

ХИМИЯ НЕФТИ И ОРГАНИЧЕСКИЙ КАТАЛИЗ

УДК 547.722.4+542.944.8

ОБНАРУЖЕНИЕ ИНТЕРМЕДИАТОВ В РЕАКЦИИ
2-ФУРФУРИЛГАЛОГЕНИДОВ С МАГНИЕМ

А. М. Егоров*, А. В. Анисимов

(кафедра химии нефти и органического катализа)

Взаимодействие комплексного и атомарного магния с 2-фурфурилгалогенидами при 77–298 К протекает преимущественно по связи С–Х с образованием 2-фурфурилмагнийгалогенидов, 2,2'-дифурфурила и полимерных продуктов раскрытия фуранового цикла. С помощью метода ЭПР показано, что исследованная реакция протекает по механизму одноэлектронного переноса с образованием радикальных интермедиатов. В реакции 2-фурфурилхлорида с магнием наряду с 2-фурфурильным радикалом обнаружена ион-радикальная пара типа $RX^- \dots Mg_n^+$.

Улавливание радикальных частиц в растворе с помощью ловушек радикалов [1–3] не всегда позволяет надежно обнаружить и идентифицировать интермедиаты в реакции Гриньяра на поверхности магния.

Результаты, полученные методом ЭПР, являются убедительным доказательством участия в этой реакции парамагнитных частиц. Однако несмотря на высокую стабильность 2-фурфурильного радикала, его практически невозможно обнаружить методом ЭПР в стационарных условиях [4]. Для экспериментального обнаружения этого радикала ранее применяли алмазную матрицу [4], но этот метод оказался пригоден только для изучения гетерогенной реакции образования реагента Гриньяра.

В ряде работ [5–7] при изучении низкотемпературной реакции магния с галогенуглеводородами в твердой фазе методом ЭПР было установлено, что наряду с радикальными частицами типа R^\cdot образуются ион-радикальные пары $RX^- \dots Mg_n^+$, причем соотношение этих интермедиатов зависит от энергии разрыва связи углерод–галоген в исходном галогениде.

В настоящей работе обнаружение интермедиатов в реакциях трех 2-фурфурилгалогенидов с магнием проводили методом ЭПР в матрице из соответствующего 2-фурфурилгалогенида при 77 К по методике [5, 6]. Проведенные исследования показали, что спектр ЭПР соконденсата магния с 2-фурфурилбромидом при 77 К представляет собой мультиплет с полной шириной около 55 Гс и g -фактором ~ 2.002 .

В табл. 1 приведены параметры спектра ЭПР 2-фурфурильного радикала, полученные в настоящей работе, и литературные данные. Их сравнение позволяет идентифицировать спектры соконденсатов магния с 2-фурфурилбромидом как спектр ЭПР 2-фурфурильного радикала.

Таблица 1

Параметры спектра ЭПР 2-фурфурильного радикала

g -фактор	$a_{CH_2}^H$, Гс	a_3^H , Гс	a_4^H , Гс	a_5^H , Гс	Ссылка
2.002 ± 0.001	13.3 ± 0.5 13.8 ± 0.5	8.8 ± 0.5	1.4 ± 0.5	8.2 ± 0.5	настоящая работа
–	13.3 ± 0.5 13.7 ± 0.5	9.0 ± 0.5	1.4 ± 0.5	8.0 ± 0.5	[4]

* Получено в настоящей работе.

Спектр соконденсата магния с 2-фурфурилйодидом плохо разрешен и представляет собой мультиплет с полной шириной около 55 Гс и g -фактором ~ 2.002 . Плохое разрешение спектра связано с наложением сигналов от нескольких парамагнитных частиц, образующихся при частичном разложении 2-фурфурилйодида в условиях эксперимента. В спектре ЭПР соконденсата магния с 2-фурфурилхлоридом наблюдались два вида сигналов – мультиплет (аналогичный спектру соконденсата магния с 2-фурфурилбромидом) при наложении синглета с шириной 9 ± 2 Гс. В связи с тем что радикал $MgCl^\cdot$ не может быть зарегистрирован в условиях эксперимента [6], указанный синглет может соответствовать ион-радикальной паре $RX^- \dots Mg_n^+$.

Повышение температуры криосинтеза 2-фурфурилмагнийгалогенидов приводит к постепенному уменьшению интенсивности сигналов ЭПР, причем в случае системы 2-фурфурилхлорид – магний сигнал ион-радикальной пары (синглет) уменьшается быстрее сигнала 2-фурфурильного радикала и при 120 К полностью исчезает. Это связано с увеличением скорости рекомбинации и распада

* Тульский государственный университет.

ион-радикальных пар $\overline{RX^- \dots Mg_n^+}$ на поверхностно-связанные радикалы R^\cdot и $MgCl^\cdot$.

