

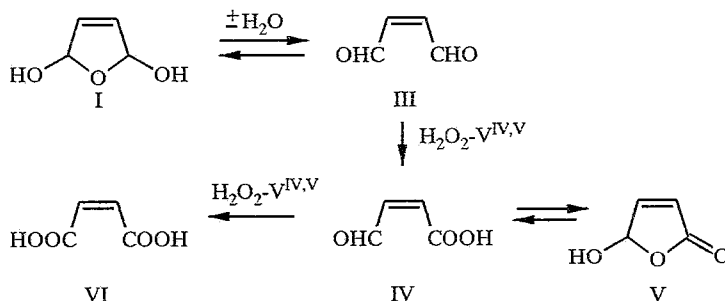
В. В. Посконин, Л. А. Бадовская, Л. В. Поварова,
Р. И. Пономаренко

РЕАКЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ
ФУРАНОВЫХ И ГИДРОФУРАНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

6*. ОКИСЛЕНИЕ ФУРАНА ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА
В ПРИСУТСТВИИ СОЕДИНЕНИЙ ВАНАДИЯ В УСЛОВИЯХ
МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА

Впервые изучено окисление фурана в системе пероксид водорода — соединение ванадия — хлоруглеводород—вода — межфазный катализатор. Наряду с основным продуктом этого процесса — *цис-β*-формилакриловой кислотой выявлено образование других, ранее не обнаруженных при перекисном окислении фурана веществ: 2(5Н)-фуранона, 2,5-дигидрокси-2,5-дигидрофурана и малеинового диальдегида. Показано, что в небольшом количестве образуются малеиновая и фумаровая кислоты, а также продукт полимеризации указанных дигидрокси-дигидрофурана и диальдегида. Выявлено влияние типов органического растворителя, ванадиевого и межфазного катализаторов, соотношения компонентов реакции на выход продуктов окисления.

В ранее предложенных схемах механизма окисления фурана пероксидом водорода [2—5] предполагалось образование на промежуточных стадиях процесса 2,5-дигидрокси-2,5-дигидрофурана (I). Однако впервые соединение I было обнаружено нами методом хромато-масс-спектрометрии в составе продуктов при проведении реакции в присутствии ванадиевых катализаторов в среде водного этанола [1]. Выделить его из реакционной смеси не удалось из-за неустойчивости и малого выхода. В то же время в указанных условиях был получен диацеталь соединения I — 2,5-диэтокси-2,5-дигидрофуран (II) с выходом 12% [6]. В водных растворах дигидрокси-дигидрофуран I находится в равновесии с малеиновым диальдегидом III, который способен окисляться до *цис-β*-формилакриловой кислоты, существующей в виде таутомерных форм (IV и V), и далее — до малеиновой кислоты (VI):



* Сообщение 5 см. [1].

Таким образом, продукты I, III—V не стабильны в системах, содержащих воду и пероксид водорода. В связи с перспективностью соединений I, III—V в качестве синтонов представлялось интересным выявить условия окисления, не способствующие их дальнейшим превращениям. В настоящей работе приведены результаты исследования процесса окисления фурана пероксидом водорода в присутствии соединений ванадия в двухфазной системе хлороформ/четырёххлористый углерод—вода с использованием межфазного катализатора.

Реакцию проводили при 20 °С и исходном мольном соотношении фуран : 30% водный пероксид водорода : хлоруглеводородный растворитель : ванадиевый катализатор : межфазный катализатор, равном 1 : 2 : 5 : 0,02 : 0,02. В серии опытов варьировали тип и количество растворителя и катализаторов. За ходом реакции и выходами продуктов следили с помощью методов ГЖХ, ТСХ и полярографии. Процесс прекращали при полном расходовании H_2O_2 и превращении органических пероксидов, образующихся в реакционной среде. Выходы соединений I, III—V определяли по количеству образующихся из них 2,4-динитрофенилгидразонов и хроматографическими методами. Суммарный выход таутомеров IV и V дополнительно определяли полярографически.

