

На правах рукописи

МОРОЗОВА Наталья Владимировна

АЛКИЛИРОВАНИЕ ЭТАНДИОЛА И БУТАНДИОЛА-1,4
АЛЛИЛХЛОРИДОМ В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА

Специальность 02.00.03 – Органическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой
степени кандидата химических наук

Тюмень – 2006

Работа выполнена в государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Тюменский государственный университет» на кафедре органической и экологической химии

Научный руководитель: доктор химических наук,
профессор
Паничева Лариса Петровна

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор
Ушкалова Валентина Николаевна

кандидат химических наук,
доцент
Плотникова Ольга Михайловна

Ведущая организация: Московский государственный
университет им. М.В. Ломоносова,
кафедра химии нефти
и органического катализа

Защита состоится «30» июня 2006 года в 14 час. 00 мин. на заседании диссертационного совета К 212.274.04 при ГОУ ВПО «Тюменский государственный университет» по адресу: 625003, Тюмень, ул. Перекопская, 15, ауд. 217.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГОУ ВПО «Тюменский государственный университет».

Автореферат разослан «26» мая 2006 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук

_____ Котова Т.П.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Межфазный катализ (МФК) или катализ межфазного переноса в системах, содержащих две макрофазы и катализатор межфазного переноса, является выдающимся открытием в области органической химии. Наиболее эффективно метод МФК разработан для систем, в которых возможен экстракционный механизм, то есть перенос неорганических анионов с помощью высоко липофильного катиона межфазного переносчика из полярной фазы в фазу органического субстрата.

В последнее время значительно возрос интерес к системам, содержащим щелочную фазу (водную или твердую), для проведения органических реакций, включающих стадию депротонирования субстрата. К числу таких реакций относятся такие реакции, как С-, О- и N-алкилирование, изомеризация, H/D-обмен, присоединение, элиминирование, гидролиз и многие другие. Важным преимуществом метода МФК в таких системах является использование твердых гидроксидов щелочных металлов и их водных растворов, что исключает применение высокочувствительных к влаге и пожароопасных щелочных металлов, а также исключает стадии получения их алкоголятов, амидов и гидридов, позволяет избежать необходимости тщательной осушки реагентов и использования дорогостоящих апротонных растворителей.

Значительное число работ посвящено использованию МФК/ OH^- -систем для алкилирования субстратов, растворимых в органической фазе, к числу которых относятся слабые СН-кислоты и липофильные спирты. Для таких реакций предложен интерфазный механизм, включающий стадию депротонирования субстрата на поверхности раздела фаз (ПРФ), перенос депротонированного аниона катионом межфазного переносчика с ПРФ в органическую фазу и стадию алкилирования в органической фазе.

Однако механизм реакций алкилирования субстратов, способных растворяться в щелочной водной фазе, в том числе диолов, практически не изучен. Соответственно, нет однозначных представлений о механизме действия катализаторов межфазного переноса, принципах подбора органических растворителей и других условий процесса.

В связи с этим изучение реакций синтеза простых эфиров диолов, аналогичных в определенных отношениях классическому методу Вильямсона, представляет значительный теоретический интерес, связанный с развитием метода межфазного катализа для органических реакций такого типа. Кроме того, расширение возможностей синтеза простых эфиров по методу Вильямсона в условиях МФК представляет значительный практический интерес, так как простые эфиры и полиэфиры широко используются для получения современных полимерных материалов и пластмасс, лекарственных препаратов,

поверхностно-активных веществ, химических добавок и композиций, применяемых для повышения нефтеотдачи пластов и т.д.

Целью работы является изучение реакций алкилирования этандиола и бутандиола-1,4 аллилхлоридом в присутствии межфазного переносчика в системах «жидкость-жидкость» (ж/ж) и «жидкость-жидкость-твердая фаза» (ж/ж-т), содержащих гидроксид калия.

Гранты. Работа поддержана грантами: а) федеральной целевой программы «Интеграция науки и высшего образования России на 2002-2006 годы» (З 4343, 2004 г.), б) грантом программы «Поддержка научно-исследовательской работы молодых ученых и аспирантов ТюмГУ» (2005 г.).

Научная новизна. Впервые проведено систематическое исследование реакций алкилирования этандиола и бутандиола-1,4 аллилхлоридом в присутствии различных по природе и строению катализаторов межфазного переноса в системах «ж/ж» и «ж/ж-т», содержащих гидроксид калия. Предложен и обоснован механизм реакций, включающий стадию депротонирования субстрата в полярной фазе, стадию переноса аниона депротонированного субстрата катионом межфазного переносчика на ПРФ и стадию алкилирования на ПРФ.

Впервые экспериментально доказано, что взаимодействие катионов межфазного переносчика с анионами депротонированного субстрата с образованием ионных пар Q^+A^- приводит, с одной стороны, к увеличению скорости реакций за счет эффекта концентрирования анионов на ПРФ и, с другой стороны, к снижению скорости реакций за счет эффекта уменьшения нуклеофильности анионов. Положительный эффект межфазного катализа при алкилировании симметричных диолов наблюдается в том случае, когда эффект концентрирования анионов на ПРФ превалирует над эффектом снижения их нуклеофильности.

Впервые показано, что в таких системах эффективность межфазного переноса зависит не только от липофильности, но и от строения катионов тетраалкиламмония. Наиболее активными являются соли с симметричными катионами тетраалкиламмония, такие как бромид тетрабутиламмония и бромид тетраоктиламмония, имеющие слабую доступность положительного заряда на атоме азота, что приводит к меньшему снижению нуклеофильности анионов в составе ионных пар Q^+A^- . Впервые на примере алкилирования этандиола показано, что для субстратов, анионы которых обладают слабыми нуклеофильными свойствами, органическая фаза должна включать неполярные растворители, способствующие стабилизации переходного состояния механизма S_N2 на ПРФ, а на примере алкилирования бутандиола-1,4 показано, что для субстратов, анионы которых обладают достаточно выраженными нуклеофильными свойствами, целесообразно использовать полярные растворители, способствующие адсорбции ионных пар Q^+A^- на ПРФ.

Практическая значимость работы. Получение простых эфиров диолов в условиях МФК является удобным препаративным методом синтеза, который может быть положен в основу промышленного получения ценных химических продуктов на основе дешевого и доступного углеводородного сырья. Широкому использованию эфиров диолов способствует их малая токсичность. Моноэфиры диолов применяются в производстве лаков, смазок, масел, смягчителей, эмульгаторов, дисперсных красителей, бактерицидных эмульсий, биологически активных пластификаторов, гидравлических жидкостей и моющих средств, в текстильной промышленности. Диаллиловые эфиры диолов могут служить исходными веществами для получения термореактивных смол, стойких к действию растворителей, масел, повышенных температур. Совместимость с большим числом полимеров и пластификаторов позволяет использовать их в производстве пластмасс, для модификации существующих полимеров, а также в качестве декоративных покрытий.

В результате исследования разработаны эффективные каталитические системы, содержащие щелочную водную или твердую фазы, для алкилирования этандиола и бутандиола-1,4 аллилхлоридом в условиях межфазного катализа, позволяющие получать 2-аллилоксиэтанол-1 с выходом 70 %, 1,2-диаллилоксиэтан с выходом 90 %, 4-аллилоксибутанол-1 с выходом 80 % и 1,4-диаллилоксибутан с выходом 95 % в мягких условиях (50 °С, 1200 об/мин, 3 ч).

На защиту выносятся:

1. Теоретическое и экспериментальное обоснование механизма реакций алкилирования этандиола и бутандиола-1,4 аллилхлоридом в условиях межфазного катализа в системах «ж/ж» и «ж/ж-т», включающего следующие стадии: а) депротонирование субстрата щелочью в полярной фазе, б) перенос аниона депротонированного субстрата катионом межфазного переносчика на ПРФ, в) алкилирование аниона на ПРФ.
2. Анализ экспериментальных закономерностей, обусловленных влиянием природы и строения липофильных катионов межфазных переносчиков, на эффективность реакций алкилирования диолов с учетом эффектов концентрирования анионов депротонированного субстрата на ПРФ и уменьшения нуклеофильности анионов в составе ионных пар Q^+A^- .
3. Эффективные системы, содержащие щелочную водную или твердую фазы, для получения 2-аллилоксиэтанола-1, 1,2-диаллилоксиэтана, 4-аллилоксибутанола-1 и 1,4-диаллилоксибутана в условиях межфазного катализа с учетом оптимальных условий проведения реакций: типа системы («ж/ж» или «ж/ж-т»), интенсивности перемешивания, температуры, соотношения реагентов (гидроксида калия, диола и аллилхлорида), природы и количества межфазного переносчика, природы органического растворителя.

Апробация работы. Основные результаты диссертации доложены на молодежной научной школе-конференции «Актуальные проблемы органической химии» (Екатеринбург, 2002; Новосибирск, 2003); XIII Российской студенческой научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», посвященной 90-летию со дня рождения профессора А.А. Тагер (Екатеринбург, 2003); V Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов, докторантов и молодых ученых «Наука XXI веку», 1 и 2 сессии (Майкоп, 2004); VII научной школе-конференции по органической химии (Екатеринбург, 2004); Всероссийской конференции «Менделеевские чтения» (Тюмень, 2005); VIII научной школе-конференции по органической химии (Казань, 2005), Международной конференции посвященной 75-летию Тюменского государственного университета «Модернизация образования в условиях глобализации:» (Тюмень, 2005).

