

Академик А. А. БАЛАНДИН и А. А. ПОНОМАРЕВ

# ИЗБИРАТЕЛЬНАЯ ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ ФУРАНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Гидрирование производных фурана является важным для промышленного использования отходов сельского хозяйства. Здесь происходят очень разнообразные реакции (1, 2). Применим к ним мультиплетную теорию катализа (3). На основании энергий связи  $Q$  строим ломаные (4), связывающие  $E'$  (теплоту образования мультиплетного комплекса), с  $q$  (адсорбционным потенциалом катализатора). Чем выше  $E'$ , тем легче, т. е. при более низкой температуре идет реакция, так как  $E' \approx -4/3\epsilon$ , где  $\epsilon$  — энергия активации. В качестве катализатора рассмотрим Ni. Взяв значения  $Q$  и теплот реакции  $u$  из (5) и взяв для гидрогенизации (первой) фурановой связи  $C = C(\phi)$   $u = 11,4$  ккал из (6), вычисляем координаты вершин ломаных  $s/2$ ,  $u/2$  и величину  $E'$  для различных реакций (см. табл. 1). Здесь  $s$  — сумма энергий разрывающихся и вновь возникающих связей.

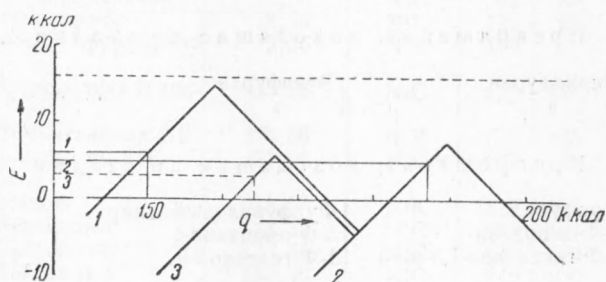


Рис. 1

Здесь  $s$  — сумма энергий разрывающихся и вновь возникающих связей.

Таблица 1

Теоретическая последовательность реакций на Ni

| №№ | Реакция                                                  | Дублитная<br>схема       | $u$ ,<br>ккал. | $s$ ,<br>ккал | $E'$ ,<br>ккал |
|----|----------------------------------------------------------|--------------------------|----------------|---------------|----------------|
| 1  | Гидрогенизация олефиновой связи                          | $C = C$<br>$H - H$       | 30             | 318           | 6              |
| 2  | Гидрогенизация карбонильной связи                        | $C = O$<br>$H - H$       | 15             | 379           | 5              |
| 3  | Гидрогенизация первой двойной<br>связи в фурановом цикле | $C = C(\phi)$<br>$H - H$ | 11,4           | 334           | <5,7; 3        |
| 4  | Циклизация фуранового спирта в<br>спиран                 | $C = C$<br>$O - H$       | 6              | 308           | <5; 2          |
| 5  | Гидрогенолиз углерод-кислородной<br>связи                | $C - O$<br>$H - H$       | 24             | 370           | —1             |
| 6  | Гидрогенолиз углерод-углеродной<br>связи                 | $C - C$<br>$H - H$       | 12             | 336           | —42            |

На рис. 1 даны ломаные, чтобы не загромождать чертежа, только для реакций 1, 2 и 3. Поскольку точка на ломаной лежит всегда не выше вершины, т. е.  $E' \leq u/2$ , то из  $u$  возможно найти верхний предел  $E'$  для гидрогенизации связи  $C = C$  в фурановом цикле. Над Ni этот предел оказывается ниже, чем  $E'$  для такой же реакции в цепи. По ряду причин нулевой уровень смещен вверх на 16 ккал (4) (пунктирная линия на рис. 1); поэтому в действительности в табл. 1

Последовательность реакций гидрогенизации фурановых соединений над Ni.  
Сопоставление опытных и теоретических данных

Обозначения: Ф —  $\alpha$ -фурил; ТГ — тетрагидро-; диоксапиран — 1,6-диоксапиран(4,4)нонан; NiC — Ni скелетный; NiK — Ni на кизельгуре.

| Исходное вещество | Образовавшееся вещество | A | Катализатор | Т-ра<br>[в °C] | Давл.,<br>атм. |
|-------------------|-------------------------|---|-------------|----------------|----------------|
|-------------------|-------------------------|---|-------------|----------------|----------------|

