

## Сопоставление составов продуктов окисления фурфурола, 2-гидрокси-метилфурана и 2-гидрокси-метилфурфура водным пероксидом водорода

Посконин Владимир Владимирович, доктор химических наук, профессор  
Кубанский государственный технологический университет (г. Краснодар)

**Ключевые слова:** фурфурол, 2-гидрокси-метилфурфура, пероксид водорода, продукты окисления, синтез.

Реакции окисления 2- и 2,5-замещенных фуранов водным пероксидом водорода являются многолетним источником различных химических продуктов в ряду функционально замещенных фуранов, гидрофуранов, гидрофуранонов, продуктов их окислительных, гидролитических и таутомерных превращений [1]. Наибольшее развитие в последние годы получили реакции каталитического пере-

кисного окисления фурановых альдегидов, в первую очередь фурфурола (1) [2, 3].

Реакция альдегида 1 с 30 %-ным водным пероксидом водорода характеризуется преимущественным образованием 2(5Н)-фуранона (2) и янтарной кислоты (3) с общим выходом около 80 % [3] (схема 1).

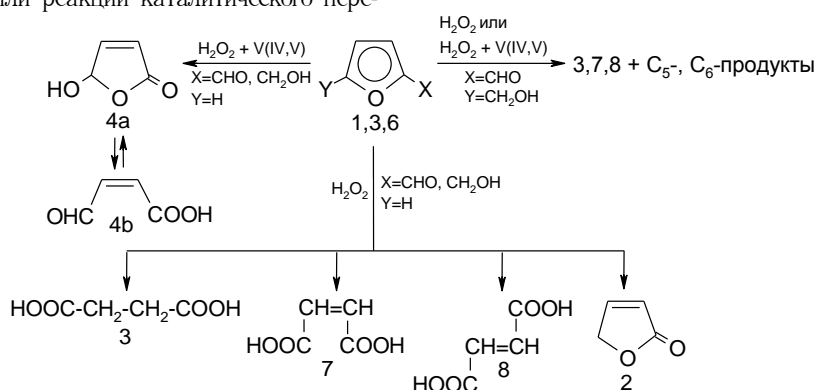


Схема 1. Продукты окисления фурановых соединений 1, 3 и 6 водным пероксидом водорода

При проведении этой реакции в присутствии соединений ванадия (IV, V) в качестве гомогенных катализаторов ее механизм существенно изменяется, что приводит к коренному изменению общей направленности процесса окисления: в качестве основного продукта с выходом до 60 % образуется β-формилакриловая кислота (4) в виде таутомерных форм (4a) и (4b) (схема 1). Суммарный выход фуранона 2 и кислоты 3 в этих условиях не превышает 15-20 % [4].

Для определения влияния типа заместителей в фурановом цикле на направленность окисления 2- и 2,5- функционально замещенных фуранов изучен состав продуктов превращения 2-гидрокси-метилфурана (2-фурфурилового спирта (5)) и 5-гидрокси-метилфурфура (6) в системе «H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – ванадиевый катализатор».

Установлено, что окисление соединения 5 преимущественно проходит через стадию образования альдегида 1, в связи с чем основным продуктом и в этом случае является альдегидокислота 4 (схема 1). Выходы других продуктов, в том числе фуранона 2 и кислоты 3, также сопоставимы с их выходами при окислении альдегида 1 в аналогичных условиях. Этот результат указывает на то, что в принятых условиях гидроксиметильная группа спирта 5 окисляется пероксокомплексами ванадия, образующимися в системе «H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – V (IV, V)», до альдегидной. Таким образом, описанная в литературе возможность эпоксицирования аллильной группировки –CH=CH-CH<sub>2</sub>OH пероксокомплексами ванадия [5] в нашем случае не реализуется, несмотря на то, что такая группировка в молекуле соединения 5 имеется.

Следует отметить, что принятых условиях при окислении фуранов 1 и 5 C<sub>5</sub>-продукты в постреакционной системе не накапливаются.

Изложенные результаты создали основу для изучения направленности окисления гидроксиметилфурфура 6 водным пероксидом водорода в присутствии и без ванадиевого катализатора. Альдегид 6 в последние годы вызывает заметный интерес в связи с тем, что он образуется в процессах термической обработки пищевых продуктов [6]. При этом рациональных способов его химической утилизации после выделения из пищевой продукции до сих пор не предложено. Реакция альдегида 6 с водным H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> рассматривается нами в качестве перспективной основы для решения этой важной проблемы [7].

