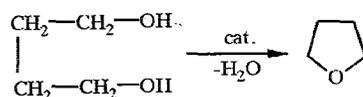


М. Флейшер, Л. Лейте, А. Лебедев, Э. Лукевиц

### КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ЦИКЛОДЕГИДРАТАЦИИ 1,4-БУТАНДИОЛА МЕТОДОМ АМ1

1,4-Бутандиол превращается в тетрагидрофуран в присутствии силикагеля при температурах 245...340 °С. Механизм превращения 1,4-бутандиола изучался квантово-химическим АМ1 методом с полной оптимизацией геометрии. Установлено, что в зависимости от конформации молекулы возможны два направления реакции. Реакция циклодегидратации осуществляется путем превращения полуциклического конформера протонированной молекулы диола на основном центре катализатора по «концертному» механизму. Теплота реакции образования тетрагидрофурана составляет -161,768 ккал/моль.

Превращение 1,4-бутандиола в тетрагидрофуран — это промышленный процесс, который осуществляется в условиях кислотно-основного катализа [1]:



Реакцию дегидратации-циклизации 1,4-бутандиола ускоряют каталитические количества минеральных кислот (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), некоторые кислоты Льюиса (PdCl<sub>2</sub>) и гетерогенные катализаторы (силикагель, алюмосиликаты, синтетические цеолиты) [2—4]. Основным продуктом превращения 1,4-бутандиола в парогазовой фазе при 245...340 °С в присутствии силикагеля и кизельгура является тетрагидрофуран (табл. 1). При использовании в качестве катализаторов некоторых видов силикагелей

Т а б л и ц а 1

Парофазное превращение 1,4-бутандиола

Катализатор	Температура реакции, °С	Конверсия, %	Выход, %		
			тетрагидрофуран	4-оксибутаналь	2,3-дигидрофуран
Силикагель*	245	2,5	0,8	0,2	0,3
	270	2,2	0,6	0,2	0,4
	300	9,8	3,6	0,3	3,0
Силикагель L* <sup>2</sup>	245	100	99,0	—	—
Силикагель	260	100	100	—	—
КСК [3]	340	100	99,5	—	—
Силикагель	300	100	99,3	—	—
КСМ [3]	340	100	99,3	—	—
Кизельгур	245	18,7	6,7	1,0	2,2
	270	7,7	5,0	0,7	1,2
	300	17,2	11,8	2,3	1,5

\* Фирма «Агрос».  
\*<sup>2</sup> Фирма «Семарол».

выход тетрагидрофурана составляет 100%. Кроме тетрагидрофурана в продуктах реакции установлено присутствие 4-оксибутанала и 2,3-дигидрофурана, образующихся в результате реакции дегидрирования 1,4-бутандиола. Как известно, реакцию дегидратации спиртов используют для характеристики кислотных свойств катализатора. Из результатов, приведенных в табл. 1, следует что поверхности исследованных в настоящей работе силикагелей значительно различаются по концентрации активных кислотных центров.

В литературе обсуждаются несколько возможных механизмов реакции циклодегидратации диолов [4—7]. Высказано предположение, что кислоты Льюиса образуют донорно-акцепторные связи с гидроксильными группами и индуцируют синхронное элиминирование молекулы воды и реакцию циклизации. В соответствии с другой версией тетрагидрофуран образуется последовательно путем адсорбции диола на бренстедовских кислотных центрах, протонирования одной из гидроксильных групп, удаления молекулы воды с образованием карбкатиона и циклизации. Для обоснования предположения относительно образования карбкатиона использованы экспериментальные данные, полученные для моноалканолов [8]. М. Барток с соавторами считают, что внутримолекулярная циклизация 1,4-бутандиола происходит в результате атаки протонированной группы OH второй гидроксильной группой и относится к реакциям замещения типа  $S_N2$  [5].

