

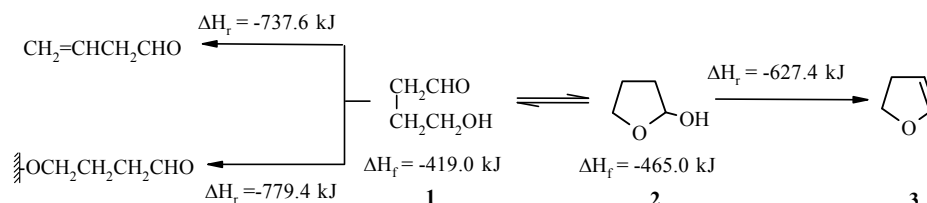
А. Лебедев, Л. Лейте, М. Флейшер, В. Стонкус

**ТАУТОМЕРИЯ И ПАРОФАЗНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ  
2-ГИДРОКСИТЕТРАГИДРОФУРАНА**

Полуэмпирическим методом AM1 оценена относительная стабильность 2-гидрокситетрагидрофурана и таутомерного ему 4-гидроксипентанала. Сделан вывод о преобладании циклического таутомера в газовой фазе при 25°C. Парофазная дегидратация 2-гидрокситетрагидрофурана в присутствии фарфора и силикагеля L приводит к количественному выходу 2,3-дигидрофурана.

**Ключевые слова:** 2-гидрокситетрагидрофуран, 4-гидроксипентаналь, 2,3-дигидрофуран, таутомерия, дегидратация, метод AM1, концертный механизм.

Характерной особенностью кольчато-цепной таутомерии 4-гидроксипентанала (1) и 2-гидрокситетрагидрофурана (2) в растворе является преобладание циклического изомера [1, 2].



Согласно данным УФ спектра, раствор в 75% диоксане при 25°C содержит 88.6% изомера 2 [2]. Близкое к этому соотношение циклического и линейного изомеров (86:14) наблюдалось нами в отсутствие растворителя при использовании ИК спектра для анализа смеси.

Для оценки положения кольчато-цепного таутомерного равновесия в газовой фазе мы рассчитали теплоты образования соединений 1 и 2 методом AM1, использование которого для данной цели, по мнению авторов работы [3], является предпочтительным. На основании сравнения полученных величин (см. схему) был сделан вывод, что и в газовой фазе при комнатной температуре более устойчивой должна быть циклическая форма. В то же время повышение температуры (>120°C) приводит к ослаблению сигнала полуацетального протона при одновременном усилении сигнала карбонильного протона, что свидетельствует о сдвиге равновесия в сторону альдегида [4]. Таким образом, при высоких температурах, когда энтропийный фактор имеет достаточно большую величину, равновесие может быть сдвинуто в сторону изомера, теплота образования которого меньше.

Превращение циклического изомера 2 в парогазовой фазе исследовано нами в присутствии ряда дегидратирующих катализаторов, в том числе фарфора, содержащего  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в отношении 12:1 при 230–270°C (таблица). Оказалось, что в присутствии фарфора, прокаленного при 950°C и обработанного соляной кислотой, а также силикагеля L соединение 2 практически количественно превращается в 2,3-дигидрофуран (3); высокий

выход соединения **3** получен в присутствии кизельгура. Повышение температуры термической обработки фарфора до 1050°C приводит к уменьшению удельной площади поверхности с 18 до 12 м<sup>2</sup>/г [5], а также снижению конверсии и выхода продукта реакции. При использовании фарфора без кислотной активации селективность по соединению **3** не превышает 91% за счет образования в качестве побочного продукта  $\gamma$ -бутиролактона. Предварительная обработка фарфора раствором NaOH значительно понижает конверсию исходного соединения **2** и выход продукта дегидратации **3**.

