

Г. Н. ЧЕРНЯЕВА, Ю. И. ХОЛЬКИН, Р. А. СТЕПЕНЬ

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА СТАБИЛЬНОСТИ РАЗЛИЧНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ ФУРАНОВОГО РЯДА В УСЛОВИЯХ
МЕДЛЕННОГО ОКИСЛЕНИЯ КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА*

Одной из характерных особенностей соединений фуранового ряда является легкость их окисления молекулярным кислородом воздуха. Механизм происходящих при этом процессов еще далеко не ясен. Фуран в условиях свободного доступа воздуха по данным Шенка [1], образует нестойкие озонидоподобные перекиси, которые разлагаются с образованием смолистых веществ. При этом могут образовываться также полиперекиси [2] и карбонильные соединения в качестве побочных продуктов реакции [3]. По мнению Шенка, при окислении фурановых веществ фурановое кольцо разрывается и образуются ненасыщенные γ -дикарбонильные соединения. Подобным путем происходит аутооксидация фурфуроилового спирта [4], в результате которой образуется промежуточное соединение типа озонида, переходящее при раскрытии цикла в γ -оксиацетилакролеин. Аутооксидация фурфуроилового спирта в присутствии озонида диизобутилена сопровождается образованием смолистых веществ, обладающих кислотными свойствами [5].

Обширные исследования посвящены изучению аутооксидации фурфуурола. Для объяснения механизма превращений фурфуурола при действии молекулярного кислорода предложен ряд схем [6, 7, 8]. Аутооксидация тетрагидрофурана и его производных происходит с образованием относительно устойчивых α -гидроперекисей [9, 10].

Цель настоящей работы — сравнительное изучение влияния строения производных фуранового и тетрагидрофуранового ряда на кинетику их аутооксидации. Для исследования взяты препараты тетрагидрофурана, тетрагидрофурфуроилового спирта, фурана, 2-метилфурана, фурфуроилового спирта и фурфуурола, подвергнутые предварительной очистке путем фракционированной разгонки на ректификационной колонке насадочного типа. Для очистки фурфуурола наряду с ректификацией использовалась адсорбционная техника [11].

Характеристика исходных препаратов: тетрагидрофуран $d^{20}_4 = 0,9015$; $n^{20}_D = 1,4087$; тетрагидрофурфуроиловый спирт $d^{20}_4 = 1,0568$; $n^{20}_D = 1,4520$; фуран $d^{20}_4 = 0,9369$; $n^{20}_D = 1,4214$; 2-метилфуран $d^{20}_4 = 0,8948$; $n^{20}_D = 1,4302$; фурфуроиловый спирт $d^{20}_4 = 1,1308$; $n^{20}_D = 1,4868$ и фурфуурол $d^{20}_4 = 1,1594$; $n^{20}_D = 1,5257$.

Окисление молекулярным кислородом воздуха проводилось в диффузионной области при температуре 17—18°C. Поверхность контакта образца с воздухом — 1,31 см²/1 г препарата. Общая продолжительность эксперимента — 453 суток.

* Сообщение 13-е из серии работ в области аутооксидации соединений фуранового ряда.

Как было показано ранее [12], основными продуктами при аутоокислации фурфурола являются вещества с кислотными свойствами и высокомолекулярные смолистые продукты. В связи с этим в процессе окисления производился отбор проб окисляемых соединений, в которых определялось изменение содержания карбоксильных групп путем титрованием 0,1 N раствором едкого натра. Контроль за относительным изменением содержания высокомолекулярных окрашенных продуктов проводился путем определения величин оптической плотности на фотоэлектрокалориметре ФЭКН-57. Сняты ИК-спектры препаратов, полученных

