

Т. И. Губина, В. И. Лабунская, Г. К. Корниенко,
Л. А. Бородина, В. Г. Харченко

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА РЕЦИКЛИЗАЦИИ ФУРАНОВ В ТИОФЕНЫ И СЕЛЕНОФЕНЫ В УСЛОВИЯХ КИСЛОТНОГО КАТАЛИЗА

4*. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАСТВОРИТЕЛЯ НА СКОРОСТЬ И НАПРАВЛЕНИЕ РЕАКЦИЙ ГИДРОЛИЗА И РЕЦИКЛИЗАЦИИ 2,5-ДИМЕТИЛФУРАНА

Изучена кинетика гидролиза 2,5-диметилфурана и его рециклизации в соответствующий тиофен в водно-спиртовой среде в 95, 80 и 50% этиловом спирте в присутствии HCl. Установлено, что скорости указанных реакций зависят как от начальной концентрации кислотного компонента, так и от содержания воды в спирте. Скорость гидролиза зависит от разбавления спирта в большей степени, чем скорость рециклизации.

В данной работе нами продолжено изучение реакции рециклизации фуранов в тиофены и селенофены под действием нуклеофилов в условиях кислотного катализа. Ранее установлено, что скорость реакции рециклизации фуранов, проводимой в абсолютном спирте, находится в линейной зависимости от концентрации кислоты [2]. При проведении процесса в 95% спирте в присутствии соляной кислоты (2,4 моль/л) одновременно с рециклизацией имеет место и реакция гидролиза [3]. Изучение поведения моно-, ди-, три- и тетраалкилфуранов в реакциях рециклизации и гидролиза показало, что скорость названных реакций по-разному зависит от положения заместителей в фуране [1].

В настоящем сообщении представлены результаты кинетических исследований реакций рециклизации и гидролиза 2,5-диметилфурана (I) в водно-спиртовых средах при различных концентрациях этилового спирта (95, 80 и 50%) и кислотного компонента (1,5...3,5 моль/л). Реакции проводились в идентичных условиях: при постоянной температуре 35 °С и энергичном перемешивании реакционной смеси. Контроль за ходом реакций осуществлялся с помощью ГЖХ. Скорость реакций оценивалась как по изменению концентрации исходного соединения I, так и по накоплению целевых продуктов-2,5-диметилтиофена (II) и 2,5-гександиона (III). При расчетах количественного состава проб в качестве внутреннего стандарта использовался о-ксилол.

Анализ кинетических кривых расходования фурана в водно-спиртовых средах показал, что реакция рециклизации имеет первый порядок по 2,5-диметилфурану и может быть численно выражена эффективной константой скорости реакции первого порядка ($k_{эф}$). Из таблицы 1 также следует, что при низких концентрациях кислотного компонента (1,5...2,0 моль/л) скорость расходования фурана возрастает при переходе от 95 к 50% этанолу, аналогично изменяется скорость образования тиофена. При концентрациях кислотного компонента от 2,5 до 3,5 моль/л скорость расходования фурана и образования тиофена в большей степени зависит от концентрации кислоты и в меньшей — от разбавления спирта. В этом интервале концентраций HCl рециклизация протекает с наивысшей

* Сообщение 3 см. [1].

Таблица 1

Зависимость скоростей расходования 2,5-диметилфурана ($k_{эф}$) и образования 2,5-диметилтиофена (k_2) от концентрации спирта и кислотного компонента

Содержание этанола, % мас.	СНСI, моль/л	$k_{эф} \cdot 10^{-4}, c^{-1}$	k_2 , моль/л · мин
95	1,5	0,40	0,25
	2,0	1,21	0,55
	2,5	1,62	0,81
	3,0	1,89	1,10
	3,5	2,03	1,42
80	1,5	0,85	0,35
	2,0	1,62	0,60
	2,5	2,03	1,00
	3,0	2,07	1,51
	3,5	2,31	2,13
50	1,5	1,10	0,50
	2,0	1,75	0,91
	2,5	3,06	1,25
	3,0	3,10	1,30
	3,5	3,15	1,37

скоростью в абсолютном спирте [2]. При переходе к водно-спиртовым растворам самая высокая скорость рециклизации — в 80% этаноле (см. табл. 1). Вид кинетических кривых для соединений I, II, III в 80 и 50% этаноле (рис. 1—4) свидетельствует о том, что гидролиз и рециклизация протекают параллельно, однако последняя реакция является единственной уже в 80% этаноле при СНСI 3,5 моль/л.

