

Владлена Владимировна СУВОРОВА – ассистент кафедры органической и экологической химии химического факультета
Юлия Владимировна МАМОНТОВА – аспирант кафедры органической и экологической химии химического факультета
Лариса Петровна ПАНИЧЕВА – декан химического факультета, профессор кафедры органической и экологической химии, доктор химических наук
Сергей Александрович ПАНИЧЕВ – доцент кафедры органической и экологической химии химического факультета, кандидат химических наук

УДК 547:541.128

ЭФФЕКТИВНОСТЬ МЕЖФАЗНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ В РЕАКЦИИ ДЕГИДРОБРОМИРОВАНИЯ 1,2-ДИБРОМ-1-ФЕНИЛЭТАНА

АННОТАЦИЯ. Исследована каталитическая активность межфазных катализаторов различной природы в реакции дегидробромирования 1,2-дибром-1-фенилэтана, протекающей в двухфазных водно-органических системах, содержащих: а) концентрированный водный раствор щелочи («жидкость/жидкость») и б) твердую щелочь («жидкость/твердая фаза»).

The catalytic activity of phase-transfer catalysts of a various nature is investigated in the 1,2-dibromine-1-phenylethane dehydrobromination reaction, proceeding in biphasic aqueous-organic systems, containing: a) the concentrated water solution of alkali («liquid/liquid») and б) firm alkali («liquid/solid phase»).

Метод межфазного катализа (МФК) нашел широкое применение в самых разнообразных областях органического синтеза и используется для проведения реакций в двухфазных системах, в которых неполярные и полярные (ионные) реагенты находятся в разных фазах. Для эффективного применения МФК принципиально важен выбор катализатора межфазного переноса неорганического аниона в органическую фазу. В качестве таких катализаторов используются высоколипофильные ониевые соли, например, соли тетраалкиламмония, или нейтральные комплексанты катионов, которые эффективно переносят анион в органическую фазу в составе ионной пары [1-3]. Однако для реакций с участием концентрированных водных растворов щелочей метод МФК не всегда можно реализовать по механизму переноса неорганического аниона липофильным катионом (Q^+) в органическую фазу. Большинство из известных межфазных переносчиков не способно эффективно переносить высокогидрофильный гидроксид-анион в органическую фазу в составе ионной пары Q^+OH^- . В связи с этим предложена модель [4], согласно которой в таких системах реакция преимущественно протекает по механизму с участием поверхности раздела фаз (ПРФ). В настоящее время известно, что системы, включающие концентрированные растворы щелочей, могут работать по обоим механизмам [5]. Однако нет однозначных представлений о том, какой из этих ме-

ханизмов является предпочтительным, и, соответственно, принципы подбора межфазных катализаторов для МФК/ OH^- систем теоретически не обоснованы. Например, отмечается, что в нейтральных средах с водными растворами солей активны высоколипофильные катализаторы типа $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$, $(\text{C}_8\text{H}_{17})_4\text{N}^+$, так как реакция идет в объеме органической фазы, а в системах с концентрированными щелочами предпочтительны гидрофильные катализаторы типа $(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{N}^+$, так как со щелочами реакция идет на ПРФ [6]. Для реакций, протекающих по экстракционному механизму, отмечается соответствие между каталитической активностью межфазных катализаторов и их растворимостью в органической фазе [6], а для реакций, протекающих с участием ПРФ, предполагается, что каталитическая активность тетраалкиламмониевых солей симметричного строения коррелирует с их поверхностной активностью [7]. Анализ эффективности действия межфазных катализаторов различной природы в МФК/ OH^- системах с твердыми щелочами в литературе практически отсутствует.

В данной работе проведено сравнительное исследование каталитической активности межфазных катализаторов и поверхностно-активных веществ (ПАВ) различной природы в МФК/ OH^- системах с концентрированным водным раствором щелочи «жидкость/жидкость (ж/ж)» и твердой щелочью «жидкость/твердая фаза (ж/т)» на примере модельной реакции дегидробромирования 1,2-дибром-1-фенилэтана.

Экспериментальная часть

Реакцию дегидробромирования 1,2-дибром-1-фенилэтана проводили в стеклянном реакторе, снабженном термостатирующей рубашкой и обратным холодильником, при интенсивном перемешивании смеси магнитной мешалкой.

В качестве межфазных катализаторов и поверхностно-активных веществ (ПАВ) использовались:

1. *Анионные ПАВ*: пальмитат натрия, гексадецилсульфат натрия, тетрадецилсульфонат натрия.
2. *Неионогенные ПАВ*: полиэтиленгликоль (ПЭГ, $M = 13000-15000$), монододециловый эфир трикозанэтиленгликоля (Brij-35).
3. *Четвертичные аммониевые соли*: тетраметиламмоний бромид, тетрабутиламмоний бромид, тетрадецилтриметиламмоний бромид, цетилтриметиламмоний бромид.