Публикации. По результатам исследований опубликовано 13 печатных работ, в том числе 4 статьи.

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, трех глав, выводов, списка цитируемой литературы (117 наименований). Материал изложен на 122 страницах, содержит 16 рисунков, 5 таблиц, 2 схемы.

В первой главе приведен литературный обзор, посвященный современным представлениям о межфазном катализе, о механизме реакций алкилирования одноатомных спиртов и диолов в гомогенных условиях и в условиях МФК. Во второй главе изложены методики синтезов, проведения каталитического эксперимента, выделения и анализа продуктов реакции. В третьей главе представлены экспериментальные результаты и их обсуждение; предложено теоретическое и экспериментальное обоснование механизма реакций алкилирования симметричных диолов, обладающих гидрофильными свойствами, в условиях межфазного катализа; рассмотрена схема каталитического цикла. Представлены экспериментальные данные по влиянию интенсивности перемешивания, количества межфазного переносчика, щелочи, добавок воды, концентраций субстрата и алкилирующего агента на скорость и селективность реакций алкилирования этандиола и бутандиола-1,4 аллилхлоридом в двухфазных системах «ж/ж» и «ж/ж-т». Представлены экспериментальные данные по влиянию природы межфазных катализаторов, температуры, природы субстратов, алкилирующих агентов и органических растворителей на скорость и селективность реакций алкилирования диолов; рассмотрен механизм взаимодействия катионов межфазного переносчика с анионами депротонированного субстрата с образованием ионных пар Q^+A^- с учетом эффектов концентрирования анионов депротонированного субстрата на ПРФ и уменьшения нуклеофильности анионов в составе ионных пар Q^+A^- . Предложены эффективные системы, содержащие щелочную водную или твердую фазы, для получения 2-аллилоксиэтанола-1, 1,2-диаллилоксиэтана,

4-аллилоксибутанола-1 и 1,4-диаллилоксибутана в условиях межфазного катализа с учетом оптимальных условий проведения реакций.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Газожидкостная хроматография была использована для анализа продуктов реакции. Разделение продуктов реакции проводилось на стеклянной насадочной колонке с адсорбентом «Carbowax-20M» на носителе «Chromosorb W», обработанном диметилхлорсиланом; детектор – ПИД; газ-носитель – азот; программируемое повышение температуры от 60 до 180 °С со скоростью 15 °С/мин; хроматограф «Chrom 5».

ИК-спектры продуктов алкилирования этандиола и бутандиола-1,4 записаны в тонком слое на спектрофотометре «Specord 75 IR».

Методика каталитического эксперимента. Реакцию алкилирования этандиола и бутандиола-1,4 в гетерофазных системах «ж/ж» и «ж/ж-т» проводили в стеклянном статическом реакторе с термостатирующей рубашкой в интервале температур 25-90 °С. Для поддержания постоянной степени дисперсности образующейся эмульсии с максимальной площадью поверхности раздела фаз ($S_{\text{ПРФ}}_{\text{max}}$) использовали перемешивание с частотой оборотов магнитной мешалки 1200 об/мин, постоянные объемы органической и полярной фаз. Реакцию проводили при соотношении диола и алкилирующего агента 1:1. В качестве основания в системах «ж/ж-т» использовался твердый гидроксид калия с постоянной степенью дисперсности (до 0,43 мм), в системах «ж/ж» – водный раствор гидроксида калия. В качестве межфазных катализаторов использовались: полиэтиленгликоль (M = 13000-15000) (ПЭГ), тетраметиламмоний бромид (ТМАБ), тетраэтиламмоний бромид (ТЭАБ), тетрабутиламмоний бромид (ТБАБ), тетраоктиламмоний бромид (ТООАБ), тетрадецилтриметиламмоний бромид (ТДТМАБ), гексадецилтриметиламмоний бромид (ГДТМАБ). В качестве основного алкилирующего агента и органического растворителя использовались, соответственно, аллилхлорид и гексан. В большинстве случаев, за исключением концентрационных и температурных зависимостей, условия проведения реакции были следующие: $n_{\text{Sub}} = 0,018$ моль, $n_{\text{АХ}} = 0,018$ моль, $n_{\text{КОН}} = 0,026$ моль, $[\text{ТБАБ}]_{\text{ОФ}} = 0,250$ моль/л, $t = 50$ °С, $\omega = 1200$ об/мин, $V_{\text{ОФ}} = 2$ мл, $V_{\text{ПФ}} = 4$ мл.

По окончании синтеза продукты реакции алкилирования извлекали из полярной фазы в органическую методами высаливания и экстракции, затем отделяли органическую фазу и проводили ее хроматографический анализ с использованием внутреннего стандарта.

Кинетические кривые носили однотипный характер, что позволило в качестве кинетических параметров использовать величину конверсии диола в тот или иной продукт реакции алкилирования за один час – α , мол.% час⁻¹ = $(dn_{\text{пр}} / (dt \cdot n_{\text{Sub}})) \cdot 100$, где $n_{\text{пр}}$ и n_{Sub} – количество молей продуктов и субстра-

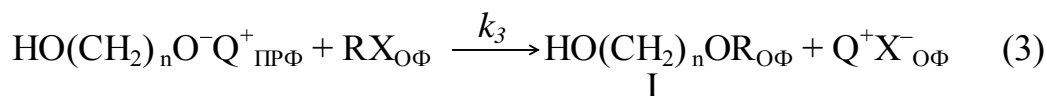
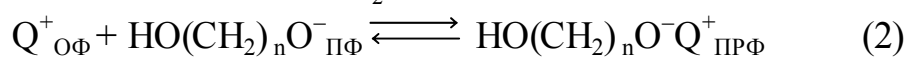
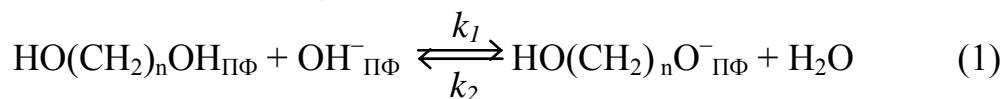
та, соответственно; селективность процесса по моноэфиру – $S_M, \% = (n_I / (n_I + n_{II})) \cdot 100$, где n_I и n_{II} – число молей моноэфира I и диэфира II, соответственно, в экстрактах.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Межфазный механизм реакций алкилирования диолов в присутствии щелочи.

Специфическим отличием реакций алкилирования симметричных диолов, исследование которых проводилось в данной работе, является то, что субстрат в силу своей полярности практически не растворяется в малополярной органической фазе, содержащей алкилирующий агент. В системах «жидкость-жидкость» (ж/ж), состоящих из органической и водной фаз, диол ($pK_a < 16$) растворяется в щелочной водной фазе с образованием алкоголята. В системах «жидкость-жидкость» без водной фазы, содержащих органическую фазу и диол, твердая щелочь растворяется в диоле с образованием алкоголята. Если твердая щелочь берется в количестве, превышающем растворимость в диоле, система становится трехфазной: «жидкость-жидкость-твердая фаза» (ж/ж-т). В таких системах депротонирование субстрата осуществляется только в полярной (водно-спиртовой или спиртовой) фазе (ПФ), а стадия алкилирования может протекать либо в органической фазе (ОФ), либо на поверхности раздела фаз (ПРФ) в зависимости от того, насколько эффективно катионы классических межфазных переносчиков (Q^+) способны переносить гидрофильные анионы в органическую фазу.

В работе рассмотрены кинетические схемы реакций на примере системы «ж/ж» в предположении, что: 1) стадия алкилирования протекает в органической фазе (экстракционный механизм); 2) стадия алкилирования протекает на ПРФ. В первом случае скорости реакции образования моно- и диэфира должны иметь первый порядок по субстрату, по щелочи и алкилирующему агенту и увеличиваться с уменьшением содержания воды в полярной фазе. Во втором случае кинетическая схема реакции алкилирования симметричного диола с образованием моноэфира в условиях межфазного катализа по механизму с участием ПРФ включает следующие стадии:



В предположении, что справедливым является условие $k_2 \gg k_3$, получено выражение для удельной (в расчете на единицу поверхности раздела фаз) скорости образования моноэфира (W_I):

$$W_I = k_3 \beta [Q^+]_{\text{оф}}^{1/n_Q} \left[\frac{k_I [\text{HO}(\text{CH}_2)_n \text{OH}]_{\text{пф}} [\text{OH}^-]_{\text{пф}}}{k_2 [\text{H}_2\text{O}]_{\text{пф}}} \right]^{1/n_A} [\text{RX}]_{\text{оф}}, \quad (4)$$

где $\beta = \beta_Q \cdot \beta_A$, а β_Q , n_Q и β_A , n_A – константы в уравнении сорбции Фрейндлиха для катиона (Q^+) и алкоголят-иона (A^-), соответственно.

