

ХИМИЯ

*Лариса Петровна ПАНИЧЕВА —
профессор кафедры органической
и экологической химии
Тюменского государственного университета,
доктор химических наук
lpanicheva@utmn.ru*

*Юлия Владимировна МАМОНТОВА —
младший научный сотрудник
ООО «ТюменьНИИГипрогаз»,
кандидат химических наук*

*Сергей Александрович ПАНИЧЕВ —
зав. кафедрой органической и экологической химии
Тюменского государственного университета,
доктор педагогических наук, профессор
sapanichev@rambler.ru*

УДК 547:541.128

ЭФФЕКТЫ СИНЕРГИЗМА ПРИ ДЕГИДРОБРОМИРОВАНИИ 1,2-ДИБРОМ-1-ФЕНИЛЭТАНА В ДВУХФАЗНЫХ СИСТЕМАХ

SYNERGISM EFFECTS FOR DEHYDROBROMINATION OF 1,2-DIBROMO-1-PHENYLETHANE IN TWO-PHASE SYSTEMS

АННОТАЦИЯ. Доказано наличие эффекта синергизма в каталитическом действии гексадецилтриметиламмоний бромид и сокаталлизаторов кислотной природы (фенолов, спиртов и др.) при дегидробромировании 1,2-дибром-1-фенилэтана в двухфазных системах «жидкость / жидкость» («ж/ж») и «жидкость / твердое тело» («ж/т») в условиях межфазного катализа. Определены коэффициенты синергизма для двухкомпонентных смесей «гексадецилтриметиламмоний бромид — сокаталлизатор».

SUMMARY. The carried out research proved the presence of the synergism effect in catalytic action of hexadecyltrimethylammonium bromide and acid-base cocatalysts (phenols, alcohols and others) for dehydro-bromination of 1,2-dibromo-1-phenylethane in two-phase systems of «liquid / liquid» type and «liquid / solid» type (PTC conditions). The synergism factors of binary mixtures «hexadecyltrimethylammonium bromide – cocatalysts» were determined.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА. Дегидробромирование, двухфазные системы, межфазный катализ, кислотно-основные сокатализаторы, синергизм каталитического действия.

KEY WORDS. Dehydrobromination, two-phase systems, phase transfer catalysis, acid-base cocatalysts, synergism in catalytic action.

Дегидрогалогенирование — один из наиболее удобных способов получения непредельных соединений. Для проведения и регулирования реакций элиминирования в органическом и нефтехимическом синтезе широко применяется метод межфазного катализа (МФК). Преимуществом этого метода является возможность использования в качестве оснований дешевых и безопасных гидроксидов щелочных металлов (в виде твердой фазы или водных растворов). Кроме того, метод МФК, как правило, обеспечивает высокую селективность образования продуктов дегидрогалогенирования.

Для повышения эффективности элиминирования неактивированных субстратов в условиях МФК рекомендуется [1], [2], [3], [4] использовать добавки сокатализаторов кислотно-основной природы — карбоновых кислот, фенолов, спиртов, аминов и др., однако закономерности, характеризующие такие сложные каталитические системы, установлены далеко не полностью. Для расширения представлений о механизме каталитического действия при совместном присутствии межфазных катализаторов и добавок кислотно-основной природы целесообразно рассмотреть вышеизложенную проблему с двух сторон: эффективность элиминирования в органической фазе будет определяться, с одной стороны, силой основания (*фактор основности*), а с другой — концентрацией основания (*концентрационный фактор*).

Экспериментальная часть. Реакцию элиминирования 1,2-дибром-1-фенилэтана проводили в стеклянном реакторе, снабженном термостатирующей рубашкой и обратным холодильником, при интенсивном перемешивании.

Методика проведения реакции в системе «ж/ж». В реактор помещали 4 мл раствора 1,2-дибром-1-фенилэтана в толуоле с концентрацией $(C_{\text{Sub}})_{\text{о.ф.}} = 0,8$ моль/л, межфазный катализатор в количестве, соответствующем концентрации $(C_{\text{ГДТМАБ}})_{\text{о.ф.}} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л и сокатализатор. Интервал используемых концентраций сокатализатора в органической фазе соответствовал $(C_{\text{сокат}})_{\text{о.ф.}} = 0 \div 4,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Затем добавляли 4 мл водного раствора КОН с концентрацией $C_{\text{КОН}} = 13,45$ моль/л (50 масс. %). Во всех экспериментах соотношение объемов водной и органической фаз составляло $V_{\text{в.ф.}} : V_{\text{о.ф.}} = 1:1$.

