

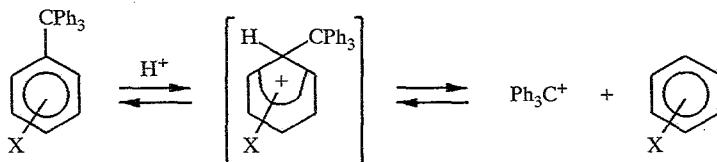
А. В. Бутин, Т. А. Строганова, В. Г. Кульевич

ПОЛИФУРИЛ(АРИЛ)АЛКАНЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

14*. ГАЛОХРОМИЯ ПОЛИФУРИЛ(АРИЛ)АЛКАНОВ

На основании сходства электронных спектров дифуриларилметанов и трифурилалканов со спектрами соответствующих им арилфурилкарбинолов и перхлоратов дифурилкарбения в концентрированной H_2SO_4 сделан вывод о том, что появление окраски растворов полифурил(арил)алканов в концентрированной H_2SO_4 является следствием диспропорционирования последних по углерод-углеродной связи с отщеплением фуранового цикла. Диспропорционирование дифурилалканов, имеющих метиновый атом водорода у центрального атома углерода, в этих же условиях сопровождается реакцией гидридного перемещения.

Явление галохромии или ацидохромии — появление окраски при взаимодействии органических соединений с кислотами — известно уже давно и изучалось на протяжении многих лет преимущественно на ароматических галогенпроизводных метана и арилкарбинолах. Возникновение цветности при растворении таких соединений в кислотах связывают с образованием карбокатионов, что было доказано различными методами [2]. Однако в ряде случаев объяснение механизма появления окраски растворов являлось затруднительным. В частности, это относится и к галохромии ароматических производных алканов. Изучению данного вопроса посвящены работы Лаврушина и сотр. [3—7]. Используя полученные экспериментальные данные, авторы пришли к выводу, что возникновение окраски при взаимодействии полиарилалканов с кислотами, как и в случае карбинолов, объясняется образованием карбениевых ионов. Установление зависимости скорости реакции тетраарилметанов с кислотой от функции кислотности H_0 [8] дало авторам основание предположить, что расщепление производных тетраарилметанов происходит через стадию протонирования одного из бензольных циклов с последующим его элиминированием.



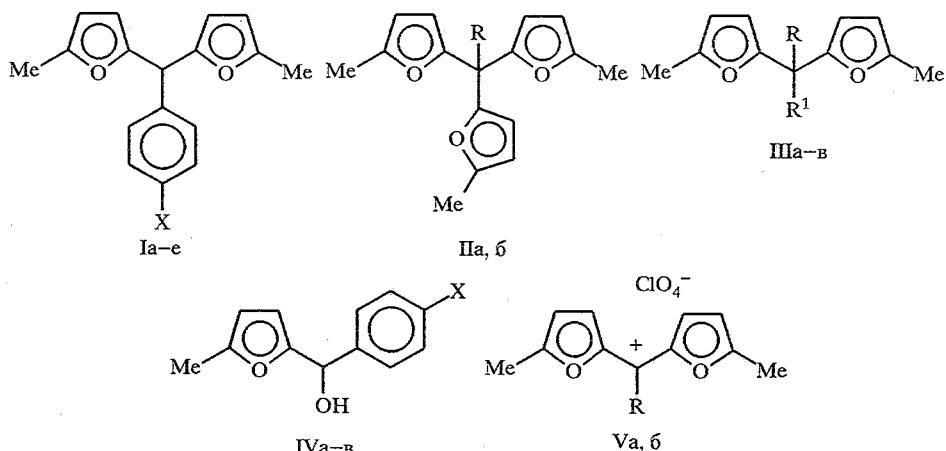
Несмотря на большое количество литературных данных по галохромии ароматических производных метанов, изучению этого явления в ряду полифурил(арил)алканов не уделялось должного внимания, что, вероятно, связано с известной ацидофобностью алкилфуранов. Однако, по имеющимся данным [9], при концентрациях, используемых для спектроскопии, производные фурана в концентрированной серной кислоте достаточно стабильны. В работе [10] были описаны спектры 2,2-дифурилпропана и *гем*-трифурилэтана в этих условиях. Такие спектры имеют полосу поглощения в длинноволновой зоне с батохромным сдвигом, обусловленным числом фурановых циклов в молекуле. Электронные спектры спиртовых растворов подобных соединений характеризуются максимумом поглощения при λ_{max} 220...230 нм независимо от числа фурановых циклов [11, 12].