Изучение влияния природы и концентрации ПАВ на выход α -бромстирола, β -бромстирола и фенилацетилена проводилось в системах:

а) «жидкость/жидкость»

В реактор помещали 4 мл раствора 1,2-дибром-1-фенилэтана в толуоле с концентрацией $C(\text{суб.})_{\text{о. ф.}} = 0,8$ моль/л и межфазный катализатор. Затем добавляли 4 мл водного раствора КОН с концентрацией $C(\text{кон})_{\text{в. ф.}} = 13,45$ моль/л (50 масс. %), ($V_{\text{в. ф.}} : V_{\text{о. ф.}} = 1:1$), $\omega = 2100$ об/мин, $T = 80^\circ\text{C}$;

б) «жидкость/твердая фаза»

В реактор помещали 4 мл раствора 1,2-дибром-1-фенилэтана в толуоле с концентрацией $C(\text{суб.})_{\text{о. ф.}} = 0,8$ моль/л, межфазный катализатор и $7 \cdot 10^{-3}$ мл ($3,9 \cdot 10^{-4}$ моль) дистиллированной воды, $n_{\text{H}_2\text{O}} : n_{\text{KOH}} = 0,016$. Затем добавляли 1,4256 г твердого, измельченного и просеянного через сито ($d = 0,4$ мм) гидроксида калия в количестве $n_{\text{KOH}} = 2,5 \cdot 10^{-2}$ моль, $\omega = 1500$ об/мин, $T = 70^\circ\text{C}$. Проводилась также серия опытов с изменением объема добавленной воды в интервале от 0 до $8 \cdot 10^{-2}$ мл.

Анализ продуктов реакции проводили методом ГЖХ на хроматографе «Кристалл 2000 М» с ионизационно-пламенным детектором в изотермическом режиме на кварцевой капиллярной колонке ($l = 22$ м; $d = 0,32$ мм) с иммобилизованной фазой SE-30. Температура колонки – 170°C , термостата и детектора – 200°C . Газ-носитель – аргон.

Содержание щелочи в органической фазе определяли методом обратного титрования.

Результаты и обсуждение

Хроматографический анализ продуктов реакции показал, что в двухфазных системах «ж/ж» с 50% раствором КОН и «ж/т» с порошкообразным мелкодисперсным КОН и органической фазой, содержащей раствор субстрата и межфазного катализатора в толуоле, основным продуктом на первой стадии реакции является α -бромстирол, побочным – β -бромстирол. Продукты нуклеофильного замещения (ацетофенон) обнаружены в следовых количествах. Вторая стадия реакции дегидробромирования протекает с образованием фенилацетилена.

В таблице 1 представлены данные по влиянию природы ПАВ и межфазных переносчиков на эффективность процесса дегидробромирования 1,2-дибром-1-фенилэтана в системах «ж/ж» и «ж/т».

Анионактивные ПАВ, как правило, не используются в качестве межфазных переносчиков и являются, как видно из таблицы 1, наименее активными в условиях МФК. Это свидетельствует о том, что их способность стабилизировать эмульсии в системах «ж/ж» и суспензии в системах «ж/т» не является ключевым фактором, определяющим каталитическую активность. Однако в системах «ж/т» в присутствии $C_{14}H_{29}OSO_3Na$ и $C_{16}H_{33}SO_4Na$ наблюдается увеличение выхода α -бромстирола. Это, возможно, обусловлено тем, что в системах «ж/т» щелочь эффективно поглощает влагу с образованием на поверхности твердой фазы своеобразной водной пленки или «омега-фазы», в которой активность воды крайне низка и, соответственно, липофильные анионы ПАВ практически не гидратированы. Если липофильные анионы, не имеющие гидратной оболочки, участвуют в депротонировании субстрата в объеме органической фазы, а затем регенерируются на поверхности твердой щелочи, то таким образом осуществляется перенос протона от субстрата к ПРФ. Эффективность действия анионов ПАВ коррелирует с их способностью дегидратироваться и сольватироваться молекулами субстрата и уменьшается в ряду: $C_{16}H_{33}OSO_3Na$, $C_{14}H_{29}SO_4Na$, $C_{15}H_{31}COONa$.

Таблица 1

Влияние природы ПАВ на выход продуктов дегидробромирования 1,2-дибром-1-фенилэтана. $C_{(ПАВ)}_{0.ф.} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $\tau = 8$ мин.
(1 – α -бромстирол, 2 – β -бромстирол, 3 – фенилацетилен)

ПАВ	Выход продуктов, %					
	система «ж/ж»			система «ж/т»		
	1	2	3	1	2	3
без ПАВ	0,6	0,0	0,0	0,8	0,0	0,0
$C_{15}H_{31}COONa$	0,6	0,0	0,0	0,8	0,0	0,0
$C_{14}H_{29}OSO_3Na$	0,8	0,0	0,0	9,0	1,4	0,0
$C_{16}H_{33}SO_4Na$	0,8	0,0	0,0	20,4	2,8	1,8
$C_{12}H_{25}O(CH_2-CH_2O)_{23}H$	9,6	1,3	1,0	88,8	3,7	2,5
$HO(CH_2-CH_2O)_nH$ $M = 13000-15000$	9,6	0,8	1,7	84,5	5,9	7,0
$(CH_3)_4NBr$	1,2	0,0	0,0	42,9	2,0	0,4
$(C_4H_9)_4NBr$	58,8	2,9	0,4	83,3	3,7	1,2
$C_{14}H_{29}(CH_3)_3NBr$	59,9	2,5	0,4	65,5	2,8	0,8
$C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$	67,8	2,1	0,4	73,9	3,5	0,8