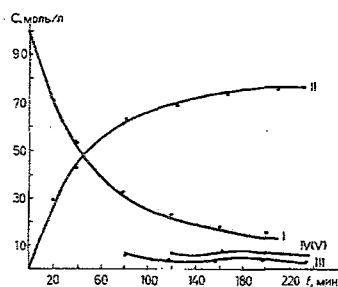


Рис. 1. Кинетические кривые рециклизации 2,5-диметилфурана I в 2,5-диметилтиофен II в 50% этаноле при СНСI 1,5 моль/л

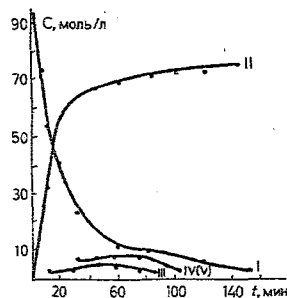


Рис. 2. Кинетические кривые рециклизации 2,5-диметилфурана I в 2,5-диметилтиофен II в 50% этаноле при СНСI 3,5 моль/л

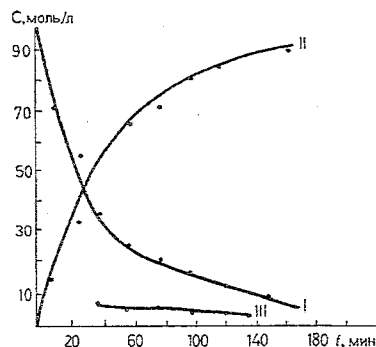


Рис. 3. Кинетические кривые рециклизации 2,5-диметилфурана I в 2,5-диметилтиофен II в 80% этаноле при C_{HCl} 1,5 моль/л

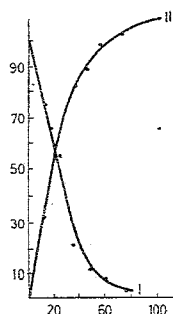


Рис. 4. Кинетические кривые рециклизации 2,5-диметилфурана I в 2,5-диметилтиофен II в 80% этаноле при C_{HCl} 3,5 моль/л

Таким образом, использование водно-спиртовых сред способствует до определенной степени увеличению скорости рециклизации, что, вероятно, связано с лучшей растворимостью в них сероводорода, а также не исключает влияние высокой протонирующей способности хлористого водорода в этой среде.

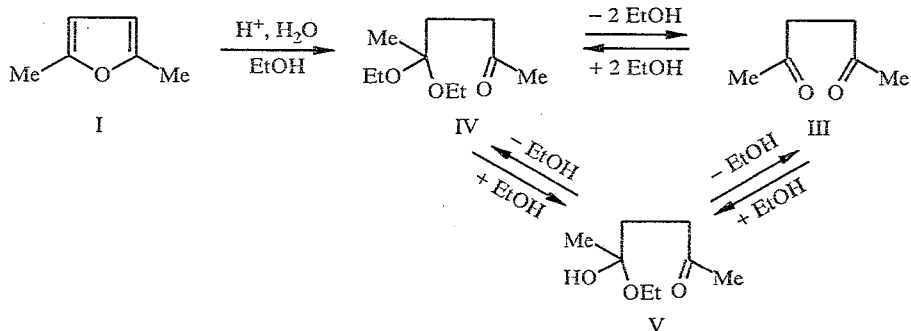
Гидролиз фуранов достаточно изучен. Однако данные кинетических исследований механизма гидролиза противоречивы. В работе [4] для гидролиза фуранов предлагается механизм общего кислотного катализа, в других [5—7] — механизм специфического кислотного катализа. В цитируемых источниках кинетические исследования гидролиза фуранов проводились в водных растворах хлорной кислоты и единственным продуктом реакции было соответствующее 1,4-дикарбонильное соединение. Известно также, что обработка фурана и сивьяна спиртовым раствором хлористого водорода приводит к образованию ацеталей янтарного и леволинового альдегидов соответственно [8].

Таблица 2

Зависимость скоростей гидролиза и рециклизации 2,5-диметилфурана от концентрации кислотного компонента в 80% этаноле

C_{HCl} , моль/л	$k_{эф} \cdot 10^{-4}$, с ⁻¹	
	гидролиза	рециклизации
1,5	—	0,85
2,0	0,73	1,62
2,5	0,83	2,03
3,0	1,24	2,07
3,5	1,60	2,31

Нами изучена кинетика гидролиза 2,5-диметилфурана в 80 и 50% этиловом спирте. Сравнение констант скоростей гидролиза и рециклизации в 80% этаноле (см. табл. 2) показало, что скорость рециклизации в большей степени зависит от концентрации кислотного компонента, а при одинаковой кислотности среды она выше, чем скорость гидролиза. При переходе к 50% этанолу скорость гидролиза резко возрастала. Определить константу скорости этой реакции при указанной концентрации спирта не удалось, так как уже в первых пробах реакционной смеси отсутствовало соединение I, но наблюдались два продукта. Один из них — 2,5-гександион III. Установить строение второго не удалось, так как он при попытке выделения легко превращался в дикетон III. Вероятно, по аналогии с данными работы [8] имеет место образование кетала (IV) или его полукетала (V):