Методика проведения реакции в системе «ж/т». В реактор помещали 4 мл раствора 1,2-дибром-1-фенилэтана в толуоле с концентрацией $(C_{\text{Sub}})_{\text{о.ф.}} = 0,8$ моль/л, межфазный катализатор в количестве, соответствующем концентрации $(C_{\text{ГДТМАБ}})_{\text{о.ф.}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, сокатализатор и 7 мкл дистиллированной воды, что соответствовало мольному отношению $n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{КОН}) = 0,016$. Интервал используемых концентраций сокатализатора в органической фазе соответствовал $(C_{\text{сокат}})_{\text{о.ф.}} = 0 \div 4,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Затем добавляли 1,4256 г ($2,5 \cdot 10^{-2}$ моль) твердого мелкоизмельченного и просеянного через сито ($d \leq 0,4$ мм) гидроксида калия.

Во всех экспериментах частота оборотов мешалки составляла $\omega = 1500$ об/мин., что обеспечивало протекание реакции в кинетическом режиме. Температура составляла 80 °С для системы «ж/ж» и 70 °С для системы «ж/т».

В качестве катализатора межфазного переноса использовали бромид гексадецилтриметиламмония (ГДТМАБ), а в качестве сокатализаторов кислотно-основной природы — три типа органических соединений: *карбоновые кислоты* (3-метилбутановая, пентановая, нонановая, додекановая, гексадекановая,

12-гидроксиоктодекен-9-овая); фенолы (фенол, п-нитрофенол, о-, м-, п-метилфенолы); спирты (этанол, бутанол-1, пентанол-1, гексанол-1, гептанол-1, 3-метилбутанол-1, пропанол-2, 2-метилпропанол-2, 2-метилбутанол-2).

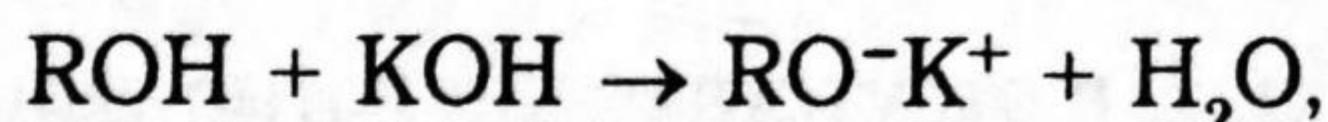
Анализ продуктов реакции проводили методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) на хроматографе «Кристалл 2000 М» с ионизационно-пламенным детектором (кварцевая капиллярная колонка с иммобилизованной фазой SE-30, длиной 22 м и диаметром 0,32 мм, газ-носитель — аргон) при температуре колонки 170 °С. Содержание компонентов в пробе определяли методом нормализации площадей пиков.

В качестве параметра, характеризующего кинетику процесса использовали «выход продуктов за 8 минут протекания реакции» (η). Его величина пропорциональна скорости реакции, что обусловлено специфическим характером кинетических кривых [5], [6].

Результаты и их обсуждение. В работах [5], [6], [7], [8] показано, что в системах типа МФК/ОН⁻ дегидрогалогенирование 1,2-дибром-1-фенилэтана протекает по механизму E2 с E1_{CB}-подобным переходным состоянием, образующимся на поверхности раздела фаз (ПРФ). Об этом, в частности, свидетельствует образование α -бромстирола в качестве основного продукта элиминирования [5]. Детальный механизм реакции дегидробромирования 1,2-дибром-1-фенилэтана на поверхности раздела фаз представлен в [6].

Для выявления синергизма в каталитическом действии смесей «межфазный катализатор-соединение кислотно-основной природы» необходимо было, прежде всего, установить наличие собственной каталитической активности у карбоновых кислот, фенолов и спиртов, проявляющейся в отсутствие межфазного катализатора.

Возможность проявления такой активности может быть обусловлена образованием сопряженных оснований (RO⁻):



которые имеют повышенное, по сравнению с гидроксид-анионом, сродство к органической фазе. Согласно [9], интервалы значений pK_a для органических соединений в водных растворах составляют: 4,4÷5,0 для одноосновных жирных кислот; 9,2÷11,0 для алкилзамещенных фенолов; 15,9÷16,4 для спиртов. Таким образом, каталитическая активность их сопряженных оснований должна увеличиваться в ряду «карбоксилат-ионы < фенолят-ионы < алкоголят-ионы», что позволяет систематически исследовать влияние органических оснований различной силы на дегидробромирование 1,2-дибром-1-фенилэтана. Данные по собственной каталитической активности карбоновых кислот, фенолов и спиртов в реакции дегидробромирования 1,2-дибром-1-фенилэтана в системах «ж/ж» и «ж/т» в зависимости от интервала значений pK_a водных растворов исследованных соединений представлены в табл. 1.

