

УДК 547.725+547.724+544.472.2

Preparative 5-Hydroxymethylfurfural Oxydation by Concentrated Nitric Acid

**Andrey A. Morozov, Mikhail Y. Chernyak,
Valery E. Tarabanko and Alexander A. Kondrasenko***
*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS
50-24 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia*

Received 22.10.2014, received in revised form 16.11.2014, accepted 30.11.2014

The 5-hydroxymethylfurfural oxydation process by concentrated nitric acid has been studied. Temperature was ranging from -16 to +60 °C. 5-Hydroxymethylfurfural was converted to the oxidized derivatives, 2,5-furandicarboxylic acid, 5-formyl-2-furancarboxylic acid, and 2,5-diformylfuran. 60% total yield of oxidized derivatives was attained under optimized reaction conditions.

Keywords: 2,5-furandicarboxylic acid, 2,5-diformylfuran, oxydation, nitric acid, 5-hydroxymethylfurfural.

Препаративное окисление 5-гидроксиметилфурфуrolа азотной кислотой

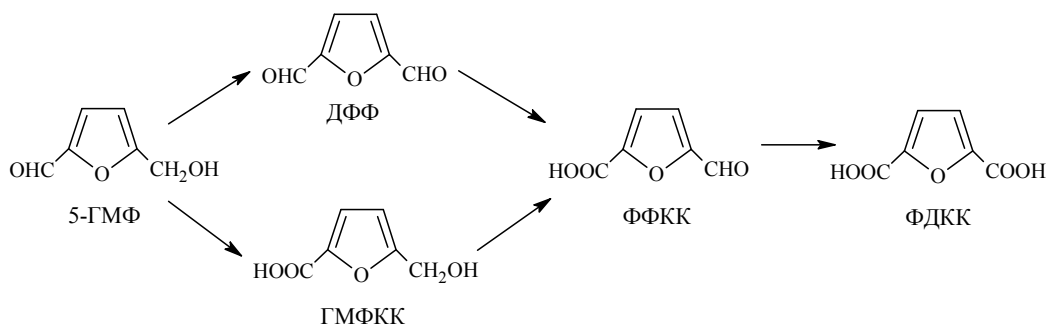
**А.А. Морозов, М.Ю. Черняк,
В.Е. Тарабанько, А.А. Кондрасенко**
*Институт химии и химической технологии СО РАН
Россия, 660036, Красноярск, Академгородок, 50-24*

Изучен процесс окисления 5-гидроксиметилфурфуrolа концентрированной азотной кислотой в интервале температур от минус 16 до 60 °C. Получен 60%-ный суммарный выход фурановых кислот и альдегидов.

Ключевые слова: 2,5-фурандикарбоновая кислота, 2,5-диформилфуран, окисление, азотная кислота, 5-гидроксиметилфурфуrol.

Введение

Использование возобновляемого растительного сырья в химической промышленности – это не только перспективы развития химической технологии, но и современное ее состояние. Фурановые соединения в промышленном масштабе в основном, получают из фурфурола, продукта гидролиза растительных пентозных углеводов, гемицеллюлоз. 5-гидроксиметилфурфурол (5-ГМФ), получаемый кислотнo-каталитической дегидратацией гексозных углеводов, обладает широкими синтетическими возможностями благодаря наличию реакционноспособных карбонильной, гидроксильной групп и фуранового кольца. Низкая стабильность 5-ГМФ является следствием многогранности его химических свойств [1]. Продукты окисления 5-ГМФ: 2,5-диформилфуран (ДФФ), 5-гидроксиметил-2-фуранкарбоновая кислота (ГМФКК), 5-формил-2-фуранкарбоновая кислота (ФФКК), 2,5-фурандикарбоновая кислота (ФДКК) более стабильные соединения, чем 5-ГМФ, они используются в качестве сырья в производстве пластиков, новых материалов и фармацевтических препаратов [1].



