

УДК 661.78

## 5-Butoxymethylfurfural Catalytic Hydrogenation over Palladium Catalysts

Irina L. Simakova<sup>\*a</sup>, Andrey A. Morozov<sup>b</sup>,  
Valery E. Tarabanko<sup>b</sup> and Mikhail Yu. Chernyak<sup>b</sup>

<sup>a</sup>*Boreskov Institute of Catalysis SB RAS  
5 Lavrenteva, Novosibirsk, 630090 Russia*

<sup>b</sup>*Institute of Chemistry and Chemical technology SB RAS  
50-24 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036 Russia*

Received 29.09.2014, received in revised form 14.10.2014, accepted 18.11.2014

---

*The 5-butoxymethylfurfural (5-BMF) catalytic hydrogenation process has been studied using SIBUNIT and zirconium dioxide supported palladium catalysts in tetrahydrofuran and butanol, respectively. 5-BMF dibutylacetal is the main product of heating the solution of 5-BMF without both catalyst and hydrogen. Butyl ester of 5-butoxymethyl-2-furan carboxylic acid and butanal dibutylacetal traces have also been detected. In the first step, processes of the furan ring hydrogenation to tetrahydrofuran derivatives using palladium catalysts occur. Hydrogenation of the dibutylacetal group occurs slower than the furan ring conversion. Hydrogenolysis and migration of the furan ring substituents have also been observed.*

*Keywords: 5-butoxymethylfurfural, catalytic hydrogenation, palladium catalysts, 5-butoxymethylfurfural dibutylacetal.*

---

---

© Siberian Federal University. All rights reserved

\* Corresponding author E-mail address: [simakova@catalysis.ru](mailto:simakova@catalysis.ru)

## Каталитическое гидрирование

### 5-бutoксиметилфурфуrolа на палладиевых катализаторах

**И.Л. Симакова<sup>а</sup>, А.А. Морозов<sup>б</sup>,  
В.Е. Тарабанько<sup>б</sup>, М.Ю. Черняк<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
Россия, 630090, Новосибирск, пр. Акад. Лаврентьева, 5

<sup>б</sup>Институт химии и химической технологии СО РАН  
Россия, 660036, Красноярск, Академгородок, 50-24

---

*Изучен процесс каталитического гидрирования 5-бutoксиметилфурфуrolа (5-БМФ) на палладиевых катализаторах, нанесенных на углеродный носитель сибунит и диоксид циркония в тетрагидрофуране и бутаноле соответственно. При нагревании раствора 5-БМФ в бутаноле без катализаторов и водорода основным продуктом является дибутилацеталь 5-БМФ, в небольших концентрациях зарегистрированы также бутиловый эфир 5-бutoксиметил-2-фуранкарбоновой кислоты и дибутилацеталь бутанала. В присутствии палладиевых катализаторов в первую очередь протекают процессы гидрирования фуранового кольца в тетрагидрофурановые производные с сохранением дибутилацетальной группировки. Наблюдаются также процессы гидрогенолиза и миграции заместителей в фурановом кольце.*

*Ключевые слова:* 5-бutoксиметилфурфуrol, каталитическое гидрирование, палладиевые катализаторы, дибутилацеталь 5-бutoксиметилфурфуrolа.

---

#### Введение

Разработка методов получения топлива и ценных химических соединений из растительной биомассы – важнейший тренд развития современной химической промышленности. Продукты такого типа получают либо биохимическими методами (этанол, бутанол и др.), либо химическими (продукты пиролиза, гидролиза и др.). Кислотно-каталитические процессы превращения углеводов характеризуются относительно большими скоростями по сравнению с ферментативными, а по сравнению с процессами пиролиза – узким набором продуктов. В основном это 5-гидроксиметилфурфуrol (5-ГМФ), леулиновая (4-кетопентановая) кислота и фурфуrol из пентозных сахаров.