Изучение кинетики гидролиза 2,5-диметилфурана в 50% этаноле показало, что при низких концентрациях HCl соотношение продуктов III и IV(V) меняется в течение суток с определенной периодичностью. При высоких концентрациях кислотного компонента быстро устанавливается равновесие соединений III и IV(V) (рис. 5). Образование продуктов III и IV(V) наблюдалось и при проведении реакции рециклизации соединения I в 50% этаноле, однако в этом случае также устанавливалось равновесие соединений III и IV(V) (см. рис. 1, 2). Уточнение строения последних требует дополнительных исследований и станет предметом нашей дальнейшей работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Контроль за ходом реакций рециклизации и гидролиза 2,5-диметилфурана осуществляли на хроматографе Цвет-101 с пламенно-ионизационным детектором, колонка (1,53 м × 3 мм) с 15% апиезоном L на хроматоне N-AW-DMCS, газ-носитель гелий или азот, температура 160 °С.

2,5-Диметилфуран, 2,5-диметилтиофен, 2,5-гександион получены по методикам работ [2, 3].

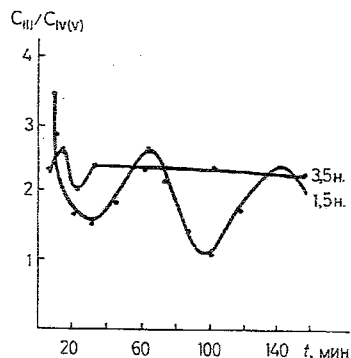


Рис. 5. Кинетические кривые гидролиза 2,5-диметилфурана I в соединения III и IV(V) в 50% этаноле при C_{HCl} 2,0 и 3,5 моль/л

Кинетические исследования рециклизации 2,5-диметилфурана (I) в 95, 80, 50% этиловом спирте. В трехгорлый термостатируемый при 35 ± 1 °С реактор объемом 50 мл, снабженный магнитной мешалкой, обратным холодильником, барботером, помещают 30 мл раствора хлористого водорода в содержащем воду этаноле (концентрации HCl и EtOH см. в табл. 1) и насыщают сероводородом в течение 1,5 ч. Далее добавляют 0,72 г (0,0075 моль) соединения I и 0,21 г (0,0019 моль) *o*-ксилола (внутренний стандарт для последующих анализов) и с этого момента начинают отсчет времени реакции. Через определенные промежутки времени из реакционной смеси отбирают пробы объемом 1 мл, которые нейтрализуют 2 мл раствора щелочи соответствующей концентрации (см. концентрацию растворов HCl) и экстрагируют 1 мл эфира. Состав полученных экстрактов определяют методом ГЖХ. Константы скоростей рассчитывают по тангенсу угла наклона соответствующих анаморфоз.

Кинетические исследования гидролиза 2,5-диметилфурана (I) в 95, 80, 50% этиловом спирте. Гидролиз соединения I проводят по описанной методике, за исключением насыщения реакционной смеси сероводородом. Контроль за ходом реакции осуществляют с помощью ГЖХ, как описано выше.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Губина Т. И., Лабунская В. И., Панкратов А. Н., Трушин С. А., Харченко В. Г. // ХГС. — 1993. — № 12. — С. 1614.
2. Воронин С. П., Губина Т. И., Трушин С. А., Маркушина И. А., Харченко В. Г. // ХГС. — 1989. — № 11. — С. 1458.
3. Воронин С. П., Губина Т. И., Маркушина И. А., Харченко В. Г. // ХГС. — 1989. — № 10. — С. 1333.
4. Stamhuis E. J., Drenth W., Van Den Berg H. // Rec. trav. chim. Pays—Bas. — 1964. — Vol. 83. — P. 167.
5. Salomaa F., Kankaanpera A., Laqunen M. // Acta Chem. Scand. — 1966. — Vol. 20. — P. 1790.
6. Kankaanpera A., Salomaa F. // Acta Chem. Scand. — 1967. — Vol. 21. — P. 575.
7. Unterferth K., Schwetlick K.D // J. Prakt. Chem. — 1970. — Bd 312. — S. 882.
8. Harries C. // Ber. — 1901. — Bd 34. — S. 1488.

Научно-исследовательский институт химии
при Саратовском госуниверситете
им. Н. Г. Чернышевского, Саратов 410026

Поступило в редакцию 30.01.95