

В. В. Посконин, Л. А. Бадовская

РЕАКЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ФУРАНОВЫХ И ГИДРОФУРАНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

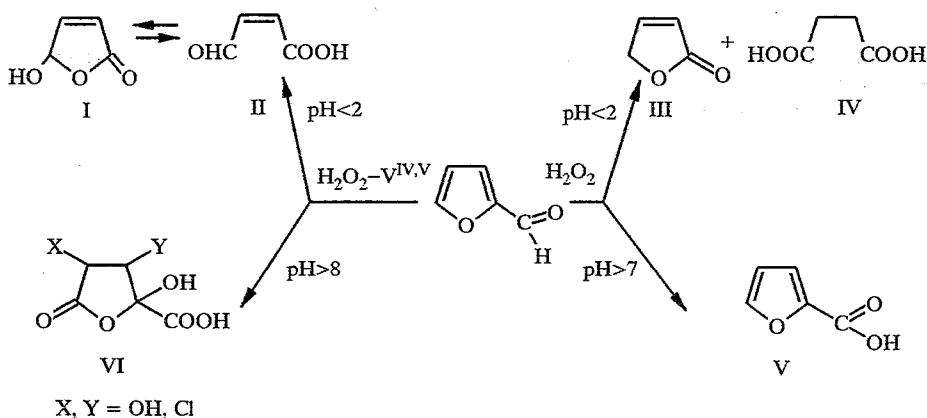
2*. ОКИСЛЕНИЕ ФУРФУРОЛА В СИСТЕМЕ ПЕРОКСИД ВОДОРОДА—СУЛЬФАТ ВАНАДИЛА—АЦЕТАТ НАТРИЯ

Изучены особенности окисления фурфурола в системе пероксид водорода— VOSO_4 —ацетат натрия и состав образующихся продуктов. Основные стадии реакции проходят при $\text{pH} \sim 7$. Направленность реакции резко изменяется по сравнению с процессом в кислой среде, где образуются преимущественно β -формилакриловая и малеиновая кислоты. Основными продуктами окисления в ацетатном буфере в присутствии VOSO_4 являются янтарная и β -формилпропионовая кислоты и 2(5H)-фуранон, без катализатора—фуран-2-карбоновая кислота. Предложена схема механизма превращений фурфурола в изученной системе.

Ранее нами были представлены результаты изучения окисления фурфурола пероксидом водорода в присутствии соединений ванадия $\text{V}^{\text{IV,V}}$ [2—4]. Эта реакция протекала в кислой среде при $\text{pH} 4,0 \dots 5,5$ в начале процесса и $1,0 \dots 1,5$ и ниже после достижения полного расхода фурфурола. В указанных условиях имел место катализ как ионами ванадия, так и кислотами. Основным продуктом при этом был 5-гидрокси-2(5H)-фуранон (I) — циклический таутомер *цис*- β -формилакриловой кислоты (II) [3, 5] (схема 1).

Кроме того, установлено [6—9], что добавки оснований способствуют изменению направленности окисления фурфурола. Так, если при $\text{pH} < 7$ в результате его взаимодействия с H_2O_2 (без ванадиевого катализатора) получались преимущественно 2(5H)-фуранон (II) и янтарная кислота (IV), то в присутствии третичных аминов основным продуктом была фуран-2-карбоновая кислота (V) (схема 1). Окисление фурфурола в присутствии соединений ванадия и неорганических оснований проходило с образованием в основном 2-гидрокси-5-оксотетрагидрофуран-2-карбоновых кислот (VI) [7].

