

На правах рукописи

МАМОНТОВА Юлия Владимировна

СИНЕРГИЗМ ДЕЙСТВИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ МЕЖФАЗНОГО
ПЕРЕНОСА И СОЕДИНЕНИЙ КИСЛОТНО-ОСНОВНОЙ ПРИРОДЫ В
РЕАКЦИИ ДЕГИДРОБРОМИРОВАНИЯ 1,2-ДИБРОМ-1-ФЕНИЛЭТАНА В
ДВУХФАЗНЫХ СИСТЕМАХ

Автореферат диссертации на соискание ученой
степени кандидата химических наук

Специальность 02.00.03 – Органическая химия

Тюмень – 2006

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

Научный руководитель: доктор педагогических наук,
кандидат химических наук, доцент
Паничев Сергей Александрович

Официальные оппоненты доктор химических наук,
профессор
Сторожок Надежда Михайловна

кандидат химических наук,
доцент
Сагитуллина Галина Павловна

Ведущая организация Московский государственный
университет им. М.В. Ломоносова,
химический факультет

Защита состоится «15» декабря 2006 года в 13 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. 118.

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

Автореферат разослан «15» ноября 2006 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук _____

Котова Т.П.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Метод межфазного катализа (МФК) является одним из наиболее эффективных способов регулирования процессов органического и нефтехимического синтеза. В последнее время значительно возрос интерес к двухфазным системам, содержащим щелочную фазу (водную или твердую), для проведения реакций элиминирования, а также других химических превращений, включающих стадию депротонирования субстрата. Метод МФК (каталитические МФК/ OH^- -системы) имеет особые перспективы в решении практически важной задачи повышения эффективности и селективности реакций дегидрогалогенирования — основного способа получения алкенов и алкинов, являющихся ценным сырьем для органического синтеза. Важным преимуществом метода МФК в таких процессах является использование твердых гидроксидов щелочных металлов и их водных растворов, что позволяет исключить применение высокочувствительных к влаге и пожароопасных щелочных металлов для получения их алкоголятов, амидов и гидридов, позволяет избавиться от необходимости тщательной осушки реагентов и использования дорогостоящих апротонных растворителей.

В настоящее время установлено, что в МФК/ OH^- -системах дегидрогалогенирование субстратов происходит по механизму МФК с участием поверхности раздела фаз (ПРФ-механизм), что обусловлено неспособностью большинства известных катализаторов межфазного переноса эффективно экстрагировать высоко гидрофильный гидроксид-анион в объем органической фазы. Специфическое влияние ПРФ на механизм реакции элиминирования ограничивает возможность применения этого метода для субстратов, не имеющих активированного протона.

Для решения проблемы плохой экстракции гидроксид-ионов и обеспечения возможности протекания химической стадии процесса дегидрогалогенирования в объеме органической фазы перспективным является использование смесей межфазных катализаторов или добавок сокатализаторов кислотного-основной природы (карбоновых кислот, фенолов, спиртов, аминов). Однако представления о взаимном влиянии компонентов в таких смесях и способах подбора оптимальных составов композиций в настоящее время не выходят за рамки предположений и гипотез.

Поэтому систематическое исследование активности катализаторов межфазного переноса различной природы, влияния кислотных-основных добавок на эффективность реакций элиминирования в гетерофазных системах «жидкость / жидкость» и «жидкость / твердая фаза» представляет значительный теоретический интерес для развития модельных представлений о механизме реакций в МФК/ OH^- -системах и о механизме синергетического действия различных катализаторов. Такие исследования также представляют большой практический интерес, связанный с необходимостью расширения

круга субстратов и повышения эффективности и селективности процессов синтеза непредельных соединений.

Целью работы является исследование эффективности катализаторов межфазного переноса, а также их смесей с органическими соединениями кислотно-основной природы в реакции дегидробромирования 1,2-дибром-1-фенилэтана для двух типов двухфазных систем:

а) «ж/ж» (органическая фаза + водный раствор щелочи),

б) «ж/т» (органическая фаза + твердый гидроксид щелочного металла),

в зависимости от состава и структуры реакционной системы и внешних условий.

Гранты. Работа поддержана:

а) грантом федеральной целевой программы «Интеграция науки и высшего образования России на 2002-2006 годы» (З 4348, 2004 г.),

б) грантами программы «Поддержка научно-исследовательской работы молодых ученых и аспирантов ТюмГУ» (2005 г., 2006 г.).

Научная новизна. В работе впервые для реакций элиминирования, протекающих по механизму МФК с участием ПРФ, предложен принцип подбора наиболее эффективных катализаторов межфазного переноса ионов OH^- — солей тетраалкиламмония, основанный на выявленных закономерностях возрастания их каталитической активности с повышением липофильности в системах «ж/т» и увеличением поверхностной активности на ПРФ в системах «ж/ж». Показано, что в системах «ж/т» эфиры бензо-15-краун-5 и ПЭГ могут проявлять свойства оснований в объеме органической фазы.

Впервые для реакции дегидробромирования 1,2-дибром-1-фенилэтана в системах «ж/ж» и «ж/т» установлено наличие синергизма действия для каталитических композиций двух типов: а) "липофильная соль тетраалкиламмония (ТОАБ, ДДТМАБ и ГДТМАБ) – эфир (бензо-15-краун-5, ПЭГ-400)" и б) "липофильная соль тетраалкиламмония (ТОАБ, ДДТМАБ и ГДТМАБ) – соединение кислотно-основной природы (карбоновые кислоты, фенолы, спирты, амины), растворимое в органической фазе".

Предложено обоснование синергизма действия катализатора межфазного переноса (Q^+Br^-) и кислотно-основного сокатализатора, включающее возможность протекания реакции дегидробромирования субстрата при взаимодействии с основной формой сокатализатора в объеме органической фазы, а не на ПРФ, а также возможность эффективной нейтрализации кислотной формы сокатализатора щелочью за счет межфазного переноса ионов OH^- катионами Q^+ из щелочной водной или твердой фазы на ПРФ. Впервые установлено, что локализация химической стадии процесса в объеме органической фазы, а не на ПРФ, обеспечивает возможность дегидрогалогенирования субстратов, не имеющих

активированного протона, за счет благоприятных условий для реализации переходного состояния механизма $E2$ для реакций элиминирования.

Показано, что наиболее активные в каталитическом отношении композиции, содержащие липофильные соли тетраалкиламмония (ТБАБ, ТОАБ, ГДТМАБ) и третичные спирты (2-метилпропанол-2, 2-метилбутанол-2), проявляют активность на второй стадии дегидробромирования 1,2-дибром-1-фенилэтана, приводящей к образованию фенилацетилена.

Практическая значимость работы. Продукты реакций элиминирования являются ценным сырьем для получения различных органических соединений на основе нефтяного сырья. В работе предложены эффективные межфазные каталитические системы для селективного синтеза целевых продуктов дегидробромирования 1,2-дибром-1-фенилэтана — α -бромстирола и фенилацетилена — с высоким выходом и при практически полном отсутствии продуктов нуклеофильного замещения, характерных для известных процессов, проводимых в гомогенных системах. Использование смесей катализаторов межфазного переноса и сокатализаторов кислотно-основной природы, обладающих синергизмом действия, позволяет расширить круг субстратов, пригодных для получения алкенов и алкинов в МФК/ОН⁻-системах, и реализовать такие важные преимущества МФК, как простота аппаратного оформления, минимализация расходов органических растворителей и реагентов, возможность проведения реакций в мягких условиях.