**Каталитическое превращение циклического изомера 2 в парогазовой фазе**

Catalyst	Temperature, °C		Conversion, %	Yield of 2,3-dihydrofuran, %
	Catalyst calcination	Conversion, %		
Porcelain	950	Conversion, %	98	91
	1050		94	92
	950*		100	98
	950* <sup>2</sup>		87	78
	950		87	76
	950		90	82
Silica gel L 40/100	—	Conversion, %	100	99
Kieselguhr	—	Conversion, %	98	93

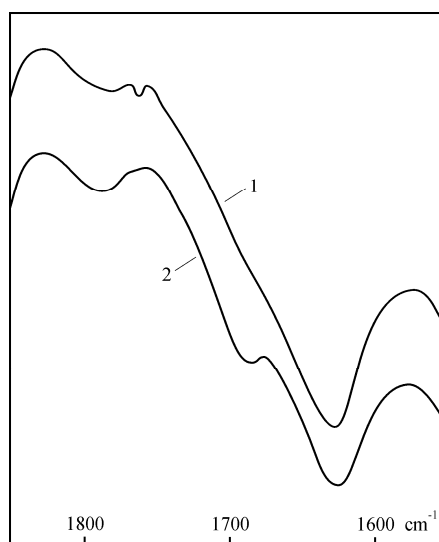
Следует отметить, что в запатентованном методе получения дигидрофурана **3** дегидратацией изомера **2** в жидкой фазе при 35–58°C в присутствии K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> или содержащих Co, Ni и Fe катализаторов выход целевого продукта не превышает 30% [6].

Квантово-химические расчеты показали, что дегидратация циклического изомера **2** с образованием дигидрофурана **3** может происходить путем протонирования группы OH (источником протонов, согласно [3], могут служить поверхностные бренстедовские кислотные центры силикагеля) с последующей дегидратацией на основных центрах, моделируемых кластером (HO)<sub>3</sub>SiO<sup>-</sup>. Подтверждением участия в реакции кислотных центров может служить понижение активности фарфора в результате обработки гидроксидом натрия, который блокирует эти центры. В то же время кислотные центры принимают участие и в прочной адсорбции молекул соединения **1**, которая не наблюдается до обработки фарфора кислотой. О повышении кислотности поверхности после такой обработки свидетельствует увеличение конверсии пропанола-2 с 4 до 100%.

Реакция дегидратации соединения **2** является промежуточной стадией синтеза дигидрофурана **3** из 1,4-бутандиола в присутствии нанесенных кобальтовых катализаторов, в том числе бифункционального катализатора Co/фарфор [5, 7–9]. Первой стадией реакции является дегидрирование 1,4-бутандиола на восстановленном кобальте и образование линейного изомера **1**, который затем либо изомеризуется в циклический изомер **2**, либо дегидратируется с образованием бутен-3-аля. Кроме того, экспериментально установлено, что альдегид **1** участвует в образовании на поверхности носителя прочно адсорбированных алкоксильных комплексов [10]. В отличие

от поверхностных алкоксилов других спиртов, например бутанола и этанола [11, 12], в данном случае поверхностный комплекс является не промежуточной, а тупиковой формой, связывающей наиболее активные кислотные центры Бренстеда и блокирующей основные центры. Судя по расчетным теплотам реакции, два последних типа превращения альдегида **1** должны быть энергетически более выгодны, чем дегидратация циклического изомера **2**. Действительно, импульсным микрокаталитическим методом показано, что первые импульсы альдегида превращаются в поверхностные комплексы и только после заполнения активных центров, способных участвовать в необратимой адсорбции, происходит изомеризация и в продуктах реакции появляется соединение **3**. Низкий выход непредельного альдегида (2–3%) может быть связан с неблагоприятным взаимным расположением активных центров на поверхности данного катализатора.

Форма необратимой адсорбции соединения **1** подтверждена также данными ИК спектроскопии. После проведения реакции в спектре фарфора появляется полоса поглощения при  $1680\text{ см}^{-1}$ , отсутствующая в спектре свежего фарфора, которая может быть связана с колебаниями карбонильной группы адсорбированного альдегида (см. рисунок).

