

УДК 542.943:546.56

ОКИСЛЕНИЕ МЕДИ 2-ФУРФУРИЛХЛОРИДОМ В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ В ОТСУТСТВИИ КИСЛОРОДА И В ЕГО ПРИСУТСТВИИ

А.М. Егоров*, С.А. Матюхова*, А.В. Анисимов

(кафедра нефти и органического катализа)

Исследовано взаимодействие меди с 2-фурфурилхлоридом в диметилформамиде без и в присутствии кислорода воздуха. В отсутствие кислорода воздуха окислительное растворение меди протекает по механизму одноэлектронного переноса с образованием 2,2'-дифурфурила и комплексных соединений меди (I). В присутствии кислорода воздуха реакция протекает по механизму одноэлектронного переноса с образованием комплексных соединений меди (II).

Окисление переходных металлов в растворах, содержащих органические координирующие растворители, представляет значительный интерес, в частности для синтеза комплексных соединений [1–3].

Разнообразные комплексные соединения Cu получают окислительным растворением металлической Cu в системах галогенуглеводород – диполярный апротонный растворитель [1]. Однако известно, что металлическая Cu не взаимодействует с моногалогенуглеводородами в ДМФА [2], а O₂ может являться катализатором этих процессов [3, 4].

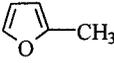
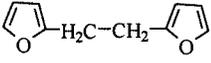
В настоящей работе изучен одностадийный синтез комплексных хлорсодержащих соединений Cu взаимодействием металла с 2-фурфурилхлоридом в ДМФА.

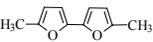
При окислении Cu в системе ДМФА–2-фурфурилхлорид образуются комплексные соединения, состав которых зависит от условий проведения реакции. Взаимодействие порошкообразной Cu с удельной площадью поверхности 8–10 м²/г с указанной системой протекает очень медленно (3–6 мес.) независимо от соотношения 2-фурфурилхлорид:ДМФА. Во всех случаях образуется бурый осадок, не растворимый в большинстве органических растворителей, таких как ацетонитрил, этанол, ацетон, диоксан, гексан, бензол, хлороформ, пропилен карбонат и диэтиловый эфир, но хорошо растворимый в пиридине и 3-метилпиридине (3-МеPy). Перекристаллизацией осадка из 3-МеPy выделены желтые кристаллы, идентифицированные, как *трис*(3-метилпиридин)медь(I) хлорид. После отделения бурого осадка в маточном растворе, наряду с непрореагировавшими 2-фурфурилхлоридом и ДМФА, обнаружены 2,2'-дифурфурил, следовые количества 2-метил-5-(2-метилфур-2-ил)фурана и смолообразные полимерные продукты раскрытия фуранового цикла. Выходы продуктов реакции представлены в табл. 1.

Обнаружение в реакционной смеси 2,2'-дифурфурила и следовых количеств (выход менее 0,01%) 2-метил-5-(2-ме-

Таблица 1

Состав продуктов реакции в отсутствие и в присутствии DCDH (в отсутствие кислорода)

DCDH/Cu, мол.	Выход, мол.%		
		 *	**
0	0	85	15
1	65	25	10
7	99	1	0

Примечания. * Примесь  менее 0,01%.

** Полимерные продукты раскрытия фуранового цикла.

тилфур-2-ил)фурана позволяет предположить, что дегалогенирование 2-фурфурилхлорида Cu в ДМФА протекает по радикальному механизму.

Известно, что исследование органических реакций методом ЭПР позволяет наиболее убедительно доказать участие в ней парамагнитных частиц и позволяет их идентифицировать. Однако 2-фурфурильный радикал практически невозможно наблюдать методом ЭПР в стационарных условиях, несмотря на его высокую стабильность [5].