Полученные спектры ЭПР свидетельствуют, что интермедиатами реакции образования реагентов Гриньяра 2-фурфурильного ряда могут являться ион-радикальные пары $\overline{RX^- \dots Mg_n^+}$ и свободные радикалы R^\cdot .

На примере взаимодействия бутил- и фенилгалогенидов с магнием в [5] было показано, что тип интермедиатов зависит от энергии разрыва связи углерод–галоген: при применении бромидов и йодидов (энергия разрыва от 226 до 298 кДж/моль) наблюдалось образование только радикальных частиц, а в случае хлоридов и фторидов (энергия разрыва от 340 до 490 кДж/моль) – ион-радикальных пар.

В нашем случае интермедиатами реакции 2-фурфурилбромидов и 2-фурфурилйодидов с магнием являются радикалы, а в случае 2-фурфурилхлорида наблюдается образование обеих парамагнитных частиц (радикалов и ион-радикальных пар). Суммарная доля парамагнитных частиц в образцах при 77 К, по данным ЭПР, составляла соответственно 14, 30 и 9% от количества осажденных атомов магния и зависит от энергии разрыва связи углерод–галоген в исходном 2-фурфурилгалогениде.

Значительное количество парамагнитных частиц, наблюдающееся при соконденсации 2-фурфурилйодида с магнием, связано с частичным разложением 2-фурфурилйодида в условиях криосинтеза. Суммарная доля парамагнитных частиц, образующихся при разложении 2-фурфурилйодида на нагретых стеклянных стенках реактора ЭПР в условиях криосинтеза (без наличия магния), составила 12%. После размораживания образцов в реакционной системе были обнаружены йодистый водород, свободный йод, полимерные продукты разложения, а также 2 и 0.7% 2,2'-дифурфурила и 2-метилфурана соответственно.

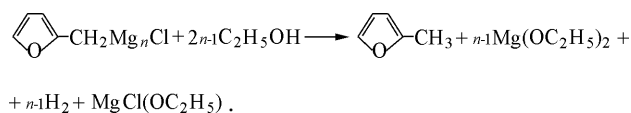
Обнаружение парамагнитных частиц методом ЭПР свидетельствует, что разложение 2-фурфурилйодида в условиях криосинтеза протекает по радикальному механизму.

Известно, что аллил-, 2-фурфурил- и бензилгалогениды имеют менее прочную связь углерод–галоген, чем другие галогенуглеводороды, причем энергия разрыва этой связи в бензилхлориде (285 кДж/моль) близка к энергиям разрыва связей в алкил(арил)бромиде [8]. Из этого следует, что если бы направление реакции 2-фурфурилгалогенидов с магнием определялось только энергией разрыва связи углерод–галоген, то в случае 2-фурфурилхлорида наблюдалось бы образование исключительно радикальных интермедиатов R^\cdot .

Обнаружение наряду с радикальными интермедиатами R^\cdot ион-радикальных пар $\overline{RX^- \dots Mg_n^+}$ дает основание полагать, что другим фактором, определяющим тип интермедиата, является стабилизация ион-радикальной пары поверхностью магния.

Исследование спектров ЭПР соконденсата магния с 2-фурфурилхлоридом при 77 К при различном соотношении RX/Mg показало, что с его увеличением от 50 до 100 интенсивность синглета ион-радикальной пары уменьшается на 40%, а выход продукта реакции рекомбинации – 2,2'-дифурфурила после размораживания образца (298 К) увеличивается в 2 раза (табл. 2).

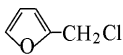
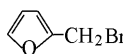
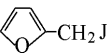
При охлаждении избытка 2-фурфурилгалогенида на пленку компактного магния наблюдается возрастание потерь СВЧ-мощности в образце, связанное с увеличением электропроводности, что приводит к значительному ухудшению разрешения спектров ЭПР. Парамагнитные частицы, возникающие в системах 2-фурфурилгалогенид – компактный магний, не отличаются от частиц, образующихся при использовании пленки атомарного магния. Спектры ЭПР, наблюдающиеся при конденсации 2-фурфурилбромидов или 2-фурфурилйодидов на пленку компактного магния при 77 К, аналогичны спектру соконденсата магния с 2-фурфурилбромидом, но имеют более низкую интенсивность и хуже разрешены. В случае системы 2-фурфурилхлорид – компактный магний спектр ЭПР аналогичен спектру низкой интенсивности соконденсата магния с 2-фурфурилхлоридом при увеличении соотношения синглет : триплет : квартетов в 2–3 раза, что обусловлено, по-видимому, большей стабилизацией ион-радикальной пары за счет распределения заряда по целой группе атомов магния. В результате распада ион-радикальной пары $\overline{RX^- \dots Mg_n^+}$ могут образовываться как моно-, так и полимагнийорганические соединения, а направление реакции также зависит от энергии разрыва связи углерод–галоген в исходном галогениде [7, 9]. Состав магнийорганических соединений определяли по соотношению магния, толуола и водорода в продуктах этанолиза реакционной смеси до и после размораживания образцов. Низкая точка плавления этанола (160 К) позволила зафиксировать продукты реакции как до (160 К) так и после (298 К) размораживания образца и обнаружить неустойчивые при 298 К полимагнийорганические соединения, этанолиз которых протекает по уравнению



