



УДК 547.722:542.943'7

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ФУРАНА ДЛЯ РАЗРАБОТКИ НОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ПОЛУЧЕНИЯ 5-АЛКОКСИ-2(5Н)-ФУРАНОНОНОВ

PROSPECTS FOR USING THE PROCESS OF FURAN OXIDATION FOR THE DEVELOPMENT OF NEW TECHNOLOGIES 5-ALKOXY-2(5H)-FURANONONES

Поварова Лариса Валерьевна

кандидат химических наук, доцент,
доцент кафедры химии,
Институт фундаментальных наук,
Кубанский государственный технологический университет
larispv08@gmail.com

Троцан Анастасия Евгеньевна

студент,
Институт нефти газа и энергетики,
Кубанский государственный технологический университет
trotsan99@mail.ru

Аннотация. Изучено влияние типов ванадиевого катализатора на окисление фурана пероксидом водорода в водно-спиртовых, это позволило найти новые пути для разработки высокоэффективных способов получения важных органических соединений 5-алкокси-2(5Н)-фуранононов и β-формилакриловой кислоты.

Ключевые слова: фуран, окисление, пероксид водорода, факторы, катализатор, 5-алкокси-2(5Н)-фуранонон.

Povarova Larisa Valeryevna

Candidate of Chemical Sciences,
Associate Professor,
Associate Professor of
the Department of Chemistry,
Kuban State Technological University
larispv08@gmail.com

Trotsan Anastasia Evgenievna

Student,
Kuban state technological university
trotsan99@mail.ru

Annotation. The influence of types of vanadium catalysts on the oxidation of furan by hydrogen peroxide in water-alcohol was studied. This allowed us to find new ways to develop highly efficient methods for the preparation of important organic compounds of 5-alkoxy-2(5H)-furanonones and β-formylacrylic acid.

Keywords: furan, oxidation, hydrogen peroxide, factors, catalyst, 5-alkoxy-2(5H)-furanonones.

Процессы окисления фурана и его гомологов привлекают внимание исследователей, поскольку на их основе возможна разработка новых технологий получения из нефтепродуктов химических соединений, важных для органического синтеза и химии биологически активных веществ [1].

Исследования окисления фурана пероксидом водорода в присутствии соединений ванадия (IV, V) в гомогенных водно-органических средах позволили найти принципиально новый путь получения ценных и труднодоступных 2,5-диалкокси-2,5-дигидрофуранов.

Расширить синтетический потенциал этого процесса возможно в результате исследования влияния различных факторов на состав и выход продуктов реакции. В этой связи изучено влияние типа ванадиевого катализатора на направленность данного процесса [2].

Результаты исследования влияния типа ванадиевого катализатора на окисление фурана представлены в таблице 1.

Как видно из представленных в таблице 1 данных тип ванадиевого катализатора оказывает существенное влияние на выход целевых продуктов, а также длительность процесса и степень превращения фурана.

Как показали исследования, основными продуктами окисления фурана пероксидом водорода в смешанном растворителе вода/этанол при 20 °С и мольном соотношении фуран : H₂O₂ : соединение ванадия (IV, V) равном 1 : 2 : 0,02 являются β-формилакриловая кислота (β-ФАК) 1, 5-этоксид-2(5Н)-фуранон 2, 2,5-диэтоксид-2,5-дигидрофуран 3 и малеиновая кислота 4.

Исследованные ванадиевые катализаторы можно расположить в порядке увеличения суммарного выхода соединений 1–4 в следующий ряд:



Таким образом, в случае VOSO₄ и VOCl₂ достигаются наибольшие выходы основных продуктов окисления 1–4 при этом продолжительность реакции наиболее низкая. Этот факт подтверждает ранее высказанное предположение об увеличении выходов целевых продуктов, за счет снижения продолжительности реакции [3–7].

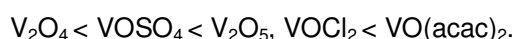


Таблица 1 – Влияние типа ванадиевого катализатора на процесс окисления фурана пероксидом водорода в смешанном растворителе вода/этанол при 20 °С и мольном соотношении фуран : H₂O₂ : соединение ванадия (IV, V) равном 1 : 2 : 0,02

№ опыта	Катализатор	Время полного превращения H ₂ O ₂ , ч	Степень превращения фурана, %	Выход продуктов реакции от теории, %			
				β-формилакриловая кислота (β-ФАК) 1	5-этокси-2(5Н)-фуранон 2	2,5-диэтокси-2,5-дигидрофуран 3	Малеиновая кислота 4
11	VOSO ₄	6	55	56	6	32	следы
12	V ₂ O ₅	15	50	26	11	25	10
13	VOCl ₂	7	60	41	9	41	следы
14	VO(асас) ₂	16	70	41	8	16	15
15	V ₂ O ₄	10	49	33	8	16	следы

Следует отметить, что VOCl₂ способствует заметному увеличению выхода 2,5-диэтокси-2,5-дигидрофурана (до 41 %), выход же β-ФАК максимален при использовании VOSO₄.