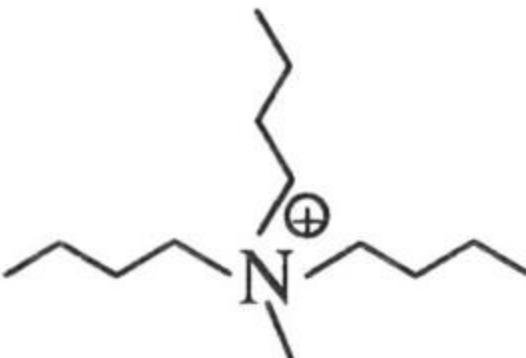
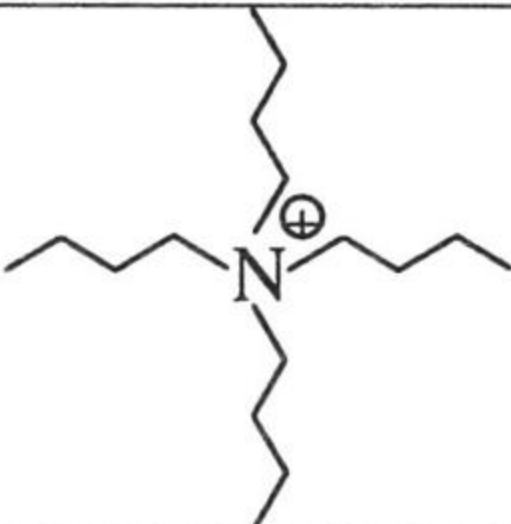
Неионогенные ПАВ (ПЭГ, Vrij-35), как линейные аналоги краун-эфиров, являются нейтральными комплексантами неорганических катионов, образуют липофильные катионы и могут быть использованы в качестве межфазных переносчиков неорганических анионов. Однако, как показывает таблица 1, эффективность действия

ПЭГ и Brij-35 в системах «ж/ж» невелика, что, вероятно, обусловлено их способностью растворяться в щелочной водной фазе, т. е. гидрофильностью, тогда как в системах «ж/т» они зарекомендовали себя в качестве высокоэффективных катализаторов. Возможно, их эффективность в системах «ж/т» в присутствии твердой щелочи также обусловлена основными свойствами дегидратированных молекул и способностью переносить протон от субстрата к ПРФ.

Катионактивные ПАВ (тетраалкиламмониевые соли) являются классическими межфазными переносчиками анионов и обладают достаточно высокой каталитической активностью как в системах «ж/т», так и в системах «ж/ж», причем в ряду гомологов: $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$, $\text{C}_{14}\text{H}_{29}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$, $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$ активность возрастает с увеличением длины длинноцепочечного радикала, т. е. с увеличением липофильности (табл. 1). При этом активность соли $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$ с катионом симметричного строения и малодоступным зарядом на атоме азота выше активности солей $\text{C}_{14}\text{H}_{29}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$ и $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$ с длинноцепочечным катионом и более доступным зарядом в системах «ж/т» и ниже в системах «ж/ж». Для систем «ж/ж» такой эффект согласуется с известными экспериментальными данными [5] (табл. 2).

Таблица 2

Влияние структуры катиона тетраалкиламмония на его свойства в МФК/ОН системах «ж/ж» [5]

катализатор			
доступность заряда	отличная	хорошая	удовлетворительная
липофильность катиона	плохая	умеренная	хорошая
действие	плохое	хорошее	умеренное

Согласно данным работы [7], каталитическая активность тетраалкиламмониевых солей симметричного строения коррелирует с их поверхностной активностью, которая по мере увеличения длины алкильных заместителей сначала увеличивается, а затем падает за счет уменьшения «доступности» заряда на атоме азота. В ряду органических растворителей метиленхлорид, бензол, *n*-ксилол минимум межфазного натяжения и максимум каталитической активности смещается в сторону больших по размеру катионов [7]. С другой стороны, при изучении изменения растворимости ПАВ в масле и воде, в зависимости от солености водной фазы и алканового числа органической фазы, было установлено, что при последовательном изменении гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ) поверхностно-активного вещества от преобладания гидрофильности к преобладанию липофильности (при достаточной выраженной дифильности) минимум межфазного натяжения соответствует коэффициенту распределения ПАВ между маслом и водой, равному единице [8]. В связи с этим возникает ряд вопросов. Можно ли считать, что при увеличении размера катионов тетраалкиламмония симметричного строения наблюдается последовательное изменение ГЛБ? Чем обусловлено увеличение межфазного натяжения после минимума и падение каталитической активности?

При отсутствии данных, необходимых для расчета гидрофильно-липофильного баланса ПАВ по шкале Гриффина [9], ГЛБ в первом приближении можно охарактеризовать соотношением развитости полярной и неполярной частей. В работе [10] ГЛБ определяли как объемное отношение гидрофильных головок и липофильных хвостов ($V_{\Gamma}/V_{\text{л}}$).

С увеличением размера симметричных катионов тетраалкиламмония для соответствующей ионной пары Q^+OH^- должно наблюдаться не только увеличение $V_{л}$, но и увеличение $V_{г}$, так как по мере уменьшения «доступности» заряда на атоме азота будет увеличиваться «рыхлость» ионной пары. Таким образом, если с увеличением размера симметричных катионов тетраалкиламмония сначала преобладает рост $V_{л}$, а затем рост $V_{г}$, то параметр $V_{г}/V_{л}$ будет меняться экстремально – сначала падать, а затем расти. Максимальная способность снижать межфазное натяжение в зависимости от размера катиона соответствует минимальной величине параметра $V_{г}/V_{л}$ и максимум каталитической активности соответствует тем катализаторам, у которых минимально развита гидрофильная часть ($V_{г}$) и максимально развита липофильная часть ($V_{л}$), но при этом реально достижимое минимальное значение $V_{г}/V_{л}$ для данного типа катализаторов может оказаться больше той величины, которая соответствует равному сродству ПАВ к водной и органической фазам. В системах МФК/ OH^- , в отличие от других систем МФК, высокогидрофильный анион OH^- существенно усиливает гидрофильную часть в ионной паре Q^+OH^- . Для таких систем гораздо труднее подобрать достаточно липофильный катион, который обеспечил бы равное сродство к водной и органической фазам и уж тем более преобладание липофильности над гидрофильностью. По существу это означает, что в МФК/ OH^- системах для большинства известных межфазных катализаторов увеличение активности может действительно коррелировать с увеличением их способности адсорбироваться из водной фазы на ПРФ. Но эта корреляция справедлива только тогда, когда имеет место преобладание гидрофильности над липофильностью.

