

На правах рукописи

ФРОЛОВ ВЯЧЕСЛАВ АЛЕКСЕЕВИЧ

**СИНТЕЗ 1-ГАЛОГЕН-2-АРОКСИЭТАНОВ И 1-ФЕНОКСИГЕКСАНА
В ДВУХФАЗНЫХ СИСТЕМАХ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ
МЕЖФАЗНОГО ПЕРЕНОСА**

Специальность 02.00.03 – Органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

ТЮМЕНЬ – 2006

Работа выполнена в ГОУ ВПО «Тюменский государственный университет» на кафедре органической и экологической химии

Научный руководитель: доктор химических наук,
профессор
Паничева Лариса Петровна

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор
Атавин Евгений Георгиевич

кандидат химических наук,
доцент
Турнаева Елена Анатольевна

Ведущая организация: Московский государственный
университет им. М.В. Ломоносова

Защита состоится «15» декабря 2006 года в 15 час. 00 мин. на заседании диссертационного совета К 212.274.04 по присуждению ученой степени кандидата химических наук при ГОУ ВПО «Тюменский государственный университет» по адресу: 625003, Тюмень, ул. Перекопская, 15а, ауд.118-а

С диссертацией можно ознакомиться в информационно-библиотечном центре Тюменского государственного университета

Автореферат разослан _____ 2006 года

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук

Т.П. Котова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Одним из наиболее распространенных синтетических методов получения простых эфиров является взаимодействие спиртов и фенолов с алкилгалогенидами в присутствии оснований (реакция Вильямсона). Однако многие достижения классического органического синтеза нуждаются в настоящее время в переосмыслении и модификации с учетом современных теоретических и экспериментальных достижений, среди которых особое место занимает внедрение в практику органического синтеза межфазных катализаторов. Метод межфазного катализа (МФК) используется для ускорения органических реакций между соединениями, находящимися в различных несмешивающихся фазах. По сравнению с классическим синтезом простых эфиров этот метод имеет ряд преимуществ. При алкилировании фенолятов щелочных металлов в системах «ж/т» метод МФК позволяет использовать неполярные и низкополярные растворители вместо дорогих и трудно очищаемых апротонных диполярных растворителей. При алкилировании фенолов в системах «ж/ж» в условиях МФК можно использовать водные растворы щелочей, что позволяет избежать стадии получения фенолятов с использованием чувствительных к влаге и пожароопасных щелочных металлов. Однако до настоящего времени большинство работ по синтезу простых эфиров в условиях МФК имеют препаративный характер, нет однозначных представлений о механизме МФК для этих реакций в системах различного типа («ж/ж» и «ж/т») и принципах подбора наиболее эффективных катализаторов межфазного переноса.

Целью работы является изучение реакций синтеза 1-галоген(бром, хлор)-2-ароксиэтанов и 1-феноксигексана в двухфазных системах двух типов: а) «ж/т» (органическая фаза / твердый фенолят щелочного металла); б) «ж/ж» (органическая фаза / водный раствор фенола и гидроксида натрия); а также реакции замещения галогенов для синтеза 1-иод-2-ароксиэтанов в системах «ж/т» (органическая фаза/ твердый иодид натрия) в присутствии катализаторов межфазного переноса различной природы.

Гранты. Работа является частью научных исследований, проводимых на кафедре органической и экологической химии Тюменского госуниверситета по проекту «Органические реакции в многофазных системах», поддержана грантом Минобразования по фундаментальным исследованиям в области естественных и точных наук (№ Е 02-5.0-194, 2003 г.), грантом губернатора Тюменской области (2003 г.).

Научная новизна. В работе впервые показано, что, в отличие от механизма алкилирования липофильных спиртов, при алкилировании фенолов в системах «ж/ж» в присутствии щелочной водной фазы реализуется разновидность механизма МФК с участием поверхности раздела фаз (ПРФ), в которой стадия депротонирования субстрата проходит в водной фазе. Известные катализаторы межфазного переноса способны эффективно переносить гидратированные PhO^- -ионы только на ПРФ, а не в объем органической фазы, что приводит к локализации химической стадии процесса на поверхности

раздела фаз. Из-за высокого сродства ионных пар Q^+PhO^- к водной фазе необходимо использовать значительные количества межфазного переносчика (до 5 % от количества субстрата), но при этом высокое содержание щелочи в водной фазе может привести к высаливанию мезофазы Q^+PhO^- . В работе впервые для синтеза 1-галоген-2-ароксиэтанов, требующего не только избытка алкилирующего агента, но и избытка щелочи для нейтрализации фенола, использован способ дробного введения щелочи, позволяющий получить высокие выходы основных продуктов в условиях МФК – 80 – 95 % за 2 часа реакции при 130°C.

В работе впервые показано, что для реакций алкилирования фенолятов щелочных металлов в системах «ж/т» в отсутствие следов влаги реализуется экстракционный механизм МФК. Повысить эффективность систем «ж/т» можно за счет формирования поверхностной *омега*-фазы в присутствии небольших количеств воды (не более 5 % от количества субстрата). При более высоком содержании воды в системах возникают диффузионные осложнения из-за образования объемных количеств гидрофильной мезофазы Q^+PhO^- . Ранее при алкилировании спиртов в системах «ж/т» с *омега*-фазой образование мезофаз не наблюдалось. Для реакций с участием гидратированных PhO^- -ионов в системах «ж/т» с *омега*-фазой впервые предложен механизм межфазного катализа, включающий протекание химической стадии процесса в *омега*-фазе или на ее поверхности раздела с органической фазой. В работе впервые установлено, что на нуклеофильность фенолят-ионов, которые являются более слабыми нуклеофилами, чем алколят-ионы липофильных спиртов, существенно влияет структура катиона липофильного межфазного переносчика в составе ионных пар Q^+PhO^- . Впервые показано, что для реакций *O*-алкилирования фенолов в системах «ж/ж» необходимо использовать наиболее липофильные катализаторы межфазного переноса, образующие «рыхлые» ионные пары – ЧАС с катионом симметричного строения, а в системах «ж/т» наиболее эффективны краун-эфиры и полиэтиленгликоли.

Практическая значимость работы. Получение простых эфиров фенолов в условиях МФК является удобным препаративным методом синтеза, который может быть положен в основу промышленного получения ценных химических продуктов на основе дешевого и доступного углеводородного сырья. Галогеналкилариловые эфиры являются ценными полупродуктами в органическом синтезе. Присутствие атома галогена в молекулах этих соединений позволяет вводить в нее различные функциональные группы. Простые эфиры фенолов широко используются для получения лекарственных препаратов, жидких кристаллов, гербицидов, биоцидных добавок к косметическим средствам, в производстве пластических масс и т.д.

В диссертационной работе предложены эффективные межфазные каталитические системы получения 1-бром-2-ароксиэтанов по методу Вильямсона с выходом 80 – 95 % и их превращения по реакции Финкельштейна в 1-иод-2-ароксиэтаны с выходом 66 – 97 %. При этом обеспечены простота ап-

паратурного оформления, минимальные расходы реагентов и растворителей, мягкие условия проведения реакций.

На защиту выносятся:

1. Экстракционный механизм МФК для реакций *O*-алкилирования фенолятов щелочных металлов 1,2-дибромэтаном и 1-бромгексаном в системах «ж/т», включающий перенос PhO^- -ионов катионами межфазного катализатора Q^+ с ПРФ в объем органической фазы и протекание химической стадии процесса по механизму $\text{S}_{\text{N}}2$ в объеме органической фазы; механизм МФК с участием *омега*-фазы на ПРФ в системе «ж/т» с небольшими добавками воды, включающий гидратацию PhO^- -ионов, их перенос катионом Q^+ из твердой фазы в *омега*-фазу и локализацию химической стадии процесса на ПРФ.

