

УДК 547.724 : 542.9436.001.2

РЕАКЦИИ ФУРАНОВЫХ ОКСОСОЕДИНЕНИЙ С ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА И НАДКИСЛОТАМИ

В. Г. Кульневич и Л. А. Бадовская

В обзоре рассмотрены реакции фурановых оксосоединений с перекисью водорода и надкислотами, обсуждены различные точки зрения на механизм реакции. Обоснованы современные представления о механизме, показаны пути практического применения этого процесса. Сопоставлены данные об окислении в рассмотренных условиях соединений ароматического ряда и показано, что в ряду фурана процесс отличается специфическими чертами. Библиография — 160 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1256
II. Развитие представлений о реакции фурановых оксосоединений с перекисью водорода и надкислотами	1256
III. Особенности строения, реакционной способности реагентов: фурановых оксосоединений и перекиси водорода	1259
IV. Современные представления о механизме окисления фурановых оксосоединений перекисью водорода и надкислотами	1263
V. Активационные характеристики процесса	1274

I. ВВЕДЕНИЕ

Окисление фурановых оксосоединений перекисью водорода и надкислотами позволяет получать такие ценные продукты как фуранкарбоновые, оксо- и двухосновные кислоты, лактоны¹⁻¹⁴, перекиси карбонильных соединений фуранового ряда, формилоксифуран, его гомологи и производные, а также непредельные лактоны^{6, 8, 15-18}. Однако далеко не все возможности этого процесса реализованы. Реакция весьма чувствительна к характеру используемого растворителя, температуре, соотношению и концентрации реагентов, к их строению. Это позволяет регулировать ее направленность и дает доступные пути получения новых соединений^{6, 17, 18}.

II. РАЗВИТИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О РЕАКЦИИ ФУРАНОВЫХ ОКСОСОЕДИНЕНИЙ С ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА И НАДКИСЛОТАМИ

Перспективы использования реакций фурановых оксосоединений с перекисью водорода определились лишь в последние десятилетия. Отсутствие систематических работ долгое время приводило к тому, что исследователи^{3, 7, 9, 19-23}, неоднократно обращавшиеся к этой интересной реакции, не могли выделить каких-либо продуктов, кроме малеиновой и янтарной кислот, хотя образование последних является результатом глубоких превращений более ценных оксокислот и лактонов^{4, 5}.

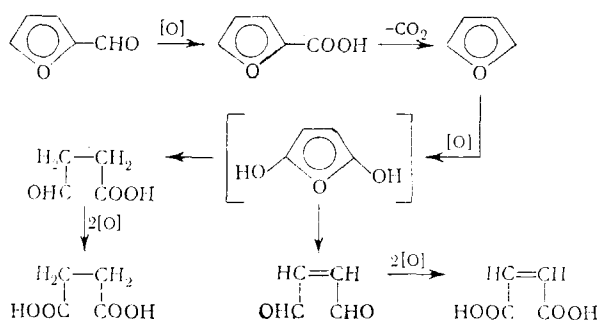
Впервые реакция фурфурола с 3%-ной H_2O_2 в присутствии $FeSO_4$ осуществлена Кроссом и др. в 1899 г.¹⁹. Авторы постулировали образование оксифурфурола и оксипироглизиновой кислоты. Выделить эти продукты не удалось ни авторам¹⁹, ни последующим исследователям. В дальнейшем была показана ошибка в идентификации этих продуктов. Механизм реакции не рассматривался.

Позднее при окислении фурфурола перекисью водорода в воде были выделены янтарная (20÷50%), малеиновая (10÷40%), фумаровая (2÷25%) кислоты^{1, 3, 9, 20-23}. В ряде работ отмечено образование формилакриловой кислоты, которая обнаружена либо качественно, либо выделена в виде неочищенного продукта с выходом до 25%^{1, 23}. Во всех работах установлено образование муравьиной кислоты. Пироглизовую кислоту удалось получить только при окислении фурфурола перекисью водорода в пиридине^{2, 24}.

Сведения об окислении фурановых оксосоединений надкислотами крайне ограничены. При действии на фурфурол кислоты Каро образуются янтарная и муравьиная кислоты²⁵. Окисление алифатическими и ароматическими надкислотами приводит к образованию смеси малеиновой, муравьиной, формилакриловой и янтарной кислот, соотношение между которыми изменяется в зависимости от условий^{7, 26, 27}. Указано также²⁶ на образование оксилактонов²⁶. Процессы окисления надкислотами сопровождаются сильным осмолением. В отдельных случаях при окислении фурфурола надуксусной кислотой не обнаружено образование янтарной кислоты, а только формилакриловой, малеиновой и фумаровой²⁸. Аналогичный результат получен при окислении 2-ацетилфурана. В случае окисления надуксусной кислотой 5-метилфурфурола образуется смесь левулиновой и ацетилакриловой кислот²⁸. Среди продуктов окисления фуранкарбонильных соединений надкислотами фуранкарбоновых кислот не найдено, но установлено, что при этом количественно образуются из альдегидов — муравьиная, из кетонов — уксусная кислоты.

При рассмотрении механизма окисления фурфурола перекисью водорода одни авторы исходят из первоначальной атаки по фурановому ядру^{1, 19, 29}, другие — по альдегидной группе фурфурола^{22, 23}. При этом Салчинкин²² считает, что в качестве окислителя выступает образовавшийся из H_2O_2 активный кислород, который окисляет фурфурол по карбонильной группе до пироглизовой кислоты с последующим ее декарбоксилированием до фурана. Последний превращается в гипотетический диоксифуран, затем в малеиновый и янтарный диальдегиды, и, наконец, — в малеиновую и янтарную кислоты (схема 1).

Схема 1

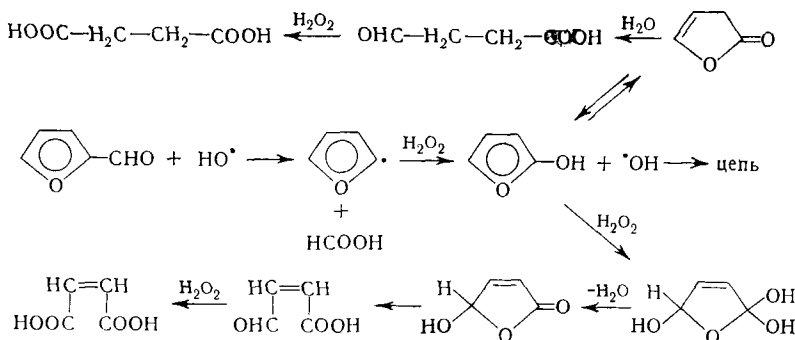


Из продуктов, указанных в схеме 1, автором выделены только малеиновая и янтарная кислоты. Других доказательств не приведено.

Вариант механизма, также рассматривающий карбонильную группу в качестве реакционного центра, учитывает окисление гидроксильным радикалом. Эта схема 2 выдвинута Пятницким и Лапковой²³.

Авторы считают²³, что реакция проходит по цепному гомолитическому механизму, через оксифуран и его таутомерную форму (кротоно-

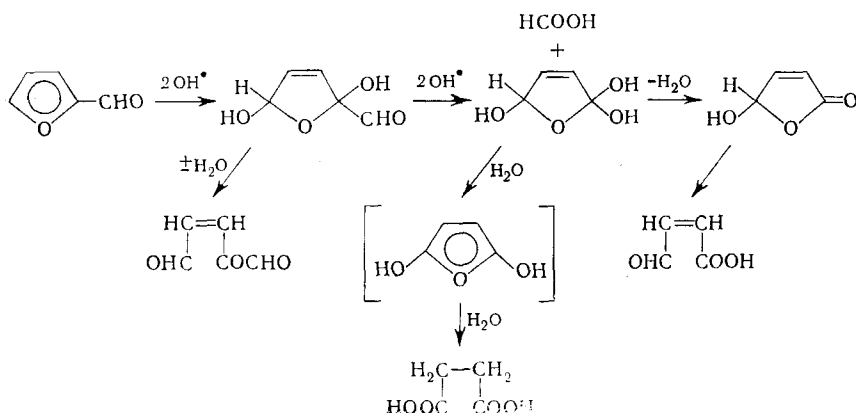
Схема 2



лактон), которые превращаются в моноальдегиды малеиновой и янтарной кислот и затем окисляются в соответствующие кислоты. Кроме выделения двухосновных кислот и качественного обнаружения формил-акриловой кислоты (моноальдегид малеиновой кислоты), никаких других доказательств справедливости этой схемы не приводится.

Клаусон-Каас и Факторп²⁹ рассматривают взаимодействие фурфурола с перекисью водорода в спиртовом растворе с добавками четырехокси осмия первоначально как реакцию по диеновой системе фуранового цикла, не указывая, проходит ли она по гомолитическому или по гетеролитическому механизмам (схема 3).

Схема 3



Очень близок к схеме 3 механизм, предлагаемый Каллаи¹. Отличие состоит лишь в предварительном протонировании гетероцикла по кислороду с последующей дециклизацией, а затем циклизацией. При этом предполагается сочетание радикальных реакций гидроксирования цикла и ионных реакций его раскрытия.

Механизм окисления фурфурола надкислотами подробно не обсуждался. Предполагают²⁶, что раскрытие фуранового цикла начинается с образования неустойчивого оксида за счет одной из двойных связей, а муравьиная кислота получается в результате отщепления альдегидной группы фурфурола; данные относительно структуры оксида и механизма процесса не приведены.

Схемы механизма окисления фурфурола перекисью водорода и надкислотами не снабжены какими-либо доказательствами их достоверности. Они не согласуются с современными представлениями о реакциях

карбонильных соединений с перекисью водорода и надкислотами, не учитывают образования и превращения органических перекисных соединений³⁰⁻³². Эти схемы не согласуются с имеющимися сведениями о строении и реакционной способности фурановых оксосоединений и перекиси водорода, не увязывают особенностей строения реагентов и условий проведения реакции с ее механизмом.

При обсуждении механизма реакций фурановых оксосоединений с перекисью водорода и надкислотами не может быть проведено полной аналогии с подобными реакциями в ряду алифатических и ароматических альдегидов. Строение и свойства фурановых систем столь специфичны, что даже вопрос направленности атаки перекисью по карбонильной группе или по кольцу требует особого рассмотрения.

III. ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ, РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ РЕАГЕНТОВ: ФУРАНОВЫХ ОКСОСОЕДИНЕНИЙ И ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА

Реакции фурфурола часто подразделяют на альдегидные, диеновые и эфирные.

Сравнительный анализ особенностей строения и свойств в ряду: фуран — фурфурол — бензальдегид показывает, что эти соединения существенно различаются. Так, не наблюдается аналогии в диеновых свойствах фурана и фурфурола. Фуран реагирует с активными диенофиллами, в то время как фурфурол и другие производные — с электроноакцепторными заместителями (пироксизево́я кислота, нитрофуран и др.) вообще не реагируют как диены³³⁻³⁸. Фурфурол сам способен выступать в качестве диенофила³⁹. В реакциях фурфурола и его производных с молекулярным кислородом даже в условиях активного иницирования светом не удалось выделить продукты присоединения по диеновой системе фурфурола^{40-42, 59}.