* Сообщение 13 см. [1]

Позднее для интерпретации данных, полученных при спектроскопическом исследовании сернокислотных растворов ди- и трифурилалканов, была предложена структура с пентакоординированным атомом углерода [13]. Однако, по нашему мнению, нет никаких причин использовать для объяснения появления цветности кислотных растворов полифурил(арил)алканов механизм, отличный от предложенного ранее для ароматических аналогов. Лабильность C-Fug-связи в полифурил(арил)алканах уже была продемонстрирована нами в одном из предыдущих сообщений [14].

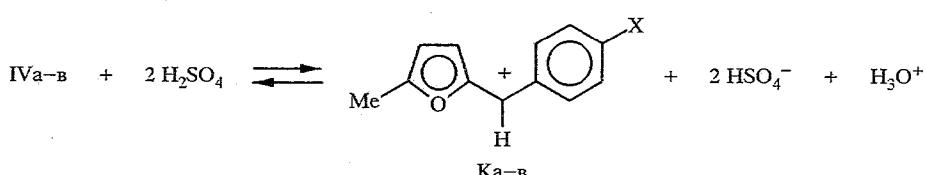
Поэтому в настоящей работе мы приводим данные, свидетельствующие в пользу того, что при растворении в концентрированной серной кислоте полифурилалканы расщепляются по углерод-углеродной связи, соединяющей центральный «метановый» атом С с одним из фурановых колец.

Параметры электронных спектров растворов дифуриларилметанов (Ia—e), трифурилалканов (IIa,b) и дифурилалканов (IIIa—v) в серной кислоте приведены в таблице. Характерной чертой спектров соединений Ia—e и IIa,b является наличие интенсивного поглощения ($\lg \varepsilon = 3,62\ldots 5,07$) в области $\lambda_{\max} = 400\ldots 500$ нм.

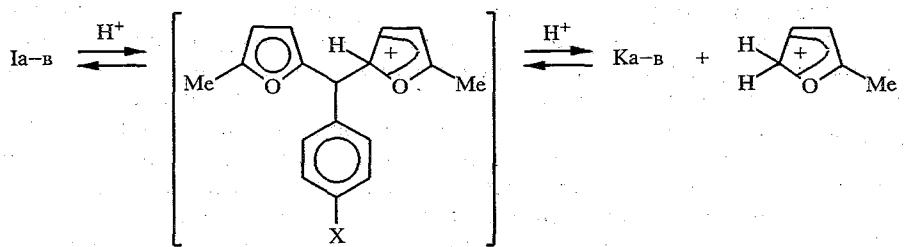


I, IV a X = H; б X = Me; в X = OMe; I г X = OH; д X = Br; е X = NO₂; II a R = H; б R = Me;
III a R = R¹ = H; б R = H, R¹ = Me; в R = R¹ = Me

При сопоставлении электронных спектров дифуриларилметанов Ia—v со спектрами соответствующих карбинолов (IVa—v) обнаруживается сходный характер светопоглощения (см. таблицу). Известно, что арилкарбинолы взаимодействуют с концентрированной серной кислотой по реакции кислотно-основного взаимодействия, образуя при этом карбениевые ионы [2]. Таким образом, при растворении фуриларилкарбинолов в серной кислоте следует ожидать получения соответствующих карбокатионов Ка—v.