Один из самых стабильных продуктов окисления 5-ГМФ – 2,5-фурандикарбоновая кислота может служить для получения аналога полиэтилентерефталата – полиэтиленфурата, имеющего более привлекательные технологические свойства [2, 3]. Не менее интересен 2,5-диформилфуран, который способен быть платформой для синтеза полимеров с непрерывной сопряженной системой π -связей [3, 4]. Такие полимеры могут найти применение в качестве органических проводников и полупроводников и в других специальных областях [4]. 2,5-диформилфуран можно использовать также для синтеза циклических оснований Шиффа, аналогов краун-эфиров, медицинских препаратов и др. [5-7].

Один из первых методов получения ДФФ реализован путем окисления 5-хлорметилфурфурола 60%-ной азотной кислотой [8]. Процесс проводили при осторожном нагревании до начала бурного выделения окислов азота (40-60 °С) с дальнейшим быстрым охлаждением. Для отделения образующихся фуранкарбоновых кислот реакцию массу обрабатывали карбонатом бария. ДФФ экстрагировали эфиром. Основной акцент был сделан на получение ДФФ, выход которого не превышает 25–30 % [8].

Применение в качестве окислителя перманганата калия в щелочной среде позволяет получить 2,5-фурандикарбоновую кислоту из 5-ГМФ с выходом 50–75 % [9, 10]. Получаемая таким образом ФДКК содержит примесь 2-формил-5-фуранкарбоновой кислоты, устранение которой возможно путем последующего доокисления.

Весьма интенсивно исследуются методы гетерогенно-каталитического окисления 5-ГМФ [11]. В работе [12] показана возможность окисления 5-ГМФ в 2,5-фурандикарбоновую кислоту

кислородом в водно-щелочной среде на платино- и золотосодержащих катализаторах с селективностью до 80 и даже 99 % при конверсии 5-ГМФ 100 %. Выходы ФДКК 71 – 79 % достигнуты на катализаторах Au/CeO₂ и Au/TiO₂ [13-15].

Окисление 5-ГМФ в ДФФ проводят на менее активных катализаторах (по сравнению с катализаторами получения ФДКК) на основе Co, Ce, Ru и Pd [16-17]. Процессы проводят в органических растворителях, например в метилизобутилкетоне, при температурах до 120 °С. Максимальные выходы ДФФ достигают 80–92 %. Окислением 5-ГМФ в уксусной кислоте в присутствии ацетатов кобальта и марганца получено до 82–87 % ДФФ [18].

Гетерогенные катализаторы на основе менее активных оксидов меди (II) и серебра позволяют окислить 5-ГМФ кислородом только по альдегидной группе с выходом 5-гидроксиметилфуран-2-карбоновой кислоты до 80–90 % [19].

Известны попытки окисления фруктозы и глюкозы в ДФФ с использованием бифункциональных катализаторов, точнее, двух катализаторов (катионообменные смолы и нанесенный рутениевый катализатор). Выходы 2,5-ДФФ относительно невелики – 40–45 % из фруктозы и 20–30 % из глюкозы, что связывается с низким выходом 5-ГМФ при первичной дегидратации углеводов [20].

Для синтеза ДФФ окислением 5-ГМФ можно использовать стехиометрические окислители, такие как NaOCl, Ba(MnO₄)₂, CrO₃ в пиридине, однако применение этих окислителей сопряжено с накоплением труднорегенерируемых отходов. Подробно применение этих окислителей описано в обзоре [21].

В промышленных масштабах каталитическое окисление имеет очевидные преимущества над более дорогими и неэкологичными стехиометрическими окислителями. На уровне препаративного синтеза продуктов окисления 5-ГМФ в лаборатории использование катализаторов сталкивается с определенными ограничениями, в первую очередь по их расходу и стабильности, которые в некоторой степени исключаются применением азотной кислоты как наиболее доступного окислителя. Азотная кислота используется для окисления широкого спектра алифатических спиртов в капроновую, адипиновую и другие кислоты [22]. Сведений о возможности окисления 5-гидроксиметилфурфуrolа азотной кислотой в литературе, однако, не найдено.

Цель настоящей работы заключается в разработке препаративного метода окисления 5-гидроксиметилфурфуrolа азотной кислотой.

Экспериментальная часть

5-гидроксиметилфурфуrol синтезировали конверсией фруктозы в растворе бисульфата натрия [23].