Если за счет изменения структуры межфазного катализатора, увеличения концентрации щелочи в водной фазе или подбора органического растворителя сместить ГЛБ в область липофильности, то с увеличением липофильности может наблюдаться повышение межфазного натяжения. Каталитическая активность при этом может не падать, а возрастет за счет увеличения растворимости межфазного катализатора в органической фазе и перехода от механизма реакции с участием поверхности раздела фаз к экстракционному механизму.

Для проверки указанного предположения необходимо подобрать достаточно липофильные катализаторы, а оценить в какую область будет смещен ГЛБ проще всего по их эмульгирующей способности.

В соответствии с известной моделью эмульсий [9], поверхность раздела между фазами и, соответственно, межфазное натяжение можно условно разделить на две части ($\sigma_1 + \sigma_2 = \sigma$): первую (σ_1), связанную с областью контакта полярных групп с водой, и вторую (σ_2), соответствующую области контакта углеводородных цепей молекул ПАВ с органической фазой. Тип образуемой эмульсии («в/м» или «м/в») должен быть таким, чтобы внутренняя поверхность характеризовалась высоким межфазным натяжением. Это правило иногда формулируется таким образом: внешней должна быть та фаза, в которой лучше растворяется вещество, образующее эмульсию. Уменьшению параметра $V_{г}/V_{л}$ должно соответствовать увеличение σ_1 и уменьшение σ_2 , а также переход эмульсии от типа «м/в» к типу «в/м».

В связи с тем, что в системах «ж/ж» максимальная каталитическая активность наблюдалась для межфазных катализаторов $(C_4H_9)_4NBr$, $C_{14}H_{29}(CH_3)_3NBr$ и $C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$, мы оценили устойчивость эмульсий, образующихся в их присутствии. В системах «ж/ж» при интенсивном перемешивании наблюдалось образование множественных эмульсий (прямого и обратного типа). При седиментационном расслоении смесей происходило быстрое разрушение прямых эмульсий «м/в», как менее устойчивых. При этом сохранялась агрегативная устойчивость микрокапель обратных эмульсий «в/м». Это свидетельствует о том, что в присутствии указанных межфазных катализаторов: $\sigma_2/\sigma_1 < 1$, так как наибольшее развитие в

микрокаплях получает внешняя низкоэнергетическая поверхность контакта углеводородных цепей с органической фазой. Если предположить, что количество эмульгированной водной фазы пропорционально содержанию щелочи в органической фазе, определяемой методом обратного титрования, то по увеличению щелочности органической фазы в присутствии межфазного катализатора можно судить об уменьшении отношения σ_2/σ_1 , которое в свою очередь пропорционально уменьшению параметра V_r/V_l и увеличению липофильности катализатора.

Для подтверждения того, что именно высокое сродство к органической фазе определяет каталитическую активность межфазных катализаторов в МФК/ОН системах, было проведено сравнение способности стабилизировать обратную эмульсию «в/м» с каталитической активностью для $C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$ и $(C_4H_9)_4NBr$ в системах «ж/ж» (рис. 1а,б) и в системах «ж/т» (рис. 2а,б).

Как видно из рис. 1а, в системах «ж/ж» содержание щелочи в органической фазе выше для $C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$, т. е. для этого катализатора параметр V_r/V_l ниже и, соответственно, растворимость в органической фазе выше, чем для $(C_4H_9)_4NBr$. Каталитическая активность также выше для $C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$, чем для $(C_4H_9)_4NBr$ (рис. 1б). Эти данные согласуются с данными таблицы 1. Несмотря на то, что при равном количестве атомов углерода симметричные катионы тетраалкиламмония, по сравнению с длинноцепочечными катионами, из-за стерических факторов имеют более выраженную липофильную часть (V_l), в МФК/ОН системах «ж/ж» целесообразно использовать последние, так как рост гидрофильной части (V_r) за счет гидратной оболочки OH^- компенсируется ее уменьшением за счет образования более «тесной» ионной пары (выше доступность заряда на атоме азота). В ряду длинноцепочечных гомологов алкилтриметиламмония активность возрастает с увеличением липофильности.