На защиту выносятся:

1. Теоретическое и экспериментальное обоснование принципов подбора эффективных межфазных катализаторов для реакции дегидробромирования 1,2-дибром-1-фенилэтана в системах «ж/ж» и «ж/т», с учетом их гидрофильно-липофильного баланса и поверхностной активности.
2. Анализ экспериментально установленных закономерностей действия двухкомпонентных смесей: "липофильная соль тетраалкиламмония (ТОАБ, ДДТМАБ и ГДТМАБ) – эфир (бензо-15-краун-5, ПЭГ-400)" и "липофильная соль тетраалкиламмония (ТОАБ, ДДТМАБ и ГДТМАБ) – соединение кислотно-основной природы (карбоновые кислоты, фенолы, спирты, амины), растворимое в органической фазе" в реакции дегидробромирования, протекающей в системах «ж/ж» и «ж/т».
3. Механизм синергетического действия смеси катализатора межфазного переноса и кислотно-основного сокатализатора, включающий возможность протекания реакции дегидробромирования субстрата при взаимодействии с основной формой сокатализатора в объеме органической фазы, а также возможность эффективной нейтрализации кислотной формы сокатализатора щелочью за счет межфазного переноса ионов ОН⁻ катионами Q^+ из щелочной водной или твердой фазы на ПРФ.

4. Эффективные МФК/ОН⁻-системы, содержащие липофильные соли тетраалкиламмония (ТБАБ, ТОАБ, ГДТМАБ) и третичные спирты (2-метилпропанол-2, 2-метилбутанол-2), для целевого получения фенилацетилена с высоким выходом в мягких условиях.

Апробация работы. Основные результаты диссертации доложены на региональном конкурсе студенческих научных работ 2002 г. (Тюмень, 2003); молодежной научной школе-конференции «Актуальные проблемы органической химии» (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); XV Российской студенческой научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», посвященной 85-летию УрГУ им. А.М. Горького (Екатеринбург, 2005); Всероссийской конференции «Менделеевские чтения» (Тюмень, 2005); VIII научной школе-конференции по органической химии (Казань, 2005), Международной конференции «Модернизация образования в условиях глобализации», посвященной 75-летию ТюмГУ (Тюмень, 2005).

Публикации. По результатам исследований опубликовано 13 печатных работ, в том числе 3 статьи.

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, трех глав, выводов, списка цитируемой литературы (118 наименований). Материал изложен на 128 страницах, содержит 12 рисунков, 15 таблиц, 8 схем.

В первой главе приведен литературный обзор, посвященный современным представлениям о межфазном катализе, о механизме МФК с участием ПРФ в МФК/ОН⁻-системах для реакций элиминирования, о природе влияния добавок органических кислот, органических оснований и воды. Во второй главе изложены методики проведения каталитического эксперимента, выделения и анализа продуктов реакции. В третьей главе представлены экспериментальные результаты и их обсуждение; предложено теоретическое и экспериментальное обоснование эффективности действия катализаторов в зависимости от их липофильности (в системах «ж/т») и поверхностной активности (в системах «ж/ж»); предложен механизм синергизма действия для смесей межфазных катализаторов различной природы; представлен анализ экспериментальных данных по влиянию добавок соединений кислотно-основной природы (карбоновых кислот, фенолов, спиртов, аминов) на эффективность реакции дегидробромирования, предложен механизм их каталитической активности; теоретически и экспериментально обоснован механизм синергизма действия для смесей межфазных катализаторов и сокатализаторов кислотно-основной

природы; предложены эффективные каталитические системы для селективного получения α -бромстирола и фенилацетилена.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Методика каталитического эксперимента. Реакцию дегидробромирования 1,2-дибром-1-фенилэтана проводили в стеклянном реакторе, снабженном термостатирующей рубашкой и обратным холодильником, в интервале температур 30-90 °С.

В качестве катализаторов межфазного переноса использовали эфир бензо-15-краун-5, полиэтиленгликоль ($M = 400$), децилтриметиаммоний бромид (ДТМАБ); додецилтриметиламмоний бромид (ДДТМАБ); тетрадецилтриметиламмоний бромид (ТДТМАБ); гексадецилтриметил-аммоний бромид (ГДТМАБ); октадецилтриметиламмоний бромид (ОДТМАБ); тетраметиламмоний бромид (ТМАБ); тетраэтиламмоний бромид (ТЭАБ); тетрабутиламмоний бромид (ТБАБ); тетрагексиламмоний бромид (ТГАБ); тетраоктиламмоний бромид (ТОАБ).

В качестве сокатализаторов кислотно-основной природы использовали: карбоновые кислоты (изовалериановая, валериановая, пеларгоновая, лауриновая, пальмитиновая, рицинолевая); фенолы (*n*-нитрофенол, фенол, *o*-, *m*- и *p*-метилфенолы); спирты (этанол, бутанол-1, пентанол-1, гексанол-1, гептанол-1, 3-метилбутанол-1, пропанол-2, 2-метилпропанол-2, 2-метилбутанол-2) и амины (пиридин, диметилэтиламин, триэтиламин). В качестве органического растворителя использовали толуол.

В большинстве опытов, за исключением получения концентрационных и температурных зависимостей, реакция проводилась в следующих условиях: $V_{\text{о.ф.}} = 4$ мл, $(C_{\text{суб}})_{\text{о.ф.}} = 0,8$ моль/л, $(C_{\text{кат}})_{\text{о.ф.}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $(C_{\text{сокат}})_{\text{о.ф.}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $(C_{\text{КОН}})_{\text{в.ф.}} = 13,45$ моль/л (50 масс. %), $V_{\text{ВФ}} = 4$ мл в системах «ж/ж» или $n_{\text{КОН}} = 0,025$ моль (дисперсность $d_{\text{КОН}} \leq 0,4$ мм) в системах «ж/т»; $T = 80^\circ\text{C}$ в системах «ж/ж» или $T = 70^\circ\text{C}$ в системах «ж/т». Для устранения диффузионных осложнений опыты проводились в условиях, когда скорость реакции не зависела от интенсивности перемешивания (1500 об/мин).

Для описания кинетических данных активности катализаторов использовали выходы продуктов реакции дегидробромирования — α -бромстирола ($\alpha_{\alpha\text{-БС}}$, %), β -бромстирола ($\alpha_{\beta\text{-БС}}$, %), фенилацетилена ($\alpha_{\text{ФА}}$, %) — через 8 минут после начала. Для описания синергетических эффектов в смесях катализаторов использовали коэффициент синергизма действия: $k_S = h_3/(\alpha_1 h_1 + \alpha_2 h_2)$, где h_3 — выход продукта при суммарной концентрации смеси, равной C ; h_1 — выход продукта в присутствии первого катализатора с концентрацией $C_1 = C$; h_2 — выход продукта в присутствии второго катализатора с концентрацией $C_2 = C$; α_1 и α_2 — мольные доли компонентов в смеси.