2. Механизм МФК с участием ПРФ для реакций алкилирования фенолов в присутствии водного раствора NaOH в системах «ж/ж», включающий образование фенолята натрия в водной фазе, перенос гидратированных PhO^- -ионов катионом межфазного катализатора Q^+ на ПРФ и локализацию стадии химического процесса на ПРФ.

3. Анализ экспериментальных закономерностей, обусловленных влиянием природы, липофильности и строения межфазных катализаторов на эффективность межфазного переноса PhO^- -ионов и их нуклеофильные свойства в составе ионных пар Q^+PhO^- в системах «ж/ж» и «ж/т».

4. Разработка эффективных каталитических систем: а) для получения 1-галоген(бром, хлор)-2-ароксиэтанов в присутствии избытка алкилирующего агента (1:3) с дробной загрузкой избытка щелочи (1:1,5) в системах «ж/ж» с тетрабутиламмоний бромидом в качестве катализатора межфазного переноса; б) для получения 1-иод-2-ароксиэтанов по реакции нуклеофильного замещения галогенов в системах «ж/т» (с твердой фазой NaI) в присутствии тетрабутиламмоний иодида в качестве катализатора межфазного переноса.

Апробация работы. Основные результаты диссертации доложены на молодежной научной школе-конференции “Актуальные проблемы органической химии” (Екатеринбург, 2001); молодежной научной школе-конференции “Актуальные проблемы органической химии” (Новосибирск, 2003); научных семинарах в Тюменском государственном университете.

Публикации. По результатам исследований опубликовано 4 работы, в том числе 2 статьи.

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, трех глав, выводов, списка цитируемой литературы (123 ссылки). Материал изложен на 135 страницах, обсуждение результатов содержит 18 рисунков, 11 таблиц, 3 схемы.

В первой главе приведен литературный обзор, посвященный современным представлениям о межфазном катализе, о механизме реакций алкилирования фенолов и их производных в гомогенной среде и в условиях МФК. *Во второй главе* изложены методики синтезов, проведения каталитического эксперимента и анализа продуктов реакции. *В третьей главе* представлены экспериментальные результаты и их обсуждение: отмечены возможности, пре-

имущества и недостатки алкилирования фенолятов щелочных металлов алкилгалогенидами в системах «ж/т» и фенолов в системах «ж/ж» в условиях МФК; обсуждены особенности механизма процессов феноксилирования 1,2-дибромэтана и 1-бромгексана в гетерофазных системах в присутствии катализаторов межфазного переноса (КМП); предложено экспериментальное обоснование экстракционного механизма МФК для реакций в системах «ж/т» и механизм МФК с участием ПРФ для реакций в системах «ж/ж»; рассмотрены схемы каталитических циклов. Представлены экспериментальные данные по влиянию интенсивности перемешивания, влиянию природы алкилирующих агентов и фенолов, природы растворителя и температуры, природы и количества катализаторов межфазного переноса на эффективность и селективность получения алкилфениловых эфиров в межфазно-каталитических системах. Предложены эффективные межфазные системы для селективного получения 1-галоген-2-ароксиэтанов по методу Вильямсона и реакции Финкельштейна в условиях МФК.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Анализ продуктов реакций осуществлялся **методом газожидкостной хроматографии** на хроматографе «Кристалл – 2000М». Разделение проводилось на кварцевой капиллярной колонке с нанесенной неподвижной жидкой фазой SE-30 (метилсиликоновый эластомер). Условия хроматографирования: газ-носитель – аргон; детектор – пламенно-ионизационный; температура испарителя и детектора 200 °С; программируемое повышение температуры термостата от 70 до 200 °С со скоростью 20 °С/мин; объем вводимой пробы – 0,1-0,2 мкл. Количественный расчет состава анализируемой смеси проводился по методу внутреннего стандарта (бензиловый спирт, деканол-1) и методом внутренней нормализации.

Для идентификации синтезированных исходных веществ и продуктов реакции использованы: определение физических констант органических соединений ($T_{\text{кип}}$, $T_{\text{пл}}$, n_D), **метод ИК-спектроскопии**. ИК-спектры записывались в тонком слое или в растворе (растворители: CCl_4 , CHCl_3) на спектрофотометре «Specord 75 IR».

Методика каталитического эксперимента. *O*-алкилирование фенола и его производных алкилгалогенидами в условиях межфазного катализа проводили в системах следующего типа:

а) двухфазная система «ж/т»: органическая фаза (алкилирующий агент, толуол, $V_{\text{оф}} = 5$ мл) / твердый фенолят натрия ($d \leq 0,43$ мм);

б) двухфазная система «ж/ж»: полярная фаза (фенол, гидроксид натрия, вода, $V_{\text{вф}} = 4$ мл) / органическая фаза (алкилирующий агент, толуол, $V_{\text{оф}} = 5$ мл).

Реакцию проводили в стеклянном статическом реакторе с термостатирующей рубашкой, магнитной мешалкой и обратным холодильником при 80 °С, $\omega = 1200$ об/мин, мольном соотношении фенола (фенолята натрия) и алкилирующего агента 1:3, фенола и гидроксида натрия 1:1, за исключением опытов по изучению концентрационных и температурных зависимостей.

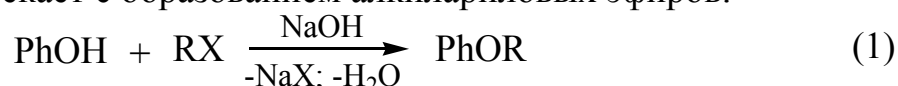
Температура поддерживалась с помощью термостата ТЖ-ТС-01/8 с точностью $\pm 0,2$ °С.

Реакцию обмена галогенов на иод в ряду 1-галоген-2-ароксиэтанов проводили в системе «ж/т»: органическая фаза (1-галоген-2-ароксиэтан, 4-метилпентанон-2, $V_{\text{оф}} = 12$ мл) / твердый иодид натрия в термостатируемом реакторе в интервале температур $50 \div 100$ °С при мольном соотношении реагентов 1:1,1.

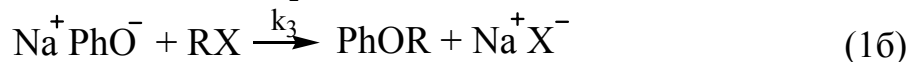
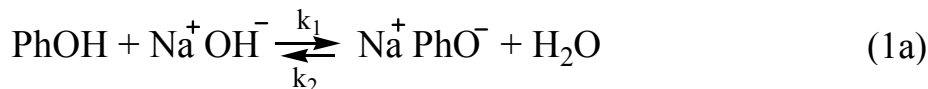
В качестве кинетического параметра использовалась величина относительного выхода продуктов реакций (η , %) за 120 мин реакции. Абсолютная активность каталитических систем в присутствии КМП определялась по формуле: $\dot{A} = \frac{W - W_0}{C_{\text{ЭИИ}}} = \frac{(h - h_0) \cdot n_{\text{суб}} \cdot M_{\text{ЭИИ}}}{m_{\text{ЭИИ}} \cdot t \cdot 100}$, где W и W_0 – скорости реакций (моль·л⁻¹·с⁻¹) в присутствии и отсутствии КМП, соответственно; h и h_0 – выходы алкилфенилового эфира (%) в присутствии и отсутствии КМП, соответственно; $n_{\text{суб}}$ – количество вещества субстрата (фенола или фенолята натрия), моль; $M_{\text{КМП}}$ – молярная масса катализатора, г/моль; $m_{\text{КМП}}$ – масса катализатора, г, t – время синтеза, с. В качестве КМП использовали: тетраметиламмоний бромид (ТМАБ), тетраэтиламмоний бромид (ТЭАБ), тетрабутиламмоний бромид (ТБАБ), тетрабутиламмоний иодид (ТБАЙ), тетрагексиламмоний бромид (ТГАБ), тетраоктиламмоний бромид (ТОАБ), октилтриметиламмоний бромид (ОТМАБ), додецитриметиламмоний бромид (ДДТМАБ), тетрадецилтриметиламмоний бромид (ТДТМАБ), гексадецилтриметиламмоний бромид (ГДТМАБ), бензилтриметиламмоний хлорид (БТМАХ), полиэтиленгликоли (ПЭГ-400, ПЭГ-15000), эфир бензо-15-краун-5.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

