

УДК 547.917:547.724.2:547.484.451

М.А. Смирнова, В.Е. Тарабанько, М.Ю. Черняк, А.А. Морозов

ПЕРЕРАБОТКА ГЕКСОЗНЫХ УГЛЕВОДОВ В ФУРАНОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ И ЛЕВУЛИНОВУЮ КИСЛОТУ

Введение

В настоящее время активно исследуются новые методы получения высокореакционных соединений - левулиновой кислоты (ЛК – III в схеме 1) и ее предшественника - 5-гидроксиметилфурфурола (5-ГМФ - II в схеме 1) из углеводной части растительного сырья. Эти вещества широко применяются для синтеза ряда фармацевтических препаратов, полимерных материалов, присадок к моторным топливам [1-2]. Галогенпроизводные 5-ГМФ, в частности 5-фтор-, 5-хлор-, 5-бромметилфурфурол, также представляют интерес как полу-продукты органического синтеза. Получение их из нефтехимического сырья нецелесообразно ввиду сложности и дороговизны процессов. В то же время углеводы, основную часть которых составляют гексозы (фруктоза, глюкоза, сахароза и др.), являются удобным возобновляемым сырьем для их получения.

Основная трудность реализации процессов синтеза ЛК и 5-ГМФ заключается в низкой селективности в концентрированных растворах углевода за счет образования побочных продуктов реакции – гуминовых веществ.

Известно большое количество способов получения ЛК и 5-ГМФ в присутствии различных катализаторов и растворителей в широкой области температур. Высокотемпературные (более 200°C) процессы получения ЛК и 5-ГМФ отличаются сложным аппаратурным оформлением и низкими выходами целевого продукта [3-4]. В качестве катализаторов применяются минеральные кислоты [5], ионообменные смолы [6], оксиды и соли металлов [7]. В отдельных случаях достигаются значительные выходы целевых продуктов (до 90 мол.% в пересчете на субстрат), но только при

концентрациях углевода не более 0,2 – 0,3 М. Твердые катализаторы склонны к осмолению гуминами и дезактивации. Большинство применяемых для выделения 5-ГМФ неводных растворителей отличаются высокой токсичностью (нитрилы) [8], высокими температурами кипения (полиэтиленгликоль, диметилсульфоксид) [9-10], нестабильностью в кислых средах (кетоны) [11], высокой вязкостью (ионные жидкости) [12-13]. Диоксан, являясь низкокипящим и стабильным растворителем, лишен перечисленных недостатков.

Для синтеза 5-галогенметилфурфуролов (5-хлор- и 5-бромметилфурфуролов) традиционно применяются двухфазные системы и различные опасные и специфические галогенирующие реагенты или неудобные в использовании сухие газообразные галогенводороды [14-15]. Сведений о синтезе и физико-химических характеристиках 5-форметилфурфурола (5-ФМФ), перспективного соединения для синтеза биологически активных веществ, содержащих фортметильную группировку, нами не найдено.

Цель настоящей работы заключается в исследовании возможностей получения 5-ГМФ и ЛК в системах вода - диоксан и вода - бутанол, а также одностадийного синтеза 5-галогенметилфурфуролов при умеренных температурах.

Экспериментальная часть

Эксперименты проводили в термостатированной колбе с обратным холодильником с постоянным перемешиванием реакционной массы, где смешивали разогретые растворы углевода, катализатора и органического растворителя. В течение реакции отбирали пробы водной и органической фаз или реакционной массы объемом 1 мл, нейтрализовали гидрокарбонатом натрия до pH=4 и

