



УДК 547.722:542.943'7

РАЗРАБОТКА НОВЫХ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ 2,5-ДИАЛКОКСИ-2,5-ДИГИДРОФУРАНОВ ИЗ ПРОДУКТОВ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ

DEVELOPMENT OF NEW METHODS FOR OBTAINING 2,5-DIALKOXY-2,5-DIHYDROFURANS FROM PETROLEUM PRODUCTS

Бадовская Лариса Авксентьевна

доктор химических наук, профессор,
профессор кафедры химии,
Кубанский государственный технологический университет
larispv08@gmail.com

Поварова Лариса Валерьевна

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

Троцан Анастасия Евгеньевна

студент,
Кубанский государственный технологический университет
trotsan99@mail.ru

Аннотация. Реакции окисления фуранов перспективны для всестороннего изучения, поскольку на их основе возможна разработка перспективных технологий получения ценных органических веществ.

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

Badovskaya Larisa Avksentevna

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

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. Reaction of oxidation of furans are promising for comprehensive study, because on their basis it is possible to develop promising technologies for obtaining valuable organic substances.

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

Среди основных направлений развития химической технологии в нефтяной и газовой промышленности видное место занимает разработка новых химических процессов, позволяющих получать из нефтепродуктов химические соединения, важные для органического синтеза и химии биологически активных веществ.

В этом плане внимание исследователей привлекают процессы окисления фурана и его гомологов. Перспективность их всестороннего изучения обусловлена промышленной доступностью исходных реагентов, а также практической ценностью химических продуктов, как уже полученных на его основе, так и прогнозируемых [1].

Примечательно что, применение в качестве окислителя пероксида водорода весьма перспективно вследствие его высокой реакционной способности, доступности, а также экологичности процессов, протекающих с его участием [1–6].

На переокисное окисление фуранов существенное влияние оказывают условия окисления. При этом, направленность превращений, состав и выходы продуктов реакции зависят от природы органического растворителя, типов катализа, кислотности среды, мольного соотношения реагентов и других реакционных факторов [6].

В результате окисления фуранов пероксидом водорода в кислых средах и при температурах, значительно превышающих температуру кипения субстрата были получены малеиновая и β -формилакриловая кислоты [1].

В то же время, указанные процессы энергоемки и сопровождаются значительными потерями фурана. Кроме того, условия их проведения оказались неприемлемыми для получения таких нестабильных соединений как 2,5-дигидрокси-2,5-дигидрофуран, малеиновый диальдегид или их производные. Эти полифункциональные вещества являются труднодоступными, но весьма перспективными синтонами. Известные же способы их получения в виде алкоксипроизводных ограничивались дорогостоящими и трудоемкими в исполнении методами электрохимического алкоксилирования и сенсублизованного фотохимического оксигенирования фуранов, что, в свою очередь, сдерживало использование этих соединений.



В исследованиях [2–7] получило развитие направление предполагающее использование соединений металлов с переменной валентностью в реакциях фуранов с H_2O_2 в качестве катализаторов, проведены всесторонние исследования этих процессов. Показано, что применение соединений ванадия (IV, V) в качестве катализаторов позволяет существенно интенсифицировать процесс окисления фурана пероксидом водорода и осуществлять его при более низких температурах (60–70 °С).

Исследование процесса окисления фурана пероксидом водорода в присутствии ванадийсодержащих катализаторов позволило эффективно осуществить его в более мягких условиях и синтезировать ценные и труднодоступные вещества из ряда 2,5-диалкокси-2,5-дигидрофуранов, которые ранее в подобных системах получить не представлялось возможным.

Во всех исследованиях окисление фурана проводили при 20 °С в присутствии соединений ванадия (IV; V), с использованием в качестве окислителя водного раствора пероксида водорода, концентрация которого в исходной реакционной смеси составляла 2 моль/л, но в различных средах: водной и водно-спиртовой.

