



УДК 547.722:542.943'7

## РАЗРАБОТКА НОВЫХ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ 2-МЕТИЛ-2,5-ДИАЛКОКСИ-2,5-ДИГИДРОФУРАНОВ И 2-МЕТИЛ-2(5Н)ФУРАНОНА

### DEVELOPMENT OF NEW METHODS FOR OBTAINING 2-METHYL-2,5-DIALKOXY-2,5-DIHYDROFURANS AND 2-METHYL-2 (5H) FURANONE

**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.** Исследовано окисление 2-метилфурана пероксидом водорода в водно-спиртовых средах в присутствии металлсодержащих катализаторов – соединений ванадия (IV; V). Установлено, что на основании этого процесса возможна разработка новых методов получения 2-метил-2,5-диалкокси-2,5-дигидрофуранов и 2-метил-2(5Н)фуранона.

**Ключевые слова:** фуран, окисление, пероксид водорода, факторы, катализатор, 2-метил-2,5-диалкокси-2,5-дигидрофураны.

**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 oxidation of 2-methylfuran with hydrogen peroxide in water-alcoholic media in the presence of metal-containing catalysts, vanadium compounds (IV; V), was investigated. It is established that on the basis of this process it is possible to develop new methods for obtaining 2-methyl-2,5-dialkoxy-2,5-dihydrofurans and 2-methyl-2(5H)furanone.

**Keywords:** furan, oxidation, hydrogen peroxide, factors, catalyst, 2-methyl-2,5-dialkoxy-2,5-dihydrofuran.

**В** результате исследований перекисного окисления фурана получен ряд веществ, широко используемых в нефтехимическом синтезе и имеющих большую практическую ценность, в том числе для химии синтетических рострегуляторов [1].

Окислением фурана пероксидом водорода в водно-спиртовых средах в присутствии соединений ванадия получены 2,5-диалкокси-2,5-дигидрофураны, 5-алкокси-2(5Н)-фуранононы. Разработаны новые методы получения этих соединений. Впервые установлено, что синтезированные вещества, и их композиции, проявляют высокое рострегулирующее и антистрессовое действие на ростовые процессы в семенах пшеницы и перспективны для химии синтетических рострегуляторов [2–5].

Последующие исследования процесса каталитического окисления гомолога фурана 2-метилфурана пероксидом водорода, осуществлены с целью поиска новых способов получения продуктов важных для органической химии и перспективных в качестве синтетических рострегуляторов для повышения урожайности сельскохозяйственных культур.

Исследовано окисление 2-метилфурана пероксидом водорода в водно-спиртовых средах в присутствии металлсодержащих катализаторов – соединений ванадия (IV; V). Исходное мольное соотношение 2-метилфурана,  $H_2O_2$  и металлсодержащего катализатора составляло 1 : 2 : 0,02.

Начальное значение pH реакционной среды равнялось 4,5–5, что обуславливалось присутствием в растворе  $H_2O_2$  кислотного стабилизатора. В ходе реакции pH снижалось до 1, вследствие образования кислотных продуктов.

Установлено, что соразворитель и металлсодержащий катализатор оказывают существенное влияние на окисление 2-метилфурана в вышеприведенных условиях. В случае окисления 2-метилфурана в принятых условиях, но без добавок катализатора и соразворителя процесс протекает крайне медленно и неэффективно. В качестве продуктов в незначительном количестве образуются лишь органические пероксиды. При проведении реакции в гомогенной водно-органической среде водалифатический спирт в присутствии ванадиевого катализатора процесс окисления протекает более эффективно: существенно возрастает степень превращения 2-метилфурана (в 30 раз и более), значительно возрастает суммарный выход продуктов реакции (в 60 раз), снижается продолжительность окисления.

На окисление 2-метилфурана в присутствии соединений ванадия (IV; V) большое влияние оказывает также pH реакционной смеси. Наибольшие скорость и выход продуктов окисления достигаются при проведении процесса к кислой среде [6].



Установлено, что увеличение температуры реакции от 20 до 25 °С вызывает сокращение продолжительности процесса окисления в присутствии соединений ванадия (IV; V), повышение степени превращения 2-метилфурана и увеличение выхода продуктов реакции. Дальнейшее повышение температуры приводит к непродуктивному расходу окислителя и нежелательным глубоким гидролитическим и окислительным превращениям продуктов реакции.

