

Т. И. Губина, С. П. Воронин, В. Г. Харченко

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

7*. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ НУКЛЕОФИЛА. КОНСТАНТА КОНКУРЕНЦИИ

Проведены кинетические исследования реакции 2,5-диметилфурана со смесью серо- и селеноводорода в различном количественном соотношении, определена константа конкуренции, что позволило численно соотносить нуклеофильность серо- и селеноводорода в изучаемой реакции.

По результатам кинетических исследований рециклизации фуранов в тиофены и селенофены в кислых средах в абсолютном этаноле установлено, что реакция протекает по механизму специфического кислотного катализа, имеет первый порядок по фурану, нулевой по нуклеофилу, второй по кислотному компоненту [2]. Нулевой порядок по нуклеофилу установлен на основании полученных близких значений констант скоростей рециклизации 2,5-диметилфурана в 2,5-диметилтиофен и 2,5-диметилселенофен при одинаковой концентрации хлористого водорода или при одинаковой температуре реакции и предопределен условиями эксперимента (избыток серо- и селеноводорода, поддерживаемый в течение всей реакции).

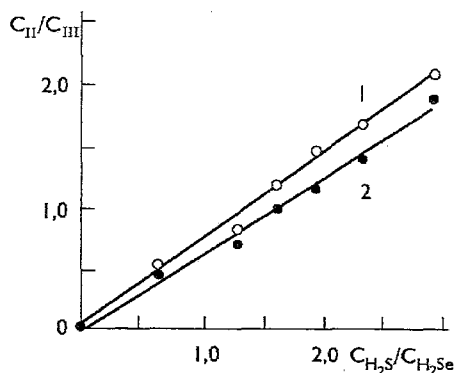
Данные экспериментов с мечеными атомами и результаты квантово-химических расчетов, полученные при изучении рециклизации и гидролиза, показали, что различие этих двух процессов обусловлено прежде всего разной степенью нуклеофильности используемых реагентов: $\text{H}_2\text{O} < \text{H}_2^{18}\text{O} < \text{H}_2\text{S} < \text{H}_2\text{Se}$ [1].

Для установления влияния природы нуклеофила на ход реакции рециклизации в данной работе нами изучена кинетика реакции рециклизации 2,5-диметилфурана (I) в 2,5-диметилтиофен (II) и 2,5-диметилселенофен (III) и определена зависимость выхода целевых продуктов II и III от концентрации используемых нуклеофилов. Для этого в реакции использовались смеси растворов сероводорода и селеноводорода с определенным соотношением их концентраций $\text{C}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{C}_{\text{H}_2\text{Se}}$, в абсолютном этиловом спирте, предварительно насыщенном сухим хлористым водородом (1,56 н.). Концентрацию серо- и селеноводорода определяли обратным иодометрическим титрованием, содержание соединений II и III в реакционной среде — по данным ГЖХ с использованием метода внутреннего стандарта.

По данным ГЖХ контроля для проб, взятых через 1 и 2 ч после начала реакции, построена графическая зависимость соотношений концентраций конечных продуктов от соотношения концентраций нуклеофилов в смеси (рисунок). Графической интерполяцией получено соотношение концентраций конечных продуктов $\text{C}_{\text{II}}/\text{C}_{\text{III}}$ при $\text{C}_{\text{H}_2\text{S}}/\text{C}_{\text{H}_2\text{Se}} = 1$, что позволило соотносить нуклеофильность серо- и селеноводорода в численном виде. По тангенсу угла наклона прямых (см. рисунок) была вычислена константа конкуренции:

$$\text{tg } \alpha_1 = 0,734 \pm 0,02 \text{ (проба 1); } \text{tg } \alpha_2 = 0,646 \pm 0,02 \text{ (проба 2).}$$

* Сообщение 6 см. [1].



Зависимость соотношений концентраций 2,5-диметилтиофена (II) и 2,5-диметилселенофена (III) в реакционной смеси от соотношения концентраций нуклеофильных реагентов H_2S и H_2Se :
 1 — проба через 1 ч; 2 — через 2 ч

Таким образом, установлено, что в рециклизации фуранов в тиофены и селенофены в кислых средах при использовании смесей нуклеофилов скорость реакции зависит от природы нуклеофила; нуклеофильность селеноводорода в 1,4 раза превышает нуклеофильность сероводорода, что согласуется с данными квантово-химических расчетов, полученными при обсуждении механизмов рециклизации и гидролиза [1].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Контроль за ходом реакции и идентификацию продуктов осуществляли на хроматографе Цвет-101 с пламенно-ионизационным детектором. В качестве неподвижной фазы применяли апиезон-L, нанесенный в количестве 15% на хроматон, N-AW-DMCS. Длина колонки 3 м × 3 мм. Температура термостата 180 °С, скорость подачи газа-носителя — гелия 2 л/ч. Внутренний стандарт толуол.

2,5-Диметилфуран (I) получен по методике [3].

Общая методика реакции соединения I с H_2S и H_2Se . В реактор типа «утки» емкостью 50 мл, установленный на аппарате для встряхивания, помещают 20 мл раствора сухого хлористого водорода (1,56 моль/л) в абс. этаноле, насыщенном серо- и селеноводородом определенной концентрации. Реактор продувают аргоном и добавляют навеску смеси соединения I и толуола. Через 1 ч и через 2 ч отбирают пробы объемом 1 мл, нейтрализуют 2 мл насыщенного раствора щелочи, экстрагируют 1 мл эфира и контролируют состав пробы методом ГЖХ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Губина Т. И., Панкратов А. Н., Лабунская В. И., Воронин С. П., Харченко В. Г. // ХГС. — 1997. — № 8. — С. 1035.
2. Воронин С. П., Губина Т. И., Трушин С. А., Маркушина И. А., Харченко В. Г. // ХГС. — 1989. — № 11. — С. 1458.
3. Харченко В. Г., Губина Т. И., Маркушина И. А. // ЖОрХ. — 1982. — Т. 18. — С. 394.