В настоящей работе интермедиаты реакции 2-фурфурилхлорида с Cu изучены методом ЭПР в матрице из 2-фурфурилхлорида при 77 К по опубликованной ранее методике [6, 7]. Проведенные исследования показали, что спектр ЭПР соконденсата Cu с 2-фурфурилхлоридом при 77 К плохо разрешен и представляет собой триплет кватретонов с полной шириной ~ 55 Гс и g-фактором ~2,002. Нагревание

* Тульский государственный университет.

Т а б л и ц а 2

Параметры спектра ЭПР (a , Гс) 2-фурфурильного радикала в твердых матрицах

g -фактор	a , Гс	a , Гс	a , Гс	a , Гс	Ссылка
2,002±0,001	13,3±0,5 13,8±0,5	8,9±0,5	1,4±0,5	8,2±0,5	*
-	13,3±0,5 13,7±0,5	9,0±0,5	1,4±0,5	8,0±0,5	[5]
2,002±0,001	13,3±0,5 13,8±0,5	8,8±0,5	1,4±0,5	8,2±0,5	[8]

* Данные настоящей работы.

полученных соконденсатов 2-фурфурилхлорида с атомарной Cu до 120 К приводит к значительному улучшению разрешения спектра, которое сохраняется при охлаждении образцов жидким азотом до 77 К.

Параметры этого спектра ЭПР (a /Гс) и литературные данные [5, 8] для спектра 2-фурфурильного радикала приведены в табл. 2.

Сравнение приведенных данных показывает, что спектр ЭПР соконденсатов Cu с 2-фурфурилхлоридом представляет собой спектр 2-фурфурильного радикала. Ион-радикальные пары типа $RX^{\cdot-} \cdot Cu^+$ не обнаружены.

Известно, что фактором, определяющим путь реакции, является стабилизация ион-радикальной пары поверхностью металла и/или молекулой сольватирующего растворителя [7, 9]. Спектры ЭПР, наблюдающиеся при исследовании образцов полученных совместной конденсацией 2-фурфурилхлорида, ДМФА и Cu (соотношение реагентов 50:50:1) при 77 К смазаны и имеют низкую интенсивность. Спектр ЭПР, наблюдающийся после нагревания образцов до 120 К и охлаждения до 77 К аналогичен спектру соконденсата Cu с 2-фурфурилхлоридом (1:50), но имеет интенсивность в 2,7 раза ниже и значительно хуже разрешен.

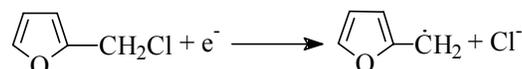
При конденсации избытка 2-фурфурилхлорида на пленку компактной Cu наблюдается возрастание потерь СВЧ-мощности в образце, связанное с увеличением электропроводности, что приводит к значительному ухудшению разрешения и смазыванию спектра ЭПР при 77 К. Спектры ЭПР, наблюдающиеся после нагревания образцов до 120 К и охлаждения до 77 К, аналогичны спектру соконденсата Cu с 2-фурфурилхлоридом (1:50), но имеют интенсивность в 1,3 раза ниже и хуже разрешены. Спектры ЭПР, наблюдающиеся после нагревания до 120 К и охлаждения до 77 К образцов, полученных конденсацией избытка смеси 2-фурфурилхлорид – ДМФА (молярное соотношение 1:1) с Cu, также аналогичны спектру соконденсации Cu с 2-фурфурилхлоридом (1:50), но имеют интенсивность в 3,5–4 раза выше и значительно хуже разрешены.

Увеличение интенсивности триплета кватретов в 4,5–5,2 раза в присутствии ДМФА связано, вероятно, с облегчением переноса электрона с поверхности металла на молекулу

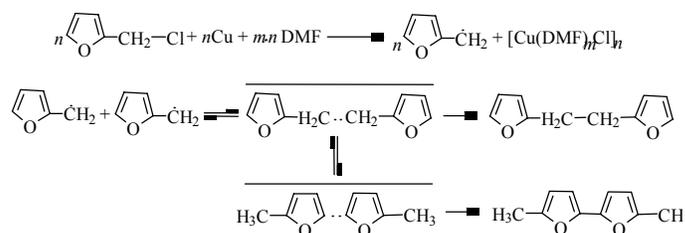
органического галогенида за счет координации “сольватирующего растворителя” на Cu [9].