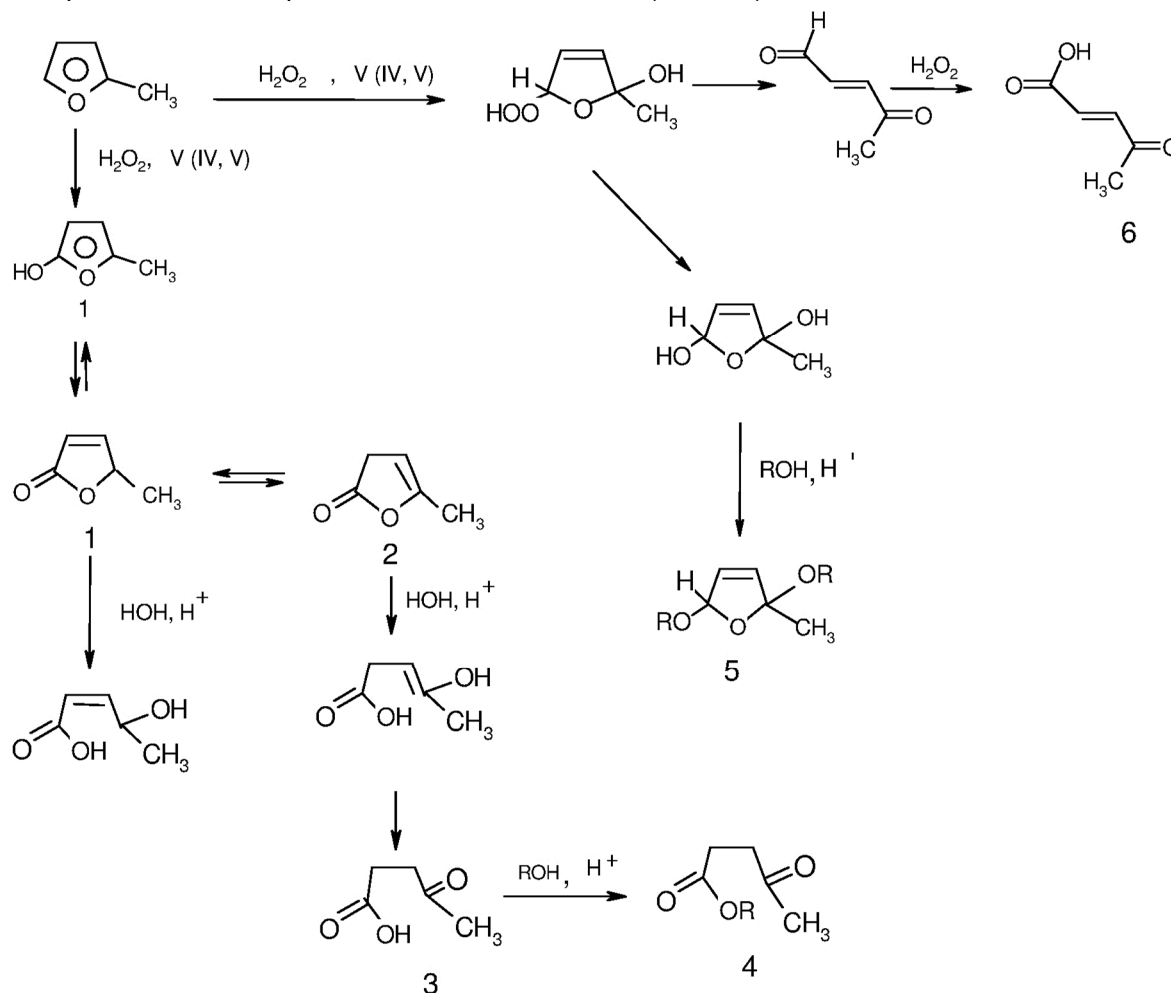
Существенное влияние на суммарный выход продуктов окисления и длительность процесса оказывает тип ванадиевого катализатора. В присутствии  $VOSO_4$  достигается больший выход продуктов окисления, чем в присутствии  $V_2O_5$ , хотя в последнем случае продолжительность реакции сокращается. Это свидетельствует о значительной доле непродуктивного распада  $H_2O_2$  в присутствии  $V_2O_5$ .

Отличительной особенностью окисления 2-метилфурана в водно-спиртовых средах по сравнению с окислением в этих условиях фурана является существенное сокращение продолжительности реакции (в 2–3 раза). Это свидетельствует о более высокой реакционной способности алкилзамещенных фуранов в рассматриваемых реакциях перекисного окисления.

Проведено детальное изучение состава продуктов окисления 2-метилфурана различными методами, в том числе хроматомасс-спектрометрией и газожидкостной хроматографией.

Установлено, что при окислении 2-метилфурана в водно-спиртовых средах на промежуточных стадиях образуются органические пероксиды, которые затем превращаются в кислотные продукты, карбонильные соединения, циклические ацетали и лактоны [7–11].

В состав конечных продуктов окисления входят 2-метил-2(5H)фуранон 1, 2-метил-2(3H)фуранон 2, левулиновая кислота 3, эфир левулиновой кислоты 4, 2-метил-2,5-диалкокси-2,5-дигидрофуран 5, ацетилакриловая 6 и 4-гидрокси-2-пентеновая кислоты (схема 1).



**Схема 1** – Превращения 2-метилфурана под действием пероксидом водорода в водно-спиртовых средах в присутствии металлсодержащих катализаторов – соединений ванадия (IV; V)

Таким образом, окисление 2-метилфурана открывает путь для разработки новых методов синтеза метилзамещенных диалкоксидигидрофуранов, левулиновой и ацетилакриловой кислот.

Выявлено, что композиции, включающие вещества 1–6 проявляют высокую рострегулирующую активность и перспективны для использования в качестве рострегуляторов.



Соединения 1–6, образующиеся при каталитическом перекисном окислении 2-метилфурана являются важными химическими реагентами и биологически активными веществами. Однако, они малодоступны вследствие сложности или отсутствия методов их получения. Результаты исследований, полученные в данной работе, создают предпосылки для ее дальнейшего развития: выявления путей направленного проведения окисления 2-метилфурана пероксидом водорода и разработке на этой основе химических технологий получения важных органических веществ.

### 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.