O-алкилирование фенолов алкилгалогенидами (RX) в присутствии гидроксида натрия протекает с образованием алкилариловых эфиров:



Процесс включает в себя две химические стадии – депротонирование субстрата и взаимодействие фенолята натрия с алкилирующим агентом:



Возможности метода МФК для повышения эффективности данного процесса в работе исследовались поэтапно.

1. Алкилирование фенолятов щелочных металлов в условиях МФК

В работе проведено изучение взаимодействия фенолятов щелочных металлов, полученных классическим способом, с алкилгалогенидами в двухфазных системах «ж/т» в присутствии межфазного катализатора. В качестве модельных реакций использовали:

а) взаимодействие фенолята натрия с 1,2-дибромэтаном:



По данным ГЖХ основными побочными продуктами являются фенол и винилбромид. Кинетический контроль за реакцией дегидрогалогенирования 1,2-дибромэтана под действием фенолята натрия осуществлялся по выходу фенола:



Другие побочные продукты, образующиеся за счет реакций C-алкилирования, дифеноксирования и элиминирования PhOCH₂CH₂Br в исследованных условиях по данным ГЖХ не обнаружены.

б) взаимодействие фенолята натрия с 1-бромгексаном:



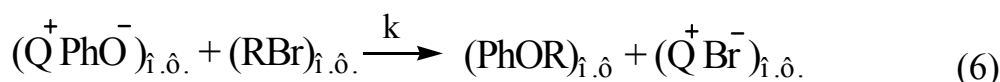
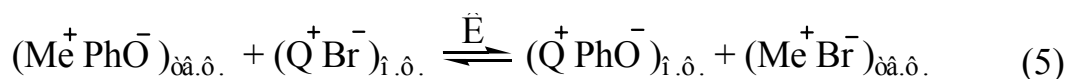
По данным ГЖХ дегидробромирование 1-бромгексана под действием фенолята натрия в условиях МФК не протекает, другие побочные продукты также не обнаружены.

Для обеспечения кинетического режима протекания реакций в системе «ж/т» использовалось перемешивание с $\omega = 1200$ об/мин (зависимости выходов продуктов от интенсивности перемешивания выходят на плато при 400 об/мин).

Для механизма МФК в исследуемых системах «ж/т» предложена следующая схема:

Схема 1

Механизм МФК в системах «ж/т»



Для скорости реакции (W):

$$W = k [\text{Q}^+ \text{PhO}^-]_{\text{г.д.}} [\text{RBr}]_{\text{г.д.}} = \frac{kK [\text{Me}^+ \text{PhO}^-]_{\text{д.д.}} [\text{Q}^+ \text{Br}^-]_{\text{г.д.}} [\text{RBr}]_{\text{г.д.}}}{[\text{Me}^+ \text{Br}^-]_{\text{д.д.}}} \quad (7)$$

В соответствии с ур. 7 скорость реакции определяется величиной константы скорости k , зависящей от реакционной способности PhO⁻ в составе ионной пары Q⁺PhO⁻ и реакционной способности алкилгалогенида, а также зависит от равновесной концентрации Q⁺PhO⁻ в органической фазе. На величину константы равновесия межфазного обмена K (ур. 5) может влиять природа катиона в составе исходной твердой соли Kt⁺PhO⁻, природа катиона межфазного катализатора Q⁺, природа органического растворителя и температура. Для обеспечения высокой реакционной способности PhO⁻-иона и растворимости Q⁺PhO⁻ в органической фазе необходимо отсутствие влаги.

Влияние природы катиона в составе фенолятов. В табл. 1 представлены результаты O-алкилирования фенолятов лития, натрия, калия, бензилфенилдиметиламмония и тетрабутиламммония 1,2-дибромэтаном и 1-

бромгексаном в системах «ж/т» без добавок межфазного катализатора. Соответствующие соли были получены предварительно и непосредственно вводились в реакцию. Согласно данным табл. 1, реакционная способность увеличивается в ряду: $C_6H_5OLi < C_6H_5ONa < C_6H_5OK < C_6H_5ONBzPh(CH_3)_2 < C_6H_5ON(C_4H_9)_4$.

Таблица 1

Влияние природы катиона на реакционную способность фенолят-ионов при феноксилировании 1,2-дибромэтана (I) и 1-бромгексана (II) в системах «ж/т»: $n(C_6H_5OMe) = 2,15$ ммоль; $n(RX) = 6,45$ ммоль, $80^{\circ}C$, 1200 об/мин, 120 мин

Реагент	I в толуоле		II в субстрате	II в ацетонитриле
	Выход продуктов, %			
	1-бром-2-феноксиэтан	фенол	1-феноксигексан	
C_6H_5OLi	0,0	0,0	0,0	0,0
C_6H_5ONa	0,0	10,0	0,0	54,1
C_6H_5OK	следы	23,2	9,4	49,6
$C_6H_5ONBzPh(CH_3)_2$	19,5	29,8	9,7	41,4
$C_6H_5ON(C_4H_9)_4$	30,1	64,4	20,8	69,2

В ряду от Li^+ до K^+ склонность металла к ассоциации с фенолят-ионом уменьшается, что приводит к повышению реакционной способности нуклеофила. Замена катиона щелочного металла в ионной паре Me^+PhO^- на катион бензилфенилдиметиламмония – $BzPh(CH_3)_2N^+$ или тетрабутиламмония – $(C_4H_9)_4N^+$ приводит к повышению выхода 1-бром-2-феноксиэтана и 1-феноксигексана. Размер четвертичных аммониевых катионов значительно больше, чем размер ионов щелочных металлов, поэтому они образуют с фенолят-ионом «рыхлые» ионные пары. В таких ионных парах феноксид-анион является более свободным, а значит и более реакционноспособным.

В условиях МФК образование ионных пар Q^+PhO^- происходит *in situ* в соответствии с ур. 5. Природа катиона щелочного металла влияет на константу равновесия ионного обмена K и, соответственно, на эффективность реакций феноксилирования (табл. 2).