Таблица 1

Влияние добавок кислотно-основной природы на выход α -бромстирола (η) в системах «ж/ж» и «ж/т»

$(C_{\text{sub}})_{\text{о.ф.}} = 0,8$ моль/л, $(C_{\text{доб}})_{\text{о.ф.}} = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $\tau = 8$ мин.

№	Соединение	Система «ж/ж»	Система «ж/т»
1	Без добавок	2,8	6,8
2	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOH}$	36,5	30,2

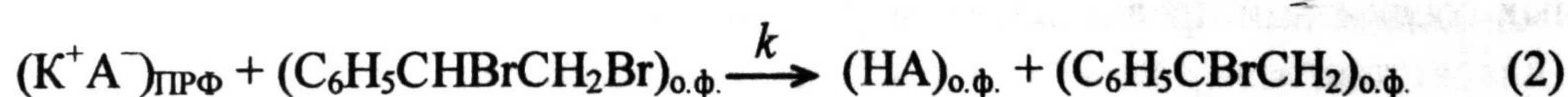
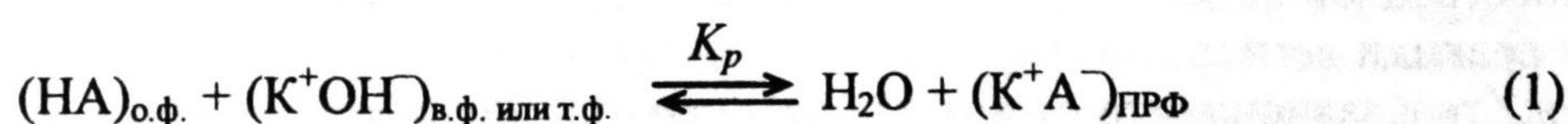
Окончание табл. 1

3	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	30,4	20,2
4	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	2,8	16,6
5	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	2,8	16,2
6	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	2,8	16,4
7	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	2,8	11,0
8	$n\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{OH}$	24,4	27,6
9	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	14,5	15,4
10	$m\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{OH}$	2,8	7,9
11	$n\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{OH}$	2,8	11,2
12	$o\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{OH}$	2,8	12,0
13	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	2,8	6,8
14	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$	2,9	7,5
15	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}$	2,8	7,8
16	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$	2,8	8,0
17	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{OH}$	2,8	8,0
18	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	2,8	10,1
19	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	2,8	10,0
20	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3$	2,8	12,0
21	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$	3,2	12,5

Согласно данным табл. 1, в отсутствие кислотно-основных добавок межфазная реакция дегидробромирования 1,2-дибром-1-фенилэтана практически не протекает. Добавление в систему «ж/т» карбоновых кислот, фенолов и спиртов приводит к появлению заметного каталитического эффекта, в присутствии некоторых карбоновых кислот и фенолов каталитический эффект наблюдается и для систем «ж/ж».

Общую схему механизма действия протонодонорных органических соединений можно представить следующим образом:

Схема 1



При добавлении кислот, фенолов и спиртов в системы, содержащие водный раствор щелочи или твердую щелочь, образование сопряженных органических оснований происходит *in situ* в соответствии с уравнением нейтрализации соответствующих кислот (НА) (1). Поскольку из щелочной водной фазы органические соединения практически полностью высаливаются, органические кислоты будут локализованы в органической фазе, а их более гидрофильные соли — на поверхности раздела фаз (ПРФ). Следовательно, следующая стадия взаимодействия основания с субстратом должна происходить на ПРФ (2).

Скорость реакции дегидробромирования в расчете на единицу объема органической фазы можно описать следующим уравнением:

$$W = k \cdot [K^+A^-]_{\text{ПРФ}} \cdot [\text{Sub}]_{\text{о.ф.}} \cdot S_{\text{ПРФ}} / V_{\text{о.ф.}} \quad (3)$$

В первом приближении можно считать, что константа межфазного равновесия K_p (1) пропорциональна силе кислоты в водных растворах, характеризующей величиной константы диссоциации (K_a). Следовательно, при использовании органических кислот, фенолов и спиртов в равных количествах концентрация основания $[K^+A^-]$ будет тем меньше, а его активность при взаимодействии с субстратом (2) тем больше, чем меньше константа диссоциации соответствующей кислоты K_a . Следовательно, в соответствии с (3), при уменьшении силы кислоты изменение скорости реакции дегидробромирования (W) будет определяться двумя противоположными факторами: увеличением константы скорости реакции k и уменьшением концентрации $[K^+A^-]_{\text{ПРФ}}$.