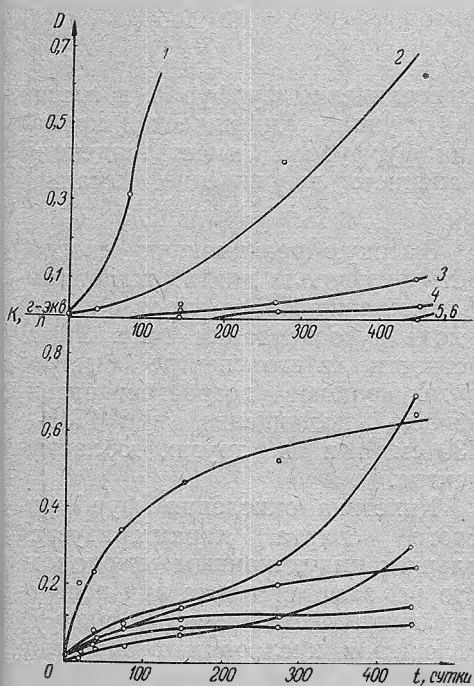


Рис. 1. Кинетические кривые окисления фурфурола (1), фурфурилового спирта (2), 2-метилфурана (3), фурана (4), тетрагидрофурфурилового спирта (5), тетрагидрофурана (6) молекулярным кислородом воздуха, D — оптическая плотность при $\lambda_{max} = 536 \text{ м}\mu$; $l = 0,1 \text{ см}$; K — содержание COOH -групп, г-экв/л.

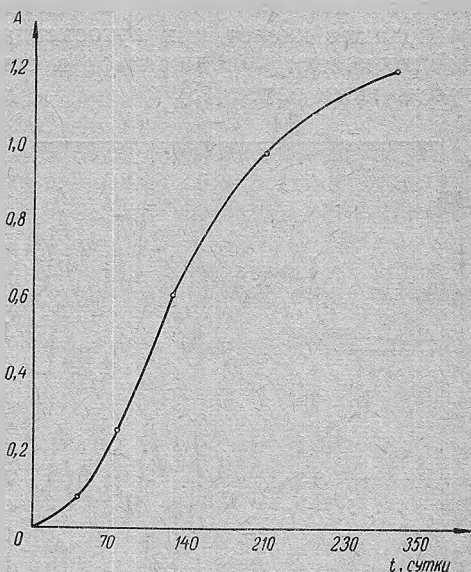


Рис. 2. Кинетическая кривая поглощения молекулярного кислорода фурфуриловым спиртом [14]: (A — количество поглощенного кислорода в молях на 1 л фурфурилового спирта).


после окончания окисления. Спектры снимались на двухлучевом инфракрасном спектрофотометре ИКС-14 с использованием призм из NaCl и LiF . Предварительно отмытые и высушенные препараты смолистых веществ запрессовывались в пластинки с бромистым калием, образцы жидких веществ помещались в кювету.

На рис. 1 даны кинетические кривые изменения оптической плотности препаратов и содержания COOH -групп в ходе окисления исследуемых веществ молекулярным кислородом воздуха.

Из рис. 1, при сравнении стабильности различных фурановых соединений видно, что повышенная реакционная способность наблюдается у фурфурола, что отвечает современным взглядам [12] на реакцию оки-

сления фурфурола, в которой принимает участие как альдегидная группа, так и фурановое кольцо. Окисление альдегидной группы в начальной стадии реакции способствует последующему окислению фуранового кольца. Это может сопровождаться его дециклизацией, либо фурановый цикл реагирует с промежуточными продуктами реакции, не претерпевая при этом существенных изменений. Снижение реакционной способности происходит в следующем ряду:



где R —  —

Наиболее активен из исследуемых соединений фурфурол, в состав молекулы которого входит альдегидная группа. Кинетическая кривая образования кислот при аутоокиссации фурфурола имеет тенденцию асимптотически приближаться к оси абсцисс; это явление детально изучено нами ранее [13].