Таблица 2

Влияние природы катиона щелочного металла на эффективность межфазного катализа при феноксилировании 1,2-дибромэтана (I) и 1-бромгексана (II) в системах «ж/т» в присутствии ТБАБ: $n(C_6H_5OMe) = 2,15$ ммоль; $n(RX) = 6,45$ ммоль, $n(ТБАБ) = 0,1$ ммоль, $80^{\circ}C$, 1200 об/мин, 120 мин

Реагент	I в толуоле		II в ацетонитриле
	Выход продуктов, %		
	1-бром-2-феноксиэтан	фенол	1-феноксигексан
C_6H_5OLi	0,0	0,0	1,9
C_6H_5ONa	21,4	36,6	68,7
C_6H_5OK	28,5	65,0	68,9

По данным табл. 2 эффективность ионного обмена и, соответственно, выходы алкилфениловых эфиров – 1-бром-2-феноксигексана и 1-феноксигексана увеличиваются в ряду: $C_6H_5OLi < C_6H_5ONa < C_6H_5OK$. В этом же ряду при использовании в качестве алкилирующего агента $BrCH_2CH_2Br$ повышается эффективность его дегидробромирования, что приводит к возрастанию выхода фенола.

Влияние природы органического растворителя. Данные по влиянию природы различных растворителей на выход продуктов феноксилирования 1,2-дибромэтана и 1-бромгексана в двухфазных системах «ж/т» представлены в табл. 3 и 4.

Таблица 3

Влияние природы органического растворителя на взаимодействие фенолята натрия с 1,2-дибромэтаном в системах «ж/т»: I – в отсутствии КМП; II – в присутствии ТБАБ; $n(C_6H_5ONa) = 2,15$ ммоль, $n(RX) = 6,45$ ммоль, $n(ТБАБ) = 0,1$ ммоль, $V(p-ля) = 5$ мл, $80^\circ C$, 1200 об/мин, 120 мин

Растворитель	ϵ	DN	Выход продуктов, %			
			1-бром-2-феноксигексан		фенол	
			I	II	I	II
1,2-дибромэтан	4,8	-	0	21,0	10,0	35,8
Толуол	2,4	-	0	20,9	10,0	36,0
Диоксан	2,2	14,8	3,0	21,3	14,2	36,6
ТГФ	7,3	20,0	6,9	23,4	17,2	38,3
Ацетон	20,7	17,0	4,7	22,5	20,5	41,2
Ацетонитрил	36,2	14,1	8,8	28,7	30,4	50,5
ДМФА	36,7	26,6	12,1	34,8	61,5	58,6

Таблица 4

Влияние природы растворителя на выход 1-феноксигексана в системах «ж/т»: $n(C_6H_5ONa) = 2,15$ ммоль, $n(RX) = 6,45$ ммоль, $n(ТБАБ) = 0,1$ ммоль, $V(p-ля) = 5$ мл, $80^\circ C$, 1200 об/мин, 120 мин

Растворитель	ϵ	DN	Выход 1-феноксигексана, %	
			без КМП	в присутствии ТБАБ
1-бромгексан		-	0	30,0
Толуол	2,4	-	0	30,4
Диоксан	2,2	14,8	0,8	31,7
ТГФ	7,3	20,0	1,9	32,5
Ацетон	20,7	17,0	35,0	48,2
Ацетонитрил	36,2	14,1	54,3	69,0
ДМФА	36,7	26,6	70,1	86,0

Согласно теоретическим представлениям для S_N2 -реакций первого типа при использовании полярных ионизирующих растворителей возможно два противоположных эффекта. С одной стороны, такие растворители лучше стабилизируют исходные ионы, чем переходное состояние, что приводит к снижению эффективности процесса. С другой стороны, в полярных раство-

рителях повышается растворимость соли – источника аниона, «рыхлость» ионных пар и, соответственно, нуклеофильность аниона, что способствует повышению эффективности процесса.

Из табл. 3 и 4 видно, что в системах «ж/т» как в присутствии межфазного катализатора ТБАБ, так и без него доминирует второй эффект, связанный с повышением растворимости Na^+PhO^- и Q^+PhO^- в органической фазе и повышением нуклеофильности PhO^- -ионов в составе ионных пар. Выход продуктов повышается с увеличением полярности (ϵ , коэффициент корреляции 0,80-0,99) и основности (DN , коэффициент корреляции 0,45-0,71) органических растворителей.

Влияние природы субстрата и алкилирующего агента. На рис. 1 представлены данные, отражающие выход продуктов реакций алкилирования *p*-крезолята, фенолята и *p*-нитрофенолята натрия 1,2-дибромэтаном, 1,2-дихлорэтаном и 1-бром-2-хлорэтаном в системах «ж/т». Реакции с 1,2-диодэтаном в качестве алкилирующего агента не проводились, поскольку I^- -ионы отравляют межфазные катализаторы, образуя ионные пары Q^+I^- более липофильные, чем ионные пары Q^+PhO^- .

Из рис. 1 видно, что активность субстратов уменьшается в ряду: $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{ONa} > \text{C}_6\text{H}_5\text{ONa} > n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{ONa}$. Полученные результаты хорошо согласуются с известными литературными данными о влиянии электроннодонорных и электроноакцепторных заместителей в ароматическом кольце на нуклеофильность и основность соответствующих фенолят-ионов.

Согласно рис. 1, активность алкилирующих агентов увеличивается в ря-

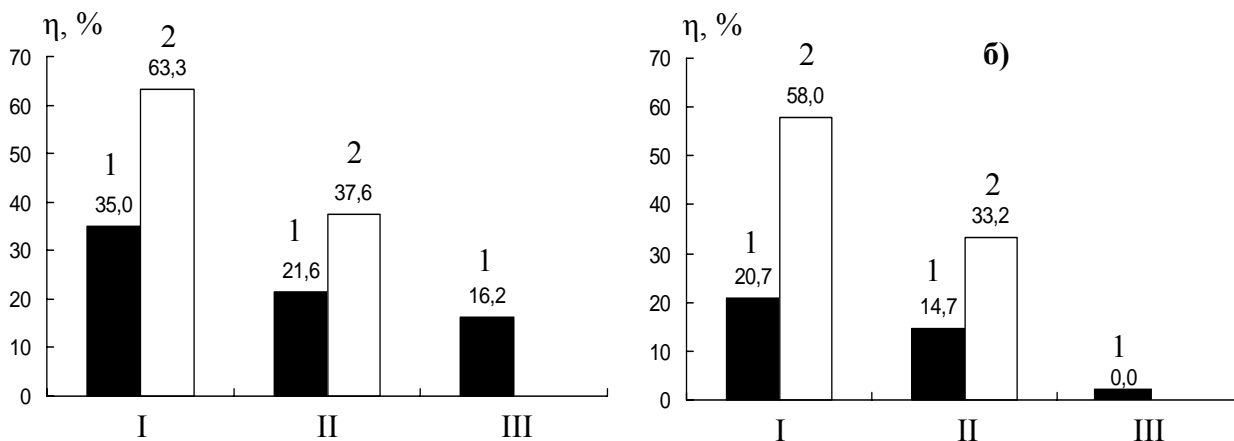


Рис. 1. Взаимодействие *p*-крезолята (I), фенолята (II) и *p*-нитрофенолята натрия (III) с 1,2-дибромэтаном (а) и 1,2-дихлорэтаном (б) в системах «ж/т» в условиях МФК: $n(\text{PhONa}) = 2,15$ ммоль, $n(\text{RX}) = 6,45$ ммоль, $n(\text{ТБАБ}) = 0,1$ ммоль, 80°C , 120 мин, 1200 об/мин, растворитель – толуол

1 – эфиры [1-бром-2-(4-метилфенокси)этан, 1-бром-2-феноксиэтан, 1-бром-2-(4-нитрофенокси)этан, 1-хлор-2-(4-метилфенокси)этан, 1-хлор-2-феноксиэтан, 1-хлор-2-(4-нитрофенокси)этан, соответственно]

2 – фенолы (*p*-крезол, фенол, соответственно)

ду: 1,2-дихлорэтан < 1,2-дибромэтан. Легкость замещения атома галогена в молекулах галогеналканов при прочих равных условиях зависит, в первую

очередь, от степени подвижности галогена в молекуле, т.е. зависит от энергии связи C-Hal: $E_{\text{св C-Cl}} = 339$ кДж/моль; $E_{\text{св C-Br}} = 285$ кДж/моль.