Эти факты вполне согласуются с представлениями о том, что кислород присоединяется только к таким 1,3-диенам, у которых в месте присоединения O_2 повышена электронная плотность⁴². В случае фурфурола, его гомологов и изомерных кетонов существует сопряжение между фурановым ядром и карбонильной группой, причем электронная плотность смещена в сторону карбонильной группы. Об этом свидетельствуют многочисленные данные по дипольным моментам^{44, 45}, УФ-^{6, 46}, ИК-^{6, 47, 48}, ПМР-⁴⁸⁻⁵⁰, КР-⁵¹ спектрам и величине экзальтации молекул. По данным ИК-спектров, карбонильная группа фурфурола находится в плоскости кольца за счет сопряжения с ним. Вектор дипольного момента направлен к карбонильной группе; $\mu = 3,61D$. Степень сопряжения между π -связями фуранового ядра и карбонильной группы наглядно демонстрируется сопоставлением УФ-спектров фурфурола ($\lambda_{\text{макс.}} 277 \text{ нм}$) и фурил-2-ацетальдегида, в котором сопряжение цикла и карбонильной группы отсутствует ($\lambda_{\text{макс.}} 220 \text{ нм}$). Расчет π -электронной плотности на атомах карбонильной группы и гетероцикла фурфурола показывает значительное ее понижение в цикле и повышение на карбонильном кислороде^{52, 53}. Приведенные факты свидетельствуют о резком обеднении электронной плотности гетерокольца и обогащении π -связи карбонильной группы. Это в свою очередь усиливает эффект участия p -электронов кислородного гетероатома в сопряжении с π -электронами цикла. Следовательно, повышается ароматичность фуранового цикла в фурфуроле по сравнению с циклом фурана. Такая особенность электронного строения молекул фурфурола исключает реакции, в том числе и с перекисью водорода, по системе диеновых связей гетероцикла.

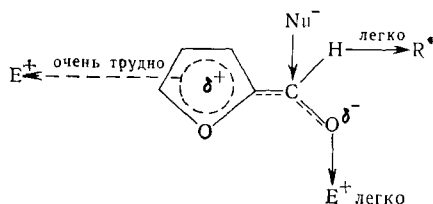
Исходя из этого, схема 3 и ей подобные^{1, 29} не соответствуют современным представлениям о строении и свойствах фурфурола.

В системах, содержащих H_2O_2 и особенно ее водные растворы, можно ожидать протолитического или гидролитического раскрытия фуранового цикла за счет разрыва связи C—O—C . В отношении ацидофобности фурановых соединений существует мнение, что кислород ядра за счет неподеленной пары электронов, не участвующей в сопряжении, образует дативную связь с протоном (оксониевый ион), нарушается сопряжение и цикл раскрывается^{54–56}. С другой стороны, опубликован обширный экспериментальный материал о том, что электрофильные агенты атакуют не гетероатом фурана, а углерод ядра с образованием α -замещенных⁵⁷. Уже в молекуле фурана, а фурфурола тем более, на кислороде цикла понижена электронная плотность^{52, 53} и взаимодействие с H^+ не может быть обеспечено. Известно, что протонизация ароматических эфиров связана с разрывом p - π -сопряжения ($E_c = 8 \div 12$ ккал/моль) и осуществляется только в том случае, если энергия образующейся дативной связи будет больше энергии сопряжения⁵⁸. Оксонизация дифенилового эфира проходит с трудом, а для фурфурола по кислороду гетероцикла не представляется возможной. Кислород гетероцикла уже имеет оксониевый характер, а энергия сопряжения очень высокая.

Экспериментально доказано, что процесс протонирования фурфурола проходит не по кислороду цикла, а по всей сопряженной системе с образованием π -комплексов^{59, 60}. Это согласуется с представлениями о π -функциональности фуранового цикла при образовании комплексов с участием фурановых соединений⁶¹. В молекуле фурфурола концом сопряженной системы с повышенной электронной плотностью является кислород альдегидной группы, где в предельном случае и происходит фиксация протона. При протонировании фурфурола кислотами наблюдается сильный батохромный сдвиг полос в УФ-спектре. Экспериментальные данные говорят о том, что электрофильные, нуклеофильные и радикальные реакции преимущественно развиваются за счет альдегидной функции фурфурола. Это обусловлено распределением электронной плотности в молекуле. Реакция будет энергетически более выгодной, если реализуется стабильное переходное состояние, в котором сохраняется сопряжение цикла. Прочность связи C—H в альдегидной группе (70 ккал/моль) меньше прочности C—H в фурановом цикле (103 ккал/моль).

Таким образом, направление реакций в молекуле фурфурола можно представить схемой 4, где R^\bullet — свободный радикал; E^+ — электрофиль-

Схема 4



ная частица; Nu^- — нуклеофильная частица.

Схема экспериментально подтверждена в реакциях восстановления⁶² и ацеталирования⁶³ фурановых оксосоединений. Нет оснований предполагать, что реакции с перекисью водорода и надкислотами составят исключение.

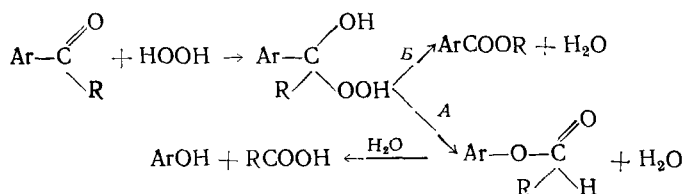
Вышесказанное не означает, что реакция фурановых оксосоединений с перекисью водорода и надкислотами будет аналогична реакции

оксосоединений бензольного ряда, для которых она также начинается по карбонильной группе. Фурфурол является более полярной и легче поляризуемой системой, чем бензальдегид. Это подтверждается большими, чем у бензальдегида, значениями дипольного момента и диэлектрической проницаемости фурфурола. Экспериментальные данные говорят о большей подвижности π -электронной системы фуранового цикла по сравнению с бензольным^{44, 46, 64}. Это можно объяснить наличием в молекуле фурфурола двух атомов кислорода: кислород ядра является донором, а карбонильный кислород — акцептором электронов. В результате, по сравнению с бензальдегидом, электронная плотность, а вместе с тем и основность цикла понижается, а карбонильной группы повышается. С другой стороны, фурил обладает более высокой электроотрицательностью, чем фенил. Константа диссоциации пироксизеовой кислоты $76,2 \cdot 10^{-5}$, т. е. на порядок выше, чем у бензойной кислоты ($6,3 \cdot 10^{-5}$). Объяснить подобный факт можно меньшей ароматичностью фурила и его определенной ненасыщенностью.

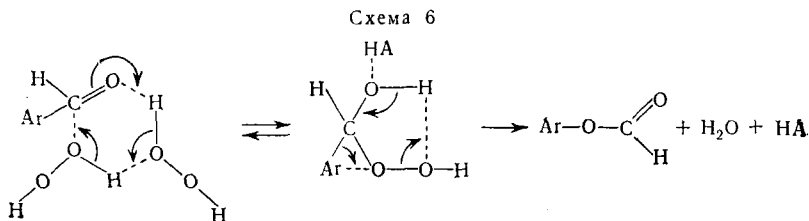
При взаимодействии с перекисью водорода и надкислотами должно наблюдаться существенное отличие в реакционной способности фурановых и бензольных оксосоединений. С другой стороны, нет оснований полагать, что эти отличия будут проявляться в направленности первых стадий взаимодействия H_2O_2 и надкислот с карбонильной группой. Здесь следует ожидать только различий в скорости реакций.

В соответствии со сложившимися представлениями^{30-32, 65-69}, окисление перекисью водорода оксосоединений бензольного ряда можно представить схемой 5.

Схема 5



Перекись водорода присоединяется по карбонильной группе с образованием оксигидроперекисей^{67, 69}, которые в ароматическом и алифатическому ряду выделены или же их образование доказано спектрально⁷⁰⁻⁷³. Образовавшаяся перекись претерпевает внутримолекулярную перегруппировку Байера — Виллигера⁷⁴, которая существенно ускоряется кислотами. В случае бензальдегида перегруппировка приводит либо к эфиру (формилоксифенолу), либо к бензойной кислоте. Перегруппировки такого типа широко распространены. В литературе обсуждался механизм образования и перегруппировок перекисей при окислении ароматических и алифатических оксосоединений перекисью водорода и надкислотами. В дискуссии рассматривались промежуточные фазы этих превращений. Считали, что процесс идет через гетеролиз^{30, 66, 67, 75-78}, гомолиз⁷⁹⁻⁸¹ или через активированные комплексы^{67, 75-78}. Наиболее убедительны теоретические и экспериментальные обоснования механизма образования и перегруппировок оксигидроперекисей через молекулярные процессы^{31, 82-84}. В реакциях такого типа (схема 6) имеет место непрерывность перехода от исходного состояния к конечному без образования кинетически независимых ионов или радикалов. Это обусловлено волновыми свойствами электронов, высокой полярностью и поляризуемостью связей в оксосоединениях и перекисях, гораздо меньшей



прочностью активированных связей в переходных комплексах по сравнению с обычными⁸⁵⁻⁹¹.

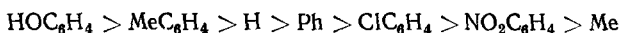
Как правило, переходные состояния представляются в виде устойчивых пятизвенных и шестизвенных циклических переходных комплексов³¹.

В этих процессах существенную роль играют кислоты, которые в значительной степени поляризуют карбонильные и перекисные связи, способствуя образованию и превращению переходных комплексов³¹.

Доводы в пользу молекулярных механизмов не исключают вероятности полной ионизации, что достаточно аргументировано для стадии образования перекисей⁷⁵, а действие сильных кислот и оснований увеличивает эту вероятность.

Независимо от того, по ионному или молекулярному механизму протекает перегруппировка оксигидроперекиси, в ходе ее одна из групп (Ar или R, схема 5) мигрирует к кислородному атому перекисной связи, где понижена электронная плотность.

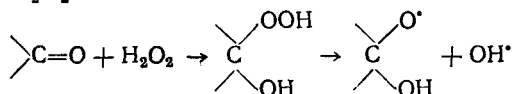
В случае миграции водорода (или R) образуется бензойная кислота или ее эфир (схема 5, Б), при миграции арильных остатков возникают сложные эфиры фенолов (схема 5, А), которые затем гидролизуются до фенолов и кислот. Относительная миграционная способность групп представлена следующим рядом^{30, 68}:



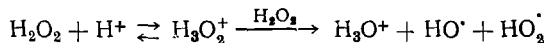
Для фуранового ряда подобные данные отсутствуют. При окислении бензальдегида преобладающим продуктом является бензойная кислота, что соответствует большей легкости перемещения H по сравнению с фенилом. Одновременное образование небольших количеств фенола и НССОН свидетельствует и о значимости направления с перемещением фенила. Электроноакцепторные заместители сильно затрудняют миграцию фенила, и окисление идет исключительно в сторону бензойных кислот. Электронодоноры, наоборот, облегчают образование формиатов фенолов, окисление при этом идет очень легко³⁰. Эти данные, а также исследования с помощью изотопа кислорода⁹² показали несостоятельность известного механизма⁹³ прямого гидроксилирования бензольного ядра радикалами $\dot{\text{O}}\text{H}$. Установлено, что при окислении перекисью водорода салицилового альдегида реакционным центром является карбонильная группа, и процесс проходит через молекулярный активированный комплекс, в котором к кислороду легко мигрирует *o*-феноксил. В результате основным продуктом окисления салицилового альдегида является пирокатехин⁹², а в случае окисления 3,5-дитретбутилбензальдегида — соответствующий диалкилфенол и НССОН⁹⁴.

