

Т. И. Губина, А. Н. Панкратов^а, В. И. Лабунская, С. М. Рогачева^б

АВТОКОЛЕБАТЕЛЬНАЯ РЕАКЦИЯ В РЯДУ ФУРАНОВ

Впервые обнаружено, что реакция кислотного гидролиза 2,5-диметилфурана в водно-этанольных растворах имеет автоколебательный характер. С помощью ГЖХ зафиксированы колебания концентраций двух продуктов: 2,5-гександиона и неидентифицированного соединения X. Определены диапазоны концентраций соляной кислоты и этанола, в которых эти колебания проявляются. Предполагается, что образование соединения X обусловлено таутомерными превращениями 2,5-гександиона в условиях реакции. С помощью квантово-химических расчетов показана равновероятность образования возможных таутомеров.

Ключевые слова: 2,5-диметилфуран, таутомеры, автоколебательная реакция, кислотный гидролиз.

В ходе разработки нового способа получения тиофенов и селенофенов рециклизацией фуранов в водно-этанольных средах в условиях кислотного катализа было показано, что реакция протекает по двум направлениям, одно из которых включает стадию образования дикетона, т. е. гидролиз. Кинетические исследования гидролиза 2,5-диметилфурана (1) в 50% этаноле под действием HCl выявили факт образования 2,5-гександиона (2) и неидентифицированного соединения X. Соотношение концентраций образующихся продуктов менялось в течение реакции с определенной периодичностью, т. е. при накоплении один продукт переходил в другой и эти превращения носили колебательный характер [1, 2].

Поскольку колебательные химические реакции имеют место в разнообразных процессах, определяющих жизнедеятельность живых организмов [3], а производные фурана являются физиологически активными веществами, изучение поведения фурановых соединений в водной и водно-спиртовой средах в условиях кислотного катализа представляет большой теоретический и практический интерес.

В настоящей работе для определения граничных условий проявления указанных выше превращений с помощью ГЖХ исследована кинетика гидролиза диметилфурана 1 в 50% водном этаноле, при различных концентрациях соляной кислоты (1.5, 2.0, 3.0, 3.5 н.). Результаты опытов представлены на рис. 1. Как видно, колебания содержания диона 2 и соединения X в реакционной среде наблюдаются при концентрациях (с) HCl 1.5–2.0 моль/л. При $c = 3$ моль/л и выше образуются оба продукта, но соотношение их количеств в реакционной среде не меняется во времени.

Опыты в 60 и 80% этаноле при 2.0 и 2.5 н. концентрации HCl (в 40% спирте диметилфуран плохо растворим) показали, что в 80% спирте при указанных концентрациях кислоты образуется только гександион 2, а в 60% этаноле в обоих случаях концентрации соединения 2 и X колеблются (рис. 2).

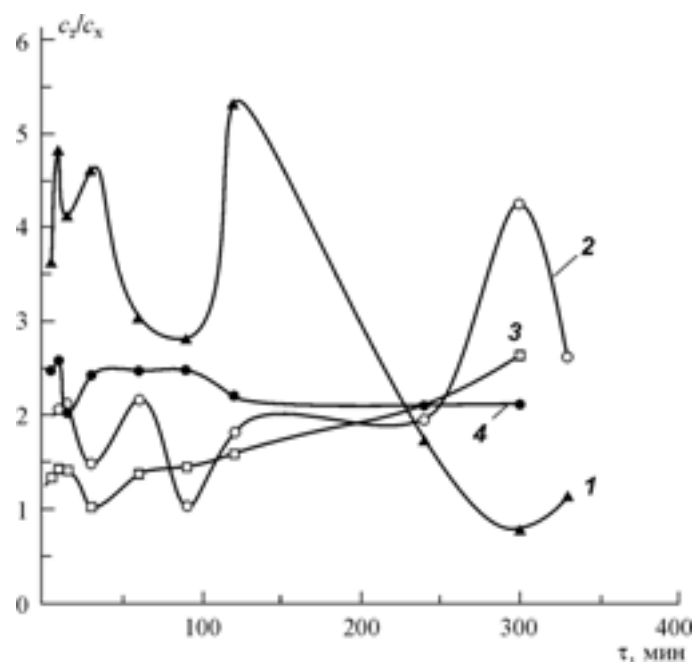


Рис. 1. Кинетические кривые гидролиза диметилфурана **1** в 1.5 (1), 2.0 (2), 3.0 (3) и 3.5 н. (4) растворах HCl в 50% водном этаноле; c_2 – концентрация гександиона **2**; c_x – концентрация соединения X

