

Т. И. Губина, В. И. Лабунская, А. Н. Панкратов,
С. А. Трушин, В. Г. Харченко

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

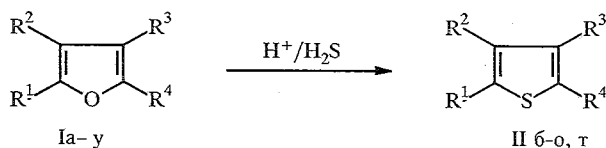
3*. ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЦИКЛИЗАЦИИ ГОМОЛОГОВ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФУРАНА. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ОБЪЕКТОВ РЕЦИКЛИЗАЦИИ

Изучена кинетика превращения ди-, три- и тетраалкилфуранов в соответствующие тиофены. Установлена корреляция между реакционной способностью и строением изученных фуранов. Проведены квантово-химические расчеты объектов рециклизации. Осуществлено сопоставление расчетных и экспериментальных данных по реакционной способности изучаемых соединений. На основе расчетов полных энергий протонированных форм определено наиболее вероятное направление протонирования фуранов при их рециклизации.

Ранее нами открыта реакция рециклизации фуранов в тиофены и селенофены при действии нуклеофилов в условиях кислотного катализа при температуре 20...60 °С [2—6]. Проведены кинетические исследования процесса в водной и абсолютной средах. Показано, что при действии нуклеофилов в присутствии соляной кислоты рециклизация протекает по двум параллельным направлениям с образованием промежуточных дикарбонильных соединений и в результате прямого превращения фуранов в тиофены и селенофены. Установлено преимущественное протекание реакции по последнему направлению [7].

Изучение кинетики процесса в безводной среде показало, что реакция протекает по механизму специфического кислотного катализа, имеет первый порядок по фурановому соединению, нулевой по нуклеофилу и второй по кислотному компоненту [1]. Последний факт позволил предложить в качестве модели механизм двойного протонирования. Что касается места присоединения второго протона, то этот вопрос остался открытым.

В настоящей работе проанализированы данные по рециклизации фуранов Ia—y с образованием соответствующих тиофенов:



Ia $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{H}$ (далее не указанные $\text{R} = \text{H}$); I, IIб $\text{R}^1 = \text{CH}_3$, в $\text{R}^1 = \text{R}^4 = \text{CH}_3$, г $\text{R}^1 = \text{CH}_3$, $\text{R}^4 = \text{C}_2\text{H}_5$, д $\text{R}^1 = \text{CH}_3$, $\text{R}^4 = \text{C}_3\text{H}_7$, е $\text{R}^1 = \text{CH}_3$, $\text{R}^4 = \text{C}_4\text{H}_9$, ж $\text{R}^1 = \text{CH}_3$, $\text{R}^4 = \text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_3\text{H}_7$, з $\text{R}^1 = \text{CH}_3$, $\text{R}^4 = \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_3\text{H}_7$, и $\text{R}^1 = \text{R}^4 = \text{C}_2\text{H}_5$, к $\text{R}^1 = \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}^4 = \text{C}_3\text{H}_7$, л $\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{CH}_3$, $\text{R}^4 = \text{C}_2\text{H}_5$, м $\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{CH}_3$, н $\text{R}^1 = \text{R}^4 = \text{CH}_3$, $\text{R}^3 = \text{C}_3\text{H}_7$, о $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{CH}_3$, п $\text{R}^1 = \text{CH}_3$, $\text{R}^4 = \text{CH}_2\text{NH}_2$, р $\text{R}^1 = \text{CH}_3$, $\text{R}^4 = \text{COOH}$, с $\text{R}^1 = \text{CH}_3$, $\text{R}^4 = \text{COCH}_3$, т $\text{R}^1 = \text{CH}_3$, $\text{R}^4 = \text{CH}_2\text{OH}$, у $\text{R}^1 = \text{CH}_3$, $\text{R}^4 = \text{NH}_2$

* Сообщение 2 см. [1].