В стеклянный реакционный сосуд помещали 0,4 моль 5-ГМФ (50 г) и приливали 100 мл концентрированной ($\rho=1,3$ г/мл) азотной кислоты. Реакция экзотермична, но требует небольшого начального нагрева, после чего (10-15 мин) реакционная масса самопроизвольно разогревается до 50–60 °С. После начала бурного выделения нитрозных газов реакционный сосуд быстро охлаждали на льду. Пробы реакционной массы подщелачивали до pH 3–4 и анализировали на содержание продуктов окисления. Для выделения ДФФ реакционную массу подщелачивали до pH 7 и экстрагировали продукт диэтиловым эфиром. Эксперименты по окислению проводились и при фиксированных температурах: 4 (1 ч) и –15 °С (24 ч).

Продукты окисления анализировали методом ЯМР ^1H . Спектры ПМР записаны на спектрометре BrukerAvanceIII 600 MHz, (ЦКП КНЦ СО РАН) с дейтериевой стабилизацией с привязкой к сигналу метильной группы уксусной кислоты (внутренний стандарт).

Результаты и обсуждение

Применение методики окисления 5-хлорметилфурфуrolа в ДФФ, описанной в [8], для окисления 5-ГМФ (осторожное нагревание с концентрированной азотной кислотой до прекращения бурного выделения нитрозных газов, продолжительность окисления 40 мин) дает смесь продуктов окисления, в которой ДФФ имеет лишь 5 % от общей суммы продуктов, что значительно ниже по сравнению с окислением 5-хлорметилфурфуrolа [8]. Основные продукты представлены равными количествами фурандикарбоновой и формилфуринакарбоновой кислот, о накоплении которых в [8] не упоминается.

Спектр ЯМР ^1H реакционной массы изображен на рис. 1.

В [8] получение ФДКК осуществляли путем последующего окисления полученного ДФФ свежесажженным гидроксидом серебра с выходом 80-90 %. Таким образом, суммарный выход фурановых продуктов окисления 5-хлорметилфурфуrolа не превышал 30 %.

Использование же 5-ГМФ вместо 5-хлорметилфурфуrolа в аналогичных условиях дает вдвое больший выход продуктов окисления за счет накопления фурановых кислот в процессе окисления 5-ГМФ в ДФФ: 0,08 моль ДФФ (20 мол.%), 0,15 моль (40 мол.%) смеси ФДКК и ФФКК.