Предварительные опыты показали, что в отсутствие межфазного катализатора превращение фурана в системе H_2O_2 —соединение ванадия (IV, V)—хлоруглеводород—вода протекает крайне неэффективно (степень превращения субстрата не превышает 5%). Введение в оксидат межфазных катализаторов — тридецилметиламмонийхлорида (ТДМАХ), триэтилбензиламмонийхлорида (ТЭБАХ) или дибензо-18-крауна-6 — привело к заметному увеличению степени превращения субстрата и накоплению в органическом слое соединений, реагирующих с 2,4-динитрофенилгидразином (ДНФГ). Следует отметить, что во всех вариантах окисления качественный состав продуктов один и тот же, а их выходы изменяются в зависимости от реакционных условий (см. таблицу). Одним из основных продуктов межфазного окисления фурана является *цис*- β -формилакриловая кислота в виде смеси таутомерных форм IV и V, общий выход которых в большинстве опытов 35...50% от прореагировавшего субстрата. В продуктах реакции обнаружены малеиновая VI и фумаровая VII кислоты с общим выходом до 5%, а также заметное количество 2(5H)-фуранона (VIII) (до 16%). Возможность образования последнего в ранее предложенных схемах окисления фурана водным H_2O_2 [2—5] не предусматривалась. Как видно из таблицы, *цис*- β -формилакриловая кислота (формы IV и V) почти в равных долях распределена между водной и органической фазами конечных оксидатов. Кислоты VI и VII находятся только в водном слое, тогда как лактон VIII — в органическом.

Кроме того, в реакционной смеси обнаружены два продукта, которые преимущественно накапливаются в органической фазе, проявляются на пластинках Silufol раствором ДНФГ (красно-оранжевые пятна) и не реагируют с водным раствором $NaHCO_3$. Значения R_f этих соединений и продукта их взаимодействия с ДНФГ в системах хлороформ и хлороформ—петролейный эфир, 1 : 1, совпадают с соответствующими показателями продуктов окисления фурана в водно-спиртовой среде и бис(2,4-динитрофенил)дигидразона малеинового диальдегида IX [1]. В ИК спектре раствора обнаруженных веществ в хлороформе наблюдаются полосы при 1670 и 1705 и 1710 cm^{-1} . Первую из них можно отнести к поглощению связи $C=C$, тогда как две другие — к поглощению групп $C=O$ в α,β -ненасыщенных альдегидах. О наличии альдегидных групп свидетельствует также полоса при 1360 cm^{-1} . Кроме того, в спектре присутствуют полосы в области 3450 (группа OH) и 1075 cm^{-1} (группа $C-O-C$).

Результаты межфазного окисления фурана в системе
30% водн. H₂O₂—соединение ванадия (СВ)—органический растворитель (ОР)—межфазный катализатор (МФК)
(мольное соотношение фуран : H₂O₂ : ОР : МФК 1 : 2 : 5 : 0,02, 20 °С)