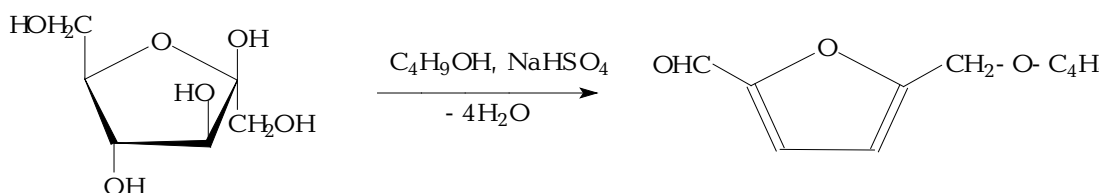
Биотоплива на основе фурфуrolа, весьма доступного продукта кислотно-каталитической конверсии пентозных углеводов, только начинают разрабатываться [1]. Синтезированы и определены октановые числа (ОЧ) этилфурфурилового эфира (ОЧ = 110) [2], пропилфурфурилового и бутилфурфурилового эфиров (113 и 97 соответственно). Один из наиболее перспективных продуктов гидрирования фурфуrolа, 2-метилфуран, в смеси с бензином успешно прошел до-рожные испытания (90 000 км) [3].

Каталитическим гидрированием 5-гидроксиметилфурфуrolа и его эфиров получают перспективные добавки к бензинам (2,5-диметилфуран, октановое число 119) [3, 4] и дизельным

топливам (бутиллевулинат, бутилвалерат). Разрабатываются современные методы получения 5-этоксиметилфурфуrolа [5].

Для гидрирования 5-ГМФ в 2,5-диметилфуран используют медно-рутениевые катализаторы на углеродном носителе [4]. Катализатор Ru/C приводит к образованию в основном продуктов гидрирования фуранового кольца, катализатор  $\text{CuCrO}_4$  быстро дезактивируется. Гидрирование раствора 2,5-гидроксиметилфурфуrolа в 1-бутаноле на медно-рутениевом катализаторе с атомным соотношением 3:1 при 453 К приводит к максимальному выходу диметилфурана – селективность образования диметилфурана 71 %, фурфурилового спирта 4 % и других продуктов 20 % при конверсии 5-гидроксиметилфурфуrolа 52 % [3]. В ряде других статей в качестве катализаторов гидрирования использовали также палладиевые и медные катализаторы [6-9].

Новыми продуктами переработки фруктозы в спиртовых средах являются 5-алкоксиметилфурфуrolы, например 5-бutoксиметилфурфуrol [10], получаемый в присутствии концентрированных водных растворов гидросульфата натрия в качестве катализатора:



Цель настоящей работы заключается в изучении процессов каталитического гидрирования 5-бutoксиметилфурфуrolа на палладиевых катализаторах.

### Экспериментальная часть

**Синтез 5-бutoксиметилфурфуrolа.** 100 мл реакционного раствора, содержащего 150 г/л сахарозы и 560 г/л бисульфата натрия, помещали в реакционный сосуд, оборудованный обратным холодильником, системой перемешивания, и добавляли 200 мл бутанола. Реакционную массу доводили до кипения (102–103 °С) и нагревали в течение 6 ч, затем охлаждали и отделяли органическую фазу, которую затем нейтрализовали 10%-ным раствором бикарбоната натрия до pH 6-7 и определяли концентрацию образовавшегося простого эфира 5-ГМФ методом газожидкостной хроматографии. Далее отгоняли непрореагировавший спирт и полученный концентрат перегоняли под вакуумом (2 мм рт. ст.) [10].

**Синтез катализаторов гидрирования.** Катализаторы получали нанесением активных компонентов на углеродный мезопористый носитель сибунит ( $S_{уд} = 355 \text{ м}^2/\text{г}$ ) [11] и оксидный носитель  $\text{ZrO}_2$  ( $S_{уд} = 96 \text{ м}^2/\text{г}$ ) фракции 40–70 мкм.

Катализатор 6%-ный Pd/C синтезировали методом пропитки углеродного носителя сибунит раствором  $\text{PdCl}_2$  с последующим восстановлением до металлического палладия в токе водорода при нагревании до температуры 250 °С со скоростью нагрева 1,5 °С/мин.

Нанесенный катализатор 2%-ный Pd/ $\text{ZrO}_2$  был приготовлен методом пропитки по влагоемкости. Катализатор восстанавливали в термопрограммируемом режиме при температуре до 628 К.

