

**В. В. Посконин\***

**РЕАКЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ФУРАНОВЫХ  
И ГИДРОФУРАНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ.  
9\*. ОБ ОСОБЕННОСТЯХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ ВОЗМОЖНОСТЯХ  
РЕАКЦИИ ФУРФУРОЛА С ВОДНЫМ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА  
В ПРИСУТСТВИИ СОЕДИНЕНИЙ НИОБИЯ(II) И (V)**

Изучено влияние каталитических количеств соединений ниобия(II) и (V) на продолжительность и состав продуктов окисления фурфурола водным пероксидом водорода. Установлено, что данный процесс по своим основным характеристикам занимает промежуточное место между реакциями этих соединений, протекающими в условиях автокатализа образующимися кислотами и в присутствии соединений ванадия. Основным продуктом изученной реакции является 2(5Н)-фуранон. Предложен способ его получения с выходом до 60%.

**Ключевые слова:** пероксид водорода, соединения ниобия(II) и (V), 2(5Н)-фуранон, фурфурол, окисление.

Ранее нами было проведено широкое исследование реакций фурфурола (1) с водным пероксидом водорода в присутствии соединений ванадия(IV) и (V). Установлено, что введение ванадиевого катализатора в систему фурфурол–H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в кислой водной среде приводит к принципиальному изменению механизма и направленности протекающего в ней процесса окисления по сравнению с реакцией этих соединений, протекающей в условиях автокатализа образующимися кислотами [2–5]. Отличительной особенностью этого процесса является образование 5-гидрокси-2(5Н)-фуранона (2) в качестве главного продукта [2, 3], что позволило разработать рациональный, приемлемый для широкого использования способ получения этого ранее труднодоступного химического соединения [3, 6].

Результаты пероксидного окисления альдегида 1 в условиях кислотного автокатализа и в присутствии ванадиевых катализаторов сопоставлены с полученными нами результатами реакций этих соединений в присутствии соединений элементов VI группы – хрома, молибдена и селена. Установлено, что тип катализатора существенно влияет на характер окисления фурфурола и состав образующихся продуктов: если в автокаталитической реакции преимущественно образуются 2(5Н)-фуранон 3 и янтарная кислота 4, то в присутствии соединений молибдена – фуранон 3, в присутствии соединений хрома – фуранон 3 и гидроксифуранон 2, а в присутствии соединений селена, как и в случае ванадиевых катализаторов – гидроксифуранон 2 [7–10].

\* Сообщение 8 см. [1].

Эти результаты послужили основой для изучения особенностей окисления фурфурола в системе водный  $H_2O_2$ –соединение ниобия. Выбор соединений ниобия(II) и (V) обуславливался сходством строения электронных оболочек атомов V и Nb (они являются полными электронными аналогами), а также определенным сходством поведения этих соединений в качестве катализаторов окислительно-восстановительных реакций с участием органических соединений [11–14].

Принципиальными особенностями окисления фурфурола в присутствии соединений ванадия ("V-каталитическая реакция") являются существенное отличие состава его продуктов и значительное ускорение по сравнению с реакцией, протекающей в условиях автокатализа образующимися карбоновыми кислотами ("H<sup>+</sup>-автокаталитическая реакция") [2–4]. "H<sup>+</sup>-Автокаталитический" процесс протекает и в присутствии ванадиевых катализаторов, однако в этом случае он является побочным.

С учетом этого окисление фурфурола в присутствии соединений ниобия(II) и (V)  $Nb(OAc)_2$  и  $Nb_2O_5$  проводили в ранее принятых условиях для "V-каталитической" и "H<sup>+</sup>-автокаталитической" реакций. Условия и результаты опытов приведены в таблице.

При "H<sup>+</sup>-автокаталитическом" окислении (опыт 1) преобладающими продуктами превращения альдегида **1** в условиях, сопоставимых с "V-каталитическим" процессом, были фуранон **3** и кислота **4** (примечательно, что в условиях оптимального количества  $H_2O_2$  соотношение выходов продуктов **3** и **4** было принципиально иным). В присутствии  $V_2O_5$  (опыт 2) основным продуктом окисления фурфурола оказался гидроксифуранон **2** в виде двух таутомерных форм.