продукты реверсии

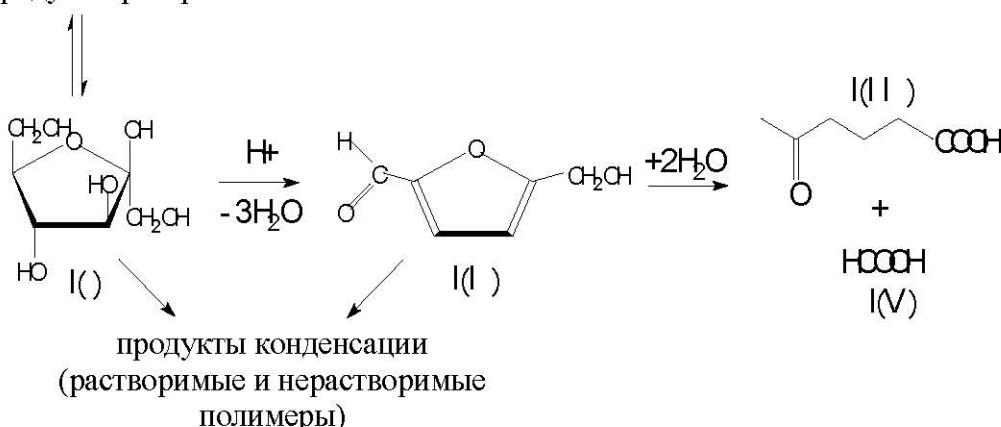


Схема 1. Кислотно-катализитическая конверсия углеводов в 5-ГМФ и ЛК

анализировали методом ГХ (Кристалл 2000М). Для выделения целевых продуктов реакционную массу отфильтровывали от гуминовых веществ, нейтрализовали гидрокарбонатом натрия и отгоняли растворитель при пониженном давлении. Полученные продукты анализировали методами

пользована новая катализитическая двухфазная система на основе бромида калия, серной кислоты и толуола [18]. Выход продукта при температурах 85 – 95 °С достигает 70 мол. %. В тех же условиях выход 5-БМФ из сахарозы не превышает 20 мол. %. Получение 5-хлорметилфурфурова (5-ХМФ)

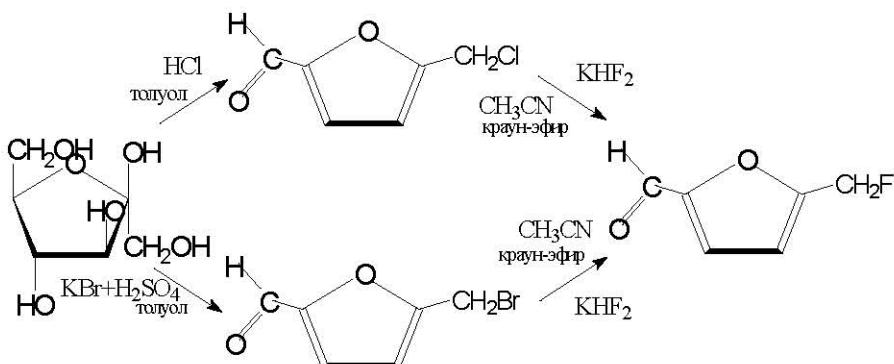


Схема 2. Получение 5-галогенметилфурфуролов на основе углеводов

ЯМР (Bruker DPX-200W, 200 МГц) и хромато-масс-спектрометрии (Agilent Technologies 7890 A) в Центре коллективного пользования КНЦ СО РАН.

Результаты и обсуждение

Для низкотемпературного получения 5-ГМФ нами разработаны новые кислотно-катализитические системы вода - диоксан в присутствии соляной кислоты [16] и вода-бутанол в присутствии гидросульфатов натрия и калия в качестве катализаторов при температурах около 100°С.

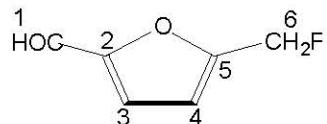
Диоксан является подходящим растворителем для проведения процесса конверсии по таким критериям, как летучесть, стабильность и невысокая токсичность. В растворе диоксан – вода 5-ГМФ образуется в качестве практически единственного растворимого продукта. Его выход достигает 78 мол. % в пересчете на фруктозу и снижается в 3 раза при увеличении концентрации углевода с 0,06 до 0,8 М. Концентрация органического растворителя, достаточная для получения 5-ГМФ в качестве основного продукта, – 70 – 90 об. %.

При использовании системы вода-бутанол [17] из фруктозы образуются алкилированные продукты – бутилфруктозид и 5-буксметилфурфурол. В качестве катализатора нами использовались гидросульфаты натрия и калия. Применение таких катализаторов обеспечивает регенерацию системы вода-бутанол и благодаря высокой каталитической активности – проведение процесса при атмосферном давлении. Выходы целевых продуктов достигает 80 мол. % в пересчете на углевод при концентрации фруктозы около 1 М, и такой результат является уникальным для низко- и высокотемпературных процессов. Из сахарозы в тех же условиях можно получить до 60 мол. % целевых продуктов.