Таким образом, основные закономерности реакций феноксилирования алкилгалогенидов в условиях МФК, связанные с природой растворителя, субстратов и алкилирующих агентов, согласуются с литературными данными для реакций нуклеофильного замещения по механизму S_N2 в гомогенных условиях.

Основными преимуществами МФК в системах «ж/т» являются:

а) возможность эффективного переноса PhO^- -ионов из твердой фазы фенолята щелочного металла в малополярную органическую фазу в составе ионных пар Q^+PhO^- при условии, что PhO^- -ион не будет гидратирован;

б) более высокая реакционная способность Q^+PhO^- по сравнению с Me^+PhO^- .

Однако, практическое применение метода МФК в системах «ж/т» не всегда позволяет получать высокие выходы конечных продуктов.

Согласно кинетическим кривым (рис. 2) при феноксилировании $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ (кр. 1) и $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Br}$ (кр. 2) в присутствии ТБАБ наблюдается раннее торможение реакций, которое может быть обусловлено блокировкой поверхности фенолята натрия бромидом натрия. Несмотря на то, что реакционная способность 1,2-дибромэтана теоретически должна быть выше, чем 1-бромгексана, выход 1-бром-2-феноксидана (кр. 1) существенно ниже, чем

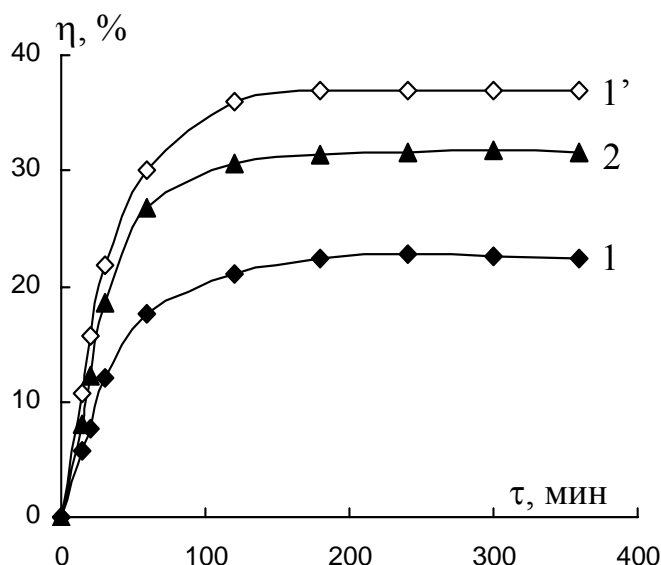


Рис. 2. Кинетические кривые образования 1-бром-2-феноксидана (1) и фенола (1') при феноксилировании $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ и 1-феноксигексана (2) при феноксилировании $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Br}$ в присутствии ТБАБ в системах «ж/т»: $n(\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}) = 2,15$ ммоль, $n(\text{RX}) = 6,45$ ммоль, $n(\text{ТБАБ}) = 0,1$ ммоль, 80°C , 1200 об/мин, растворитель - толуол.

выход 1-феноксигексана (кр. 2). Это обусловлено тем, что при дегидробромировании $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ в системах «ж/т» образуется значительное количество фенола (кр. 1'), молекулы которого ассоциируются с фенолят-ионом и снижают его нуклеофильную способность.

Влияние добавок основания. При использовании алкилирующих агентов, которые способны под действием фенолята натрия подвергаться дегидрогалогенированию, для нейтрализации образующегося фенола целесообразно использовать добавки оснований.

При феноксилировании 1,2-дибромэтана в системах «ж/т» добавки твердого мелкодисперсного NaOH (20 % от количества фенолята натрия) повы-

шают выход основного продукта только на 10 %. Видимо, это обусловлено тем, что гидроксид натрия, с одной стороны, нейтрализует фенол, а с другой стороны, повышает эффективность реакции дегидробромирования алкилирующего агента. В связи с этим, в работе были использованы добавки аминов, растворимых в органической фазе и являющихся более слабыми основаниями, чем NaOH. В частности, данные по влиянию добавок диметилэтиламина на эффективность реакции феноксилирования 1,2-дибромэтана в условиях МФК представлены в табл. 5. Как видно из таблицы, в присутствии различных межфазных катализаторов (бензо-15-краун-5; ПЭГ-400, ТБАБ) добавки диметилэтиламина (20 % от количества фенолята натрия) приводят к увеличению выхода основного продукта на 13–45 % и снижению выхода фенола на 32–45 %.

Таблица 5

Влияние добавок диметилэтиламина на эффективность реакции феноксилирования 1,2-дибромэтана в системах «ж/т»: $n(C_6H_5ONa) = 16,6$ ммоль, $n(1,2\text{-дибромэтана}) = 58$ ммоль, $n(КМП) = 3,32$ ммоль, $n(R_3N) = 3,32$ ммоль, 1200 об/мин, 120 мин

№	Катализатор МП	Добавка	Выход продуктов, %	
			1-бром-2-феноксиэтан	фенол
1	Бензо-15-краун-5	–	32,5	47,8
	Бензо-15-краун-5	+	46,0	15,5
2	ПЭГ-400	–	20,5	71,0
	ПЭГ-400	+	66,0	26,0
3	ТБАБ	–	29,4	59,2
	ТБАБ	+	50,0	21,5

Влияние добавок воды. Согласно литературным данным, в системах «ж/т» в присутствии небольших количеств воды на поверхности твердой фазы образуется пленка *омега*-фазы, которая может существенно влиять на скорость МФК-процессов. Данные по влиянию добавок воды на выходы про-

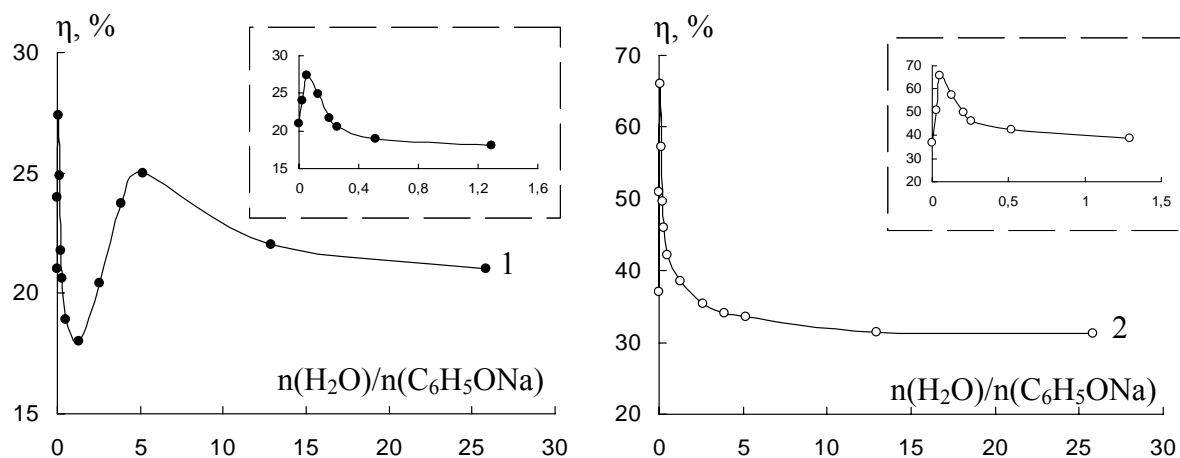


Рис. 3. Влияние добавок воды на выход 1-бром-2-феноксиэтана (1) и фенола (2) в системе «ж/т» в присутствии ТБАБ: $n(C_6H_5ONa) = 2,15$ ммоль, $n(1,2\text{-дибромэтан}) = 6,45$ ммоль, $n(ТБАБ) = 0,1$ ммоль, 80°C , 120 мин, 1200 об/мин, растворитель – толуол

дуктов взаимодействия фенолята натрия с 1,2-дибромэтаном представлены на рис. 3, с 1-бромгексаном – на рис. 4. Зависимости как в том, так и в другом случае имеют сложный, экстремальный характер.