Степень превращения фурана возрастает последовательно в ряду:



В результате использования таких катализаторов, как V₂O₅ и VO(асас)₂ наблюдается наиболее высокая степень превращения фурана. Однако, при этом β-ФАК 1 и диацеталь 3 образуются лишь в незначительных количествах. Таким образом, в присутствии этих катализаторов окисление фурана протекает малоэффективно. Это объясняется существенным увеличением продолжительности реакции, вызывающим более длительный контакт образующихся продуктов с окислителем и их дальнейшие гидролитические и окислительные превращения. В случае V₂O₄ конверсия субстрата наиболее низкая (49 %). Это свидетельствует о значительной доле непродуктивного распада H₂O₂ в его присутствии.

Примечательно, что при использовании катализатора V₂O₅ выход 5-этокси-2(5Н)-фуранона в результате окисления фурана несколько увеличивается. Это подтверждает ранее приведенный факт об облегчении замещения гидроксильной группы на этоксильную в полуацетале 2 в присутствии ионов ванадия в высшей степени окисления.

На основании полученных данных можно заключить, что для получения оптимальных выходов β-формилакриловой кислоты 1 (56 %) и 2,5-диэтокси-2,5-дигидрофурана 3 (41 %) необходимо проводить окисление фурана в среде водного этанола при мольном соотношении фуран, H₂O₂, соединение ванадия (IV) равном 1 : 2 : 0,02. В качестве ванадиевых катализаторов целесообразно использовать VOSO₄ (для β-ФАК) и VOCl₂ (для диэтоксидигидрофурана 3).

Наибольший выход 5-этокси-2(5Н)-фуранона достигается в случае осуществления данного процесса при мольном соотношении фурана, H₂O₂, соединение ванадия (V) равном 1 : 2 : 0,05, в присутствии такого катализатора как V₂O₅.

Увеличение выхода 5-этокси-2(5Н)-фуранона при использовании катализатора V₂O₅ подтверждает ранее полученные данные об облегчении замещения гидроксильной группы на этоксильную в полуацетале 3 в присутствии ионов ванадия в высшей степени окисления [7].

Изучение влияния типов ванадиевого катализаторов на окисление фурана пероксидом водорода в водно-спиртовых позволило найти новые пути для разработки высокоэффективных способов получения важных органических соединений 5-алкокси-2(5Н)-фуранононов и β-формилакриловой кислоты [8–11].

Выявлено, что 5-этокси-2(5Н)-фуранон и композиции, включающие это соединения проявляют высокое рострегулирующее и антистрессовое воздействие на ростовые процессы в семенах пшеницы и перспективны для использования в качестве синтетических рострегуляторов.

Литература:

1. Бадовская Л.А., Поварова Л.В. Реакции окисления фуранов // Химия гетероциклических соединений. – 2009. – Т. 507. – № 4. – С. 1283–1296.
2. Поварова Л.В. Окисление фурана пероксидом водорода в водно-органических средах в присутствии соединений ванадия (IV, V) : Автореф. дис. ... кандидата химических наук / Кубанский гос. технологич. ун-т. – Краснодар, 1998.
3. Реакции каталитического окисления фурановых и гидрофурановых соединений. VI. Синтетические возможности межфазного окисления фурана пероксидом водорода в присутствии соединений ванадия / Л.А. Бадовская [и др.] // Химия гетероциклических соединений. – 1999. – Вып. 10. – С. 1322–1329.
4. Poskonin V.V., Povarova L.V., Badovskaya L.A. Reactions of catalytic oxidation of furan and hydrofuran compounds. i. general principles of the oxidation of furan in the system hydrogen peroxide-vanadium(IV) compounds depending on the type of solvent and catalyst // Chemistry of Heterocyclic Compounds. – 1996. – Т. 32. – № 5. – С. 543–547.