Отсутствие в спектрах ЭПР сигналов от стабилизированных электронов и ион-радикальных пар $RX^{\cdot-} \cdot Cu^+$ (где $n > 1$) свидетельствует о том, что при температурах выше 120 К реакция протекает по механизму диссоциативного захвата электронов молекулами 2-фурфурилхлорида (схема 1).

С х е м а 1



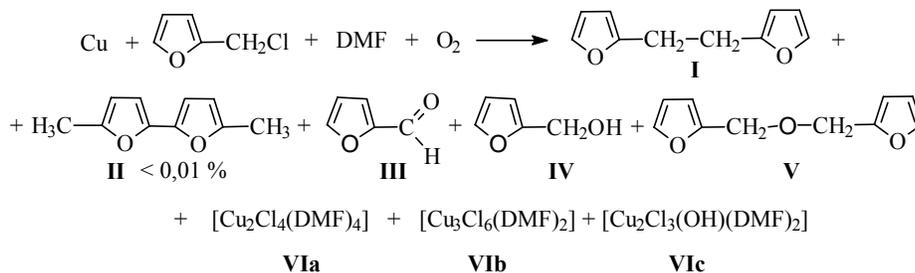
С х е м а 2



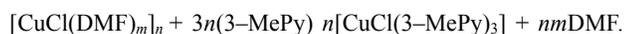
Обнаружение методом ЭПР при 120 К только 2-фурфурильных радикалов и постепенное уменьшение интенсивности триплета кватретов с повышением температуры свидетельствуют о том, что образование радикальных пар $R \cdot R$ протекает при температуре выше 120 К. При 130–150 К интенсивность продолжает уменьшаться и наблюдается значительное ухудшение разрешения ЭПР-спектров, связанное, по-видимому, с наложением сигналов от радикальных пар типа $R \cdot R$. При этих температурах происходит полное исчезновение пленки компактной Cu. При температурах плавления образцов сигнал ЭПР исчезает, что свидетельствует об отсутствии в реакционных смесях соединений Cu^{II} .

Во всех случаях после размораживания образцов в реакционных смесях обнаружены 2,2'-дифурфурил (более 90%), следовые количества (менее 0,01%) 2-метил-5-(2-метилфур-2-ил)фурана, смолообразные полимерные продукты раскрытия фуранового цикла (5–10%) и соединения Cu^{I} , вероятно, полимерного характера (схема 2, где $n = 1$, $m = 1$, о чем

Схема 3



свидетельствует нерастворимость комплексных соединений Cu^{I} в органических соединениях с донорным числом меньшим, чем у ДМФА [10]). В растворителях с донорным числом большим, чем у ДМФА, например, в 3-МеПу, происходит растворение комплексного соединения Cu^{I} с одновременным обменом лигандов:



Взаимодействие порошков Cu с удельной площадью поверхности менее $0,2 \text{ м}^2/\text{г}$ с исследуемой системой практически не протекает, по-видимому, из-за покрытия поверхности частиц металлической Cu комплексным соединением Cu^{I} , практически нерастворимым в ДМФА.

При проведении окислительного растворения Cu в кислороде воздуха скорость реакции заметно возрастает. Можно предположить, что комплексное соединение Cu^{I} , окисляясь кислородом воздуха в соединения Cu^{II} , переходит в раствор, освобождая поверхность металла. Однако в этом случае на поверхности металла и в растворе методом ионной хроматографии обнаружены только небольшие количества (менее 3%) соединений Cu^{I} , а основное количество в продуктах реакции составляют комплексные соединения Cu^{II} , строение которых сильно зависит от соотношения 2-фурфурилхлорид:ДМФА в реакционной смеси (схема 3).