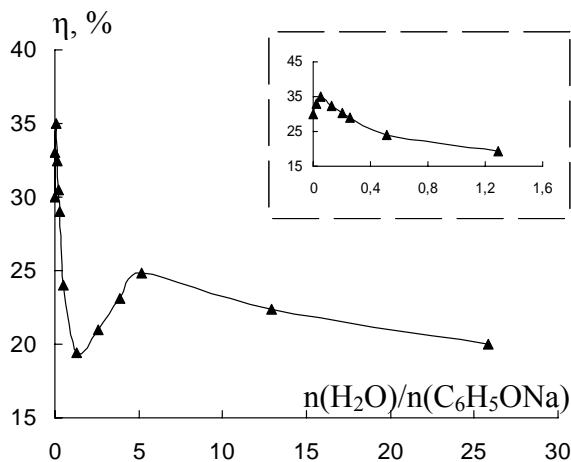


Рис. 4. Влияние добавок воды на выход 1-феноксигексана в системе «ж/т» в присутствии ТБАБ:

$n(\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}) = 2,15$ ммоль,
 $n(1\text{-бромгексан}) = 6,45$ ммоль,
 $n(\text{ТБАБ}) = 0,1$ ммоль, 80°C , 120 мин,
 1200 об/мин, растворитель – толуол

Следует отметить, что при увеличении содержания воды изменяется тип каталитической системы.

1. При $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}) = 0 \div 0,05$ в системе «ж/т» на поверхности твердого фенолята натрия формируется пленка *омега*-фазы, имеющая структуру лиотропного жидкого кристалла (ЛЖК), состоящая из межфазного катализатора с небольшим количеством воды. Наличие максимума активности, по-видимому, обусловлено уменьшением прочности кристаллической решетки фенолята натрия и снижением эффекта блокировки ПРФ бромидом натрия.

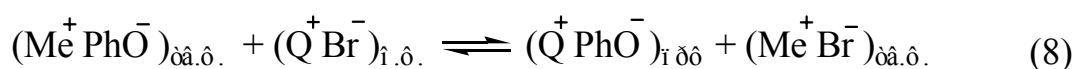
2. В области $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}) = 0,05 \div 0,5$ для выходов продуктов алкилирования (рис. 3, 4) наблюдается экстремальная зависимость с минимумом, для выхода фенола – постепенное снижение. Уменьшение выходов продуктов может быть обусловлено снижением нуклеофильности и основности PhO^- -ионов за счет гидратации. Однако, минимум выходов продуктов алкилирования, вероятно, в первую очередь, обусловлен тем, что гидратированные фенолят-ионы в составе ионных пар $(\text{Q}^+\text{PhO}^-)_{\text{aq}}$ практически не растворяются в органической фазе и в присутствии небольших количеств воды образуют гидрофильную мезофазу, которая существенно повышает вязкость реакционной системы. При дальнейшем добавлении воды вязкость системы уменьшается. Вероятно, в области $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}) = 0,05 \div 5$ для реакций алкилирования наблюдается диффузионный режим процесса, при котором скорость диффузии (W_d) меньше скорости реакции нуклеофильного замещения (W_{SN}): $W_d < W_{\text{SN}}$. Экстремальный характер изменения вязкости системы соответствует экстремальной зависимости выхода продуктов. Для реакции дегидробромирования 1,2-дибромэтана под действием фенолята натрия в этой области (рис. 3, кр. 2) сохраняется кинетический режим процесса, поскольку происходит не только резкое снижение скорости диффузии (W_d), но и сильное уменьшение скорости элиминирования (W_E) из-за резкого снижения основности гидратированных PhO^- -ионов, т.е. сохраняется условие $W_d > W_E$.

3. В области отношения $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}) \geq 5$ образуется типичная система «ж/ж», дальнейшее увеличение содержания воды приводит к разбавлению системы и снижению скорости реакций.

Таким образом, при алкилировании фенолятов щелочных металлов в системах «ж/т» в присутствии межфазных катализаторов не требуется тщательной осушки реagensов, но содержание воды не должно превышать 5 мол % от количества фенолята натрия, т.е. должно соответствовать формированию *омега*-фазы оптимального состава. Из-за резкого снижения экстракции гидратированных PhO^- -ионов в объем органической фазы химическая стадия процесса будет протекать в *омега*-фазе или на ее поверхности раздела с органической фазой.

Схема 2

Механизм МФК в системах «ж/т» в присутствии *омега*-фазы



2. Алкилирование фенолов в условиях МФК

В системах «ж/ж» с использованием водного раствора гидроксида натрия появляется возможность получения фенолята натрия *in situ* в водной фазе, что исключает стадию его предварительного получения с использованием металлического натрия. Кроме того, в отличие от систем «ж/т» (рис. 2), в системах «ж/ж» не наблюдается раннего торможения реакции (рис. 5), хотя

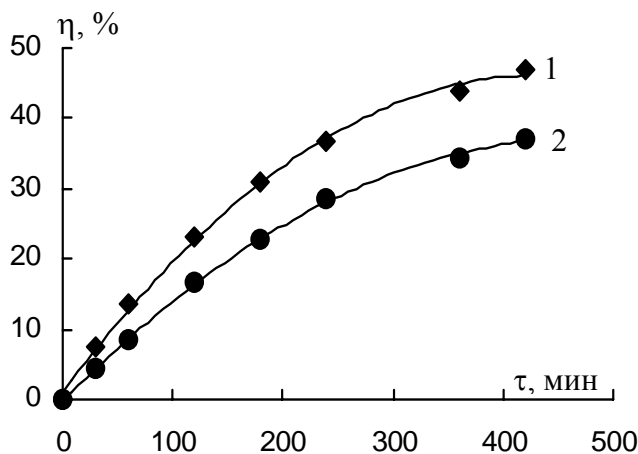


Рис. 5. Кинетические кривые *O*-алкилирования фенола 1,2-дибромэтаном (1) и 1-бромгексаном (2) в присутствии ТБАБ в системах «ж/ж»:
 $n(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = n(\text{NaOH}) = 2,15$ ммоль,
 $n(\text{RX}) = 6,45$ ммоль,
 $n(\text{ТБАБ}) = 0,1$ ммоль,
 $V(\text{воды}) = 4$ мл, 80°C , 1200 об/мин,
 растворитель - толуол.

