

ПЕРЕРАБОТКА УГЛЕВОДОВ В 5-ГИДРОКСИМЕТИЛФУРФУРОЛ

Сучкова Е.О., Черняк М.Ю.
научный руководитель доктор хим. наук, проф. Тарабанько В.Е.
Сибирский Федеральный Университет

Возрастающий интерес к получению ключевых фурановых соединений для промышленности из возобновляемых источников привел к развитию непищевых процессов переработки растительных углеводов.

Особую роль сыграло развитие химии фурановых соединений в части получение широкого спектра полимерных материалов – полиэфиров, полиамидов, полиуретанов на основе 5-гидроксиметилфурфузола (5-ГМФ) и его производных [1, 2].

Кислотно-каталитическая дегидратация гексоз является сложным процессом, механизмы которого являются предметом научных дискуссий. 5-ГМФ является промежуточным продуктом, далее превращающимся в левулиновую (ЛК), муравьиную кислоты и вовлекается в побочные процессы [3, 4]. Наиболее легко дегидратируются кетогексозы.

Различная природа, реакционная способность нативных гексоз и широкий спектр кислотных катализаторов позволяет проводить процесс получения 5-ГМФ в широком интервале температур, давлений и концентраций.

Наиболее универсальным является гомогенный катализ с применением минеральных кислот. Гетерогенные катализаторы (ионообменные смолы, цеолиты, фосфаты d-элементов) быстро теряют свою активность из-за осмоления, зауглероживания и высоких температур.

На эффективность получения 5-ГМФ в общем случае существенное влияние оказывает температура проведения процесса, активность воды и концентрация углевода.

Высокая концентрация углеводов является причиной образования большого количества побочных продуктов в результате реакций конденсации, полимеризации и реверсии. Оптимальной является область 0,1-1,0 М.

В водных средах конкурирующие процессы дегидратации гексоз и регидратации 5-ГМФ в ЛК приводят к преобладанию последней. В значительной мере это проявляется при невысоких температурах (до 100 °С) и относительно высоких концентрациях катализатора (1-2 М). Решение этой проблемы достигается проведением процесса при высоких температурах (120-250 °) для достижения приемлемого соотношения констант скоростей или использованием водно-органических гомогенных и гетерогенных систем.

Данные подходы имеют свои ограничения и недостатки. Высокотемпературные процессы являются энергоемкими и сложны в аппаратном исполнении. Большинство работ выполнено в микрореакторах, позволяющих производить быстрое охлаждение реакционной массы.

Введение водозамещающей органики, например, полиэтиленгликоля с целью подавления активности воды осложняется образованием эфиров 5-ГМФ-ПЭГ [5]. Высококипящий диметилсульфоксид и капролактан так же используемый для этой цели затрудняет процесс выделения 5-ГМФ [6].

Применение двухфазных систем, совмещающих процесс дегидратации и экстракции ограничивается с одной стороны гидрофильностью 5-ГМФ и свойствами экстрагентов. 5-ГМФ хорошо растворим в воде и трудно извлекается неполярными

инертными экстрагентами. Хорошо извлекается спиртами C_2-C_4 (коэффициент распределения 4-5), но в условиях кислотного катализа их применение ограничивается образованием простых эфиров 5-ГМФ и смешиваемостью с водой. Компромиссным вариантом является применение метилизобутилкетона, 2-бутанона.

Основная проблема описанных выше систем – регенерация катализатора, которая принципиально не может быть решена в случае применения минеральных кислот и гетерогенных катализаторов.

Ранее нами сообщалось о возможности получения простых эфиров 5-ГМФ в двухфазной системе вода-спирт с использованием гидросульфата натрия в качестве кислотного катализатора при $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ [7,8]. Эффективность гидросульфата натрия и возможность его регенерации указывает на возможность использования для получения 5-ГМФ и далее в его производные.

