ХИМИЯ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. — 1993. — № 9. — С. 1174—1187

М. Шиманска, Э. Лукевиц

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ФУРАНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

(ОБЗОР)

Обобщены литературные данные о каталитическом синтезе и превращениях фурановых соединений. Приведены составы наиболее часто применяемых катализаторов и рассмотрены перспективы более широкого внедрения металлокомплексного и межфазного катализа в процессы превращения фурановых соединений.

1. ВВЕДЕНИЕ

Синтез и превращения фурановых соединений, основывающиеся на реакциях окисления, гидрирования и гидрогенолиза, — это каталитические процессы гетерогенного (в большинстве случаев) или гомогенного типа. Среди наиболее широко изученных представителей этого класса следует назвать фурфурол и получаемые из него производные, большинство из которых производится в многотоннажных объемах. Соответствующие реакции и катализаторы достаточно полно описаны в изданных несколько лет назад монографии и сборниках трудов [1—3], однако за последние 10 лет появился ряд интересных данных как относительно применения каталитических систем, так и синтеза новых соединений, что и составило содержание настоящего обзора.

Одновременно нам казалось целесообразным рассмотреть реакции синтеза 2,5-дигидрофуран-2,5-диона, интерес к которым, несмотря на полувековую историю, не ослабевает. Продолжаются систематические исследования реакций превращения фурановых соединений в производные тиофенового, пирролового, пиранового и пиридинового рядов, однако о них будет речь в соответствующих обзорах, посвященных этим гетероциклам.

Отмечающаяся тенденция усиленного развития малотоннажных процессов в области синтеза и превращений кислородсодержащих гетероциклов проявилась в расширенном поиске и применении новых металлокомплексных и межфазных катализаторов, характеризующихся высокой монофункциональностью, что особенно ценно с точки зрения повышения селективности превращений высокореакционноспособных соединений, какими является большинство фурановых производных.

Как это имеет место по отношению к классам других гетероциклов, для кислородсодержащих также характерно появление каталитических реакций с участием элементоорганических производных, что открывает новый раздел не только в химии фурана, но и в катализе. В обзоре основное внимание уделено исследованиям, выполненным в этой области в последние 5—10 лет в Латвийском институте органического синтеза.

Информация о каталитических реакциях соединений фуранового ряда охватывает следующие темы: 1) катализ в процессах производства фурфурола, 2) катализаторы декарбонилирования и гидрирования, 3) каталитическое окисление, 4) каталитическое алкилирование.

2. КАТАЛИЗ В ПРОЦЕССАХ ПРОИЗВОДСТВА ФУРФУРОЛА

Открытый в 1831 г. Доберейнером фурфурол в настоящее время является крупнотоннажным продуктом, производимым из так называемого пентозансодержащего сырья. Объем производства фурфурола в западных странах в

Таблица 1

Сырье, используемое в производстве фурфурола [4]

Вид сырья	Содержание пентозанов, %	Выход фурфурола, %	Объем производства, тыс. т / год
Багасса	21...23	8,3...9,0	187
Рисовая лузга	18,1	7,2	20
Выжимки оливок	23,0	3,6	13,8
Скорлупа миндаля	30,8	6	9,2
Кукурузная кочерыжка	37	11,1 (9,1...10)	9
Черный щелок			3

1984 г. составил 240 тыс. т и имел тенденцию к дальнейшему росту [4]. Основным сырьем, перерабатываемым в фурфурол, является багасса (табл. 1). На территории бывшего СССР несколько лет назад производилось около 60 тыс.т фурфурола в год при переработке рисовой лузги, кукурузной кочерыжки, хлопковой шелухи, одубины и лиственной древесины [5—8].

Получение фурфурола из растительного сырья базируется на последовательном протекании реакций гидролиза пентозанов и дегидродегидрациклизации пентоз. В качестве катализаторов ускорения процесса предложены и изучены минеральные и органические кислоты и соли, продолжаются исследования в области поиска катализаторов, обеспечивающих повышение выхода фурфурола [8—14], который на большинстве действующих заводов не превышает 60% от теоретического [4, 5].

Исследования по раздельному проведению гидролиза пентозанов и дегидродегидратации пентоз показали, что выход фурфурола может быть повышен до 80% [4].

В себестоимости фурфурола 40% затрат приходится на стоимость сырья, поэтому большая часть разработок последних лет предусматривает комплексную переработку основных компонентов растительного сырья. Так, на некоторых заводах в результате переработки полисахаридов в качестве товарного продукта получают фурфурол и дрожжи [6, 7, 9—13]. Фирма Bader Engineers Inc. разработала технологический процесс производства фурфурола при одновременном получении 1,3 т этанола и 2980 кВт электроэнергии на каждую тонну фурфурола. В результате себестоимость фурфурола была снижена более чем на половину по сравнению со стоимостью фурфурола, производимого по классической схеме фирмы Petrole et Chimie [4].

Проводятся исследования по поиску эффективных катализаторов превращения пентоз и гексоз соответственно в фурфурол и оксиметилфурфурол. Ванадилпорфириновый комплекс, закрепленный в матрице полиакриламидного геля, использован в качестве катализатора дегидроциклизации D(+)-ксилозы и D(+)-глюкозы [14]. Установлено, что гетерогенизированный катализатор проявляет в 3—5 раз более высокую активность, чем гомогенный комплексный катализатор с аналогичным содержанием ванадильных групп.

3. ДЕКАРБОНИЛИРОВАНИЕ И ГИДРИРОВАНИЕ

Каталитические процессы превращения фурфурола и катализаторы для них были описаны как в упомянутых монографиях и сборниках [1—3], так и в обзорных статьях [15—17]. Исследования в этой области продолжаются. Так, для освоенного промышленностью процесса декарбонилирования фурфурола с использованием палладиевого катализатора КДФ предложен катализатор аналогичного состава — КДФС на угольном носителе Сибунит,

Таблица 2

Показатели синтеза тетрагидрофурана из бутандиола-1,4

Силикагель				Условия реакции		Конверсия бутандиола, %	Селективность по тетрагидрофурану, %
Тип	Пористость, %	Радиус пор, Å	$S_{уд}$, $м^2/г$	T,°C	Нагрузка, $г/см^3 \cdot ч$		
КСК N2	72,7	70,0	338	260	3,42	100	100
				300	4,17	100	99,7
				300	11,6	98	99,5
				340	4,17	100	99,5
КСС N3	67,4		552	300	5,39	100	99,3
				420	22,7	100	99,2
КСМ	56,4	161	715	300	4,6	100	99,3
				420	19,8	100	99,3

отличающийся пониженной пористостью, на котором длительность цикла увеличилась, а конверсия фурфурола и селективность по фурану составили свыше 90% [18]. Получаемый в этом процессе фуран подвергается гидрированию в тетрагидрофуран.