По аналогичной схеме для удельной (в расчете на единицу поверхности раздела фаз) скорости алкилирования моноэфира с образованием диэфира (W_{II}) получено выражение:

$$W_{II} = k'_3 \beta [Q^+]_{\text{оф}}^{1/n_Q} \left[\frac{k'_I [\text{RO}(\text{CH}_2)_n \text{OH}]_{\text{пф}} [\text{OH}^-]_{\text{пф}}}{k'_2 [\text{H}_2\text{O}]_{\text{пф}}} \right]^{1/n_A} [\text{RX}]_{\text{оф}} \quad (5)$$

Согласно этим уравнениям, скорости реакций алкилирования должны иметь дробный порядок по субстрату, щелочи и по межфазному переносчику, первый порядок по алкилирующему агенту, а также должны незначительно уменьшаться с увеличением содержания воды в полярной фазе.

Для проверки предложенных гипотез о механизме реакции алкилирования диолов в условиях межфазного катализа в работе проведено экспериментальное исследование реакций алкилирования этандиола (ЭД) и бутандиола-1,4 (БД) аллилхлоридом (АХ) в системах «ж/ж» и «ж/ж-т».

При эквимольных соотношениях субстрата и аллилхлорида $n_{\text{диол}} : n_{\text{АХ}} = 1:1$ по данным хроматографического анализа при алкилировании этандиола наблюдается образование 2-аллилоксиэтанола-1 и 1,2-диаллилоксиэтана, при алкилировании бутандиола-1,4 образуются 4-аллилоксибутанол-1 и 1,4-диаллилоксибутан.

Для установления взаимосвязи экспериментальных данных с теоретическими уравнениями необходимо учесть, что:

$$dn_I / dt = W_I \cdot S_{\text{пф}} \quad (6)$$

$$dn_{II} / dt = W_{II} \cdot S_{\text{пф}} \quad (7)$$

где $S_{\text{пф}}$ – поверхность раздела фаз, n_I и n_{II} – число молей моноэфира I и диэфира II, соответственно.

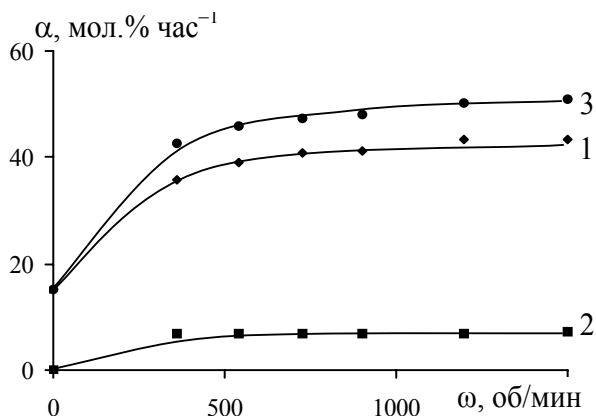


Рис. 1 Влияние интенсивности перемешивания на конверсию бутандиола-1,4 в моно- (1) и диаллиловый (2) эфиры и общую конверсию бутандиола-1,4 в моно- и диаллиловые эфиры (3) за 1 час в системе «ж/ж».

Как при алкилировании этандиола, так и при алкилировании бутандиола-1,4 (рис. 1) в присутствии межфазного переносчика тетрабутиламмоний бромида (ТБАБ) выход продуктов алкилирования возрастает с увеличением интенсивности перемешивания реакционной массы до 600 об/мин и далее зависимости выходят на плато. Общий ход кривых соответствует известной экспериментальной зависимости для образования поверхности раздела фаз при перемешивании двух жидкостей: $S_{\text{ПРФ}} \sim \omega^p$, где $p = 0,5-0,6$. Далее все опыты проводились в условиях, обеспечивающих максимальную и постоянную $S_{\text{ПРФ}}$ (постоянное соотношение объемов фаз, $\omega = 1200$ об/мин).

Вид кривых по влиянию добавок межфазного катализатора ТБАБ на скорость реакций алкилирования этандиола и бутандиола-1,4 аллилхлоридом в системах «ж/ж» (рис. 2) аналогичен виду изотерм адсорбции из растворов на поверхности раздела фаз.

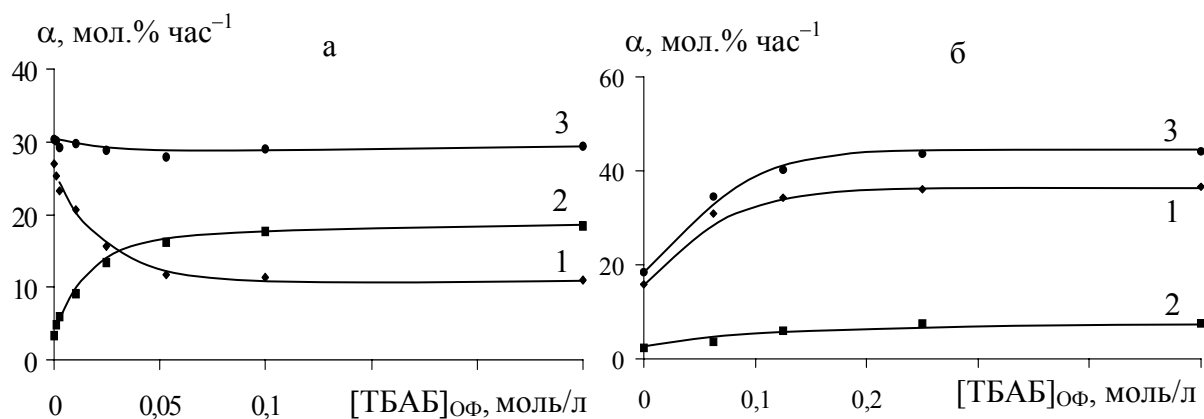


Рис. 2 Влияние концентрации ТБАБ на конверсию диола в моно- (1) и диаллиловый (2) эфиры, и общую конверсию диола в моно- и диаллиловые эфиры (3) за 1 час для системы «ж/ж»:
а) для этандиола, б) для бутандиола-1,4

Моноэфир является промежуточным продуктом и, соответственно, суммарная конверсия субстрата за 1 час реакции (кр. 3) характеризует скорость образования моноэфира в соответствии с ур. (4). Аналогичные зависимости

были получены для системы «ж/ж-т», что согласуется с предположением о том, что соответствующие реакции в системах «ж/ж» и «ж/ж-т» протекают по механизму с участием поверхности раздела жидких фаз.

Согласно экспериментальным данным, эффект межфазного катализа, то есть ускорение реакции в присутствии межфазного переносчика, отсутствует на первой стадии алкилирования этандиола с образованием 2-аллилоксиэтанола-1 и проявляется только на стадии алкилирования этандиола с образованием 1,2-диаллилоксиэтана. В отличие от этандиола, при алкилировании бутандиола-1,4 эффект межфазного катализа проявляется как на стадии образования 4-аллилоксибутанола-1, так и на стадии образования 1,4-диаллилоксибутана.

Вид кривых по влиянию концентрации гидроксида калия в полярной фазе на скорость реакций алкилирования этандиола и бутандиола-1,4 аллилхлоридом в системах «ж/ж» (рис. 3) также аналогичен виду изотерм адсорбции, что согласуется с ур. (4), (5) и механизмом реакции алкилирования с участием поверхности раздела фаз. Аналогичные зависимости были получены для системы «ж/ж-т».

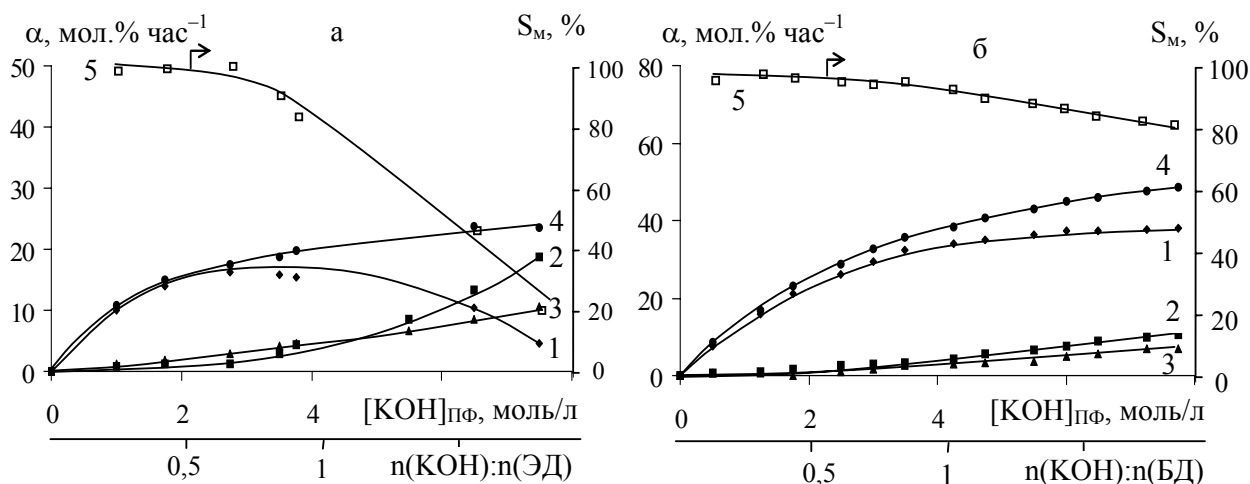


Рис. 3 Влияние концентрации КОН в полярной фазе на конверсию диола в моно- (1) и диаллиловый (2) эфиры, аллилхлорида в аллиловый спирт (3), общую конверсию диола в моно- и диаллиловые эфиры (4) за 1 час и селективность образования моноаллилового эфира (5) для системы «ж/ж»:

а) для этандиола, б) для бутандиола-1,4

Согласно экспериментальным данным, как в системе «ж/ж», так и в системе «ж/ж-т», суммарная конверсия бутандиола-1,4 за 1 час реакции и, соответственно, скорость образования моноэфира существенно выше, чем для этандиола. С увеличением концентрации (количества) щелочи как в системе «ж/ж», так и в системе «ж/ж-т» селективность образования 2-аллилоксиэтанола-1 уменьшается сильнее, чем для 4-аллилоксибутанола-1. Таким образом, для селективного получения моноэфира бутандиола-1,4 можно использовать небольшой избыток щелочи ($n_{KOH} : n_{БД} \leq 1,5:1$), а для се-

лективного получения моноэфира этандиола лучше использовать стехиометрические количества ($n_{\text{кон}} : n_{\text{эд}} = 1:1$).