В состав магнийорганических соединений, полученных путем соконденсации магния с 2-фурфурилбромидом или 2-фурфурилйодидом, входит только по одному атому магния (табл. 2). Этот результат отличается от имеющихся в литературе данных о внедрении по связи углерод–галоген в метил- и фенилгалогениды кластеров магния с двумя или тремя атомами металла [9–12], и может быть объяснен очень низкой энергией разрыва связи углерод–галоген [7, 12, 13] в 2-фурфурилгалогенидах, при которой ион-ра-

Т а б л и ц а 2

Выход продуктов реакции атомарного магния с 2-фурфурил-галогенидами

RX	RX Mg	T, К**	Выход, % (мольн.)*			Mg RH	Mg H ₂	n***
			R-R	R-H	H ₂			
2-Фурфурилхлорид 	50	160	24.8	51.0	0.18	1.28	3.6	1.28
	50	298	34.8	38.6	0.01	1.02	43	1.02
	100	160	35.2	37.7	0.05	1.12	8.3	1.12
	100	298	42.0	32.4	—	1.00	—	1.00
2-Фурфурилбромид 	50	160	32.0	39.3	0.02	1.05	20	1.05
	50	298	38.4	33.5	—	1.00	—	1.00
	100	160	43.0	30.8	0.01	1.03	32	1.03
2-Фурфурилиодид 	100	298	51.6	21.2	—	1.00	—	1.00
	50	160	50.8	14.6	—	1.00	—	1.00
	50	298	54.9	8.7	—	1.00	—	1.00

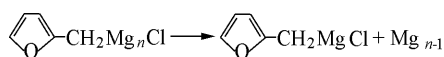
*Реакционная смесь содержала 20–30% полимерных продуктов.

** Температура этанолиза.

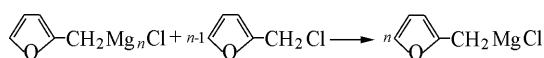
*** Среднее значение количества атомов магния в полученном магнийорганическом соединении.

дикальные пары $\overline{RX^- \dots Mg_n^+}$ не образуются. В случае 2-фурфурилхлорида в продуктах этанолиза при 160 К обнаружен водород (конверсия магния 100%).

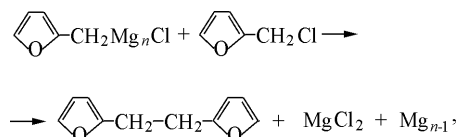
Таким образом, образование 2-фурфурилполимагнийхлоридов может происходить не последовательным внедрением атомов магния по связи C–X, а в результате рекомбинации ион-радикальных пар $\overline{RX^- \dots Mg_n^+}$. Небольшая доля (менее 15%) кластерных структур и их исчезновение при проведении этанолиза при 298 К легко объяснимо: полимагний-2-фурфурилхлориды уже при 77 К могут распадаться с выделением магния



и/или быстро реагировать с избытком 2-фурфурилхлорида с образованием реагента Гриньяра



Рост содержания 2,2'-дифурфурила в продуктах реакции примерно в 1.5–1.7 раза при увеличении температуры от 160 до 298 К (табл. 2), связан, по нашему мнению, как с исчезновением кластерных структур по уравнению



так и с возрастанием скорости реакции Вюрца и рекомбинации свободных 2-фурфурильных радикалов за счет увеличения температуры плавления образца. Последние две реакции определяют рост количества 2,2'-дифурфурила в 1.3–1.4 раза при увеличении температуры этанолиза от 160 до 298 К соконденсатов магния с 2-фурфурилбромидом, когда полимагнийорганические соединения не образуются (табл. 2).

Оценку количества образующихся гидридных комплексов проводили путем конденсации пленки CCl_4 на поверхность неэтанализованного образца при 77 К, после этанолиза и размораживания определяли количество образующегося хлороформа методом ГЖХ [12]. В результате реакции CCl_4 с магнийорганическими соединениями, полученными в соконденсате магния с 2-фурфурилхлоридом, образовывался хлороформ в количестве 0.16%. В продуктах реакции CCl_4 с магнийорганическими соединениями, полученными в соконденсатах магния с 2-фурфу-

рилбромидом или 2-фурфурилоидом, хлороформ присутствовал в количествах менее 0.001%.