Соответственно, каталитический эффект, а именно, выгодность маршрута дегидробромирования субстрата по схеме 1, по сравнению с межфазной реакцией дегидробромирования субстрата щелочью в отсутствие кислотно-основной добавки, может быть обусловлена двумя причинами. Для кислот, у которых $K_a > K_w$, а основность сопряженного основания A^- меньше основности OH^- , каталитический эффект обусловлен *концентрационным фактором*, т.е. эффектом концентрирования основания на ПРФ за счет поверхностной активности ионной пары K^+A^- .

Для кислот, у которых $K_a < K_w$, а основность сопряженного основания A^- больше основности OH^- , каталитический эффект обусловлен *фактором основности*, т.е. повышением константы скорости реакции дегидробромирования k .

Как видно из данных табл. 1 активность исследованных карбоновых кислот, фенолов, спиртов в системах «ж/ж» зависит от эффективности стадии их нейтрализации (1). Уменьшение каталитической активности кислот и фенолов в системах «ж/ж» коррелирует с уменьшением константы равновесия K_p , которое обусловлено уменьшением констант диссоциации кислот K_a и увеличением их липофильности, которая в свою очередь уменьшает их сродство к полярной фазе и затрудняет межфазную реакцию нейтрализации (1). Спирты в системах «ж/ж» вообще не проявляют активности, поскольку концентрация алкоголят-ионов в таких системах крайне низка, что обусловлено малыми значениями K_a .

Таким образом, уменьшение скорости реакции дегидробромирования 1,2-дибром-1-фенилэтана в системах «ж/ж» коррелирует с уменьшением концентрации основания $[K^+A^-]_{\text{ПРФ}}$, а не с уменьшением константы скорости реакции k . Каталитический эффект карбоновых кислот и фенолов обусловлен *концентрационным фактором*.

Согласно экспериментальным результатам (табл. 1) активность систем «ж/т» выше активности систем «ж/ж». Низкое содержание воды в системе «ж/т» приводит к смещению равновесия стадии нейтрализации вправо, следствием чего является увеличение концентрации сопряженного основания, а также возможность генерирования сильноосновных анионов. Поэтому в системах «ж/т» влияние каталитических добавок кислотно-основной природы на активность систем является не однозначным.

Активность систем «ж/т», содержащих карбоновые кислоты, как и в случае систем «ж/ж», коррелирует с константой диссоциации K_a . Увеличение скорости реакции в этом случае обусловлено *концентрационным фактором*. В присутствии добавок фенолов в системах «ж/т» наблюдается экстремальная зависимость

активности от K_a . Для *n*-нитрофенола и фенола увеличение скорости реакции очевидно связано с концентрационным фактором, в случае *o*- и *n*-крезолов, анионы которых являются более сильными основаниями, доминирующим фактором, влияющим на скорость дегидробромирования, становится увеличение константы скорости k , и в этом случае каталитический эффект обусловлен фактором основности. Каталитическая активность систем «ж/т», содержащих спирты, возрастает по мере увеличения длины и количества углеводородных радикалов и уменьшения K_a . Следовательно, увеличение скорости реакции дегидробромирования в таких системах вызвано тем, что снижение концентрации алкоголят-ионов на ПРФ компенсируется возрастанием константы скорости реакции, обусловленным увеличением основности этих ионов. Каталитическая активность спиртов в системах «ж/т» обусловлена фактором основности.

Таким образом, в отсутствие межфазного катализатора в обоих типах систем («ж/ж» и «ж/т») активность органических кислот уменьшается в ряду: «карбоновые кислоты > фенолы > спирты». Для всех кислот активность систем «ж/т» выше активности систем «ж/ж». Внутри каждого класса по мере уменьшения кислотности наблюдается следующие изменения каталитической активности: для карбоновых кислот — уменьшение активности; для фенолов — сначала уменьшение, а потом увеличение активности; для спиртов — увеличение активности.

Из проведенных ранее исследований [5], [6], [7], [8] известно, что оптимальной для межфазных катализаторов, в частности солей тетраалкиламмония, в системах «ж/ж» и «ж/т» является концентрация $(C_{\text{кат}})_{\text{о.ф.}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, соответствующая насыщению ПРФ, причем все исследованные нами межфазные катализаторы, а также их смеси катализируют только первую стадию реакции дегидробромирования 1,2-дибром-1-фенилэтана с образованием α -бромстирола и практически неэффективны на второй стадии дегидробромирования, приводящей к образованию фенилацетилена. Поэтому для изучения эффектов синергизма целесообразно использовать смесь двух катализаторов в равных количествах при суммарной концентрации $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л [6], [8]. Для подтверждения этого заключения было проведено изучение влияния добавок 2-метилбутанола-2 на эффективность дегидробромирования 1,2-дибром-1-фенилэтана в двухфазных системах «ж/ж» и «ж/т» в присутствии ГДТМАБ (рис. 1).