Номер опыта	Катализатор (моль/моль фурана)	Растворитель	МФК	Степень превращения фурана, %	Время полного превращения H ₂ O ₂ , ч	Выходы основных продуктов в водной (1), органической (2) фазах и суммарный в двух фазах (3), %*								Общий выход основных продуктов*
						I + III			IV + V			VI + VII	VIII	
						1	2	3	1	2	3	3	3	
1	VOSO ₄ (0,02)	CHCl ₃	ТДМАХ	60	5	2	15	17	25	21	46	2	13	78
2	VOSO ₄ (0,02)	CCl ₄	ТДМАХ	58	5	3	15	18	25	20	45	4	13	80
3	VOSO ₄ (0,02)	CH ₂ Cl ₂	ТДМАХ	56	5	—* ²	5	5	17	18	35	2	7	49
4	VOSO ₄ (0,02)	1,2-ДХЕ	ТДМАХ	50	5	2	13	15	23	20	43	2	14	74
5	VOSO ₄ (0,02)	CHCl ₃	ТДМАХ* ³	70	4	1	19	20	28	22	50	3	16	89
6	VOSO ₄ (0,01)	CHCl ₃	ТДМАХ	35	7	2	14	16	26	22	48	1	8	73
7	VOSO ₄ (0,04)	CHCl ₃	ТДМАХ	60	4	—	—* ²	—* ²	10	22	32	5	8	46
8	VOSO ₄ (0,04)	CHCl ₃	ТДМАХ* ³	85	3	—	—* ²	—* ²	20	30	50	5	16	71
9	VOSO ₄ (0,02)	CHCl ₃	ТЭБАХ	36	9	—	—	—	20	5	25	5	6	36
10	VOSO ₄ (0,02)	CHCl ₃	КЭ* ⁴	30	8	—	—	—	15	5	20	2	7	29
11	VOCl ₂ (0,02)	CHCl ₃	ТДМАХ	70	10	1	14	15	34	18	52	2	15	84
12	VO(асас) ₂ (0,02)	CHCl ₃	ТДМАХ	60	8	—	10	10	31	20	51	5	10	76
13	V ₂ O ₅ (0,01)	CHCl ₃	ТДМАХ	70	5,5	—	5	5	30	20	50	4	10	69
14	V ₂ O ₄ (0,01)	CHCl ₃	ТДМАХ	75	6,5	—	—* ²	—* ²	20	7	27	5	8	40

* От прореагировавшего фурана.

*² Выход ниже 0,1%.

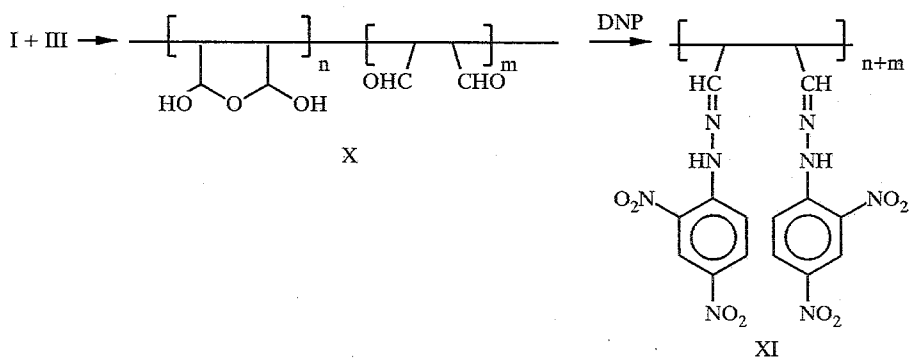
*³ 0,04 моль/моль фурана.

*⁴ Дибензо-18-краун-6.

Выделить рассматриваемые продукты не удалось из-за их неустойчивости, однако они были получены в виде продукта их взаимодействия с ДНФГ, физико-химические и спектральные характеристики которого соответствовали дигидразону малеинового диальдегида. Это, наряду с приведенными выше данными ТСХ и ИК спектроскопии, позволило отнести обнаруженные соединения к 2,5-дигидрокси-2,5-дигидрофурану I и малеиновому диальдегиду III. Суммарный выход продуктов I и III, который определялся по количеству образовавшегося из них гидразона, достигал 15...20%.

При перегонке водного экстракта из концентрата органического слоя оксидата, содержащего смесь соединений I и III, в остатке было получено небольшое количество коричневатого порошка, плохо растворимого в органических растворителях и воде. В системе ацетон—хлороформ, 2 : 1, этот продукт имел R_f 0. В его ИК спектре наблюдаются полосы при 3100 и 1630 см^{-1} , обусловленные поглощением соответственно групп OH и C=O в альдегидах с внутрикомплексной связью. На наличие связи C—O—C указывает набор полос в области 1055...1125 см^{-1} . Полоса при 1670 см^{-1} , отвечающая поглощению группы C=C, отсутствует. Эти данные позволили предположить, что полученное вещество представляет собой продукт сополимеризации X соединений I и III по связям C=C.

