

УДК 547.724:546.215:544.63

ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИИ ФУРФУРОЛА С ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА В УСЛОВИЯХ КАТОДНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ НА ГРАФИТОВЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

Посконин В.В., Яковлев М.М.

ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный технологический университет»,
Краснодар, e-mail: vposkonin@mail.ru

Изучены особенности реакции фурфурола с пероксидом водорода в условиях катодного восстановления на графитовых электродах в 0,1 М растворе $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ при 50°C и силе тока 0,03 А. Определены кинетические особенности расхода реагентов и промежуточно образующихся органических пероксидов, состав и выходы основных продуктов изученного электрохимического процесса. Среди пероксидных интермедиатов основным является гидроксигидропероксид фурфурола. В принятых условиях реакция ускоряется под действием тока и ведет к преимущественному образованию 2(5Н)-фуранона и янтарной кислоты – характерных продуктов окисления фурфурола H_2O_2 в отсутствие тока. В качестве других продуктов с заметными выходами образуются 5-гидрокси-2(5Н)-фуранон и яблочная кислота. Установлено, что по характеру и направленности катодный процесс заметно отличается от ранее изученной реакции в условиях анодного окисления.

Ключевые слова: фурфурол, пероксид водорода, катодная реакция, графитовые электроды, продукты, 2(5Н)-фуранон, янтарная кислота

PECULIARITIES OF FURFURAL REACTION WITH HYDROGEN PEROXIDE AT THE CONDITIONS OF CATHODIC REDUCTION ON BLACK LEAD ELECTRODES

Poskonin V.V., Yakovlev M.M.

Kuban State Technological University, Krasnodar, e-mail: vposkonin@mail.ru

Peculiarities of furfural reaction with hydrogen peroxide at the conditions of cathodic reduction in 0,1 M $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ solution at 50°C and 0,03 A have been studied. Kinetic special features of the reagents and intermediate organic peroxides consumption as well as composition and yields of main products of the electrochemical reaction have been determined. Hydroxyhydroperoxide of furfural is the main intermediate among the organic peroxides. At the accepted conditions the reaction is accelerated under current influence and leads to formation of 2(5H)-furanone and succinic acid known as the typical products of the «currentless» reaction of furfural with H_2O_2 . 5-Hydroxy-2(5H)-furanone and malic acid are other products of the reaction. The cathodic process has been found to differ from earlier studied reaction at the conditions of anodic oxidation.

Keywords: furfural, hydrogen peroxide, cathodic reaction, black lead electrodes, products, 2(5H)-furanone, succinic acid

Ранее проведенные исследования [1, 3-5] показали, что взаимодействие фурфурола **1** с пероксидом водорода в отсутствие электрического тока протекает с преимущественным образованием двух основных продуктов – 2(5Н)-фуранона **2** и янтарной кислоты **3**. Кроме того, была установлена зависимость направленности этой реакции от ряда факторов – pH реакционной среды, природы растворителя, типа катализатора и др. [1, 3, 5]. С учетом этого нам представилось интересным выявить особенности реакции альдегида **1** с H_2O_2 под воздействием ранее не изученного фактора – постоянного электрического тока. Электрохимические превращения органических веществ, в том числе фурановых соединений, в присутствии пероксида водорода в качестве химического соокислителя ранее не изучались.

Нами установлено, что взаимодействие соединения **1** с пероксидом водорода в условиях анодного окисления заметно ускоряется по сравнению с «бестоковой» реакцией и приводит к преимущественно-

му образованию фуранона **2** и 5-гидрокси-2(5Н)-фуранона **4** [11-13]. Соединения **2** и **4** известны как ценные полупродукты органического синтеза и препараты для фармакологии и сельского хозяйства [6, 8, 14, 15].

С целью получения более полных данных о механизме и синтетических возможностях изучаемого электрохимического процесса нами изучены его особенности в условиях катодного восстановления на графитовых электродах.

Материалы и методы исследования

В качестве анодной и катодной ячеек использовали химические цилиндрические плоскодонные стаканы из термостойкого стекла объемом 150 мл, снабженные герметичными крышками из органического стекла с уплотнением. В крышках предусмотрены пять отверстий для электрода, электролитического ключа, термометра, мешалки и отбора проб.