Однако производство тетрагидрофурана в основном базируется на других видах сырья, в первую очередь на дегидратации бутандиола-1,4, который получают гидратацией бутадиена [19]. Исследования реакции мягкого окисления бутадиена в парогазовой и жидкой фазах показали, что в жидкой фазе на некоторых катализаторах (окисление кислородом, давление 0,2...0,3 МПа) выход тетрагидрофурана достигал 95...100%. В парогазовой фазе в качестве продукта окисления бутадиена образовывался в основном фуран, но конверсия исходного и селективность по фурану оказались низкими.

Серия опытов по дегидратации бутандиола-1,4 проведена на оксидных катализаторах. На оксиде вольфрама при 250...300 °С выход тетрагидрофурана составляет 100% [20]. Высокий выход тетрагидрофурана достигается при использовании в качестве катализатора реакции силикагелей разных марок (табл. 2) [21].

Гидрирование фурфурола по карбонильной группе применяется в производстве фурфурилового спирта, используемого в различных областях народного хозяйства [22, 23]. Несмотря на то, что реакция эта исследуется более 50 лет, все еще продолжают появляться работы, авторы которых приводят новые составы катализаторов и новые данные относительно механизма реакции. Катализаторы, наиболее часто используемые в этой

Таблица 3

Катализаторы гидрирования фурфурола по альдегидной группе

Катализатор	Давление, МПа	T, °С	Литература
Гидрирование альдегидной группы до карбинольной			
Модифицированные скелетные кобальтовые и медные	15...18	150...200	[24, 25]
Медно-хромовый	В паро-газовой		[26]
Медно-хромовый промотированный	Пониженное	80...140	[27]
Медно-хромовый ГИПХ-105		200...300	[28]
Родиевый на полимере		20...30	[29, 30]
Медно-хромовый ГИПХ-105			[31]
Медно-хромовый ГИПХ-105			[32]
ВНХ-103, ВНХ-104, НТК-4			[33]
Гидрирование альдегидной группы до метильной			
Медно-хромовый ГИПХ-105*		200...300	[34—36]
Палладиевый на носителях, КДФ		110...200	[37]

* Гидрирование 5-метилфурфурола.

реакции, представлены в табл. 3. Гидрирование фурфурола на многокомпонентных скелетных катализаторах широко изучено представителями казахской школы каталитиков [24, 25]. На практике в этом процессе используется медно-хромовый катализатор [26, 27], который дезактивируется вследствие блокировки поверхности прочно адсорбирующимся фурфуролом.

На глубину гидрирования альдегидной группы существенное влияние оказывает строение исходного соединения. Так, на медно-хромовом катализаторе фурфурол гидрируется преимущественно до фурфурилового спирта, а метилфурфурол почти количественно превращается в 2,5-диметилфуран [28]. Гидрирование смеси обоих фурановых альдегидов (200 °С, нагрузка по сумме альдегидов 800 г/(л.ч), отношение водород—альдегиды 3 : 1) приводит к образованию смеси соответствующих метилфуранов. Сильван и диметилфуран после ректификации соответствуют квалификации «химически чистый». 2,5-Диметилфуран образуется также в процессе гидрирования 5-хлорметилфурфурола на катализаторе 5% Pd/C [38].

В реакциях гидрирования α,β-непредельных фурановых кетонов с использованием медных катализаторов (хромита меди, оксида меди, скелетной меди и др.) происходит, в основном, насыщение олефиновой связи [39].

К многотоннажным процессам переработки фурфурола относится гидрирование по циклу, приводящее к получению тетрагидрофурановых производных. Традиционно в этих процессах используются никелевые катализаторы, но имеются сообщения о применении и родиевых комплексных, в том числе закрепленных на полимерах.

Гидрирование фурановых соединений по гетероциклу исследовалось с целью создания процессов производства таких продуктов, как тетрагидрофурфуриловый спирт и тетрагидрофуран (либо тетрагидросильван), а также ряда других производных фуранидина, в том числе элементоорганических (табл. 4).

Гидрирование фурановых кетонов на родийполиакрилатных катализаторах при комнатной температуре и атмосферном давлении происходит лишь по циклу — получаются кетоны тетрагидрофуранового ряда [49]. При 90 °С и давлении 10 МПа в сложных молекулах 2-метил- и 2,7-диметил-3-этоксикарбонил-1,6-диоксаспиро[4,4]нон-2-ена на катализаторах (никель Ренея или 5% Pd/C) имеет место насыщение двойной связи в дигидрофурановом цикле [50]. Известны примеры модифицирования палладиевых катализаторов введением родия с целью регулирования их активности при гидрировании фурановых соединений [51]. Модификация активности никелевого катализатора наблюдается при введении в реакционную среду аммиака — в этом случае в первую очередь затрагивается карбонильная группа в фурфуроле (а не сам цикл) и основным продуктом является фурфуриламин [52, 53].

В условиях гидрирования имеют место не только реакция гидрогенолиза, но и замыкание цикла, особенно если исходная молекула содержит две или более функциональных групп на расстоянии, обеспечивающем образование 5- или 6-членного цикла. Из 2-диметоксиметил-4,4-диметоксибутаналя был синтезирован диметилацеталь 5-метокситетрагидрофуран-3-карбальдегида [54], а из 3,7-диметил-5-оксооктаналя — 2-изобутил-4-метилтетрагидропиран [55].