Взаимодействием полимера X с 2,4-динитрофенилгидразином получен продукт желтого цвета XI (R_f 0 в системе ацетон—хлороформ, 2 : 1), ИК спектр которого, содержащий полосы при 3310 (N—H), 1610 (C=N_{сomp}), 1585 (C=C_{аром}) и 1280...1375 см^{-1} (Ph—NH), несколько отличается от спектра дигидразона IX (в первую очередь отсутствием полосы поглощения связи C=C). Продукт XI, по всей видимости, является высокомолекулярным гидразоном, содержащим в качестве элементарного звена бис(2,4-динитрофенил)гидразон янтарного диальдегида.



Представленные в таблице результаты свидетельствуют о возможности регулирования выходов продуктов I, III—V и VIII путем изменения условий реакции. В ряду изученных органических растворителей (опыты 1—4) наибольший выход продуктов IV+V и I+III достигался при использовании CHCl_3 и CCl_4 (опыты 1 и 2), однако в первом случае их содержание в органической фазе было более высоким. В связи с этим хлороформ, как оптимальный растворитель, использовался во всех последующих опытах.

Увеличение количества ТДМАХ с 0,02 до 0,04 моль/моль фурана привело к сокращению времени реакции, повышению степени превращения субстрата и увеличению выхода продуктов IV+V и I+III как суммарного, так и в органическом слое (опыт 5). Примечательно, что при этом соотношение выходов таутомеров IV+V и соединений I+III по сравнению с опытом 1 практически не изменилось.

Уменьшение количества VOSO_4 в два раза (опыт 6) приводит к резкому снижению степени превращения фурана, однако мало влияет на выходы основных продуктов и их соотношение. В то же время при увеличении

содержания указанного катализатора в два раза (опыт 7) выход этих продуктов ощутимо падает (в случае соединений I+III до нуля). Однако при одновременном увеличении количества ванадиевого и межфазного катализаторов (при сохранении их соотношения 1 : 1) (опыт 8) заметно возрастает общий выход таутомеров IV+V и лактона VIII.

Замена ТДМАХ на менее липофильный катализатор — триэтилбензил-аммонийхлорид (ТЭБАХ) приводит к значительному снижению эффективности окисления (опыт 9). В этих условиях, наряду с падением степени превращения фурана и снижением суммарного выхода продуктов, соединения I и III не образуются совсем.

С учетом данных о комплексообразовании ацетилацетоната ванадила с дибензо-18-крауном-6 [7] нами изучена возможность переноса пероксокомплексов ванадия в органическую фазу с помощью этого краун-эфира. Однако эффективность последнего как межфазного катализатора оказалась заметно ниже по сравнению с ТДМАХ — примерно на уровне ТЭБАХ (опыт 10).

В ряду изученных соединений ванадия (IV, V) (опыты 10—14) максимальные выходы продуктов IV+V, I+III достигнуты в присутствии VO_2SO_4 и VOCl_2 , однако во втором случае продолжительность реакции увеличивается в два раза. В присутствии $\text{VO}(\text{acac})_2$, V_2O_5 и V_2O_4 указанные вещества получены с более низкими выходами. Наибольшая эффективность действия VO_2SO_4 и VOCl_2 может быть отчасти объяснена тем, что уже в самом начале процесса окисления они в результате гидролиза создают более кислую, по сравнению с другими катализаторами, среду, благоприятствующую ускоренному образованию высокоактивных форм окислителя — пероксо соединений ванадия [8].

По совокупности таких показателей, как общий выход продуктов I+III и IV+V, степень превращения фурана и время полного превращения H_2O_2 , условия опыта 5 (хлороформ, VO_2SO_4 : ТДМАХ = 1 : 2) следует признать оптимальными в ряду изученных вариантов межфазного окисления фурана.

При сравнении результатов окисления фурана в условиях межфазного катализа и в водно-этанольной среде видно, что основной продукт — β -формилакриловая кислота (IV+V) в обоих случаях образуется с примерно одинаковым выходом. Главной особенностью межфазной реакции является накопление нового продукта — диальдегида III. Несмотря на отсутствие этанола, образующего дигидроксидигидрофураном I более устойчивый диацеталь II, общий выход соединений I и III в двухфазных системах не уменьшается, а выход лактона VIII даже возрастает. Очевидно, что образованию соединений I—III и VIII в условиях межфазного катализа способствует их преимущественное накопление в органическом слое.