Таблица 1

Значения констант скорости рециклизации гомологов фурана

Соединение	$k \times 10^{-4}, \text{с}^{-1}$		Соединение	$k \times 10^{-4}, \text{с}^{-1}$	
Ив	7,75	0,57	Ии	7,72	0,10
Иг	6,95	0,68	Ик	5,73	0,07
Ид	5,19	0,07	Ил	3,46	0,05
Ие	5,77	0,15	Им	1,55	0,06
Иж	5,41	0,11	Ин	1,12	0,02
Из	3,32	0,13	Ио	*	

* Конверсия за 14 ч опыта не превысила 10%.

Установлено, что 2,5-диалкил- (Иб—л), 2,3,5-триалкил- (Им,н) и 2,3,4,5-тетраалкил(Ио)фураны способны вступать в реакцию с сероводородом в кислых средах с образованием соответствующих алкилзамещенных тиофенов (Иб—о) [5]. Превращение фуранов Иб,т идет с невысоким выходом целевого продукта [3, 5]. Рециклизацию соединений Ia, п—с,у осуществить не удалось.

В данной работе определены константы скорости рециклизации соединений Ив—о (табл. 1). Анализ полученных данных позволяет заключить, что реакционная способность 2,5-диалкилфуранов практически не зависит от длины углеродной цепи заместителя. Некоторое снижение скорости реакции наблюдается в случае разветвленных алкильных заместителей, что, вероятно, обусловлено стерическим фактором.

Введение алкильного заместителя в β -положение кольца резко снижает скорость рециклизации. Значительное понижение реакционной способности наблюдается при замене в β -положении кольца метильной группы на этильную. В соответствующий тиофен превращается до 10% тетраметилфурана Ио.

Для сравнения нами изучено влияние строения алкилзамещенных фуранов Ив, е—з,л,н,о на их реакционную способность в реакции гидролиза до 1,4-дикетонов в условиях, идентичных реакции рециклизации. Установлено, что скорость гидролиза падает с увеличением длины и разветвленности алкильного заместителя в α -положении фуранового кольца (табл. 2), а три- и тетраалкилфураны не гидролизуются в условиях эксперимента. Полученные данные позволяют утверждать, что реакции рециклизации и гидролиза протекают по различным механизмам.

Как отмечалось, рециклизация не идет при наличии в α -положении фуранового кольца оксо- и аминогрупп. Мы предполагали, что это связано со снижением электронной плотности гетероцикла, вызванным введением названных заместителей. Для выяснения этого вопроса был проведен

Таблица 2

Значения констант скорости гидролиза гомологов фурана

Соединение	$k \times 10^{-4}, \text{с}^{-1}$		Соединение	$k \times 10^{-4}, \text{с}^{-1}$	
Ив	4,60	0,25	Ил	*	
Ие	2,39	0,29	Ин	*	
Иж	1,40	0,15	Ио	*	
Из	0,82	0,20			

* Соединение не гидролизуеться.

Заряды на атомах фуранов с различными заместителями

Соединение	O	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)
Ia	-0,131	0,090	-0,031	-0,031	0,090
Iб	-0,145	0,154	-0,052	-0,033	0,090
Iв	-0,164	0,138	-0,039	-0,039	0,138
Iг	-0,203	0,158	-0,066	-0,064	0,146
Id	-0,203	0,158	-0,065	-0,065	0,148
Im	-0,203	0,158	-0,077	-0,016	0,123
Io	-0,206	0,136	-0,037	-0,037	0,136
Ip	-0,168	0,140	-0,031	-0,050	0,129
Ip	-0,191	0,182	-0,070	-0,001	0,056
Ic	-0,173	0,184	-0,041	-0,020	0,070
Iг	-0,195	0,128	-0,044	-0,084	0,145
Iy	-0,192	0,130	-0,038	-0,096	0,270

квантово-химический расчет электронной структуры фуранов Ia—д,м,о—у (табл. 3). Сопоставление данных расчетов с экспериментальными не позволяет провести корреляцию между реакционной способностью и зарядовым распределением в цикле. Так, 2,5-диметилфуран (Iв), который рециклизуется очень легко, и тетраметилфуран (Io), рециклизующийся не более, чем на 10%, имеют однотипное распределение зарядов. Введение таких заместителей, как NH_2 , COOH , COCH_3 увеличивает положительный заряд на α -углеродном атоме, но и здесь нельзя сделать однозначного вывода. Например, в соединении Ip распределение зарядов аналогично Iв, однако Ip не рециклизуется, а Iв претерпевает превращение в тиофен IIв очень легко. Это означает, что величина заряда на α -атоме углерода фуранового цикла не является определяющим фактором в этой реакции. Расчетные данные согласуются с данными квантово-химических расчетов реакций электрофильного присоединения по α -положению в пятичленных гетероциклах, где показано, что такой процесс является орбитально-контролируемым [8].