Для проведения электролиза применяли электроды из прессованного пористого графита сечения квадратной формы и длиной 100 мм.

Перед каждым опытом поверхность электродов обезжировали и активировали прокаливанием

в муфельной печи при 600 °С, после чего зачищали мелкой наждачной бумагой и полировали фильтровальной бумагой. Эта процедура предотвращает нежелательную адсорбцию компонентов реакционной смеси вследствие увеличения шероховатости и площади поверхности графитовых электродов в ходе электролиза [10].

Электролитическим ключом служила стеклянная U-образная трубка, заполненная гелеобразным агар-агаром (3% масс.) в 1 М растворе NaCl. Электролиз проводили при 50 °С, силе тока 0,01–5 А и постоянном перемешивании реакционной смеси с помощью электрической вертикальной мешалки 8 – ER 10, снабженной регулятором оборотов мотора от 10 до 900 об/мин. Исходный католит имел рН около 6,5 с начальной концентрацией соединения **1**, равной 1,0 моль/л. Реакцию вели при мольном соотношении альдегида **1** и H₂O₂, равном 1:1,6. В этих условиях, как и в ранее изученной анодной реакции [11], достигалось полное взаимное превращение обоих реагентов. В анодную ячейку электролизера помещали 0,1 М раствор LiClO₄·3H₂O в качестве анолита.

Качественный состав образующихся промежуточных и конечных продуктов устанавливали методом ТСХ на пластинах Silufol в системах: хлороформ; хлороформ – ацетон, 3:1; ацетон – хлороформ, 2:1; толуол – этанол, 20:3. Для обнаружения неопределенных соединений пластины обрабатывали раствором KMnO₄ в разбавленной HCl. Карбоновые кислоты и пероксиды обнаруживали соответственно с помощью спиртово-щелочного раствора бромфенолового синего и раствора KI соответственно. За расходом фурфурола **1** и образованием продуктов с альдегидной группой следили путем проявления пластин раствором 2,4-динитрофенилгидразина в HCl. В качестве универсального проявителя использовали пары иода.

Для качественного анализа гидроксигидропероксида фурфурола **5** методом ТСХ использовали его предварительно приготовленный эталонный образец [5].

За ходом изучаемой реакции наблюдали по превращению исходных реагентов, образованию промежуточных и конечных продуктов с помощью комплекса физико-химических методов. Количественное определение фурфурола **1** проводили методом УФ-спектроскопии при λ_{max} 278 нм. Общее количество карбоновых кислот, образующихся в ходе реакции, определяли методом кислотно-основного титрования [9]. Суммарное содержание в реакционной смеси перекисных соединений определяли методом иодометрического титрования [2].

Результаты исследования и их обсуждение

В принятых условиях реакционная среда в катодной ячейке гомогенизируется в первые минуты процесса и остается гомогенной до полного расхода реагентов. Как и в случае анодного процесса, изученная реакция протекает без заметного тепловыделения и смолообразования, характерного для «бестокового» окисления фурфурола **1** пероксидом водорода [1, 3, 4]. Показательно, что для завершения катодной реакции требуется больше времени по сравнению с анодной – в указанных условиях полное превращение обоих реагентов достигается

соответственно через 11 и 8 ч [11]. Оба процесса характеризуются постоянным снижением рН католита с 6,5 до 2–2,5, что объясняется накоплением кислотных продуктов соответственно в катодной и анодной ячейках.

С помощью метода УФ-спектроскопии получены данные о характере расхода фурфурола **1** в условиях анодной, катодной и «бестоковой» реакции (рис. 1). Из рис. 1 видно, что в отсутствие тока (кривая 1) взаимодействие фурфурола **1** с H₂O₂ проходит медленно (общая продолжительность процесса превышает 20 ч) и характеризуется наличием достаточно продолжительного индукционного периода в начале реакции. Через 40 мин реакции расход фурфурола **1** интенсифицируется, что объясняется накоплением карбоновых кислот, ускоряющих его взаимодействие с пероксидом водорода [5].