Для анализа продуктов реакции использовали: газожидную жидкостную хроматографию (хроматограф «Кристалл 2000 М», кварцевая капиллярная колонка с иммобилизованной фазой SE-30; ПИД; газ-носитель – аргон) и тонкослойную хроматографию (пластинки Silufol UV-254).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Влияние природы межфазных катализаторов и их липофильности на эффективность реакции дегидробромирования.

По данным ГЖХ-анализа основным продуктом дегидробромирования 1,2-дибром-1-фенилэтана в обоих типах исследованных систем («ж/ж» и «ж/т») является α -бромстирол. С гораздо меньшим выходом образуется также β -бромстирол, выход которого оценивали по сумме *цис*- и *транс*-изомеров. В ряде случаев наблюдается образование небольших количеств фенилацетилена, являющегося продуктом дегидробромирования α - и β -бромстиролов. Продукты нуклеофильного замещения в исследованных системах не обнаружены. Образование α -бромстирола с селективностью, достигающей 94-96 %, свидетельствует о том, что дегидробромирование 1,2-дибром-1-фенилэтана в условиях МФК протекает по механизму *E1cB* или по механизму *E2* с *E1cB*-подобным переходным состоянием. В настоящей работе проведен анализ взаимосвязи между каталитической активностью и липофильностью для катализаторов межфазного переноса — бензо-15-краун-5-эфира, полиэтиленгликоля (ПЭГ) и ряда солей тетраалкиламмония. Полученные результаты представлены на рис. 1.

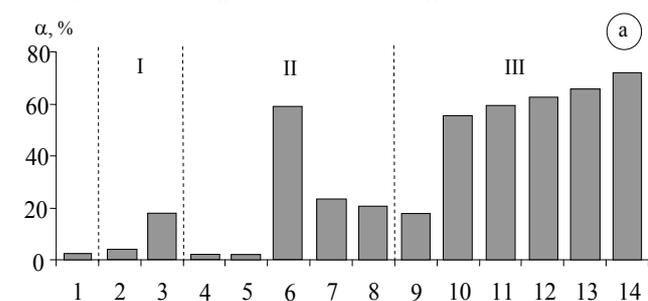
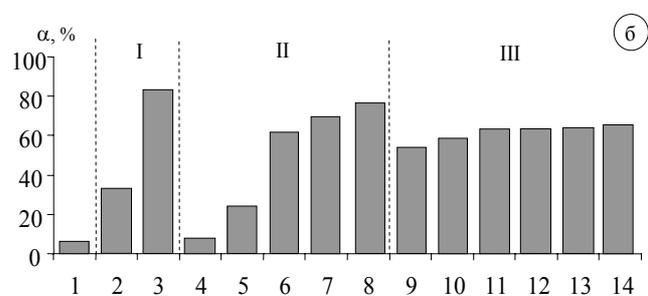


Рис 1. Зависимость выхода α -бромстирола от природы катализатора в системах:

а) «ж/ж»; б) «ж/т»

Во всех случаях $(C_{\text{кат}})_{\text{о.ф.}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.



1 — без катализатора;

2 — бензо-15-краун-5;

3 — ПЭГ; 4 — $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$;

5 — $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$;

6 — $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$;

7 — $(\text{C}_6\text{H}_{13})_4\text{NBr}$;

8 — $(\text{C}_8\text{H}_9)_4\text{NBr}$;

9 — $\text{C}_8\text{H}_{17}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$; 10 — $\text{C}_{10}\text{H}_{21}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$; 11 — $\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$;

12 — $\text{C}_{14}\text{H}_{29}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$; 13 — $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$; 14 — $\text{C}_{18}\text{H}_{37}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$.

По характерным особенностям катализаторы можно подразделить на три группы. К первой (I) относятся краун-эфир и полиэтиленгликоль (ПЭГ), являющийся линейным аналогом краун-эфира. Для этих катализаторов характерна низкая активность в системах «ж/ж» (рис. 1-а), что, по-видимому, обусловлено их высокой растворимостью в щелочной водной фазе и, следовательно, слабой поверхностной активностью на границе раздела фаз. В системах «ж/т» (рис. 1-б) их каталитическая активность существенно выше, причем ПЭГ является более активным по сравнению с бензо-15-краун-5-эфиром, в этом случае его активность (83,3 %) выше, чем у четвертичных аммониевых солей (ЧАС). Можно предположить, что в системах «ж/т» для ПЭГ характерны два механизма действия.

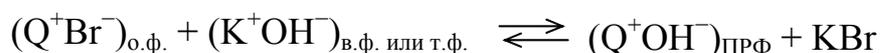
Во-первых, ПЭГ способен координировать катион калия с образованием липофильного катиона Q^+ , обеспечивая перенос гидроксид-аниона в составе ионной пары Q^+OH^- из твердой фазы КОН на ПРФ, где и осуществляется химическое превращение субстрата. Во-вторых, в системах «ж/т», где вода в заметных количествах отсутствует, негидратированные молекулы ПЭГ в органической фазе способны проявлять основные свойства и обеспечивать перенос молекулы галогеноводорода от молекулы субстрата к ПРФ, обеспечивая протекание стадии депротонирования субстрата в объеме органической фазы.

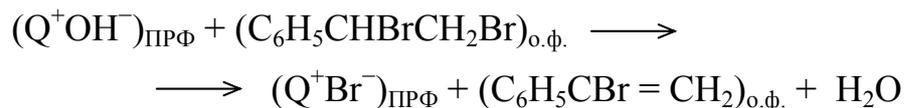
Остальные исследованные катализаторы представляли собой ЧАС двух типов: группа II — соли с катионом симметричного строения $[R_4N]^+$, группа III — соли с катионом, содержащим один длинноцепочечный радикал $[R_3NR']^+$.

Соли типа III проявляют достаточно высокую активность как в системах «ж/ж» (рис. 1-а), так и в системах «ж/т» (рис. 1-б). Активность этих солей несущественно увеличивается с ростом длины углеводородного радикала R' в ряду $C_8 < C_{10} < C_{12} < C_{14} < C_{16} < C_{18}$. Поведение солей с катионом симметричного строения (тип II) менее однозначно. В системах «ж/т» (рис. 1-б) активность катализаторов монотонно растет с увеличением размера алкильных заместителей в ряду $C_1 < C_2 < C_4 < C_6 < C_8$. В системах «ж/ж» (рис. 1-а) наблюдается экстремальная зависимость: $C_1 < C_2 < C_4 > C_6 > C_8$.

Специфические отличия, выявленные в поведении ЧАС с катионами симметричного и несимметричного строения, не характерны для описанных в литературе систем с экстракционным механизмом МФК. В нашем случае они обусловлены тем, что реакция дегидробромирования 1,2-дибром-1-фенилэтана в двухфазных системах характеризуется иным типом механизма, в котором важную роль играет поверхность раздела фаз (ПРФ-механизм):

Схема 1





В соответствии с этим механизмом скорость реакции зависит от величины площади ПРФ. В системах «ж/ж» скорость реакции зависит от поверхности раздела фаз образующейся эмульсии и, следовательно, от поверхностной активности и эмульгирующей способности межфазного катализатора. Известно, что эмульгирующая способность ПАВ может быть охарактеризована специальной системой коэффициентов, называемых числами гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ). Оптимальные значения ГЛБ для эмульгаторов типа «в/м» (вода-масло) составляют 2÷6, для эмульгаторов типа «м/в» — 16÷18. В данной работе сделана относительная оценка ГЛБ для исследованных ЧАС на основе аддитивной схемы расчета для групповых чисел ГЛБ.