Эффективность систем «ж/ж-т» несколько выше, чем у систем «ж/ж» как в случае этандиола, так и в случае бутандиола-1,4, а селективность образования моноэфиров выше в системах «ж/ж». То, что системы «ж/ж-т» являются более активными, чем «ж/ж», подтверждается данными по влиянию добавок воды в систему «ж/ж-т» на скорость алкилирования (рис. 4).

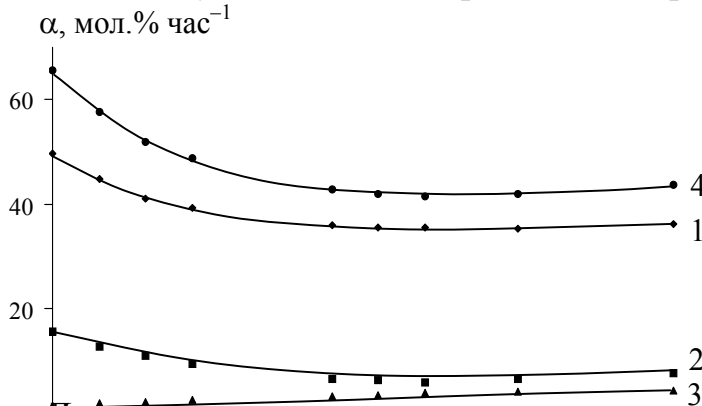


Рис. 4 Влияние добавок воды к системе «ж/ж-т» на конверсию бутандиола-1,4 в моно- (1) и диаллиловый (2) эфиры, аллилхлорида в аллиловый спирт (3) и общую конверсию бутандиола-1,4 в моно- и ди-

аллиловый эфиры (4) за 1 час. Для этандиола получены аналогичные зависимости. Вид кривых согласуется с моделью механизма с участием поверхности раздела фаз. Присутствие воды способствует усилению побочного процесса гидролиза аллилхлорида с образованием аллилового спирта (кр. 3). Возможно, это обусловлено тем, что смещение равновесия на стадии депротонирования субстрата влево приводит к увеличению в полярной фазе концентрации свободных гидроксид-анионов, взаимодействующих с алкилирующим агентом с образованием спирта.

Согласно экспериментальным данным по влиянию концентрации бутандиола-1,4 в полярной фазе на скорость образования 4-аллилоксибутанола-1 (кр. 1), 1,4-диаллилоксибутана (кр. 2) и суммарную скорость превращения бутандиола-1,4 (кр. 3) в системе «ж/ж» (рис. 5), 1,4-диаллилоксибутан является основным продуктом при соотношениях: $n_{\text{БД}} : n_{\text{АХ}} \leq 1:3$ и $n_{\text{БД}} : n_{\text{кон}} \leq 1:4$. При $n_{\text{БД}} : n_{\text{АХ}} \geq 1:2$ основным продуктом алкилирования становится 4-аллилоксибутанол-1. Кривая зависимости суммарной конверсии диола за 1 час реакции от концентрации бутандиола-1,4 (кр. 3, рис. 5) имеет вид, характерный для изотерм адсорбции на поверхности раздела фаз. Следовательно, эти экспериментальные данные также согласуются с механизмом, согласно которому стадия взаимодействия аниона с алкилирующим агентом протекает на поверхности раздела фаз.

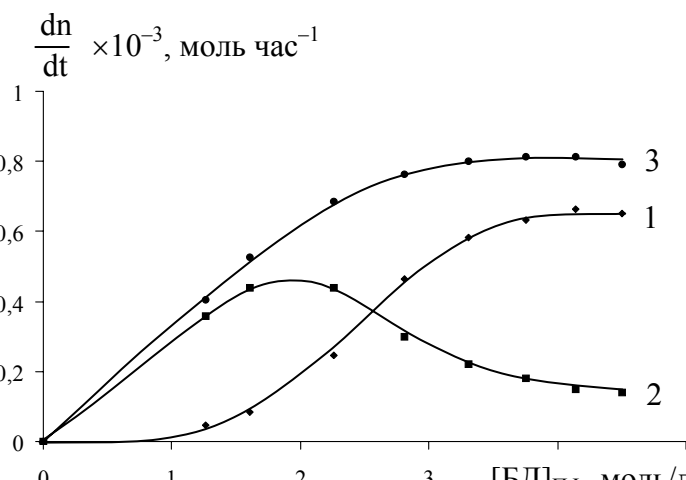


Рис. 5 Влияние концентрации бутандиола-1,4 в полярной фазе на скорость превращения диола в моно- (1) и диаллиловый (2) эфиры и суммарную скорость превращения бутандиола-1,4 (3) за 1 час в системе «ж/ж»

Согласно экспериментальным данным по влиянию концентрации аллилхлорида в органической фазе ($n_{AX}:n_{БД} \leq 1:1$) на скорость образования 4-аллилоксибутанола-1 (кр. 1), 1,4-диаллилоксибутана (кр. 2), суммарную конверсию бутандиола-1,4 (кр. 4) и скорость гидролиза аллилхлорида (кр. 3) за 1 час в системе «ж/ж» (рис. 6), порядок реакции по аллилхлориду на стадии образования 4-аллилоксибутанола-1 соответствует единице, что согласуется с ур. (4).

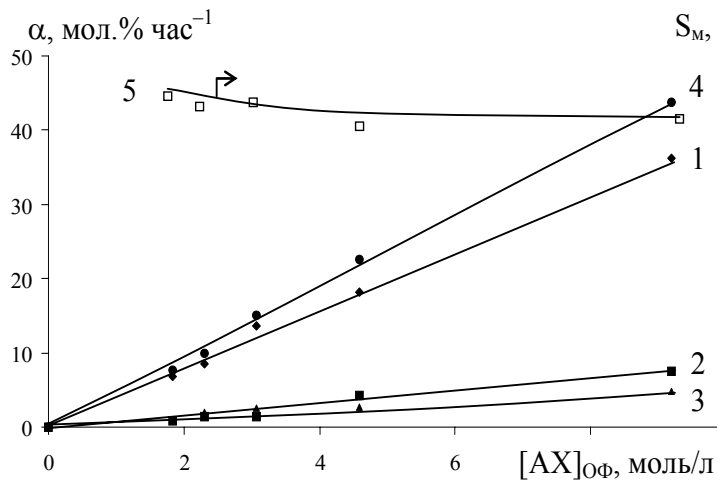
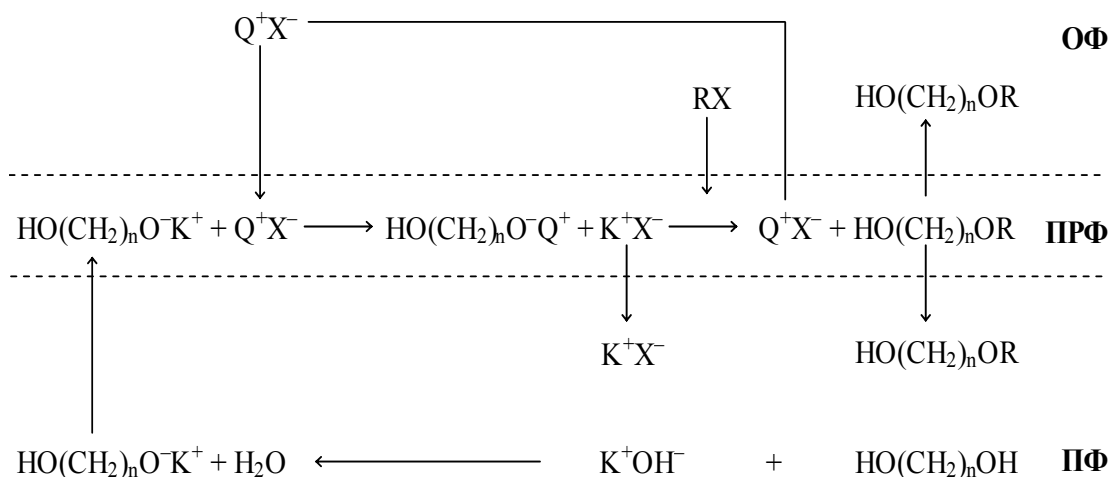


Рис.6 Влияние концентрации аллилхлорида в органической фазе на конверсию бутандиола-1,4 в моно- (1) и диаллиловый (2) эфиры, аллилхлорида в аллиловый спирт (3), общую конверсию бутандиола-1,4 в моно- и диаллиловые эфиры (4) за 1 час и селективность образования моноаллилового эфира (5) для системы «ж/ж».