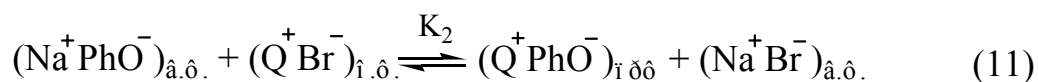
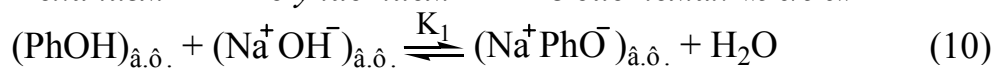
начальные скорости реакции в системах «ж/ж» ниже, чем в системах «ж/т». Вероятно, это обусловлено тем, что гидратированные PhO^- -ионы являются менее реакционноспособным. В системах «ж/ж» перенос гидратированных PhO^- -ионов катионом межфазного переносчика Q^+ в органическую фазу затруднен, стадия феноксилирования будет протекать преимущественно на ПРФ. В отличие от систем «ж/т» в системах «ж/ж» зависимости выходов продуктов от интенсивности перемешивания выходят на плато при 800 об/мин, что, по-видимому, соответствует достижению максимальной поверхности раздела фаз ($S_{\text{пρφ}}$). Механизм МФК, предполагающий «всалива-

ние» алкилгалогенида в водную фазу, содержащую значительное количество PhO^- -ионов, маловероятно, так как в этом случае наблюдалось бы образование продуктов дифеноксилирования 1,2-дибромэтана.

Для механизма МФК с участием ПРФ в системах «ж/ж» может быть предложена следующая схема:

Схема 3

Механизм МФК с участием ПРФ в системах «ж/ж»



Для скорости реакции (W) в расчете на единицу объема органической фазы:

$$W = k[\text{Q}^+ \text{PhO}^-]_{\text{и.о.}} [\text{RBr}]_{\text{и.о.}} \frac{S_{\text{и.о.}}}{V_{\text{и.о.}}} = \frac{k K_1 K_2 [\text{PhOH}]_{\text{а.о.}} [\text{Na}^+ \text{OH}^-]_{\text{а.о.}} [\text{Q}^+ \text{Br}^-]_{\text{и.о.}} [\text{RBr}]_{\text{и.о.}} S_{\text{и.о.}}}{[\text{H}_2\text{O}][\text{Na}^+ \text{Br}^-]_{\text{а.о.}} V_{\text{и.о.}}} \quad (13),$$

где $S_{\text{прф}} = \text{const}$ при $\omega = 1200$ об/мин.

Влияние концентрации щелочи. В соответствии с уравнением (13) для систем «ж/ж» линейному возрастанию скорости реакции способствует увеличение концентрации NaOH в водной фазе до $n(\text{NaOH})/n(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 1$ (рис. 6).

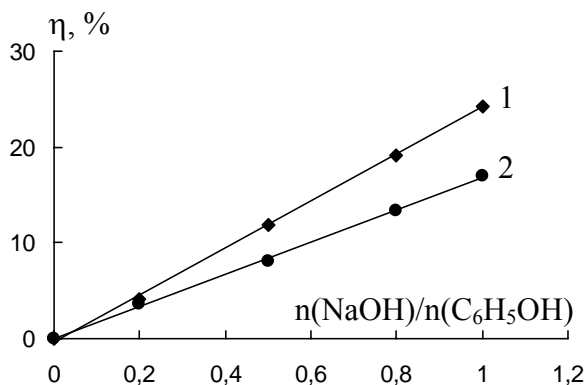


Рис. 6. Влияние концентрации гидроксида натрия на выход 1-бром-2-феноксигексана (1) и 1-феноксигексана (2) в системе «ж/ж»:

$n(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 17,2$ ммоль,

$n(\text{RX}) = 51,7$ ммоль,

$n(\text{ТБАБ}) = 0,86$ ммоль,

$V(\text{воды}) = 4$ мл, 80°C , 1200 об/мин,
120 мин, растворитель - толуол

В присутствии избытка щелочи $n(\text{NaOH})/n(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) > 1,5$ наблюдается высаливание $\text{Na}^+ \text{PhO}^-$ и $\text{Q}^+ \text{PhO}^-$ из водной фазы с образованием гидрофильной мезофазы («ж/ж_{кмп}/ж») и постепенное увеличение вязкости реакционной системы. В этой области, по-видимому, наблюдается переход от кинетического режима процесса к диффузионному режиму: зависимости выходов продуктов феноксирования от концентрации щелочи в водной фазе имеют экстремальный характер (рис. 7). Следует отметить, что при низких концентрациях щелочи активность 1,2-дибромэтана выше активности 1-бромгексана (рис. 6). При высоких концентрациях щелочи активность 1-бромгексана выше активности 1,2-дибромэтана (рис. 7), что обусловлено отсутствием дезактивирующего влияния фенола на активность фенолят-ионов в реакции феноксирования 1-бромгексана. При высоких концентрациях щелочи в сис-

темах обнаруживаются продукты дегидробромирования не только 1,2-дибромэтана, но и 1-бромгексана (образуется гексен-1). При феноксилировании 1,2-дибромэтана наблюдается также образование продукта дифеноксилирования – 1,2-дифенилэтана и продукта дегидробромирования 1-бром-2-феноксиэтана – винилфенилового эфира.

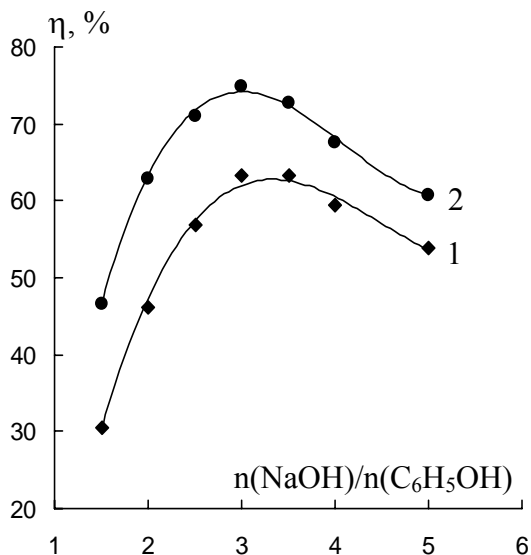


Рис. 7. Влияние концентрации гидроксида натрия на выход 1-бром-2-феноксиэтана (1) и 1-феноксигексана (2) в системе «ж/ж_{кмп}/ж»: $n(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 17,2$ ммоль, $n(\text{RX}) = 51,7$ ммоль, $n(\text{ТБАБ}) = 0,86$ ммоль, $V(\text{воды}) = 4$ мл, 80°C , 1200 об/мин, 120 мин, растворитель - толуол

Для обеспечения высокой эффективности и селективности процесса феноксилирования 1,2-дибромэтана и кинетического режима реакции в работе использован способ дробного введения щелочи небольшими порциями (табл. 6). По данным табл. 6 видно, что поэтапная загрузка щелочи в систему до $n(\text{NaOH})/n(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 1,5$ позволяет увеличить выход 1-бром-2-феноксиэтана до 65 % (при 80°C).

Таблица 6

Влияние условий добавления гидроксида натрия на выход 1-бром-2-феноксиэтана в системах «ж/ж»: $n(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 40$ ммоль, $n(\text{RX}) = 140$ ммоль, $n(\text{ТБАБ}) = 2$ ммоль, $V(\text{воды}) = 9,6$ мл, 80°C , 1200 об/мин, 120 мин, в толуоле

Условия введения NaOH в реакцию	$n(\text{NaOH})$, ммоль	η , мол. %	pH по окончании синтеза
Разовая загрузка	60	30,2	нейтральная
Дробная загрузка твердой щелочи	40	24,3	нейтральная
	20	65,0	
	20	39,7*	

* по данным ГЖХ образуется винилфениловый эфир 3 % и 1,2-дифеноксиэтан 8 %.