Для рассмотрения механизма реакций окисления оксосоединений перекисью водорода немаловажно обсуждение вопроса о возможных путях распада H_2O_2 . Некоторые авторы считают, что процесс окисления ведет образующийся из H_2O_2 катион ^+OH ^{95, 96}. Это не подтверждается результатами изотопных исследований⁹⁷⁻¹⁰⁰. Существование независимой

частицы HO^+ маловероятно ¹⁰¹. По мнению Денисова ¹⁰², кетоны способствуют гомолизу H_2O_2 :



Имеются предположения, что в случае реакций окисления перекисью водорода, катализируемых некоторыми сильными кислотами в безводной среде, образуются радикалы ¹⁰³:



Авторы рассматривают эти процессы как исключение из общего правила.

В случае реакции H_2O_2 с малополярными оксосоединениями в неполярных растворителях или без них в условиях термолиза, фотолиза или радикального инициирования перекись водорода может реагировать и по гомолитическому механизму ¹⁰¹. Однако в полярных средах (вода, спирты, органические кислоты и др.) перекись водорода реагирует по гетеролитическому механизму ^{101, 104}. Такой путь энергетически более выгоден, так как сольватация полярной молекулы H_2O_2 ($\mu = 2,13 \text{ D}$, $\epsilon = 73,1$) ^{101, 105} и продуктов ее распада растворителем сильно понижает энергию разрыва связей. Водные растворы H_2O_2 имеют кислую реакцию ^{101, 105, 106}: $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}_2^-$. Кислотная диссоциация H_2O_2 преобладает над другими видами ее разложения ¹⁰⁶ и возрастает с увеличением температуры и концентрации H_2O_2 в растворах, вплоть до 80%. Для H_2O_2 характерен также автопротолиз: $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}_2^+ + \text{HO}_2^-$. Степень диссоциации H_2O_2 определяется характером растворителя, кислотностью среды, основностью субстрата.

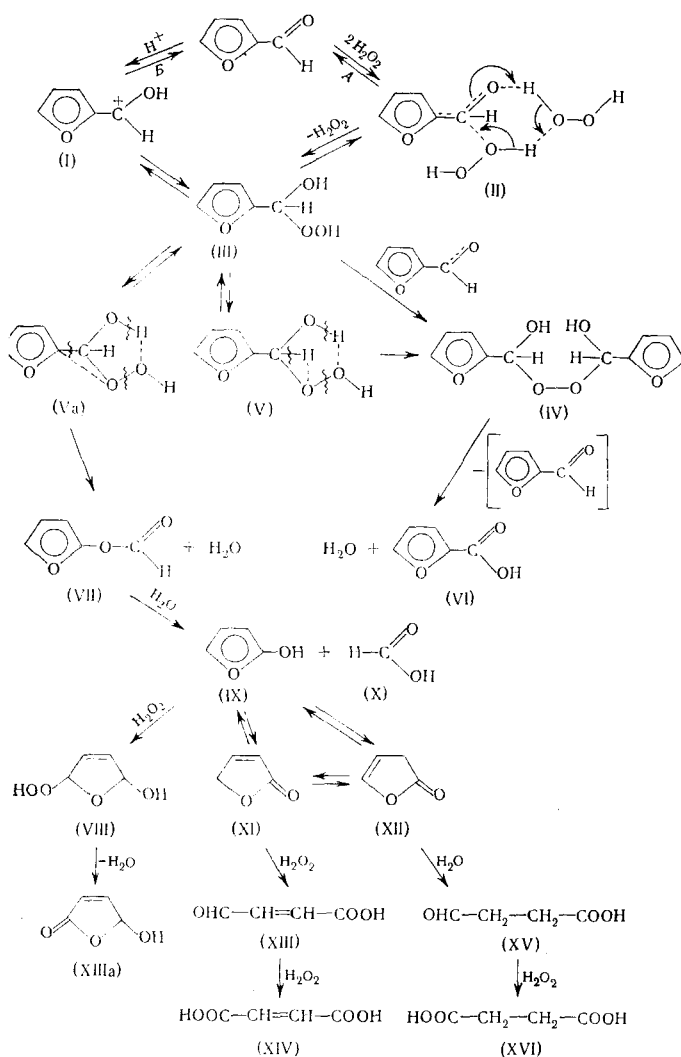
Высокая полярность и поляризуемость молекул ароматических и тем более фурановых оксосоединений, их основность за счет карбонильной группы, используемые полярные среды и невысокие температуры — все это направляет реакции ароматических и фурановых оксосоединений с перекисью водорода и надкислотами по гетеролитическому или молекулярному механизму. В качестве нуклеофильного реагента по карбонильной группе может выступать либо пергидроксильный ион $-\text{OOH}$, либо молекула H_2O_2 в целом. Она же является и донором протона.

Таким образом, имеющийся в литературе экспериментальный и теоретический материал относительно особенностей строения и свойств фурановых оксосоединений и H_2O_2 , а также реакций H_2O_2 и надкислот с оксосоединениями ароматического ряда показывает необоснованность схем 1—3. Схемы 1—3 и им подобные не могут быть приняты для описания механизма реакций фурфурола и других фурановых оксосоединений с перекисью водорода и надкислотами. Они не согласуются со строением и свойствами фурановых альдегидов, кетонов и H_2O_2 , не учитывают обширного экспериментального материала о перекисном окислении бензальдегида и его производных, не предусматривают образования промежуточных перекисных соединений. В соответствии с этим выдвигаются и экспериментально подтверждаются иные представления о механизме окисления фурановых оксосоединений перекисью водорода и надкислотами.

IV. СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О МЕХАНИЗМЕ ОКИСЛЕНИЯ ФУРАНОВЫХ ОКСОСОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА И НАДКИСЛОТАМИ

Рассмотренные особенности реакционной способности фурановых оксосоединений, H_2O_2 и реакций ароматических карбонильных соединений с перекисью водорода и надкислотами учтены схемой 7. Процесс

Схема 7



окисления фурановых оксосоединений перекисями представляется как сложная консекитивная реакция, проходящая по ионно-молекулярному механизму ^{4, 5, 120, 126}. Выдвигаемый механизм предполагает первоначальную атаку карбонильной группы либо молекулой H_2O_2 (направление А), либо протоном (В). Преобладание направления А или В определяется строением карбонильных соединений и условиями проведения реакции. В случае направления А вполне вероятно образование переходного линейного или циклического комплекса (II). По направлению А образуется протонированная форма (I). Общим результатом первой стадии является образование α -оксигидроперекиси (III). Перекись (III) превращается, возможно, через комплекс (V), в зависимости от строения и условий реакции, либо в эфир оксифурана (VII), либо в α,α' -диоксиперекись (IV). Образование соответствующей фуранкарбоновой кислоты (VI) можно представить из III и из IV. На этих стадиях наблюдается аналогия с механизмом соответствующих реакций в бензольном ряду (схема 5).

Для фуранового и бензольного ряда следует ожидать существенных отличий в скорости реакции и в соотношении продуктов, что связано с большей подвижностью π -электронной системы фуранового ядра. Скорость перегруппировки перекиси (III) в эфир (VII) должна быть гораздо больше для фурфурола, чем для бензальдегида. Кроме того, в фурановом ряду перегруппировка стимулируется гидролизом эфира до оксифурана (IX) и муравьиной кислоты (X). Обратная реакция в этом случае маловероятна, так как продукты гидролиза (IX, XI, XII) необратимо превращаются в кислоты: формулакриловую (XIII), малеиновую (XIV), формилпропионовую (XV) и янтарную (XVI).

В случае бензальдегида, его производных и гомологов на всех стадиях реакции образуются соединения с устойчивыми ароматическими циклами и превращений с раскрытием цикла не наблюдается (схема 5). При окислении фурановых оксосоединений прочность фуранового цикла в исходных и промежуточных (IX) продуктах существенно отличается. После вывода из цикла электроотрицательной карбонильной группы устойчивость фуранового цикла резко понижается. Превращения промежуточного оксифурана (IX), в котором устойчивость цикла должна быть существенно ниже, чем у фурана, могут легко проходить по диеновой системе и с раскрытием фуранового цикла. Исходя из этого, закономерно представить его легкую окисляемость через перекись (VIII) в формулакриловую кислоту (XIII а) и таутомерный переход в α - и β -кетолактоны (XI, XII). Окислительные и гидролитические превращения лактонов и оксифурана приводят к формулакриловой (XIII—XIII а) и формилпропионовой (XV) кислотам, которые при действии избытка H_2O_2 превращаются в янтарную, малеиновую, фумаровую кислоты. Механизм превращений оксифурана и его таутомерных форм здесь не рассматривается.

1. Роль комплексобразования

Перераспределение электронной плотности в молекулах фурановых оксосоединений, которое существенно изменяет их реакционную способность, может происходить под влиянием различных факторов. Так, самоассоциация фурфурола и ассоциация в системах: фурфурол — растворитель, фурфурол — H_2O_2 существенно поляризует карбонильную группу и влияет на ее реакции с перекисью водорода и надкислотами. Известно, что фурфурол склонен к ассоциации¹⁰⁸, его молекулы ассоциированы даже в бензоле¹⁰⁹, хотя в этом случае взаимодействие слабее, чем для обычных водородных связей. В разбавленных (ниже 0,02 М) растворах он находится в неассоциированном состоянии. На склонность фурфурола к ассоциации указывает аномально высокая, по сравнению с фураном, температура кипения и высокая растворимость в воде, а также существенные отличия УФ- и ИК-спектров в разных растворителях^{60, 107, 110}. Наличие самоассоциации фурфурола, а также ассоциации типа фурфурол — растворитель подтверждено криоскопическим методом^{112–115}. Установлено, что с уксусной кислотой фурфурол образует слабые водородные связи, которые упрочняются при переходе к более сильной кислоте^{115, 116}. Полярнографическим путем обнаружено образование комплекса фурфурола с пироксизовой кислотой⁵. С серной кислотой фурфурол и его производные образуют комплексы, которые при разбавлении растворов полностью превращаются в исходные фурановые альдегиды⁶. В отношении структуры комплексов единого мнения не сложилось. Однако не вызывает сомнения, что взаимодействие в системах фурфурол — растворитель не затрагивает ядро, а проходит по карбо-

ТАБЛИЦА 1
Зависимость частоты валентных колебаний $\nu_{C=O}$ фурфурола¹⁰⁷ от природы растворителя

№	Растворитель	C, моль/л	$\nu_{C=O}$, см ⁻¹ ^a
1	Без растворителя	—	$\frac{1670}{1630}$
2	CCl ₄	0,60 2,00	$\frac{1690}{1675}$
3	1,4-Диоксан	0,60 1,00	$\frac{1685}{1670}$
			$\frac{1635}{1685}$
			$\frac{1685}{1670}$
			$\frac{1685}{1670}$
4	Диэтиловый эфир	0,60 1,00	$\frac{1685}{1670}$
			$\frac{1635}{1685}$
			$\frac{1685}{1670}$
			$\frac{1685}{1670}$
5	H ₂ O ^б	0,50 6,00	$\frac{1680}{1670}$
			$\frac{1670}{1635}$
6	H ₂ O ₂ ^б	0,40	$\frac{1680}{1665}$
		0,80	$\frac{1630}{1670}$
		4,00	$\frac{1670}{1635}$
		6,80	$\frac{1680}{1665}$
		7,90	$\frac{1630}{1665}$
			$\frac{1630}{1665}$

^a Подчеркнута наиболее интенсивная полоса.