Наши исследования квантово-химическим методом показали, что при полной оптимизации геометрии линейного карбкатиона, полученного в результате дегидратации протонированного 1,4-бутандиола, возможно образование промежуточного циклического положительно заряженного комплекса [7]. Аналогичный комплекс был включен в эмпирическую схему механизма при обсуждении превращения диола в присутствии катализатора CrZSM-5 [6]. По мнению авторов, структура пор использованного ими цеолитного катализатора благоприятна для стабилизации в них промежуточных циклических соединений.

В настоящей работе квантово-химическим методом AM1 исследована роль основных центров силикагеля в реакции превращения 1,4-бутандиола.

Известно большое число конформеров молекулы 1,4-бутандиола [9]. В настоящем исследовании для уточнения механизма превращения 1,4-бутандиола в тетрагидрофуран были использованы два конформера (рис. 1) протонированного 1,4-бутандиола I ( $E_{\text{общ}} = -1297,655$  эВ) и II ( $E_{\text{общ}} = -1297,784$  эВ), торсионные углы которых приведены в табл. 2.

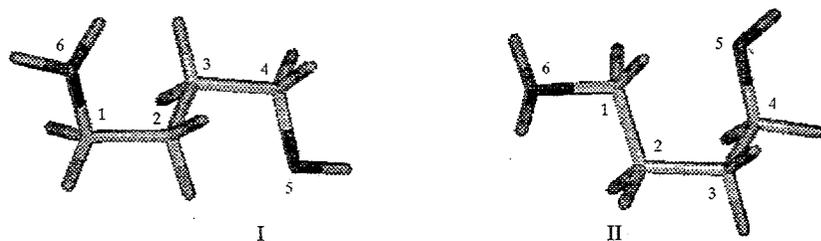
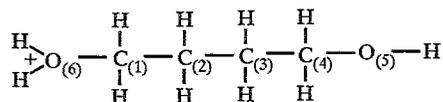


Рис. 1. Конформеры протонированного 1,4-бутандиола

Расстояние между атомами  $C_{(1)}$  и  $O_{(5)}$  конформера II составляет 2,629 Å. Максимальный барьер вращения вокруг связей  $C_{(1)}-C_{(2)}$  и  $C_{(2)}-C_{(3)}$  при превращении конформера I в конформер II равен 1,223 ккал/моль.

Аналогично общепринятой точке зрения относительно гетерогенно-каталитической дегидратации спиртов [10] в настоящей работе предполагается, что одна из групп OH диола, адсорбированного на кислотном центре катализатора, участвует в образовании поверхностного комплекса типа оксониевого иона. Расчеты показали, что дальнейшие превращения оксониевого иона 1,4-бутандиола зависят от его конформации. Так; если на

## Торсионные углы в молекулах конформеров I и II



Последовательность атомов, образующих торсионные углы	Торсионные углы (град.)	
	конформер I	конформер II
O <sup>(6)</sup> —C <sup>(1)</sup> —C <sup>(2)</sup> —C <sup>(3)</sup>	-86,1	-174,7
C <sup>(1)</sup> —C <sup>(2)</sup> —C <sup>(3)</sup> —C <sup>(4)</sup>	-176,4	-60,0
C <sup>(2)</sup> —C <sup>(3)</sup> —C <sup>(4)</sup> —O <sup>(5)</sup>	53,6	64,7

поверхности катализатора протонированный 1,4-бутандиол адсорбируется в конформации I и непротонированная гидроксильная группа поверхностного комплекса находится вблизи основного центра  $\text{Si}(\text{OH})_3\text{O}^-$ , то эта группа отдает свой протон катализатору и превращается в ненасыщенный спирт  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ . Теплота превращения конформера I равна -167,746 ккал/моль. Визуализация результатов оптимизации системы катализатор-реагент дает возможность установить, что в процессе превращения конформера I можно выделить несколько стадий, наиболее интересных с нашей точки зрения для понимания механизма реакции (рис. 2).