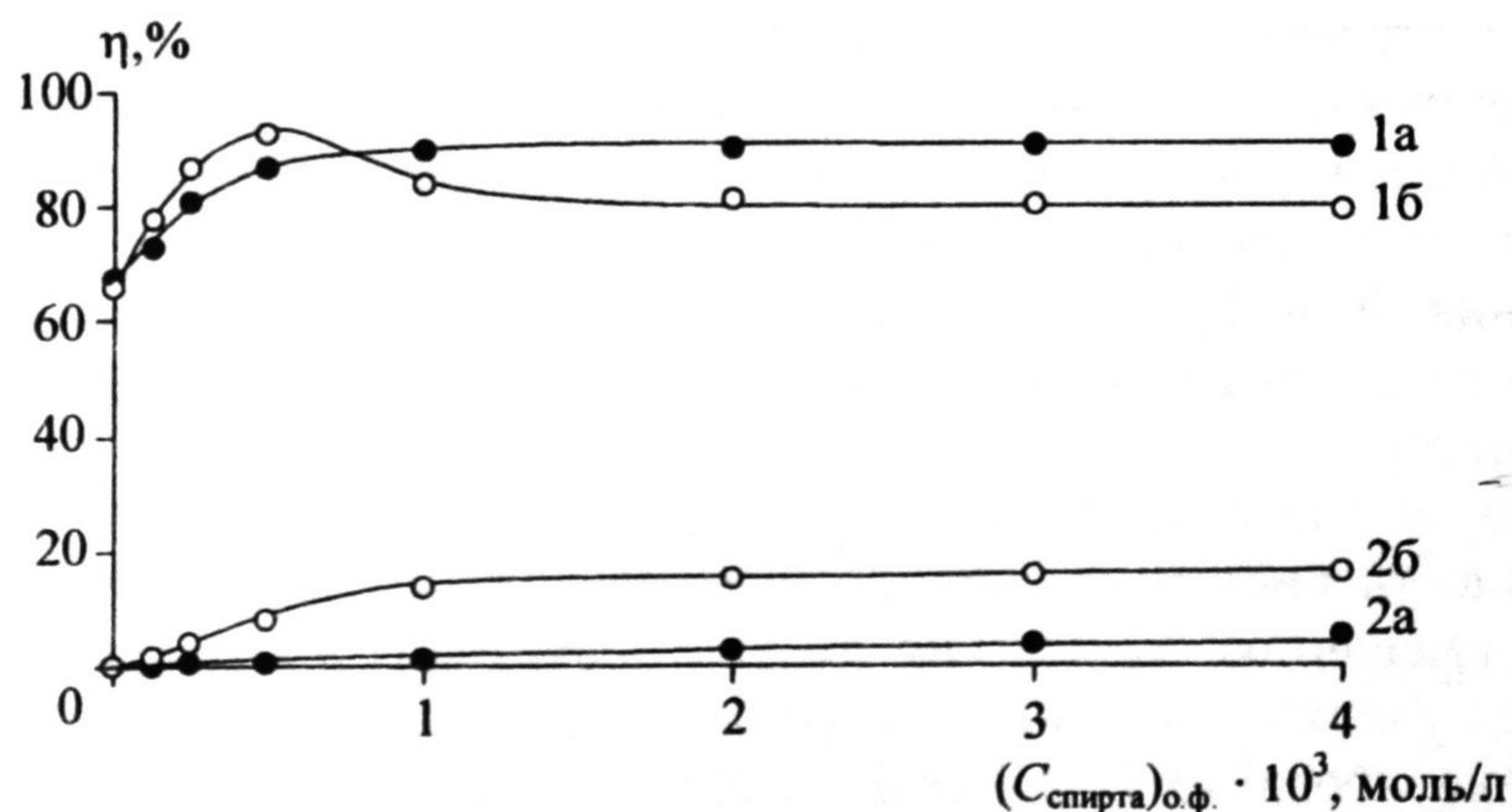


Рис. 1. Зависимость выхода α -бромстирола (кривая 1) и фенилацетилена (кривая 2) от концентрации 2-метилбутанола-2 в присутствии ГДТМАБ в системах:

- а) «ж/ж»: $(C_{\text{Sub}})_{\text{о.ф.}} = 0,8$ моль/л; $(C_{\text{кон}})_{\text{в.ф.}} = 13,45$ моль/л (50 %);
 $(C_{\text{ГДТМАБ}})_{\text{о.ф.}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $\tau = 8$ мин; 80 °С; растворитель — толуол;
 б) «ж/т»: $(C_{\text{Sub}})_{\text{о.ф.}} = 0,8$ моль/л; $(n_{\text{кон}})_{\text{т.ф.}} = 0,025$ моль;
 $(C_{\text{ГДТМАБ}})_{\text{о.ф.}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $\tau = 8$ мин; 70 °С; растворитель — толуол