Как оказалось, окисление альдегида 6 30 %-ным водным пероксидом водорода в отсутствие соединений ванадия протекает со скоростью, сопоставимой со скоростью реакции альдегида 1 в этих же условиях. Методами хроматографии, в том числе методом хромато-масс-спектрометрии установлено, что реакция проходит с образованием веществ, молекулы которых содержат не только 4, но и 5 или 6 атомов углерода.

Образование C<sub>4</sub>-веществ свидетельствует о том, что данная реакция сопровождается окислительным отщеплением формильного и гидроксиметильного заместителей из положений 2 и 5 фуранового цикла альдегида 6. Такие превращения характерны для реакций перекисного окисления замещенных фуранов 1 и 5. C<sub>4</sub>-продукты, судя по данным хроматографии, являются основными и в случае окисления 2,5-замещенного фурана 6. В их смеси, как и в случае фуранов 1 и 5, обнаружена не только кислота 3, но

и другие дикарбоновые кислоты, в том числе малеиновая (7) и фумаровая (8). В то же время главный продукт окисления фурфурола (1) – фуранон 2 в постреакционной системе не обнаружен.

При введении соединения ванадия (IV, V) в реакционную систему «5-гидроксиметилфурфурол – пероксид водорода» процесс заметно интенсифицируется. В этих условиях среди основных продуктов окисления также обнаружены кислоты 3, 7 и 8, однако фуранон 2 и альдегидокислота 4 и в данном случае в заметных количествах не образуются.

#### Литература:

1. Бадовская Л.А., Посконин В.В., Поварова Л.В. Мамонов А.К. Синтез функциональных производных фурана окислением фуранов и формилфуранов пероксидом водорода // Изв. АН, сер. хим. 2017. № 4. С. 593-599.
2. Бадовская Л.А., Посконин В.В. Влияние кислотно-основных свойств среды на реакции в системе «фурфурол –  $H_2O_2$  –  $H_2O$ » в присутствии и в отсутствие  $VO_2SO_4$  // Журн. общ. хим. 2014. Т. 84. № 6. С. 952-959.
3. Бадовская Л.А., Посконин В.В. Влияние природы металла на каталитические реакции в системе «фурфурол –  $H_2O_2$  –  $H_2O$  – соль d-металла V или VI группы в кислых средах // Кин. и кат. 2015. Т. 56. № 2. С. 172-181.
4. Посконин В.В., Бадовская Л.А. Реакция фурановых соединений с пероксидом водорода в присутствии ванадиевых катализаторов // Химия гетероцикл. соед. 1991. № 11. С. 1462-1468.
5. Jorgensen K.A. Transition-metal-catalyzed epoxidations // Chem. Rev. 1989. Vol. 89. № 3. P. 436 - 458.
6. Husby T., Naugen M., Murkovic M., Jubbstl D., Stulen L.H., Bjellaas T., Runningborg C., Glatt H., Alexander J. Dietary exposure to 5-hydroxymethylfurfural from Norwegian food and correlations with urine metabolites of short-term exposure // Food and Chemical Toxicology. 2008. Vol. 46. № 12. P. 697–702.
7. Коваленко С.С., Посконин В.В. Новый метод обезвреживания отходов 5-гидроксиметилфурфурола в производстве пищевой продукции // В сб. тез. докл. VI Междунар. научно-техн. конф. «Новое в технологии и технике функциональных продуктов питания на основе медико-биологических воззрений»: М-во образ. и науки и др. – Воронеж: ВГУИТ, 2017. – С. 184-185.

Изложенные результаты показывают, что реакции изученных 2- и 2,5-замещенных фуранов с водным пероксидом водорода имеют определенное сходство по составу основных  $C_4$ -продуктов. В то же время реакция гидроксиметилфурфурола 6 заметно отличается от реакций фуранов 1 и 5 по качественному составу продуктов, содержащих более 4 атомов углерода. Это позволяет предположить, что процесс окисления альдегида 6 развивается по нескольким направлениям, в том числе не характерным для реакций с участием фуранов 1 и 5.