Схема 1

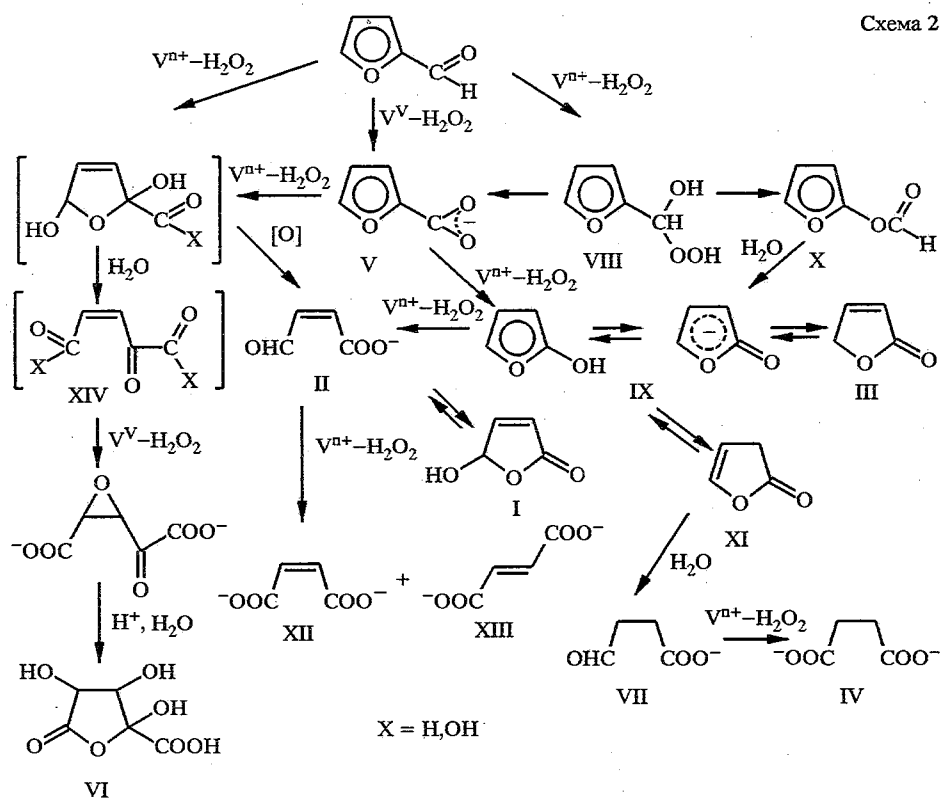


* Сообщение 1 см. [1].

Из схемы 1 видно, что реакция фурфурола с H_2O_2 , как с ванадиевым катализатором, так и без него, проходит с отщеплением карбонильной группы (в виде муравьиной кислоты) и образованием продуктов, содержащих четыре атома углерода, в то время как в основных средах она протекает без разрыва связи $C-C$ между фурановым циклом и заместителем, приводя преимущественно к кислотам с 5 атомами углерода. Эти данные свидетельствуют о важной роли кислотности (основности) среды как фактора, определяющего направление окисления.

В продолжение исследования особенностей перекисного окисления фурфурола в различных диапазонах pH, а также для выявления новых синтетических возможностей рассматриваемого процесса нами изучены превращения этого соединения в системе $H_2O_2-VOSO_4$ при регулировании pH реакционной среды ацетатом натрия (условия и результаты опытов приведены в таблице). При этом достигалось практически полное превращение фурфурола. Процесс проходил до полного расходования H_2O_2 (контроль — ГЖХ и ТСХ). Выходы продуктов определяли методами ГЖХ и полярографии, а также препаративными способами. Для количественного анализа смесей продуктов применяли методы ПМР, ГЖХ и ИК спектроскопии.

На основании полученных данных составлена схема превращений фурфурола (схема 2), которая обсуждается далее параллельно с результатами опытов.



В присутствии 2,5 моль ацетата натрия на моль фурфурола основное превращение последнего (на 75...80%) проходило при pH, близком к 7 (не ниже 6,5), и только в конце реакции он несколько снижался (до ~5,5) вследствие накопления относительно сильных кислот (малеиновой, малоновой и щавелевой). Таким образом, смесь ацетата натрия и образующихся кислотных продуктов обладает, по-видимому, достаточной буферной емкостью для проведения реакции в среде, близкой к нейтральной.

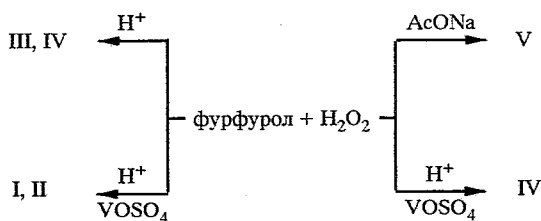
При последовательном уменьшении количества ацетата наблюдалось все более быстрое падение pH реакционной среды до 2 и ниже, т. е. реакция в основном протекала в кислой среде.