В ряде работ описано применение никелевых катализаторов, модифицированных рутением, в присутствии которых в аммиачной среде осуществляются последовательные реакции восстановления карбонильной

Таблица 4

Катализаторы гидрирования фурановых соединений в тетрагидрофурановые

Соединение	Продукт реакции	Катализатор	Давление, МПа	T,°C	Литература
Фуран	Тетрагидрофуран	Металлополимеры	Атмосф.	18...20	[40]
Фурфурол	Тетрагидрофурфуриловый спирт	Rh и др.			
Фурфуриловый спирт	Тетрагидрофурфуриловый спирт	Ni/алюмосиликат Ni/Cr_2O_3	4,0	130	[41, 42]
2,5- и 2,3-дигидрофураны	Тетрагидрофуран	Rh комплекс. гетерог. Rh/носитель	0,4	70	[43]
Сильван	Тетрагидросильван	Скелетный Ni	0,4	70	[44]
2-*t*-бутилфуран	2-*t*-бутилтетрагидрофуран	Скелетный Ni	0,4	70	[44]
Триметил-(2-фурил)силан	Триметил-(2-тетрагидрофурил)силан	Скелетный Ni	0,4	70	[44]
Триэтил-(2-фурил)герман	Триэтил-(2-тетрагидрофурил)герман	Скелетный Ni	0,4	70	[44]
Триметил-(2-фурил)герман	Триметил-(2-тетрагидрофурил)герман	1,8% Pd/C	—	150	[44]
Триметил-2-(5'-метилфурил)герман	Триметил-2-(5'-метилтетрагидрофурил)герман	1,8% Pd/C	—	150	[44]
Диметилди-(2-фурил)герман	Диметил(2-фурил)(2-тетрагидрофурил)герман	Скелетный Ni; $Rh(CO)(PPh_3)_3$	0,4...1,9 1,9	70 70	[45] [47]
Триметил-2-(4,5-дигидрофурил)силан	Триметил(2-тетрагидрофурил)силан	2,0% Pd/C; 5% Pd/Al_2O_3	0,1	25	[47]
Триметил-2-(4,5-дигидрофурил)-герман	Триметил(2-тетрагидрофурил)герман	2,0% Pd/C; 5% Pd/Al_2O_3	0,1	25	[47]
Диметилди-(2-фурил)силан	Диметилди(2-тетрагидрофурил)силан Диметил(2-фурил)(2-тетрагидрофурил)силан	Pd/C	0,1...1,9	25	[46,47]
Диметил-2-(4,5-дигидрофурил)-гидросилан*	Диметил(2-тетрагидрофурил)гидросилан	5% Pd/Al_2O_3	0,1	18...20	[44, 47, 48]

* После полного превращения тетрагидрофурановое производное перегруппировывается в 2,2-диметил-1-окса-2-силациклогексан [44, 47, 48].

группы, насыщения фуранового цикла, гидрогенолиз и образование пирролидилалканолов [56—58].

В присутствии промотированного плавленого железного катализатора тетрагидрофурфуриловый спирт в атмосфере водорода и аммиака через промежуточные стадии образования 1,5-пентандиола и 1-аминопентанола-5 превращается в пиперидин [59].

Образование серосодержащих гетероциклов, например тиолана, происходит на оксидных кислотно-основных катализаторах при воздействии сероводорода на тетрагидрофуран [60].

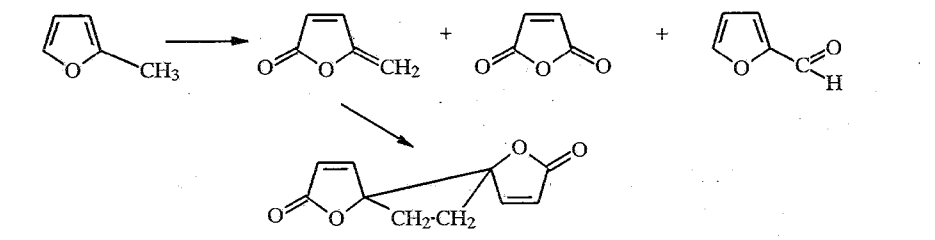
Таким образом, в превращениях фурановых соединений каталитические реакции гидрирования открывают богатые возможности в синтетическом плане и заслуживают пристального внимания теоретиков катализа с точки

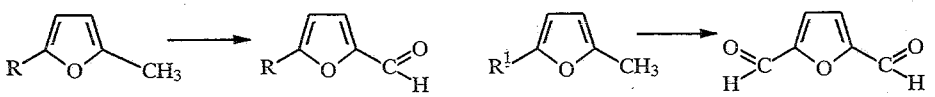
зрения уточнения состояния активных центров на поверхности и роли водорода в совокупности происходящих на ней взаимодействий.

4. ОКИСЛЕНИЕ

Окисление фурфурола и фурана на ванадийоксидных катализаторах в парогазовой фазе изучалось с целью создания способа производства малеинового ангидрида (обширный материал представлен в работе [2], где описаны также реакции жидкофазного окисления фурфурола и 5-метилфурфурола).

При исследовании парофазного окисления простейших фурановых соединений установлено, что в определенных условиях метилпроизводные фурана могут быть избирательно окислены по метильной группе [61—65] с образованием таких продуктов, как протоанемонин и фуран-2,5-дикарбальдегид (табл. 5). Образование протоанемонина при окислении 2-метилфурана обусловлено дегидрирующим действием пентоксида ванадия на метильную группу, которая, потеряв один атом водорода, изменяет распределение электронной плотности в цикле. В результате атаке кислорода подвергается углеродный атом в положении 5 цикла.





$R = C_4H_9$ $R^1 = CH_3$

При окислении 2,5-дизамещенных производных фурана кислородом атакуется та же метильная группа, от которой «ушел» атом водорода; в качестве продукта образуется моно- или диальдегид.

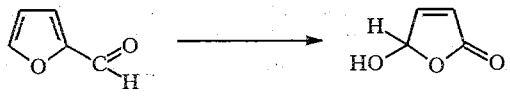
Таблица 5

Парциальное окисление метилфурановых соединений

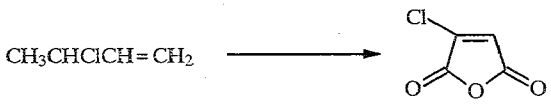
Соединение	T,°C	Продукт реакции	Выход, % на катализаторах*		
			I	II	III
2-Метилфуран	350	5-Метиленфуран-2-(5H)-он (протоанемонин)	26	43	
		Малеиновый ангидрид	15	24	
2-Метил-5-*t*-бутилфуран	430	5-*t*-бутилфуран-2-карбальдегид			30
5-Метилфуран-2-карбальдегид	400	Фуран-2,5-дикарбальдегид	30	35	
2,5-Диметилфуран	400	Фуран-2,5-дикарбальдегид	60	56	

* Катализаторы: I — пентоксид ванадия, II — ванадиймолибденоксидный (V : Mo = 3 : 1), III — ванадиймолибденоксидный, модифицированный оксидом серебра (V : MO : Ag = 1 : 1 : 0,02).