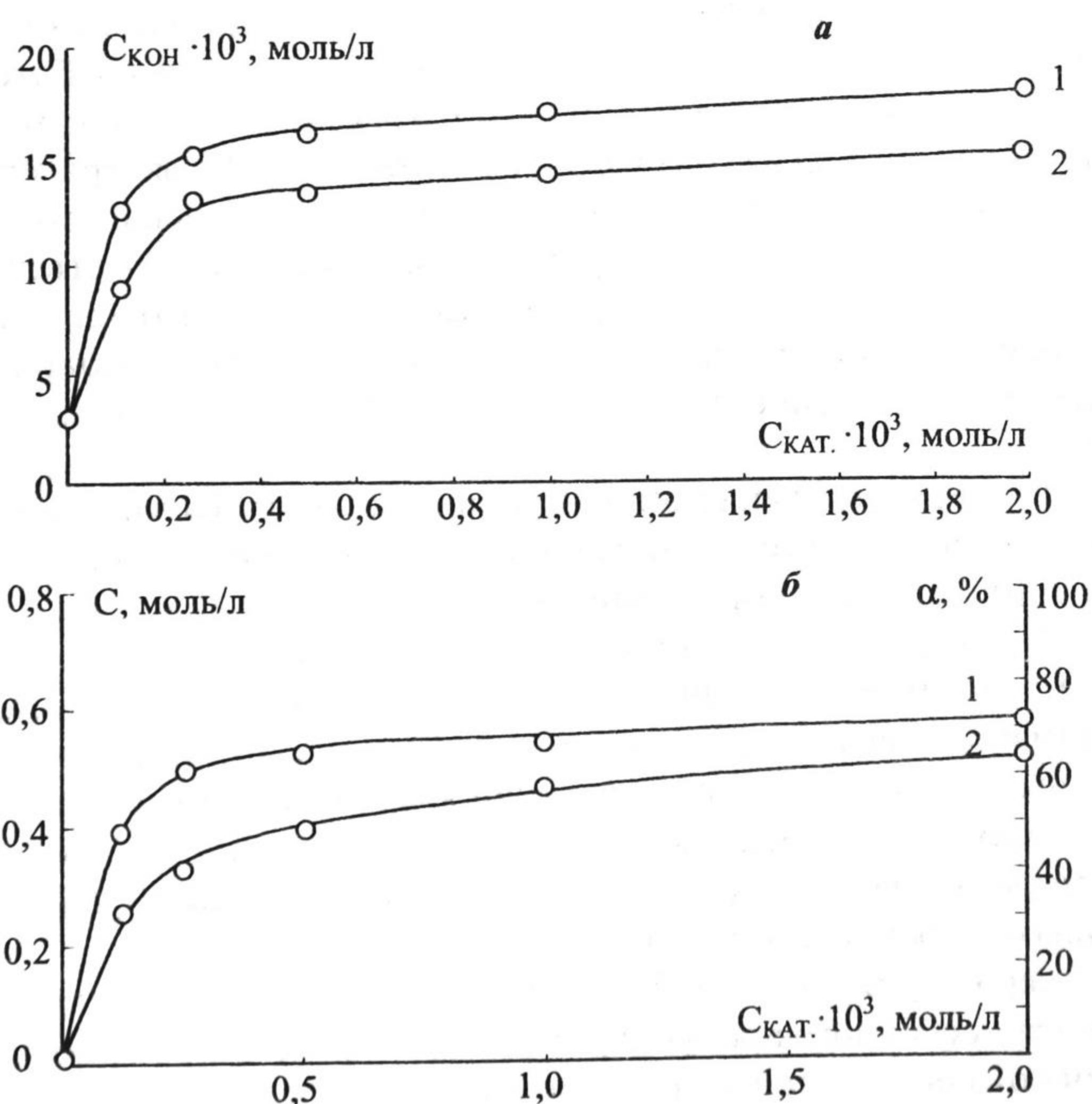


Рис. 1. Влияние концентрации цетилтриметиламмоний бромид (1) и тетрабутиламмоний бромид (2) на содержание щелочи в органической фазе (а) и выход α-бромстирола (б) в двухфазной системе «жидкость/жидкость»

Для обоих межфазных катализаторов содержание щелочи в органической фазе возрастает с увеличением концентрации катализатора в органической фазе до $0,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л и далее запределивается (рис. 1а). Аналогичный ход зависимостей наблюдается для выхода α -бромстирола от концентрации катализатора (рис. 2б). Для объяснения характера кривых концентрационных зависимостей необходимо учесть физико-химические свойства растворов ПАВ в углеводородной фазе. При небольших концентрациях в таких растворах наблюдается ступенчатая ассоциация с образованием малых сферических предмицелл. Критической концентрацией мицеллообразования (ККМ) считается область концентраций, выше которой происходит значительный рост числа агрегации без существенного изменения количества частиц, а наиболее вероятной моделью для таких агрегатов является модель ламеллярных мицелл [11]. По данным вискозиметрических измерений, для раствора $C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBrg$ в кумоле ККМ равна $1,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л [12]. Возможно, что присутствие 1,2-дибром-1-фенилэтана в толуоле и замена растворителя смещают ККМ межфазных катализаторов $C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBrg$ и $(C_4H_9)_4NBrg$ в область концентраций $(0,5-1,0) \cdot 10^{-3}$ моль/л. При концентрации катализатора выше ККМ увеличение размера ламеллярных мицелл без увеличения их числа не приводит к повышению стабильности обратных эмульсий «в/м» и увеличению каталитической активности.

Оценить ГЛБ межфазных катализаторов в системах «ж/т» несколько сложнее, однако при небольших добавках воды (1,6 мол. % от содержания KOH), достаточных для образования «омега-фазы», возможно частичное эмульгирование насыщенной щелочью водной фазы в органической фазе. В системах «ж/т» как эмульгирующая способность (рис. 2а), так и каталитическая активность (рис. 2б) несколько выше для $(C_4H_9)_4NBrg$, чем для $C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBrg$. Возможно, это связано с уменьшением гидрофильности ионных пар Q^+OH^- . Согласно работе [13], в системе из равных объемов хлорбензола и водного раствора NaOH по мере увеличения концентрации щелочи в водной фазе от 4,8 М до 20 М в экстрагирующемся в органическую фазу $(C_6H_{13})_4N^+OH^- \cdot nH_2O$ величина n уменьшается от 11 до 3,5. Следовательно, в системах «ж/т» гидрофильность OH^- уже существенно не отличается от гидрофильности других неорганических анионов, что приводит к уменьшению величины V_r и симметричные катионы тетраалкиламмония по сравнению с длинноцепочечными катионами становятся более липофильными и более активными.