На рис. 2 представлены зависимости выхода α -бромстирола от рассчитанных чисел ГЛБ в системах «ж/ж» и «ж/т». Как видно из рисунка, в системах «ж/ж» активность катализаторов при уменьшении чисел ГЛБ проходит через максимум, которому соответствуют значения 16,4÷18,2, т.е. область максимальной устойчивости эмульсий типа «м/в».

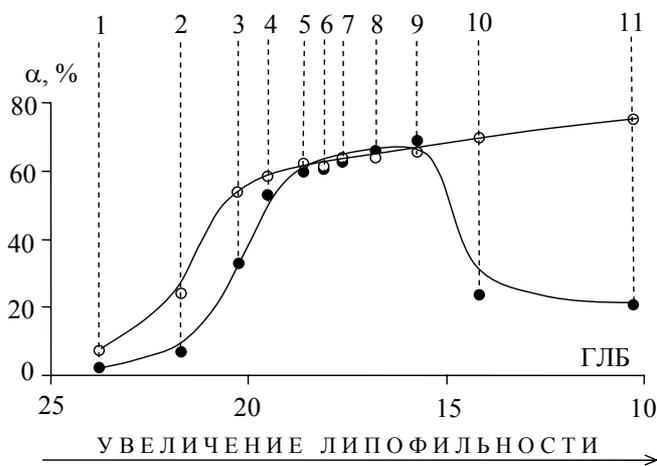


Рис 2. Зависимости выхода α -бромстирола от гидрофильно-липофильного баланса ЧАС в системах «ж/ж» (●) и «ж/т» (○).

- 1 — (CH₃)₄NBr;
 2 — (C₂H₅)₄NBr;
 3 — C₈H₁₇(CH₃)₃NBr;
 4 — C₁₀H₂₁(CH₃)₃NBr;
 5 — C₁₂H₂₅(CH₃)₃NBr;
 6 — (C₄H₉)₄NBr;
 7 — C₁₄H₂₉(CH₃)₃NBr; 8 — C₁₆H₃₃(CH₃)₃NBr; 9 — C₁₈H₃₇(CH₃)₃NBr;
 10 — (C₆H₁₃)₄NBr; 11 — (C₈H₁₇)₄NBr.

В соответствии с известной моделью эмульсий, межфазное натяжение можно условно разделить на две части — σ_1 , связанную с областью контакта полярных групп с водой, и σ_2 , соответствующую области контакта углеводородных цепей молекул ПАВ с органической фазой. В ряду гидрофильных по своей природе солей тетраалкиламмония ($\sigma_1 < \sigma_2$), образующих эмульсии прямого типа «м/в», с увеличением липофильности уменьшается величина σ_2 , что облегчает процесс диспергирования в процессе перемешивания и приводит к образованию эмульсий с более

высокоразвитой поверхностью раздела фаз: ТМАБ < ТЭАБ < ОТМАБ < ДТМАБ < ДДТМАБ < ТБАБ < ТДТМАБ < ГДТМАБ < ОДТМАБ. Липофильные по своей природе соли тетраалкиламмония ($\sigma_1 \geq \sigma_2$), такие как ТГАБ и ТОАБ, уже не являются эмульгаторами типа «м/в», но и существенную устойчивость обратных эмульсий «в/м» не обеспечивают. Таким образом, можно считать, что в системах «ж/ж» каталитическая активность ЧАС коррелирует с их поверхностной активностью на ПРФ, причем наиболее высокая активность соответствует катализаторам, имеющим оптимальную сбалансированность ГЛБ и обеспечивающим максимальное снижение межфазного натяжения, что приводит к образованию эмульсий типа «м/в» с высоко развитой поверхностью раздела фаз. Этот фактор является определяющим для реакций, протекающих по механизму МФК с участием ПРФ в системах «ж/ж».

В системах «ж/т» (рис. 2) каталитическая активность межфазных катализаторов возрастает с увеличением липофильности. В области чисел ГЛБ от 24 до 20 активность возрастает достаточно резко, что, по-видимому, связано с обеспечением агрегативной устойчивости суспензии мелкодисперсного КОН. Повышение липофильности поверхностного слоя межфазного катализатора на частицах предотвращает их коагуляцию и связанное с ней уменьшение эффективной площади ПРФ.

На рис. 3 приведены типичные графики зависимости выхода α -бромстирола (за 8 минут протекания реакции) от концентрации катализатора в системе «ж/ж». (Для системы «ж/т» качественный вид зависимостей тот же самый.)

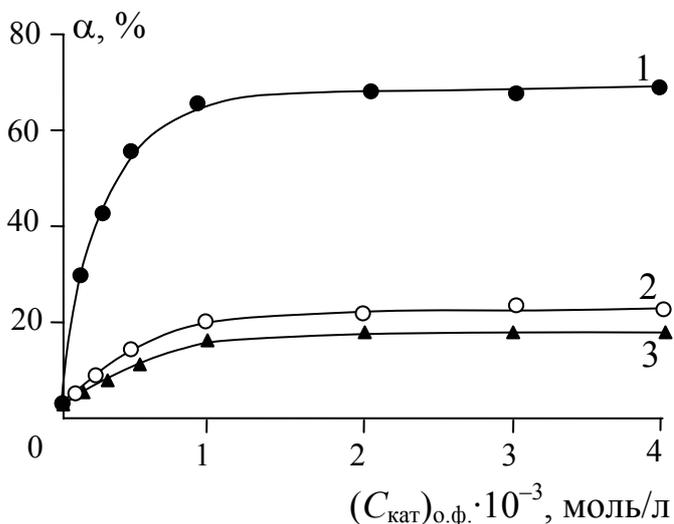
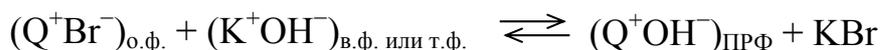


Рис. 3. Влияние концентрации катализатора (1 — ГДТМАБ, 2 — ТОАБ, 3 — ПЭГ) на выход α -бромстирола. Система «ж/ж». $(C_{\text{Sub}})_{\text{о.ф.}} = 0,8$ моль/л; $(C_{\text{КОН}})_{\text{в.ф.}} = 13,45$ моль/л (50 масс. %); $V_{\text{о.ф.}} : V_{\text{в.ф.}} = 1 : 1$; $T = 80$ °С. Растворитель — толуол.

Вид кривых зависимости выхода α -бромстирола от концентрации катализатора аналогичен виду изотерм адсорбции, что согласуется с принятой в данной работе моделью механизма МФК с участием ПРФ. Как видно из рис.3, насыщение ПРФ межфазным катализатором в системах «ж/ж» (и в системах «ж/т»), достигается при концентрации его в

органической фазе, равной $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. На ПРФ катион межфазного переносчика Q^+ находится преимущественно в виде ионных пар Q^+OH^- :



Вследствие того, что ионная пара Q^+Br^- является более липофильной, чем пара Q^+OH^- (из-за высокой гидрофильности иона OH^-), на ПРФ будет превалировать Q^+OH^- , а в объеме органической фазы — Q^+Br^- . После насыщения поверхности ($C_{кат} > 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л) избыток межфазного катализатора находится в органической фазе преимущественно в форме Q^+Br^- , что уже не приводит к увеличению каталитической активности систем.