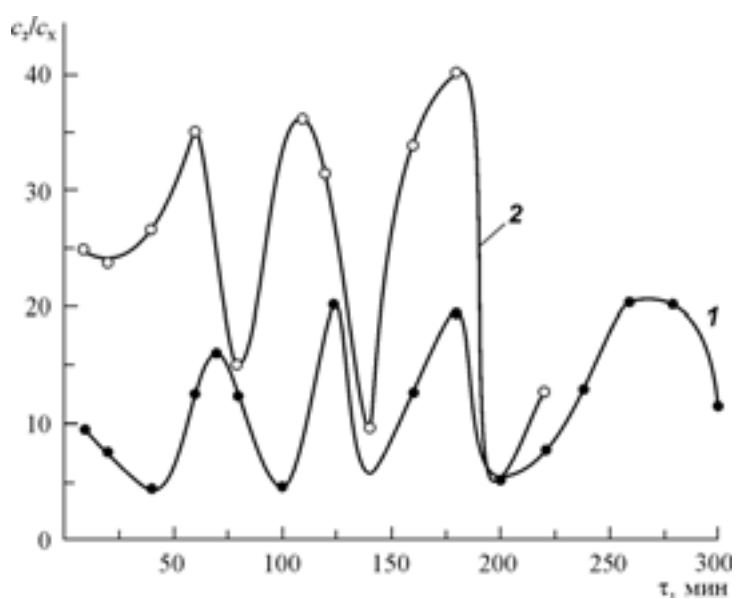


Рис. 2. Кинетические кривые гидролиза диметилфурана **1** в 2.0 (1) и 2.5 н. (2) растворах HCl в 60% водном этаноле

Колебания концентраций гександиона **2** и соединения **X**, на наш взгляд, объясняются образованием диметилфурана **1** из продуктов реакции и последующим его гидролизом. Это подтверждалось следующим экспериментом: дион **2** выдерживали в 2 н. растворе HCl в 50% этаноле, при этом образовалось соединение **X**, содержание которого колебалось с очень небольшой амплитудой (рис. 3, 1). Значительному увеличению последней способствовало добавление к реакционной смеси диметилфурана **1** (рис. 3, 2).

Таким образом, нами обнаружено, что гидролиз диметилфурана **1** в кислых водно-этанольных средах представляет собой автокаталитическую реакцию.

При попытках установления структуры соединения **X** предполагалось, что оно может представлять собой кеталь или полукеталь гександиона **2**, поскольку гидролиз проводился в водно-этанольной среде [1]. Однако при перегонке эфирного экстракта из реакционной смеси выделить соединение **X** не удалось: оно превращалось в гександион **2**. В процессе гидролиза диметилфурана **1** в 2 н. водном растворе HCl, по данным ГЖХ, имело место в основном образование того же диона **2** и небольшого количества продукта **X** (~8–10%), но без колебания концентраций, что позволило исключить возможность образования кетала или полукетала гександиона.

Так как гидролиз соединения **1** включает стадию протонного переноса, мы предположили, что образование соединения **X** – результат проявления кето-енольной таутомерии гександиона **2**, а вещество **X** – его таутомер.

