Fr. — 1969. — N 5. — P. 1481.
12. Скибида И. П. // Успехи химии. — 1975. — Т. 44. — С. 1729.
13. Спирина И. В., Масленников В. П., Александров Ю. А. // Успехи химии. — 1987. — Т. 56. — С. 1167.
14. Моисеев И. И., Варгафтик М. Н. // Успехи химии. — 1990. — Т. 59. — С. 1931.
15. Толстиков Г. А. Реакции гидроперекисного окисления. — М.: Наука, 1976. — 200 с.
16. Dickman H. M., Pope M. T. // Chem. Rev. — 1994. — Vol. 94. — P. 569.
17. Sheldon R. A., Kochi J. K. Metal-catalyzed oxidations of organic compounds. — N. Y.: Intersci. Publ., 1981. — 424 p.
18. Djordjevic S., Vuletic N., Sinn E. // Inorg. chim. acta. — 1985. — Vol. 104. — P. 17.
19. Conte V., Di Furia F., Modena G., Bortolini O. // J. Org. Chem. — 1988. — Vol. 53. — P. 4581.
20. Sankar S., Mawrya R. C., Sabharwal R. // Curr. Sci. — 1978. — Vol. 47. — P. 341.
21. Булатов М. И., Калинин И. П. // Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. — Л.: Химия, 1986. — С. 359.
22. Бадовская Л. А., Кульневич В. Г. // Ж. анал. химии. — 1967. — Т. 22. — С. 271.
23. Бадовская Л. А., Высюкова Р. Р., Кульневич В. Г. // Ж. анал. химии. — 1967. — Т. 22. — С. 1268.