Что касается влияния функциональных групп в соединениях Ip—y, то они, по нашему мнению, могут быть дополнительными центрами протонирования в условиях реакции, т. е. своеобразными «протонными ловушками», поскольку гетероатомы этих групп имеют большой отрицательный заряд и вносят вклад в высшую занятую молекулярную орбиталь (ВЗМО) указанных веществ.

Для решения вопроса о возможности двойного протонирования и месте второго протона рассчитаны полные электронные энергии фурана (Ia), сивана (Iб), 2,5-диметилфурана (Iв) и их протонированных форм по α -положению (A) и по атому кислорода (Б) (табл. 4).

На примере молекулы 2,5-диметилфурана видно, что образующийся при протонировании его α -положения карбкатион A энергетически более

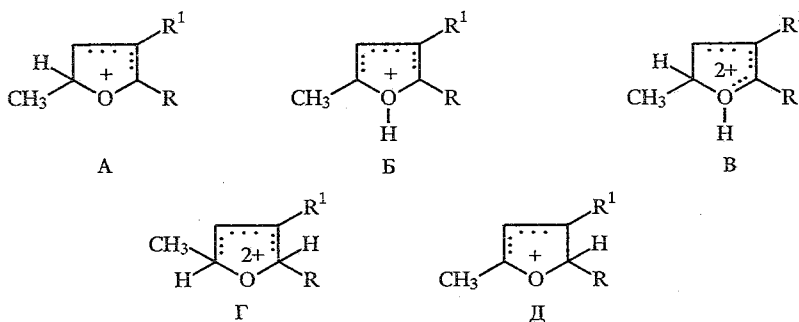


Таблица 4

Заряды на атомах и полные электронные энергии фуранов Ia—в
и их протонированных форм

Соединение	Заряды на атомах					E, эВ
	O	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	
Ia	-0,132	0,091	0,034	0,034	0,091	-135
Ia (A)	-0,109	0,265	-0,019	0,150	0,060	-1362,11
Ia (Б)	-0,020	0,132	0,041	0,041	0,132	-1362,92
Iб	-0,145	0,154	-0,052	-0,033	0,090	-1587,98
Iб (A)	-0,146	0,083	0,151	-0,064	0,353	-1600,29
Iб (Б)	-0,021	0,092	0,070	-0,045	0,207	-1599,95
Iв	-0,164	0,138	-0,039	-0,039	0,138	-1827,00
Iв (A)	-0,165	0,163	-0,186	-0,107	0,333	-1841,20
Iв (Б)	-0,050	0,174	-0,035	-0,035	0,174	-1839,90
Iв (В)	-0,073	0,181	0,235	-0,074	0,373	-1846,00
Iв (Г)	-0,108	0,184	0,166	-0,167	0,183	-1844,57

выгоден, чем интермедиат Б, получающийся при присоединении протона к кислороду. При этом в карбкатионе А на кислороде сохраняется отрицательный заряд, т. е. возможно повторное протонирование по кислороду с образованием интермедиата В. Этот процесс энергетически более выгоден, чем присоединение второго протона в α' -положении, приводящее к дикатиону Г (табл. 4).

В случае симметричных α , α' -дизамещенных фуранов Iв, и, о положения α и α' равноценны. Для несимметричных алкилфуранов Iг,е,м встает вопрос о преимущественном месте протонирования. Известно, что протонирование 2-метил-5-*трет*-бутилфурана, по данным ПМР, идет по атому C(2) кольца [9]. Нами проведены расчеты протонированных по атомам C(2) и C(5) форм соединений Iг,е,м. Показано, что в соединении Iг оба положения равноценны — энергия соответствующих карбкатионов Iг (A, Д) равна 2077,70 и 2077,71 эВ. Разница энергий для карбкатионов Iе (A) и Iе (Д) составляет 10,55 эВ, а для карбкатионов Iм (A) и Iм (Д) — 10,90 эВ.