Жидкофазное окисление фурфурола перекисью водорода в присутствии ванадиевых катализаторов в течение ряда лет исследуется под руководством Л. А. Бадовской. В присутствии ванадилсульфата, пентоксида ванадия, комплексных соединений ванадия окислению подвергались фурфурол, фуран, метилфуран и ряд 2- и 2,5-дизамещенных фурановых соединений. 5-Окси-2(5Н)-фуранон получен с выходом 60 и 65% в присутствии ацетонилацетоната, фенантролината и 2-оксинафтената ванадила [66, 67]. Введение в реакционную среду ингибиторов радикально-цепных процессов в присутствии фенантролината или оксинафтената ванадия позволило увеличить выход 5-окси-2(5Н)-фуранона еще на 25%. Если же реакцию осуществляют не в водной, а в водно-спиртовой среде, выход целевого продукта достигает 90%.



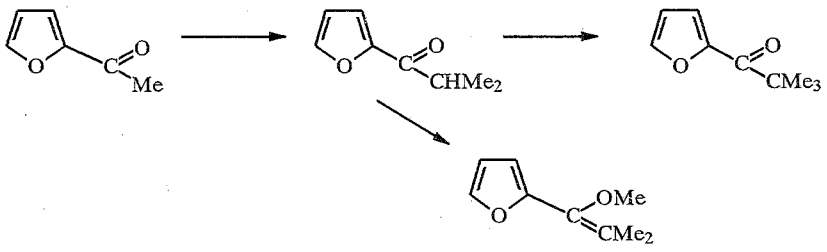
Ряд исследователей рассматривают фуран как промежуточный продукт в производстве малеинового ангидрида из такого сравнительно доступного и дешевого сырья, каким являются углеводороды C_4—C_5 [68—70]. В качестве катализатора предложены фосфаты ванадия, также промотированные добавками оксидов молибдена, титана и др. [71—92]. Проведены исследования [93—97] превращения фурана в условиях окисления бутана и бутенов. Несмотря на то, что ранее предполагалось образование фураноподобной структуры в процессе окисления бензола, в исследованиях [98—100], проведенных в последнее время, показано, что на восстановленном ванадиевом катализаторе не наблюдается образование ни малеинового ангидрида, ни других сопровождающих его продуктов, а в качестве единственных продуктов реакции были детектированы оксиды углерода. Хлор-2,5-дигидрофурандионы получены каталитическим окислением хлоруглеводородов C_4 [101—103], а также окислением моно- и дихлорбензолов на промотированном ванадий-молибденовом оксидном катализаторе [104].



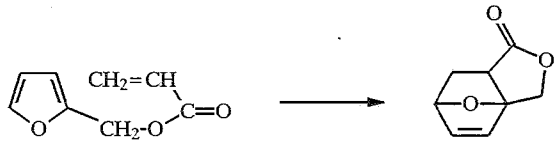
Реакция парофазного окисления углеводородов $C_{(4)}$ в настоящее время используется промышленностью, кроме того, практическое значение имеет получение фуран-2,5-дикарбальдегида и 5-окси-2(5Н)-фуранона. С теоретической точки зрения интерес представляет образование протоанемонина в реакции окисления 2-метилфурана — это новая реакция.

5. АЛКИЛИРОВАНИЕ

Алкилирование фурилкетонов алкил- и бензилгалогенидами в двухфазной системе жидкость—твердое тело осуществлено в присутствии катализатора межфазного переноса [105, 106]. При использовании метилйодида в качестве алкилирующего агента при комнатной температуре и исходя из ацетилфурана синтезирован изопропил(2-фурил)кетон с выходом 75%.

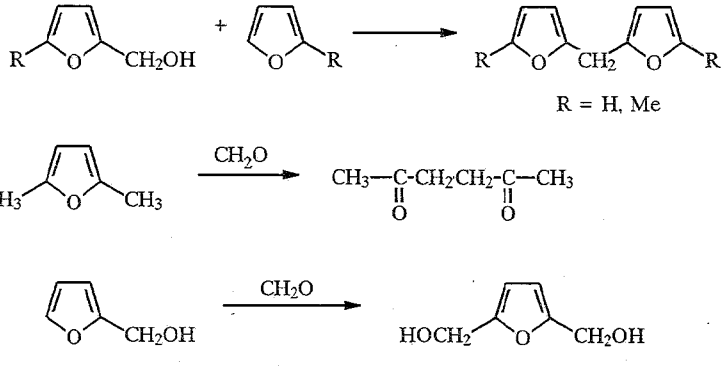


Дальнейшее взаимодействие этого кетона с метилйодидом осуществляется лишь при температуре кипения реакционной смеси — в результате в качестве основного продукта был получен (*трет*-бутил)(2-фурил)кетон, а также некоторое количество продукта О-алкилирования. При воздействии на ацетилфуран этил- и пропилйодидов наблюдается образование соответствующих алкилкетонов и значительная часть субстрата подвергается О-алкилированию с образованием моно-О-алкил- и С,О-диалкилпроизводных. Алкилирование 2-ацетилфурана бензилбромидом в аналогичных условиях происходит региоспецифично с образованием 2,2-дибензил-1-(2-фурил)этанона с 50% выходом. Фурфурилхлорид использован в качестве алкилирующего агента в реакции с натриевой солью акриловой кислоты в присутствии триэтилбензиламмоний хлорида в качестве катализатора с целью синтеза фурфурилакрилата [107], который в присутствии гетерогенных катализаторов (например, диатомита) циклизуется с образованием 3а,6-эпокси-3а,6,7,7а-тетрагидро-3Н-бензо[*c*]фуран-1-она.



Внутримолекулярной циклизации подвергались также синтезированные аллил- и пропаргилфурфуриловые эфиры.

В условиях гидроксиметилирования фурана и метилфурана в присутствии катионитов H^+ имеет место алкилирование по углероду цикла образующимся на первой стадии фурфуриловым спиртом. Таким образом, синтезированы 2,2′-дифурилметан и 5,5′-диметил-2,2′-дифурилметан [108, 109]. 2,5-Диметилфуран в условиях гидроксиметилирования (воздействие водного раствора формальдегида) подвергается гидролизу, превращаясь в 2,5-гександион. На слабокислом катионите (карбоксилатном) фурфуриловый спирт гидроксиметилируется по углероду в положении 5 и образуется фурил-2,5-дикарбинол.



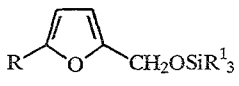
При воздействии на 2-метилфуран альдегидов в присутствии катионитов синтезирован ряд ди(метил-5-фурил-2)метанов [110].



