Посконин В. В., Шабунина В. А.

О НОВЫХ СИНТЕТИЧЕСКИХ ВОЗМОЖНОСТЯХ ОКИСЛЕНИЯ ФУРФУРОЛА ВОДНЫМ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА В СИСТЕМАХ, СОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЕ ВАНАДИЯ (IV, V) - ГИДРОКСИД АММОНИЯ

Адрес статьи: www.gramota.net/materials/1/2008/5/44.html

Статья опубликована в авторской редакции и отражает точку зрения автора(ов) по рассматриваемому вопросу.

Источник

Альманах современной науки и образования

Тамбов: Грамота, 2008. № 5 (12). С. 100-101. ISSN 1993-5552.

Адрес журнала: www.gramota.net/editions/1.html

Содержание данного номера журнала: www.gramota.net/materials/1/2008/5/

© Издательство "Грамота"

Информация о возможности публикации статей в журнале размещена на Интернет сайте издательства: www.gramota.net

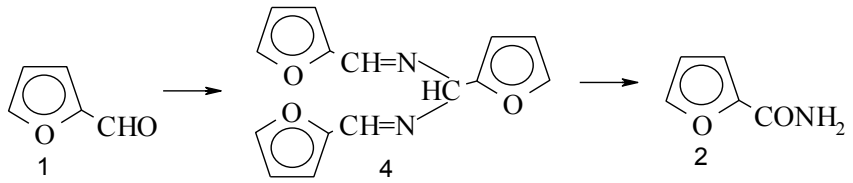
Вопросы, связанные с публикациями научных материалов, редакция просит направлять на адрес: almanac@gramota.net

О НОВЫХ СИНТЕТИЧЕСКИХ ВОЗМОЖНОСТЯХ ОКИСЛЕНИЯ ФУРФУРОЛА ВОДНЫМ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА В СИСТЕМАХ, СОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЕ ВАНАДИЯ (IV, V) – ГИДРОКСИД АММОНИЯ

Посконин В. В., Шабунина В. А.
Кубанский государственный технологический университет, г. Краснодар

Окисление фурфурола **1** водным пероксидом водорода представляет собой сложный многостадийный и многонаправленный процесс [Кульневич 1975: 1256; Бадовская 1982: 436]. В течение последних лет в КубГТУ ведутся работы по выявлению полных синтетических возможностей этого процесса на основе новых реакционных систем, включающих металлсодержащий катализатор, органический сорастворитель, pH-регулирующую добавку и другие компоненты [Гаврилова 1979: 1338; Посконин 2001: 348; Грунская 1998: 898; Посконин 1996: 61]. Среди наиболее перспективных для исследования оказались системы с участием соединений ванадия (IV, V), позволившие получить целый ряд ценных ранее труднодоступных или новых продуктов [Посконин 2001: 348]. Большой интерес представляет реакция альдегида **1** в системе "H_2O_2 – водный аммиак – ванадиевый катализатор", которая впервые позволила осуществить прямой синтез амида 2-фуранкарбоновой кислоты **2** из фурфурола с высоким выходом [Посконин 1986]. Было установлено также, что окисление альдегида **1** водным H_2O_2 в присутствии ванадиевого катализатора и Na_2CO_3 проходит через стадию промежуточного образования эпоксидов, которые выделены в виде продуктов их раскрытия – соответствующих полигидрокси-, оксотетрагидрофуранкарбоновых кислот **3** [Посконин 1994: 1001]. Возможность эпоксидирования в этих условиях объясняется нами образованием описанных в литературе пероксосоединений ванадия VO_5^-, обладающих высокой эпоксидирующей способностью [Вольнов 1987: 184].

В связи с этим нам представилось интересным изучить особенности окисления альдегида **1** в системе, одновременно содержащей водный аммиак и карбонат натрия. Ранее было установлено, что в присутствии NH_4OH на начальной стадии процесса образуется ключевой интермедиат – гидрофурамид **4**, который в последующем окисляется до амида **2**:



Продукты эпоксидирования в водно-аммиачной системе не были обнаружены, что, по-видимому, связано с невозможностью образования в этих условиях аниона VO_5^-.