Таким образом, на основании полученных экспериментальных данных можно считать, что реакция дегидробромирования 1,2-дибром-1-фенилэтана в системах «ж/ж» и «ж/т» протекает по механизму МФК с участием ПРФ, а оптимальной концентрацией межфазного катализатора является концентрация, соответствующая насыщению ПРФ. В системах «ж/т» активность ЧАС, независимо от строения катиона, возрастает с увеличением их липофильности, что обусловлено обеспечением максимального сродства органического субстрата к ПРФ, на которой концентрируется основание в форме ионных пар Q^+OH^- . В системах «ж/ж» активность ЧАС коррелирует с изменением поверхностной активности на межфазной границе и является максимальной для межфазных катализаторов, обеспечивающих образование устойчивой эмульсии «м/в» с высокоразвитой ПРФ. Следует подчеркнуть факт высокой активности ПЭГ в системах «ж/т», что может быть обусловлено синергизмом двух механизмов действия: извлечение ионов OH^- из твердой фазы в «омега»-фазу на ПРФ и дегидробромирование субстрата в объеме органической фазы за счет основных свойств негидратированных молекул ПЭГ. Аналогичная особенность, хотя и выраженная в меньшей степени, характерна для бензо-15-краун-5-эфира.

В связи с этим существенный интерес представляет изучение возможностей повышения эффективности каталитических систем за счет использования композиций межфазных катализаторов, включающих краун-эфир или ПЭГ с одной стороны, и соль тетраалкиламмония с другой стороны.

2. Синергетические эффекты при использовании смесей двух разных по типу межфазных катализаторов.

Вначале необходимо подчеркнуть, что однозначные представления о природе синергизма подобного рода в литературе по МФК отсутствуют. Кроме того, определенности нет и в вопросе о количественных характеристиках синергетического эффекта. В связи с этим в данной работе для выявления эффектов положительного отклонения от аддитивности каталитического действия смесей катализаторов был использован подход, при котором

соотношение индивидуальных компонентов смеси варьируется, но при условии постоянства суммарной концентрации ($C_{\text{кат}1} + C_{\text{кат}2} = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

Экспериментальные данные по активности смесей ГДТМАБ и ПЭГ представлены на рис. 4, по активности смесей ТОАБ и ПЭГ — на рис. 5.

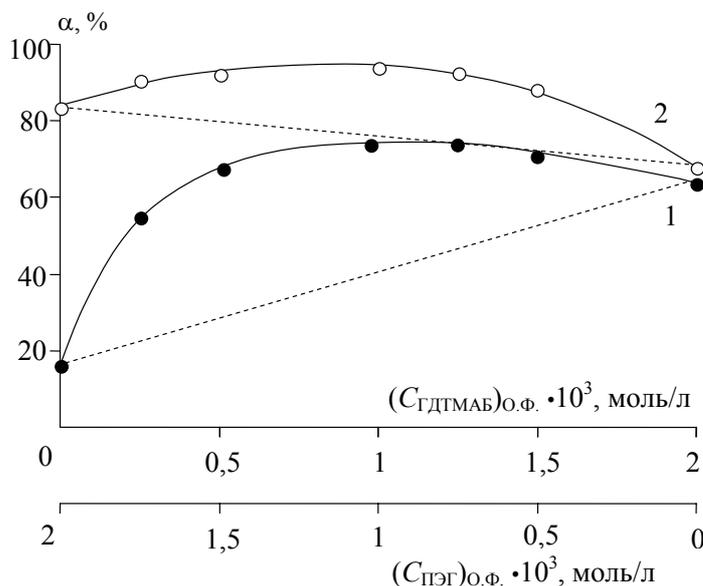


Рис. 4. Зависимость выхода α -бромстирола от состава смеси (ГДТМАБ + ПЭГ) в системах «ж/ж» (1) и «ж/т» (2).

$C_{\text{ГДТМАБ}} + C_{\text{ПЭГ}} = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л
 $(C_{\text{Sub}})_{\text{o.f.}} = 0,8$ моль/л;
 растворитель — толуол.

«ж/ж»: $(C_{\text{KOH}})_{\text{в.ф.}} = 13,45$ моль/л;
 $V_{\text{o.ф.}} : V_{\text{в.ф.}} = 1 : 1$; 80°C ;

«ж/т»: $(n_{\text{KOH}})_{\text{т.ф.}} = 0,025$ моль;
 $d_{\text{KOH}} \leq 0,4$ мм; $V_{\text{o.ф.}} = 4$ мл; 70°C .

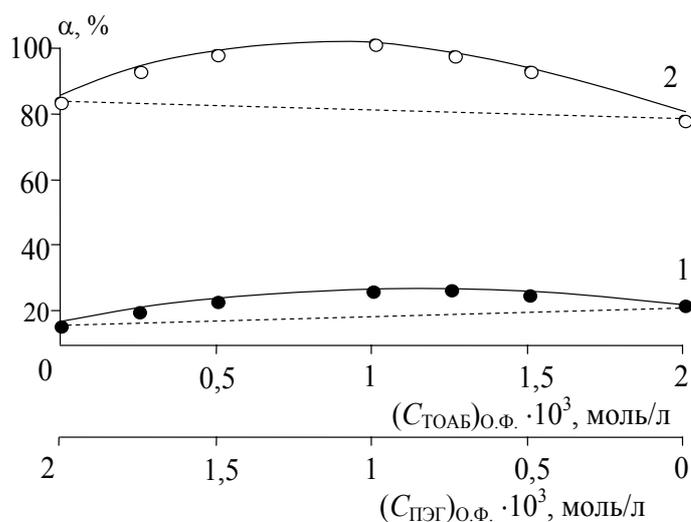


Рис. 5. Зависимость выхода α -бромстирола от состава смеси (ТОАБ + ПЭГ) в системах «ж/ж» (1) и «ж/т» (2):

$C_{\text{ТОАБ}} + C_{\text{ПЭГ}} = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л;
 $(C_{\text{Sub}})_{\text{o.f.}} = 0,8$ моль/л;
 растворитель — толуол.

«ж/ж»: $(C_{\text{KOH}})_{\text{в.ф.}} = 13,45$ моль/л;
 $V_{\text{o.ф.}} : V_{\text{в.ф.}} = 1 : 1$; 80°C ;

«ж/т»: $(n_{\text{KOH}})_{\text{т.ф.}} = 0,025$ моль;
 $d_{\text{KOH}} \leq 0,4$ мм; $V_{\text{o.ф.}} = 4$ мл; 70°C .