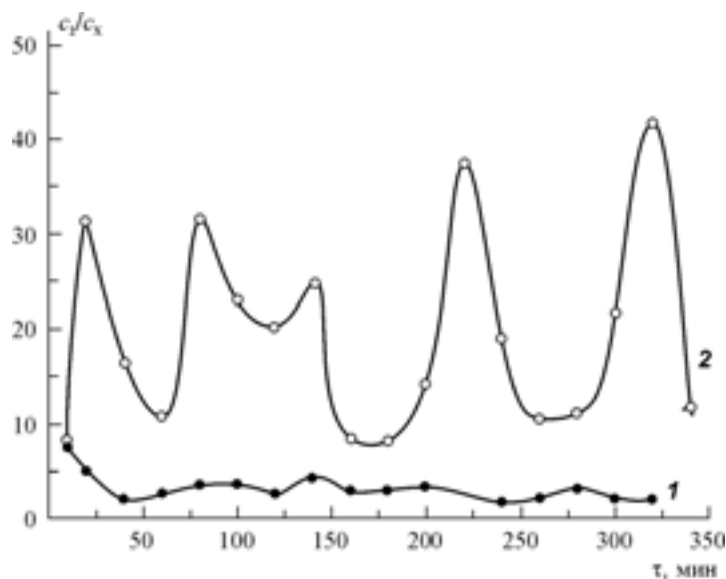
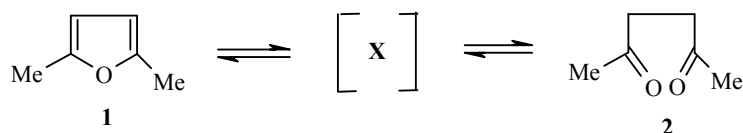


Рис. 3. Кинетические кривые протолитической реакции: 1 – гександиона **2** в 2.0 н. растворе HCl в 50% водном этаноле; 2 – после добавления в реакционную смесь диметилфурана **1**

Была предложена следующая схема взаимопревращений: из диметилфурана **1** в кислой среде образуется гександион **2**, который может

существовать в виде нескольких таутомеров, самопроизвольно превращающихся друг в друга. В свою очередь, енольная форма диона **2** легко превращается в диметилфуран **1**, который снова подвергается гидролизу:



Для подтверждения приведенной схемы нами были сняты электронные спектры соединений **1** и **2** в 50 и 96% этаноле, воде и гексане, а также электронные спектры изучаемой реакционной среды через различные промежутки времени (рис. 4). Диметилфуран **1** имеет полосы поглощения при 216 (в 50% этаноле), 218 (в 96% этаноле), 216 (в воде) и 224 нм (в гексане). Гександион **2** в воде и водно-этанольном растворе поглощает при 264, в гексане – при 280, в 96% этаноле – при 266 нм. Полоса поглощения диметилфурана **1** (216–224 нм) характеризуется высокой интенсивностью и отвечает разрешенному π – π^* -переходу. Полоса поглощения гександиона **2** при 264–280 нм имеет малую интенсивность и относится к n – π^* -переходу, локализованному в карбонильной группе. Тип электронного перехода (n – π^*) при этом подтверждается гипсохромным сдвигом абсорбционной полосы при увеличении полярности растворителя.

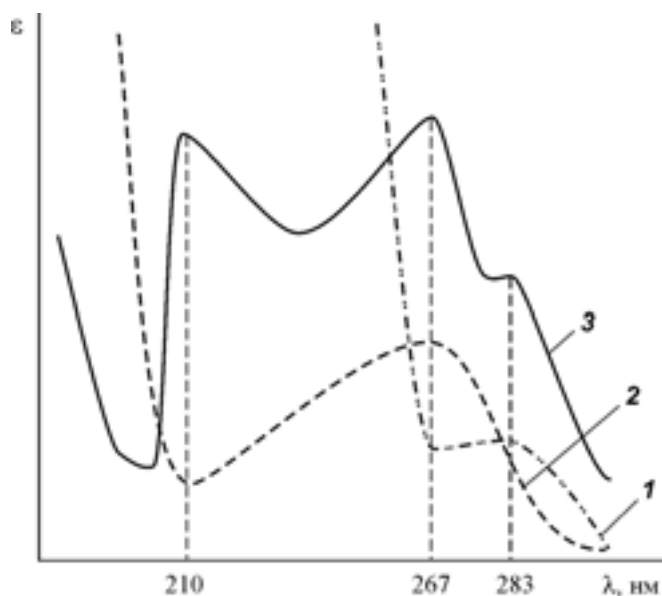
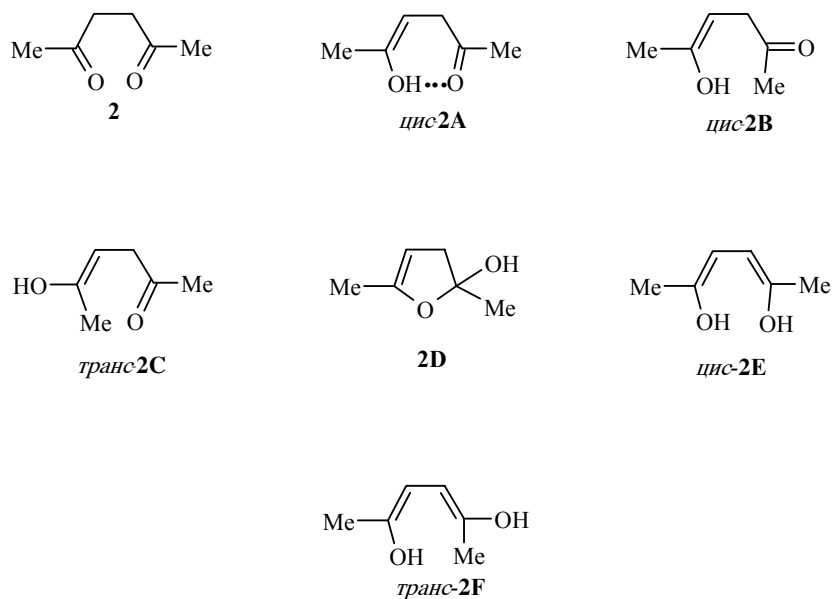