^б H₂O и H₂O₂ в фурфуроле.

нильной группе. На это указывает постоянство полосы $\nu_{C=C}$ фуранового цикла (1565 см⁻¹) и изменение полосы $\nu_{C=O}$ ИК-спектров фурфурола, снятых в различных растворителях¹⁰⁷. Сравнение ИК-спектров фурфурола и его растворов в неполярных и полярных растворителях (табл. 1) показывает изменение структуры дублета 1660—1690 см⁻¹, который отражает колебания карбонильной группы, участвующей в образовании водородных связей.

При растворении H₂O и H₂O₂ в фурфуроле также наблюдаются значительные смещения полос $\nu_{C=O}$, что говорит о глубокой ассоциации в системах фурфурол—H₂O и фурфурол—H₂O₂. Эти наблюдения подтверждаются также криоскопическим методом. При добавлении в раствор фурфурола в бензоле возрастающих количеств H₂O₂ наблюдается снижение температурной депрессии, свидетельствующее о связывании молекул фурфурола молекулами H₂O₂ и о выведении их из раствора в виде комплексов^{8, 117}. Ассоциация в системах фурфурол—H₂O₂ выражена сильнее, чем в системах фурфурол—H₂O. Это подтверждается тем, что растворимость фурфурола в H₂O₂ выше, чем в воде примерно в 3,5 раза⁴.

Факты показывают, что система фурфурол—H₂O₂ сильно ассоциирована. Это согласуется с представлениями о переходном комплексе (II) (схема 7), образование которого энергетически обусловлено

устойчивостью образующегося цикла. Если строение комплекса подлежит обсуждению, то сам факт его образования неоспорим. В этой связи при рассмотрении механизма окисления фурановых оксосоединений перекисью водорода и надкислотами необходимо учитывать поляризацию карбонильной группы молекулой H₂O₂, а в условиях кислотного катализа — молекулой кислоты или протоном (катион I, схема 7). Последующие стадии реакции будут существенно облегчаться таким активированием молекулы.

2. Роль перекисных соединений

В ранних работах по окислению фурановых карбонильных соединений H₂O₂ и надкислотами на образование перекисных соединений даже не указывается (схемы 1—3). Позднее при экспериментальной проверке схемы 7 в продуктах окисления фурановых альдегидов и кетонов H₂O₂ обнаружены различные органические перекиси^{118, 125}. Первоначально удалось количественно определить лишь сумму органических перекисей и, качественно, ее состав^{118, 120—123}.

Выделить промежуточные перекисные соединения в индивидуальном виде долго не удавалось из-за их склонности к детонации. Устойчивые в растворе, они детонировали при концентрировании (ср. свойства «активной» и «неактивной» форм ацилгидроперекисей¹²⁶⁻¹³⁰). При соблюдении особых условий, используя высококонцентрированную H_2O_2 , удалось синтезировать оксигидроперекись фурфурола (III)^{18, 126, 131} и ее нитропроизводное — оксигидроперекись нитрофурфурола¹⁶. Последняя, в отличие от III, оказалась устойчивой, что характерно для других перекисей с электроотрицательными заместителями¹¹⁹. Синтезированная α -оксигидроперекись фурфурола идентична одной из перекисей, обнаруженной в оксидатах^{120, 126}. При окислении в воде в активный период реакции единственным промежуточным перекисным продуктом является перекись (III). Окисление фурфурола в воде проходит через образование этой перекиси. Муравьиная, оксо- и фуранкарбоновые кислоты накапливаются только после ее превращения. При окислении в неводных средах наряду с III обнаружена α, α' -диоксиперекись фурфурола (IV), которая в случае реакций в спиртах преобладает¹²⁶.

Перекись (III) весьма неустойчива как в водном растворе, так и в кристаллическом виде и распадается с образованием фурфурола, H_2O_2 , перекиси (IV), формилакриловой, малеиновой, муравьиной, пироглизиновой кислот, продуктов неокислотного характера. Аналогичная перекись из нитрофурфурола при $+5^\circ$ достаточно устойчива, а при нагревании в воде на 100% превращается в нитропироглизиновую кислоту¹⁸. В водных растворах наряду с нитропироглизиновой кислотой обнаруживаются нитрофурфурол и H_2O_2 . Образование фурфурола, нитрофурфурола и H_2O_2 в продуктах превращения указанных оксигидроперекисей является результатом их диссоциации по реакции: оксигидроперекись \rightleftharpoons фурфурол + H_2O_2 . Это превращение имеет место и в ходе реакции и при разбавлении проб оксидатов водой⁸. Все остальные продукты, образующиеся из III, являются результатом ее превращения в (IV), (VI), (VII). Предполагается, что превращение в формилоксифуран (VII) происходит через секстетную перегруппировку типа Байера — Виллигера — Криге — Уотерса. Фуранкарбоновая кислота может образоваться не только из III, но и при распаде диоксиперекиси (IV)^{126, 131}. Направленность перегруппировки оксигидроперекисей фуранового ряда определяется их строением. Электроноакцепторные заместители резко снижают π -донорные свойства фуранового ядра, и его миграция к кислороду перекисной связи, обедненному электронами, становится невозможной. В этом случае более подвижным оказывается водород, и перегруппировка оксигидроперекиси происходит в соответствующую фуранкарбоновую кислоту (VI), возможно, через V. Перекиси самого фурфурола, его гомологов и производных с электронодонорными заместителями перегруппировываются преимущественно в формилоксифураны (VII).

Примечательно, что в случае ацетилфурана и его замещенных в оксидатах не обнаружено эфиров фуранкарбоновых кислот¹²⁵. Очевидно, независимо от заместителей в фурановом цикле наблюдается его преимущественная, по сравнению с метильной группой, миграция в ходе перегруппировки и процесс идет в сторону ацетоксифуранов. Подобное явление наблюдалось и в ряду кетонов бензольного ряда^{30, 65, 132}. В водных оксидатах, кроме III и IV, на стадиях глубокого окисления в очень малых количествах качественно обнаружено еще три перекиси⁸. Они отнесены к перекисям, образующимся на основе промежуточных продуктов (IX, XI, XII, XIII, XV). В индивидуальном виде их выделить или синтезировать не удалось.

Перекись и гидроперекись фуриона в ходе окисления фурановых оксосоединений перекисью водорода и надкислотами не образуются. Их

наличие легко можно было заметить по интенсивным максимумам поглощения^{119, 133} для гидроперекиси при 240 нм, для перекиси при 262 нм, а также по результатам хроматографирования¹¹⁹. При окислении фурфурола перекисью водорода в воде продукты в оксидатах не имеют поглощения в области 240—265 нм, а при окислении в неводных средах наблюдается полоса при 243 нм. Эта полоса принадлежит пироксалиновой кислоте^{17, 126}, которая образуется уже после распада органических перекисей.

Для оценки механизма взаимодействия фурановых оксосоединений с H_2O_2 важно выявить кинетические закономерности одной из важных стадий — стадии образования перекисей. Окисление в воде не удается остановить на стадии перекисных соединений^{120, 122, 123}. Благодаря наличию воды процесс идет глубоко с образованием кислот (схема 7), которые по мере накопления катализируют как процессы образования, так и превращения перекисных соединений, конечный оксидат содержит всего 0,5—1 г. экв./л органических перекисей. Кинетические кривые их накопления и превращения проходят через 3 максимума. Подобная картина наблюдается при окислении в воде перекисью водорода ряда фурановых альдегидов^{120, 124} (метилфурфурол, фурфурол, его amino- и галогензамещенные) и кетонов¹²⁵ (ацетилфуран и его замещенные).

Окисление в безводных растворителях в отсутствие кислот останавливается на стадии образования перекисных соединений^{111, 120, 126}. Константа скорости расхода фурфурола соответствует константе скорости накопления органической перекиси¹²⁰. Порядок реакции при окислении в спирте равен трем: первый порядок по фурфуролу и второй — по перекиси водорода¹²⁶. Это обстоятельство согласуется с представлениями, что образование оксигидроперекиси проходит через комплекс (II) с участием трех молекул. Если образование перекиси лимитируется превращением переходного комплекса, то весь процесс должен описываться уравнением 3-го порядка, что в действительности имеет место. В присутствии кислот порядок реакции по перекиси водорода — первый. Это подтверждает каталитическую роль перекиси водорода в случаях, когда реакция проходит в отсутствие кислот.

Приведенные данные о составе и превращениях промежуточных оксигидроперекисей в реакциях фурановых оксосоединений с перекисью водорода свидетельствуют в пользу схемы 7. Однако они еще не определяют, по гомолитическому, гетеролитическому или молекулярному механизму проходит процесс превращения фурановых оксосоединений в перекиси.

Установлено¹³⁴, что на превращения фурфурола, H_2O_2 , накопление и превращения органических перекисей и кислот в рассматриваемой реакции не влияет молекулярный кислород. Процессы в присутствии O_2 и при его полном удалении проходят одинаково. Распад органических перекисей не сопровождается выделением кислорода. Эти факты указывают на то, что в процессе окисления фурфурола и его производных перекисью водорода не участвует молекулярный кислород, как в большинстве окислительных радикальных реакций. Не наблюдается характерного для радикальных процессов образования надкислот и диацилперекисей^{135, 136}. При автоокислении фурфурола, в котором преобладают на первых стадиях радикальные реакции, первичными продуктами взаимодействия с O_2 являются гидроперекись фууроила и дифууроилперекись^{135, 137}. Как показано выше, при окислении фурфурола H_2O_2 эти перекиси не образуются^{4, 126}.

Исследуемая реакция не ускоряется при УФ- и УЗ-облучении реакционной массы^{4, 123, 140}. Если бы процесс образования и превращения

органических перекисей протекал гомолитически, то наблюдалось бы интенсивное изменение его скорости под влиянием облучения^{136, 138}, которое лишь вносит некоторую специфику в направленность процесса. Так, при УФ-облучении увеличивается выход формилакриловой кислоты, появляется и фумаровая кислота^{4, 123}. При обработке ультразвуком в оксидате образуются значительные количества яблочной кислоты^{14, 139, 140}. Последнее является результатом иницирования ультразвуком распада H_2O_2 и H_2O с образованием гидроксильных частиц¹³⁸. Если бы процесс образования перекиси (III) протекал с участием гидроксильных радикалов или ионов, то УЗ-облучение должно было существенно интенсифицировать его. Этого не наблюдается.