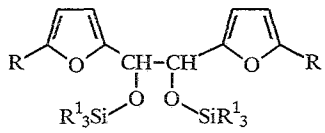
Катионитами служили макропористые смолы, содержащие сульфоновые группы, а также карбоксилатные. Установлено, что последние в изучаемой реакции являются малоэффективными.

Фурановые альдегиды (фурфурол, 5-метилфурфурол и фуран-2,5-дикарбальдегид) в присутствии металлокомплексных катализаторов реагируют с триэтилсиланом с образованием триэтилсилиловых эфиров соответствующих фурилкарбинолов. Показатели превращения фурфурола при воздействии триэтилсилана в зависимости от металлокомплексного катализатора (при 25 °С и соотношении фурфурол—триэтилсилан—катализатор 1 : 1,2 : 0,001) представлены в табл. 6.

5-Метилфурфурол с триэтилсиланом на родиевых и палладиевых комплексных катализаторах при 100 °С подвергается не только гидросилилированию — происходит также реакция дегидроконденсации, а в продуктах реакции обнаруживается ди(триэтилсилиловый) эфир дифурилэтан-1,2-диола [111, 112].



I



II

Зависимость выходов триэтилсилилового эфира 5-метил-2-фурилкарбинола (I) и ди(триэтилсилилового) эфира ди(5-метил-2-фурил)этандиола-1,2 (II) в реакции гидросилилирования 5-метилфурфурола от металлокомплекс-

Таблица 6

Выходы триэтилсилилового эфира в зависимости от катализатора (%)

Катализатор	Продолжительность реакции					
	1 ч	2 ч	3 ч	4 ч	5 ч	6 ч
$Rh(PPh_3)_3Cl$	12	35	55	59	60	55
$Rh(PPh_3)_3(CO)H$	0	0	—	8	—	12
$Rh(PPh_3)_3(CO)Cl$	7	30	—	70	—	59
$Ru(PPh_3)_3Cl_2$	10	25	—	58	75	73
$Ru(PPh_3)_2(CO)_2Cl_2$	0	0	—	5	—	7
$Pd(PPh_3)_3Cl_2$	5	8	—	24	—	27
$RhCl_3$	56	—	—	—	—	—
$(Et_3PhCH_2N)RhCl_4$	43	—	—	—	—	—
Poly-$CH_2PBu_3(RhCl_4)$	5	—	—	—	—	—

Таблица 7

Выходы эфиров I и II* в реакции гидросилилирования 5-метилфурфурола в зависимости от катализатора (%)

Катализатор	Продукт реакции	Продолжительность реакции							
		1 ч	2 ч	3 ч	4 ч	5 ч	6 ч	7 ч	8 ч
$Rh(PPh_3)_3Cl$	I	11	18	27	33	37	42	44	45
	II	12	23	35	32	—	—	—	—
$Rh(PPh_3)_3(CO)H$	I	—	2	3	3	3	3	—	—
	II	5	30	37	32	—	—	—	—
$Rh(PPh_3)_3COCl$	I	—	34	39	46	50	54	56	59
	II	27	42	45	47	—	—	—	—
$Ru(PPh_3)_3Cl_2$	I	—	7	18	24	30	38	35	35
	II	1	2	—	—	—	—	—	—
$Ru(PPh_3)_2(CO)_2Cl_2$	I	—	2	3	3	2	—	—	—
	II	2	2	3	—	—	—	—	—
$Pd(PPh_3)_3Cl_2$	I	—	23	34	55	58	58	48	44
	II	12	29	26	27	—	—	—	—
$(Et_3PhCH_2N)RhCl_4$	I	85	90	—	—	—	—	—	—
$(Bu_4N)_2PtCl_6$	I	5	10	—	—	—	—	—	—

* Выходы II определены для реакции при 100°С.

ного катализатора в условиях, аналогичных условиям гидросилилирования фурфурола, представлена в табл. 7.

Выходы соответствующих моноэфиров в реакции как с фурфуролом, так и с 5-метилфурфуролом выше на родиевых катализаторах, из которых наиболее эффективным оказался комплексный родийтетрахлорид триэтилбензиламмония.

Гидросилилирование фуран-2,5-диальдегида осуществлено на катализаторе Уилкинсона при 130 °С. В качестве продуктов реакции практически с сопоставимым выходом образуются триэтил(5-формилфурилокси)силан и 2,5-бис(триэтилсилоксиметил)фуран.

Гидросилилирование фурановых альдегидов и кетонов диметилфенилсиланом проведено в малополярном растворителе при комнатной температуре в присутствии катализаторов межфазного переноса (18-краун-6) с добавкой фторидов щелочных металлов [113].