Из представленных в таблице результатов видно, что ацетат натрия замедляет процесс окисления фурфурола, причем наиболее заметно в присутствии ванадиевого катализатора. Без $VOSO_4$ период превращения ($\Phi_{1/2}$) фурфурола при добавлении ацетата увеличивается всего на 5%, тогда как в присутствии 0,05...0,005 моль этого катализатора на моль фурфурола — соответственно в 5,7...6,3 раза. Принимая во внимание значения $\tau_{1/2}$ фурфурола, определенные для ацетатных оксидатов с добавкой и без $VOSO_4$, можно говорить о том, что при pH ~ 7 ванадиевый катализатор также, как и в кислой среде, ускоряет окисление, но не в столь значительной степени. Это согласуется с данными работы [10] о снижении каталитической активности ионов ванадия при разложении H_2O_2 по цепному и окислительно-восстановительному механизму в среде, близкой к нейтральной.

Другим фактором, способствующим торможению окисления фурфурола в присутствии ацетата натрия, является дефицит протонов, катализирующих, как отмечалось, ряд ключевых стадий этого процесса. Кроме того, увеличение ионной силы раствора за счет внесения достаточно большого количества ацетата также, видимо, является одной из причин наблюдаемого замедления.

В отличие от значений $\tau_{1/2}$, общая продолжительность реакции фурфурола с H_2O_2 , соответствующая времени полного превращения обоих реагентов, при pH ~ 7 в гораздо большей степени зависит от добавки катализатора — внесение 5 мол.% $VOSO_4$ приводит к восьмикратному сокращению времени реакции. Это может быть обусловлено высокой каталитической активностью ионов ванадия на стадиях окисления образующихся карбоновых кислот и их ионизированных форм [11, 12].

Приведенные данные указывают на то, что с повышением значений pH от 1,0...1,5 до 6,5...7,0 изменяется характер окисления фурфурола, что приводит к наиболее важному результату процесса при pH ~ 7 — изменению его направленности как в присутствии $VOSO_4$, так и без него. В отсутствие ионов ванадия основным продуктом окисления фурфурола в ацетатном растворе, как и в среде аминов, является фуран-2-карбоновая кислота V (выход 60%). В кислой среде, как отмечалось, образуются преимущественно 2(5H)-фуранон III и янтарная кислота IV с выходами 40 и 20% соответственно [8]. В присутствии $VOSO_4$ состав продуктов существенно меняется. Если в кислой среде главный продукт — β -формилакриловая кислота I + II (выход 45%), то при pH ~ 7 — янтарная кислота IV (выход 35%), Сказанное выше можно проиллюстрировать следующим образом:



Примечательно, что выходы фуранона III и β -формилпропионовой кислоты (VII), являющейся промежуточным продуктом при образовании кислоты V, заметно возрастают в присутствии $VOSO_4$. Установлено [8, 13], что в отсутствие ацетата продукты III, IV и VII образуются в результате перегруппировки по Байеру—Виллигеру ключевого интермедиата — гидроксигидропероксида фурфурола (VIII). Методом ТСХ зафиксировано его образование и в ходе окисления фурфурола в среде, близкой к нейтральной.

Мы полагаем, что обсуждаемая реакция при pH ~7 также протекает через интермедиат VIII, однако при снижении кислотности среды изменяется направленность его перегруппировки с преимущественной миграцией не фурильной группы, в гидрид-иона, приводящая к кислоте V (см. схему 2).

В отсутствие ионов ванадия окислительная способность рассматриваемой системы, по-видимому, недостаточна для дальнейшего превращения кислоты V. В то же время в присутствии VOSO_4 она окисляется примерно в 1,5 раза быстрее, чем фурфурол (таблица), причем качественный состав продуктов остается прежним, включая соединения III, IV и VII (общий выход 24%). Кислота V окисляется ионами V^{V} по механизму окислительного декарбоксилирования [11, 12], предположительно включающему синхронную атаку фурильного заместителя пероксидом водорода или его активированной формой. Продуктом такого превращения является 2-гидроксифуран (IX), образующийся в кислой среде по маршруту пероксид VIII \rightarrow 2-формилоксифуран X \rightarrow продукт IX. Соединение IX быстро превращается в более устойчивые таутомерные лактонные формы III и XI, последняя из которых ведет к соединениям VII и IV.

Результаты окисления фурфурола H_2O_2 в зависимости от присутствия/отсутствия ацетата натрия и ванадиевого катализатора (60 °С, молярное соотношение фурфурол : H_2O_2 1 : 3,2)

VOSO_4 *	Ацетат натрия	Период полу-превращения, ч	Время реакции, сут.	Продукты (выход, %)							
				I + II	III	IV	V	VI	VII	XII	XIII
0,05	2,5	4,0	1	5	9	35	6	4	8	13	4
—	2,5	4,4	8	—	4	10	60	*2	—	11	1
0,005	—	0,7	0,25	45	8	11	—	—	2	10	2
0,05*3	2,5	2,7	0,6	16	1	20	12	4	3	9	1

* Моль/моль фурфурола.