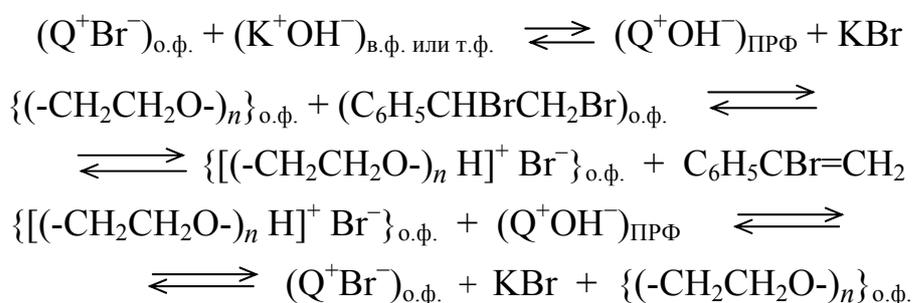
По-видимому, синергизм действия ГДТМАБ и ПЭГ обусловлен тем, что в ситуации конкурентной адсорбции более активный компонент (ГДТМАБ) адсорбируется на ПРФ в форме ионной пары Q^+OH^- и обеспечивает максимальную эффективность эмульгирования (максимальная площадь ПРФ) и концентрирование OH^- , тогда как компонент с меньшей поверхностной активностью (ПЭГ) распределяется между водной-щелочной и органической фазами. ПЭГ, растворенный в органической фазе, выполняет функцию межфазного переносчика галогеноводорода от молекулы субстрата к ПРФ. Согласно данным рис. 5, в системе «ж/ж» (кр. 1) для смеси (ТОАБ + ПЭГ) эффект синергизма действия выражен в меньшей степени, чем для смеси (ГДТМАБ + ПЭГ) (рис. 4, кр. 1). Это обусловлено тем, что ТОАБ является плохим эмульгатором, и его активность несущественно превышает

активность ПЭГ. В остальном здесь сохраняются те же закономерности, что и для смеси ГДТМАБ и ПЭГ.

В системах «ж/т» (кр. 2 на рис. 4 и 5) ПЭГ является более активным компонентом, чем ЧАС. Механизм действия смеси межфазных катализаторов в системах «ж/т», по-видимому, обусловлен тем, что ЧАС формируют на поверхности частиц твердой щелочи липофильный слой в форме ионных пар Q^+OH^- , тогда как ПЭГ при низком его содержании действует в качестве органического основания в объеме органической фазы. При более высоких содержаниях ПЭГ может конкурентно вытеснять ЧАС с ПРФ, снижая липофильность межфазного слоя, что приводит к уменьшению эффекта синергизма действия двух катализаторов.

Общую схему механизма действия двух межфазных катализаторов в системах «ж/ж» и «ж/т» можно представить следующим образом:

Схема 2



Согласно данным рис. 4 и 5, наибольший эффект синергизма можно ожидать в смесях, содержащих равные количества межфазных катализаторов. Далее в работе для оценки синергетического эффекта смесей катализаторов при постоянстве суммы их концентраций использовалась величина коэффициента синергизма действия k_s . В табл. 1 представлены данные по активности смесей солей тетраалкиламмония (ДДТМАБ, ГДТМАБ и ТОАБ) с такими катализаторами, как ПЭГ и бензо-15-краун-5, взятыми в равных количествах (для каждого катализатора $(C_{кат})_{o.f.} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л), а также рассчитанные коэффициенты k_s .

Таблица 1

Активность смесей межфазных катализаторов в системах «ж/ж» и «ж/т»

$$(C_{кат1})_{o.f.} = (C_{кат2})_{o.f.} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л; } (C_{Sub})_{o.f.} = 0,8 \text{ моль/л.}$$

Система «ж/т»: $n_{KOH} = 0,025$ моль; $d_{KOH} \leq 0,4$ мм; $V_{o.f.} = 4$ мл; $T = 70$ °С.

Система «ж/ж»: $(C_{KOH})_{в.ф.} = 13,45$ моль/л (50 %-ный раствор);

$$V_{o.f.} = 4 \text{ мл; } V_{в.ф.} = 4 \text{ мл; } T = 80 \text{ °С.}$$

Катализатор 1	Катализатор 2	k_s	
		«ж/ж»	«ж/т»
ДДТМАБ	ПЭГ	1,6	1,3
	Бензо-15-краун-5	2,0	2,0

ГДТМАБ	ПЭГ	1,6	1,2
	Бензо-15-краун-5	2,0	1,9
ТОАБ	ПЭГ	1,3	1,2
	Бензо-15-краун-5	2,1	1,8

При подборе оптимальных композиций необходимо учитывать индивидуальную активность межфазных катализаторов и коэффициент синергизма их действия. Для реакции дегидробромирования 1,2-дибром-1-фенилэтана в системе «ж/ж» наиболее эффективной является композиция из равных количеств ГДТМАБ и эфира бензо-15-краун-5, а в системе «ж/т» — композиция из равных количеств ТОАБ и ПЭГ.

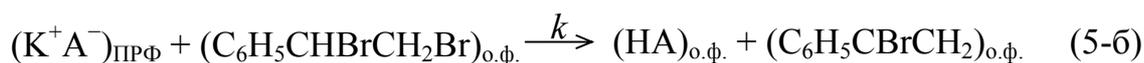
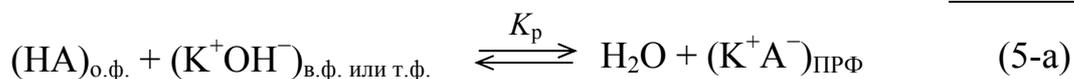
Полученные результаты позволяют предположить, что аналогичные эффекты сокатализа и синергизма действия могут наблюдаться при использовании классических межфазных катализаторов — солей тетраалкиламмония с добавками органических соединений кислотно-основной природы вместо дорогостоящих и менее доступных краун-эфиров и полиэтиленгликолей.

3. Каталитическая активность органических соединений кислотно-основной природы и синергизм действия в их смесях с катализаторами межфазного переноса.

В данном разделе рассмотрено влияние добавок карбоновых кислот, фенолов, спиртов и аминов на эффективность действия межфазных катализаторов, таких как ДДТМАБ, ГДТМАБ и ТОАБ на примере реакции дегидробромирования 1,2-дибром-1-фенилэтана в системах «ж/ж» и «ж/т». Для выявления возможных эффектов синергизма в подобных смесях необходимо установить наличие каталитической активности для карбоновых кислот, фенолов, аминов и спиртов в отсутствие межфазного катализатора.

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

Схема 3



При добавлении кислот, фенолов и спиртов в системы, содержащие водный раствор щелочи или твердую щелочь, образование органических оснований происходит *in situ* в соответствии с ур. 5-а. Поскольку из щелочной водной фазы органические соединения практически полностью высаливаются, органические кислоты НА будут локализованы в органической фазе, а их более гидрофильные соли K^+A^- — на ПРФ.

Следовательно, стадия взаимодействия основания A^- с субстратом должна происходить на ПРФ (ур. 5-б).

Скорость реакции дегидробромирования должна определяться кинетическим уравнением вида: $W = k [K^+A^-]_{\text{ПРФ}} [\text{Sub}]_{\text{о.ф.}} S_{\text{ПРФ}}/V_{\text{о.ф.}}$.