Серия экспериментов выполнена при $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ и концентрации сахарозы $0,5\text{ М}$. 5-ГМФ является основным продуктом. Накопление ЛК не превышало 5-10% от 5-ГМФ. Максимальный выход 5-ГМФ достигается по истечении 100 минут и линейно зависит от концентрации катализатора (рис. 1,2). Нерастворимые побочные полимерные продукты конденсации практически не образуются вплоть до концентрации гидросульфата натрия $3,0\text{ М}$. Дальнейшее увеличение концентрации катализатора приводит к образованию нерастворимых гуминов до 6-10 г/л.

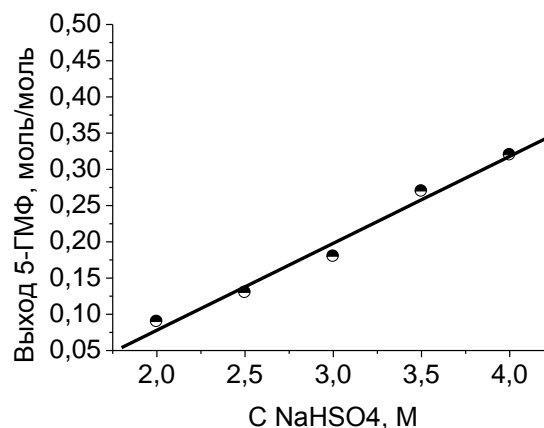
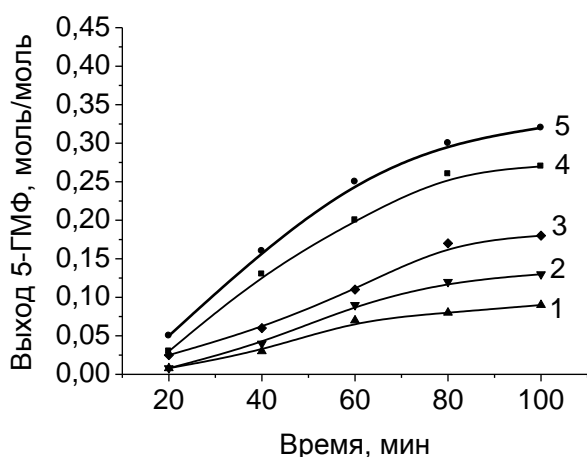


Рис. 1. Кинетические зависимости выхода 5-ГМФ из $0,5\text{ М}$ сахарозы от концентрации NaHSO_4 , 90°C : 1 – $2,0\text{ М}$, 2 – $2,5\text{ М}$, 3 – $3,0\text{ М}$, 4 – $3,5\text{ М}$, 5 – $4,0\text{ М}$.

Рис. 2. Линейная зависимость выхода 5-ГМФ из сахарозы от концентрации катализатора. Условия – см. рис. 1.

Оптимальная концентрация сахарозы в водном растворе составляет $0,5\text{ М}$. Увеличение и снижение концентрации углевода на $0,1\text{ М}$ ведет к падению выхода 5-ГМФ практически вдвое (рис. 3).

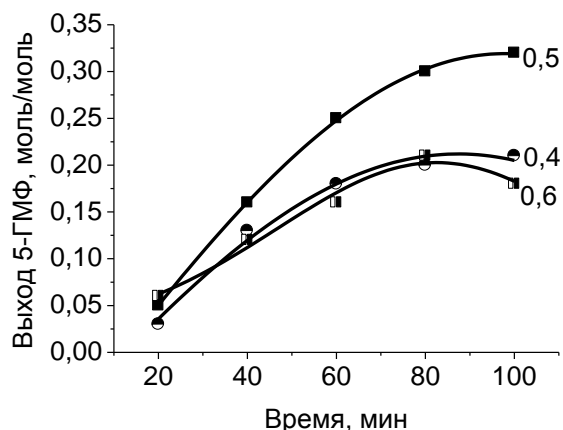


Рис. 3. Влияние концентрации сахарозы на выход 5-ГМФ. 90⁰С. 4,0 М NaHSO₄.