*2 Следы.

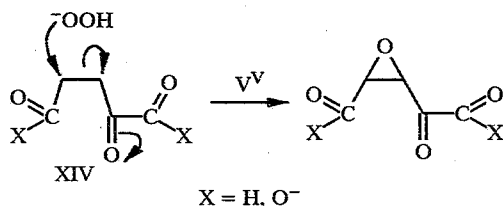
*3 Вместо фурфурола использовали фуран-2-карбоновую кислоту V.

Таким образом, очевидно, что при pH ~7 фурфурол превращается в продукты III, IV и VII не только по обычному для кислой среды механизму (через промежуточный продукт IX), но и через кислоту V. Преимущественное образование кислоты IV при окислении фурфурола и продукта V в ацетатной среде мы объясняем следующим образом. Если при pH ~7 в отсутствие VOSO_4 2(5H)-фуранон III достаточно устойчив, то при введении ионов ванадия он легко окисляется, образуя соединения VII и IV. В условиях окисления фурфурола степень превращения лактона III за 24 ч достигает 92% (образуется 78% кислоты IV и 2...3% кислоты VII). Можно предположить, что ионы ванадия способствуют легкому окислению карбонильной группы продукта VII с образованием соединения IV. В результате динамическое равновесие, существующее между таутомерами III, IX и XI, смещается в сторону последнего, что приводит к быстрому расходу лактона III.

Содержание в продуктах окисления фуранона III β -формилакриловой (I + II), малеиновой (XII) и фумаровой (XIII) кислот (0,5, 9 и 1% соответственно), с учетом факта частичной полимеризации стирола в системе H_2O_2 — VOSO_4 —ацетат натрия, свидетельствует об образовании свободных радикалов, способных взаимодействовать с фурановым ядром [14], и позволяет говорить о процессе гидроксирования промежуточного 2-гидроксифурана IX при pH ~7. Однако, в отличие от кислой среды,

указанный процесс не является преобладающим, что может быть связано со снижением скорости гомолитического разложения H_2O_2 в присутствии ионов ванадия при высоких значениях pH [10].

В изученной реакции кроме указанных продуктов обнаружены 5-оксо-2-гидрокситетрагидрофуран-2-карбоновые кислоты VI, полученные нами при окислении фурфурола в присутствии некоторых оснований [7]. Образование соединений VI в ацетатном буфере указывает на то, что уже при pH ~7 реакция начинает развиваться в направлении, связанном с нуклеофильным эпексидированием промежуточных продуктов (XIV), содержащих электронодефицитную связь C=C, пергидроксильным анионом, активированным ионами V^V .



В условиях рассматриваемой реакции выход кислот VI составляет всего 4%, однако по мере увеличения основности среды вклад этого направления возрастает [7].

Таким образом, введение ацетата натрия в систему фурфурол— H_2O_2 — VO_2SO_4 позволяет изменить направленность процесса по сравнению с окислением как в кислой среде, так и при pH ~7 в отсутствие ванадиевого катализатора. Если при pH 1,0...1,5 его ход определяется высокой гидроксидирующей активностью системы H_2O_2 — $V^{IV,V}$ и каталитическим действием образующихся кислот, то в присутствии ацетата натрия, в условиях дефицита протонов, главное направление процесса связано с образованием пероксида VIII и кислот V и их превращением в продукты III, IV и VII. Воздействие ионов ванадия на систему при pH ~7, видимо, связано, с проявлением ими льюисовской кислотности, частично компенсирующей недостаток протонов, а также с их высоким окислительным потенциалом, способствующим легкому окислению продуктов III, V и VII. Кроме того, в среде, близкой к нейтральной, повышается нуклеофильность окислителя, что позволяет провести эпексидирование электронодефицитных связей C=C промежуточных продуктов XIV. Полученные данные дополняют представления об особенностях и механизме перекисного окисления фурфурола в различных диапазонах pH и подтверждают значение кислотности (основности) среды как одного из факторов, определяющих направленность этого процесса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записывали на спектрометре UR-20 в вазелиновом масле. Спектры ПМР регистрировали на приборе Tesla BS-467A (60 МГц) для растворов в $(CD_3)_2CO$, $CDCl_3$, CD_2Cl_2 и CF_3COOD (внутренние стандарты ГМДС и *трет*-бутиловый спирт).