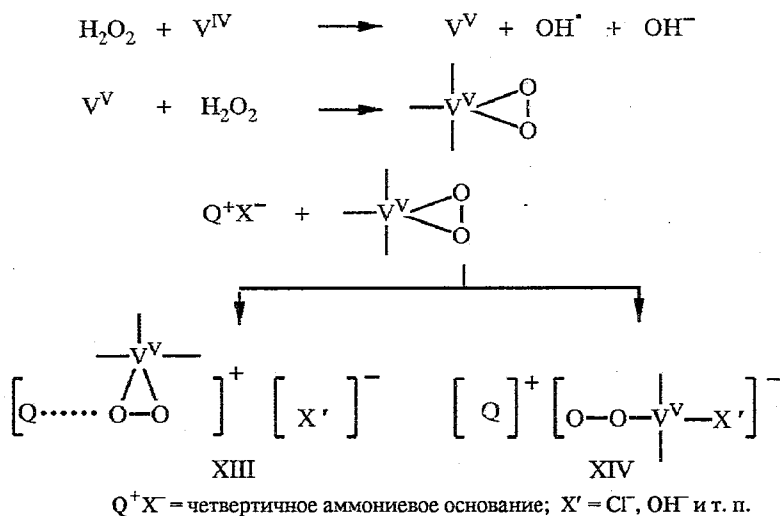
На основании данных о составе продуктов рассматриваемой реакции можно говорить о том, что начальные стадии превращения фурана в системе пероксид водорода—соединение ванадия, механизм которых детально обсужден в сообщении [1], в присутствии различных растворителей (этанола и хлоруглеводородов) существенно не различаются.

При рассмотрении факторов, приводящих к увеличению выхода лактона VIII в межфазных условиях (по сравнению с водно-этанольной средой), необходимо учитывать их влияние на стадии образования и превращения 2-гидроксифурана (XII). Ранее мы предположили, что последний является одним из ключевых продуктов окисления фурфурола и фурана, который быстро превращается по двум альтернативным направлениям в устойчивый таутомер VIII или в продукты более глубокого окисления [1, 9]. Учитывая предполагаемую нами заметную роль свободных гидроксильных радикалов в образовании интермедиата XII, падение выхода лактона VIII в водно-этанольной среде (по сравнению с межфазной реакцией) можно объяснить ингибирующим действием спирта на процесс их образования [10]. Другим фактором, определяющим выход лактона VIII, может быть его неодинаковая устойчивость к изомерным и окислительным превращениям в различных

условиях. Изученные нами реакции фурана с H_2O_2 различаются типом органического растворителя и присутствием дополнительного компонента (ТДМАХ) в межфазных условиях. Влияние растворителей на равновесие лактон VIII \rightleftharpoons гидроксифуран XII ранее детально не изучалось, однако можно предположить, что замена хлоруглеводорода на этанол способствует стабилизации таутомера XII за счет лучшей сольватации его енольной группы более полярными растворителями (спиртом и водой).

Следует также учитывать возможное влияние межфазного катализатора на рассматриваемые превращения. Четвертичный аммониевый катион в качестве перехватчика радикалов OH^\cdot сопоставим по эффективности с этанолом, причем, чем длиннее его углеводородные цепи, тем в целом выше скорость этого взаимодействия [10]. Однако, учитывая подавляющее преобладание спирта в принятых нами условиях по сравнению с ТДМАХ, влиянием последнего на скорость гидроксирования фурана до гидроксифурана XII можно пренебречь. Более существенным фактором может быть дополнительная стабилизация соединения XII за счет его комплексообразования (с участием гидроксильной группы) с межфазным катализатором. В результате этого взаимодействия электронная плотность в цикле гидрофурана XII должна понизиться, что осложнит атаку его π -системы электрофильными формами окислителя (пероксокомплексами ванадия или радикалами OH^\cdot). При этом вклад конкурирующего процесса изомеризации соединения XII в лактон VIII должен увеличиться.