Как видно из рис. 1, для смеси ГДТМАБ и спирта в системах «ж/т» характерна активность не только на первой стадии дегидробромирования 1,2-дибром-1-фенилэтана, молекула которого имеет активированный протон в бензильном положении, но и на второй стадии, когда происходит отщепление галогеноводорода от α - и β -бромстиролов, молекулы которых не содержат активированных протонов. В присутствии смеси ГДТМАБ и 2-метилбутанола-2 (рис. 1) в системах «ж/ж» основным продуктом является α -бромстирол (кривая 1а), также образуется небольшое количество фенилацетилен (кривая 2а). В системах «ж/т» выход α -бромстирола снижается (кривая 1б), а выход фенилацетилен увеличивается (2б), что свидетельствует о более высокой активности систем «ж/т».

Максимальный эффект синергетического действия наблюдается при концентрации спирта равной $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л при $(C_{\text{ГДТМАБ}})_{\text{о.ф.}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Поэтому в дальнейшем во всех случаях использовали смеси с суммарной концентрацией $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, при концентрации межфазного катализатора $(C_{\text{кат.}})_{\text{о.ф.}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л и концентрации добавки $(C_{\text{сокат.}})_{\text{о.ф.}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Данные по влиянию смеси ГДТМАБ и соединений кислотно-основной природы на эффективность реакции дегидробромирования 1,2-дибром-1-фенилэтана в системах «ж/ж» и «ж/т» представлены в табл. 2 и 3.

Таблица 2

Выходы α -бромстирола (η_1) и β -бромстирола (η_2) в системах «ж/ж» в присутствии ГДТМАБ и добавки сокатализатора: $(C_{\text{ГДТМАБ}})_{\text{о.ф.}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $(C_{\text{сокат.}})_{\text{о.ф.}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $(C_{\text{Sub}})_{\text{о.ф.}} = 0,8$ моль/л, $\tau = 8$ мин.

№	Сокатализатор	η_1	η_2	k_s
1	Без добавок	65,8	2,2	—
2	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOH}$	69,4	2,2	1,4
3	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	67,1	2,2	2,0
4	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	68,5	2,3	2,1
5	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	70,1	3,3	2,2
6	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	73,6	3,4	2,2
7	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	74,4	3,4	1,3
8	$n\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{OH}$	81,2	3,5	1,8
9	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	72,3	3,0	1,8
10	$m\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{OH}$	79,3	3,1	2,3
11	$n\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{OH}$	80,6	3,2	2,4
12	$o\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{OH}$	84,6	3,3	2,4
13	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	66,5	2,2	1,9
14	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$	66,7	2,2	1,9
15	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}$	67,4	2,2	1,9
16	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$	68,6	2,2	2,0
17	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{OH}$	68,6	2,2	2,0
18	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	69,8	2,2	2,0
19	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	69,9	2,2	2,0

Окончание табл. 2

20	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3$	82,3	2,9	2,4
21	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$	92,0	3,1	2,7

Таблица 3

Выходы α -бромстирола (η_1) и β -бромстирола (η_2) в системах «ж/т» в присутствии ГДТМАБ и добавки сокатализатора: $(C_{\text{ГДТМАБ}})_{\text{о.ф.}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $(C_{\text{сокат}})_{\text{о.ф.}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $(C_{\text{суб}})_{\text{о.ф.}} = 0,8$ моль/л, $\tau = 8$ мин.

№	Сокатализатор	η_1	η_2	k_s
1	Без добавок	65,5	2,1	—
2	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOH}$	70,4	2,7	1,5
3	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	66,4	2,3	1,6
4	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	90,2	3,5	2,2
5	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	91,4	3,5	2,3
6	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	92,3	3,9	2,3
7	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	94,7	4,5	2,5
8	$n\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{OH}$	83,6	3,1	1,8
9	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	73,2	3,0	1,8
10	$m\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{OH}$	85,3	3,2	2,3
11	$n\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{OH}$	90,8	3,7	2,4
12	$o\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{OH}$	94,7	4,0	2,5
13	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	71,7	2,1	2,0
14	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$	84,8	3,7	2,4
15	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}$	89,4	4,2	2,5
16	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$	91,4	4,6	2,5
17	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{OH}$	91,5	4,6	2,5
18	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	92,1	4,6	2,5
19	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	92,8	4,6	2,5
20	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3$	85,2	3,6	2,8*
21	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$	83,6	2,8	2,9**

