

ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИЙ ФУРАНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ЗАМЕСТИТЕЛЯ В ЦИКЛЕ И ТИПА КАТАЛИЗАТОРА

Посконин В.В., Бадовская Л.А., Поварова Л.В.

ФГБОУ ВО Кубанский государственный технологический университет,
 350072, Краснодар, ул. Московская 2,
 e-mail: vposkonin@mail.ru

Установлено, что фуран (1) и 2-метилфуран (2) при 25 °С в водной и водно-спиртовой средах с H₂O₂ не реагируют. Реакцию удается провести только в присутствии катализаторов на основе элементов V и VI групп. Однако процесс довольно длителен, и полное превращение фурана не достигается. Время окисления 2-метилфурана резко сокращается, повышается суммарный выход продуктов.

2-Формилфуран (3), в отличие от фурана, уже при 25 °С вступает в реакцию с водным H₂O₂. Окисление проходит через образование и интенсивные превращения гидроксигидропероксида 4 и сопровождается выделением тепла. В этом случае центром реакционной атаки является не фурановый цикл, ароматичность которого выше, чем у фуранов 1 и 2, а карбонильная группа, по которой проходит синхронное электрофильное и нуклеофильное присоединение молекул H₂O₂ (схема 1). Перегруппировка Байера-Виллигера пероксида 4 приводит к эфиру 5, который гидролизует до 2-гидроксифурана (6) и муравьиной кислоты, в дальнейшем выполняющей роль катализатора. В результате кето-енольной перегруппировки енола 6 образуются таутомерные лактонные формы 7 и 8.

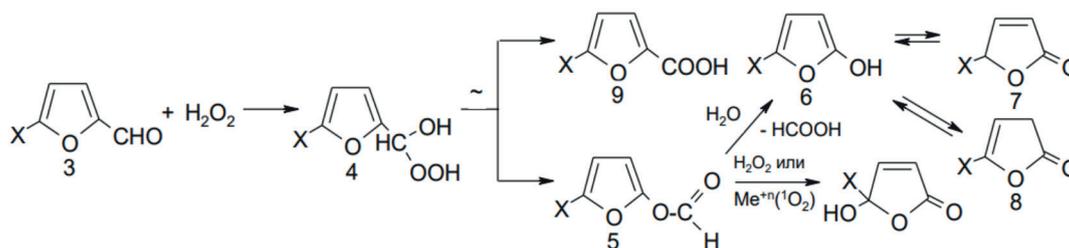


Схема 1.

В продуктах 5 и 6 электронная плотность в цикле повышена за счет сопряжения с экзоциклическим кислородом, и по его диеновой системе, в отличие от фуранов 1 и 2, легко проходит присоединение молекулы H₂O₂ или ¹O₂ в присутствии соединений V и VI групп.

Образование пероксидов типа 4 ускоряется как электронодонорными (CH₃), так и электроноакцепторными (NO₂) заместителями, которые влияют и на перегруппировку пероксидов. Электроноакцепторные заместители в цикле препятствуют его миграции к электронодефицитному кислороду перекисной связи.