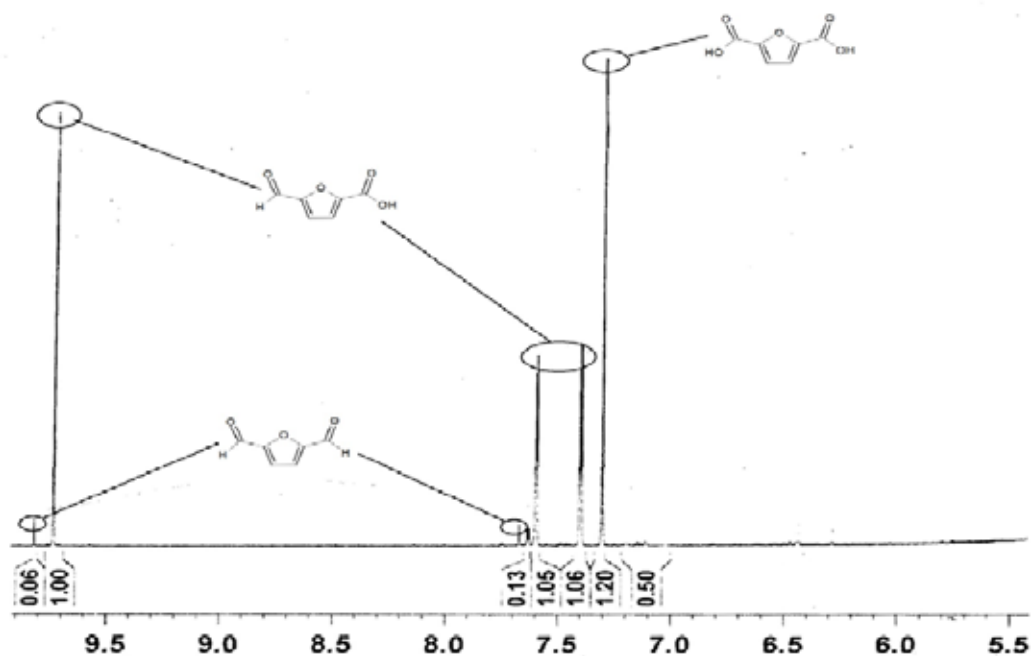


Рис. 1. ЯМР ^1H реакционной массы после окисления 5-ГМФ в режиме самопроизвольного разогрева от 35 до 60 °С (d^6 -ДМСО). ДФФ: δ 7.67 (s, 2H); 9.82 (s, 2H), ФДКК: 7.32 (s, 2H), ФФКК: δ 7.40 (d, 1H); 7.59 (d, 1H), δ 9.73 (s, 1H)

Наименее стабильным продуктом в этой смеси является 2,5-диформилфуран. Доокисление азотной кислотой (дальнейшее нагревание реакционной смеси с азотной кислотой) смеси продуктов для получения 2,5-фурандикарбоновой кислоты нецелесообразно вследствие разрушения 2,5-диформилфурана и невозможности избавиться от примеси формилфуранкарбоновой кислоты. Получение относительно чистой 2,5-фурандикарбоновой кислоты возможно последующим окислением смеси продуктов перманганатом калия в щелочной среде, однако и в этом случае выход значительно снижается (до 40 мол.%).

Попытка проведения процесса окисления при температуре 4 °С не привела к улучшению результатов. Выход продуктов сопоставим с проведением процесса при нагревании, но увеличивается продолжительность процесса (24 ч). При минус 16 °С процесс окисления 5-ГМФ не идет.

Таким образом, окисление 5-гидроксиметилфурфуrolа азотной кислоты дает в два раза больше фурановых кислот и альдегидов по сравнению с процессом окисления 5-хлорметилфурфуrolа.

Список литературы

1. Michael A. Lilga, Richard T. Hallen, Michel Gray. Production of Oxidized Derivatives of 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) // *Top Catal.* 2010. No 53. P. 1264–1269; DOI 10.1007/s11244-010-9579-4.
2. Rodrigo Lopes de Souza, Hao Yu, Franck Ratabouland Nadine Essayem. 5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF) Production from Hexoses: Limits of Heterogeneous Catalysis in Hydrothermal Conditions and Potential of Concentrated Aqueous Organic Acids as Reactive Solvent System // *Challenges.* 2012. No 3. P. 212-232; DOI:10.3390/challe3020212.
3. Mike Lilga. Perspectives on Biobased Products & Production of Oxidized and Reduced Derivatives of 5-Hydroxymethylfurfural (HMF). Northwest Bioenergy Research Symposium Seattle. WA. November 13. 2012.
4. Onofre Casanova Navarro, Avelino Corma Cano's, Sara Iborra Chornet. Chemicals from Biomass: Aerobic Oxidation of 5-Hydroxymethyl-2-Furaldehyde into Diformylfuran Catalyzed by Immobilized Vanadyl-Pyridine Complexes on Polymeric and Organofunctionalized Mesoporous Supports // *Top Catal.* 2009. No 52. P. 304–314. DOI 10.1007/s11244-008-9153-5.
5. Feringa Ben L., Hulst, Ron, Rikers, Ruud, Brandsma, Lambert. Dimetalation of Furans and Thiophenes. One-Pot Procedures for Furan-2,5- and Thiophene-2,5-dicarboxaldehyde // *Synthesis.* 1988. No4. P. 316-318.
6. Tengfei Xiang. Synthesis and characterization of polymeric schiff bases from 2,5-diformylfuran. 2012. Master of Science, University of Akron, Chemistr. http://rave.ohiolink.edu/etdc/view?acc_num=akron1353710697.
7. Gandini, A., Belgacem, M. N. Furans in polymer chemistry. *Prog. Polym. Sci.* 1997. 22. P. 1203-1379.
8. William Francis Cooper, B.A. and Walter Harold Nuttall, F.I.C.CXII. – Furan-2:5-dialdehyde // *J. Chem. Soc., Trans.* 1912. No 101. P. 1074-1081. DOI: 10.1039/CT9120101074.
9. George Gonis, E.D. Amstutz. The Preparation of Furan-2,5-dicarboxylic Acid // *J. Org. Chem.* 1962. 27 (8). P. 2946–2947. DOI: 10.1021/jo01055a524.