При взаимодействии Cu с системой 2-фурфурилхлорид–ДМФА (молярное соотношение реагентов 1:5:8), содержащей растворенный кислород образуются ди- μ -хлоробис[бис(диметилформамид)хлоромедь(II)] $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{DMFA})_4]$ VIa (94%), 2,2'-дифурфурил I (более 80 мол.%), фурфурол III (3 мол.%), 2-фурилметанол IV (0,8 мол.%), дифурфуриловый эфир V (2%) следовые количества (менее 0,01%) 2-метил-5-(2-метилфур-2-ил)фурана (II) и смолообразные полимерные продукты раскрытия фуранового цикла (выход 10–15%). Комплексное соединение Cu^{II} такого же строения образуется при перекристаллизации безводного хлорида Cu^{II} из ДМФА [11].

При проведении процесса на воздухе состав продуктов реакции изменяется. В этом случае содержание в реакционной смеси 2,2'-дифурфурила уменьшается до 3 мол.%, а фурфурола, 2-фурилметанола и дифурфурилового эфира увеличивается соответственно до 52, 18 и 15 мол.%. Кроме того, выход комплекса VIa уменьшается до 85–90 мол.%, а из маточного раствора были выделены золотисто-коричне-

вые кристаллы комплекса VIc с выходом 3 мол.%.

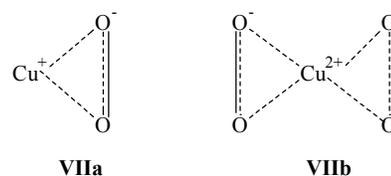
Окисление Cu небольшим объемом безводной смеси 2-фурфурилхлорид–ДМФА (молярное соотношение реагентов 1:1:1) в присутствии O_2 приводит к образованию темно-коричневого комплекса $[\text{Cu}_3\text{Cl}_6(\text{DMFA})_2]$ (VIb), причем комплекс VIa практически не образуется.

В ряде работ [3, 4] был предложен механизм окислительного растворения переходных металлов в системах кислород–диполярный растворитель–органический галогенид, основанный на взаимодействии комплекса с переносом заряда (КПЗ), например ДМФА– CCl_4 , с кислородным комплексом на поверхности металла [3].

Однако полученные в настоящей работе результаты позволяют утверждать, что механизм окислительного растворения меди в системе кислород–2-фурфурилхлорид–ДМФА отличается от механизма, представленного в работе [3].

В условиях совместной конденсации атомы Cu образуют комплексы с молекулярным O_2 [4] (схема 4).

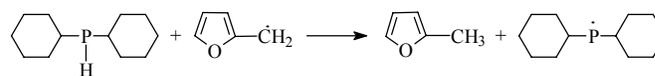
Схема 4



Комплекс VIIb более устойчив из-за стабилизации двухвалентного состояния металла.

Анализ продуктов реакции Cu с исследуемой системой без и в присутствии дициклогексилфосфина (DCPH – ловушка радикалов [12]) свидетельствует о протекании процесса по радикальному механизму через образование 2-фурфурильного радикала (схема 5).

Схема 5

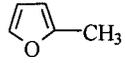


Состав продуктов реакций в присутствии и в отсутствие DCPH представлен в табл. 2, 3.

Кроме того, на радикальную природу механизма указывает исчезновение в процессе реакции сигналов ЭПР введенного стабильного радикала 2,2,6,6-тетраметилпипери-

Т а б л и ц а 3

Состав продуктов реакции без и в присутствии DCPD
(в присутствии кислорода)

DCPD/Cu, мол.		Выход, мол.%				
		I*	III	IV	V	**
0	0	3	52	18	15	12
5	90	0	2	1	2	5

Примечания. * Примесь II менее 0,01%. ** Полимерные продукты раскрытия фуранового цикла.

дин-1-оксила (ТМПО), способного взаимодействовать с радикальными интермедиатами, так как сигналы ЭПР ТМПО не появляются после окисления Cu и восстановления реакционных смесей KI в ацетатном буфере [13, 14].