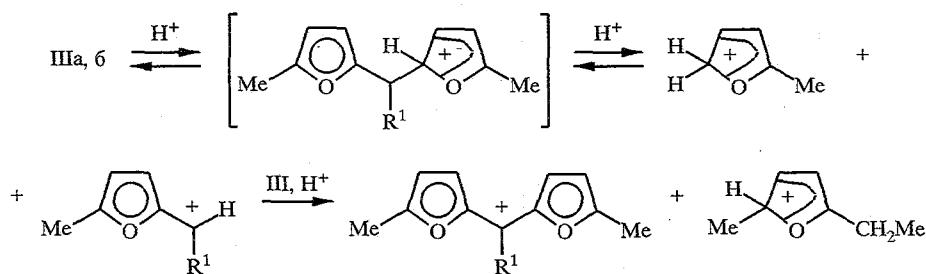


Сходство спектров соединений Ia—v и IVa—v позволяет предположить образование катионов Ка—v и в сернокислотных растворах дифуриларилметанов.



Свидетельством в пользу расщепления углерод-углеродной связи в трифурилалканах Ia,b при взаимодействии с серной кислотой является полное совпадение λ_{max} электронных спектров соединений Ia,b и перхлоратов Va,b (табл.).

При изучении спектров дифурилалканов IIIa,b мы обнаружили, что кривые поглощения содержат два максимума в длинноволновой области, первый из которых имеет значение λ_{max} 334 и 315 нм, а второй 489 и 487 нм соответственно. Последние значения совпадают с λ_{max} в спектрах дифурилметильного Va и гем-дифурилэтильного Vb катионов (табл., рис.). Появление этих полос поглощения можно объяснить реакцией гидридного перемещения, ранее наблюдавшейся для производных три- и диарилметанов [6].

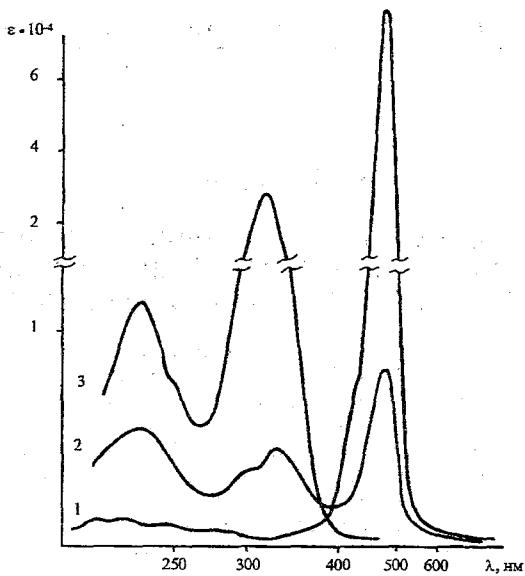


Подтверждением этому служит тот факт, что спектр 2,2-дифурилпропана IIIb, который не может вступать в реакцию гидридного перемещения, характеризуется только одной интенсивной полосой поглощения с $\lambda_{max} = 329$ нм (табл., [10], рис.).

Для подтверждения предлагаемого механизма взаимодействия ароматических производных алканов с кислотами существенным является известный факт выделения фенола при обработке насыщенным раствором ацетата натрия сернокислого раствора 4-гидрокситрифенилметилметана [4]. Вторым продуктом оказался 1,1-дифенилэтилен, образование которого является следствием реакции дегидратации дифенилметилкарбинола.