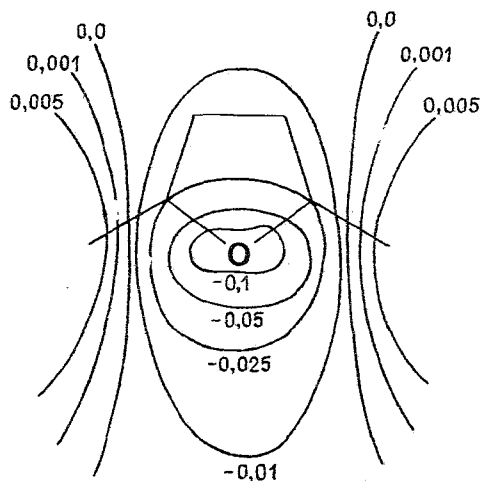


Рис. 1. Молекулярный электростатический потенциал диметилфурана Iв над плоскостью молекулы (2Å)

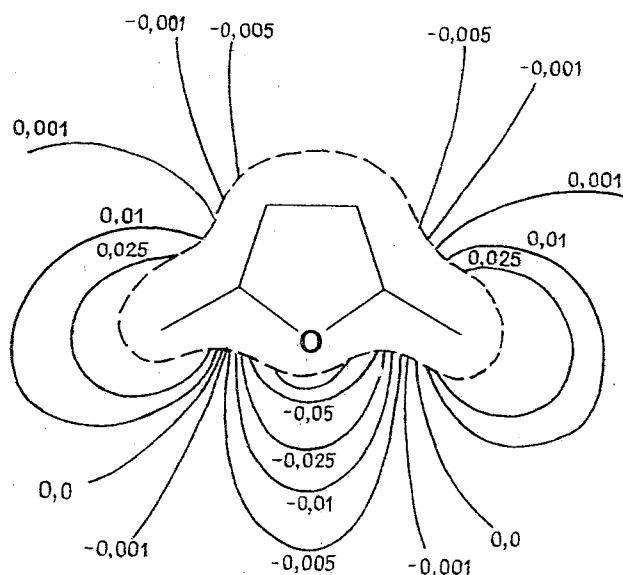


Рис. 2. Молекулярный электростатический потенциал диметилфурана Ib в плоскости молекулы

Следует отдельно остановиться на α - и O-протонированных формах молекул фурана и сивлана (Ia,б). Они имеют близкие значения энергий (табл. 4), что, вероятно, является причиной их низкой реакционной способности по сравнению с 2,5-диметилфураном в реакции рециклизации. Мы предполагаем, что в условиях реакции с равной степенью вероятности образуются два различных интермедиата на основе α - и O-протонированных форм, которые далее участвуют в двух конкурирующих процессах — рециклизации и расщеплении с последующей олигомеризацией.

Известно [10—13], что реакционная способность полярных соединений с заряженными или полярными реагентами определяется молекулярным электростатическим потенциалом (МЭСП). Анализ карт МЭСП модельной

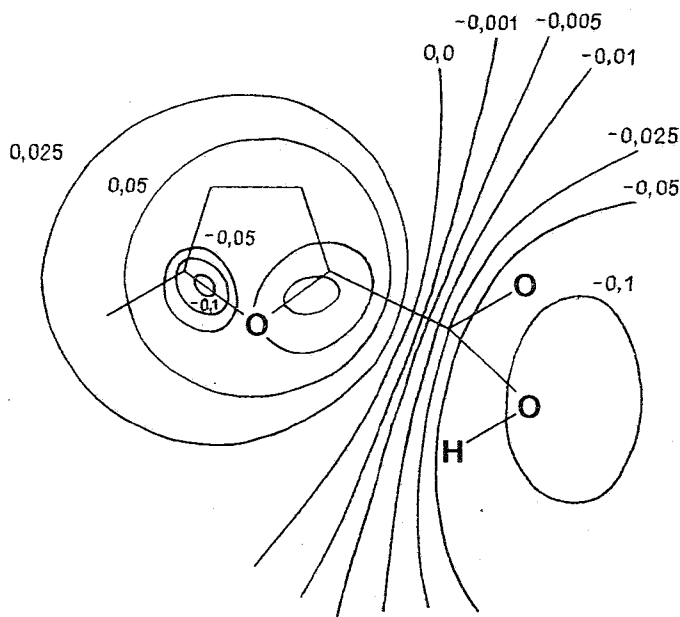


Рис. 3. Молекулярный электростатический потенциал 2-метил-5-карбоксифурана Iр над плоскостью молекулы (2Å)