Таким образом, введение карбоната натрия в систему "фурфурол – NH_4OH – H_2O_2 – ванадиевый катализатор" позволяло рассчитывать на снижение выхода амида **2** и изменение направленности процесса в сторону преимущественного образования новых соединений – в частности, эпоксидов и продуктов их раскрытия водным аммиаком.

Реакцию вели в условиях, приближенных к условиям окисления альдегида **1** в водно-аммиачной среде, т.е. при 50-60 ^{0}C, заметном избытке водного аммиака, в присутствии сульфата ванадила $VOSO_4$ в количестве 0,01-0,05 моль/моль фурфурола. Карбонат натрия в различных вариантах реакции добавляли в количестве до 2 моль/моль фурфурола.

Установлено, что по сравнению с реакцией альдегида **1** в водном аммиаке в рассматриваемом случае для полного превращения фурфурола требуется заметно большее количество пероксида водорода, что приводит к увеличению продолжительности процесса.

Другой характерной особенностью изучаемой реакции является отсутствие заметного образования гидрофурамида **4** на начальном этапе, который в отсутствие Na_2CO_3 практически количественно образуется в виде желтоватого осадка в первые 2-5 мин процесса.

Состав послереакционной смеси исследовали методом ТСХ. Установлено, что амид **2**, являющийся основным продуктом окисления фурфурола в водно-аммиачной среде, в присутствии карбоната натрия образуется в незначительном количестве (в качестве проявителей использовали 0,5 %-ный подкисленный раствор $KMnO_4$ и пары иода; элюенты – ацетон и смесь ацетона и хлороформа в объемном соотношении 2: 1). Амид **2** выделили из реакционной смеси, предварительно лишенной аммиака, экстракцией серным эфиром. Желтоватые кристаллы, полученные после удаления эфира, представляли собой практически чистый амид **2** с выходом около 2-3 %.

Таким образом, при добавлении в реакцию карбоната натрия направление окисления фурфурола, связанное с образованием амида **2**, практически не реализуется. Основными продуктами изучаемой реакции являются новые, ранее не наблюдаемые при окислении альдегида **1**, вещества. Методом ТСХ установлено, что в их составе присутствуют как насыщенные, так и ненасыщенные соединения, среди которых два являются преобладающими.

Предварительные исследования позволяют предположить, что основные продукты окисления фурфурола

в изученных условиях представляют собой карбоновые кислоты. В настоящее время отрабатывается методика препаративного выделения этих веществ с целью установления их строения.

Представленные результаты свидетельствуют о том, что совместное использование водного аммиака и карбоната натрия при окислении фурфурола водным пероксидом водорода в присутствии соединения ванадия позволяет реализовать новое направление процесса. Очевидна перспективность детального изучения рассмотренной реакции в синтетическом плане.

Список литературы

Авт. св. 1817456 (СССР). **Способ получения амида фуран-2-карбоновой кислоты** / В. В. Посконин, Л. А. Бадовская. – Заявл. 24.11.86. – Опубл. не подлежит.

Бадовская Л. А. Закономерности реакций фурановых альдегидов с перекисью водорода и синтезы на основе этих реакций и их продуктов гетероциклических и полифункциональных алифатических соединений: Дис. ... д-ра хим. наук (ДСП). – Краснодар, 1982. – 436 с.

Вольнов И. И. Пероксокомплексы ванадия, ниобия, тантала. – М.: Наука, 1987. – 184 с.

Гаврилова С. П., Бадовская Л. А., Кульневич В. Г. Кинетика и механизм образования 5-окси-2,5-дигидро-2-фуранона в реакции фурфурола с перекисью водорода в присутствии двуокиси селена // Кин. и кат. – 1979. – Т. 20. – Вып. 5. – С. 1338 - 1341.

Грунская Е. П., Бадовская Л. А., Посконин В. В. Реакции каталитического окисления фурановых и гидрофурановых соединений. IV. Реакция фурфурола с пероксидом водорода в присутствии молибдата натрия // Химия гетероцикл. соед. – 1998. – № 7. – С. 898 - 902.