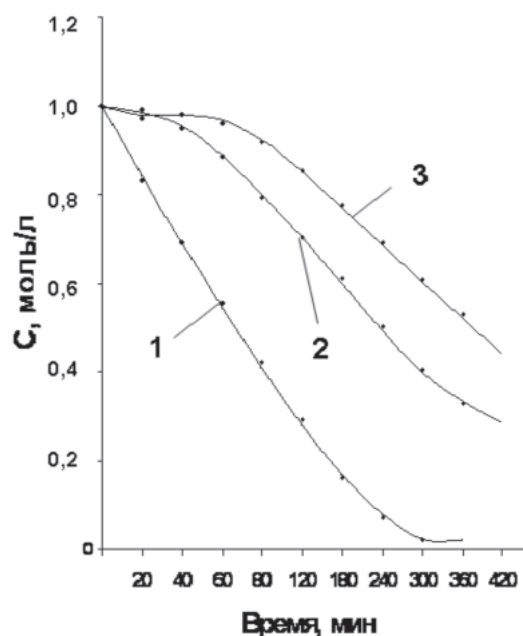


Рис. 1. Кинетические кривые расхода фурфурола **1** в условиях его электрохимических реакций с H₂O₂:
кривая 1 – анодная реакция;
кривая 2 – «бестоковая» реакция;
кривая 3 – катодная реакция

В условиях анодного окисления (кривая 2) процесс значительно ускоряется. Период полупревращения альдегида **1** (τ_{1/2}) сокращается в 5 раз (таблица), а общая продолжительность реакции – в 2,5 раза. Что характерно, анодный процесс проходит без индукционного периода, на всем его протяжении наблюдается интенсивный расход фурфурола **1**.

В условиях катодного восстановления (кривая 3) начальный индукционный период имеет большую продолжительность по

сравнению с «бестоковой» реакцией (кривая 2). Однако в последующем катодная реакция ускоряется и завершается быстрее «бестоковой». В то же время $\tau_{1/2}$ фурфурола **1** в этом случае почти в 4 раза больше по сравнению с анодным процессом.

На основании данных титриметрии построены кинетические кривые расхода

H_2O_2 , накопления и расхода органических пероксидов в условиях катодной и анодной реакций (рис. 2). Из рис. 2 видно, что в первые 3 ч катодной реакции пероксид водорода расходуется малоинтенсивно (кривая 2), тогда как в анодном процессе интенсивный распад H_2O_2 происходит на всем протяжении процесса (кривая 1).

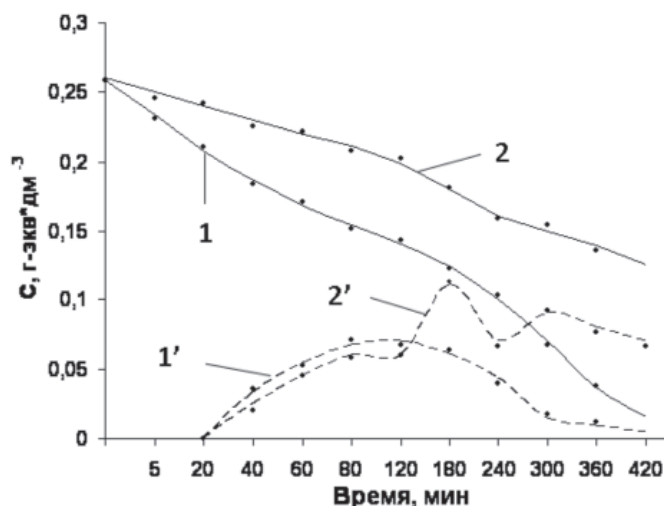


Рис. 2. Кинетические кривые расхода пероксида водорода (кривые 1 и 2), накопления и расхода органических пероксидов (кривые 1' и 2') в условиях анодной и катодной реакций соответственно

Ранее было установлено, что на начальной стадии «бестоковой» реакции фурфурола **1** с H_2O_2 в условиях кислотного автокатализа образуется гидроксигидропероксид фурфурола (ГПФ) **5** в качестве первичного ключевого интермедиата [1, 5]. Методом ТСХ нами установлено, что в условиях катодного процесса в системе «фурфурол – H_2O_2 » через 20 мин реакции, то есть сразу после периода наиболее интенсивного расхода H_2O_2 , начинают накапливаться органические пероксиды. Наибольшее их содержание в реакционной среде наблюдается в первые 1–3 ч реакции, т.е. в период некоторого замедления расхода пероксида водорода (рис. 2). Методом ТСХ установлено, что основным среди образующихся в катодной реакции органических пероксидов является пероксид **5**, что характерно и для анодного процесса [11, 12].