Изучение состава продуктов реакции методом ионной хроматографии позволило обнаружить в реакционных смесях (в растворах) комплексные соединения Cu^{II} и небольшие количества (менее 4%) комплексных соединений Cu^I [CuCl(ДМФА)_n], а также показать, что комплексы Cu^{III} типа [CuO₂Cl(ДМФА)_m] вообще не образуются.

Комплексные соединения Cu^I могут образовываться либо при дегалогенировании 2-фурфурилхлорида Cu в ДМФА, либо при восстановлении соединений Cu^{II} медью [13] или 2-фурфурильными радикалами в ДМФА [15]. Однако выше показано, что в отсутствие O₂ исследуемый процесс протекает очень медленно, поэтому образование большого количества комплексных соединений Cu^I этим путем маловероятно.

Сравнение времени растворения порошкообразной Cu с удельной площадью поверхности 10 м²/г в указанной системе в присутствии и в отсутствие O₂ позволило предположить, что O₂ является катализатором этого процесса. Данные представлены в табл. 4.

На основании полученных в настоящей работе результатов и литературных данных [3, 4, 9, 13, 15–18] можно предположить, что окислительное растворение меди в системе кислород–2-фурфурилхлорид–ДМФА протекает на поверхности меди по радикальному механизму, причем рекомбинация и изомеризация фурфурильных радикалов протекает в растворе. Частично фурфурильные радикалы

Т а б л и ц а 4

Время растворения Cu в системе 2-фурфурилхлорид–
ДМФА* в присутствии O₂ и в его отсутствие при 20°

Время растворения Cu	
в отсутствие O ₂	в присутствии O ₂
1440	300

* Соотношение реагентов 1:5:8.

окисляются кислородом воздуха в фурфуриловый спирт и фурфуrol.

Экспериментальная часть

Спектры ЭПР записывали на радиоспектрометре "Radiopan" при 77 и 293 К. При 77 К спектры записывали в пленках сокоденсатов Cu с 50–100-кратным избытком системы 2-фурфурилхлорид–ДМФА (1:1, мольн.) по известной методике [6, 7]. Медь испаряли из корундового тигля при 1400–1440 К, а 2-фурфурилхлорид и ДМФА при 0–308 К (10⁻⁴ торр).

При 293 К спектры ЭПР снимали по известной методике [13, 14]. В качестве ловушки радикалов применяли 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил.

ИК-спектры получали на спектрофотометре "Perkin-Elmer 325", образцы готовили в виде суспензии в вазелиновом масле.

Контроль чистоты исходных веществ и количественный анализ органических продуктов реакций осуществляли методом газожидкостной хроматографии. Условия проведения ГЖХ анализа были описаны ранее [7].

Неорганические продукты реакций (катионы Cu) анализировали методом ионной хроматографии на хроматографе "Цвет-3006" с использованием колонок "Diacat-3" (Elsiko, Москва, l = 150 мм, d = 0,3 мм). В качестве элюента применяли водный раствор 4 мМ этилендиамина, 5 мМ лимонной кислоты и 5 мМ винной кислоты. Скорость элюирования составляла 15 мл/мин, объем пробы – 100 мкл (после разбавления водой 1:1000).

Анализ продуктов реакций методом хромато-масс-спектрометрии проводили на хромато-масс-спектрометре фирмы "Hewlett Packard" (США) (масс-детектор HP-5972, хроматограф HP-5890), с капиллярной хроматографической колонкой (l = 30 м, d = 0,25 мм), с неподвижной фазой дифенил (5%), нанесенной на полидиметилсилоксан; температура колонки составляла 40–250°; скорость нагрева – 30 град·мин⁻¹; газ-носитель – гелий (скорость газа-носителя 1 мл·мин⁻¹); температура испарителя 250°; температура детектора 280°.

Порошок меди чистотой > 99,99% получали восстановлением CuSO₄ ("ч.д.а.") порошком магния (МП-1). Площадь поверхности меди определяли методом измерения объема метана, адсорбированного на поверхности меди, с помощью аппаратуры для физико-химических исследований "Цвет-213", в диапазоне 0,2–2,0 см³, время адсорбции 15 мин, газ-носитель – гелий, содержание метана в гелии 0,2%.