Кульневич В. Г., Бадовская Л. А. Реакции фурановых оксосоединений с перекисью водорода и надкислотами // Успехи химии. – 1975. – Т. 44. – Вып. 7. – С. 1256 - 1279.

Посконин В. В. Реакции фурановых соединений в системе пероксид водорода – соединение ванадия – растворитель и синтезы функционально замещенных гидрофуранонов: Дис. … д-ра хим. наук (ДСП). – Краснодар, 2001. – 348 с.

Посконин В. В., Бадовская Л. А. Исследование в ряду замещенных бутан- и бутенолидов. IX. Синтез новых 4-карбоксибутан-4-олидов и их производных // Журн. органич. химии. – 1994. – Т. 30. – Вып. 7. – С. 1001 - 1005.

Посконин В. В., Саркисян А. В., Грунская Е. П., Бадовская Л. А. Сопоставление реакций окисления фурфурола пероксидом водорода в присутствии оксидов и солей Mo(VI) и Cr(VI) // Химия и хим. технология фурановых соединений. – Краснодар: КубГТУ, 1996. – С. 61 - 67.

О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ РЕАКЦИИ ФУРФУРОЛА С ВОДНЫМ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА В УСЛОВИЯХ ЭЛЕКТРОЛИЗА НА РАЗДЕЛЕННЫХ ГРАФИТОВЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

Посконин В. В., Яковлев М. М.
Кубанский государственный технологический университет, г. Краснодар

В ходе широких исследований, проводимых в КубГТУ, было установлено, что процесс окисления фурфурола **1** водным пероксидом водорода весьма отзывчив к изменению реакционных условий, среди которых наиболее важными являются тип катализа, присутствие сорастворителей и добавок, определяющий уровень pH реакционной среды. В условиях автокатализа образующимися карбоновыми кислотами окисление альдегида **1** пероксидом водорода в водной среде привело к преимущественному образованию 2(5H)-фуранона **2** и янтарной кислоты **3** [Кульневич 1975: 1256; Бадовская 1982: 436]. Введение в систему "фурфурол – H_2O_2" катализаторов на основе элементов переменной валентности (Se, Mo, W, Cr, V, Nb) позволило в каждом случае изменить направленность процесса в сторону преимущественного образования соответствующих 5-гидрокси и 5-алкокси-2(5H)-фуранонов **4** и **5**, ранее не известных полигидрокси-, оксотетрагидрофуранкарбоновых кислот **6**, амида фуран-2-карбоновой кислоты **7**, а также заметно увеличить выходы фуранона **2** и кислоты **3** [Гаврилова 1979: 1338; Грунская 1998: 898; Посконин 1996: 61; Посконин 1994: 1001; Посконин 2001: 348].

Нам представилось интересным изучить влияние ранее не использовавшегося фактора – постоянного электрического тока на реакцию фурфурола с водным пероксидом водорода. Несмотря на широкую распространенность электрохимических методов окисления органических соединений, их описанные в литературе варианты включали только процесс анодного окисления без участия дополнительных химических окислителей [Томилов 1968: 575; Томилов 2002: 153]. Описано два подхода к осуществлению анодного окисления: в бездиафрагменной электролитической ячейке (т.е. без разделения анодной и катодной областей) и в ячейке с разделенными электродами.

В литературе имеется только одно сообщение об электрохимическом окислении фуранового соединения (2-метилфурфурола), приводящем к образованию β-ацетилакриловой кислоты в качестве основного продукта [Мильман 1978: 1555; Зверев 1979]. Электрохимическое окисление фурфурола, тем более в присутствии H_2O_2, ранее не изучалось.

Нами впервые предпринято исследование реакции фурфурола с водным пероксидом водорода в условиях электролиза. Ранее мы установили, что в бездиафрагменной электролитической ячейке процесс идет неселективно, с образованием достаточно большого количества соединений. Среди них преобладают