10. United States Patent 7411078. Method for producing furan-2,5-dicarboxylic acid.
11. Michèle Besson, Pierre Gallezot, and Catherine Pinel. Conversion of Biomass into Chemicals over Metal Catalysts // *Chem. Rev.* [dx.doi.org/10.1021/cr4002269](https://doi.org/10.1021/cr4002269).
12. Hicham Ait Rass, Nadine Essayema and Michèle Besson. Selective aqueous phase oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid over Pt/C catalysts: influence of the base and effect of bismuth promotion // *Green Chem.* 2013. 15. P. 2240-2251. DOI: 10.1039/C3GC40727F.
13. Basudeb Saha, Saikat Dutta and Mahdi M. Abu-Omar. Aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural with homogeneous and nanoparticulate catalysts // *Catal. Sci. Technol.* 2012. 2. P. 79-81.
14. Onofre Casanova, Sara Iborra, and Avelino Corma, Biomass into Chemicals: Aerobic Oxidation of 5-Hydroxymethyl-2-furfural into 2,5-Furandicarboxylic Acid with Gold Nanoparticle Catalysts // *ChemSusChem.* 2009. 2. P. 1138 – 1144.
15. Thomas Pasini, Marco Piccinini, Magda Blosi, Rosa Bonelli, Stefania Albonetti, Nikolaos Dimitratos, Jose A. Lopez-Sanchez, Meenakshisundaram Sankar, Qian He, Christopher J. Kiely, Graham J. Hutchings and Fabrizio Cavani. Selective oxidation of 5-hydroxymethyl-2-furfural using supported gold–copper nanoparticles // *Green Chem.* 2011. 13. P. 2091.
16. Yimei Wang, Bing Liu, Kecheng Huang, Zehui Zhang. Aerobic Oxidation of Biomass-Derived 5-(Hydroxymethyl)furfural into 2,5-Diformylfuran Catalyzed by the Trimetallic Mixed Oxide (Co–Ce–Ru) // *Ind. Eng. Chem. Res.* [dx.doi.org/10.1021/ie4034363](https://doi.org/10.1021/ie4034363).
17. Atsushi Takagaki, Miho Takahashi, Shun Nishimura, and Kohki Ebitani. One-Pot Synthesis of 2,5-Diformylfuran from Carbohydrate Derivatives by Sulfonated Resin and Hydrothermalite-Supported Ruthenium Catalysts // *ACS Catal.* 2011. 1. P. 1562–1565.
18. United States Patent 2012/0059178 A1. Oxidation of furfural compounds. 2012.
19. United States Patent 3326944. Method of producing dehydromucic acid. 1967.
20. Gary A. Halliday, Robert J. Young, Jr., and Vladimir V. Grushin. One-Pot, Two-Step, Practical Catalytic Synthesis of 2,5-Diformylfuran from Fructose // *Organic Letters.* 2003. Vol. 5. No. 11. P. 2003 – 2005. DOI:10.1021/ol034572a.
21. Lewkowski J. Synthesis, chemistry and applications of 5-hydroxymethylfurfural and its derivatives // *Arkivoc.* 2001. Vol. 25. No 1. P. 17-54.
22. N. V. Svetlakov, V. G. Nikitin, and E. A. Nikolaeva. Oxidation with Nitric Acid of Aliphatic Alcohols and Diols to Carboxylic Acids // *Russian Journal of Organic Chemistry.* 2007. Vol. 43. No. 5. P. 773–774. DOI: 10.1134/S1070428007050235.
23. Тарабанько В.Е., Черняк М.Ю., Смирнова М.А., Челбина Ю.В. Низкотемпературный синтез 5-гидроксиметилфурфура // *Химия растительного сырья.* 2011. № 1. С. 87-92.