Превращения, доходящие до стадии 1,2. Средняя температура 30°

|                         |                     |       |     |    |     |
|-------------------------|---------------------|-------|-----|----|-----|
| $\beta$ -Ф-акролеин     | 3-Ф-пропаналь       | 1,236 | NiC | 23 | 100 |
| Фурфурилиденацетон      | 1-Ф-бутанол-3       | 1,236 | NiC | 20 | 50  |
| 1-Ф-8-метилоктен-1-он-3 | 1-Ф-октанол-3       | 1,236 | NiC | 20 | 1   |
| Фурфуральацетофуран     | 1,3-Ф-пропанол-3    | 1,236 | NiC | 50 | 100 |
| Дифурфуральацетон       | 1,5-ди-Ф-пентанол-3 | 1,236 | NiC | 20 | 1   |

Превращения, доходящие до стадии 1,3. Средняя температура 40°

|            |           |      |     |    |     |
|------------|-----------|------|-----|----|-----|
| Винилфуран | Этилфуран | 1,36 | NiK | 65 | 250 |
| »          | »         | »    | NiC | 15 | 75  |

Превращения, доходящие до стадии 2,3. Средняя температура 85°

|                        |                    |        |     |     |    |
|------------------------|--------------------|--------|-----|-----|----|
| Фурфурол               | Фурфуриловый спирт | 2,356  | Ni  | 160 | 65 |
| $\beta$ -Ф-акролеин    | 3-Ф-пропанол-1     | 12,356 | NiC | 80  |    |
| 1-Ф-гексадиен-1,3-он-5 | 1-Ф-гексанол-5     | 12,356 | NiC | 20  | 1  |

Превращения, доходящие до стадии 3,2 \*

|                          |                        |        |    |  |  |
|--------------------------|------------------------|--------|----|--|--|
| 1-Ф-5-метилгексен-1-он-3 | 1-ТГФ-метилгексанон-3* | 13,256 | Ni |  |  |
| Фурфуралькамфора         | ТГ-фурфурилкамфора *   | 13,256 | Ni |  |  |

Превращения, доходящие до стадии 3,4. Средняя температура 130°

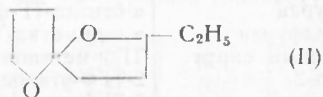
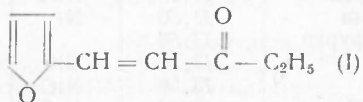
|                                  |                                     |         |     |     |     |
|----------------------------------|-------------------------------------|---------|-----|-----|-----|
| 3-Ф-пропанол-1                   | 3-ТГФ-пропанол-1                    | 13,456  | NiK | 100 | 150 |
| 3-(2'-метил-5'-фурил)-пропанол-1 | 3-(2'-метил-5'-ТГ-фурил)-пропанол-1 | 13,456  | NiK | 120 | 150 |
| 1-Ф-бутанол-3                    | 1-ТГФ-бутанол-3                     | 13,456  | NiK | 100 | 150 |
| 4-(2'-метил-5'-фурил)бутанол-2   | 4-(2'-метил-5'-ТГ-фурил)-бутанол-2  | 13,456  | NiK | 120 | 128 |
| 1-Ф-пентанол-3                   | 1-ТГФ-пентанол-3                    | 13,456  | NiK | 120 | 96  |
| 1-Ф-гексанол-3                   | 1-ТГФ-гексанол-3                    | 13,456  | NiK | 120 | 120 |
| 1-Ф-гептанол-3                   | 1-ТГФ-гептанол-3                    | 13,456  | NiK | 120 | 99  |
| 1-Ф-октанол-3                    | 1-ТГФ-октанол-3                     | 13,456  | NiK | 120 | 150 |
| 1-Ф-7-метилоктанол-3             | 1-ТГФ-7-метилоктанол-3              | 13,456  | NiK | 120 | 103 |
| 1-Ф-3-фенилпропанол-3            | 1-ТГФ-3-фенилпропанол-3             | 13,456  | NiK | 125 | 142 |
| 1-Ф-5-фенилпентанол-3            | 1-ТГФ-5-фенилпентанол-3             | 13,456  | NiK | 120 | 142 |
| 1-Ф-2-метил-3-фенилпропанол-3    | 1-ТГФ-2-метил-3-фенилпропанол-3     | 13,456  | NiK | 140 | 110 |
| 3-Ф-пропаналь                    | 3-ТГФ-пропанол-1                    | 123,456 | NiK | 160 | 150 |
| 1,5-ди-Ф-пентанол-3              | 1,5-ди-ТГФ-пентанол-3               | 13,456  | NiC | 120 | 100 |
| 1-Ф-3-фенилпропандион-1,3        | 1-ТГФ-3-фенилпропандиол-1,3         | 123,456 | NiC | 125 | 170 |
| 1-Ф-бутандион-1,3                | 1-ТГФ-бутандиол-1,3                 | 123,456 | NiC | 125 | 170 |
| $\beta$ -Ф-акролеин              | 3-ТГФ-пропанол-1                    | 123,456 | NiC | 160 | 150 |
| Фурфуриленбутаналь               | 2-фурфурибутанол-1                  | 123,456 | NiC | 175 | 150 |
| Фурфурилиденацетон               | 1-ТГФ-бутанол-3                     | 123,456 | Ni  | 125 | 100 |
| Фурфуральацетофуран              | 1,3-ди-ТГФ-пропанол-1               | 123,456 | NiC | 130 | 115 |
| Дифурфуриленциклогексанон        | Ди-ТГФ-фурфурилциклогексанол        | 123,456 | NiC | 175 | 150 |
| 1-Ф-гексен-1-он-3                | 1-ТГФ-гексанол-3                    | 123,456 | NiC | 200 | 70  |