Рис. 3 показывает, что накопление карбоновых кислот в катодном процессе происходит медленнее по сравнению с анодной реакцией (кривые 2 и 1 соответственно). Последняя, как и «бестоковая» реакция, характеризуется интенсивным накоплением кислот с самого начала процесса.

Методами ПМР и ИК спектроскопии установлен состав продуктов реакции фурфурола **1** с H_2O_2 в условиях катодного восстановления (таблица). Как оказа-

лось, катодная и «бестоковая» реакции близки по качественному и количественному составу конечных продуктов. В обоих случаях преимущественно образуются фуранон **2** и кислота **3** [1, 5, 11], тогда как основными продуктами анодного процесса являются 5-гидрокси-2(5Н)-фуранон **4** и яблочная кислота **6** [11, 12]. В условиях катодного восстановления и «бестоковой» реакции выходы фуранона **4** и кислоты **6** заметно ниже.

Выводы

Представленные результаты показывают, что изученная нами реакция фурфурола **1** с пероксидом водорода в условиях катодного восстановления близка к «бестоковой» и анодной реакциям по качественному составу промежуточных продуктов. В то же время она существенно отличается от них по скорости и характеру расхода исходных реагентов. Это указывает на возможное изменение механизма реакции при переходе от условий анодного окисления к условиям катодного процесса. Наблюдаемое ускорение анодного процесса по сравнению с «бестоковым» можно объяснить установленным нами образованием свободных радикалов при анодном окислении H_2O_2 [12]. Мы также установили, что введение ингибиторов свободно-радикальных реакций

в катодный процесс не влияет на скорость превращения фурфурола. Это позволяет предположить, что, по крайней мере, некоторые ключевые стадии катодной реакции сходны по механизму с «бестоковым» про-

цессом. Возможная роль свободных радикалов может проявляться в различной направленности анодного и катодного процессов и, как следствие, в различных выходах основных конечных продуктов **2**, **3**, **4** и **6**.

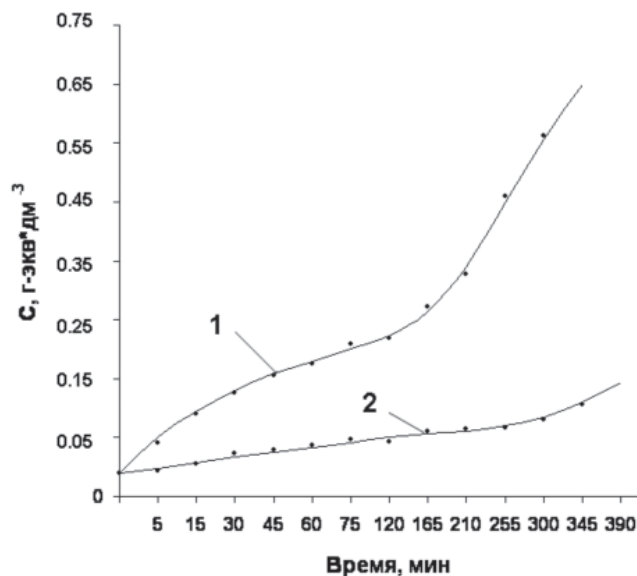


Рис. 3. Кинетические кривые накопления карбоновых кислот в анодной (кривая 1) и катодной (кривая 2) реакциях фурфурола **1** с H_2O_2

Результаты реакции фурфурола (Фл) **1** с H_2O_2 в различных условиях:
 $[фурфурол]_0 = 1,0$ моль/л; $[фурфурол]_0 : [H_2O_2]_0 : [LiClO_4]_0 = 1 : 1.6 : 0.1$; $50^\circ C$; 0.03 А