**Анализ реакционной смеси.** Идентификацию конденсированных продуктов осуществляли методом хромато-масс-спектрологии на приборах VG-7070 GC/MS (колонка 30 м x 0,2 мм

Silicone SE-30) и Agilent 5973N EI/PCI (колонка 30 мм x 0,25 мм HP-5ms). Количественный анализ реакционных смесей проводили методом газожидкостной хроматографии на хроматографе ЛХМ-80 (НПО «Агроприбор») с пламенно-ионизационным детектором и кварцевой насадочной колонкой 2,0 м x 2,0 мм, заполненной сорбентом Chromosorb 101, модифицированным 5%-ным FFAP. Газ-носитель – азот. Обработка хроматограмм производилась с помощью пакета программ «Гепард».

Определение процентного содержания металла на углеродном носителе проводили рентгеноспектральным методом на флуоресцентном анализаторе VRA-30 с Cr-анодом рентгеновской трубки.

Удельные поверхности образцов определены методом тепловой десорбции азота с использованием анализатора удельной поверхности Sorptomatic 1900.

Спектры РФЭС были записаны на фотоэлектронном спектрометре SPECS с использованием немонахроматизированного излучения AlK $\alpha$  ( $h\nu = 1486,61$  эВ, 205 Вт). Шкала энергий связи ( $E_{св}$ ) была предварительно откалибрована по положению пиков основных уровней металлического золота и меди: Au4f $7/2$  (84,0 эВ) и Cu2p $3/2$  (932,67 эВ). Эффект подзарядки, возникающий в процессе фотоэмиссии электронов, учитывали с помощью метода внутреннего стандарта, в качестве которого использовали линию C1s (284,5 эВ) углерода (сибунит) или Zr 3d $5/2$  линия циркония ( $E_{св} = 182,3$  эВ) в составе оксида ZrO $_2$ . Обзорные спектры записывали при энергии пропускания анализатора – 50 эВ, отдельные спектральные районы – 10 и 20 эВ.

Анализ методом ПЭМВР проводили на просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения JEM-2010 (Япония) с разрешением по решетке 0,14 нм и ускоряющим напряжением 200 кВ. Средний диаметр частиц (не менее 250 частиц) рассчитывали по следующей формуле:

$$d_m = \frac{\sum_i (x_i d_i)}{\sum_i x_i}, \quad (1)$$

где  $x_i$  – число частиц с диаметром  $d_i$ .

Элементный анализ поверхности образцов (EDX) проводили с энергодисперсионным рентгеновским детектором EDAX DX-4 фирмы Ametek Inc., США. Площадь анализируемой поверхности составляла 150-300 нм $^2$ .

**Гидрирование 5-буксиметилфурфуrolа.** Эксперименты по жидкофазному гидрированию 5-буксиметилфурфуrolа в бутаноле проводили в автоклаве (150 мл) из нержавеющей стали под давлением водорода 10 атм при 200 °C с автоматическим контролем за объемом поглощенного газа. Загрузка н-бутанола 19 г, 5-буксиметилфурфуrolа – 1 г. Масса катализатора и продолжительность эксперимента указаны далее по тексту.

Гидрирование 5-буксиметилфурфуrolа в тетрагидрофуране проводили в стеклянном реакторе с обратным холодильником при температуре 60 °C. В реактор загружали катализатор (стандартная навеска 0,2 г) с последующей предобработкой в течение 1 ч в токе водорода при температуре 473 К. В качестве исходной реакционной смеси использовали раствор 5-буксиметилфурфуrolа (1 г) и растворитель (19 г). При проведении реакции в восстановительной атмосфере водород из баллона предварительно пропускали через колонну с Ni-Cr-

катализатором для очистки от примесей кислорода и через колонну с сорбентом для очистки от примесей воды и затем подавали в реактор. Продукты реакции собирали в пробоотборник и анализировали методом ГХ/МС и газожидкостной хроматографии (ГЖХ). Во всех без исключения экспериментах наблюдался сигнал бутиллевулината (площадь пика 3–6 % от площади сигнала растворителя, время удерживания 14,5 мин), накопившегося, вероятно, при хранении 5-БМФ.