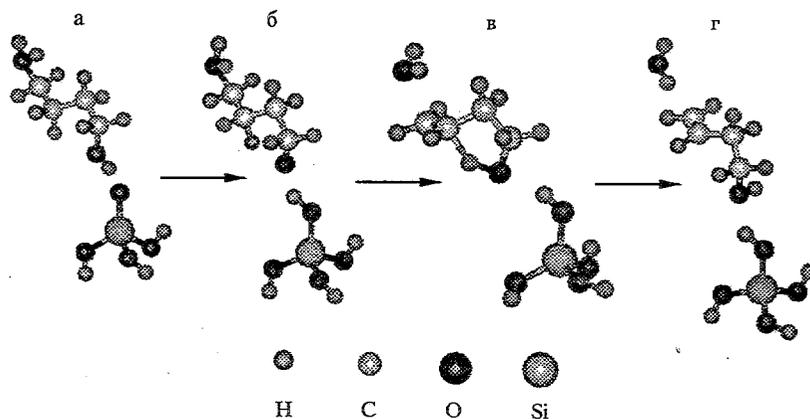


Рис. 2. Превращение конформера I

В исходном состоянии (а) расстояние между гидроксильной группой и основным центром 1,266 Å. После передачи протона гидроксильной группы катализатору (б, цикл оптимизации 23) происходит образование пятичленного цикла с участием одного из атомов водорода при C<sup>(2)</sup> и кислорода O<sup>(5)</sup> (цикл 24 на рис. 2 не показан), затем следует разрыв связи C—OH<sub>2</sub><sup>+</sup> и дегидратация (в, цикл 25). В 27 цикле наблюдается размыкание C<sup>(2)</sup>---H связи и образование ненасыщенного спирта 3-бутен-1-ола (г). Длины связей C<sup>(2)</sup>---H и H---O<sup>(5)</sup> в переходном состоянии (цикл 25) составляют 1,451 и 1,341 Å соответственно. Угол C<sup>(2)</sup>---H---O<sup>(5)</sup> 129,282°. Длина связи C<sup>(1)</sup>—C<sup>(2)</sup> в образовавшемся ненасыщенном спирте 1,332 Å соответствует экспериментально установленному значению длины связи C<sub>sp2</sub> = C<sub>sp2</sub> [11]. Для конформера II показано, что если оксониевый ион 1,4-бутандиола, мигрирующий по поверхности катализатора, приближается к непротонирован-

ной группой  $\text{OH}$  к основному центру на расстояние больше  $1,40 \text{ \AA}$ , то молекула разворачивается к этому центру своей положительно заряженной группой  $\text{OH}_2^+$  и депротонируется. Если же в исходном состоянии молекула ориентирована относительно поверхности катализатора таким образом, что расстояние между основным центром и гидроксильной группой меньше  $1,40 \text{ \AA}$  (например,  $1,373 \text{ \AA}$ ), то, согласно нашим расчетам, это приводит к образованию тетрагидрофурана. На рис. 3 представлены исходное состояние (а) и три цикла процесса превращения полудициклического конформера II (б,

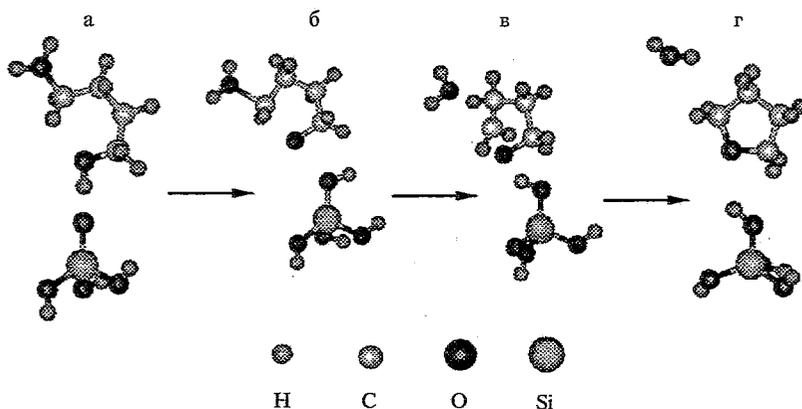


Рис.3. Превращение конформера II

в, г). В этом случае после передачи протона гидроксильной группы катализатору (б, цикл 25) следует разрыв связи  $\text{C}-\text{OH}_2^+$  и дегидратация (в, цикл 26), а затем образование фуранового кольца (г, цикл 27). Теплота реакции  $-161,768 \text{ ккал/моль}$ . Указанные превращения диола протекают без активационных барьеров, о чем свидетельствует характер изменения теплоты образования реакционной системы в каждом цикле процесса оптимизации (рис. 4).