* с учетом образования фенилацетилен (выход 11,2%),

** с учетом образования фенилацетилен (выход 13,6%)

Как видно из табл. 2 и 3 во всех исследованных системах «ж/ж» и «ж/т» в присутствии ГДТМАБ и сокатализатора кислотно-основной природы наблюдается увеличение активности. Для всех случаев вычислен коэффициент синергизма действия k_s по уравнению:

$$k_s = \frac{\eta_3}{\alpha_1\eta_1 + \alpha_2\eta_2}, \quad (4)$$

где η_3 — выход продукта при суммарной концентрации смеси ГДТМАБ и сокатализатора кислотно-основной природы, равной C ; η_1 — выход продукта в присутствии только ГДТМАБ с концентрацией $C_1=C$; η_2 — выход продукта в присутствии только сокатализатора кислотно-основной природы с концентрацией $C_2=C$; α_1 и α_2 — мольные доли компонентов в смеси.

Согласно данным табл. 2 и 3 как в системах «ж/ж», так и в системах «ж/т» для всех исследованных смесей наблюдается эффект синергизма действия: $k_s > 1$. При анализе этих данных можно отметить ряд закономерностей. Для каждого типа сокатализатора и типа системы характерен определенный интервал значений k_s (табл. 4).

Таблица 4

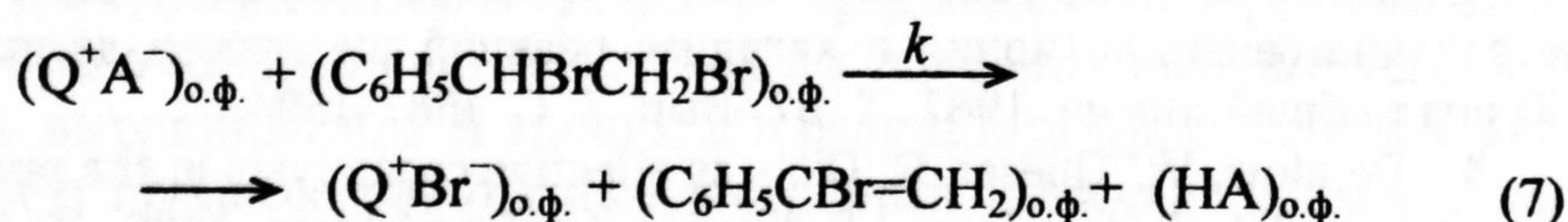
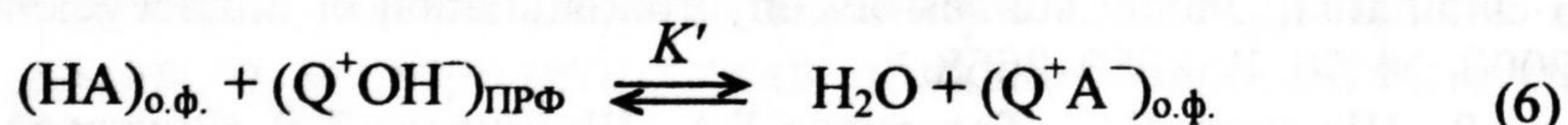
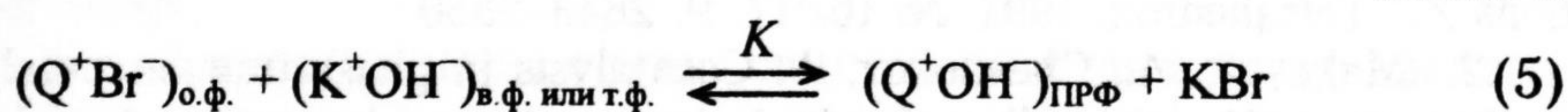
Интервалы значений k_s

№	Тип сокатализатора	Интервал значений рКа	Тип системы	k_s
1	Карбоновые кислоты	4,75÷4,95	«ж/ж»	1,3÷2,2
			«ж/т»	1,5÷2,5
2	Фенолы	7,15÷10,30	«ж/ж»	1,8÷2,4
			«ж/т»	1,8÷2,5
3	Спирты	15,90÷16,10	«ж/ж»	1,9÷2,7
			«ж/т»	2,0÷2,9

Для систем «ж/т» характерны более высокие значения k_s , чем для систем «ж/ж». Для каждого типа сокатализатора характерна внутренняя закономерность: значения k_s возрастают с уменьшением силы кислоты и усилением силы сопряженного основания. В зависимости от типа кислотного сокатализатора интервалы значений k_s смещаются в сторону более высоких значений в следующем ряду: «карбоновые кислоты < фенолы < спирты», т.е. в этом случае также наблюдается увеличение значений k_s с уменьшением силы кислоты и увеличением силы сопряженного основания.