Для выяснения вклада термического превращения 5-буксиметилфурфуrolа проводили холостой эксперимент в сопоставимых условиях в отсутствие катализатора.

### Результаты и обсуждение

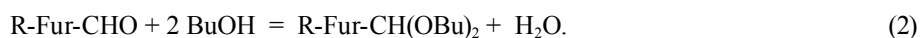
**Термические превращения 5-буксиметилфурфуrolа.** В легкокипящем растворителе, тетрагидрофуране ( $T_{\text{кип}} 65\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), хроматограмма раствора 5-буксиметилфурфуrolа кроме растворителя и незначительных посторонних примесей содержит только пик основного вещества.

Хроматографирование раствора 5-БМФ в бутаноле дает исходный 5-БМФ (площадь пика 18,3 % от пика бутанола), значительное количество его дибутилацетала (5-БМФ-ДБА, 15,7 %) и небольшой пик дибуксикбутана (табл. 1).

После нагревания раствора 5-БМФ в бутаноле без катализатора и водорода образуются те же продукты, но выходы дибуксикбутана в четыре раза превышают результаты хроматографирования исходного раствора, а 5-БМФ-ДБА – в два раза. В небольших количествах (0,8 %) регистрируется бутиловый эфир 2-буксиметил-5-фуранкарбонной кислоты.

Следует отметить, что чувствительность масс-спектрометра к анализируемым фурановым продуктам примерно в десять раз выше, чем к бутанолу: сумма сигналов фурановых продуктов составляет 45 % от сигнала бутанола, а их содержание – около 5 мас. %. Отсутствие стандартных веществ и калибровки не позволяет точно определить выходы продуктов в рассматриваемом процессе. Тем не менее, если допустить, что в соответствии с хроматограммой 5-БМФ-ДБА является основным продуктом превращения 5-БМФ, то оценка по результатам табл. 1 показывает, что чувствительность прибора к 5-БМФ-ДБА в три раза выше, чем к 5-БМФ, а конверсия реагента в этот продукт после нагревания раствора находится на уровне 40 %.

Полученные результаты показывают, что основной маршрут термических превращений 5-буксиметилфурфуrolа в бутаноле состоит в образовании дибутилацетала, и образуется он даже в испарителе хромато-масс-спектрометра:



Следует отметить, что образование ацеталей при температурах до 100 °С практически не идет из-за термодинамических ограничений [12]. В рассматриваемом температурном диапазоне порядка 200 °С эти ограничения частично устраняются.

Образование в реакционной смеси примесей дибутилацетала бутаноля (дибуксикбутана) и бутилового эфира 2-буксиметил-5-фуранкарбонной кислоты может быть обусловлено протеканием побочных реакций типа Мейервейна-Пондорфа-Верлея (окисление бутанола фурфуrolом) и Канниццаро соответственно.

Таблица 1. Состав продуктов превращения 5-БМФ (в % площади пика в хроматограмме полного ионного тока) без катализаторов

№ пробы	Бутанол	5-БМФ	5-БМФ дибутил-ацеталь	1,1-дибутоксид-бутан	Бутиловый эфир 2-бутоксиметил-5-фуранкарбоновой кислоты	Сумма фурановых производных
1	100	18.3	15.7	0.9	-	34
2	100	13.5	31.2	3.9	0,8	45,5

\* Проба 1 – раствор 1 г 5-БМФ в 19 г бутанола, проба 2 – то же, после нагревания в автоклаве в течение 4,5 ч.

**Характеристика катализаторов.** Для гидрирования 5-бутоксиметилфурфуrolа на основании анализа литературных данных были выбраны и приготовлены палладиевые катализаторы Pd/ZrO<sub>2</sub> и Pd/C.

Анализ методом ПЭМВР показывает, что образец 6%-ного Pd/C содержит частицы металла со средним размером 3,2 нм, равномерно распределенные по поверхности углеродного носителя. По данным РФЭС, катализатор содержит в основном металлические частицы с незначительным присутствием металла в промежуточном окисленном состоянии.