Таблица 2 (продолжение)

| Исходное вещество                                              | Образовавшееся вещество          | A       | Катализатор                 | Т-ра в °C | Давл., атм. |
|----------------------------------------------------------------|----------------------------------|---------|-----------------------------|-----------|-------------|
| Превращения, доходящие до стадии 3,5. Средняя температура 130° |                                  |         |                             |           |             |
| Фуран                                                          | ТГ-фуран                         | 13,56   | Ni                          | 170       |             |
|                                                                | бутиловый спирт                  | 13,56   | NiC                         | 200       |             |
| α-метилфуран                                                   | α-метил-ТГ-фуран                 | 13,56   | Ni                          | <110      | 70          |
| α-этилфуран                                                    | α-этил-ТГ-фуран                  | 13,56   | NiC                         | <110      | 70          |
| α-н-пропилфуран                                                | α-н-пропил-ТГ-фуран              | 13,56   | NiC                         | 110       | 70          |
| α-н-амилфуран                                                  | α-н-амил-ТГ-фуран                | 13,56   | NiC                         | 100       | 50          |
| 1-Ф-бутен-1                                                    | α-н-бутил-ТГ-фуран               | 13,56   | NiC                         | 100       | 50          |
| α-бензилфуран                                                  | α-бензил-ТГ-фуран                | 13,56   | Ni                          | 200       | 70          |
| α,α-диметилфуран                                               | α,α-диметил-ТГ-фуран             | 13,56   |                             |           |             |
| Фурфуриловый спирт                                             | ТГФ-метанол                      | 13,56   | NiC                         | 80        | 80          |
| 2-Ф-этанол-2                                                   | 2-ТГФ-этанол-2                   | 13,56   | NiC                         | 75        | 10          |
| 3-Ф-пропанол-3                                                 | 3-ТГФ-пропанол-3                 | 13,56   | NiC                         | 65        | 80          |
| 4-Ф-бутанол-4                                                  | 4-ТГФ-бутанол-4                  | 13,56   | NiC                         | 65        | 80          |
| 1-Ф-1-фенилметанол                                             | 1-ТГФ-1-фенилметанол             | 13,56   | NiC                         | 65        | 80          |
| 1-Ф-гексанол-5                                                 | 1-ТГФ-гексанол-5                 | 13,56   | NiK                         | 120       | 90          |
| Диэтилацеталь фурфу-<br>рола                                   | Диэцеталь ТГ-фурфурола           | 13,56   | NiK                         | 175       |             |
| Фурфуролгликольаце-<br>таль                                    | ТГ-фурфуролгликольаце-<br>таль   | 13,56   | NiC                         | 125       | 150         |
| α,α-фуруин                                                     | 1,2-ди-ТГФ-этандиол-1,2          | 123,56  | NiK                         | 150       | 150         |
| 5-(оксиметил)фурфурол                                          | 2,5-ди (оксиметил) ТГ-<br>фуран  | 123,56  | NiC                         | 160       | 70          |
| Фурфурол                                                       | ТГФ-метанол                      | 123,56  | NiK                         | 125       | 40          |
| 5-Ф-пентадиен-2,4-аль                                          | 5-ТГФ-пентанол-1                 | 123,56  | NiC                         | 175       | 150         |
| 1-Ф-гексадиен-1,3-он-5                                         | 1-ТГФ-гексанол-5                 | 123,56  | NiC                         | 175       | 150         |
| 1-Ф-гептадиен-1,3-он-5                                         | 1-ТГФ-гептанол-5                 | 123,56  | NiC                         | 140       | 100         |
| 1,9-ди-Ф-нонатеграен-<br>1,3,6,8-он-5                          | 1,9-ди-ТГФ-нонанол-5             | 123,56  | NiC                         | 175       | 180         |
| Превращения, доходящие до стадии 4,5. Средняя температура 130° |                                  |         |                             |           |             |
| 3-Ф-пропанол-1                                                 | Диоксаспирин                     | 134,56  | NiK                         | 100       | 150         |