Тип реакции	Фл, $\tau_{1/2}$, мин	Время реакции ^а , ч	Выходы продуктов, %			
			фуранон 2	кислота 3	фуранон 4	кислота 6
«Бестоковая»	220	20	38–42	20–22	8–10	3–4
Анодная	45	8	14–16	–	46–50	24–26
Катодная	160	11	36–40	21–23	11–13	9–11

Пр и м е ч а н и е . ^а определяли на момент полного расхода фурфурола и H_2O_2

Список литературы

1. Бадовская Л.А. Закономерности реакций фурановых альдегидов с перекисью водорода и синтеза на основе этих реакций и их продуктов гетероциклических и полифункциональных алифатических соединений: дис... д-ра хим. наук. – Краснодар, 1982. – 436 с.
2. Бадовская Л.А., Васюкова Р.Р., Кульневич В.Г. Раздельное определение перекиси водорода и органических перекисных соединений в сложных смесях // ЖОрХ. – 1967. – Т. 22, вып. 2. – С. 1268–1269.
3. Бадовская Л.А., Кульневич В.Г. Влияние условий реакции на характер продуктов окисления фурфурола перекисью водорода // ХГС. – 1969. – № 2. – С. 198–202.
4. Бадовская Л.А., Кульневич В.Г., Музыченко Г.Ф., Каклюгина Т.Я. Механизм и кинетика окисления фурфурола перекисью водорода // Теория и практика жидкофазного окисления. Отдельный оттиск. – 1974. – С. 283–287.
5. Кульневич В.Г., Бадовская Л.А. Реакции фурановых оксосоединений с перекисью водорода и надкислотами // Усп. хим. – 1975. – Т. 44, Вып. 7. – С. 1256–1279.
6. Ненько Н.И. Действие (5Н)-фуранона-2 на физиолого-биофизические процессы в прорастающих зерновках кукурузы: Дис... канд. с.-х. наук. – Краснодар, 1981. – 163 с.
7. Посконин В.В. Реакции фурановых соединений в системе пероксид водорода – соединение ванадия – растворитель и синтеза функционально замещенных гидрофуранонов: дис. ... д-ра хим. наук. – Краснодар, 2001. – 348 с.
8. Посконин В.В., Бадовская Л.А., Ненько Н.И. Средство, одновременно стимулирующее рост растений и повышающее их устойчивость к засухе: Патент России 2133092, 1999. Бюл. № 20.
9. Тикунова И.В., Дробницкая Н.В., Артеменко А.И., Гаркавая Н.Н. Справочное руководство по аналитической химии и физико-химическим методам анализа. – М.: Высшая школа, 2009. – С. 141–143.
10. Фиалков А.С. Углерод в химических источниках тока // Электрохимия. – 2000. – Т. 36, № 4. – С. 389–413.
11. Яковлев М.М. Реакция фурфурола с пероксидом водорода при воздействии постоянного электрического тока и синтеза гидрофуранонов на ее основе: дис. ... канд. хим. наук. – Краснодар, 2012. – 157 с.

12. Яковлев М.М., Посконин В.В. Реакция фурфуrolа с водным пероксидом водорода в условиях анодного синтеза // Изв. вузов. Сев.-Кав. рег. Естеств. науки. – 2010. – № 5 (159). – С. 60–64.

13. Яковлев М.М., В.В. Посконин В.В. Синтез 2(5H)-фуранона и 5-гидрокси-2(5H)-фуранона в системе «фурфурол – пероксид водорода – анолит» под действием постоянного электрического тока // Фундамент. исслед. – 2011. – № 8, Ч. 1. – С. 207–210.

14. Michel L., Alain P.L., Bernard P.B., Gisele C.M. 3H-dihydrofuranone-2 derivatives and pharmaceutical use thereof: Patent of France 4346102, 1982. Бюл. № 9.