Синтез галогенпроизводных 5-ГМФ осуществлялся нами согласно общей схеме 2. Для получения 5-бромметилфурфурола (5-БМФ) нами ис-

проводили в системе концентрированная соляная кислота – фруктоза – толуол: отношение фаз 1:10, 80 – 95°С, мольное отношение фруктоза – HCl 1 : 5. Выход продукта достигает 70 мол. %. Из сахарозы и глюкозы можно получить 46 и 16 мол. % 5-ХМФ, соответственно.

В литературе о методах получения 5-фторметилфурфурола не упоминается. Специфические свойства фторид-иона, в особенности его слабые нуклеофильные свойства не позволяют получить 5-ФМФ ионным обменом между фторидом серебра и 5-БМФ [19]. Поэтому в настоящей работе использована модификация реакции Финкельштейна фторирования органических бром- и хлорпроизводных фторидами щелочных металлов в присутствии краун-эфиров в аprotонных растворителях [20]. Краун-эфир действует как катализатор межфазного переноса, сolvатирует катион металла фторирующего агента, позволяя усилить нуклеофильные свойства иона фтора. Нами изучены процессы синтеза 5-ФМФ при взаимодействии 5-БМФ и 5-ХМФ с гидрофторидом калия в ацетонитриле присутствии дibenzo-24-краун-8 и дibenzo-18-краун-6. Максимальный выход целевого продукта (80 мол. %) достигается при превращении 5-БМФ в присутствии краун-эфира меньшего размера. 5-ФМФ выделен в чистом виде и впервые охарактеризован методами ЯМР спектроскопии и хромато-масс спектрометрии.



Спектр ЯМР¹H (600 МГц, CDCl₃), δ, м.д.: 5,4 (d 2H, -CH₂-, J_{H-F} = 48 Гц), 6,7 (d/d 1H CH_{Фур}, J_{3H-F} = 1,48 Гц, J_{3H-4H} = 3,60 Гц), 7,3 (d/d 1H CH_{Фур}, J_{4H-F} = 1,38 Гц, J_{3H-4H} = 3,54 Гц), 9,7 (s 1H CHO).

Спектр ЯМР¹³C (600 МГц, CDCl₃) δ, м.д.: 178,2 (с C1), 154,5 (д C5, J_{C-F} = 18,5 Гц), 148 (с C2),

121,5 (с C3), 113,2 (д C4, $J^2_{C-F} = 6\text{ Гц}$), 75,5 (д C6, $J^2_{C-F} = 166,2\text{ Гц}$)

Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): M⁺ 128 (100), 127(75), 110 (3), 99 (35), 81 (3), 80 (3), 71 (45), 70 (26), 69(23), 53(15), 52(20), 51 (100), 50(50), 49(10).

Заключение

Таким образом, нами изучены новые водно-органические системы для низкотемпературного

