

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ 2-ФУРФУРИЛОВОГО СПИРТА В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА В ПРИСУТСТВИИ СОЕДИНЕНИЙ ВАНАДИЯ

*Посконин В.В., Бедило А.В., Сивочубова А.А.

Кубанский государственный технологический университет

Краснодар, Россия

* k-obh@kubstu.ru

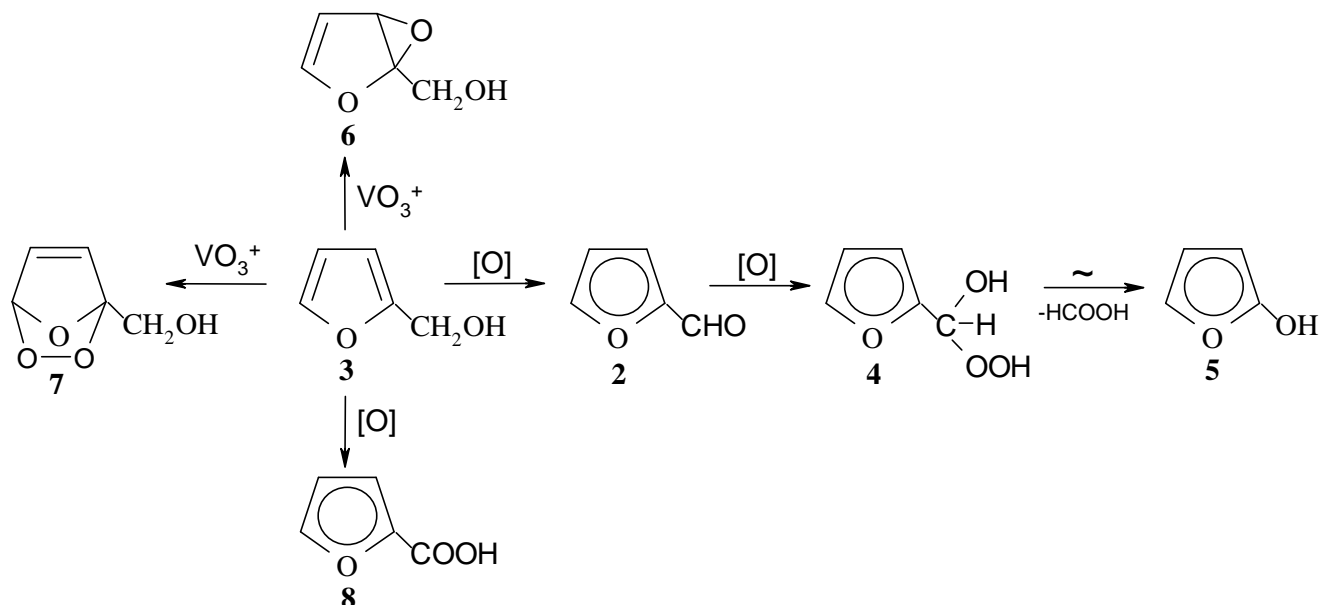
Реакции фурановых соединений с пероксидом водорода на протяжении многих десятилетий являются привлекательным объектом научных исследований. Это обусловлено тем, что они являются перспективным источником получения разнообразных ценных химических продуктов. Нами в последние годы ведется широкое изучение реакций каталитического перекисного окисления фурановых соединений (фурана, 2-метилфурана, фурфурола, 2-фуранкарбоновой кислоты). Это позволило создать новые методы синтеза ряда функционально замещенных гидрофуранов, гидрофуранонов, карбоновых кислот и их производных, используемых в качестве дефицитных химических реактивов и биологически активных веществ.

Наиболее значимые результаты получены нами при изучении процессов окисления фурана **1** и фурфурола **2** в системах, содержащих водный пероксид водорода и ванадиевый катализатор (V_2O_5 , $VOSO_4$, $VO(acac)_2$ и др.). При этом была выявлена принципиальная возможность управления направленностью этих реакций путем изменения природы фуранового субстрата. Различие в составе продуктов окисления соединений **1** и **2** объяснялось нами присутствием в молекуле фурфурола весьма реакционноспособной формильной группы, обладающей к тому же π -электроноакцепторным влиянием на фурановое ядро. Вследствие этого фуран в обсуждаемых реакциях проявлял преимущественно диеновые свойства, тогда как фурфурол – ароматические. Это различие оказало существенное влияние на соотношение конкурирующих превращений соединений **1** и **2** при их взаимодействии с пероксокомплексами ванадия, образующимися в изученной реакционной системе.

В связи с изложенным мы предположили, что использование 2-фурфуролилового спирта **3** в качестве субстрата окисления в системе " H_2O_2 – соединение ванадия" позволит в определенных условиях изменить направленность процесса по сравнению с альдегидом **2**. Основанием для этого являлось ожидаемое сходство поведения соединений **1** и **3** в реакциях перекисного окисления вследствие повышенной π -электронной плотности в ядре спирта **3** (сопряжение между циклом и заместителем в его молекуле отсутствует).

В то же время наличие фрагмента аллилового спирта в молекуле соединения **3** позволяло ожидать особого поведения этой группировки в системе " H_2O_2 – ванадиевый катализатор". Ранее такая возможность была установлена рядом исследователей при изучении реакций окисления аллиловых спиртов в указанной системе.

С учетом особенностей электронного строения 2-фурфуролилового спирта, литературных данных об особенностях перекисного окисления аллиловых спиртов и ранее полученных нами результатов возможные первичные превращения спирта **3** в системе " H_2O_2 – ванадиевый катализатор" можно представить в виде следующей схемы:



При $\text{pH} < 2$ окисление спирта **3** протекает подобно реакции фурфуrolа, приводя к такому же качественному и количественному составу основных продуктов. Это, по-видимому, связано с тем, что в данных условия 2-фурфуриловый спирт преимущественно окисляется до альдегида **2**, превращения которого протекают через ключевые интермедиаты **4** и **5**. Предполагается, что альтернативное направление, связанное с образованием озонида **7** также возможно при окислении диена **3** в кислых средах. В средах с пониженной кислотностью заметную роль могут играть превращения, обусловленные образованием на начальной стадии процесса интермедиатов **6** и **8**. Возможность эпоксирирования спирта **3** обусловлена наличием в его молекуле фрагмента аллилового спирта, способного образовывать комплекс с пероксоформой VO_3^+ за счет группы OH и двойной связи. В щелочных средах соединение **3** может легко окисляться до фуранкарбоновой кислоты **8**. Последующие превращения интермедиатов **6-8** позволяют ожидать образования новых продуктов окисления фуранов в ряду гидроксид-, оксозамещенных γ -лактонов и карбоновых кислот.