Катализатор 2%-ного Pd/ZrO<sub>2</sub>, по данным ПЭМ, имеет частицы металла со средним размером 2,9 нм, равномерно распределенные по поверхности оксида циркония (рис. 1). Согласно данным РФЭС, катализатор содержит в основном металлические частицы с незначительным присутствием металла в промежуточном окисленном состоянии (рис. 1).

Каталитическое гидрирование 5-бутоксиметилфурфуrolа. Гидрирование 5-бутоксиметилфурфуrolа в тетрагидрофуране в присутствии катализатора 6 %-ного Pd/C проводили при 60 °С, давлении водорода 1 атм в течение 3–17 ч. Уже через 3 ч гидрирования 5-бутоксиметилфурфуrol в растворе не регистрируется. Среди продуктов гидрирования убедительно идентифицировать удалось только 2,5-диметилтетрагидрофуран и 2,5-диметилфуран (табл. 2). Концентрация последнего убывает во времени в результате гидрирования в соответствующий тетрагидрофуран и другие неидентифицированные продукты.

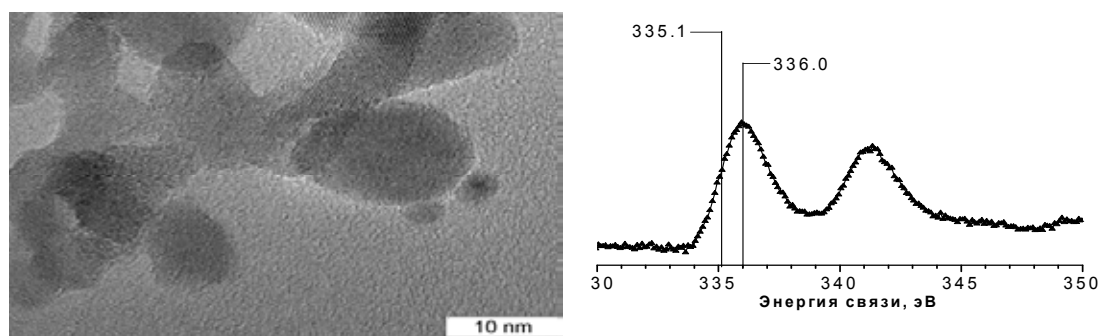


Рис. 1. ПЭМВР-снимок катализатора 2%-ного Pd/ZrO<sub>2</sub> (слева), РФЭС-спектр катализатора 2%-ного Pd/ZrO<sub>2</sub> до реакции (справа)

Таблица 2. Состав реакционной смеси раствора 5-буксиметилфурфуrolа в процессе гидрирования в присутствии катализатора 6 %-ного Pd/C. Продолжительность эксперимента 3 – 17 ч

Время удерживания, мин	Площадь пика, % (3 ч)	Площадь пика, % (4,5 ч)	Площадь пика, % (17 ч)	Соединение
3,771	100	100	100	Тетрагидрофуран
4,25	-	0,93	1,19	2,5-Диметилтетрагидрофуран
4,312	5,95	3,36	1,93	2,5-Диметилфуран

Состав продуктов гидрирования 5-буксиметилфурфуrolа в присутствии катализатора 2%-ного Pd/ZrO<sub>2</sub> более сложен и разнообразен (табл. 3). Согласно данным ГХМС, при полной конверсии 5-БМФ суммарный сигнал фурановых производных составляет 21,1 % и практически не снижается при увеличении продолжительности процесса в четыре раза. Эти величины намного выше результатов, полученных на катализаторе Pd/C, и сравнимы со значениями для некаталитического процесса. Следовательно, гидронолиз фуранового кольца и осмоление продуктов на палладий-циркониевом катализаторе незначительны. С другой стороны, гидрирование фуранового кольца идет весьма интенсивно: фурановые производные, за исключением бутилового эфира 5-буксиметил-2-фуранкарбонной кислоты, в смеси отсутствуют, а производные тетрагидрофурана доминируют.