В первом приближении можно считать, что константа межфазного равновесия K_p в ур. 5-а пропорциональна силе кислоты, которая в водных растворах характеризуется константой 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 (константа скорости k в ур. 5-б) тем больше, чем меньше константа K_a . В соответствии с приведенным выше кинетическим уравнением, при уменьшении силы кислоты изменение скорости реакции дегидробромирования (W) будет определяться двумя противоположными факторами: увеличением константы скорости реакции k и уменьшением концентрации основания $[K^+A^-]_{\text{ПРФ}}$. В случае $K_a > K_w$ каталитический эффект обусловлен фактором концентрации основания на ПРФ за счет поверхностной активности K^+A^- . Для противоположного случая $K_a < K_w$ каталитический эффект обусловлен фактором активности, т.е. повышением константы скорости реакции дегидробромирования k . Экспериментальные данные, полученные нами при исследовании каталитической активности карбоновых кислот, фенолов, спиртов и аминов, полностью подтверждают эти закономерности. При этом, каталитическое действие карбоновых кислот обусловлено концентрационным фактором, для фенолов и спиртов — фактором активности,

При изучение синергизма в действии смесей "ЧАС – вещества кислотной природы" в системах «ж/т» использовали ДДТМАБ, ГДТМАБ и ТОАБ, зарекомендовавшие себя как эффективные катализаторы межфазного переноса, с одной стороны, и все исследованные карбоновые кислот, фенолы, спирты и амины, с другой стороны. В системах «ж/ж» при составлении смесей использовали те же вещества, за исключением ТОАБ и аминов, активность которых в системах «ж/ж» крайне низка.

Для всех исследованных смесей определен коэффициент синергизма действия k_s , интервалы значений которого приведены в табл. 2.

Таблица 2

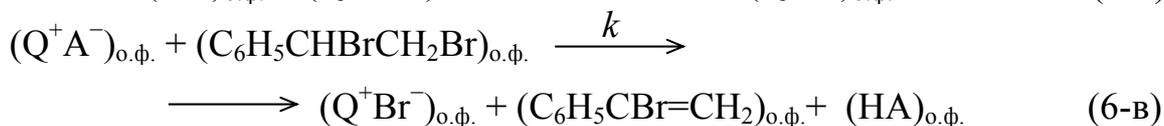
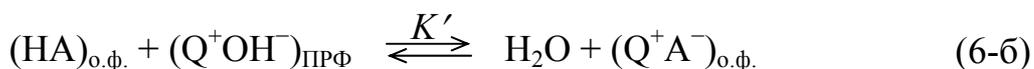
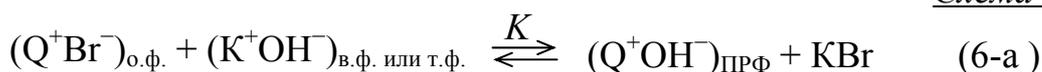
Интервалы значений k_s .

Тип сокатализатора	Тип системы	k_s
Карбоновые кислоты	«ж/ж»	1,3 – 2,4
	«ж/т»	1,5 – 2,5
Фенолы	«ж/ж»	1,6 – 2,6
	«ж/т»	1,8 – 2,7

Спирты	«ж/ж»	1,9 – 2,7
	«ж/т»	2,2 – 2,9
Амины	«ж/т»	1,7 – 2,2

Можно отметить ряд закономерностей. Для каждого типа сокатализатора и типа системы характерен определенный интервал значений k_S . 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 кислотности и увеличением 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. На основании полученных закономерностей для объяснения синергизма действия солей тетраалкиламмония Q^+Br^- и органических соединений кислой природы НА (карбоновых кислот, фенолов, спиртов) можно предложить схему механизма их действия:

Схема 4



Согласно этой схеме, эффект синергизма 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^- (ур. 6-а) способствует протеканию стадии нейтрализации кислоты НА на ПРФ (ур. 6-б). 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. 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 (ур. 6-в) будет происходить в объеме органической фазы, а не на ПРФ, что, возможно, является более благоприятным для реализации переходного состояния механизма *E2* реакции элиминирования. Рассмотренная схема в целом соответствует известному каталитическому циклу, предложенному Макошей для объяснения влияния спиртов на механизм реакции элиминирования в условиях МФК.

В качестве дополнительных факторов были исследованы влияние начальной концентрации субстрата (1,2-дибром-1-фенилэтана) и температуры в интервале $30 \div 80^\circ\text{C}$.

Установлено, что в системах «ж/ж» и «ж/т» как в отсутствие добавок, так и в присутствии добавок *o*-крезола и 2-метилбутанола-2 реакция характеризуется линейной зависимостью выхода продукта (за 8 минут) от начальной концентрации субстрата. Расчет показал, что во всех случаях порядок реакции по субстрату близок к 1 (с погрешностью не более $\pm 0,02$) что подтверждает принятые в работе гипотезы относительно возможных схем механизма элиминирования 1,2-дибром-1-фенилэтана. Полученные данные по аррениусовским энергиям активации приведены в табл. 3.

Таблица 3

Эффективные энергии активации реакции дегидробромирования 1,2-дибром-1-фенилэтана по первой стадии.

Катализатор	Сокатализатор	E_A , кДж / моль · К	
		«ж/ж»	«ж/т»
ТОАБ	—	32,6	29,1
	2-метилбутанол-2	16,1	11,5
ДДТМАБ	—	32,3	30,2
	2-метилбутанол-2	15,8	12,1
ГДТМАБ	—	30,7	31,5
	2-метилбутанол-2	14,4	13,1

Согласно данным табл. 3, для всех межфазных катализаторов в присутствии добавок спирта эффективная энергия активации E_A уменьшается в среднем в 2 раза в системах «ж/ж» и в 2,5 раза в системах «ж/т». Снижение E_A в присутствии добавок спирта, по-видимому, обусловлено уменьшением величины K' для реакции нейтрализации спирта, что согласуется с предложенной схемой механизма синергетического действия (схема 4).

Использование смесей катализаторов, проявляющих синергетические эффекты, позволяет не только увеличить скорость реакций дегидрогалогенирования субстратов, но и обеспечивать возможность дегидрогалогенирования субстратов, не имеющих активированного протона, в частности, возможность дегидробромирования 1,2-дибром-1-фенилэтана по второй стадии с образованием фенилацетилена. В работе установлено, что при использовании смеси ТОАБ и 2-метилбутанола-2 можно получить фенилацетилена практически с количественным выходом (93,8 % за 1,5 часа при 70°C). Следует подчеркнуть, наиболее эффективная из описанных в