Для объяснения значительного повышения эффективности окисления фурана в двухфазных системах в присутствии межфазного катализатора можно сделать некоторые предположения относительно состава и строения комплексного интермедиата, ответственного за доставку окислителя в органическую фазу. Литературные данные [11] свидетельствуют о переносе пероксида водорода из водного в органический слой с помощью четвертичных аммониевых оснований в молекулярной (а не в анионной) форме. Сообщается также о получении комплексов состава $[Q^+X^-][HOON]$ (Q^+ — четвертичный катион аммония, X^- — противоион) [12], а также аддуктов четвертичных аммониевых солей с пероксосоединениями молибдена VI и вольфрама VI [13, 14]. На основании этих данных, а также результатов исследования реакций различных органических веществ с пероксидом водорода в присутствии соединений переходных металлов (Mo, W и др.) в межфазных условиях [12—14] можно предположить, что в системе H_2O_2 —соединение ванадия—ТДМАХ образуются комплексы типа XIII и XIV, с помощью которых окислитель доставляется в органическую фазу:



Комплексообразование пероксосоединения ванадия(V) с межфазным катализатором теоретически может проходить как с сохранением исходного строения пероксосоединения, так и с диссоциацией связи O—V^V. В обоих случаях окислитель, видимо, замещает противоион X⁻ в координационной сфере катиона четвертичного аммония; при этом могут образоваться продукты разного строения — типа XIII и XIV. Очевидно, что, независимо от строения и брутто-состава образующегося окислительно-каталитического комплекса, природа входящего в него аниона [X']⁻ (которым, в первую очередь, может быть анионная часть исходного ванадиевого катализатора) будет оказывать определенное влияние на скорость образования и переноса в органическую фазу частиц XIII и XIV, а также на их реакционную способность. В случае VOCl₂ и VOSO₄ перенос их пероксоформ из воды в органический слой будет осуществляться более эффективно, по сравнению с V₂O₅ и V₂O₄, вследствие большей липофильности анионов Cl⁻ и SO₄²⁻ по сравнению с молекулами воды, входящими в координационную сферу катализаторов оксидного типа. В случае VO(асас)₂ объемные органические лиганды катализатора могут препятствовать взаимодействию пероксосоединения ванадия с не менее объемной молекулой ТДМАХ, что, видимо, также сказывается на эффективности межфазного переноса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры продуктов записаны на спектрометре Spесord IR-75. ГЖХ реакционных смесей получена на приборе Chrom-4 с пламенно-ионизационным детектором и стеклянной колонкой (300 × 0,3 см). Газ-носитель азот, скорость 30 мл/мин. Хроматографирование образцов проводили на полиметилфенилсилоксановом масле (ПМФС-4), нанесенном в количестве 15% на хроматон N-AW DMCS, при температуре колонки 150 °С, испарителя 220 °С, детектора 220 °С. Время выхода соединения V 165...172 с. Фуран определяли на трикрезилфосфате, нанесенном в количестве 20% на сферохром с диаметром частиц 0,2...0,3 мм. Температура колонки 35 °С, испарителя 80 °С, детектора 40 °С.

ТСХ реакционной смеси и полученных продуктов осуществляли на пластинах Silufol UV-254 в хлороформе и системе хлороформ—ацетон, 3 : 1; хроматограммы проявляли подкисленными растворами KMnO₄ и 2,4-динитрофенилгидразина, а также спиртовым раствором бромфенолового синего и параами иода.

Выходы кислот IV+V, VI и VII определяли полярографическим методом по известной методике [15]. Анализы выполняли на приборе LP-70 в термостатируемой ячейке с ртутным каломельным электродом (*m* = 1,59 мг/с; *t*₁ = 3,66 с при потенциале -1,0 В) при 25 ± 0,2 °С, электрод сравнения — нормальный каломельный. Фоновые электролиты — растворы 0,1 М HClO₄ и фосфатная буферная смесь (рН 7,4).