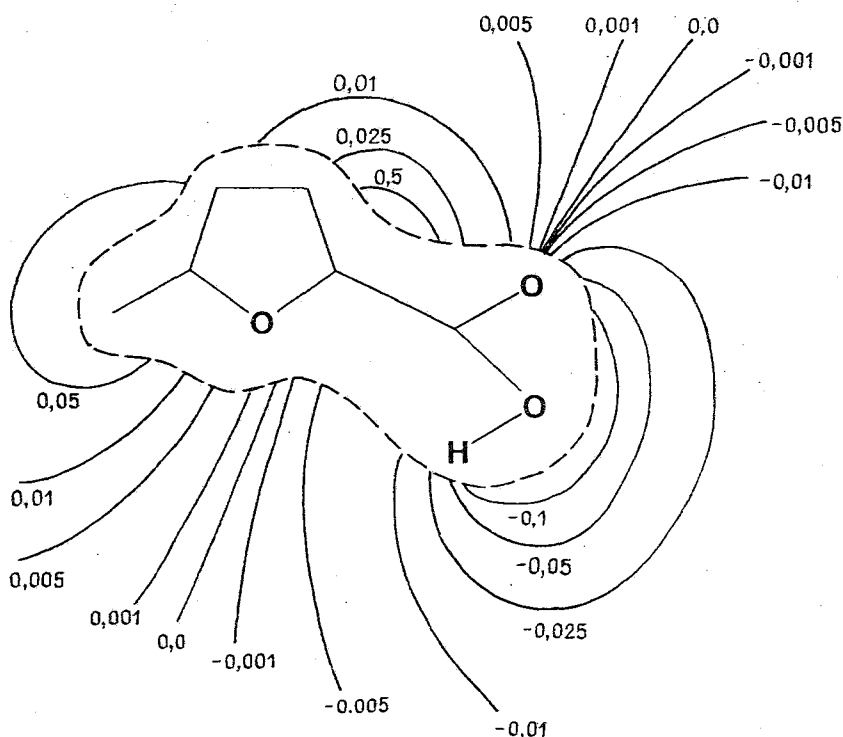


Рис. 4. Молекулярный электростатический потенциал 2-метил-5-карбоксифурана Iр в плоскости молекулы

молекулы 2,5-диметилфурана (рис. 1, 2) показал, что над π -связями фуранового кольца в плоскости, перпендикулярной плоскости молекулы, есть узкая зона отрицательных значений потенциала, позволяющая протону приблизиться к α -углеродному атому. Расчет МЭСП для структур с функциональными группами на примере соединения Iр подтвердил наши экспериментальные данные о невозможности рециклизации соединений Iп—с,у: наличие функциональных групп вблизи кольца приводит к такому распределению МЭСП, которое способствует захвату протона гетероатомами этих групп (рис. 3, 4).

Полученные результаты позволяют детализировать предложенный ранее [1] механизм рециклизации фуранов с точки зрения строения интермедиатов. Так, нами показано, что протонирование молекул субстратов протекает по α -положению гетероцикла. В случае реализации стадии присоединения второго протона осуществляется О-протонирование.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Контроль за ходом превращения фуранов Iв—о в реакциях рециклизации и гидролиза осуществляли на хроматографе Цвет-101 с пламенно-ионизационным детектором, длина колонки 2 м, диаметр 3 мм, 15% апиезон L на хроматоне N-AW-DMCS, газ - носитель аргон (гелий), температура 160 °С. Индивидуальность соединений Iп—у и результаты рециклизации контролировали методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в системе гексан—хлороформ—эфир, 2 : 1 : 1, проявитель пары йода.

Синтез соединений I, Iб—о и Iп описан в работах [3, 5, 14]. Iр—т — товарные продукты.