Гомогенность реакционной среды обеспечивалась преобладанием в ней органического соразтворителя. Исходное мольное соотношение фурана, H_2O_2 и ванадиевый катализатор 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 оно снижалось до 1 вследствие образования кислотных продуктов. Температурный режим процесса определялся низкой температурой кипения фурана.

Во всех случаях окисление вели до полного превращения H_2O_2 и других перекисных соединений. Степень превращения фурана определяли на момент полного расхода пероксидов. Для выявления влияния ванадиевого соединения осуществлено окисление фурана в условиях, аналогичных вышеприведенным, но без добавки катализатора.

Как и можно было ожидать, окисление фурана водным пероксидом водорода в гетерогенной среде в отсутствие ванадиевого катализатора и соразтворителя протекает крайне медленно и неэффективно. В качестве единственного продукта в незначительном количестве образуется органический пероксид [1, 8].

В гомогенной среде, в присутствии органического соразтворителя продолжительность окисления существенно снижается, однако выход конечных продуктов в этих условиях невысокий.

Введение в вышеуказанную систему металлсодержащего катализатора сульфата ванадила (VO_2SO_4) приводит к уменьшению периода полного превращения H_2O_2 и образованию продуктов реакции с более высокими выходами.

Представленные данные свидетельствуют о существенной роли спиртовых соразтворителей и ванадиевых катализаторов в формировании направленности, повышении эффективности и селективности процесса окисления фурана водным пероксидом водорода. Осуществление реакции фурана с водным пероксидом водорода в гомогенной водно-спиртовой среде в присутствии соединений ванадия (IV, V) способствует значительному увеличению степени превращения фурана, выхода основных продуктов, сокращению продолжительности реакции и позволяет эффективно осуществлять окисление 2-метилфурана при 20 °С.

После полного превращения пероксида водорода, диалкоксидигидрофураны экстрагируют, отгоняют растворитель, остаток перегоняют в вакууме. Получают диалкоксидигидрофураны с выходом 40 % от теории. Строение 2,5-диэтокси-2,5-дигидрофурана подтверждено данными ИК-, ПМР-, ЯМР 13С-спектроскопии, хроматомасс-спектрометрии, а также газожидкостной хроматографией и элементным анализом.

Изучение окисления фурана пероксидом водорода в водно-спиртовых средах позволило найти новые пути для разработки высокоэффективных технологий получения важных органических соединений из ряда диалкоксидигидрофуранов [9–11].

Новый способ получения 2,5-диалкокси-2,5-дигидрофуранов предполагает использование широкодоступного мало- или нетоксичного химического сырья, отличается значительно большей экономичностью и простотой исполнения, по сравнению с существующими, дорогостоящими и трудоемкими методами электрохимического алкоксилирования и сенсбилизированного фотохимического окисления фуранов.

Установлено, что 2,5-диэтокси-2,5-дигидрофуран и композиции, включающие эти 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. – 507. – № 4. – С. 283–296.
2. 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.



3. 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.
4. 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.
5. Поварова Л.В. Окисление фурана пероксидом водорода в водно-органических средах в присутствии соединений ванадия (IV, V). – Автореф. дис. ... канд. хим. наук / Кубанский гос. технологич. ун-т. – Краснодар, 1998.
6. 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.
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. – 507. – № 4. – P. 283–1296.
2. 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.
3. 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.
4. 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.
5. Povarova L.V. Oxidation of a furan hydrogen peroxide in water and organic environments in the presence of compounds of vanadium (IV, V). – Abstract. yew.... Cand. Chem. Sci. / Kuban state. technolog. un-t. – Krasnodar, 1998.
6. Reactions of catalytic oxidation of furanovy and gidrofurany 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. – Issue 10. – P. 1322–1329.
7. Poskonin V.V., Badovskaya L.A., Povarova L.V. Method of receiving 2,5-dialkoxy-2,5-digidrofurany. – 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 hydrogen peroxide // *News of Academy of Sciences. Chemical series*. – 2017. – № 4. – P. 593–599.