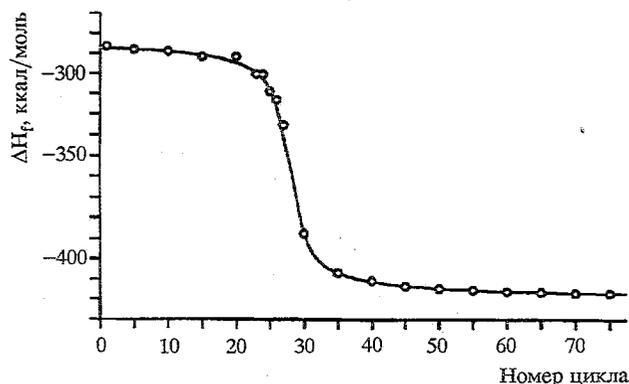


Рис.4. Изменение теплоты образования в процессе оптимизации системы 1,4-бутандиол—активный центр

Это дает возможность заключить, что, по-видимому, в случае реакции циклодегидратации протонированного 1,4-бутандиола реализуется так называемый «концертный» механизм в режиме, близком к синхронному.

Наличие  $\Delta_s$  потенциального барьера высотой  $1,152 \text{ ккал/моль}$  при сближении реагирующей молекулы протонированного 1,4-бутандиола (конформация II) и катализатора установлено только при изменении

расстояния от 1,40 до 1,373 Å. Для расчета потенциального барьера использовали метод «координаты реакции». В качестве реакционной координаты выбрано расстояние между основным центром и гидроксильной группой; шаг сканирования 0,02 Å.

Обращает на себя внимание следующее обстоятельство. Хотя конформер II более стабилен, чем конформер I, однако, согласно расчетам, теплота превращения конформера II в продукты реакции несколько ниже соответствующей теплоты конформера I. Это дает основание полагать, что описанные выше продукты реакции (3-бутен-1-ол и тетрагидрофуран) должны образовываться в присутствии содержащих SiO<sub>2</sub> катализаторов в сравнимых количествах. Однако в реальных условиях, в том числе и в наших опытах по исследованию превращения 1,4-бутандиола в присутствии некоторых видов силикагеля (см. табл. 1), селективность по тетрагидрофурану приближается к 100%, а ненасыщенный спирт в реакционной смеси не найден. Это кажущееся противоречие, по-видимому, связано с особенностями строения активной поверхности катализатора, благодаря которым взаимное расположение кластеров, содержащих кислые и основные центры, более благоприятно для реакции циклодегидратации. Отметим, что образование 3-бутен-1-ола было установлено при дегидратации 1,4-бутандиола в присутствии трикальцийфосфатного катализатора [12].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты проводили на микрокаталитической установке в импульсном хроматографическом режиме при 245...300 °С. В качестве катализатора использовали силикагель фирмы «Acros» с диаметром пор 60 Å, силикагель L фирмы «Сешарол» (ситовой состав 0,035...0,07 мм) и кизельгур (ситовой состав 0,25...1 мм, Суд 5,7 м<sup>2</sup>/г). В стальной реактор (1,2×3 см) помещали 15...37 мг катализатора на подложке из стекловолокна. ГЖХ анализ продуктов реакции осуществляли на колонке (2,5 м × 3 мм) с неподвижной фазой 10% OV-101 + 2,5% Reoplex на хромосорбе WHP при программировании температуры 50...150 °С. Температура испарителя 270 °С. Скорость газа-носителя аргона 60 мл/мин.