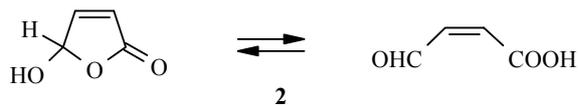
**Результаты окисления фурфурола (Фл) пероксидом водорода  
в присутствии различных катализаторов при 60 °С; [Фл] : [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 1 : 3.5;  
[Фл]<sub>0</sub> = 1.2 моль/л**

№ опыта	Катализатор (Кт)	Кол-во Кт, моль/моль Фл	Период полупревращения Фл, τ <sub>1/2</sub> , мин	Время полного расхода H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Выход продуктов, %*			
					2	5+6	3	4
1	H <sup>+</sup> **	~2.8***	155	> 6 сут	4 (7)	8 (11)	22 (40)	48 (20)
2	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.0025	39	6.5 ч	36	11	6	12
3	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.025	55	~ 4 сут	<1	12	29	17
4	Nb(OAc) <sub>2</sub>	0.05	60	~ 4 сут	<1	8	34	14

\* От теории. В скобках приведены выходы продуктов при минимальном количестве H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, необходимом для полного превращения фурфурола (2.2 моль/моль субстрата [4, 5]).

\*\* Образующиеся при окислении карбоновые кислоты, г-экв/л.

\*\*\* В период после полупревращения фурфурола.



При этом общий выход продуктов **3** и **4** в присутствии  $V_2O_5$  не превышал 20%. Среди других продуктов "V-каталитической реакции" с наибольшим выходом образовывались малеиновая (**5**) и фумаровая (**6**) кислоты, которые примерно в таком же количестве накапливались и в отсутствие  $V_2O_5$ .

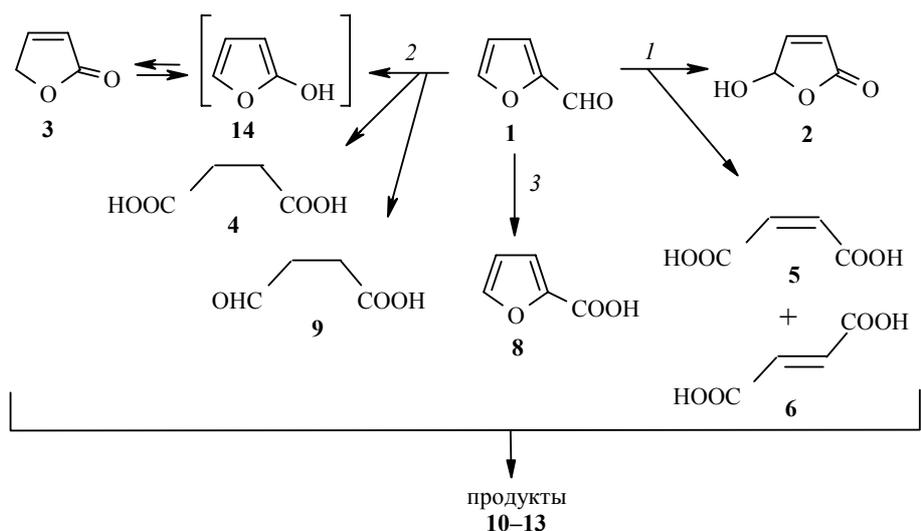
Замена ванадиевого катализатора на соединение ниобия(II) или (V) привела к существенному замедлению процесса и изменению количественного состава продуктов окисления фурфуrolа. В присутствии таких же количеств  $Nb_2O_5$  или  $Nb(OAc)_2$ , как и в случае  $V_2O_5$  в опыте 2 (2.5–5 ммоль/ммоль фурфуrolа) реакция протекала очень медленно ( $\tau_{1/2}$  для альдегида **1** превышала несколько суток). При увеличении содержания ниобиевых катализаторов в десять раз (50 ммоль/ммоль фурфуrolа) продолжительность окисления, которую определяли по моменту полного превращения  $H_2O_2$ , составляла примерно 4 сут (опыты 3 и 4).