литературе каталитических систем позволяет получать фенилацетилен с выходом не более 75 %, который достигался за 1,5 часа проведения реакции при сравнительно высоких температурах $T = 110-140$ °С.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Впервые проведено систематическое исследование эффективности различных межфазных катализаторов, а также их композиций для реакции дегидробромирования 1,2-дибром-1-фенилэтана в системах двух типов: а) система «ж/ж» (раствор 1,2-дибром-1-фенилэтана в толуоле + межфазный катализатор + водный раствор КОН); б) система «ж/т» (раствор 1,2-дибром-1-фенилэтана в толуоле + межфазный катализатор + твердый КОН). Установлена их эффективность на первой стадии дегидробромирования с селективностью по выходу α -бромстирола — 95-98 % и подтвержден механизм межфазного катализа (МФК) с участием поверхности раздела фаз (ПРФ).
2. Показано, что активность солей тетраалкиламмония зависит от эффективности переноса ионов OH^- из водной или твердой фазы на ПРФ: в системах «ж/т» возрастает с увеличением липофильности солей (Q^+Br^-), а в системах «ж/ж» — с увеличением их поверхностной активности на границе раздела фаз и является максимальной для межфазных катализаторов, обеспечивающих образование устойчивой эмульсии «м/в». В системах «ж/т» эфиры бензо-15-краун-5 и ПЭГ могут проявлять свойства оснований в объеме органической фазы.
3. Установлено наличие синергизма действия двухкомпонентных смесей липофильная соль тетраалкиламмония (ТАОАБ, ДДТМАБ и ГДТМАБ) — эфир (бензо-15-краун-5, ПЭГ-400) и впервые предложен механизм МФК, включающий перенос OH^- катионом Q^+ из щелочной водной или твердой фазы на ПРФ, взаимодействие эфиров с субстратом в органической фазе и нейтрализацию кислоты эфир $\cdot \text{H}^+ \cdot \text{Br}^-$ основанием Q^+OH^- на ПРФ.
4. Установлено наличие собственной каталитической активности для карбоновых кислот, фенолов, спиртов и аминов на первой стадии реакции дегидробромирования 1,2-дибром-1-фенилэтана в системах «ж/ж» и «ж/т» и предложен механизм их действия, включающий межфазную реакцию нейтрализации кислот и взаимодействие органических оснований (карбоксилат-, фенолят-, алкоголят-ионов) с субстратом на ПРФ, в случае аминов — в объеме органической фазы. Показано, что активность карбоновых кислот и достаточно кислых фенолов обусловлена эффектом концентрирования сопряженного основания (A^-) на ПРФ за счет поверхностной активности соответствующих солей K^+A^- , а активность слабых фенолов и спиртов — высокой основностью сопряженного основания (A^-).
5. Проведено систематическое изучение каталитической активности двухкомпонентных смесей: "липофильная соль тетраалкиламмония (ТАОАБ,

ДДТМАБ и ГДТМАБ) – соединение кислотно-основной природы (карбоновые кислоты, фенолы, спирты, амины)", и определены оптимальные условия (соотношение компонентов смеси, температура). Впервые предложено обоснование синергизма действия катализаторов, включающее возможность протекания реакции дегидробромирования субстрата в объеме органической фазы, а не на ПРФ, а также эффективность нейтрализации органической кислоты щелочью за счет межфазного переноса ионов OH^- катионами Q^+ из щелочной водной или твердой фазы на ПРФ.

6. Показано, что наиболее активные смеси, содержащие липофильные соли тетраалкиламмония (ТБАБ, ТОАБ, ГДТМАБ) и третичные спирты (2-метилпропанол-2, 2-метилбутанол-2), проявляют активность на второй стадии дегидробромирования 1,2-дибром-1-фенилэтана с образованием фенилацетилена. В системе «ж/т» при использовании смеси "ТОАБ – 2-метилбутанол-2" выход фенилацетилена составляет 93,8% (1,5 ч; 70 °С).

Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

1. Мамонтова Ю.В. Эффективность межфазных каталитических систем в реакции дегидробромирования 1,2-дибром-1-фенилэтана. / С.А. Паничев, Л.П. Паничева, В.В. Суворова // Вестник ТюмГУ. – 2003. – № 2. – С. 207-216.
2. Мамонтова Ю.В. Особенности механизма реакции дегидробромирования 1,2-дибром-1-фенилэтана в условиях межфазного катализа. / Л.П. Паничева, М.К. Беляцкий, В.В. Суворова // Журнал органической химии. – 2003. – Т. 35. – Вып. 7. – С. 1018 – 1023.
3. Мамонтова Ю.В. Межфазный катализ: применение сокатализаторов в реакции дегидробромирования 1,2-дибром-1-фенилэтана. /Л.П. Паничева, В.В. Суворова // Вестник ТюмГУ. – 2005. – № 1. – С. 123-131.
4. Мамонтова Ю.В. Дегидробромирование 1,2-дибром-1-фенилэтана в условиях межфазного катализа. / Е.Ф. Фидчук, Е.Н. Панкина // Тезисы докл. XIII Российской студенческой научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», посвященной 90-летию со дня рождения профессора А. А. Тагер. Екатеринбург, 22–25.04.2003. – Екатеринбург, 2003. – С.377-378.
5. Мамонтова Ю.В. Кинетика и механизм элиминирования дигалогеналканов в условиях межфазного катализа./ В.В. Суворова // 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/>).
6. Мамонтова Ю.В. Дегидробромирование 1,2-дибром-1-фенилэтана в двухфазных системах в присутствии межфазных катализаторов. // Сборник

- рефератов работ лауреатов регионального конкурса студенческих научных работ 2002г. - Тюмень, 2003.- С.76.
7. Мамонтова Ю.В. Элиминирование 1,2-дибром-1-фенилэтана в условиях межфазного катализа. / В.В. Суворова // Материалы V Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов, докторантов и молодых ученых «Наука XXI веку»: 1 сессия. Майкоп 20-23.04.2004. – Майкоп: Изд-во МГТУ, 2004. – С. 137.
 8. Мамонтова Ю.В. Изучение механизма дегидрогалогенирования 1,2-дигалоген-1-фенилэтана в условиях межфазного катализа. / Е.Ф. Фидчук, Е.Н. Панкина // Тезисы докл. VII научной школы-конференции по органической химии. Екатеринбург, 05-12.06.2004. – Екатеринбург, 2004. – С.205.
 9. Мамонтова Ю.В. Влияние сокатализаторов на механизм реакции дегидрогалогенирования 1,2-дигалоген-1-фенилэтана в условиях межфазного катализа. / В.В. Суворова // Материалы V Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов, докторантов и молодых ученых «Наука XXI веку»: II сессия. Майкоп 07-10.12.2004. – Майкоп: Изд-во МГТУ, 2004. – С. 64.
 10. Мамонтова Ю.В. Роль сокаталитических добавок спиртов в реакции элиминирования 1,2-дибром-1-фенилэтана в условиях межфазного катализа. // Тезисы докл. XIII Российской студенческой научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», 85-летию УрГУ им. А.М. Горького. Екатеринбург, 19-22.04.2003. – Екатеринбург, 2005. – С. 220.
 11. Мамонтова Ю.В. Дегидробромирование 1,2-дибром-1-фенилэтана в присутствии сокаталитических добавок спиртов в условиях межфазного катализа. / Е.И. Нужина // Труды Всероссийской конф. «Менделеевские чтения». Тюмень 26-28.05.2005. – Тюмень: изд-во ТюмГУ, 2005. – С. 356 – 358.
 12. Мамонтова Ю.В. Сокаталитические добавки в реакции дегидробромирования 1,2-дибром-1-фенилэтана в условиях межфазного катализа. // Тезисы докл. VIII научной школы-конференции по органической химии. Казань 22-26.06.2005. – Казань, 2005. – С. 357.
 13. Мамонтова Ю.В. Сокатализ в межфазнокаталитической реакции дегидробромирования 1,2-дибром-1-фенилэтана. // Материалы Международной конференции посвященной 75-летию Тюменского государственного университета «Модернизация образования в условиях глобализации: Круглый стол «Образование через науку и инновации»». Тюмень 14-15.09.2005 – Тюмень: изд-во ТюмГУ, 2005. – С. 71-73.