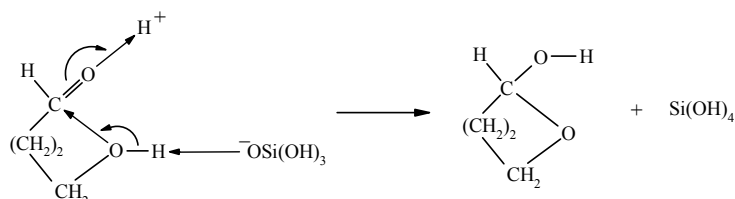


Фрагмент ИК спектров фарфора: 1 – до проведения реакции дегидратации 2-гидрокситетрагидрофурана; 2 – после реакции

В результате теоретических исследований нами было установлено, что превращения линейного изомера **1** в присутствии содержащих  $\text{SiO}_2$  катализаторов являются региоселективными и зависят от направления атаки основного центра. Взаимодействие с атомом  $\text{C}(1)$  протонированной молекулы **1** обуславливает образование алкоксида, в то же время атака основным центром атома  $\text{H}$ , связанного с  $\text{C}(2)$ , может привести к образованию ненасыщенного альдегида [10].

Механизм образования и раскрытия лактолов изучен на примере мутаротации моносахаридов [13]. Установлено, что процесс замыкания цикла может происходить в присутствии протонодонорного растворителя и основания по концертному механизму. Поскольку на поверхности гетерогенного катализатора – фарфора – содержатся протонодонорные и основные центры, то, по аналогии с моносахаридами, механизм циклизации

линейного изомера **1** в условиях гетерогенного катализа можно представить следующим образом:



## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры получены на спектрометре Perkin-Elmers 580B, в качестве стандарта для количественного определения содержания линейной формы таутомера в смеси использовали 3-метилбутаналь. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  регистрировали на спектрометре Varian Mercury-200BV, внутренний стандарт ГМДС. В качестве катализатора использовали фарфор рижской фирмы Jesena porcelāns, характеристики которого приведены в работе [5].

Превращения соединения **2** были изучены в парогазовой фазе при 230–300°C на микрокаталитической установке с реактором в виде стальной трубки (1.2 × 3 см), наполненной катализатором (0.05 г) и стекловолокном. Исходное соединение **2** (0.5 мкл) вводили в испаритель, нагретый до 270°C. Анализ реакционных смесей методом ГЖХ проводили на хроматографе Chrom-5 с колонкой (2.5 м × 3 мм), наполненной 10% OV-101 + 2.5% Reoplex на Chromosorb WHP. Пламенно-ионизационный детектор. Газ-носитель  $\text{N}_2$ , скорость потока 60 мл/мин. Температурный режим: 0–2 мин – 50°C, 2 – 7 мин – 150°C. Время удерживания продуктов реакции и исходных соединений: 50 с (2,3-дигидрофуран); 2 мин 20 с (бутен-3-аль); 4 мин (2-гидрокситетрагидрофуран).

Относительная стабильность таутомеров **1** и **2** оценивалась путем сравнения теплот их образования, рассчитанных полуэмпирическим методом АМ1 [14]. Теплоты реакции рассчитывали по разности теплот образования реагентов и продуктов реакции [10]. Предположение о природе кислотных и основных центров поверхности катализатора, участвующих в превращениях таутомеров **1** и **2**, было сделано на основании литературных данных [12, 15, 16]. Изменение кислотности поверхности катализатора в результате химической обработки охарактеризовано показателями индикаторной реакции дегидратации пропанола-2 [17].