Качественный и количественный состав продуктов окисления фурфуrolа в опытах 3 и 4 различался несущественно. Так, в обоих случаях основным продуктом реакции являлся фуранон **3**. Выход кислоты **4** заметно снижался по сравнению с " $H^+$ -автокаталитической реакцией", а основным продукт "V-каталитического" окисления – гидроксифуранон **2** накапливался в очень небольшом количестве. Методами ГЖХ и полярографии в системе фурфуrol– $H_2O_2$ –ниобиевый катализатор обнаружены и другие характерные продукты " $H^+$ -автокаталитической" и "V-каталитической" реакций, –  $C_1$ – $C_4$ -карбоновые кислоты: муравьиная (**7**), 2-фуранкарбоновая (**8**),  $\beta$ -формилпропионовая (**9**), яблочная (**10**), винная (**11**), малоновая (**12**) и щавелевая (**13**).

Кислота **7** в этих условиях накапливается в количестве 120–130% от исходного альдегида **1**. Результаты, полученные при изучении " $H^+$ -автокаталитической" и "V-каталитической" реакций позволяют предположить, что кислота **7** образуется в результате окислительного расщепления связей C–C между фурановым циклом и заместителем (в молекуле промежуточно образующегося гидроксигидропероксида фурфуrolа) и частично – между альдегидной группой и углеводородной цепью (в молекулах алифатических карбонилсодержащих интермедиатов). Суммарный выход кислот **8–13** в обсуждаемых реакциях (опыты 3 и 4) не превышал 20%.

Из представленных результатов видно, что в принятых условиях тип ниобиевого катализатора не оказывает заметного влияния на продолжительность процесса окисления фурфуrolа и выходы его основных продуктов.

С учетом ранее сформированных нами представлений о механизме окисления фурфуrolа в системе водный  $H_2O_2$  – ванадиевый катализатор можно предположить, что реакция альдегида **1** с пероксидом водорода в присутствии соединений ниобия(II) и (V) также развивается по двум конкурирующим направлениям 1 и 2:



Если "V-каталитическая" реакция протекает в основном по направлению 1, то в присутствии ниобиевых катализаторов преимущественно развивается направление 2, характерное для "H<sup>+</sup>-автокаталитического" окисления. В то же время общий выход продуктов более глубокого окисления 8–13 в присутствии соединения ниобия заметно выше, чем в "H<sup>+</sup>-автокаталитическом" процессе и сопоставим с их суммарным выходом в присутствии V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

С целью выявления возможного образования и участия фурана и фуранкарбоновой кислоты 8 на ранних стадиях обсуждаемой реакции изучены некоторые особенности окисления этих фурановых соединений в системе "H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – соединение ниобия". Полученные данные сопоставлены с результатами окисления фурфурола в этих же условиях. Как оказалось, фуран при окислении фурфурола в присутствии соединений ниобия, в отличие от "V-каталитической реакции", не образуется и сам в принятых условиях практически не окисляется. В то же время процесс окисления кислоты 8 в системе "H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – соединение ниобия" по продолжительности и составу продуктов почти не отличался от реакции с участием фурфурола. Эти результаты позволяют говорить о том, что фуран в присутствии соединений ниобия не образуется, тогда как кислота 8, по-видимому, является одним из ее ключевых промежуточных продуктов. Поэтому можно предположить, что направление 3 процесса окисления фурфурола в присутствии соединений ниобия имеет существенно большее значение, чем в "V-каталитической" и "H<sup>+</sup>-автокаталитической" реакциях.

Дополнительная информация об изучаемой реакции получена при сопоставлении особенностей расхода реагентов и образования продуктов окисления фурфурола в присутствии соединений V и Nb, а также без металлсодержащего катализатора. Эти результаты получены в одинаковых условиях, подобранных таким образом, чтобы процесс во всех случаях протекал в термически контролируемом режиме – при молярном соотношении фурфурола, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и соединения переходного металла, равном 1 : 3.5 : 0.01, начальной концентрации субстрата 1.2 моль/л и 60 °С. В качестве катализаторов использовали NaVO<sub>3</sub> и Nb(OAc)<sub>2</sub> как наиболее подходящие по растворимости в воде соединения этих металлов. По ходу

реакций следили за расходом исходных реагентов, а также за накоплением и расходом продуктов окисления фурфурола – органических пероксидов как основных первичных интермедиатов, фуранона **3** и карбоновых кислот.

Результаты исследования свидетельствуют о том, что изученные реакции имеют ряд общих признаков. Так, в самом начале окисления во всех случаях наблюдался кратковременный период быстрого расхода фурфурола, приводящий к накоплению органических пероксидов. Далее во всех случаях он сменялся индукционным периодом, который проявлялся в резком замедлении расходования фурфурола и дальнейшего накопления пероксидов. Продолжительность индукционного периода зависела от типа катализатора и увеличивалась в следующей последовательности:  $V < Nb < H^+$ .