Электронные спектры поглощения соединений Ia—e, Ia,b, IIIa—b, IVa—b, Va,b в концентрированной H_2SO_4

| Соединение | λ_{max} (lg ε) | Соединение | λ_{max} (lg ε) | Соединение | λ_{max} (lg ε) |
|------------|------------------------|------------|---------------------------|------------|------------------------|
| Ia | 438 (4,68) | IIa | 489 (4,92) | IVb | 460 (4,71) |
| Ib | 459 (4,60) | IIb | 487 (5,07) | IVb | 495 (4,61) |
| Iv | 491 (4,83) | IIIa | 335 (3,62), 489 (3,91) | Va | 489 (4,86) |
| Ig | 473 (4,71) | IIIb | 315 (4,08), 487 (3,67) | Vb | 487 (4,98) |
| Id | 459 (4,77) | IIIv | 329 (4,47) | | |
| Ie | 405 (4,61) | IVa | 439 (4,54) | | |



Электронные спектры в концентрированной серной кислоте: 1 — перхлората бис(5-метил-2-ил)карбения; 2 — бис(5-метилфур-2-ил)метана; 3 — 2,2-бис(5-метил-2-ил)пропана

Любые попытки выделить какие-либо продукты из сернокислых растворов полифурил(арил)алканов приводят к осмолению массы, но несмотря на это, по нашему мнению, изложенные экспериментальные данные подтверждают предложенный механизм.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электронные спектры получены на приборе Specord M-40.

Соединения Ia—e, Pa и Ша — в получены по методу [11]; IIб — по методу [15]; IVa — в — по методу [16]; Va, б — по методу [17].

Приготовление растворов. Навеску вещества 0,0035...0,0042 г растворяют в ледяной уксусной кислоте в мерной колбе на 25 мл, отбирают объем 0,8...1,2 мл и при охлаждении и интенсивном перемешивании разбавляют концентрированной H_2SO_4 , доводя общий объем до 25 мл.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крапивин Г. Д., Бутин А. В., Заводник В. Е., Кульевич В. Г. // ХГС. — 1996. — № 5. — С. 648.
2. Бетел Д., Голд В. Карбоневые ионы. — М.: Мир, 1970. — 461 с.
3. Лаврушин В. Ф. // ДАН. — 1952. — Т. 86, № 2. — С. 309.
4. Лаврушин В. Ф., Тарахно З. Н. // ЖОХ. — 1963. — Т. 33, № 4. — С. 1137.
5. Лаврушин В. Ф., Тарахно З. Н. // ЖОРХ. — 1965. — Т. 1, № 9. — С. 1642.
6. Лаврушин В. Ф., Тарахно З. Н. // Укр. хим. ж. — 1973. — Т. 39, № 3. — С. 267.
7. Лаврушин В. Ф., Тарахно З. Н. // ЖОХ. — 1975. — Т. 45, № 4. — С. 906.
8. Лаврушин В. Ф., Тарахно З. Н. // ДАН. — 1971. — Т. 200, № 1. — С. 122.
9. Кульевич В. Г., Шапиро Ю. М. // ХГС. — 1972. — № 12. — С. 1594.
10. Шапиро Ю. М., Кульевич В. Г. // Химия и технология фурановых соединений: Труды Краснодарского политехн. ин-та. — Краснодар, 1975. — № 66. — С. 75.
11. Кульевич В. Г., Журавлев С. В., Солоненко Л. А. // ХГС. — 1983. — № 4. — С. 450.
12. Журавлев С. В., Кульевич В. Г. // ХГС. — 1983. — № 5. — С. 597.
13. Шапиро Ю. М. // ХГС. — 1993. — № 5. — С. 613.
14. Бутин А. В., Строганова Т. А., Кульевич В. Г. // ХГС. — 1996. — № 2. — С. 175.
15. Кульевич В. Г., Солоненко Л. А., Журавлев С. В. // ХГС. — 1983. — № 5. — С. 592.
16. Peters F. N., Fischer R. // J. Amer. Chem. Soc. — 1930. — Vol. 52, N 5. — P. 2079.
17. Бутин А. В., Кульевич В. Г., Абаев В. Т., Михайличенко Н. Г., Шпаков А. В., Охлобыстин О. Ю., Заводник В. Е., Луценко А. И. // ХГС. — 1993. — № 3. — С. 329.