2-Фурфурилхлорид получали взаимодействием фурфурилового спирта с тионилхлоридом в присутствии пиридина по методике [19]. Выход 45%. T_{кип} = 49–49,5° при давлении 26 мм рт. ст. Литературные данные: 49–49,5° при 26 мм рт. ст. [19]. Масс-спектр, m/z (I, %): 116 [M]⁺ (26), 81 [M–Cl]⁺ (100).

Все остальные органические соединения были получены из коммерческих источников.

ДМФА, ацетон и другие растворители очищали соглас-

но общепринятым методикам [20]. Все растворители освобождали от растворенных газов путем многократного замораживания и размораживания при пониженном давлении и хранили в ампулах без доступа воздуха.

3-Метилтиридин (Janssen) сушили плавным КОН и дважды перегоняли над КОН в атмосфере инертного газа. $T_{\text{кип}} = 143,7\text{--}144^\circ$, $n_D^{20} = 1,5067$. Литературные данные: $T_{\text{кип}} = 144,0^\circ$, $n_D^{20} = 1,5068$ [21].

Получение комплексных соединений меди проводили по нижеперечисленным методикам.

Трис(3-метилтиридин)медь(I)хлорид [CuCl(3-МеРy)]₃. К 0,64 г порошка Cu приливали 2,33 г 2-фурфурилхлорида и 10 мл ДМФА. Смесь выдерживали при 20° в атмосфере чистого сухого аргона. Через два месяца смесь обрабатывали 20 мл диэтилового эфира. Бурый осадок отфильтровывали. Все операции проводили в атмосфере чистого сухого аргона. Перекристаллизацией из 3-МеРy выделили 1,4 г желтых кристаллов (70%), достаточно стабильных на воздухе [11]. Найдено (%): Cu 16,50; Cl 9,32; C 56,88; H 5,68; N 11,06 C₁₈H₂₁CuCl. Вычислено (%): Cu 16,49; Cl 9,37; C 57,14; H 5,59; N 11,10. ИК-спектр (вазелиновое масло), ν (см⁻¹): 475 (Cu–N); 420 (Cu–N); 350 (Cu–N); 320 (Cu–N); 292 (Cu–Cl); 230 (Cu–N).

В эфирном растворе обнаружены не вступившие в реакцию 2-фурфурилхлорид и ДМФА, а также 2,2'-дифурфурил, смолообразные продукты раскрытия фуранового цикла и следовые количества (менее 0,01%) 2-метил-5-(2-метилфур-2-ил)фурана. Выход 2,2'-дифурфурила 0,69 г (85% от теорет.). Масс-спектр, m/z (I, %): 162 [M]⁺ (50), 81 [M/2]⁺ (100).

Ди-μ-хлоробис[бис(диметилформамид)хлоромедь(II)] [Cu₂Cl₄(ДМФА)₄]. 1 г порошка Cu растворили в 10 мл ДМФА и 10 мл 2-фурфурилхлорида в присутствии воздуха при 70°. Через 5 ч реакционную смесь обработали 20 мл диэтилового эфира. Эфирный слой отделили, а остаток растворили в 20 мл смеси ацетон – гексан (1:1). Через день из раствора выпали кристаллы зеленого цвета. Выход 70%. $T_{\text{разл}} = 69^\circ$. Литературные данные: $T_{\text{разл}} = 69^\circ\text{C}$ [22]. Найдено (%): Cu 22,57; Cl 25,47; N 9,95; H 5,08; C 24,58. Cu₆H₁₄N₂O₂Cl₂. Вычислено (%): Cu 22,66; Cl 25,32; N 9,98; H 4,99; C 25,70. ИК-спектр (вазелиновое масло), ν (см⁻¹): 412 (Cu–O); 396 (Cu–O); 293 (Cu–Cl); 275 (Cu–Cl); 221 (Cu–Cl).