| 1-Ф-бутанол-3                                                  | 2-метилдиоксаспирин              | 134,56  | NiK                         | 100       | 150         |
| 3-(2'-метил-5'-фурил)-<br>пропанол-1                           | 2-метилдиоксаспирин              | 134,56  | NiK                         | 120       | 150         |
| 4-(2'-метил-5'-фурил)-<br>бутанол-2                            | 2,7-диметилдиоксаспирин          | 134,56  | NiK                         | 120       | 140         |
| 1-Ф-пентанол-3                                                 | 2-этилдиоксаспирин               | 134,56  | NiK                         | 120       | 96          |
| 1-Ф-гексанол-3                                                 | 2-н-пропилдиоксаспирин           | 134,56  | NiK                         | 120       | 128         |
| 1-Ф-гептанол-3                                                 | 2-н-бутилдиоксаспирин            | 134,56  | NiK                         | 120       | 99          |
| 1-Ф-октанол-3                                                  | 2-н-амилдиоксаспирин             | 131,56  | NiK                         | 120       | 150         |
| 1-Ф-7-метил-октанол-3                                          | 2-изогексилдиоксаспирин          | 134,56  | NiK                         | 120       | 103         |
| 1-Ф-3-фенилпропанол-3                                          | 2-фенилдиоксаспирин              | 134,56  | NiK                         | 125       | 142         |
| 1-Ф-2-метил-3-фенилпро-<br>панол-3                             | 2-фенил-3-метилдиокса-<br>спирин | 134,56  | NiK                         | 140       | 110         |
| 1,5-ди-Ф-пентанол-3                                            | 2-ТГФ-этилдиоксаспирин           | 134,56  | NiC                         | 120       | 105         |
| 3-Ф-пропаналь                                                  | Диоксаспирин                     | 1234,56 | NiK                         | 160       | 150         |
| β-Ф--акролеин                                                  | Диоксаспирин                     | 1234,56 | NiC                         | 175       | 150         |
| Фурфурилиденбутаналь                                           | 3-этилдиоксаспирин               | 1234,56 | NiC                         | 175       | 150         |
| Фурфурилиденацетон                                             | 2-метилдиоксаспирин              | 1234,56 | NiC                         | 175       | 150         |
| Превращения, доходящие до стадии 5,5. Средняя температура 190° |                                  |         |                             |           |             |
| ТГ-фуран                                                       | н-бутиловый спирт                | 5,56    | NiC                         | 90        | 155         |
| α-метилфуран                                                   | Пентанол-2                       | 135,56  | NiC                         | 200       |             |
| Фурфурилиденацето-<br>фенон                                    | 1-ТГФ-3-фенилпропан              | 1235,56 | NiC                         | 140       | 135         |
| α-метил-ТГ-фуран                                               | Пентанол-2                       | 5,56    | Ni                          | 330       | 140         |
| Диоксаспирин                                                   | 3-ТГФ-пропанол-1                 | 5,56    | NiK                         | 200       | 150         |
| Превращения, доходящие до стадии 5,6. Температура > 310°       |                                  |         |                             |           |             |
| β-Ф-акролеин                                                   | н-гептан                         | 12345,6 | NiO +<br>+ MoS <sub>3</sub> | 310       | 100         |
|                                                                |                                  | 12345,6 | Ni                          | >300      | 100         |
| 1-Ф-этанол-1                                                   | н-гептан                         | 12345,6 | NiO +<br>+ MoS <sub>3</sub> | 340       | 100         |
| Фуран                                                          | н-бутан                          | 135,6   | Ni                          | >300      |             |
| ТГ-фуран                                                       | н-бутан                          | 35,6    | Ni                          | >300      |             |

все  $E'$  отрицательны. При циклизации в спиран сначала гидрируется одна двойная связь в фурановом кольце (<sup>2</sup>); при реакции 4 на поверхности валентный угол деформируется, отчего  $E'$  должно несколько снизиться. Сопоставление данных позволяет уточнить  $E'$  для реакций 3 и 4; эти значения тоже помещены в столбце 6 табл. 1.