Как видно, в образовании III не участвуют ни O_2 , ни гидроксильные частицы. Остается принять, что в качестве окислителя при образовании оксигидроперекиси выступает либо молекула H_2O_2 , либо OON^- (схема 7). Судя по тому, что процесс не обнаруживает явных признаков гомолитической цепной реакции, его нельзя отнести к радикальному. Вместе с тем, в пользу гетеролитического или молекулярного механизма говорят многие факторы. Кроме приведенных выше, это действие кислот, воды, природы растворителя, электронных эффектов заместителей в фурановом цикле.

При окислении фурановых альдегидов и кетонов перекисью водорода, по мере накопления в реакционной массе кислот, превращение исходных и промежуточных веществ становится интенсивней^{4, 6, 122, 123}. Нейтрализация кислот в оксидате приводит к замедлению процесса. Окисление фурановых оксосоединений H_2O_2 , по-видимому, самоускоряется образующимися кислотами.

Добавки в реакционную массу минеральных или органических кислот увеличивают скорость образования перекисных соединений, о чем можно судить по расходу фурфурола или ацетилфурана. Существенно влияют кислоты и на скорость последующих стадий (схема 7), а также на направленность процесса^{1, 4, 141}. Изучено влияние добавок муравьиной, уксусной, малеиновой, янтарной и серной кислот^{4, 6}. Во всех случаях расходы фурфурола или ацетилфурана и H_2O_2 возрастают, индукционный период реакции либо резко сокращается, либо исчезает совсем. Каталитическое действие кислоты оказывается тем больше, чем выше константа диссоциации кислоты: серная > малеиновая > муравьиная > янтарная. Эффект оказывается наибольшим в начальный период реакции. Столь сильное влияние кислот на скорость окисления фурфурола и ацетилфурана перекисью водорода показывает, что реакция имеет ионный или молекулярный характер. Еще одним доказательством правильности этого вывода является существенная зависимость скорости и направленности окисления от природы используемого растворителя^{2, 4, 17, 107, 120, 126, 141, 142}.

Процесс окисления фурановых оксосоединений перекисью водорода в неводных средах или с небольшим содержанием воды существенно отличается от окисления в воде. В неводных или в маловодных средах реакция практически останавливается на стадии образования перекисей, кислоты не образуются или образуются в незначительных количествах. Протофильные растворы (диоксан, тетрагидрофуран, пиридин, эфиры), по сравнению с водой, спиртами и органическими кислотами, резко замедляют образование оксигидроперекисей. Растворители с выраженными протогенными свойствами (муравьиная, уксусная кислоты) вызывают интенсивное образование и превращение III (схема 7). Реакция в спиртах в начальный период проходит интенсивней, чем в воде, а затем замедляется. Своеобразно действие небольших количеств воды.

Сравнение процессов расхода фурфурола и накопления перекисей при окислении в воде и в серном эфире с добавками воды показывает, что присутствие в реакционной массе небольших количеств воды (до 5%)

оказывает в начальный период реакции ускоряющее действие. При большем содержании воды замедляет процесс¹⁴² (ср. табл. 2).

Действие воды на первой стадии (схема 7) может проявляться либо при образовании комплекса (фурфурол·2H₂O₂), либо в реакции диссоциации III на фурфурол и H₂O₂. Большое содержание воды в оксидате приводит к образованию комплекса (фурфурол·H₂O)¹⁰⁷. Конкуренция за образование комплекса с фурфуролом молекул H₂O и H₂O₂ замедляет образование перекиси.

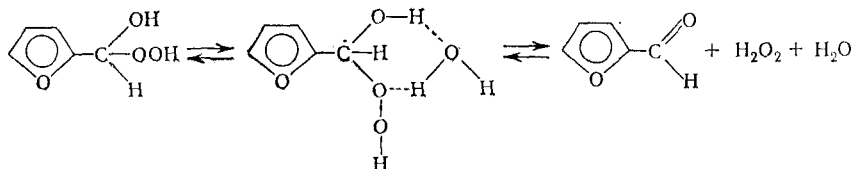
Такой же эффект возможен в условиях избытка воды за счет ускорения диссоциации III на фурфурол и H₂O₂ (схема 8).

ТАБЛИЦА 2

Влияние количества воды на расход фурфурола (Ф) в реакции окисления 50%-ной перекисью водорода (Ф:H₂O₂=1:2,2; 22°)

Растворитель	$k_1 \cdot 10^4 \text{ мин}^{-1}$
Вода	≈ 0,00
Эфир+0,80% H ₂ O	21,4
Эфир+1,40% H ₂ O	34,6
Эфир+3,60% H ₂ O	59,8

Схема 8



Небольшие количества воды активируют окисление фурфурола H₂O₂, главным образом, благодаря ускорению стадий дальнейших превращений гидроперекиси (III).

Кроме скорости процесса, природа растворителя определяет и его направленность. Выше было показано, что в неводных или в водно-органических средах, наряду с перекисью (III), образуется α,α'-диоксиперекись фурфурола (IV). В неводных средах меняется характер продуктов превращения перекисей. Так, в спиртах выход фуранкарбоновой кислоты (VI) составляет ~50%, в то время как в воде — всего 2%^{4, 120, 126}. Как видно, в изучаемой реакции сказывается полярность, протопфильность или протогенность среды. Такой значительный эффект действия растворителя можно ожидать для ионных или молекулярных реакций¹⁴³. Влияние растворителей на радикальные реакции должно быть обратным установленному, поскольку растворители, способные образовывать водородные связи или π-комплексы с радикалами, обрывают кинетическую цепь и понижают скорость окисления^{120, 144, 145}. В рассматриваемой реакции спирты и органические кислоты, легко образующие водородные связи, ускоряют окисление фурановых оксосоединений перекисью водорода.

Приведенные выше экспериментальные данные свидетельствуют в пользу молекулярного или ионного механизма реакции окисления фурановых оксосоединений перекисью водорода. Дополнительные доказательства этого вывода следуют и из анализа влияния электронных эффектов заместителей в фурановом ядре на скорость и направленность реакции.

Для оценки влияния заместителей на скорость реакции проведено ¹²⁰, ^{124–126} окисление ряда фурановых альдегидов и кетонов с заместителем в положении 5 фуранового цикла (CH_3 , Cl, Br, I, R_2N , CH_2OH , NO_2).

Выбранная серия имела постоянный реакционный центр — карбонильную группу — и переменный заместитель в положении 5. Проведение реакций в растворителе с небольшим содержанием воды и при невысокой температуре (30–40°) позволило задержать процесс на стадии образования перекисей. Приводимые ниже количественные характеристики касаются именно этой стадии. Направленность стадии и ее механизм не изменялись в зависимости от выбора заместителя. Во всех случаях образовывалась оксигидроперекись (III) с соответствующим заместителем в положении 5 гетероцикла.

Сопоставление констант скоростей реакции окисления 5-замещенных фурановых оксосоединений перекисью водорода показывает, что введение электронодонорных заместителей (CH_3 , R_2N) приводит к увеличению, а электроакцепторных (NO_2 , CH_2OH) — к уменьшению скорости реакции (табл. 3).

ТАБЛИЦА 3

Константы скорости реакции окисления перекисью водорода 5-замещенных фурфурола¹²⁰ (альдегид: $\text{H}_2\text{O}_2=1:10$; 40°) и ацетилфурана⁶ (кетон: $\text{H}_2\text{O}_2=1:50$; 30°) в водно-диоксановом растворе

Заместитель в положении 5	Альдегиды			Кетоны		
	$k \cdot 10^3 \text{ мин}^{-1}$	$\lg \frac{k}{k_0}$	σ	$k \cdot 10^3 \text{ мин}^{-1}$	$\lg \frac{k}{k_0}$	σ
I	9,90	−0,1209	0,276	6,20	0,3898	−0,130
Br	11,50	−0,0555	0,232	8,30	0,5160	−0,220
H	13,00	0,0000	0,00	2,52	0,000	0,000
Cl	15,00	0,0607	−0,227	63,60	1,4004	−0,240
Me	25,00	0,3010	−0,170	10,20	0,6055	−0,120
NMe ₂	29,90	0,3617	−0,205	—	—	—

В отличие от метильной группы, метилольная задерживает окисление⁴. Оксиметилфурфурол окисляется несколько медленнее фурфурола. Для него $\tau_{1/2}=63$ мин, а для фурфурола — 55 мин.

Своеобразно проходит в водно-диоксановых растворах окисление галогензамещенных фурановых оксосоединений. В случае окисления фурановых кетонов перекисью водорода все рассмотренные галогены, введенные в положение 5 цикла, оказывают ускоряющее действие, причем хлор оказывается эффективней брома, иод наименее эффективен. В случае фурановых альдегидов хлор ускоряет, а бром и иод несколько замедляют процесс. При окислении фурфурола в безводных средах все галогены ускоряют реакцию¹²⁶. Такое влияние галогенов обусловлено тем, что в ходе реакции усиливается их положительный эффект сопряжения, по сравнению с отрицательным индуктивным эффектом. Это достигается уже в статическом состоянии за счет сильных акцепторных свойств карбонильной группы. Убедительным подтверждением этого является сравнительный анализ УФ- и ИК-спектров замещенных фурановых оксосоединений⁶. В ходе реакции под влиянием поляризованной карбонильной группы положительный эффект сопряжения галогена многократно возрастает. Подобные явления наблюдаются при электрофильном замещении галогенпроизводных бензола¹⁴³. Наибольший положительный эффект сопряжения для хлора и снижение эффекта в ряду: $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ отмечается в работе¹⁴⁶ и объясняется наиболее благоприятным перекрыванием электронов 3p-электронной оболочки хлора с 2p-электронами углерода.

Примечательно, что такого эффекта галогенов не наблюдалось в ряду ацетофенонов. При окислении надкислотами *n*-хлор- и *n*-бромацетофенонов скорость реакции, по сравнению с ацетофеноном, уменьшалась¹⁴⁷. Этот факт показывает, что степень передачи электронных эффектов через бензольное ядро и через гетероциклическую фурановую систему различна. π -Электроны фурана более подвижны. Полной аналогии при рассмотрении реакций окисления H_2O_2 и надкислотами бензольных и фурановых карбонильных соединений, конечно, быть не может.

В ряду замещенных ацетилфуранов положительный эффект сопряжения галогенов проявляется в большей мере, чем в ряду фурфурола и его замещенных. Это связано с большим взаимодействием *p*-электронов галогенов с π -электронами фуранового ядра в кетонах. Кетонная группа, являясь более слабым акцептором, чем альдегидная, в меньшей мере смещает π -электронную плотность фуранового цикла, и создаются лучшие условия для взаимодействия электронов хлора и ядра. С другой стороны, известно, что в ходе реакции с кетонами, по сравнению с альдегидами, требуется более интенсивная поляризация карбонильной группы. Это способствует усилению положительного эффекта галогенов. Разница в степени сопряжения галогенов в фурановых альдегидах и кетонах проявляется, главным образом, в реакционном состоянии, так как в статическом состоянии, судя по ИК-спектрам, особой разницы нет⁶. Эффект заместителей в большей мере проявляется при окислении фурановых альдегидов H_2O_2 в малополярных апротонных растворителях (диоксан, тетрагидрофуран) и оказывается весьма незначительным в спирте¹²⁶.