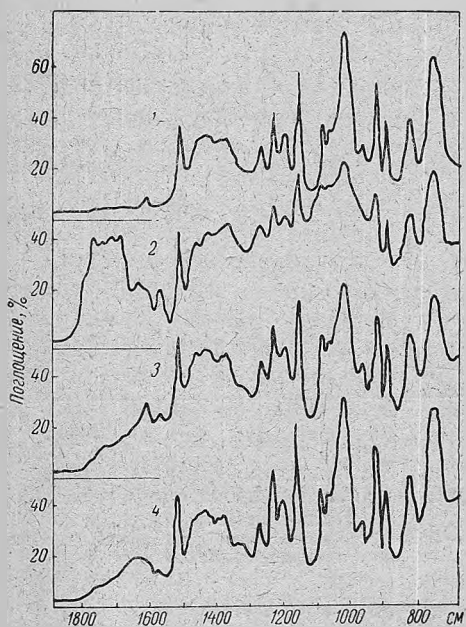


Рис. 3. ИК-спектры окисленных фурановых образцов:

1 — фурфурол, 2 — фурфуриловый спирт, 3 — 2-метилфуран, 4 — тетрагидрофурфуриловый спирт (время окисления 453 суток).

спирта в карбонильное соединение, возможно с образованием фурфурола. На возможность его образования указывает появление в ИК-спектрах окисленных образцов спирта полосы с частотой 1685 см⁻¹. В определенных условиях происходит окисление фурфурилового спирта в фурфурол с высоким выходом [15].

В автокаталитический период окисления фурфурилового спирта возможно инициирование окисления альдегидными группами, подобно

Высокую реакционную способность фурфурола подтверждает также изменение ИК-спектров образца в ходе аутоокиссации (рис. 3). В частности, в его спектре быстрее других фуранов возрастает интенсивность поглощения при 1780—1730 см⁻¹ и в других областях спектра.

Кинетика окисления фурфурилового спирта характеризуется большим индукционным периодом, который замечен также при построении кинетической кривой (рис. 2) поглощения кислорода фурфуриловым спиртом [14]. Данные химического анализа показывают, что в ходе окисления фурфурилового спирта происходит увеличение содержания карбонильных соединений (качественные реакции с уксуснокислым анилином, мочевиной, флороглюцином, резорцином и т. д.; количественные с солянокислым гидроксиламином).

Таким образом, в первоначальный индукционный период происходит превращение фурфурилового

окислению фурфурола. Карбонильные группы при этом в значительной степени окисляются до карбоксильных с одновременным образованием высокомолекулярных конечных продуктов реакции (см. рис. 1). В ИК-спектре смолистых веществ, выделенных и тщательно отмытых от низкомолекулярных продуктов, присутствующих в реакционной смеси, имеется область интенсивного поглощения при $1730\text{--}1780\text{ см}^{-1}$. В этой области лежат валентные колебания карбонильных и карбоксильных групп, что наряду с химическими исследованиями подтверждает изложенную схему механизма аутоокиссации.

Наряду с появлением новых полос в инфракрасном спектре смолистых веществ из фурфурилового спирта сохраняются основные характеристические полосы фуранового кольца, лежащие при $1506, 1390, 1155, 1073, 1013, 881, 742\text{ см}^{-1}$. В чистом фурфуриловом спирте аналогичные полосы имеют следующие частоты: $1504, 1387, 1148, 1076, 1010, 886, 744\text{ см}^{-1}$ [16].

Сравнение этих полос позволяет сделать вывод о том, что в состав конечных продуктов окисления фурфурилового спирта входят неизменные фурановые кольца. Ранее аналогичный вывод был сделан нами [17] при изучении продуктов окисления фурфурола.

Наиболее стабильными из исследуемых соединений являются фуран и 2-метилфуран с неполярным заместителем у второго углеродного атома фуранового кольца. На сравнительно высокую стабильность этих соединений указывали и другие авторы [18].

Соединения тетрагидрофуранового ряда, не имеющие системы сопряженных двойных связей, но имеющие пятичленный цикл с кислородным гетероатомом, наиболее устойчивы в условиях окисления молекулярным кислородом воздуха (см. рис. 1). Эти данные подтверждают сделанный ранее вывод о том, что в процессе окисления наряду с альдегидными группами участвует фурановое кольцо. На различие механизма осмоления фурфурола и тетрагидрофурфурола указывали Каменский и др. [19].