Использование принципов межфазного катализа позволяет на базе таких достаточно лабильных соединений, какими являются производные фуранового ряда, осуществить сложные реакции с хорошими выходами целевых продуктов.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренные каталитические реакции фурановых соединений являются иллюстрацией новых синтетических возможностей не только в данном ряду, но и в химии элементоорганических и других классов органических соединений. Исследование взаимодействия ряда фурановых производных с катализаторами и выяснение механизма поверхностных реакций интересны с точки зрения углубления теоретических представлений о природе активных центров катализаторов и их способности формироваться в результате воздействия такого сложного многофункционального субстрата, каким являются фурановые производные. Эти проблемы должны стать предметом последующего обсуждения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бельский И. Ф., Шостаковский В. М.* Катализ в химии фурана. — М.: Наука, 1972. — 230 с.
2. Контактные реакции фурановых соединений / Под ред. М. В. Шиманской. — Рига: Зинатне, 1985. — 301 с.
3. Каталитический синтез и превращения гетероциклических соединений. Гетерогенный катализ. — Рига: Зинатне, 1976. — 247 с.
4. *Бова Л. М.* // Хим. пром-сть за рубежом. — 1988. — № 8. — С. 19.
5. *Сергеева В. Н., Домбург Г. Э.* Образование фурфурола и методы его получения. — Рига: Изд-во АН ЛатвССР, 1962. — 84 с.
6. *Максименко Н. С.* // Гидролиз. и лесохим. пром-сть. — 1981. — № 1. — С. 6.
7. *Морозов Е. Ф.* Производство фурфурола. — М.: Лесная пром-сть, 1978. — 200 с.
8. *Кузнецов В. К., Кузнецова С. А.* // Химия древесины. — 1988. — № 5. — С. 3.
9. *Морозов Е. Ф., Шкут В. М., Шишаков Е. П., Кебич М. С., Самсонов П. И., Мирскова Т. Г.* // Гидролиз. и лесохим. пром-сть. — 1985. — № 7. — С. 23.
10. *Кебич М. С., Соболев В. И., Морозов Е. Ф., Федорова О. И.* // Гидролиз. и лесохим. пром-сть. — 1989. — № 4. — С. 1.
11. *Ведерников Н. А., Розе И. М.* // Химия древесины. — 1988. — № 2. — С. 81; 1990. — № 3. — С. 85.
12. *Ведерников Н. А., Попов С. С., Траутмане Н. А., Оконова З. О., Завьялов В. А.* // Химия, биохимия и использование гемицеллюлоз: Тез. докл. 3-й Всесоюз. конф. — Рига, 1985. — С. 80.
13. *Буцена А. Я., Кулькевиц А. Я.* // Химия древесины. — 1986. — № 4. — С. 96.
14. *Потапов Г. П., Алиева М. И., Казакова Е. И., Крупенский В. И., Родионова С. В.* // V Междунар. симпоз. по связи между гомогенным и гетерогенным катализом: Тез. докл. — Новосибирск, 1986. — С. 197.
15. *Шиманская М. В.* // Изв. АН ЛатвССР. — 1989. — № 11. — С. 95.
16. *Шиманская М. В.* // Гидролиз. и лесохим. пром-сть. — 1983. — № 5. — С. 4.
17. *Славинская В. А., Караханов Р. А., Брежнев Л. Ю., Гейман И. И., Страутиня А. К., Игнатьев В. М., Левитин В. М.* // Изв. АН ЛатвССР. — 1984. — № 1. — С. 85.
18. *Мачалаба Н. Н.* // Гидролиз. и лесохим. пром-сть. — 1989. — № 7. — С. 82.
19. *Игнатьев В. М., Левитин В. М., Голубков И. М.* // Гидролиз. и лесохим. пром-сть. — 1989. — № 1. — С. 10.
20. *Osis J., Mekss P., Andersons A., Shimanska M.* // Vth Intern. Symp. on furan chemistry: Abstracts. — Riga, 1988. — P. 111.
21. А. С. 1294805 / *Я. Ф. Ошис, П. А. Мекш, М. В. Шиманская.* — Б. И. — 1987. — № 9. — С. 107.
22. *Nowicki J., Maciejewski Z.* // Przemysl chemiczny. — 1985. — T. 64, N 1. — S. 21.
23. *Караханов Э. А., Дедов А. Г.* Каталитическое гидрирование гетероциклических соединений. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1986. — 196 с.
24. *Ержанова М. С., Бейсеков Т.* // IV Всесоюз. симпоз. по гетерогенному катализу в химии гетероцикл. соед.: Тез. докл. — Рига, 1987. — С. 123.
25. *Ержанова М. С.* // Развитие работ в области катализа в Казахстане. — Алма-Ата, 1990. — Ч. 2. — С. 190.
26. *Gilchenok N. D., Borts M. S., Mitrofanov Zh. V., Ignatiev V. M.* // Vth Intern. Symp. on furan chemistry: Abstracts. — Riga, 1988. — P. 105.
27. *Costa J., Cunill F., Izquierdo J. F.* // An. Quim. Ser. A. — 1984. — Vol. 83, N 3. — Suppl. 1. — P. 586.
28. *Стонкус В. В., Юсковец Ж. Г., Шиманская М. В.* // Химия и технология фурановых соединений. — Краснодар, 1988. — С. 34.
29. *Караханов Э. А., Неймеровец Е. Б., Пшежецкий В. С., Дедов А. Г.* // ХГС. — 1986. — № 3. — С. 303.
30. *Караханов Э. А.* // IV Всесоюз. симпоз. по гетерогенному катализу в химии гетероцикл. соед.: Тез. докл. — Рига, 1987. — С. 27.
31. *Евграшин В. М., Игнатьев В. М., Пожарская Г. С., Гильченок Н. Д., Рарог В. Г., Борц М. С.* // IV Всесоюз. симпоз. по гетерогенному катализу в химии гетероцикл. соед.: Тез. докл. — Рига, 1987. — С. 122.
32. *Сушкова В. И., Малкова З. К.* // Гидролиз. и лесохим. пром-сть. — 1990. — № 6. — С. 24.
33. *Вебер Н. В., Гранкина Л. Г., Кузнецов В. И.* // Гидролиз. и лесохим. пром-сть. — 1989. — № 1. — С. 20.