В системах «ж/т» увеличение концентрации катализатора в органической фазе до $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л способствует протеканию второй стадии дегидробромирования 1,2-дибром-1-фенилэтана с образованием фенилацетилен (рис. 2б).

Следует отметить, что содержание эмульгированной щелочи в органической фазе в системах «ж/т» существенно ниже, чем в системах «ж/ж» (рис. 2а), а каталитическая активность выше, чем в системах «ж/ж» (рис. 2б). Вероятно, в системах «ж/т» основным местом протекания реакции является поверхность твердой фазы или «омега-фаза», а в системах «ж/ж» реакция преимущественно протекает на поверхности раздела капель как обратной, так и прямой эмульсий, образующихся в процессе динамического перемешивания.

Чтобы оценить роль «омега-фазы», была исследована зависимость выхода α -бромстирола – основного продукта реакции дегидробромирования 1,2-дибром-1-фенилэтана от добавок воды в системе «ж/т» (рис. 3). Зависимость имеет экстремальный характер, что согласуется с известными экспериментальными данными [1–3, 14, 15].

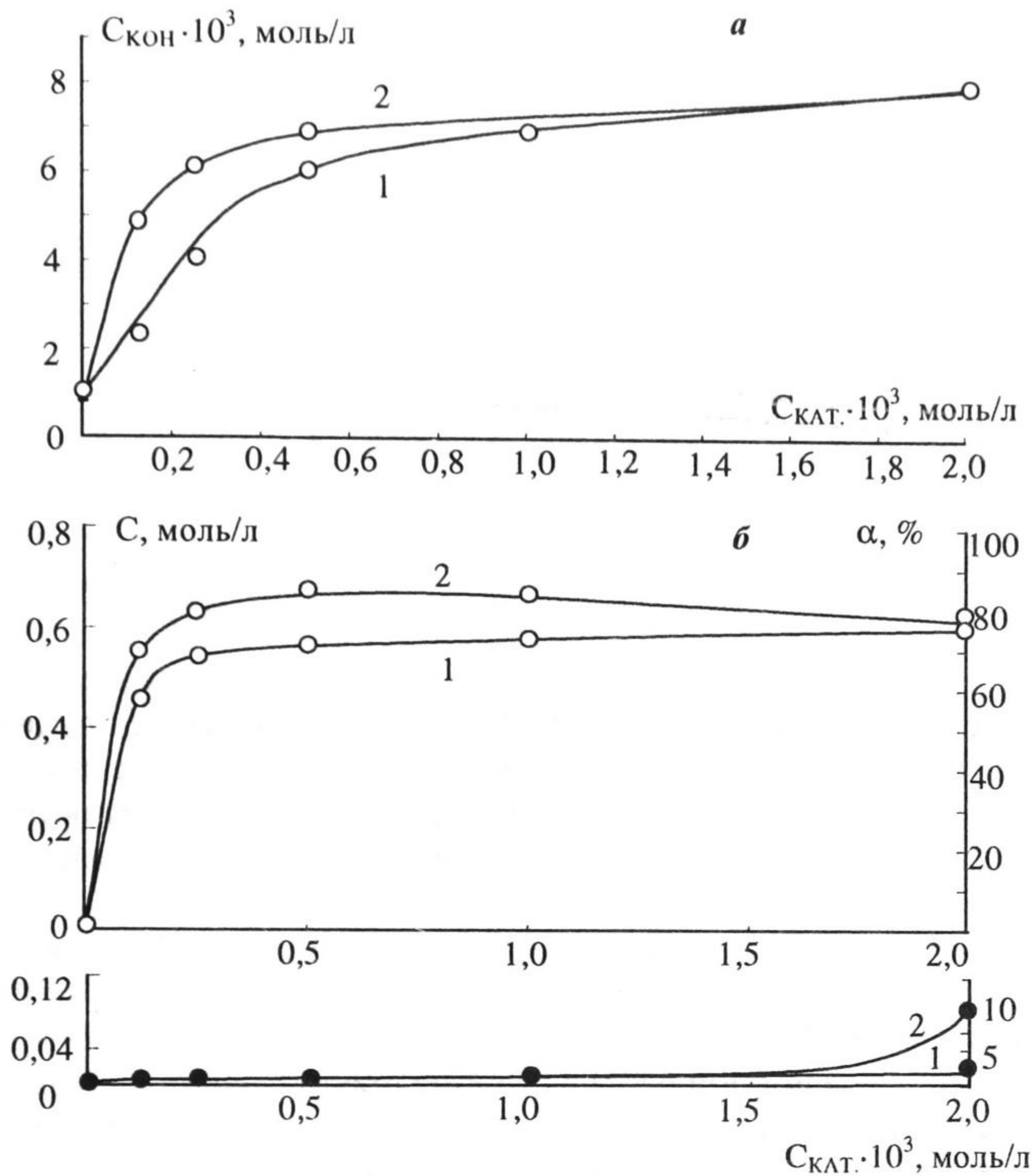


Рис. 2. Влияние концентрации цетилтриметиламмоний бромида (1) и тетрабутиламмоний бромида (2) на содержание щелочи в органической фазе (а) и выход α -бромстирола (○) и фенилацетилена (●) (б) в двухфазной системе «жидкость/твердая фаза»

Предполагается, что небольшие добавки воды способствуют разрушению кристаллической решетки твердого основания и формированию на ПРФ своеобразной водной пленки или «омега-фазы», в которой (или на поверхности которой) осуществляется межфазное взаимодействие. При оптимальном содержании воды создаются благоприятные условия для образования реакционного комплекса с участием катализатора, аниона и субстрата и наблюдается максимальная скорость реакции [14,15].