На рис. 4 приведены кривые поглощения света в видимой части спектра образцами окисленных соединений фуранового ряда. Из приведенных данных видно, что интенсивность поглощения увеличивается с уменьшением длины волны световых лучей. Наиболее высокой оптической плотностью обладают препараты окисленного фурфурола, фурфурилового спирта и 2-метил-

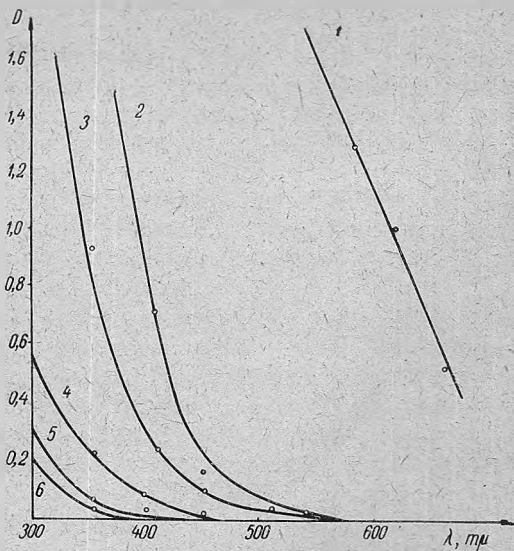


Рис. 4. Оптическая характеристика окисленных препаратов фурановых веществ в видимой части спектра:
1 — фурфурол, 2 — 2-метилфуран, 3 — фурфуриловый спирт, 4 — фуран, 5 — тетрагидрофурфуриловый спирт, 6 — тетрагидрофуран (время окисления 144 суток).

Выводы

1. Проведено сравнение устойчивости соединений фуранового тетрагидрофуранового ряда в условиях аутооксидации. Показано влияние строения α -заместителя на скорость процесса.

2. Данные кинетических исследований и исследование конечных продуктов реакции показывают, что в реакции наряду с заместителем принимает участие фурановое кольцо. Часть фурановых колец сохраняется, входя в состав конечных продуктов реакции.

Литература

- [1] G. O. Schenck. *Ann.*, **584**, 156 (1953). [2] G. O. Schenck. *Ber.*, **77B**, 661 (1944). [3] Ч. Уоллинг. Свободные радикалы в растворе. М., 1960, 347. [4] G. O. Schenck. *Chem. Ber.*, **80**, 289 (1944). [5] Houtz, Adkins. *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 1058 (1931). [6] A. P. Dunlop, P. R. Stout, S. Swadesh. *Jnd. Eng. Chem.*, **38**, 705 (1946). [7] G. O. Schenck. *Autoxydation und Photoxydation in Furanzeiche*. Doct. diss., Hall a. d. Saale, 1948. [8] Ю. И. Холькин. Канд. дисс., 1961. [9] A. Robertson. *Nature*, **162**, 153 (1948). [10] H. Rein, R. Gdigge. *Angew. Chem.*, **62**, 120 (1950). [11] Г. И. Перышкина, Ю. И. Холькин. В сб.: Исследования в области химии и химической технологии древесины. М., 1963, 16. [12] Ю. И. Холькин. В сб.: Исследования в области химии и химической технологии древесины. М., 1963, 64. [13] Ю. И. Холькин, Г. Н. Черняева. В сб.: Исследования в области химии и химической технологии древесины. М., 1963, 32. [14] A. P. Dunlop, P. N. Peters. *The Furans*. N.-Y., 1953, 220. [15] Brown. *Jowa State Coll. J. Sci.*, **11**, 227 (1937). [16] Ю. И. Холькин, Л. С. Соловьев, А. В. Финкельштейн, Ю. С. Пилипчук. В сб.: Спектроскопия. Методы и применение. М., 1964, 126. [17] Р. А. Степень, Ю. И. Холькин, Г. Н. Черняева. В сб.: Применение молекулярной спектроскопии в химии. М., 1966, 43. [18] А. П. Салчинкин, А. П. Арестенко, Р. А. Карандашова. *ЖПХ*, **37**, 1, 223—225 (1964). [19] И. В. Каменский, Н. В. Унгуреан, В. И. Итинский. *Пластмассы*, **10**, 8 (1960).