34. *Стонкус В. В., Юсковец Ж. Г., Шиманская М. В.* // ХГС. — 1990. — № 11. — С. 1460.
35. А. С. 1362733 / *В. В. Стонкус, Ж. Г. Юсковец, В. Н. Соколова, М. В. Шиманская.* — Б. И. — 1987. — № 43. — С. 72..
36. *Стонкус В. В., Юсковец Ж. Г., Шиманская М. В.* // III Всесоюз. совещ. по хим. реактивам: Тез. докл. Органические реактивы. — Ашхабад, 1989. — Т. 1. — С. 34.
37. *Yuskovets Zh., Stonkus V., Nekrasov N. V., Kiperman S. L., Shimanska M.* // Vth Intern. Symp. on furan chemistry: Abstracts. — Riga, 1988. — P. 106.
38. Pat. 58 13575 Jap. / Sumitomo Chem. Co. — C. A. — 1983. — Vol. .98. — 198001r.
39. *Матьякубов Р. М., Туйчиев К. Т., Исмаилов А. С.* // IV Всесоюзн. симпоз. по гетерогенному катализу в химии гетероцикл. соед.: Тез. докл. — Рига, 1987. — С. 123.
40. *Караханов Э. А., Неймеровец Е. Б., Пшежецкий В. С., Дедов А. Г.* // V Междунар. симпоз. по связи между гомогенным и гетерогенным катализом: Тез. докл. — Новосибирск, 1986. — С. 116.
41. *Merat N., Godawa C., Gaset A.* // J. Molec. Catal. — 1990. — Vol. .57., N 3. — P. 397.
42. *Байдин В. Н., Игнатьев В. М., Ердякова Л. П., Гильченок Д. Н., Киселева Г. И., Лосев В. В., Шленская С. М.* // IV Всесоюз. симпоз. по гетерогенному катализу в химии гетероцикл. соед.: Тез. докл. — Рига, 1987. — С. 121.
43. *Фелфелди К., Лаславик М., Барток М.* // V Меджунар. симпоз. по связи между гомогенными и гетерогенным катализом.: Тез. докл. — Новосибирск, 1986. — С. 255.
44. *Лукевиц Э. Я., Гольдберг Ю. Ш., Юсковец Ж. Г., Геворгян В. Н., Игнатович Л. М., Шиманская М. В.* // Химия и технология фурановых соединений. — Краснодар, 1987. — С. 64.
45. *Лукевиц Э. Я., Игнатович Л. М., Юсковец Ж. Г., Голендер Л. О., Шиманская М. В.* // ЖОХ. — 1987. — Т. 57. — С. 1294.
46. *Юсковец Ж. Г., Голендер Л. О., Шиманская М. В., Игнатович Л. М., Лукевиц Э.* // IV Всесоюз. симпоз. по гетерогенному катализу в химии гетероцикл. соед.: Тез. докл. — Рига, 1987. — С. 128.
47. *Lukevics E., Gevorgyan V. N., Goldberg Yu. S., Shymanska M.* // J. Organomet. Chem. — 1985. — Vol. 294. — P. 163.
48. *Lukevics E., Ignatovich L., Yuskovets Zh., Golender L., Shymanska M.* // 7th Fechem conf. on organomet. chem.: Abstracts. — Toledo, 1987. — P. 163.
49. *Дедов А. Г., Неймеровец Е. Б., Караханов Р. А., Бирюкова Д., Яковлев В. В.* // IV Всесоюз. симпоз. по гетерогенному катализу в химии гетероцикл. соед.: Тез. докл. — Рига, 1987. — С. 125.
50. *Брежнев Л. Ю., Вартанян М. М., Каржавина Н. П.* // IV Всесоюз. симпоз. по гетерогенному катализу в химии гетероцикл. соед.: Тез. докл. — Рига, 1987. — С. 126.
51. *Качер М. К., Могилевич Г. Е., Панков А. Г.* // Основной орагнический синтез и нефтехимия. — Ярославль, 1987. — Вып. 33. — С. 89.
52. *Makhamov Kh. M., Sanamiants V. N., Sventsitski E. S., Krupina I. Y., Penke I. Kh.* // Vth Intern. Symp. on furan chemistry: Abstracts. — Riga, 1988. — P. 108.
53. *Лукевиц Э., Шиманская М.* // Кислородсодержащие гетероциклы: Тез. докл. всесоюз. совещ. — Краснодар, 1990. — С. 8.
54. *Клочкова И. Н., Сорокина Т. Е., Норицина М. В.* // Химия и технология фурановых соединений. — Краснодар, 1988. — С. 43.
55. *Николаева Т. Г., Караваева Е. А., Кривенько А. П.* // Химия и технология фурановых соединений. — Краснодар, 1988. — С. 76.
56. *Норицина М. В., Клочкова И. Н., Сорокин Н. Н.* // ХГС. — 1990. — № 2. — С. 177.
57. *Клигер Г. А., Глебов Л. С., Лесик О. А., Локтев С. М.* // V Всесоюз. конф. по механизму каталитических реакций: Тез. докл. — М., 1990. — С. 176.
58. *Вартанян М. М., Хандин А. В., Брежнев Л. Ю.* // ХГС. — 1990. — № 10. — С. 1428.
59. *Харченко В. Г., Смирнова Н. С., Кравцова В. Н., Юдович Л. М., Шебалдова А. Д.* // ХГС. — 1990. — № 8. — С. 1011.
60. *Desyatov I. V., Yakovleva V. N., Mashkina A. V.* // React. Kinet. Catal. Lett. — 1990. — Vol. 41, N 1. — P. 97.
61. *Iovel I., Goldberg Yu., Shymanska M.* // J. Chem. Soc., Chem. Commun. — 1990. — Issue 16. — P. 1079.
62. А. С. 1216965 / *И. Г. Иовель, Ю. Ш. Гольдберг, Р. М. Золотоябко, М. В. Шиманская.*
63. А. С. 1342903 / *И. Г. Иовель, М. П. Гаварс, А. П. Гаухман, М. В. Шиманская.* — Б. И. — 1987. — № 37. — С. 97.
64. *Иовель И. Г., Шиманская М. В.* // IV Всесоюз. симпоз. по гетерогенному катализу в химии гетероцикл. соед.: Тез. докл. — Рига, 1987. — С. 84.