Соответствующий механизм реакций алкилирования симметричных диолов с участием ПРФ на примере образования моноэфиров может быть представлен схемой 1.

Схема 1



Тот факт, что для водорастворимых субстратов, таких как этандиол и бутандиол-1,4, стадия алкилирования протекает на поверхности раздела фаз, подтверждается кинетическими данными по зависимости скорости алкилирования от концентрации гидроксида калия и субстрата. По-видимому, при депротонировании водорастворимых субстратов образуются высокогидрофильные анионы, и липофильные катионы классических межфазных переносчиков, таких как тетрабутиламмоний бромид, не способны эффективно переносить такие анионы в органическую фазу. Гидрофильно-липофильный баланс ионных пар Q^+Sub^- обеспечивает их поверхностную активность и, таким образом, обеспечивает эффект концентрирования анионов на поверхности раздела фаз, где проходит стадия алкилирования.

Таким образом, кроме механизма, описанного ранее в литературе для алкилирования субстратов, нерастворимых в щелочной водной фазе (механизм I), возможен механизм, характерный для алкилирования субстратов, растворимых в щелочной водной фазе (механизм II). Общая схема механизмов реакций алкилирования в зависимости от природы субстрата с учетом полученных и известных из литературы данных может быть представлена схемой 2.

Схема 2

Механизм реакций алкилирования в условиях межфазного катализа

Природа субстрата $SubH$	Механизм I	Механизм II	
	нерастворим в щелочной водной фазе	растворим в щелочной водной фазе	
Локализация стадии депротонирования	на ПРФ	в водной фазе	
Локализация Q^+Sub^-	в органической фазе	на ПРФ	
Локализация стадии алкилирования	в органической фазе	на ПРФ	
Положительный эффект МФК	присутствует	отсутствует	присутствует

По механизму II, несмотря на наличие эффекта концентрирования анионов на ПРФ, положительный эффект МФК, то есть ускорение реакции в присутствии межфазного переносчика, в зависимости от природы субстрата либо отсутствует, как это наблюдалось на стадии моноалкилирования этандиола,

либо присутствует, как это наблюдалось при образовании диэфира этандиола, моно- и диэфиров бутандиола-1,4. Таким образом, межфазный переносчик в гетерофазных системах может не только обеспечивать эффект межфазного переноса, но и влиять на реакционную способность реагентов, причем последний фактор является наиболее существенным для реакций алкилирования, протекающих с участием слабо нуклеофильных анионов.

2. Эффективность межфазного катализа в реакциях алкилирования этандиола и бутандиола-1,4

Влияние природы катиона межфазного переносчика

На рис. 7 и 8 представлены экспериментальные данные по влиянию природы межфазного переносчика на эффективность процесса алкилирования диолов в системах «ж/ж» и «ж/ж-т», соответственно.

Как видно из рис. 7а и 8а, использование солей алкилтриметиламмония ($(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$, $\text{C}_{14}\text{H}_{29}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$, $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$ и полиэтиленгликоля (ПЭГ)) приводит к небольшому снижению общей конверсии этандиола, а соли тетраалкиламмония ($(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$ и $(\text{C}_8\text{H}_{17})_4\text{NBr}$) практически ее не меняют как в системах «ж/ж», так и в системах «ж/ж-т». Это подтверждает данные рис. 2а, свидетельствующие об отсутствии эффекта межфазного катализа на стадии моноалкилирования этандиола с образованием 2-аллилоксиэтанола-1.

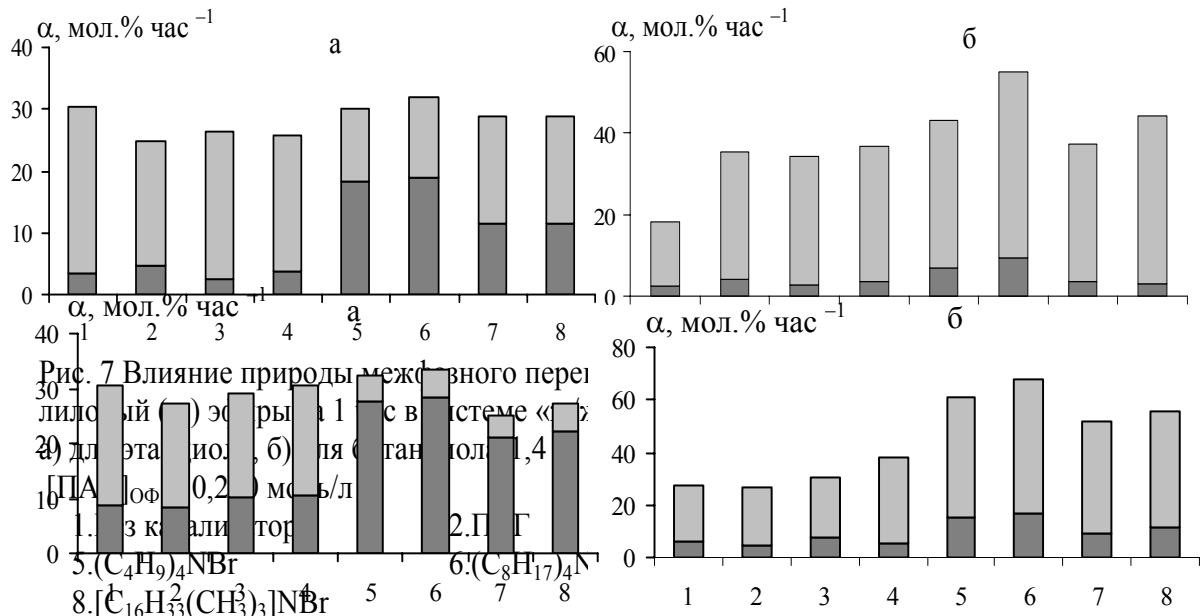


Рис. 7 Влияние природы межфазного переносчика на конверсию диола в моно- (□), диаллиловый (■) эфиры за 1 час в системе «ж/ж»: а) для этандиола, б) для бутандиола-1,4. [ПАВ]_{ОФ} = 0,250 моль/л. 1. $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$, 2. ПЭГ, 3. $(\text{C}_8\text{H}_{17})_4\text{NBr}$, 4. ПЭГ, 5. $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$, 6. $(\text{C}_8\text{H}_{17})_4\text{NBr}$, 7. $(\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$, 8. ПЭГ.

Рис. 8 Влияние природы межфазного переносчика на конверсию диола в моно- (□), диаллиловый (■) эфиры за 1 час в системе «ж/ж-т»:

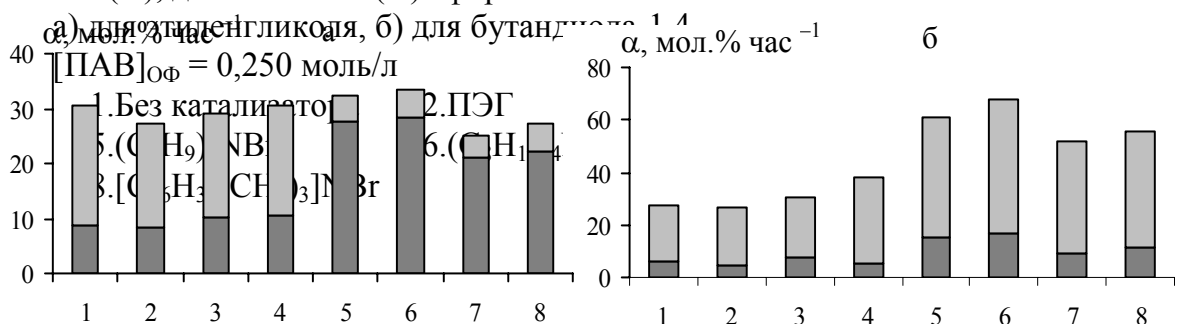
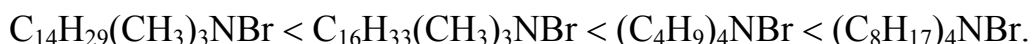


Рис. 8 Влияние природы межфазного переносчика на конверсию диола в моно- (□), диаллиловый (■) эфиры за 1 час в системе «ж/ж-т»:

Как видно из рис. 7б и 8б при алкилировании бутандиола-1,4 аллилхлоридом в системах «ж/ж» и «ж/ж-т» эффект межфазного катализа проявляется как на стадии образования 4-аллилоксибутанола-1, так и на стадии образования 1,4-диаллилоксибутана.

Эффективность межфазных катализаторов возрастает с увеличением липофильности катионов и зависит от их структуры:



Эффективность солей с симметричным катионом тетраалкиламмония ((C₄H₉)₄NBr, (C₈H₁₇)₄NBr) выше эффективности солей с длинноцепочечным катионом алкилтриметиламмония (C₁₄H₂₉(CH₃)₃NBr, C₁₆H₃₃(CH₃)₃NBr).