Квантово-химические расчеты проводили полуэмпирическим методом AM1 по программе MORAC 5.0 [13] с полной оптимизацией геометрических параметров всех структур по алгоритму Бройдена—Флетчера—Гольдфарба—Шанно [14]. Для получения данных об изменении геометрии структур во время процесса оптимизации в расчетах использовали ключевое слово FLEPO. Таким образом был получен набор величин, характеризующих геометрию системы каждого из 96 циклов оптимизации, осуществленной программой. Для визуализации изучаемой реакции эти величины были конвертированы в XYZ формат, пригодный для программы анимации и визуализации молекулярных структур MOVIE MOL (K. Hermansson, L. Ojamae, University of Upsala, Institute of Chemistry, Report UUIС-B19-500). Для компьютерного дизайна исходной молекулы 1,4-бутандиола и кластера катализатора использовался пакет программ LabVision [15]. Протонирование 1,4-бутандиола симулировалось ионом Н<sup>+</sup>, направленным к атому кислорода гидроксильной группы вдоль связи С—О фрагмента С—О—Н. Расстояние между атомом кислорода и ионом Н<sup>+</sup> в исходном состоянии 5 Å. Теплоту реакции рассчитывали как разность теплоты образования конечной системы, включающей продукт реакции и кластер катализатора Si(OH)<sub>4</sub>, и суммы теплот образования 1,4-бутандиола и основного центра, который моделировался кластером Si(OH)<sub>3</sub>O<sup>-</sup> аналогично работам [16, 17].

*Авторы признательны Латвийскому совету по науке за финансирование настоящего исследования (грант 706).*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Контактные реакции фурановых соединений / Под ред. Шиманской М. В. — Рига: Зинатне, 1985. — 301 с.
2. The Chemistry of Ethers, Crown Ethers, Hydroxyl Groups and their Sulphur Analogues. Suppl. E2. Dehydration of Diols. Ch. 16 / S. Patai, Ed. — New York: Wiley and Sons, 1980. — P. 721.
3. Shymanska M., Lukevics E. // Chem. Heterocycl. Compds. — 1993. — Vol. 29. — P. 1000.

4. Molnar A., Felföldi K., Bartok M. // Tetrahedron. — 1981. — Vol. 37. — P. 2149.
5. Bucsí I., Molnar A., Bartok M. // Tetrahedron. — 1995. — Vol. 51. — P. 3319.
6. Subba Rao Y. V., Kulkarni Sh. J., Subrahmanyam M., Rama Rao A. V. // J. Org. Chem. — 1994. — Vol. 59. — P. 3998.
7. Studies in Surface Science and Catalysis. Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals. IV / Adv. eds. V. Delmon, J. T. Yates. — 1997. — Vol. 108. — P. 641.
8. Чувылкин Н. Д., Жидомиров Г. М., Казанский В. Б. // Кинетика и катализ. — 1973. — Т. 14. — Вып. 4. — С. 943.
9. Шагидуллин Риф. Р., Чернова А. В., Шагидуллин Р. Р. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1993. — № 9. — С. 1572.
10. Blaszkowski S. R., Van Santen R. A. // J. Phys. Chem. — 1995. — Vol. 99. — P. 11728.
11. Allen F. H., Kennard O., Watson D. G. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. — 1987. — N 12. — P. S1.
12. Фрейдлин Л. X., Шарф В. З. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1960. — № 9. — С. 1700.
13. Stewart P. Program package MORAC (QCPE N 455). Version 5.0
14. Shanno D. F. // J. Optimiz. Theory Appl. — 1985. — Vol. 46. — P. 87.
15. LabVision (Version 1, 1992). TRIPOS associates Inc., 1699. S.Hanley Rd., St. Louis, MO, 63144, USA.
16. Горлов Ю. И., Заец В. А., Чуйко А. А. // ТЭХ. — 1988. — № 4. — С. 407.
17. Гохберг П. Я., Толстоногов В. А., Захаров И. П., Но Б. И. // Кинетика и катализ. — 1989. — Т. 30, Вып. 2. — С. 334.

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

Поступило в редакцию 9.04.98