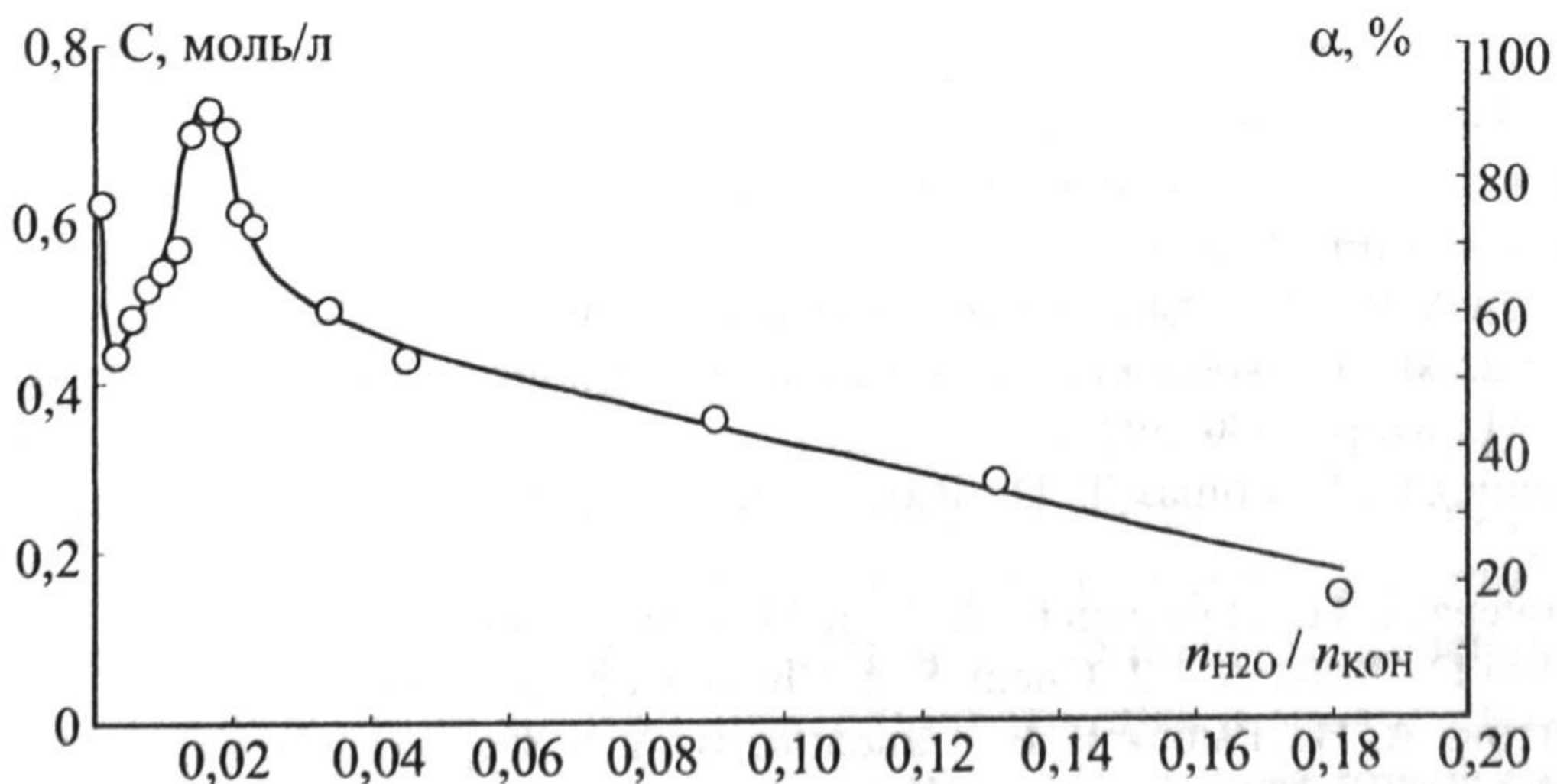
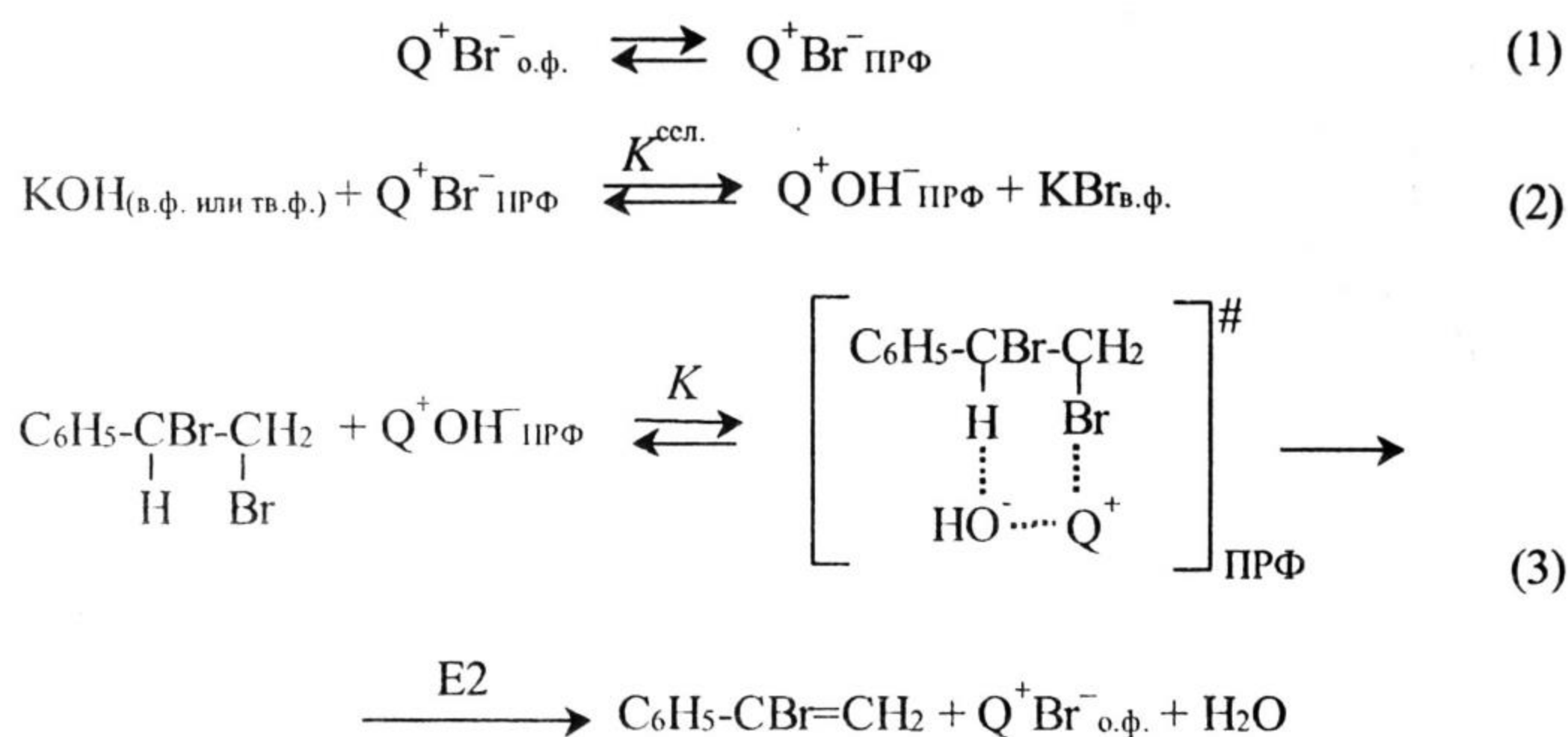