ТСХ реакционных смесей проводили на пластинках Silufol UV-254 в системах: хлороформ; хлороформ—ацетон, 3 : 1; ацетон—хлороформ, 2 : 1; толуол—этанол, 20 : 3; проявление подкисленными растворами $KMnO_4$ и 2,4-динитрофенилгидразина, спиртовым раствором бромфенолового синего и парами иода. Пероксид VIII (свидетель для ТСХ) синтезировали по методике работы [15].

ГЖХ реакционных смесей осуществляли на приборе Chrom-4 с пламенно-ионизационным детектором и стеклянной колонкой (300 × 0,3 см). Газ-носитель азот, скорость 30 мл/мин. Фурфурол, 2(5H)-фуранон III и образующиеся карбоновые кислоты в виде сложных эфиров количественно определяли на полиметилфенилсилоксановом масле (ПМФС-4), нанесенном в количестве 15% на хроматон N-AW DMCS; температура колонки 150 °C, испарителя 220 °C, детектора 220 °C.

Выходы кислот I + II и XIII определяли полярографическим методом [8]. Анализы выполняли на приборе LP-70 в термостатируемой ячейке с ртутным каломельным электродом ($m = 1,59$ мг/с; $t_1 = 3,66$ с при потенциале $-1,0$ В) при $25 \pm 0,2^\circ$, электрод сравнения — нормальный каломельный. Фоновыми электролитами служили растворы $0,1$ н. HClO_4 и фосфатная буферная смесь (рН 7,4).

Методика окисления фурфурола. К смеси $0,815$ г ($0,005$ моль) VOSO_4 и $20,5$ г ($0,25$ моль) ацетата натрия добавляют $8,3$ мл ($0,1$ моль) фурфурола и 75 мл ($0,32$ моль) 12% водного раствора H_2O_2 . Реакционную смесь перемешивают при 60°C до полного расходования пероксида.

Аналогично действуют в отсутствие катализатора или ацетата натрия, а также при замене фурфурола кислотой V.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Посконин В. В., Поварова Л. В., Бадовская Л. А. // ХГС. — 1996. — № 5. — С. 633.
2. Посконин В. В., Бадовская Л. А. // ХГС. — 1991. — № 11. — С. 1462.
3. Посконин В. В., Бадовская Л. А., Гаврилова С. П., Кульневич В. Г. // ЖОрХ. — 1989. — Т. 25. — С. 1701.
4. Посконин В. В., Бадовская Л. А. // Химия и технология фурановых соединений. — Краснодар: Изд-во Краснодар. политехн. ин-та, 1987. — С. 38.
5. Пат. 1715806 Россия / Посконин В. В., Бадовская Л. А. // Б. И. — 1992. — № 4.
6. Посконин В. В. Дис.... канд. хим. наук. — Краснодар, 1990. — 178 с.
7. Посконин В. В., Бадовская Л. А. // ЖОрХ. — 1994. — Т. 30. — С. 1001.
8. Бадовская Л. А. Дис.... д-ра хим. наук. — Краснодар, 1982. — 436 с.
9. Vaba H. // Reports Scient. Res. Inst. — 1957. — Vol. 33. — P. 168.
10. Богданов Г. А., Юрченко Г. К., Фролов В. И., Воробьева Н. А. // Ж. физ. химии. — 1975. — Т. 49. — С. 1873.
11. Бончев П. Комплексообразование и каталитическая активность. — М.: Мир, 1975. — 272 с.
12. Сергучев Ю. А., Белецкая И. П. // Успехи химии. — 1980. — Т. 49. — С. 2257.
13. Посконин В. В., Бадовская Л. А. // Органические пероксиды и гомолитические реакции с их участием. — Волгоград: Изд-во Волгоград. политехн. ин-та, 1989. — С. 19.
14. Shiga T., Isomoto A. // J. Phys. Chem. — 1969. — Vol. 73. — P. 1139.
15. Бадовская Л. А., Крапивин Г. Д., Каслюгина Т. Я., Кульневич В. Г., Музыченко Г. Ф. // ЖОрХ. — 1975. — Т. 11. — С. 2446.