Рис. 4. Электронные спектры диметилфурана **1** (1) – гександиона **2** (2) в 50 % этаноле и реакционной смеси (3) через 40 мин от начала реакции

В водно-этанольном растворе полоса поглощения субстрата при 218 нм со временем становится более слабой, но не исчезает в течение всего периода наблюдений (5 ч.). Появляется малоинтенсивная полоса n – π^* -перехода

рехода при 288 нм, отвечающая по-видимому, карбонильному хромофору. Спектры свидетельствуют о том, что гидролиз диметилфурана **1** с образованием насыщенного diketона **2** в водно-этанольной среде происходит при большом разбавлении растворителем даже в отсутствие кислоты. При проведении изучаемой реакции в кювете (50% этанол, 2 н. HCl) в реакционной смеси зарегистрированы три полосы поглощения: одна из них (216 нм) соответствует диметилфурану **1**, вторая (264 нм) – гександиону **2**, а третья (283 нм) относится к неизвестному продукту. По данным [4], эта последняя полоса может соответствовать 2-гидрокси-2,5-диметил-3-дигидрофурану. Таким образом, данные электронной спектроскопии косвенно свидетельствуют о таутомерных превращениях гександиона **2** в условиях изучаемой реакции.

Для установления возможных таутомеров, а также для сравнения ацетона и его енола, проведены квантово-химические расчеты стандартных энтропий, теплот образования, энергий образования Гиббса, дипольных моментов электронных структур гександиона **2**, его таутомеров **2A–F** (таблица).



Дипольные моменты (μ), стандартные теплоты образования (ΔH_f°), энтропии (S), энергии образования Гиббса (ΔG_f°) (метод М3)

Соединение	μ, D	$\Delta H_f,$ ккал/моль	$S,$ ккал/моль·К	$\Delta G_f,$ ккал/моль
2	2.45	-96.59	99.92	-62.81
2A	3.06	-89.11	94.37	-53.68
2B	2.15	-88.93	95.24	-53.60
2C	2.49	-88.48	96.23	-53.76
2D	1.24	-88.44	88.64	-51.30
2E	2.52	-84.62	96.28	-49.76
2F	0.026	-83.16	98.26	-48.89
Ацетон	2.78	-53.32	70.93	-38.03
Енол ацетона	1.95	-38.78	70.88	-23.48

Согласно расчетам, гександион **2** наиболее термодинамически устойчив. Его способность подвергаться енолизации выше, чем монокетона – ацетона. *цис*- и *транс*-Кетенолы **2A–C** также, как и их изомер – 2-гидрокси-2,5-диметил-2,3-дигидрофуран **2D**, энергетически эквивалентны, что не противоречит возможности их существования в реакционной среде. Образование диенольных таутомеров гександиона **2E,F** менее вероятно по сравнению с моноенолизацией. Возникновение диенолов энергетически сопоставимо с енолизацией ацетона.