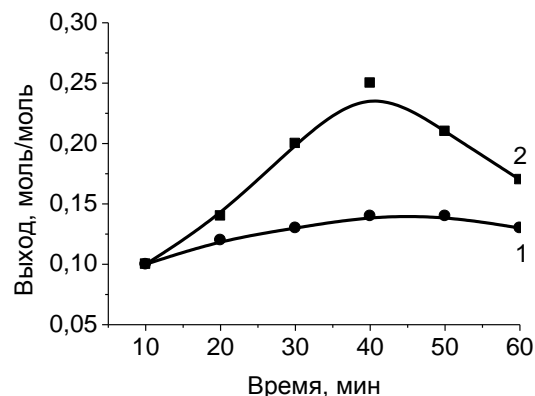


Рис. 4. Выход 5-ГМФ из фруктозы: 0,5 М фруктоза, 4,0 М NaHSO₄, 90⁰С. 1 – ЛК, 2 – 5-ГМФ

Фруктоза в аналогичных условиях дает меньший выход 5-ГМФ. При этом время достижения максимальной концентрации и выхода 5-ГМФ снижается втрое, а количество образующейся ЛК значительно (рис. 4).

Увеличение температуры процесса до 105⁰С (свободное кипение) приводит к увеличению выхода 5-ГМФ из сахарозы и фруктозы до 0,35-0,45 мол %.

5-гидроксиметилфурфурол. T_{кип} 110⁰С (1 мм. рт. ст). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 4.45 с (2H, -CH₂-), 6.41 и 7.25 м.д. (1H_{фуран}), 9,18 м.д. (1H_{альдегид}). Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): 126(52), 109(7), 97 (100), 81 (8), 69 (30), 53 (17), 51 (10).

Селективное получение 5-ГМФ в водной среде является уникальным случаем кислотно-каталитического превращения гексоз при умеренных температурах. Эффективная экстракция из насыщенного солевого раствора определяет легкость извлечения целевого продукта, а проведение процесса в три стадии с периодической экстракцией позволяет наиболее полно конвертировать углеводы в 5-ГМФ с суммарным выходом 0,65 моль/моль.

Литература

1. Claude Moreau, Mohamed Naceur Belgacem, and Alessandro Gandini. Recent catalytic advances in the chemistry of substituted furans from carbohydrates and in the ensuing polymers // Topics in Catalysis Vol. 27, Nos. 1–4, February 2004.
2. Lichtenthaler, F.W. Towards improving the utility of ketoses as organic raw materials/ F.W. Lichtenthaler // Carbohydrate Research. - 1998. – Vol. 313, № 2. - P. 69 – 89.
3. Andreia A. Rosatella, Svilen P. Simeonov, Raquel F. M. Frade and Carlos A. M. Afonso. 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) as a building block platform: Biological properties, synthesis and synthetic applications // Green Chem., 2011, 13, 754–793.
4. Lewkowski, J. Synthesis, chemistry and applications of 5-hydroxymethylfurfural and its derivatives/ J. Lewkowski // Arkivoc. - 2001. - Vol. 25, № 1. – P. 17-54.
5. Kuster B.F.M. The influence of water concentration on the dehydration of D-fructose. // Carbohydrate Research. 1977. Vol. 54. P. 177 – 183.
6. Chen, Tianming, Lin, Lu. Conversion of Glucose in CPL-LiCl to 5-Hydroxymethylfurfural. Chin. J. Chem. 2010, 28, 1773—1776.
7. Тарабанько В.Е., Черняк М.Ю., Смирнова М.А. 5-гидроксиметилфурфурол, леулиновая кислота и их производные из углеводов. Катализ гидросульфатом натрия. Химическая промышленность сегодня, 2007, № 10. 13-23.
8. Тарабанько В.Е., Смирнова М.А., Черняк М.Ю. Низкотемпературный синтез 5-гидроксиметилфурфула. Химия растительного сырья. 2011, №1, 87-92.