Таким образом, реакция 2-фурфурилгалогенидов с магнием протекает преимущественно по связи С–Х, а низкие значения энергии разрыва этой связи препятствуют внедрению магния по связи С–Н, и 2-фурфурилмагнидгидриды практически не образуются.

Экспериментальная часть

Спектры ЭПР снимали на радиоспектрометре «Рубин» в пленке соконденсатов магния с 50–100-кратным избытком 2-фурфурилгалогенидов при 77 К по методике [5, 6].

Количественный анализ продуктов реакций проводили методами газожидкостной, газовой и ионной хроматографии. Анализ методом ГЖХ проводили на хроматографе «Цвет-162» с пламенно-ионизационным детектором на составной стеклянной колонке ($l = 2,5$ м, $\phi = 0.3$ см): 1.25 м – колонка с неподвижной фазой апиезон L (18 %), нанесенной на хроматон N-AW, и 1.25 м – колонка с ПЭГ-20М (10%), нанесенным на хроматон N-AW, температура колонки 50–225°; скорость нагрева 30 град/мин; внутренний стандарт – додекан; газ-носитель – азот. Анализ методом газовой хроматографии проводили на хроматографе «Цвет-162» с детектором по теплопроводности на стальной колонке ($l = 2$ м, $\phi = 0.3$ см), заполненной молекулярными ситами 4А (фракция 0.25), температура колонки 50°С, газ-носитель – аргон.

Количество прореагировавшего магния определяли методом ионной хроматографии на хроматографе «Цвет-3006» с детектором по электропроводности на колонке «Диакат-3» (Элсико, Москва), $l = 50$ мм, $\phi = 3$ мм; элюент – смесь этилендиамина, лимонной кислоты и винной кислоты в мольном соотношении 1.5:3.5:3.5; скорость элюирования 1.5 мл/мин; объем пробы 100 мкл (после разбавления водой 1:1000).

Криосинтез магниорганических соединений осуществляли в вакуумной установке. Образцы готовили путем соконденсации магния и 50–100-кратного избытка 2-фурфурилгалогенида на поверхности реактора, охлажденной жидким азотом (77 К), при непрерывном вакуумировании 10–4 мм рт. ст. Магний испаряли из кварцевого тигля при температуре 640–670 К. 2-Фурфурилгалогениды испаряли при 0–35°, время соконденсации реагентов составляло 2 ч.

Реакцию с CCl_4 осуществляли, конденсируя избыток CCl_4 на полученный образец магниорганического соединения. Реакционную смесь оставляли в вакуумированном реакторе на 1 ч при 77 К, затем разлагали этанолом, конденсируя его избыток на пленку реакционной смеси при 77 К и разогревая полученную пленку конденсата до полного обесцвечивания и плавления (160 К). Время этанолиза при 160 К составляло 30 мин. Продукты реакции определяли в жидкой и газовой фазах после разложения реакционных смесей этанолом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lawrence L.M., Whitesides G.M. // J. Amer. Chem. Soc. 1980. **102**. P. 2493.
2. Ashby E.C., Oswald J. // J. Org. Chem. 1988. **53**. P. 6068.
3. Егоров А.М., Анисимов А.В. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2, Химия. 1993. **34**. С. 193.
4. Winters D.L., Ling A.C. // Can. J. Chem. 1976. **54**. P. 1971.
5. Сергеев Г.Б., Загорский В.В., Бадаев Ф.З. // Вестн. Моск. ун-та. Сер.2, Химия. 1983. **24**. С. 559.
6. Sergeev G.V., Smirnov V.V., Zagorsky V.V. // J. Organomet. Chem. 1980. **201**. P. 9.
7. Egorov A.M., Anisimov A.V. // Appl. Organomet. Chem. 1995. **9**. P. 285.
8. Введение в фотохимию органических соединений / Под ред. Г.О. Беккера. Л., 1976. С. 163.
9. Тюрина Л.А., Комбарова С.В., Бумагин Н.А., Белецкая И.П. // Металлорг. химия. 1990. **3**. С. 48.
10. Klabunde K.J., Whetten A. // J. Amer. Chem. Soc. 1986. **108**. P. 6529.
11. Jasien P.G., Dykstra C.E. // J. Amer. Chem. Soc. 1983. **105**. P. 2089.
12. Комбарова С.В., Тюрина А.А., Смирнов В.В. // Металлорг. химия. 1992. **5**. С. 1038.
13. Егоров А.М., Анисимов А.В. // ЖОрХ. 1998. **34**. С. 81.

Поступила в редакцию 26.01.99