Таким образом, можно предположить, что для реакций, протекающих по механизму II с участием поверхности раздела фаз, взаимодействие катиона межфазного катализатора с анионом депротонированного субстрата приводит к двум эффектам противоположного типа.

1. Положительный эффект МФК обусловлен концентрированием аниона (A⁻) на поверхности раздела фаз в составе ионных пар (Q⁺A⁻).

2. Отрицательный эффект заключается в том, что взаимодействие аниона с катионом межфазного переносчика приводит к снижению его нуклеофильности. Взаимодействие аниона с симметричным катионом тетраалкиламмония, имеющим слабую доступность положительного заряда на атоме азота в связи со стерическими затруднениями, приводит к образованию «рыхлых» ионных пар и, соответственно, к меньшему снижению нуклеофильности аниона. С длинноцепочечным катионом алкилтриметиламмония анион образует «тесную» ионную пару, что приводит к более существенному снижению его нуклеофильности.

Поскольку этандиол легко депротонируется щелочью в полярной фазе (pK_a = 14,22) с образованием алколят-ионов, то их концентрация в полярной фазе будет достаточно велика и положительный эффект концентрирования будет малым. При введении в систему межфазного катализатора на стадии образования 2-аллилоксиэтанола-1 положительный эффект концентриро-

вания полностью нивелируется отрицательным эффектом снижения нуклеофильности алколюлят-ионов, который по своей природе является слабым нуклеофилом. Таким образом, на примере реакции моноалкилирования этандиола, видно, что повышение кислотности субстрата ограничивает возможности применения межфазных катализаторов из-за низкой реакционной способности образующихся нуклеофильных анионов.

Бутандиол-1,4 является более слабой кислотой ($pK_a = 14,50$), чем этандиол, аналогично более слабыми кислотами можно считать моноэфиры этандиола и бутандиола-1,4, поэтому при их депротонировании образуются анионы, обладающие более высокой основностью и, соответственно, более высокой нуклеофильностью. Это приводит к тому, что в присутствии катионов межфазного переносчика положительный эффект концентрирования анионов на поверхности раздела фаз доминирует над отрицательным эффектом снижения их нуклеофильности, что обеспечивает положительный эффект МФК как на стадии образования 4-аллилоксибутанола-1, так и на стадиях образования 1,2-диаллилоксиэтана и 1,4-диаллилоксибутана.

Влияние температуры

Согласно уравнениям (4), (5) для скорости реакции образования моноэфиров и диэфиров по механизму с участием поверхности раздела фаз, скорости реакций зависят от соотношения констант $(k_1 \cdot k_3 \cdot \beta) / k_2$, значения которых могут существенно меняться с изменением температуры.

Увеличению скорости реакций с повышением температуры способствует увеличение константы k_3 , обусловленное повышением реакционной способности реагентов на стадии алкилирования. Снижению скорости реакции с повышением температуры способствует уменьшение соотношения k_1/k_2 , обусловленное смещением равновесия стадии депротонирования влево (усиление гидролиза) и уменьшение константы β , связанное с усилением десорбции реагентов с поверхности раздела фаз и разрушением ионных пар Q^+A^- (ослабление эффекта межфазного катализа). Выше 50°C скорость реакций может уменьшаться из-за испарения аллилхлорида из углеводородной фазы.

Как видно из рис. 9а, при алкилировании этандиола в системе «ж/ж» в присутствии ТБАБ накопление в системе 2-аллилоксиэтанола-1 за 1 час реакции увеличивается в интервале температур от 20 до 90°C , а общая конверсия этандиола быстро увеличивается в интервале температур от 20 до 50°C , а далее рост существенно замедляется.

Таким образом, на стадии образования моноэфира этандиола, где эффект межфазного катализа отсутствует, фактор увеличения реакционной способности реагентов (k_3) с повышением температуры доминирует над факторами усиления гидролиза (k_2) и снижения концентрации аллилхлорида в углеводородной фазе.

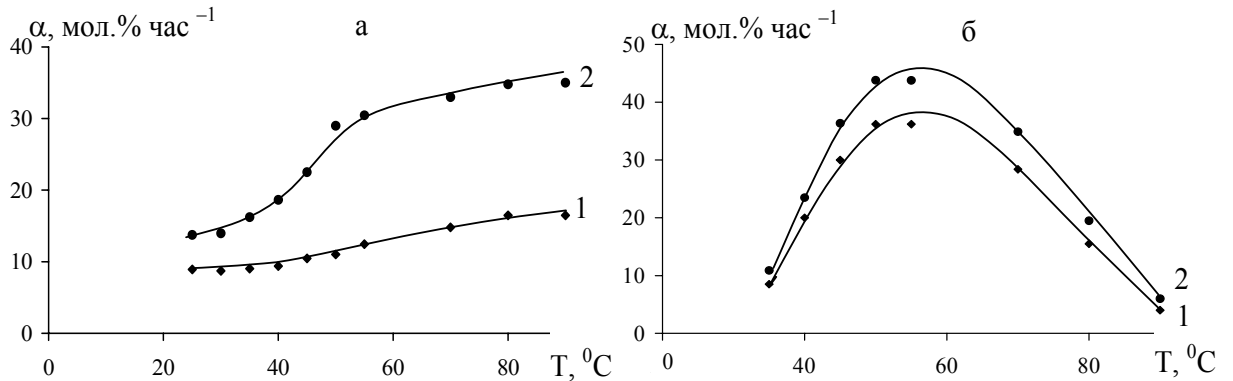


Рис. 9 Влияние температуры на конверсию диола в моноаллиловый эфир (1) и общую конверсию диола в моно- и диаллиловые эфиры (2) за 1 час в системе «ж/ж»:

а) для этандиола, б) для бутандиола-1,4

При алкилировании бутандиола-1,4 скорость образования 4-аллилоксибутанола-1 и общая конверсия бутандиола-1,4 за 1 час реакции возрастают в интервале температур от 30 до 50 °С, а в интервале температур от 50 до 90 °С резко снижаются (рис. 9б). Таким образом, в отличие от этандиола, на стадии образования моноэфира бутандиола-1,4, где эффект межфазного катализа является существенным, в области температур выше 50 °С доминирующим фактором становится уменьшение константы β (ослабление эффекта межфазного катализа).

Кривые температурных зависимостей в системе «ж/ж-т» также имеют экстремальный характер, но являются более пологими, чем в системе «ж/ж». Вероятно, это обусловлено тем, что фактор усиления гидролиза с повышением температуры для системы «ж/ж-т» является менее существенным.

Таким образом, для реакций алкилирования диолов по механизму с участием поверхности раздела фаз эффективность МФК зависит от кислотности субстрата, реакционной способности образующихся нуклеофильных анионов и определяется соотношением между положительным эффектом концентрирования анионов на поверхности раздела фаз и отрицательным эффектом снижения их нуклеофильности в составе ионных пар Q^+A^- .

Влияние природы субстрата, алкилирующего агента и органического растворителя

В сравнимых условиях проведено исследование влияния природы субстратов на эффективность их алкилирования аллилхлоридом в системе «ж/ж» в условиях МФК (табл. 1).

Таблица 1

Влияние природы диола на скорость образования моно- (α_I), диэфиров (α_{II}), суммарную конверсию диолов ($\alpha_I + \alpha_{II}$) и селективность образования моноэфира (S_I) в системе «ж/ж»

$$n_{\text{Sub}} = 0,009 \text{ моль}, n_{\text{АХ}} = 0,009 \text{ моль}, n_{\text{КОН}} = 0,012 \text{ моль}, [\text{ТБАБ}]_{\text{ОФ}} = 0,125 \text{ моль/л},$$

Субстрат	α_I , мол.% час ⁻¹	α_{II} , мол.% час ⁻¹	$\alpha_I + \alpha_{II}$, мол.% час ⁻¹	S_I , %
HO(CH ₂) ₂ OH	5,3	16,5	21,8	24,3
HO(CH ₂) ₄ OH	22,5	9,4	31,9	70,5
HO(CH ₂) ₅ OH	41,5	7,4	48,9	84,9

Согласно данным табл. 1 суммарная конверсия диолов ($\alpha_I + \alpha_{II}$) в присутствии ТБАБ увеличивается в ряду:



В этом ряду уменьшается кислотность субстратов и увеличивается основность и нуклеофильность анионов, образующихся при депротонировании субстратов. Следует отметить, что в отсутствие межфазного переносчика активность этандиола выше, чем бутандиола-1,4 (рис. 2 и рис. 7,8), т.е. скорость реакции определяется скоростью депротонирования субстрата. В условиях МФК скорость определяется скоростью стадии алкилирования. При этом селективность образования моноэфиров также возрастает в этом ряду, несмотря на то, что нуклеофильность анионов, образующихся при депротонировании соответствующих моноэфиров, должна увеличиваться. Если учесть, что образующиеся моноэфиры распределяются между полярной и органической фазами, то снижение эффективности стадии диалкилирования может быть обусловлено увеличением липофильности моноэфиров и уменьшением их растворимости в полярной фазе в ряду:



Данные по влиянию **природы алкилирующего агента** на эффективность алкилирования бутандиола-1,4 в присутствии ТБАБ представлены в табл. 2. В работе исследовались только первичные и вторичные алкилгалогениды (AlkHal), так как третичные алкилгалогениды в присутствии щелочей склонны к образованию олефинов.