Кинетические исследования рециклизации фуранов Iв—о. В трехгорлый термостатируемый при 35 °С реактор объемом 50 мл, снабженный магнитной мешалкой, обратным холодильником с газоотводной трубкой, барботером и капельной воронкой, помещают 30 мл раствора сухого хлористого водорода в абсолютном этаноле и насыщают сероводородом в течение 1,5 ч. Далее

добавляют 0,006 моль исходного фурана. Через определенные промежутки времени из реакционной смеси отбирают пробы по 0,5 мл, нейтрализуют их 2 мл насыщенного раствора карбоната натрия, экстрагируют 0,5 мл эфира. Анализ содержания компонентов в экстракте проводят методом ГЖХ. Для расчетов используют метод внутреннего стандарта. В качестве последнего используют толуол. Константы скорости рециклизации вычисляют по тангенсу угла наклона соответствующих полулогарифмических анаморфоз кривых расхода исходных фуранов $I_{\text{в}}-0$.

Кинетические исследования гидролиза фуранов $I_{\text{в}}-e-3,4,5$. Гидролиз фуранов проводят по описанной выше методике, за исключением насыщения реакционной смеси сероводородом, исходя из 0,006 моль исходного фуранового соединения и 0,06 моль воды. Контроль за ходом реакции и расчеты констант скоростей гидролиза осуществляют как описано выше.

Квантово-химические расчеты проводили методом ССПМО ЛКАО CNDO/2 по программе комплекса ВИКИНГ [15]. Молекулярный электростатический потенциал рассчитывали в диагональном приближении по программе [11] с использованием зарядов на атомах, найденных методом CNDO/2.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воронин С. П., Губина Т. И., Трушин С. А., Маркушина И. А., Харченко В. Г. // ХГС. — 1989. — № 11. — С. 1458.
2. Харченко В. Г., Маркушина И. А., Губина Т. И. // ДАН. — 1980. — Т. 255. — С. 1144.
3. Харченко В. Г., Губина Т. И., Маркушина И. А. // ЖОрХ. — 1982. — Т. 18, вып. 2. — С. 394.
4. Харченко В. Г., Воронин С. П., Губина Т. И., Маркушина И. А., Олейник А. Ф. // ХГС. — 1984. — № 12. — С. 1606.
5. Харченко В. Г., Губина Т. И., Воронин С. П., Маркушина И. А. // ХГС. — 1986. — № 11. — С. 1453.
6. Губина Т. И., Рожнов А. А., Воронин С. П., Кульневич В. Г., Журавлев С. В., Харченко В. Г. // ХГС. — 1989. — № 8. — С. 1046.
7. Воронин С. П., Губина Т. И., Маркушина И. А., Харченко В. Г. // ХГС. — 1989. — № 10. — С. 1333.
8. Alvarez-Idaboy I. R., Gonzales M. C., Moutero L. A. // FCTL. — 1989. — Vol. 17, N 1. — P. 39; РЖХим. — 1991. — 2351120.
9. Wiersum U. W., Wynberg H. // Tetrah. Lett. — 1967. — N 31. — P. 2951.
10. Scrocco E., Tomasi J. // Adv. Quantum Chem. — 1978. — Vol. 2. — P. 115.
11. Gribow L. A., Savin S. B. // J. Mol. Struct. — 1981. — Vol. 71, N 2. — P. 263.
12. Панкратов А. Н., Муштакова С. П., Грибов Л. А. // ТЭХ. — 1985. — Т. 21, № 1. — С. 84.
13. Sjöberg P., Politzer P. // J. Phys. Chem. — 1990. — Vol. 94, N 10. — P. 3959.
14. Пономарев А. А. Синтезы и реакции фурановых веществ. — Саратов: СГУ, 1960. — 230 с.
15. Щембелов Г. А., Устынюк Ю. А., Мамаев В. М., Ищенко С. Я., Глориозов И. П., Лужков В. Б., Орлов В. В., Симчин Б. Я., Пуньшев В. И., Бурмистров В. Н. Квантово-химические методы расчета молекул. — М.: Химия, 1980. — 256 с.

Научно-исследовательский институт химии
при Саратовском государственном
университете им. Н. Г. Чернышевского,
Саратов 410026

Поступило в редакцию 24.11.93