15. Stracke H.-U., Schlenzka E., Schenck G. Antimikrobielle Mittel: Patent of Germany 2538771, 1977. Бюл. № 13.

References

1. Badovskaya L.A. *Zakonomernosti reaktsiy furanovykh aldegidov s perekisyu vodoroda i sintezy na osnove etikh reaktsiy i ikh produktov geterotsiklicheskikh I polifunktsionalnykh alifaticheskikh soedineniy* [Regularities of furan aldehyde reactions with hydrogen peroxide and syntheses of heterocyclic and polyfunctional aliphatic compounds on the basis of these reactions and their products]: Dis. doct. chem. sci. USSR, Krasnodar, 1982. 436 p.

2. Badovskaya L.A., Vasyukova R.R., Kulnevitch V.G., Zhurnal organicheskoy khimii, 1967. Vol. 22. Iss. 2, pp. 1268–1269.

3. Badovskaya L.A., Kulnevitch V.G., Khim. Geterotsikl. Soedin., 1969, no. 2, pp. 198–202.

4. Badovskaya L.A., Кульневич В.Г., Музыченко Г.Ф., Kakliugina T.Y., Teoriya i praktika zhidkofaznogo okisleniya, special iss., 1974, pp. 283–287.

5. Kul'nevitch V.G., Badovskaya L.A., Uspekhi khimii, 1975, Vol. 44. Iss. 7, pp. 1256–1279.

6. Nenko N.I. *Deystvie (5H)-furanona-2 na fiziologo-biofizicheskie protsessy v prorastayushikh zernovkakh kukuruzy* [Action of (5H)-furanone-2 on physiological and biophysical processes in the growing corn-cobs]: Dis. cand. agric. sci., USSR, Krasnodar, 1981. 163 p.

7. Poskonin V.V. *Reaktsii furanovykh soedinenii v sisteme «peroksid vodoroda – coedinenie vanadiya – rastvoritel» i sintezy funktsionalno zameschenykh gidrofuranonov* [Reactions of

furan compounds in the system «hydrogen peroxide – vanadium compound – solvent» and syntheses of functionally substituted hydrofuranones]: Dis. doct. chem. sci. USSR, Krasnodar, 2001. 348 p.

8. Poskonin V.V., Badovskaya L.A., Nenko N.I., Patent of Russia 2133092, 1999, Bull. no. 20.

9. Tikunova I.V., Drobnitskaya N.V., Artemenko A.I., Garkavaya N.N. *Spravochnoe rukovodstvo po analiticheskoy khimii i fiziko-khimicheskim mehodam analiza* [Handbook on analytical chemistry and physico-chemical methods of analyses], Moscow, Vysshaya shkola, 2009, pp. 141–143.

10. Fialkov A.S. *Elektrokhimiya* [Electrochemistry], 2000. Vol. 36, no 4, pp. 389–413.

11. Yakovlev M.M. *Reaktsiya furfurola s peroksidom vodoroda pri vozdeystvii postoyannogo elektricheskogo toka i sintezy gidrofuranonov na ee osnove* [The reaction of furfural with hydrogen peroxide under influence of constant current and syntheses of hydrofuranones on its basis]: Dis. cand. chem. sci., Krasnodar, 2012, 157 p.

12. Yakovlev M.M., Poskonin V.V. *Izvestiya vuzov, Severo-Kavkazskiy region, Estestvennye nauki*, 2010, no. 5 (159), pp. 60–64.

13. Yakovlev M.M., B.B. Poskonin V.V. *Fundamentalnye issledovaniya*, 2011, no. 8, part 1, pp. 207–210.

14. Michel L., Alain P.L., Bernard P.B., Gisele C.M. 3H-dihydrofuranone-2 derivatives and pharmaceutical use thereof: Patent of France 4346102, 1982. Bull. no. 9.

15. Stracke H.-U., Schlenzka E., Schenck G. Antimikrobielle Mittel: Patent of Germany 2538771, 1977. Bull. no. 13.

Рецензенты:

Стрижов Н.К., д.х.н., профессор, Кубанский государственный технологический университет, кафедра стандартизации и сертификации, г. Краснодар;

Кайгородова Е.А., д.х.н., проф., профессор, Кубанский государственный технологический университет, кафедра неорганической и физической химии, г. Краснодар.

Работа поступила в редакцию 17.10.2013.