Как видно, скорость процесса окисления фурановых оксосоединений H_2O_2 определяется смещением электронов к реакционному центру — карбонильной группе. Следовательно, образование III происходит в результате электрофильной атаки. По всей видимости, атака состоит в протонировании карбонильной группы. Сопряжение π -электронов ядра и карбонильной группы уменьшает δ^+ -заряд на карбонильном углероде, и осуществление нуклеофильной атаки таким слабым нуклеофилом как H_2O_2 требует предварительной поляризации карбонила протоном. Перекись водорода и используемые в реакции растворители (H_2O и спирты) являются весьма слабыми кислотами, что обуславливает медленное протекание электрофильной стадии¹⁴³. Если растворитель и H_2O_2 близки по своей кислотности, то роль протоненного вещества может выполнять растворитель, как это имеет место при окислении фурфурола перекисью водорода в воде¹⁴². В менее кислых средах роль кислоты выполняет H_2O_2 ¹²⁶.

На скорость окисления влияет не только введение заместителя в положение 5 фуранового цикла, но и изменение характера боковой цепи, содержащей карбонильную группу. Фурилакролеин окисляется очень легко, но окисление начинается с неопредельной боковой цепи и первичными продуктами реакции являются фурфурол и щавелевая кислота. Образовавшийся фурфурол превращается далее по обычной схеме⁴. Этот пример наглядно демонстрирует, что окисление фурановых оксосоединений, содержащих электроноакцепторные заместители, начинается не по фурановому циклу, и что цикл этот более прочен, чем двойная связь боковой цепи. Ацетилфуран окисляется перекисью водорода значительно медленнее, чем фурфурол¹²⁵. Так, 50%-ная H_2O_2 при 60° и соотношении реагентов: 1 : 2,5 окисляет фурфурол в 20 раз быстрее, чем ацетилфуран (периоды полупревращения 23 и 450 мин. соответственно).

Метильная группа, введенная вместо водорода альдегидного звена фурфурола, не вызывает значительных изменений в распределении

электронной плотности в фурановом ядре. Об этом свидетельствует большое сходство УФ- и ИК-спектров ацетилфурана и фурфурола^{6, 148}. ИК-спектры не обнаруживают какой-либо разницы в положении и интенсивности полос поглощения валентных и деформированных колебаний фурановых колец альдегида и кетона, значительные различия имеются лишь для полос карбонильной группы.

Введение алкильных заместителей повышает электронную плотность на карбонильной группе и тем самым должно повысить ее чувствительность к электрофильной атаке. При этом понижается склонность углерода карбонильной группы к взаимодействию с нуклеофильными реагентами. Последнее обусловлено как электронными, так и пространственными факторами. И для альдегидов, и для кетонов на стадии образования оксигидроперекиси лимитирующей является электрофильная атака (табл. 3). Резкое снижение (против ожидания) скорости окисления ацетилфурана, по сравнению с фурфуролом, можно объяснить, если рассматривать образование III как тримолекулярную реакцию. Вероятность этого предположения показана для фурфурола¹²⁶. В случае кетонов нуклеофильная стадия может замедляться, что приведет к падению общей скорости окисления. Характер влияния электронных эффектов заместителей в фурановом ядре, как и прочие факторы, говорит в пользу ионного или молекулярного механизма образования и превращения оксигидроперекисей при окислении фурановых оксосоединений перекисью водорода.

3. Формилоксифуран и продукты его превращений

Формилоксифуран и его гомолог — ацетоксифуран — являются промежуточными продуктами окисления фурфурола и ацетилфурана перекисью водорода (схема 7). Эти продукты удалось выделить индивидуально, что убедительно доказывает предполагаемую перегруппировку оксигидроперекиси (III) в (VII).

Ранее образование этих веществ в реакциях фурановых оксосоединений с перекисью водорода и надкислотами не учитывалось (схемы 1—3), и попытки их выделения из оксидатов не предпринимались. Формилоксифуран (VII) впервые выделили из оксидатов окисления фурфурола перекисью водорода при их упаривании или в момент развития бурной реакции¹⁵. Формилоксифуран сравнительно легко гидролизуется до муравьиной кислоты (X), кротонолактонов (XI, XII), формилпропионовой кислоты (XV) и окисляется с образованием формилакриловой кислоты (XIII)^{8, 15}. Накопление и превращение этих продуктов наблюдается при окислении фурфурола перекисью водорода, процесс исследован с количественной стороны^{4, 8, 126}. Кинетика накопления муравьиной кислоты при окислении фурфурола в воде¹²⁰ наглядно показывает, что интенсивное образование муравьиной кислоты наступает после расхода значительных количеств фурфурола. Это вполне соответствует особенностям консекитивной реакции, представленной схемой 7.

Обнаружить в оксидате образующийся при гидролизе VII оксифуран (IX) не удалось из-за его неустойчивости⁵⁴. По этой причине оксифуран пока не удалось синтезировать и каким-либо другим путем. Однако выделены в больших количествах его устойчивые таутомерные формы α - и β -кротонолактоны^{8, 57} — (XI, XII). В исследуемой реакции доказано образование продуктов глубоких превращений оксифурана — формилпропионовой и формилакриловой кислот^{1, 10, 12, 126}. Накопление альдегидокислот происходит с задержкой, и максимум наступает только через 2 часа, когда фурфурол практически израсходован. Наряду с образованием оксокислот, проходит их интенсивное окисление в янтарную

(XVI) и малеиновую (XIV) кислоты, которые выделены из оксидатов ^{1, 3, 14, 17}. Эти же кислоты образуются при окислении фурфурола надкислотами ^{26, 28}, что позволяет рассматривать реакцию окисления фурановых оксосоединений H_2O_2 и надкислотами как протекающие по одному механизму.

Ацетоксифуран выделить в индивидуальном виде из продуктов окисления перекисью водорода ацетилфурана не удалось. Это объясняется гораздо большей скоростью его окисления H_2O_2 , по сравнению с исходным кетоном ¹⁴⁹. Однако качественно доказано его образование и превращение в ходе реакции окисления ацетилфурана перекисью водорода ¹⁴⁹⁻¹⁵⁴. Процессы, происходящие при окислении ацетилфурана аналогичны показанным на схеме 7 гидролитическим и окислительным превращениям формилоксифурана (VII), за тем исключением, что при гидролизе ацетоксифурана образуется уксусная кислота. Эти данные показывают, что перегруппировка перекиси (III) в (VII) действительно имеет место.

Как видно, в сложной консекитивной реакции взаимодействия фурановых оксосоединений с перекисью водорода наиболее полно изучены образование и превращение перекисей. Остальные стадии доказаны по продуктам, но подробно их механизм не исследовался. Это связано с особенностями изучаемой реакции. При окислении в воде не удается выделить отдельные стадии и учесть автокатализ образующимися кислотами. В неводных средах реакция практически останавливается на стадии образования перекисей.

Скорость превращения III не удалось оценить из-за накопления других перекисей. Однако исходя из свойств III, можно считать процесс ее превращения довольно быстрым ¹⁸. При этом, как установлено ¹⁵⁵, он весьма экзотермичен.

Таким образом, выявленные закономерности протекания реакции, охарактеризованные промежуточные и конечные продукты позволяют принять схему 7 окисления фурановых оксосоединений перекисью водорода и надкислотами как теоретически и экспериментально обоснованную. Для трактовки механизма реакции весьма полезна оценка ее активационных характеристик.

V. АКТИВАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССА

Тепловые эффекты отдельных стадий и процесса в целом при окислении фурфурола перекисью водорода определялись из расчета энергий образования продуктов реакции на основании принципа приближенной аддитивности ^{120, 156, 157}. На стадии превращения фурфурола и фурановых соединений учтена их энергия сопряжения ^{48, 53}. Используемый метод является условным, так как не учитывает полного взаимного влияния атомов в молекулах рассмотренных соединений и не отражает эффектов среды. Однако полученные данные полезны для приблизительной оценки тепловых эффектов.

Из табл. 4 видно, что реакция окисления фурфурола перекисью водорода экзотермична. Это подтверждается экспериментом ^{3, 123}. Наибольшее количество тепла выделяется на стадиях превращения перекисных соединений ¹⁵⁵. Это согласуется с данными табл. 4 (стадии 2, 5, 8). Расчет тепловых эффектов показывает, что наибольших энергетических затрат требуют стадии 3, 4, 6. Однако экспериментальные условия вносят существенные коррективы в эти данные. Избыток в оксидате воды, катализ накапливающимися кислотами, превращения продуктов реакции в дальнейших стадиях (4—8) способствуют при проведении процесса в воде легкому протеканию гидролиза формилоксифурана. Это

объясняет причину небольших выходов при выделении последнего. По всей вероятности, лимитирующей стадией процессов 1—8 является образование оксигидроперекиси (стадия 1).

В случае таких сложных реакций, как окисление фурановых оксосоединений перекисью водорода, экспериментальные активационные характеристики, представленные в табл. 5, по существу, представляют собой параметры для лимитирующей стадии процесса. Как показано выше, при окислении в воде такой стадией является превращение карбонильных соединений в оксигидроперекиси. При окислении в безводной среде реакция останавливается на первой стадии. Сравнительно низкие

ТАБЛИЦА 4

Энергия образования веществ и тепловые эффекты реакции окисления фурфуrolа H_2O_2

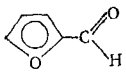
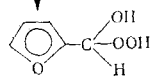
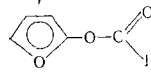
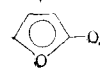
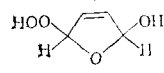
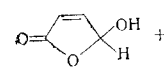
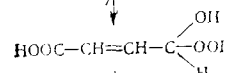
Стадия	Энергия образования вещества, ккал/моль	Тепловой эффект, ккал/моль
	1121,0	
H_2O_2 ↓ 1	240,2	
	1376,3	-15,1
↓ 2		-50,0
 + H_2O	1188,0 + 238,2	
+ H_2O ↓ 3	238,2	+54,0
 + $HCOOH$ + H_2O_2 ↓ 4	991,2 + 381,0	
	1208,3	+23,5
↓ 5		-88,1
 + H_2O	1058,2 + 238,2	
↓ 6		+23,0
$HOOC-CH=CH-CHO$ + H_2O_2 ↓ 7	1035,2	
	240,6	-16,7
↓ 8	1292,5	-88,1
$HOOC-CH=CH-COOH + H_2O$	1142,4 + 238,2	
Итого:		-157,5

ТАБЛИЦА 5

Активационные характеристики^{120, 126, 158} реакции окисления перекисью водорода фурфуrolа (Ф) (30%-ная H_2O_2 ; $\Phi/H_2O_2=1/15$; 1—в воде, 2—в спирте) и ацетилфурана (АФ) (50%-ная H_2O_2 АФ/ $H_2O_2=1/3$)

Активационные характеристики	Фурфурол		Ацетилфуран
	1	2	
Кажущаяся энергия активации, E , ккал/моль	11,4	20,5	21,9
Предэкспоненциальный множитель, A , сек ⁻¹ , при 60°	$8,5 \cdot 10^{-5}$	$7,4 \cdot 10^{11}$	$5,1 \cdot 10^{11}$
Изменение свободной энергии активации, ΔZ^\ddagger , ккал/моль, при 60°	24,7	24,7	25,7
Энтальпия активации, ΔH^\ddagger ккал/моль, при 60°	10,7	19,8	21,2
Энтропия активации, ΔS^\ddagger кал·град ⁻¹ ·моль ⁻¹ , при 60°	-41,3	-14,6	-13,7

значения энергии активации согласуются с термохимическими расчетами (табл. 4) и наблюдаемой экзотермичностью процесса. Большая величина энергии активации для ацетилфурана, по сравнению с фурфуролом, соответствует рассмотренным выше особенностям окисления ацетилфурана, по сравнению с фурфуролом. Уменьшение энергии активации при окислении в воде, по сравнению со спиртом, отражает рассмотренную выше роль воды в исследуемой реакции. Экспериментально найденные значения энтальпии активации близки к расчетным для первой стадии схемы 7 (табл. 4).