получения ЛК и 5-ГМФ из гексозных углеводов. Использование системы вода-бутанол позволяет получить до 80 мол. % целевых продуктов в концентрированном растворе углеводора. Изучены возможности получения галогенпроизводных 5-ГМФ на основе углеводородов при умеренных температурах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Corma, A. Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals/A. Corma, S. Iborra, A. Velty //Chem. Rev.-2007.-V.107.-P. 2411 – 2502.
2. Rosatella, A.A. 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) as building block platform: Biological properties, synthesis and synthetic application/A.A. Rosatella, S.P. Simeonov //Green Chem.-2011.-Vol.13.-P. 754 – 793.
3. Тимохин, Б.В. Левулиновая кислота в органическом синтезе/Б.В. Тимохин, В.А. Баранский //Усп. химии.-1999.-Т.68.-№ 1.-С. 80 – 93.
4. Тарабанько, В.Е. Получение 5-гидроксиметилфурфурола в проточном реакторе при высоких температурах /В.Е. Тарабанько, М.Ю. Черняк, М.А. Смирнова // Хим. в инт. уст. развития.-2006.-№14.-С. 53-75.
5. Kuster, B.F.M. The influence of the initial and catalyst concentration on the dehydration of D-fructose/B.F.M.Kuster, H.S. van der Baan //Carb. Res.-1977.-V.54.-P. 165 – 176.
6. Takagaki, A. A one-pot reaction for biorefinery: combination of solid acid and basecatalysts for direct production of 5-hydroxymethylfurfural from saccharides / A. Takagaki, M. Ohara //Chem. Comm.-2009.-P. 6276 – 6278.
7. Armaroli, T. Acid sites characterization of niobium phosphate catalysts and their activity in fructose dehydration to 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde /T. Armaroli, C. Carlini, A.M.R. Galetti //J. of Mol. Cat. A: Chem.-2000.-V.151.- P. 233 – 243.
8. Brown D.W. Dehydration reactions of fructose in non-aqueous media /D.W. Brown, A.J. Floyd //J. Chem. Tech. Biotech.-1982.-V. 32.-P. 920-924.
9. Kuster, B.F.M. The influence of water concentration on the dehydration of D-fructose /B.F.M. Kuster, H.S. van der Baan //Carb. Res.-1977.-V.54.-P.177 – 183.
10. Kei-ichi, S. Highly efficient catalytic activity of lanthanide (III) ions for conversion of saccharides to 5-hydroxymethyl-2-furfural in organic solvents /S. Kei-ichi, I. Yoshihisa, I. Hitoshi //Chem. Let. – 2000. – Vol. 1. – P. 22 – 23.
11. Fleche G. US Pat. 4339387. Process for manufacturing 5-hydroxymethylfurfural /13.07.1982.
12. Lansalot-Matras, C. Dehydration of fructose into 5-hydroxymethylfurfural in the presence of ionic liquids /C. Lansalot-Matras //Cat. Comm.-2003.-V. 4.-P. 517-520.
13. Cao, Q. Conversion of hexose into 5-hydroxymethylfurfural in imidazolium ionic liquids with and without a catalyst /Q. Cao, X.Guo, S. Yao /Carb. Res.-2011.-V. 346.-P. 956–959.
14. Newth, F.H. The conversion of sucrose into furan compounds. Part III. Some amidino-furans /F.H. Newth, L.F. Wiggins//J. Chem. Soc.-1947.-P. 396 – 398.
15. Sanda, K. Synthese du 5-bromomethyl- et du 5-chloromethyl-2-furannecarboxaldehyde /K. Sanda, L. Rigal, A. Gaset //Carb.Res.-1989.-V. 187.-№ 187.-P. 15–23.
16. Тарабанько В.Е., Смирнова М.А., Черняк М.Ю. Пат. РФ № 2363698. БИ № 22. Способ получения 5-гидроксиметилфурфурола /10.08.2009.
17. Тарабанько, В.Е. Исследование кислотно-катализитической конверсии углеводов в присутствии алифатических спиртов при умеренных температурах /В.Е. Тарабанько, М.А. Смирнова, М.Ю. Черняк //Хим. в инт. уст. разв. - 2005. - №13. - С. 551-558.
18. Тарабанько В.Е., Черняк М.Ю. Смирнова М.А. Патент РФ 2429234 БИ №26 Способ получения 5-бромметилфурфурола / 20.05.2011.
19. Черняк, М.Ю. Взаимодействие 5-бромметилфурфурола с фторидом серебра в метаноле и толуоле /М.Ю. Черняк, В.Е. Тарабанько, В.А. Соколенко, В. И. Шарыпов, А.А. Морозов, Е.О. Сучкова //J. of Sib. Fed. Univ. Chemistry. -2011. -№ 4. - P. 191-198.
20. Демлов Э. Межфазный катализ / Э. Демлов, З. Демлов. – М.: Мир, 1987.–466с.

□Авторы статьи:

Смирнова
Марина Александровна,
канд.хим.н., младший на-
учный сотрудник (Инсти-
тут химии и химической
технологии СО РАН,
Красноярск)
E-mail: mas-chem@mail.ru

Тарабанько .
Валерий Евгеньевич,
докт.хим.наук, проф., зав.
лабор. комплексной пере-
работки биомассы (Инсти-
тут химии и химической
технологии СО РАН,
Красноярск)
E-mail: veta@icct.ru

Черняк
Михаил Юрьевич,
канд.хим.наук,
старший научн. сотрудник
(Институт химии и хими-
ческой технологии СО
РАН, Красноярск)
E-mail: chernyak@icct.ru

Морозов
Андрей Андреевич,
аспирант (Институт хи-
мии и химической техно-
логии СО РАН, Красно-
ярск)
E-mail: jora-991@mail.ru