Кроме того, обращает на себя внимание наличие в смеси большого количества изомеров положения в тетрагидрофурановом кольце, т.е. на этом катализаторе активно протекают процессы миграции заместителей. В итоге какой-либо доминирующий продукт в рассматриваемой системе отсутствует.

Содержание дибутилацеталей в составе продуктов гидрирования в бутаноле достаточно велико и уменьшается во времени с 54 до 38 %, т.е. гидрированию они поддаются, но медленнее, чем фурановое кольцо. Возможно, сравнительно объемная и тяжелая (159 а.е.м.) дибутилацетальная группировка стабилизирует гидрируемую молекулу и в результате выход регистрируемых продуктов гидрирования 5-БМФ в бутаноле оказывается значительно выше по сравнению с процессом в тетрагидрофуране. С другой стороны, продукты гидрирования дибутилацетальной группировки – 2,5-дибуксиметилтетрагидрофуран (и его изомер) – зарегистрированы в значительных количествах (табл. 3).

**Хромато-масс-спектры** идентифицированных (но не описанных в базах данных) соединений:

**5-буксиметилфурфуrol**, 17,66 мин. 182(15, M<sup>+</sup>), 153(23, (M-CHO)<sup>+</sup>), 110(21), 109(100, (M-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O)<sup>+</sup>), 97(71, (НОСН<sub>2</sub>С<sub>4</sub>Н<sub>2</sub>О)<sup>+</sup>), 81(31, (СН<sub>3</sub>С<sub>4</sub>Н<sub>2</sub>О)<sup>+</sup>), 69(6,5), 57(5,8, С<sub>4</sub>Н<sub>9</sub><sup>+</sup>), 53(21, С<sub>4</sub>Н<sub>5</sub><sup>+</sup>).

**5-метилфурфуrol дибутилацеталь**, 19,06 мин. 240(10, M<sup>+</sup>), 168(10), 167(70, (M-BuO)<sup>+</sup>), 127(1), 112(10), 111(100, (M-BuO-Bu+H)<sup>+</sup>), 95(1), 81(1), 57(1).

**2,5-дибуксиметилфуран**, 21,03 мин. 240(36, M<sup>+</sup>), 167(100, (M-OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sup>+</sup>), 153(17, (M-CH<sub>2</sub>OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sup>+</sup>), 111(29, (НОСН<sub>2</sub>-(С<sub>4</sub>Н<sub>2</sub>О)СН<sub>2</sub>)<sup>+</sup>), 97(84, (НОСН<sub>2</sub>(С<sub>4</sub>Н<sub>2</sub>О))<sup>+</sup>), 96(32), 94(40), 83(51), 57(52).

Таблица 3. Состав реакционной смеси раствора 5-буксиметилфурфуrolа после гидрирования в присутствии катализатора 2%-ного Pd/ZrO<sub>2</sub> (0,3 г) в течение 3 и 13 ч

Номер пика	t <sub>уд</sub> , мин	S пика, % (3 ч)	S пика, % (13 ч)	Соединение
1	4.263	100	100	1-Бутанол
6	6.897	1.42	2,4	n-Бутиловый эфир
20	12.781	3.55	5,0	2-Фуранметанол, тетрагидро-5-метил транс
21	12.887	0.63	0,53	2-Фуранметанол, тетрагидро-5-метил цис-изомер
23	14.382	1.19	1,9	1,1-Дибуксикбутан
26	17.059	3.39	3,6	Тетрагидрофуран-2-карбоксальдегид дибутилацеталь
27	17.288	0.74	0,92	Тетрагидрофуран-3-карбоксальдегид дибутилацеталь
30	18.904	1.71	0,53	5-Метилтетрагидрофуран-2-карбоксальдегид дибутилацеталь
31	19.117	1.03	0,30	Метилтетрагидрофуранкарбоксальдегид дибутилацеталь изомер
33	21.113	3.04	3,52	2,5-Дибуксиметилтетрагидрофуран
34	21.192	0.59	0,66	2,5-Дибуксиметилтетрагидрофуран изомер
35	23.809	1.08	0,98	5-Буксиметил-2-фуранкарбоновая кислота, бутиловый эфир
36	24.883	0.54	-	Буксиметилтетрагидрофуранкарбоксальдегид дибутилацеталь изомер
37	25.084	0.41	-	Буксиметилтетрагидрофуранкарбоксальдегид дибутилацеталь изомер
38	25.671	2.67	1,34	5-Буксиметилтетрагидрофуран-2-карбоксальдегид дибутилацеталь
-	-	0,54	0,38	Доля дибутилацеталей в сумме фурановых производных
-	-	19,38	17,38	Сумма фурановых производных