Таблица 2

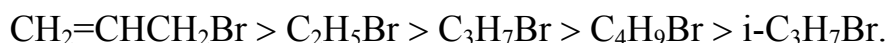
Влияние природы алкилирующего агента (AlkHal) на скорость образования 1-алкилокси-4-гидроксибутана (α_I), 1,4-диалкилоксибутана (α_{II}), суммарную конверсию бутандиола-1,4 ($\alpha_I + \alpha_{II}$) и селективность образования 1-алкилокси-4-гидроксибутана (S_I в системе «ж/ж», $n_{\text{AlkHal}} = 0,018$ моль.

Алкилгалогенид	α_I , мол.% час ⁻¹	α_{II} , мол.% час ⁻¹	$\alpha_I + \alpha_{II}$, мол.% час ⁻¹	S_I , %
CH ₂ =CHCH ₂ Br	59,8	25,0	84,8	70,5
CH ₂ =CHCH ₂ Cl	36,2	7,5	43,7	82,8
C ₂ H ₅ Br	51,1	3,7	54,8	93,2
C ₃ H ₇ Br	37,4	4,5	41,9	89,3

C ₃ H ₇ Cl	3,7	0,4	4,1	90,2
i-C ₃ H ₇ Br	11,5	следы	11,5	–
i-C ₃ H ₇ Cl	следы	–//–	–	–
C ₄ H ₉ Br	27,2	5,6	32,8	82,9

Как видно из табл. 2 активность алкилирующих агентов зависит от природы уходящего галогена: аллилбромид активнее, чем аллилхлорид, пропилбромид активнее, чем пропилхлорид, изопропилбромид активнее, чем изопропилхлорид. Это согласуется с известными литературными данными о влиянии природы галогена на реакционную способность алкилгалогенидов в S_N-реакциях, которая определяется в основном энергией связи C-Hal.

На реакционную способность соответствующего алкилгалогенида существенным образом также влияет строение углеводородного радикала (табл. 2). Реакционная способность бромидов при алкилировании бутандиола-1,4 соответствует следующему ряду:



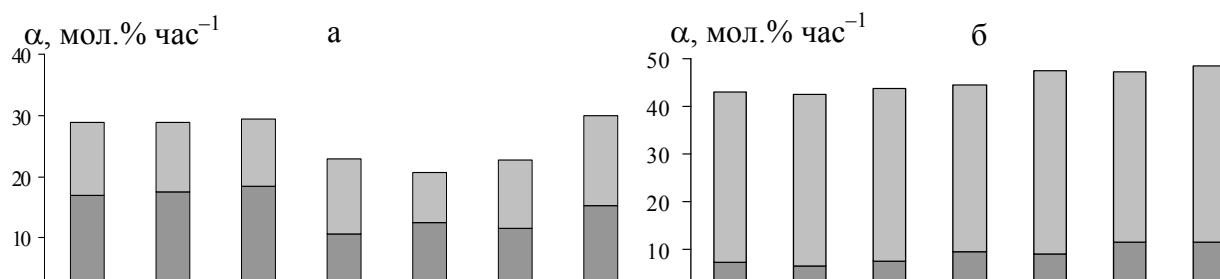
Такие закономерности характерны для реакций, протекающих по механизму S_N2, так как бимолекулярному механизму благоприятствует строение радикала, обеспечивающее беспрепятственный подход нуклеофила к реакционному центру. Возможно, что высокая реакционная способность аллильных соединений в S_N2-реакциях обусловлена тем, что переходное состояние между реагентами и продуктами стабилизируется за счет делокализации электронов двойной связи.

Согласно данным табл. 2, чем выше активность алкилирующих агентов, тем ниже селективность образования моноэфиров, то есть, использование более активных алкилирующих агентов приводит к повышению эффективности образования как моноэфиров, так и диэфиров.

В работе также показано, что в случае этандиола, активность которого как субстрата меньше, чем активность бутандиола-1,4 в условиях МФК, алкилирование с образованием моноэфиров и диэфиров протекает достаточно эффективно только с участием высокоактивных алкилирующих реагентов, таких как аллилбромид и аллилхлорид, тогда как для большинства исследованных алкилгалогенидов продукты алкилирования обнаруживаются только в следовых количествах.

На основании представленных экспериментальных данных можно предположить, что при алкилировании этандиола и бутандиола-1,4 стадия алкилирования протекает на поверхности раздела фаз по механизму S_N2.

Данные по влиянию **природы органического растворителя** на эффективность алкилирования этандиола и бутандиола-1,4 в системе «ж/ж» в присутствии межфазного переносчика ТБАБ представлены на рис. 10.



Как видно из рис. 10а, как моно-, так и диалкилирование этандиола достаточно эффективно протекает в присутствии неполярных органических растворителей таких, как гексан, гептан, толуол. В присутствии тетрахлорметана и полярных растворителей таких, как тетрагидрофуран, ацетофенон, снижается образование как 2-аллилоксиэтанола-1, так и 1,2-диаллилоксиэтана. При замене гексана на диметилсульфоксид несколько снижается образование 1,2-диаллилоксиэтана.

При реакции между анионом, выполняющим роль нуклеофила, и нейтральной молекулой, например алкилгалогенидом, заряд, первоначально сконцентрированный на анионе, в переходном состоянии S_N2 распределяется между анионом и уходящей группой. Полярные растворители замедляют такие реакции, поскольку они в большей степени стабилизируют исходные ионы, чем переходное состояние. Теоретически, лучше использовать растворитель, который будет неполярным как переходное состояние, например, гексан. Однако, в этом случае в условиях МФК снижается сродство ионной пары Q^+A^- к органической фазе и, соответственно, поверхностная активность, что приводит к снижению эффективности МФК.

Таким образом, при алкилировании этандиола и 2-аллилоксиэтанола-1, анионы которых являются слабыми нуклеофилами, в присутствии полярных растворителей доминирует эффект дестабилизации переходного состояния механизма S_N2 .

Как видно из рис. 10б, эффективность алкилирования бутандиола-1,4 как с образованием 4-аллилоксибутанола-1, так и с образованием 1,4-диаллилоксибутана несколько увеличивается при переходе от неполярных растворителей (гексан, гептан, толуол) к более полярным (четырёххлористый углерод, тетрагидрофуран, ацетофенон, диметилсульфоксид). Следовательно, при алкилировании бутандиола-1,4 и его моноэфира доминирует эффект увеличения эффективности межфазного катализа. Однако на практи-

ке с учетом того, что увеличение полярности растворителя влияет не существенно на эффективность процесса, в качестве органического растворителя целесообразно использовать более дешевый и доступный гексан.

Таким образом, положительный эффект МФК зависит от природы субстратов и наблюдается в том случае, когда эффект концентрирования анионов на ПРФ превалирует над эффектом снижения их нуклеофильности в составе ионных пар Q^+A^- . Эффективность межфазного переноса зависит от липофильности и строения катионов тетраалкиламмония. Наиболее активными являются липофильные соли с симметричными катионами тетраалкиламмония, имеющими слабую доступность положительного заряда на атоме азота, что приводит к меньшему снижению нуклеофильности анионов, такие как бромид тетрабутиламмония и бромид тетраоктиламмония.

Влияние температуры на кинетику реакций алкилирования диолов в условиях межфазного катализа может иметь экстремальный характер. Снижение скорости реакций при температурах выше $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ может быть обусловлено тем, что уменьшение эффекта концентрирования ионных пар Q^+A^- на ПРФ становится доминирующим фактором. Показано, что природа алкилирующих агентов и органического растворителя влияет на кинетику реакций алкилирования диолов в соответствии с закономерностями, характерными для протекания стадии алкилирования по механизму S_N2 .

С учетом экспериментальных данных по эффективности и селективности реакций алкилирования диолов в системах различных типов с различным соотношением реагентов и с учетом других условий предложены эффективные системы для алкилирования этандиола и бутандиола-1,4 аллилхлоридом в условиях межфазного катализа (табл. 3, 4).