Заниженные значения предэкспоненциального множителя (по теории столкновений $A \approx 10^{13}$ сек⁻¹) говорят о доступности взаимного контакта молекул и о полярности переходного состояния. Полярность и значительная степень упорядоченности с потерей вращательной и поступательной степеней свободы переходного состояния подтверждается отрицательным значением энтропии активации. Это возможно в системе циклического активированного комплекса¹⁵⁹.

Актокаталитичность процесса подтверждается небольшим значением энтропии активации¹⁶⁰. Вывод о том, что при окислении в воде процесс в активный период катализируется накапливающимися в ходе реакции кислотами подтверждается одинаковым значением энергии активации при окислении ацетилфурана в условиях кислотного катализа и без него⁶, а также более низкой энергией активации в воде, по сравнению со спиртом (табл. 5).

Активационные характеристики процесса, как и другие приведенные экспериментальные данные, свидетельствуют о том, что реакция фурановых оксосоединений с перекисью водорода проходит через переходный комплекс и носит автокаталитический характер.

Таким образом, проведенные исследования позволяют считать экспериментально и теоретически обоснованным механизм реакции фурановых оксосоединений с перекисью водорода и надкислотами, представленный схемой 7.

Выявленные закономерности протекания реакции, влияние на ее развитие разнообразных факторов позволяют управлять этим сложным последовательно-параллельным процессом с целью получения важнейших продуктов¹⁻¹⁸.

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Kallay, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 10, 157 (1956).
2. H. Baba, Reports Scient. Research Inst., 33, 168 (1957).
3. Л. Б. Лапкова, Кандид. диссерт., Ростовский госуниверситет, Ростов-на-Дону, 1963.

4. Л. А. Бадовская, Канд. диссерт., Ростовский госуниверситет, Ростов-на-Дону, 1967.
5. В. Г. Кульневич, Докт. диссерт., Ростовский госуниверситет, Ростов-на-Дону, 1970.
6. Л. В. Цыганкова, Канд. диссерт., Ростовский госуниверситет, Ростов-на-Дону, 1971.
7. А. П. Салчинкин, Р. А. Ларина, ЖПХ, 42, 147 (1969).
8. Г. Ф. Музыченко, Канд. диссерт., Новочеркасский политехнический институт, 1972.
9. А. П. Салчинкин, А. П. Арестенко, Р. А. Карандашова, ЖПХ, 37, 223 (1964).
10. В. Г. Кульневич, Л. А. Бадовская, Г. Ф. Музыченко, Авт. свид. 281453; Бюлл. изобр. 1970, № 29.
11. Л. А. Бадовская, В. Г. Кульневич, Авт. свид. 220257; Бюлл. изобр. 1967, № 10.
12. В. Г. Кульневич, Л. А. Бадовская, Л. В. Цыганкова, Авт. свид. СССР 229496; Бюлл. изобр. 1968, № 33.
13. Л. В. Цыганкова, Л. А. Бадовская, В. Г. Кульневич, Авт. свид. СССР 348555; Бюлл. изобр. 1972, № 25.
14. А. В. Карякин, В. Г. Кульневич, Л. А. Бадовская, Авт. свид. СССР 227321; Бюлл. изобр. 1968, № 30.
15. В. Г. Кульневич, Л. А. Бадовская, Г. Ф. Музыченко, ХГС, 1970, 582.
16. Л. А. Бадовская, Г. Ф. Музыченко, В. Г. Кульневич, Авт. свид. СССР 355163; Бюлл. изобр. 1972, № 31.
17. Т. Я. Каклюгина, Л. А. Бадовская, В. Г. Кульневич, Химия и химическая технология, Часть 2, Тезисы 2-й краевой научно-технической конф. молодых ученых, аспирантов и специалистов-химиков Кубани, Краснодарский краевой Совет НТО, Краснодар, 1973, стр. 61.
18. Т. Я. Каклюгина, Г. Д. Крапивин, Л. А. Бадовская, В. Г. Кульневич, Тезисы докладов 5-й Всес. конф. по химии органических перекисных соединений, Горьковский госуниверситет, Горький, 1973, стр. 99.
19. С. Cross, E. Bevan, T. Heiberg, J. Chem. Soc., 75, 747 (1899).
20. А. П. Салчинкин, Л. Б. Лапкина, А. П. Арестенко, ЖПХ, 28, 216 (1955).
21. Японский пат. № 22827 от 14 октября 1964 г.
22. А. П. Салчинкин, Сб. докладов 8-го Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, Секция орг. химии и технологии, Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 335.
23. М. П. Пятницкий, Л. Б. Лапкина, Труды Краснодарского гос. пединститута, Краснодар, 1962, 27, стр. 5.
24. С. П. Коршунов, Л. И. Верещагин, ЖПХ, 36, 1157 (1963).
25. С. Cross, E. Bevan, J. Briggs, Ber., 33, 3132 (1900).
26. J. Boeseken, C. Vermij, H. Bunge, C. van Meeuwen, Rec. trav. chim. Pays-Bas, 50, 1023 (1931).
27. J. Boeseken, Proc. Acad. Sci., Amsterdam, 35, 750 (1932).
28. В. Г. Кульневич, Л. В. Цыганкова, Л. Г. Небрюева, Труды КПИ, Химия и химическая технология, Краснодар, 1974, стр. 50.
29. N. Clauson-Kaas, J. Fakstorp, Acta Chem. Scand., 1, 415 (1947).
30. В. Н. Белов, Л. А. Хейфиц, С. И. Вирезуб, Реакции и методы исследования органических соединений, № 10, «Химическая литература», М., 1961, стр. 7.
31. Я. К. Сыркин, И. И. Моисеев, Усп. химии, 29, 425 (1960).
32. В. Л. Антоновский, Орган. перекисные инициаторы, «Химия», М., 1972, стр. 134.
33. W. Herz, J. Am. Chem. Soc., 68, 2732 (1946).
34. М. С. Клетцель, Сб. 4, Органические реакции, ИЛ, М., 1951, стр. 7, 11.
35. С. В. Захарова, Кандид. диссерт., ИОХ АН СССР, М., 1965.
36. L. Mavoungou-Gomes, C. r. C 265, 677 (1967); РЖХим, 1968, 9 ж 257.
37. Ю. К. Юрьев, Н. С. Зефилов, М. Х. Миначева, ЖОХ, 30, 3214 (1960).
38. А. А. Пономарев, Кандид. диссерт., ИОХ АН СССР, М., 1954.
39. J. C. Hillyer, J. F. Edmonds, J. Org. Chem., 17, 600 (1950).
40. C. Foot, S. Wexler, J. Am. Chem. Soc., 86, 3879 (1964).
41. E. Koch, Chemi Ind. Techn. 37, 1004 (1965).
42. Ю. А. Арбузов, Усп. химии, 34, 1332 (1965).
43. G. O. Schenck, Lieb. Ann., 584, 156 (1953).
44. С. В. Цукерман, В. Д. Оргов, В. М. Никитенко, В. Ф. Лаврушин, Тезисы докл. Всес. конф. по дипольным моментам и строению молекул, Ростов-на-Дону, 1967, стр. 67.
45. В. И. Минкин, О. А. Осипов, Ю. А. Жданов, Дипольные моменты в орг. химии, «Химия», Л., 1968, стр. 120—128.
46. В. Ф. Лаврушин, С. В. Цукерман, А. И. Артеменко, ЖОХ, 32, 2551 (1962).
47. R. Grigg, M. V. Sargent, Tetrahedron Letters, 1965, 1381.
48. Физические методы в химии гетероциклических соединений под ред. А. Р. Катрицкого, «Химия», М.-Л., 1966, стр. 432, 504—514, 618.
49. G. I. Karabatsos, F. M. Vane, J. Am. Chem. Soc., 85, 3886 (1963).
50. K. Hafner, H. Kramer, H. Musso, G. Ploss, O. Schulz, Ber., 97, 2066 (1964).
51. Я. А. Эйдус, И. В. Зуйка, Изв. АН Латв. ССР, сер. физич. и технич. наук, 1965, № 2, 75.
52. Я. Л. Гольдфарб, Г. М. Жидомиров, Н. Д. Чувылкин, Л. И. Беленький, ХГС, 1972, 155 (1972).