Рис. 3. Зависимость выхода α -бромстирола от количества добавленной воды ($n_{H_2O} / n_{кон}$) в системе «жидкость/твердая фаза»

Предположительный механизм реакции с участием ПРФ как для системы «ж/ж», так и для системы «ж/т» можно представить схемой 1.

Схема 1



Согласно схеме межфазный катализатор распределяется между органической фазой и ПРФ (1), так как из концентрированного водного раствора щелочи он практически полностью высаливается. На ПРФ осуществляется ионный обмен с образованием липофильной ионной пары Q^+OH^- (2), которая затем вступает во взаимодействие с субстратом (3).

Таким образом, в работе показано, что в системах МФК/ОН эффективность межфазного переноса высоко гидрофильного гидроксид-иона липофильным катионом межфазного катализатора зависит от сдвига гидрофильно-липофильного баланса образующейся ионной пары в сторону преобладания липофильной части над гидрофильной. Гидрофильность ионных пар с катионами тетраалкиламмония можно уменьшить за счет использования длинноцепочечных катионов алкилтриметиламмония, а липофильность увеличить за счет увеличения длины алкильного радикала. При недостаточной липофильности межфазного катализатора реакция протекает преимущественно по механизму с участием поверхности раздела фаз. Эффективность катализа в системах «жидкость/твердая фаза» можно повысить за счет образования «омега-фазы» в присутствии небольших добавок воды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Демлов Э., Демлов З. Межфазный катализ. М.: Мир, 1997. 485 с.
2. Вебер В., Гокель Г. Межфазный катализ в органическом синтезе. М.: Мир, 1980. 327 с.
3. Старкс Г. М. Межфазный катализ: химия, катализаторы и применение / Пер. с англ. М.: Химия, 1991. 157 с.
4. Makosza M. // Pure Appl. Chem. 1975. V. 43. № 3–4. P. 439–462.
5. Rabinovitz M., Cohen Y., Halpern M. // Angew. Chem. 1996. № 98. P. 958–968.
6. Юфит С. С. // ЖВХО им. Менделеева. 1986. Т. 31. № 2. С. 134–143.
7. Mason D., Magdassi S., Sasson Y. // J. Org. Chem. 1990. V. 55. P. 2714–2717.
8. Ланжевен Д. / Микроэмульсии. Структура и динамика / Под ред. С. Е. Фриберга и П. Ботореля. М.: Мир, 1990. С. 257–290.
9. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. 568 с.
10. Роббинс М. Л. / Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии / Под ред. К. Миттела. М.: Мир, 1980. 597 с.
11. O'Connor C. J., Lomax T. D., Ramage R. E. // Advan. Colloid and Interface Sci. 1984. V. 20. P. 21–97.
12. Паничева Л. П., Паничев С. А. // Нефтехимия. 1998. Т. 38. С. 3–14.
13. Landini D., Maia A. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1984. P. 1041–1042.
14. Вахитова А. Н., Рыбак В. В., Савелова В. А. // Журнал органической химии. 1998. Т. 34. Вып. 9. С. 1286–1292.
15. Dermeik S., Sasson Y. // J. Fluorine Chem. 1983. V. 22. № 5. P. 431–437.