В эфирном растворе обнаружили не вступившие в реакцию 2-фурфурилхлорид и ДМФА, а также 2,2'-дифурфурил (3 мол.%), фурфурол (52 мол.%), 2-фурилметанол (18 мол.%), дифурфуриловый эфир (15 мол.%), следовые количества (менее 0,01%) 2-метил-5-(2-метилфур-2-ил)фурана и смолообразные полимерные продукты раскрытия фуранового цикла (10–15%).

2,2'-дифурфурил. Масс-спектр, m/z (I, %): 162 [M]⁺ (50), 81 [M/2]⁺ (100).

Фурфурол. $T_{\text{кип}} = 161\text{--}162^\circ$, $n_D^{20} = 1,5254$. Литературные данные: $T_{\text{кип}} = 161,5^\circ$, $n_D^{20} = 1,5255$ [21].

Масс-спектр m/z (I, %): 96 [M]⁺ (100), 95 [M–H]⁺ (86), 67 [M–H–CO]⁺ (4), 39 [C₃H₃]⁺ (60), 29 [HCO]⁺ (24), 28 [CO]⁺ (20).

2-Фурилметанол $T_{\text{кип}} = 170\text{--}172^\circ$, $n_D^{20} = 1,4868$. Литературные данные: $T_{\text{кип}} = 17^\circ$, $n_D^{20} = 1,4868$ [21]. Масс-спектр, m/z (I, %): 98[M]⁺ (100), 97 [M–H]⁺ (52), 81 [M–OH]⁺ (54).

Дифурфуриловый эфир $T_{\text{кип}} = 88\text{--}89^\circ$ при 1 мм рт. ст., $n_D^{20} = 1,5088$. Литературные данные: 88–89° при 1 мм рт. ст., $n_D^{20} = 1,5088$ [19]. Масс-спектр, m/z (I, %): 178 [M]⁺ (6), 110 [M–C₄H₃O]⁺ (4), 97[M–C₅H₅O]⁺ (8), 81 [M–C₅H₅O₂]⁺ (100).

Бис(диметилформамид)димедь(II)гидроксотрихлорид. [Cu₂Cl₃OH(ДМФА)₂]. Из маточного раствора, полученного в синтезе [Cu₂Cl₄(ДМФА)₄], после отделения последнего через два дня выпали кристаллы [Cu₂Cl₃OH(ДМФА)₂] золотисто-коричневого цвета.

Выход 0,1 г (3% от теоретического). $T_{\text{пл}} = 151\text{--}152^\circ$. Литературные данные: $T_{\text{пл}} = 152^\circ$ [2]. Найдено (%): Cu 32,59; Cl 26,73; C 18,22; H 3,82; N 7,10. Вычислено (%): Cu 32,09; Cl 26,88; C 18,17; H 3,78; N 7,07. Cu₂C₃H₁₅N₂O₃Cl₃.

Катена-бис{[(диметилформамид)хлороди-μ-хлоро]медь(II)} медь(II). [Cu₃Cl₆(ДМФА)₂]_n. К 1 г порошка Cu прилили 1 мл ДМФА и 2 мл 2-фурфурилхлорида. Смесь выдерживали в присутствии воздуха при 70°. Через 5 ч реакционную смесь обработали 20 мл абсолютного диэтилового эфира. Эфирный раствор отделили, а остаток перекристаллизовали из ацетона. Получили устойчивые на воздухе темно-коричневые кристаллы.

Выход 1,1 г (50%). $T_{\text{разл}} >140^\circ$ (без плавления). Литературные данные: $T_{\text{разл}} >140^\circ$ (без плавления) [22]. Найдено (%): Cu 35,0; Cl 38,0; C 13,1; H 2,6; N 5,2 %. C₆H₁₄Cl₆Cu₃N₂O₂. Вычислено (%): C 13,11; H 2,5; Cl 38,7; Cu 34,8; N 5,1 %. ИК-спектр (вазелиновое масло), ν (см⁻¹): 430 (Cu–O); 405 (Cu–O); 315 (Cu–Cl); 292 (Cu–Cl); 270 (Cu–Cl).