**2-Гидрокситетрагидрофуран (2).** К смеси 15 мл дигидрофурана **3** (14 г, 0.2 моль) и 30 мл  $\text{H}_2\text{O}$  при комнатной температуре добавляют по каплям смесь 1.2 мл конц.  $\text{HCl}$  и 30 мл  $\text{H}_2\text{O}$ . Реакционную массу перемешивают 5 мин, охлаждают до комнатной температуры, добавляют  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  до насыщения и экстрагируют хлороформом (5 × 15 мл). Экстракт упаривают, сушат  $\text{MgSO}_4$ , остаток перегоняют. Получают 5.6 мл смеси изомеров **1** и **2** (6.1 г, 35%), т. кип. 39.5–40°C/3.2 мм рт. ст. Лит. [2] т. кип. 57.5–58°C/9 мм рт. ст. Степень чистоты 96% (ГЖХ). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1725 (C=O), 2960, 3400 (OH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 5.50 (1H, с, 2-H); 4.10–3.70 (2H, м, 5-H<sub>2</sub>); 3.68 (1H, с, OH); 2.1–1.6 м. д. (4H, м, 3-H<sub>2</sub> + 4-H<sub>2</sub>). В спектре присутствуют также сигналы линейной формы (**1**): 9.78 (с, CHO); 2.54 м. д. (т. д,  $\text{CH}_2\text{CHO}$ ). Остальные сигналы соединения **1** перекрываются более интенсивными сигналами соединения **2**. Отношение интенсивностей сигналов линейной и циклической форм **1** : **2** 1:20.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. R. Valters and W. Flitsch, *Ring-chain tautomerism*, Plenum Press, New York, 1985, 100.
2. C. D. Hurd, W. H. Saunders, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 5324 (1952).
3. C. Ögretir, M. Yaman, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **458**, 217 (1999).
4. А. П. Хворов, Автореф. дис. канд. хим. наук, Ленинград, 1983.
5. L. Leite, S. Kruc, Zh. Yuskovets, V. Stonkus, M. Fleisher, E. Lukevics, J. Stoch, M. Mikolajczyk, in *Studies in surface science and catalysis*, Eds. H. U. Blaser, A. Baiker, R. Prins, Elsevier Science Publishers Co., Amsterdam, 1997, **108**, 641.
6. J. W. Kang, W. L. Hergenrother, Ger. Offen 2649900; *Chem. Abstr.*, **87**, 135015 (1977).
7. P. Dimroth, H. Pasedach, *Angew. Chem.*, **72**, 865 (1960).

8. M. Bartók, Á. Molnár, in *The Chemistry of Ethers, Crown Ethers, Hydroxyl Groups and their Sulphur Analogues, Suppl. E2, Dehydration of Diols*, Ed. S.Patai, Wiley and Sons, New York, **16**, 721 (1980).
9. И. И. Гейман, Л. Ф. Буленкова, А. А. Лаздиньш, А. К. Вейнберг, В. А. Славинская, А. А. Авотс, *ХТС*, № 4, 448 (1981).
10. L. Leite, A. Lebedevs, V. Stonkus, M. Fleisher, *J. Mol. Cat.*, **144**, 323 (1999).
11. М. А. Макарова, Е. А. Paukshtis, J. M. Thomas, C. Williams, K. I. Zamaraev, *J. Catal.*, **149**, 36 (1994).
12. Yu. Shinohara, T. Nakajima, S. Suzuki, S. Mishima, H. Ishikawa, *J. Chem. Software*, **4**, № 3, 89 (1997).
13. G. Swain, J. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 2534 (1952).
14. J. J. P. Stewart, Program package MOPAC (QCPE N 455) version 5.0.
15. Ю. И. Горлов, В. А. Заец, А. А. Чуйко, *ТЭХ*, № 4, 407 (1988).
16. П. Я. Гохберг, В. А. Толстоногов, Б. И. Но, *Кинетика и катализ*, **30**, вып. 2, 334 (1989).
17. L. Forni, *Catal. Rev.*, **8**, N1, 65 (1973).

Латвийский институт органического  
синтеза, Рига, LV-1006, Латвия  
e-mail: anton@osi.lv

Поступило в редакцию 11.04.2000