Таким образом, мультиплетная теория приводит к закономерности, согласно которой при гидрогенизации фурановых соединений реакции по трудности своего протекания располагаются в определенной последовательности, задаваемой порядком убывания  $E'$  в табл. 1. Так например, найденное правило требует, чтобы при гидрогенизации над Ni 1-( $\alpha$ -фурил)пентен-1-она-3 (I)



последовательно образовались: 1) 1-( $\alpha$ -фурил)пентанон-3; 2) 1-( $\alpha$ -фурил)пентанол-3; 3) 1-( $\alpha$ -тетрагидрофурил)пентанол-3; 4) 2-этил-1,6-диокса (4,4) спирононан (II); 5) *n*-нонан и 6) метан.

Проверка найденной закономерности на опытном материале проведена в табл. 2. В ней величина  $A$ , равная, например,  $A = 123,456$ , означает, что в данном превращении реакции 1, 2, 3 табл. 1 уже прошли, а реакции 4, 5, 6 еще нет — превращение дошло до стадии 3, 4. При этом каждая из реакций 1, 2, 3 протекает легче, чем каждая из реакций 4, 5, 6. Курсивом в табл. 2 напечатаны вторичные реакции, возможные благодаря завершению первичных:  $1 \rightarrow 6$ ;  $2 \rightarrow 5$ ;  $3 \rightarrow 1, 4$  и 6;  $4 \rightarrow 5$  и 6. В  $A$  цифры по одну сторону от запятой не повторяются. Реакции, зависящие от непрореагировавших реакций, в  $A$  не указываются. Если в табл. 2 цифры в  $A$  идут в возрастающем порядке (или не убывают), то это значит, что найденное теоретическое правило верно. В табл. 2 включены известные случаи (<sup>1, 2</sup>) превращений фурановых соединений при гидрировании над Ni (кроме немногих, содержащих группы  $-\text{CO}-\text{O}-$  и  $-\text{N}=\text{O}$ ).

Табл. 2 показывает, что теория превосходно согласуется с опытом более чем для 80 превращений. Исключения редки; в табл. 2 они отмечены звездочками. Из табл. 2 видно также, что, в согласии с теоретическими ожиданиями, температура проведения реакции в общем тем выше, чем выше номер реакции в табл. 1.

Теория указывает, что из-за изменения  $q$ , на других катализаторах последовательность реакций может оказаться иной, и действительно, например, на Pt—Fe катализаторе (<sup>8</sup>) реакции 1 и 2 меняются местами, и реакция 3 не предшествует гидролизу эфирной связи в фурановом цикле. Над Cu на угле эфирная связь в фуране разрывается с сохранением олефиновой связи (<sup>9</sup>).

Нахождение описанной выше закономерности, полезной для химии фурана, является также серьезным успехом теории катализа.

Московский государственный университет

им. М. В. Ломоносова

Саратовский государственный университет

им. Н. Г. Чернышевского

Поступило

8 X 1954

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. А. Пономарев, В. В. Зеленкова, Усп. хим., **20**, 589 (1951).
- <sup>2</sup> А. А. Пономарев, Докторск. диссертация, МГУ, 1954. <sup>3</sup> А. А. Баландин, Юбилейн. сборн., посвящ. 30-летию Великой Октябрьской социалистической революции, Изд. АН СССР, **1**, 1947, стр. 637. <sup>4</sup> А. А. Баландин, ЖОХ, **16**, 793 (1946). <sup>5</sup> А. А. Баландин, ЖОХ, **12**, 337 (1942). <sup>6</sup> J. V. Copant, G. B. Kistiakowsky, Chem. Rev., **20**, 181 (1937). <sup>7</sup> А. А. Баландин, ДАН, **97**, 449 (1954). <sup>8</sup> H. A. Smith, J. F. Fousek, JACS, **71**, 415 (1949). <sup>9</sup> Ю. К. Юрьев, В. А. Тронова, М. Я. Кузнецова, Е. Г. Новосадова, ЖОХ, **17**, 131 (1947).