После завершения индукционного периода снова наблюдалось быстрое накопление органических пероксидов, которые затем постепенно расходовались. Во всех опытах после примерно 50% расходования фурфурола наблюдалось накопление фуранона **3** и карбоновых кислот. Вследствие этого все изученные реакции после завершения индукционного периода протекали при  $pH < 2$ .

Из представленных результатов видно, что процесс пероксидного окисления фурфурола в присутствии соединений ниобия имеет сходство с " $H^+$ -автокаталитической" реакцией по общей продолжительности и направленности (в обоих случаях основным продуктом является фуранон **3**). Изученная реакция имеет общие черты и с " $V$ -каталитическим" процессом: а) обе реакции практически полностью протекают по направлениям, включающим стадию отщепления заместителя от гетероцикла; б) в обоих случаях процессы окисления формильного заместителя и фуранового ядра субстрата дополняются стадиями более глубокого окисления, приводящего к карбоновым кислотам **8–13**.

В то же время процесс, протекающий в присутствии соединений ниобия, отличается от " $H^+$ -автокаталитической" и " $V$ -каталитической" реакций по характеру и скорости накопления и расходования продуктов окисления фурфурола, а также по их количественному составу. Наиболее быстро реакция протекала в присутствии  $NaVO_3$ : после непродолжительного индукционного периода процесс развивался весьма интенсивно и заканчивался уже через 2 ч. Реакция, катализируемая ацетатом ниобия(V), протекала наиболее медленно. При этом фурфурол полностью превращался уже после 5 ч реакции, в то время как остаток  $H_2O_2$  и накопившиеся органические пероксиды расходовались достаточно медленно. В этом заключается определенное сходство данного процесса с " $H^+$ -автокаталитической" реакцией.

Величина  $\tau_{1/2}$  фурфурола в изученных процессах возрастала в ряду  $V(V) < Nb(V) \ll H^+$ , что соответствует порядку уменьшения окислительно-восстановительных потенциалов этих катионов в одно- и двух-электронных реакциях в кислых средах [15–17].

Полученные результаты позволяют предположить, что ниобиевые катализаторы ускоряют процесс образования фуранона **3** по направлению 2. Механизм этого направления предполагает образование 2-гидроксифурана **14** в качестве ключевого промежуточного продукта. В присутствии

соединений ванадия интермедиат **14**, по-видимому, быстрее окисляется пероксикомплексами этого металла в гидроксифуранон **2**, чем изомеризуется в более устойчивый фуранон **3**. В присутствии пероксикомплексов ниобия, обладающих заметно меньшей окислительной способностью по сравнению с пероксосоединениями ванадия, изомеризация фурана **14**, видимо, протекает быстрее, чем его окисление.

В связи с преимущественным накоплением фуранона **3** в системе фурфурол–водный пероксид водорода–соединение ниобия дальнейшее исследование велось в направлении выявления оптимальных условий получения данного продукта.

2(5Н)-Фуранон (**3**) является важным полупродуктом в синтезе гетероциклических соединений и компонентом биологически активных композиций комплексного применения [5, 18]. Наиболее удобный способ его получения с выходом до 40% основан на реакции фурфурола с водным пероксидом водорода [5, 19, 20]. Благодаря этим работам фуранон **3** стал доступным соединением, однако проблема повышения его выхода оставалась актуальной. Модифицированные варианты указанного способа привели лишь к незначительному увеличению выхода указанного продукта [21].

Нами предложен новый способ получения лактона **3** с выходом до 55–60%. Способ основан на том, что в присутствии соединений ниобия фурфурол окисляется значительно быстрее, чем продукты его окисления. Это позволило достичь его практически полного превращения в присутствии минимального количества пероксида водорода. Оптимальное молярное соотношение фурфурола,  $H_2O_2$  и ацетата ниобия(II), достаточное для 95–98% превращения альдегида **1**, составляет 1 : 1.1 : 0.005. В новом способе получения фуранона **3** достигается упрощение процесса (снижение расхода реагентов, понижение температуры процесса) и повышение выхода целевого продукта.