На основании полученных закономерностей для объяснения синергизма действия солей тетраалкиламмония Q^+Br^- и органических кислот НА (карбоновых кислот, фенолов, спиртов) можно предложить следующую схему механизма их действия:

Схема 2



Согласно схеме 2, синергизм действия катализаторов может быть обусловлен следующими причинами. Во-первых, перенос иона OH^- из водной щелочной или твердой фазы КОН на ПРФ в виде ионных пар Q^+OH^- (5) способствует не только протеканию дегидробромирования субстрата на ПРФ, но и нейтрализации кислоты НА на ПРФ (6). Это приводит к смещению равновесия вправо и увеличению концентрации органического основания A^- в объеме органической фазы. Такой эффект равносителен увеличению силы кислоты при сохранении основности сопряженного основания. Естественно, что значение этого эффекта возрастает при переходе к кислотам с более низкими значениями K_a , что эквивалентно компенсации снижения концентрационного фактора.

Во-вторых, липофильный катион Q^+ способствует переносу аниона основания A^- в органическую фазу в составе ионной пары Q^+A^- . В этом случае его

взаимодействие с субстратом (7) будет происходить в органической фазе, а не на ПРФ, что, возможно, является более благоприятным для реализации переходного состояния.

Рассмотренная схема механизма (схема 2) соответствует каталитическому циклу, предложенному Макошей для объяснения влияния спиртов на механизм реакции элиминирования в условиях МФК [1], [2].

Согласно полученным в работе результатам, для реакции дегидробромирования 1,2-дибром-1-фенилэтана в системах «ж/ж» и «ж/т», не содержащих катализатор межфазного переноса, установлено наличие каталитического эффекта за счет введения в системы кислотных добавок, что связано с двумя противоположными факторами: увеличением концентрации (концентрационный фактор) или увеличением силы (фактор основности) сопряженного основания. Для каталитических композиций «гексадецилтриметиламмоний бромид (ГДТМАБ) — соединение кислотной природы (карбоновые кислоты, фенолы, спирты)» установлен синергизм действия в реакции дегидробромирования 1,2-дибром-1-фенилэтана, и показано, что величина синергетического эффекта в таких системах возрастает с уменьшением силы кислоты и, соответственно, увеличением силы сопряженного основания.

Использование смесей катализаторов межфазного переноса и сокатализаторов кислотной природы, обладающих синергизмом действия, позволяет расширить круг субстратов, пригодных для получения алкенов и алкинов в системах типа МФК/ОН⁻, поскольку способствует локализации химической стадии процесса в объеме органической фазы, а не только на ПРФ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Makosza, M., Lasek, W. Cocatalysis in phase-transfer catalysed β -elimination reactions // *Tetrahedron*. 1991. № 16/17. P. 2843-2850.
2. Makosza, M., Chesnokov, A. Cocatalysis in phase-transfer catalysed base induced β -elimination. Model studies of dehydrobromination of bromocyclohexane // *Tetrahedron*. 2000. № 56. P. 3553-3558.
3. Шаванов С.С., Толстикова Г.А., Шутенкова Т.В., Викторова Г.А. Роль алкоксидов тетраалкил(бензил)аммония в катализе реакций щелочного дегидрохлорирования // *Журнал общей химии*. 1987. Т. 57. Вып. 7. С. 1587-1594.
4. Demlow, V., Thieser, R. Diols as effective cocatalysts in the phase-transfer catalysed preparation of 1-alkynes from 1,2-dihalids // *Tetrahedron*. 1986. № 13. P. 3569-3574.
5. Суворова В.В., Паничева Л.П., Мамонтова Ю.В., Беляцкий М.К. Особенности механизма реакции дегидробромирования 1,2-дибром-1-фенилэтана в условиях межфазного катализа // *Журнал органической химии*. 2003. Т. 35. Вып. 7. С. 1018-1023.
6. Суворова В.В., Паничева Л.П., Мамонтова Ю.В., Паничев С.А. Эффективность межфазных каталитических систем в реакции дегидробромирования 1,2-дибром-1-фенилэтана // *Вестник ТюмГУ*. 2003. № 2. С. 207-216.
7. Паничева Л.П., Суворова В.В., Морозова Н.В., Федоров А.В. Эффективность солей тетраалкиламмония в межфазном катализе реакций дегидробромирования, алкилирования и эпоксицирования // *Известия ВУЗов. Химия и химическая технология*. 2003. Т. 46. Вып. 5. С. 118-122.
8. Мамонтова Ю.В., Паничева Л.П., Суворова В.В. Межфазный катализ: применение сокатализаторов в реакции дегидробромирования 1,2-дибром-1-фенилэтана // *Вестник ТюмГУ*. 2005. № 1. С. 123-131.
9. Никольский Б.П. Спутник химика: Справочник. М.-Л.: 1965. Т. 3.