65. *Йовель И. Г., Гольдберг Ю. Ш., Юсковец Ж. Г., Шиманская М. В.* // VII Всесоюз. конф., посвященная 100-летию со дня рождения профессора Густава Ванага: Химия дикарбонильных соединений: Тез. докл. — Рига, 1991. — С. 97.
66. *Посконин В. В., Бадовская Л. А., Гаврилова С. П., Кульневич В. Г.* // ЖОрХ. — 1959. — Т. 25, № 8. — С. 1701.
67. *Poskonin V. V., Badovskaya L. A., Vysotskaya N. A.* // Vth Intern. Symp. on furan chemistry: Abstracts. — Riga, 1988. — P. 110.
68. *Молдавский Б. Л., Кернос Ю. Д.* Малеиновый ангидрид и малеиновая кислота. — Л.: Химия, 1976. — 86 с.
69. Przemysl chemiczny. — 1990. — T. 69, N 4. — S. 191.
70. Przemysl chemiczny. — 1990. — T. 69, N 9. — S. 432.
71. *Коновалова Н. Д., Зажигалов В. А., Белоусов В. М., Комашко Г. А., Пятницкая А. И., Стох Е.* // IV Всесоюз. симпоз. по гетерогенному катализу в химии гетероцикл. соед.: Тез. докл. — Рига, 1987. — С. 89.
72. *Зажигалов В. А., Коновалова Н. Д., Зайцев Ю. П., Белоусов В. М., Стох Е., Крупа З., Хабер Е.* // Укр. хим. журн. — 1987. — Т. 53, № 11. — С. 1145.
73. *Зажигалов В. А., Коновалова Н. Д., Зайцев Ю. П., Белоусов В. М., Стох Е., Крупа З.* // Физика, химия, механика. — 1987. — № 10. — С. 55.
74. *Зажигалов В. А.* // Катализ и катализаторы. — Киев: Наук. думка, 1989. — Вып. 26. — С. 12.
75. *Сидорчук В. В., Белоусов В. М., Зажигалов В. А., Комашко Г. А., Пятницкая А. И.* // Катализ и катализаторы. — Киев: Наук. думка, 1987. — Вып. 25. — С. 53.
76. *Зажигалов В. А., Коновалова Н. Д., Стох Е.* // Кинетика и катализ. — 1988. — Т. 29, № 2. — С. 419.
77. *Zazhigalov V. A., Belousov V. M., Komashko G. A., Pyatnickaya A. I., Goldenberg G. I., Konovalova N. D.* // React. Kinet. Catal. Lett. — 1988. — Vol. 37, N 1. — P. 71.
78. *Zazhigalov V. A., Belousov V. M., Konovalova N. D., Merkurova Yu. N., Pyatnickaya A. I., Komashko G. A.* // React. Kinet. Catal. Lett. — 1989. — Vol. 38, N 1. — P. 147.
79. *Zazhigalov V. A., Belousov V. M., Pyatnickaya A. I., Komashko G. A. Konovalova N. D., Goldenberg G. I.* // React. Kinet. Catal. Lett. — 1989. — Vol. 39, N 2. — P. 311.
80. *Козлова Г. А., Аветисов А. К., Гельбштейн А. И.* // VI Конф. по окислительному гетерогенному катализу: Тез. докл. — Баку, 1988. — С. 17.
81. *Гомонай В. И.* // Катализ и катализаторы. — Киев: Наук. думка, 1989. — Вып. 26. — С. 52.
82. *Centi G., Trifiro F., Ebner J. R., Franchetti V. M.* // Chem. Rev. — 1988. — Vol. 88, N 1. — P. 55.
83. *Johnson J. W., Johnston D. C., Jacobson A. J.* // Prep. Catal. 4: Proc. 4th Intern. Symp. Louvain la Neuve. Sept. 1-4, 1986. — Amsterdam, 1987. — P. 181.
84. *Mori F., Yoshida K., Yamazaki M., Matsuura I.* // Shokubai. — 1987. — Vol. 29, N 6. — P. 490.
85. *Зажигалов В. А., Комашко Г. А., Пятницкая А. И., Артемов Е. В., Меркурьева Ю. Н., Гольденберг Г. И., Коновалова Н. Д., Шульман А. С., Синельниченко А. К., Кириллова Н. В.* // Катализ и катализаторы. — Киев: Наук. думка, 1989. — Вып. 26. — С. 85.
86. *Ramnosona A., Bordes E., Courtine P.* // J. Solid State Chem. — 1987. — Vol. 68. — P. 1.
87. *Kuo S. P. S., Yang B. L.* // J. Catal. — 1989. — Vol. 117. — P. 301.
88. *Сидорчук В. В., Белоусов В. М., Ковальчук Л. И.* // Катализ и катализаторы. — Киев: Наук. думка, 1989. — Вып. 26. — С. 63.
89. *Ozkan U., Schrader G. L.* // J. Catal. — 1985. — Vol. 95. — P. 120.
90. *Ozkan U., Schrader G. L.* // J. Catal. — 1985. — Vol. 95. — P. 137.
91. *Ozkan U., Gill R. C., Smith M. R.* // J. Catal. — 1989. — Vol. 116. — P. 171.
92. *Gill R. C., Ozkan U. S.* // J. Catal. — 1990. — Vol. 122. — P. 452.
93. *Ono T., Mukai T., Miyata H., Ohno T., Hatayama F.* // Appl. Catal. — 1989. — Vol. 49. — P. 273.
94. *Do N. T., Baerns M.* // Appl. Catal. — 1988. — Vol. 45. — P. 1.
95. *Do N. T., Baerns M.* // Appl. Catal. — 1988. — Vol. 45. — P. 9.
96. *Ozkan U. S., Smith M. R., Driscoli S. A.* // J. Catal. — 1990. — Vol. 123. — P. 173.
97. *Ozkan U., Schrader G. L.* // J. Catal. — 1985. — Vol. 95. — P. 147.
98. *Bielanski A., Piwowarczyk J., Pozniczek J.* // J. Catal. — 1988. — Vol. 113. — P. 334.
99. *Inglot A.* // Abstracts of Ist French-Polish workshop on catalysis. — Wroclaw, 1988. — P. 60.
100. *Inglot A.* // React. Kinet. Catal. Lett. — 1989. — Vol. 39. — P. 323.
101. *Shakhtakhtinskii T. N., Rozovskii A. Ya., Efendiev A. D., Agazade A. D.* // React. Kinet. Catal. Lett. — 1989. — Vol. 38. — P. 79.

102. *Гулиева А. Н., Агазаде А. Д.* // VI Конф. по окислительному гетерогенному катализу: Тез. докл. — Баку, 1988. — С. 41.
103. *Эфендиев А. Д., Розовский А. Я., Агазаде А. Д.* // VI Конф. по окислительному гетерогенному катализу: Тез. докл. — Баку, 1988. — С. 43.
104. *Давиденко И. В., Белокопытов Ю. В., Пятницкий Ю. И., Давыдов А. А.* // Пятая всесоз. конф. по механизму каталитических реакций: Тез. докл. —М.,1990. — С. 115.
105. *Goldberg Yu., Abele E., Popelis J., Shimanska M.* // Vth Intern. Symp. on furan chemistry: Abstracts. — Riga, 1988. — P. 48.
106. *Абеле Э. М., Гольдберг Ю. Ш., Попелис Ю. Ю., Шиманская М. В.* // ЖОрХ. — 1990. — Т. 26, № 8. — С. 1784.
107. *Торосян Г. О., Акопян А. А., Торосян А. Т., Бабаян А. Т.* // ХГС. — 1990. — № 4. — С. 457.
108. *Iovel I., Goldberg Yu., Gaukhman A., Shimanska M.* // Vth Intern. Symp. on furan chemistry: Abstracts. — Riga, 1988. — P. 35.
109. *Иовель И. Г., Гольдберг Ю. Ш., Шиманская М. В.* // ХГС. — 1991. — № 12. — С. 1640.
110. *Riad A., Mouloungui Z., Delmas M., Gaset A.* // Synth. Commun. — 1989. — Vol. 19, N 18. — P. 3169.
111. *Иовель И. Г., Гольдберг Ю. Ш., Гаухман А. П., Гаварс М. П., Шиманская М. В., Лукевиц Э.* // ХГС. — 1988. — № 10. — С. 1372.
112. *Иовель И. Г., Гольдберг Ю. Ш., Шиманская М. В., Лукевиц Э.* // ХГС. — 1987. — № 1. — С. 31.
113. *Goldberg Yu., Abele E., Shymanska M., Lukevics E.* // J. Organomet. Chem. — 1989. — Vol. 372. — P. C9.

Латвийский институт органического синтеза, Рига LV-1006

Поступило в редакцию 03.08.93