**Бутиловый эфир 5-буксиметил-2-фуранкарбоновой кислоты**, 23,81 мин. 254(17, M<sup>+</sup>), 198(6,5, (M-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)<sup>+</sup>), 181(97, (M-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O)<sup>+</sup>), 153(44, (M-COOC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sup>+</sup>), 126(26), 125(88, (OCH<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O)CO)<sup>+</sup>), 108(12), 97(100, (OCH<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O)<sup>+</sup>), 81(32, (CH<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O)<sup>+</sup>), 69(7,1), 57(12), 52(12).

**Буксиметилтетрагидрофуранкарбоксальдегид дибутилацеталь изомер**, 24,88 мин. 244(2,6, (M-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O), 243(15, (M-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O-H)<sup>+</sup>), 230(11), 229(79, (M-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O-CH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>), 173(20, (CH<sub>3</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sup>+</sup>H)CH<sub>2</sub>OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)), 155(5,8), 117 (19, (НОСН<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sup>+</sup>H)СН<sub>3</sub>), 99(100, (НОСН<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O)СН<sub>2</sub>)<sup>+</sup>), 87(13), 71(10), 57(39, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>), 55(10).

**Буксиметилтетрагидрофуранкарбоксальдегид дибутилацеталь изомер**, 25,08 мин. 244(2,6, M-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O), 243(12, (M-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O-H)<sup>+</sup>), 229(73, (M-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O-CH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>), 173(21, (CH<sub>3</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sup>+</sup>H)CH<sub>2</sub>OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)), 155(5,8), 117 (18, (НОСН<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sup>+</sup>H)СН<sub>3</sub>)), 99(100, (НОСН<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O)СН<sub>2</sub>)<sup>+</sup>), 87(9,7), 71(10), 57(32, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>), 55(8,4).

**5-Буксиметилтетрагидрофуран-2-карбоксальдегид дибутилацеталь**, 25,67 мин. 244(1, (M-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O)<sup>+</sup>), 243(6, (M-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O-H)<sup>+</sup>), 229(3), 160(6,5), 159(64, (СН(ОС<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>)<sup>+</sup>), 113(8,7), 103(58, (НОСН<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O))<sup>+</sup>), 99(6), 57(100, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>).



**5-Бутоксиметилфурфурол дибутилацеталь**,  $C_{14}H_{24}O_3$ , 25,68 мин. 312 (1,  $M^+$ ), 240(16, ( $M-C_4H_8O^+$ ), 239(100, ( $M-C_4H_9O^+$ ), 184(9,7), 183(88, ( $M-C_4H_9O-C_4H_9^+$ ), 169(5,8), 125(5,2), 110(19), 109(49, ( $CHOC_4H_2OCH_2^+$ ), 97(8,4), 81(7,8), 57(14,  $C_4H_9^+$ ).

**5-бутоксиметилфурфурол**, 17,66 мин. 182(15,  $M^+$ ), 153(24, ( $M-CHO^+$ ), 110(22), 109(100, ( $M-C_4H_9O^+$ ), 97(72, ( $HOCH_2C_4H_2O^+$ ), 81(31, ( $CH_3C_4H_2O^+$ ), 69(6,5), 57(6,  $C_4H_9^+$ ), 53(20,  $C_4H_5^+$ ).

### Заключение

Полученные результаты показывают, что первичной реакцией в процессах гидрирования 5-бутоксиметилфурфуrolа в бутаноле при 200 °С, протекающей и без катализаторов, является ацетализация 5-БМФ в соответствующий дибутилацеталь.