Строение синтезированного лактона **3** подтверждено спектральными данными, совпадающими с литературными [5, 20, 21]. В ИК спектре наблюдаются две интенсивные полосы поглощения лактонной группы  $C=O$ , связанной с ненасыщенной группировкой, при 1740 и 1780  $cm^{-1}$ , а также полосы в области 1030–1170  $cm^{-1}$ , свидетельствующие о наличии группировки  $C-O-C$ . В спектре ЯМР  $^1H$  зарегистрированы два дублетных сигнала (6.13 и 7.86 м. д.), соответствующие *cis*-протонам при связи  $C=C$ , и триплет при 4.96 м. д., обусловленный резонансом двух протонов при атоме С-5 фуранона **3**.

Таким образом, использование соединений ниобия в качестве катализаторов перекисного окисления фурфурола позволяет получать продукт **3** с заметно более высоким выходом по сравнению с известными способами.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектр фуранона **3** получен на спектрометре Specord-40M (Германия) в вазелиновом масле в диапазоне 800–3800  $cm^{-1}$  (призмы NaCl и KBr). Скорость сканирования 10 мин. Разрешающая способность 1  $cm^{-1}$ . Фотометрическая точность  $\pm 2\%$ . Спектр ЯМР  $^1H$  полученного продукта зарегистрирован на приборе Bruker WM-200 (250 МГц) в  $CCl_4$ , внутренний стандарт ТМС. ТСХ

реакционных смесей и лактона **3** получали на пластинах Silufol UV-254 в хлороформе или в системе хлороформ–ацетон, 3 : 1, проявление подкисленными растворами  $\text{KMnO}_4$  и 2,4-динитрофенилгидразина, спиртовым раствором бромфенолового синего и в парах иода. Метод ГЖХ применяли для определения содержания фурфурола, фуранона **3** и образующихся карбоновых кислот **2**, **4–6** и **8–13** (в виде этиловых эфиров) в реакционных смесях. Анализ реакционных смесей и их этерификатов проводили на приборе Chrom-4 (Чехословакия) с пламенно-ионизационным детектором и стеклянной колонкой (300 × 0.3 см). Газ-носитель – азот, скорость 30 мл/мин. Полярографический метод использовали для определения выхода кислот **2**, **5–7** в реакционных смесях. Реакционные растворы (0.5–2 мл), полученные в опытах 1–4, растворяли в фоновом растворе (0.1 М  $\text{HClO}_4$ ), доводили им же до объема 50 мл и перемешивали. Пробы анализировали через 1 сут на полярографе LP-70 в термостатируемой ячейке с ртутным капельным электродом ( $m = 1.59$  мг/с;  $t = 3.66$  с при потенциале  $-1.0$  В и  $25 \pm 0.2$  °С), электрод сравнения – нормальный каломельный. Потенциалы полуволн восстановления: соединение **2** – 0.38–0.40, соединения **5** и **6** – 0.67, соединения **7** – 1.3 В.

Концентрации указанных веществ в пробах определяли по калибровочным графикам. Методом титриметрии определяли общее содержание кислот в реакционных смесях, полученных окислением фурфурола в опытах 1–4. К пробе оксидата объемом 0.5 мл добавляли 4.5 мл дистиллированной воды и титровали в зависимости от концентрации протонов 0.01 или 0.1 н. водным раствором  $\text{NaOH}$  в присутствии спиртового раствора фенолфталеина.

Содержание пероксидов в реакционных смесях определяли по известным методикам цериметрического титрования  $\text{H}_2\text{O}_2$  и иодометрического определения суммарного количества пероксидов [5]. Содержание органических пероксидов определяли по разности полученных данных.

Окисление фурфурола проводили по следующим методикам.

Опыт 1. К смеси 30.3 мл воды и 14.7 мл (0.192 моль) пероксида водорода с массовой долей 38.5% добавляли 5.0 мл (0.060 моль) перегнанного фурфурола, перемешивали при 60 °С до полного превращения  $\text{H}_2\text{O}_2$  и органических пероксидов.

Опыты 2–4 проводили по методике опыта 1 с тем отличием, что в реакционную колбу предварительно вносили соответствующий катализатор –  $\text{V}_2\text{O}_5$  ( $1.5 \cdot 10^{-4}$  моль), либо  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ( $1.5 \cdot 10^{-3}$  моль), либо  $\text{Nb}(\text{OAc})_2$  ( $3 \cdot 10^{-3}$  моль).