Методика окисления фурана. В колбу, снабженную мешалкой, термометром и обратным шариковым холодильником, охлаждаемым ледяной водой, при интенсивном перемешивании помещают (3,5...14,0) · 10⁻⁴ моль соединения ванадия, (7,0...14,0) · 10⁻⁴ моль межфазного катализатора, 25 мл хлороформа и 3,75...15 мл ((3,5...14,0) · 10⁻² моль) 30% водного H₂O₂. Через 5...10 мин после прекращения саморазогревания реакционной смеси добавляют 2,5 мл (3,5 · 10⁻² моль) фурана, перемешивают при 20 °С до исчезновения пероксидов (проявление или титрование насыщенным раствором KI). Для получения раствора продуктов I и III в хлороформе и полимера X водный слой оксидата отделяют, экстрагируют 3...4 порциями хлороформа по 5...8 мл, экстракты объединяют с органическим слоем и сушат над Na₂SO₄. Далее отгоняют хлороформ, концентрат экстрагируют 10...15 мл воды, водный экстракт перегоняют при пониженном давлении. Дистиллят экстрагируют хлороформом, экстракт сушат над Na₂SO₄, получают раствор продуктов I и III в хлороформе. Остаток в перегонной колбе промывают ацетоном, сушат, получают полимер X с выходом около 3% от прореагировавшего фурана.

Методики получения гидразонов соединений I+III и IV+V приведены в работах [6, 16].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Посконин В. В., Бадовская Л. А., Поварова Л. А.* // ХГС. — 1998. — № 8. — С. 1047.
2. *Clauson-Kaas N., Fakstrop J.* // Acta chem. scand. — 1947. — Vol. 1. — P. 415.
3. *Салчинкин А. П.* // Ж. прикл. химии. — 1959. — Т. 32. — С. 1605.
4. *Лапкива Л. В.* Автореф. дис.... канд. хим. наук. — Ростов-на-Дону, 1974. — 19 с.
5. *Гвоздецкая В. П.* Дис.... канд. хим. наук. — Краснодар, 1974. — 118 с.
6. *Посконин В. В., Бадовская Л. А., Поварова Л. А.* // ХГС. — 1998. — № 7. — С. 893.
7. *Артемов А. В., Литвинцев И. Ю., Багвский М. Ю., Вайнштейн Э. Ф., Сапунов В. Н.* // Кинет. и катал. — 1985. — Т. 26. — С. 621.
8. *Вольнов И. И.* Пероксокомплексы ванадия, ниобия и тантала. — М.: Наука, 1987. — 184 с.
9. *Бадовская Л. А.* Дис.... д-ра хим. наук. — Краснодар, 1982. — 436 с.
10. *Пикаев А. К., Кабакчи С. А.* Реакционная способность первичных продуктов радиолита воды. — М.: Энергоиздат, 1982. — 200 с.
11. *Демлов Э., Демлов Э.* Межфазный катализ. — М.: Мир, 1987. — 485 с.
12. *Bortolini O., Conte V., Di Furia F., Modena G.* // J. Org. Chem. — 1986. — Vol. 51. — P. 2661.
13. *Venturello C., D'Aloisio R.* // J. Org. Chem. — 1988. — Vol. 53. — P. 1553.
14. *Aubry C., Chottard G., Platzer N., Bregeault J.-M., Thouvenot R., Chanveau F., Huet C., Ledon H.* // Inorg. Chem. — 1991. — Vol. 30. — P. 4409.
15. *Кузовникова И. А., Бадовская Л. А., Турьян Я. И., Кульневич В. Г.* // ХГС. — 1974. — № 6. — С. 737.
16. *Посконин В. В., Бадовская Л. А., Бутин А. В.* // ЖОрХ. — 1997. — Т. 33. — С. 574.

Кубанский государственный технологический
университет, Краснодар 350072, Россия
e-mail: nemol@csrt.kubstu.ru

Поступило в редакцию 15.06.98