5. Poskonin V.V., Badovskaya L.A., Povarova L.V. Catalytic oxidation of furan and hydrofuran compounds. 5. hydroxy- and ethoxydihydrofurans and ethoxyfuran – new products from the reaction of furan with hydrogen peroxide // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. – 1998. – Т. 34. – № 8. – С. 900–906.
6. Poskonin V.V., Badovskaya L.A., Povarova L.V. // Catalytic oxidation of furan and hydrofuran compounds. 3. synthesis of 2,5-diethoxy-2,5-dihydrofuran in the furan-hydrogen peroxide-aqueous ethanol-vanadyl sulfate system // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. – 1998. – Т. 34. – № 7. – С. 771–774.
7. Посконин В.В., Бадовская Л.А., Поварова Л.В. Способ получения 2,5-диалкокси-2,5-дигидрофуранов. Патент на изобретение RUS 2124508 Бюлл. Изобретений. – 1999. – № 1.
8. Поварова Л.В., Бадовская Л.А., Соловьева Е.В. Влияние природы катализатора на окисление 2-метилфурана пероксидом водорода // *Современные наукоемкие технологии*. – 2013. – № 9. – С. 60–62.
9. Бадовская Л.А., Поварова Л.В., Коваленко С.С. // Превращения 2-метилфурана в системе пероксид водорода – ванадиевый катализатор – вода – этанол // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2013. – Т. 16. – № 14. – С. 93–95.
10. Ростстимулирующая активность циклических фуран и дигидрофурансодержащих ацеталей / Л.А. Бадовская [и др.] // *Агрохимия*. – 2015. – № 6. – С. 59–63.
11. Бадовская Л.А., Посконин В.В., Поварова Л.В. Синтез функциональных производных фурана окислением фуранов и формилфуранов пероксидом водорода // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 2017. – № 4. – С. 593–599.

References:

1. Badovskaya L.A., Povarova L.V. Reactions of oxidation of furan // *Chemistry of heterocyclic compounds*. – 2009. – V. 507. – № 4. – P. 1283–1296.
2. Povarova L.V. Oxidation of a furan hydrogen peroxide in water and organic environments in the presence of compounds of vanadium (IV, V) : Avtoref. yew.... Candidate of Chemistry / Kuban state technological university. – Krasnodar, 1998.
3. Reactions of catalytic oxidation of furanovy and gidrofuranovy connections. VI. Synthetic opportunities of interphase oxidation of a furan hydrogen peroxide in the presence of compounds of vanadium / L.A. Badovskaya [etc.] // *Chemistry of heterocyclic compounds*. – 1999. – Is. 10. – P. 1322–1329.
4. Poskonin V.V., Povarova L.V., Badovskaya L.A. Reactions of catalytic oxidation of furan and hydrofuran compounds. i. general principles of the oxidation of furan in the system hydrogen peroxide-vanadium(iv) compounds depending on the type of solvent and catalyst // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. – 1996. – V. 32. – № 5. – P. 543–547.
5. Poskonin V.V., Badovskaya L.A., Povarova L.V. Catalytic oxidation of furan and hydrofuran compounds. 5. hydroxy- and ethoxydihydrofurans and ethoxyfuran – new products from the reaction of furan with hydrogen peroxide // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. – 1998. – V. 34. – № 8. – P. 900–906.
6. Poskonin V.V., Badovskaya L.A., Povarova L.V. // Catalytic oxidation of furan and hydrofuran compounds. 3. synthesis of 2,5-diethoxy-2,5-dihydrofuran in the furan-hydrogen peroxide-aqueous ethanol-vanadyl sulfate system // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. – 1998. – V. 34. – № 7. – P. 771–774.
7. Poskonin V.V., Badovskaya L.A., Povarova L.V. Sposob of receiving 2,5-dialkoxy-2,5-digidrofuranov. The patent for the invention of RUS 2124508 Bulletin Inventions. – 1999. – № 1.
8. Povarova L.V., Badovskaya L.A., Solovyova E.V. Influence of the nature of the catalyst on oxidation of a 2-metilfuran hydrogen peroxide // *Modern high technologies*. – 2013. – № 9. – P. 60–62.
9. Badovskaya L.A., Povarova L.V., Kovalenko S.S. // Transformations of a 2-metilfuran in system hydrogen peroxide – the vanadic catalyst – water – ethanol // *Bulletin of the Kazan technological university*. – 2013. – V. 16. – № 14. – P. 93–95.
10. Roststimuliruyushchy activity cyclic furan and the dihydrofurancontaining acetals / L. A. Badovskaya [etc.] // *Agrochemistry*. – 2015. – № 6. – P. 59–63.
11. Badovskaya L.A., Poskonin V.V., Povarova L.V. Synthesis of functional derivatives of a furan oxidation of furan and formilfuran of hydrogen peroxide // *News of Academy of Sciences. Chemical series*. – 2017. – № 4. – P. 593–599.