Таблица 3

Условия синтеза эфиров этандиола (ЭД) и их температуры кипения

$\omega = 1200$ об/мин, растворитель - гексан

Параметры процесса	2-аллилоксиэтанол-1	1,2-диаллилоксиэтан
Тип системы	ж/ж ($V_{\text{ПФ}} : V_{\text{ОФ}} = 2:1$)	ж/ж-т ($V_{\text{ПФ}} : V_{\text{ОФ}} = 1:2$)
Время, часы	3	3
Температура, $^{\circ}\text{C}$	50	50
Аллилхлорид : диол	1,5:1	3,5:1
КОН:ЭД	1:1	4,5:1
$[\text{ТБАБ}]_{\text{ОФ}}$, моль/л	0	0,25
Выход, мол. %	70	90
Т.кип.	$64,5-65,0\text{ }^{\circ}\text{C} / 20$ мм рт. ст	$104,5-104,0\text{ }^{\circ}\text{C}$

Таблица 4

Условия синтеза эфиров бутандиола-1,4 (БД) и их температуры кипения

$\omega = 1200$ об/мин, растворитель - гексан

Параметры процесса	4-аллилоксибутанол-1	1,4-диаллилоксибутан
Тип системы	ж/ж ($V_{\text{ПФ}} : V_{\text{ОФ}} = 2:1$)	ж/ж-т ($V_{\text{ПФ}} : V_{\text{ОФ}} = 1:1,25$)
Время, часы	3	3
Температура, °С	50	50
Аллилхлорид : диол	1,5:1	3,5:1
КОН:БД	1,5:1	4,5:1
[ТБАБ] _{ОФ} , моль/л	0,25	0,25
Выход, мол. %	80	95
Т.кип., °С / 20 мм рт. ст.	139,5-140,0	119,5-120,0

На основании экспериментальных результатов и теоретических обобщений, сделанных в данной работе, можно утверждать, что эффективное и селективное алкилирование этандиола и бутандиола-1,4 возможно в присутствии щелочей в условиях межфазного катализа с учетом ряда методических рекомендаций, учитывающих особенности природы субстрата, механизма реакций с участием поверхности раздела фаз и механизма действия катионов межфазного переносчика.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. На основе результатов исследования реакций алкилирования этандиола и бутандиола-1,4 аллилхлоридом в присутствии катализаторов межфазного переноса для двух типов систем: а) система «ж/ж» (органическая фаза + водный раствор гидроксида калия), б) система «ж/ж-т» (органическая фаза + раствор гидроксида калия в диоле в присутствии твердой щелочи) показано, что эффективность выше в системах «ж/ж-т», тогда как селективность образования моноэфиров выше в системах «ж/ж».

2. На основе результатов исследования влияния концентрации межфазного переносчика (бромид тетрабутиламмония), количества гидроксида калия и добавок воды, концентраций субстрата и аллилхлорида на кинетику реакций алкилирования этандиола и бутандиола-1,4 в системах «ж/ж» и «ж/ж-т» предложен механизм реакций, включающий следующие стадии: а) депротонирование субстрата в полярной фазе, б) перенос аниона депротонированного субстрата (A^-) катионом межфазного переносчика (Q^+) на поверхность раздела жидких фаз (ПРФ) и в) алкилирование аниона на ПРФ.

3. В результате изучения влияния природы субстрата на эффективность и селективность реакций алкилирования симметричных диолов в системах «ж/ж» и «ж/ж-т» показано, что взаимодействие катионов межфазного переносчика с анионами депротонированного субстрата с образованием ионных

пар Q^+A^- приводит к двум эффектам: 1) к увеличению скорости реакций за счет эффекта концентрирования анионов на ПРФ, 2) к снижению скорости реакций за счет эффекта уменьшения нуклеофильности анионов в составе ионных пар Q^+A^- . Положительный эффект межфазного катализа наблюдается в том случае, когда эффект концентрирования анионов на ПРФ превалирует над эффектом снижения их нуклеофильности. Установлено, что положительный эффект межфазного катализа отсутствует на стадии образования моноэфира этандиола, присутствует на стадиях образования диэфира этандиола, моно- и диэфиров бутандиола-1,4.

4. Изучено влияние природы межфазного переносчика и показано, что эффективность катализаторов межфазного переноса зависит от липофильности и строения катионов тетраалкиламмония. Наиболее активными являются липофильные соли с симметричными катионами тетраалкиламмония, такие как бромид тетрабутиламмония и бромид тетраоктиламмония, имеющие слабую доступность положительного заряда на атоме азота, что приводит к меньшему снижению нуклеофильности анионов в составе ионных пар Q^+A^- .

5. Показано, что в реакциях алкилирования диолов в условиях межфазного катализа в системах «ж/ж» и «ж/ж-т» температурная зависимость может иметь экстремальный характер. В интервале температур до $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ доминирующим фактором является увеличение реакционной способности реагентов. Снижение скорости реакций при температурах выше $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ при алкилировании бутандиола-1,4 может быть обусловлено тем, что доминирующим фактором становится уменьшение эффекта концентрирования ионных пар Q^+A^- на ПРФ.

6. Показано, что природа алкилирующих агентов влияет на кинетику реакций алкилирования диолов в соответствии с закономерностями, характерными для протекания стадии алкилирования по механизму S_N2 . Влияние природы органического растворителя определяется двумя факторами: неполярные растворители стабилизируют переходное состояние механизма S_N2 , полярные растворители способствуют переносу ионных пар Q^+A^- на ПРФ. При алкилировании этандиола более эффективными являются неполярные растворители, а при алкилировании бутандиола-1,4 — полярные.

7. Определены оптимальные условия и предложены эффективные системы для алкилирования этандиола и бутандиола-1,4 аллилхлоридом в условиях межфазного катализа, позволяющие получить 2-аллилоксиэтанол-1 с выходом 70 %, 1,2-диаллилксиэтан с выходом 90 %, 4-аллилксибутанол-1 с выходом 80 % и 1,4-диаллилксибутан с выходом 95 %.

Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

1. Паничева Л.П. Эффективность солей тетраалкиламмония в межфазном катализе реакций дегидробромирования, алкилирования и эпоксидирования /

- В.В. Суворова, Н.В. Морозова, А.В. Федоров // Химия и химическая технология. –2003. – Т. 46. – Вып. 5. – С.118-122.
2. Морозова Н.В. О возможности применения межфазных катализаторов для реакций алкилирования этиленгликоля в гетерофазных системах / Н.Н. Лебедева, Л.П. Паничева // Вестник ТюмГУ. – 2004. – № 3. – С. 3-10.
 3. Морозова Н.В. Алкилирование бутандиола-1,4 в условиях межфазного катализа / Н.Н. Лебедева, Л.П. Паничева, С.А. Паничев // Вестник ТюмГУ. – 2005. – № 1. – С. 115-123.
 4. Котова Т.П. Моноалкилирование малонового эфира в условиях межфазного катализа: факторы, влияющие на эффективность и селективность / Л.П. Паничева, Н.В. Морозова, Н.Н. Лебедева // Нефтехимия. – 2005. – Т. 45. – № 2. – С. 1-6.
 5. Морозова Н.В. Алкилирование этиленгликоля в условиях МФК. / Н.В. Мостовщикова // Тезисы докл. молод. научной школы-конференции «Актуальные проблемы органической химии» г. Екатеринбург 22-26.04.2002. – Екатеринбург, 2002. – С. 303.
 6. Морозова Н.В. Алкилирование бутандиола-1,4 в присутствии межфазных переносчиков в системе «жидкость/жидкость» / Е.О. Дисенова // Тезисы докл. молод. научной школы-конференции «Актуальные проблемы органической химии». Новосибирск 29.09-03.10.2003. – Новосибирск, 2003. – С. Д 94. (Internet:<http://www.niogh.nsc.ru/school/>).
 7. Морозова Н.В. Алкилирование гликолей в условиях межфазного катализа. / Л.В. Клеоновская, Е.О. Дисенова // Тезисы докл. XIII Российской студенческой научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», посвященной 90-летию со дня рождения профессора А. А. Тагер г. Екатеринбург, 22–25.04.2003. – Екатеринбург, 2003. – С.375-376.
 8. Морозова Н.В. Получение эфиров диолов в условиях межфазного катализа // Материалы V Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов, докторантов и молодых ученых «Наука XXI веку»: 1 сессия. Г. Майкоп 20-23.04.2004. – Майкоп: Изд-во МГТУ, 2004. – С. 150-151.
 9. Морозова Н.В. Алкилирование диолов в условиях межфазного катализа / Л.В. Клеоновская // Тезисы докл. VII научной школы-конференции по органической химии г. Екатеринбург, 05-12.06.2004. – Екатеринбург, 2004. – С. 206.
 10. Морозова Н.В. Возможность применения метода межфазного катализа в получении эфиров бутандиола-1,4. // Материалы V Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов, докторантов и молодых ученых «Наука XXI веку»: II сессия. Г. Майкоп 07-10.12.2004. – Майкоп: Изд-во МГТУ, 2004. – С.73-74.
 11. Морозова Н.В. Применение метода межфазного катализа в реакции О-алкилирования / Н.В. Низамутдинова, Н.Н. Лебедева // Труды Всероссий-

- ской конф. «Менделеевские чтения» г. Тюмень 26-28.05.2005. – Тюмень: изд-во ТюмГУ, 2005. – С. 288-291.
12. Морозова Н.В. Межфазный катализ: алкилирование диолов аллилхлоридом в системах «жидкость/жидкость» и «жидкость/твердое тело» / Т.А. Полевина, Н.Н. Лебедева // Тезисы докл. VIII научной школы-конференции по органической химии г. Казань 22-26.06.2005. – Казань, 2005. – С. 358.
13. Морозова Н.В. Влияние температуры на протекание реакции О-алкилирования в условиях межфазного катализа / Н.В. Низамутдинова // Материалы Международной конференции посвященной 75-летию Тюменского государственного университета «Модернизация образования в условиях глобализации: Круглый стол «Образование через науку и инновации»» г. Тюмень 14-15.09.2005 – Тюмень: изд-во ТюмГУ, 2005. – С. 77-79.