В эфирном растворе обнаружили не вступившие в реакцию 2-фурфурилхлорид и ДМФА, а также 2,2'-дифурфурил (10 мол.%), фурфурол (40% мольн.), 2-фурилметанол (12 мол.%), дифурфуриловый эфир (13 мол.%), следовые количества (менее 0,01%) 2-метил-5-(2-метилфур-2-ил)фурана и смолообразные полимерные продукты раскрытия фуранового цикла.

Исследование реакции в присутствии дициклогексилфосфина проводили аналогично представленным выше методикам. Результаты представлены в табл. 2, 3.

В эфирных растворах обнаружили не вступившие в реакцию 2-генилхлорид и ДМФА, а также 2,2'-дифурфурил, 2-метилфуран, фурфурол, 2-фурилметанол, дифурфуриловый эфир, следовые количества 2-метил-5-(2-метилфур-2-ил)фурана и смолообразные полимерные продукты раскрытия фуранового цикла.

2-Метилфуран. $T_{\text{кип}} = 63,5\text{--}64^\circ$, $n_D^{20} = 1,4349$. Литературные данные: $T_{\text{кип}} = 63,5\text{--}64^\circ$, $n_D^{20} = 1,4349$ [21]. Масс-спектр, m/z (I, %): 82 [M]⁺ (100), 81 [M–H]⁺ (64).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гарновский А.Д., Харисов Б.И., Гохон-Зоррилла Г., Гарновский Д.А. // Усп. хим. 1995. **64**. С. 215.
2. Курсков С.Н., Ивлева И.Н., Лаврентьев И.П. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1976. **7**. С. 1442.
3. Курсков С.Н., Лаврентьев И.П., Хидекель М.Л. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1979. **4**. С. 713.
4. Лаврентьев И.П., Хидекель М.Л. // Усп. хим. 1983. **52**. С. 596.
5. Winters D.L. and Ling A.C. // Can. J. Chem. 1976. **54**. P. 1971.
6. Сергеев Г.Б., Загорский В.В., Бадаев Ф.З. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1983. **24**. С. 559.
7. Egorov A.M., Anisimov A.V. // Appl. Organomet. Chem. 1995. **9**. P. 285.
8. Егоров А.М., Анисимов А.В. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1999. **40**. С. 209.
9. Егоров А.М., Анисимов А.В. // ЖОрХ. 1998. **34**. С. 81.
10. Gutmann V. // Electrochim. Acta. 1976. **21**. P. 661.
11. Goher M.A. S. // Acta Chim. Academ. Scien. Hungar. 1979. **99**. P. 307.
12. Ashby E.C., Oswald J. // J. Org. Chem. 1988. **53**. P. 6068.
13. Летучий Я.А., Лаврентьев И.П., Хидекель М.Л. // Координац. химия. 1982. **8**. С. 1477.
14. Голубев В.А., Сень В.Д., Розанцев Э.Г. // Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1979. **9**. С. 2091.
15. Кашин А.Н., Бумагин Н.А., Белецкая И.П. // ЖОрХ. 1980. **16**. С. 2241.
16. Эммануэль Н.М., Гал Д. Окисление этилбензола (модельная реакция). М., 1984.
17. Morimoto T., Ogato Y. // J. Chem. Soc. (b). 1967. **1**. P. 62.
18. Походенко В.Д., Белодед А.А., Кошечко В.Г. Окислительно-восстановительные реакции свободных радикалов. Киев, 1977.
19. Kirner W.R. // J. Am. Chem. Soc. 1928. **50**. № 7. P. 1955.
20. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М., 1976.
21. Свойства органических соединений. Справочник / Под. ред. А.А. Потехина. Л., 1984.
22. Нифонтова Г.А., Лаврентьев И.П., Пономарев В.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. **8**. С. 1691.

Поступила в редакцию 24.01.02