53. Г. Ф. Музыченко, М. С. Клебанов, Л. А. Бадовская, См. ¹⁷, стр. 52.
54. A. P. Dunlop, F. N. Peters, The Furans, N.-Y., 1953, с р. 280—281; 395—399.
55. А. М. Шур, Ученые записки КГУ, Кишинев, 24, 77 (1954).
56. З. Н. Назарова, В. Н. Новиков, ЖОХ, 34, 767 (1964).
57. А. Катрицкий, Д. М. Лаговская, Химия гетероциклических соединений, ИЛ, М., 1963, стр. 164—184, 195—197, 267.
58. Е. Н. Гурьянова, Усп. химии, 37, 1981 (1968).
59. Ю. М. Шапиро, Д. П. Ельчинов, В. Г. Кульневич, ЖФХ, 44, 1892 (1970).
60. Ю. М. Шапиро, В. Г. Кульневич, Там же, 47, 2013 (1973).
61. А. Е. Луцкий, Г. И. Шереметьева, Там же, 41, 776 (1967).
62. Г. Н. Солтовец, Канд. диссерт., Новочеркасский политехнический институт, 1967.
63. З. И. Зеликман, Канд. диссерт., Ростовский госуниверситет, Ростов-на-Дону, 1968.
64. Л. М. Назарова, ЖОХ, 32, 1423 (1962).
65. E. Spath, M. Pailer, M. Schmidt, Ber., 74, 1552 (1941).
66. A. Rieche, Angew. Chem., 70, 251 (1958).
67. A. Rieche, Lieb. Ann., 553, 187 (1942).
68. W. Dilthey, M. Inckel, H. Stephan, J. prakt. Chem., 154, 219 (1940).
69. B. L. Dunicz, D. D. Perrin, D. W. G. Style, Trans Faraday Soc., 47, 1210 (1951).
70. Г. Д. Любарский, М. Я. Коган, ЖФХ, 6, 536 (1935).
71. C. L. Levesque, C. A., 46, 3558 (1952).
72. J. D'Ans, K. Dossow, J. Matter, Angew. Chem., 66, 633 (1954).
73. В. А. Антоновский, В. А. Терентьев, В сб. Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления, «Химия», М., 1969, стр. 449.
74. A. Bayer, V. Villiger, Ber., 33, 124, 858, 2479 (1900).
75. А. И. Шрейберт, В. М. Самойлов, А. О. Литинский, ЖФХ, 46, 2527 (1972).
76. A. Robertson, W. A. Waters, J. Chem. Soc., 1948, 1574.
77. S. L. Fiess, J. Am. Chem. Soc., 71, 2571 (1949).
78. W. Doering, L. Speers, Там же, 72, 5515 (1950).
79. Е. Т. Денисов, Л. Н. Денисова, Изв. АН СССР. ОХН, 1963, 1731.
80. Е. Т. Денисов, Л. Н. Денисова, Там же, 1964, 1108.
81. J. Ogata, J. Tabushi, H. Akimoto, J. Org. Chem., 26, 4803 (1961).
82. R. Criegee, Lieb. Ann., 560, 127 (1948).
83. А. П. Хардин, А. И. Шрейберт, А. А. Попова, Тезисы докладов 4-й Всес. конф. по реакционной способности и превращениям перекисей, Ереван, 1968, стр. 7.
84. М. М. Алексанкин, Кандид. диссерт., Институт физхимии АН УССР, Киев, 1962.
85. Я. К. Сыркин, И. И. Моисеев, Усп. химии, 27, 717 (1958).
86. Я. К. Сыркин, Изв. АН СССР. ОХН, 1959, 238.
87. Я. К. Сыркин, В сб. Пробл. кинет. и катализа, т. 10, Изд. АН СССР, М., 1960, стр. 225.
88. В. И. Кузнецов, Вопросы философии, 1963, № 10, 61.
89. В. И. Кузнецов, Там же, 1964, № 11, 94.
90. В. И. Кузнецов, Эволюция представлений об основных законах химии, «Наука», М., 1967, стр. 157—190, 200—239.
91. Ф. Б. Молин, Усп. химии, 36, 1223 (1967).
92. А. И. Бродский, Н. А. Высоцкая, Химия перекисных соединений, Изд. АН СССР, М., 1963, стр. 249.
93. I. H. Merz, W. A. Waters, J. Chem. Soc., 1949, 2424.
94. А. В. Бондаренко, М. И. Фарберов, М. Ю. Тихвинская, И. А. Калинина, Нефтехимия, 3, 548 (1963).
95. G. Wittig, C. Pieper, Ber., 73, 295 (1940).
96. Y. Yukawa, T. Yokayama, J. Chem. Soc. Japan, 73, 371 (1952).
97. W. von E. Doering, B. Dorfman, J. Am. Chem. Soc., 75, 5595 (1953).
98. C. A. Bunton, T. A. Lewis, D. K. Llewellyn, Chem. a. Ind., 1954, 191.
99. C. Levey, D. R. Cambell, I. O. Edwards, J. MacLachlan, J. Am. Chem. Soc., 79, 1797 (1957).
100. D. R. Cambell, I. O. Edwards, J. MacLachlan, K. Polgar, Там же, 80, 5308 (1958).
101. У. Шамб, У. Сеттерфильд, Р. Вентор, Перекись водорода, ИЛ, М., 1958, стр. 219, 264—270, 293, 297, 310—329, 429.
102. Е. Т. Денисов, Докт. диссерт., ИХФ АН СССР, М., 1964.
103. В. М. Соляников, Е. Т. Денисов, ДАН, 173, 1106 (1967).
104. У. А. Уотерс, Химия свободных радикалов, ИЛ, М., 1948, стр. 19—25, 268.
105. Перекись водорода и перекисные соединения, под ред. М. Е. Позина, ГОНТИ, Л., 1951, стр. 55, 123, 350.
106. J. Inczidy, S. Erdey, Periodica Polytech. Chem., 6, 195 (1962).
107. Г. Ф. Музыченко, Т. Я. Каклюгина, Л. А. Бадовская, А. В. Карякин, В. Г. Кульневич, ЖФХ, 46, 2391 (1972).
108. W. Gordy, S. C. Stanford, J. Chem. Phys., 9, 204 (1941).
109. P. Chiorboli, P. Manaresi, Gazz. Chim. Ital., 84, 1103 (1954).
110. Р. А. Степень, Ю. И. Холькин, Г. Н. Черняева, В сб. Применение молекулярной спектроскопии в химии, «Наука», М., 1966, стр. 242.

111. Л. А. Бадовская, Т. Я. Каклюгина, В. Г. Кульневич, Г. Д. Крапивин, Труды КПИ, Химия и химическая технология, № 49, Краснодар, 1973, стр. 8.
112. Л. Л. Клячко-Гурвич, Криоскопия, Изд. МГУ, М., 1955, стр. 23.
113. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных веществ и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М., 1963, стр. 334.
114. R. J. Gillespi, E. D. Highes, C. K. Ingold, J. Chem. Soc., 1950, 2473.
115. Ю. М. Шапиро, В. Г. Кульневич, Химия и химическая технология, Материалы юбилейной межвузовской конф. по химии и хим. технологии, Башкирской госуниверситет, Уфа, 1969, стр. 79.
116. И. М. Боховкин, Е. О. Витман, Изв. вузов, Лесной журнал, 1960, № 5, 159.
117. М. Усанович, Г. Сумарокова, Ю. Невская, ДАН, 98, 617 (1954).
118. Л. А. Бадовская, В. Г. Кульневич, Л. И. Фирсова, См.⁸³, стр. 65.
119. Н. Н. Борисова, Кандид. диссерт., Ростовский госуниверситет, Ростов-на-Дону, 1971.
120. Л. А. Бадовская, Г. Ф. Музыченко, В. Г. Кульневич, См.¹⁷, стр. 44.
121. Л. А. Бадовская, Р. Р. Васюкова, В. Г. Кульневич, Ж. анал. химии, 22, 1268 (1967).
122. Г. Ф. Музыченко, Л. А. Бадовская, В. Г. Кульневич, А. И. Супрунова, ЖОрХ, 7, 1594 (1971).
123. Л. А. Бадовская, В. Г. Кульневич, ХГС, 1969, 198.
124. Г. Ф. Музыченко, Л. А. Бадовская, Химия и химическая технология, Материалы научно-технической конференции молодых ученых и специалистов-химиков Кубани, НТО, Краснодар, 1970, стр. 102.
125. Л. В. Цыганкова, В. Г. Кульневич, ХГС, 1972, 443.
126. Т. Я. Каклюгина, Канд. диссерт., Краснодарский госуниверситет, Краснодар, 1974.
127. З. К. Майзус, Г. Я. Тимофеева, Н. М. Эмануэль, ДАН, 70, 655 (1950).
128. З. К. Майзус, В. М. Чередниченко, Н. М. Эмануэль, Там же, 70, 855 (1950).
129. Д. Г. Кнорре, Н. М. Эмануэль, Усп. химии, 24, 275 (1955).
130. Н. М. Эмануэль, В сб. Кинетика цепных реакций окисления, Изд. АН СССР, М., 1950, стр. 185.
131. Г. Д. Крапивин, Л. А. Бадовская, В. Г. Кульневич, Труды КПИ, Химия и химич. технол., Краснодар, 1974, 63, стр. 27—33.
132. S. L. Friess, A. H. Soloway, J. Am. Chem. Soc., 73, 3968 (1951).
133. Н. Н. Борисова, Л. А. Бадовская, В. Г. Кульневич, ХГС, 1968, 759.
134. Л. А. Бадовская, В. М. Латашко, В. Г. Кульневич, Сб. Исследование фурановых соединений и синтеза на их основе, Краснодарский политехнический институт, Краснодар, 1969, стр. 52.
135. В. Г. Кульневич, См.¹³⁴, стр. 3.
136. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводов в жидкой фазе, «Наука», М., 1965.
137. В. М. Латашко, В. Г. Кульневич, ЖПХ, 44, 2283 (1971).
138. И. Е. Эльпинер, Ультразвук. Физико-химическое и биологическое действие. Изд. физ.-мат. литер., М., 1963, стр. 97—137.
139. Л. А. Бадовская, А. В. Карякин, В. Г. Кульневич, Изв. вузов, Пищевая технология, 1967, № 5, 149.
140. Л. А. Бадовская, А. В. Карякин, В. Г. Кульневич, Изв. вузов, Химия и химич. технол., 13, 221 (1970).
141. Л. В. Цыганкова, В. Г. Кульневич, Там же, 15, 234 (1972).
142. Г. Ф. Музыченко, Л. А. Бадовская, В. Г. Кульневич, ХГС, 1972, 1453.
143. Г. Беккер, Введение в электронную теорию органических реакций, «Мир», М., 1965.
144. А. Л. Бучаченко, О. П. Суханова, Усп. химии, 36, 475 (1967).
145. Н. М. Эмануэль, Г. Е. Заиков, З. К. Майзус, Роль среды в радикальноцепных реакциях окисления органических соединений, «Наука», М., 1973.
146. Ю. А. Жданов, В. И. Минкин, Корреляционный анализ в органической химии, Изд. РГУ, Ростов-на-Дону, 1966, стр. 204, 202, 36.
147. M. F. Hawthorns, W. D. Emmons, J. Am. Chem. Soc., 80, 6393 (1958).
148. A. R. Katritzky, J. M. Lagovsky, J. Chem. Soc., 1959, 657.
149. В. Г. Кульневич, Л. В. Цыганкова, Химия и химич. технология, Труды КПИ, Краснодар, 1972, вып. 40, стр. 14.
150. В. Г. Кульневич, Л. В. Цыганкова, Изв. вузов, Пищевая технология, 1971, № 6, 172.
151. M. P. Sava, G. L. Wilson, C. J. Williams, J. Am. Chem. Soc., 78, 2303 (1956).
152. N. Elming, N. Clauson, C. A., 47, 7479, 9185 (1953).
153. N. Clauson-Kaas, A. Lie, N. Elming, Acta Chem. Scand., 4, 1233 (1950).
154. Н. Эльминг, В сб. Успехи органической химии, т. 2, «Мир», М., 1964, стр. 62.
155. Л. А. Бадовская, В. Г. Кульневич, Л. А. Фалина, См.¹⁴⁹, стр. 29.
156. В. И. Веденеев, Л. В. Гурвич, В. Н. Кондратьев, В. А. Медведев, Е. Л. Франкевич, Справочник энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону, Изд. АН СССР, М., 1962.
157. Д. Сталл, Э. Вестрам, Г. Зинке, Химическая термодинамика органических соединений, «Мир», М., 1971.
158. Л. В. Цыганкова, В. Г. Кульневич, См.¹⁴⁹, стр. 19.
159. К. Лейдлер, Кинетика органических реакций, «Мир», М., 1966.
160. Ф. Даниэльс, Р. Альберти, Физическая химия, «Высшая школа», М., 1967.

Краснодарский политехнический институт, кафедра органической химии
Проблемная лаборатория по использованию пентозансодержащего сырья