**Синтез 2(5Н)-фуранона (3).** Перемешивают 33.4 мл (0.3 моль) фурфурола, 0.57 г ( $1.5 \cdot 10^{-3}$  моль)  $\text{Nb}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 133 мл воды и 30.7 мл (0.3 моль) водного раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$  с массовой долей 38.5% в течение 3.5 сут при 60 °С до полного превращения пероксидов. Продукт **3** экстрагируют эфиром, промывают раствором  $\text{NaHCO}_3$ , сушат  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и упаривают. Остаток перегоняют при пониженном давлении, получают 16.1 г (64%) 2(5Н)-фуранона **3**. Т. кип. 90–93 °С (13 мм рт. ст.). Т. кип. 90–92 °С (12–13 мм рт. ст.) [19].  $n_D^{20}$  1.4650 ( $n_D^{20}$  1.4650 [19]). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  соответствует ранее опубликованному [19]. Найдено, %: С 57.14; Н 4.79.  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2$ . Вычислено, %: С 57.33; Н 4.96.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. В. Посконин, *ХГС*, 386 (2008). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **44**, 295 (2008)].
2. В. В. Посконин, Дис. докт. хим. наук, Краснодар, 2001.
3. В. В. Посконин, Л. А. Бадовская, *ХГС*, 1462 (1991). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **27**, 1171 (1991)].

4. В. Г. Кульневич, Л. А. Бадовская, *Успехи химии*, **44**, 1256 (1975).
5. Л. А. Бадовская, Дис. докт. хим. наук, Краснодар, 1982.
6. В. В. Посконин, Л. А. Бадовская, Пат. РФ 1715806; *Б. И.*, № 4, 36 (1992).
7. Е. П. Грунская, Л. А. Бадовская, В. В. Посконин, *ХГС*, 898 (1998). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **34**, 775 (1998)].
8. В. В. Посконин, А. В. Саркисян, Е. П. Грунская, Л. А. Бадовская, в кн. *Химия и химическая технология фурановых соединений*, Межвуз. сб. науч. тр. Кубанского гос. технол. ун-та, Краснодар, 1996, с. 61.
9. С. П. Гаврилова, Дис. канд. хим. наук, Краснодар, 1980.
10. С. П. Гаврилова, Л. А. Бадовская, В. Г. Кульневич, *Кинетика и катализ*, **20**, 1338 (1979).
11. Я. А. Угай, *Общая и неорганическая химия*, Высшая школа, Москва, 1997.
12. Г. А. Толстикова, *Реакции гидроперекисного окисления*, Наука, Москва, 1976.
13. Г. А. Толстикова, *Успехи химии*, **44**, 1208 (1975).
14. И. И. Вольнов, *Пероксокомплексы ванадия, ниобия, тантала*, Наука, Москва, 1987.
15. Ю. Ю. Лурье, *Справочник по аналитической химии*, Химия, Москва, 1979.
16. Я. И. Турьян, *Окислительно-восстановительные реакции и потенциалы в аналитической химии*, Химия, Москва, 1989.
17. Я. А. Дорфман, Г. С. Полимбетова, Д. М. Дорошкевич, *Журн. неорганической химии*, **41**, 658 (1996).
18. Y. S. Rao, *Chem. Rev.*, **76**, 625 (1976).
19. Л. А. Бадовская, В. М. Латашко, В. В. Посконин, Е. П. Грунская, З. И. Тюхтенева, С. Г. Рудакова, С. А. Пестунова, А. В. Саркисян, *ХГС*, 1194 (2002). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **38**, 1040 (2002)].
20. Л. А. Бадовская, Г. Ф. Музыченко, С. В. Абрамянц, В. Г. Кульневич, В. М. Латашко, А. с. СССР 470516; *Б. И.*, № 18, 34 (1975).
21. O. R. Mun, C. R. Kim, *Hwahakgwa Hwahakgonhak (Chem. and Chem. Eng.)*, **5**, 35 (1992).

Кубанский государственный технологический  
университет, Краснодар 350072, Россия  
e-mail: k-obh@kubstu.ru  
e-mail: vposkonin@mail.ru

Поступило 12.02.2008