На палладиевых катализаторах весьма интенсивно идет гидрирование фуранового кольца: фурановые производные, за исключением бутилового эфира 5-бутоксиметил-2-фуранкарбоновой кислоты, в смеси отсутствуют, а производные тетрагидрофурана доминируют. Весьма активно на этих катализаторах идут и процессы миграции заместителей. Обнаружены продукты гидрирования дибутилацетальной группировки – 2,5-дибутоксиметилтетрагидрофуран и его изомер. В итоге какой-либо доминирующий продукт в рассматриваемой системе отсутствует.

Высокое содержание дибутилацеталей в составе продуктов гидрирования в бутаноле (38 – 54 %) показывает, что, возможно, сравнительно объемная и тяжелая дибутилацетальная группировка стабилизирует гидрируемую молекулу и в результате выход регистрируемых продуктов гидрирования 5-бутоксиметилфурфуrolа в бутаноле оказывается значительно выше по сравнению с процессом в тетрагидрофуране.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 13-03-00754.*

### Список литературы

1. Варфоломеев С.Д., Моисеев И.И., Мясоедов Б.Ф. Энергоносители из возобновляемого сырья. Химические аспекты // Вестник РАН. 2009. Т. 79. № 7. С. 595–604.
2. J.-P. Lange, Evert van der Heide, Jeroen van Buijtenen, R. Price. Furfural – A Promising Platform for Lignocellulosic Biofuels // ChemSusChem 2012, 5, 150–166.
3. Yu. Roman-Leshkov, C. J. Barrett, Z. Y. Liu, J. A. Dumesic. Production of dimethylfuran for liquid fuels from biomass-derived carbohydrates. //NATURE 447(2007) 982–986.
4. David Martin Alonso, Jesse Q. Bond and Dumesic J.A. Catalytic conversion of biomass to biofuels // Green Chem. 2010. V. 12. P. 1493–1513.
5. Jia XQ, Ma JP, Che PH, Lu F, Miao H., Gao J., Xu J. Direct conversion of fructose-based carbohydrates to 5-ethoxymethylfurfural catalyzed by  $AlCl_3$  center in ethanol // J. of Energy Chemistry. 2013. V. 22. Iss. 1. P. 93–97.
6. D. E. Resasco, S. Sitthisa, J. Faria, T. Prasomsri, M. P. Ruiz. Chapter 5. Furfurals as chemical platform for biofuels production. in Heterogeneous Catalysis in Biomass to Chemicals and Fuels, 2011. Editors: D. Kubička, I. Kubičková. P. 1–33.

7. M. Balakrishnan, E. R. Sacia, A. T. Bell. Etherification and reductive etherification of 5-(hydroxymethyl)furfural: 5-(alkoxymethyl)furfurals and 2,5-bis(alkoxymethyl)furans as potential bio-diesel candidates // *Green Chem.* 2012. 14. P. 1626-1634.
8. Malinowski, D. Wardzińska. Catalytic conversion of furfural towards fuel Biocomponents // *CHEMIK.* 2012. 66, 9. P. 982–990.
9. Vargas-Hernandez D., Rubio-Caballero J.M., Santamaria-Gonzalez J., Moreno-Tost R., Merida-Robles J.M., Perez-Cruz M.A., Jimenez-Lopez A., Hernandez-Huesca R., Maireles-Torres P. Furfuryl alcohol from furfural hydrogenation over copper supported on SBA-15 silica catalysts. // *J. Mol. Cat. A: Chem.* 383-384 (2014) 106-113.
10. Тарабанько В.Е., Смирнова М.А., Черняк М.Ю. Исследование кислотно-каталитической конверсии углеводов в присутствии алифатических спиртов при умеренных температурах // *Химия в интересах устойчивого развития.* 2005. 13. С. 551–558.
11. O.A. Simakova, P.A. Simonov, A.V. Romanenko, I.L. Simakova. Preparation of Pd/C catalysts via deposition of palladium hydroxide onto sibunit carbon and their application to partial hydrogenation of rapeseed oil // *React. Kinet. Catal. Lett.* 95 (1) (2008) 3–12.
12. Органикум. Практикум по органической химии: пер. с нем. М.: Мир, 1979. Т. 2. С. 64.