На основании наших исследований схема колебательной реакции может иметь вид:



Нами изучены колебательные процессы в протолитической реакции гидролиза диметилфурана **1**. Колебания концентраций продуктов реакции (гександиона **2** и соединения **X**) происходят только в определенных условиях проведения реакции (при концентрации HCl 1.5–2.5 моль/л в 50 и 60% этаноле). Выделить неизвестный продукт и установить его структуру обычными химическими методами не удастся. Электронные спектры указывают на возможность образования таутомеров гександиона **2**. Данное явление требует более глубоких исследований, которые будут нами продолжены.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Контроль за ходом реакций, качественный и количественный анализ состава реакционных смесей осуществляли с помощью метода ГЖХ и УФ спектроскопии. ГЖХ анализ проводили на хроматографе Цвет-101 с пламенно-ионизационным детектором на колонках

(*l* 1 м, Ø 3 мм; *l* 3 м, Ø 3мм) с 15% Апиэзоном-L, на хроматоне N-AW. Температура термостата 100 °С, скорость газа-носителя (гелий) 2 л/ч.

УФ спектры записывали на спектрофотометре НР 8452А в области 200–300 нм с шагом $x = 2$ нм. Квантово-химические расчеты методом ССП МО ЛКАО РМЗ проводили по программе из пакета МОРАС аналогично работе [5].

Соединения **1**, **2** синтезированы по известным методикам [6].

Кинетические исследования гидролиза 2,5-диметилфурана (1) (общая методика). В реактор объемом 50 мл, снабженный термостатированной рубашкой (температура реакции 40 °С) и установленный на вибростол, помещают 0.48 г (5 ммоль) диметилфурана **1**, 0.15 г *o*-ксилола (внутренний стандарт) и рассчитанное количество бидистиллированной воды, 96% этанола и 12 н. НСl, создавая в растворе объемом 20 мл концентрацию спирта (80, 60, 50%) и кислоты (3.5, 3.0, 2.5, 2.0, 1.5 н.). Через определенные промежутки времени из реакционной смеси отбирают пробы объемом 1 мл, к каждой добавляют 2 мл конц. КОН (NaOH) и экстрагируют 1 мл эфира. Содержание компонентов в смеси анализируют с помощью ГЖХ, используя для расчетов метод внутренней нормализации.

Гидролиз 2,5-диметилфурана (1) в 2 н. водном растворе НСl проводят по описанной выше методике (0.48 г (5 ммоль) диметилфурана **1** в 20 мл раствора). Качественный контроль за ходом реакции осуществляют с помощью ГЖХ.

2,5-Гександион (2) выдерживают в 2 н. водном растворе НСl в 50% этаноле в условиях, аналогичных описанным выше, используя 0.57 г (5 ммоль) гександиона **2**. Через 2 ч к раствору добавляют 0.48 г (5 ммоль) диметилфурана **1** (рис. 3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Т. И. Губина, В. И. Лабунская, Г. К. Корниенко, Л. А. Бородина, В. Г. Харченко, *ХГС*, 624 (1995).
2. Т. I. Gubina, A. N. Pankratov, V. I. Labunskaya, V. G. Kharchenko, in *Abstr. of 36-th Congr. IUPAC*, Geneva, Switzerland, 1997, p. 494.
3. Д. Гарел, О. Гарел, *Колебательные химические реакции*, Мир, Москва, 1986.
4. А. Гиллем, Е. Штерн, *Электронные спектры поглощения органических соединений*, Изд-во иностр. лит., Москва, 1957.
5. Т. И. Губина, А. Н. Панкратов, В. И. Лабунская, С. П. Воронин, В. Г. Харченко, *ХГС*, 1035 (1997).
6. В. Г. Харченко, Т. И. Губина, И. А. Маркушина, *ЖОрХ*, **18**, 394 (1982).

Саратовский государственный технический
университет, Саратов 410054, Россия
e-mail: aus@sstu.saratov.su

Поступило в редакцию 03.01.2002
После доработки 25.10.2002

^aСаратовский государственный университет,
Саратов 410026, Россия

^bСаратовский военный институт
радиационной, химической и
биологической защиты,
Саратов 410005, Россия