В табл. 7 представлены данные по алкилированию фенолов различной природы 1,2-дибромэтаном в системе «ж/ж» с добавлением твердой щелочи в два приема.

Таблица 7

Выход 1-бром-2-ароксиэтанов в системах «ж/ж» с дробной загрузкой твердого гидроксида натрия: $n(C_6H_5OH) = 40$ ммоль, $n(RX) = 140$ ммоль, $n(ТБАБ) = 2$ ммоль, $V(воды) = 9,6$ мл, $n(NaOH) = (40 \text{ ммоль} + 20 \text{ ммоль})$, 1200 об/мин, 120 мин, растворитель – толуол

Субстрат	Выход 1-бром-2-ароксиэтанов	
	при 80 °С	при 130 °С
фенол	65,0	93,3
<i>n</i> -крезол	70,8	95,2
<i>n</i> -нитрофенол	54,9	81,4

Таким образом, для реакции феноксилирования 1,2-дибромэтана в системах «ж/ж» дробная загрузка щелочи позволяет ввести в систему ее стехиометрический избыток, необходимый для нейтрализации фенола, без отрицательных эффектов, связанных с выделением мезофазы. Метод дробной загрузки щелочи может представлять интерес и для других процессов феноксилирования в связи с необходимостью повышения эффективности и селективности реакций по основному продукту.

3. Влияние межфазных катализаторов на эффективность процессов феноксилирования алкилгалогенидов в системах «ж/т» и «ж/ж»

Влияние природы межфазного катализатора. Данные по влиянию природы катализаторов межфазного переноса на абсолютную активность каталитических систем (А) в реакциях феноксилирования 1,2-дибромэтана (I) и 1-бромгексана (II) представлены в табл. 8.

Таблица 8

Активность катализаторов межфазного переноса в реакциях феноксилирования 1,2-дибромэтана (I) и 1-бромгексана (II). Система «ж/т»: $n(C_6H_5ONa) = 2,15$ ммоль; система «ж/ж»: $n(C_6H_5OH) = n(NaOH) = 2,15$ ммоль, $V(воды) = 4$ мл; $n(RX) = 6,45$ ммоль, $n(КМП) = 0,1$ ммоль, 80°С, 1200 об/мин, 120 мин

№	КМП	Абсолютная активность $A \cdot 10^5, \text{ с}^{-1}$			
		«ж/т»		«ж/ж»	
		I	II	I	II
1	ТМАБ	13,8	19,4	3,8	9,9
2	ТЭАБ	38,7	48,8	13,1	18,0
3	ТБАБ	56,2	81,1	31,6	35,7
4	ТГАБ	63,6	101,7	38,4	49,4
5	ТОАБ	69,1	115,3	39,5	52,4
6	ОТМАБ	32,1	32,3	9,8	14,2
7	ДТМАБ	38,7	39,0	18,3	23,6
8	ТДТМАБ	42,5	42,5	24,3	30,6
9	ГДТМАБ	44,2	45,1	27,3	33,9
10	ПЭГ-400	25,7	29,0	6,1	0,6
11	ПЭГ-15000	44,2	58,1	11,1	9,7
12	Бензо-15-краун-5	74,7	80,2	2,8	1,1

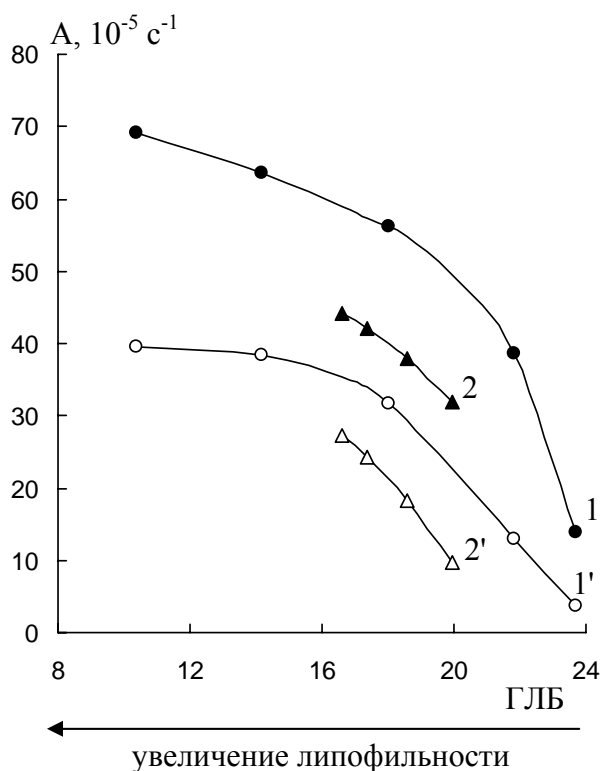


Рис. 8. Зависимость абсолютной активности от ГЛБ четвертичных аммониевых солей для реакции феноксилирования 1,2-дибромэтана в системах «ж/т» (1, 2) и в системах «ж/ж» (1', 2')
1, 1' – ряд п. 1 – 5 (табл. 8)
2, 2' – ряд п. 6 – 9 (табл. 8)

Согласно данным таблицы, абсолютная активность в присутствии четвертичных аммониевых солей (ЧАС) выше в системах «ж/т», чем в системах «ж/ж». При сопоставлении абсолютной активности систем для реакций феноксилирования 1,2-дибромэтана с величиной гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ) ЧАС (рис. 8) видно, что активность возрастает с увеличением липофильности ониевых солей как в системах «ж/т» (кр. 1 и 2), так и в системах «ж/ж» (кр. 1', 2'). Очевидно, что увеличение липофильности катионов Q^+ способствует переносу PhO^- -ионов из водной фазы на ПРФ в системах «ж/ж» и из твердой фазы Na^+PhO^- в объем органической фазы в системах «ж/т». При этом эффективность ЧАС с симметричным строением катиона (кр. 1, 1') выше эффективности длинноцепочечных ониевых солей (кр. 2, 2'). По-видимому, в «рыхлых» ионных парах Q^+PhO^- с катионом ЧАС симметричного строения PhO^- -

ион проявляет свойства нуклеофила в большей степени. Аналогичные закономерности обнаружены и при феноксилировании 1-бромгексана.

Следует отметить, что эффективность ПЭГ-400, ПЭГ-15000, эфира бензо-15-краун-5 существенно выше в системах «ж/т», чем в системах «ж/ж» (табл. 8). Видимо, это обусловлено их высокой растворимостью в щелочной водной фазе.

Влияние концентрации межфазного катализатора. Концентрационные зависимости выходов продуктов феноксилирования 1,2-дибромэтана и 1-бромгексана для различных межфазных катализаторов в системах «ж/т» и «ж/ж» представлены на рис. 9, 10. Для всех типов систем наблюдается увеличение выходов продуктов реакций с увеличением концентрации КМП вплоть до достижения предела их растворимости (5÷10 % от количества субстрата). При дальнейшем увеличении содержания КМП в системах наблюдается запределывание зависимости для эфира бензо-15-краун-5 и уменьшение выхода продуктов для ТБАБ, ГДТМАБ, БТМАХ. По-видимому, это обусловлено тем, что в случае ониевых солей наблюдается выделение мезофазы. При этом увеличение вязкости системы приводит к диффузионным осложнениям.

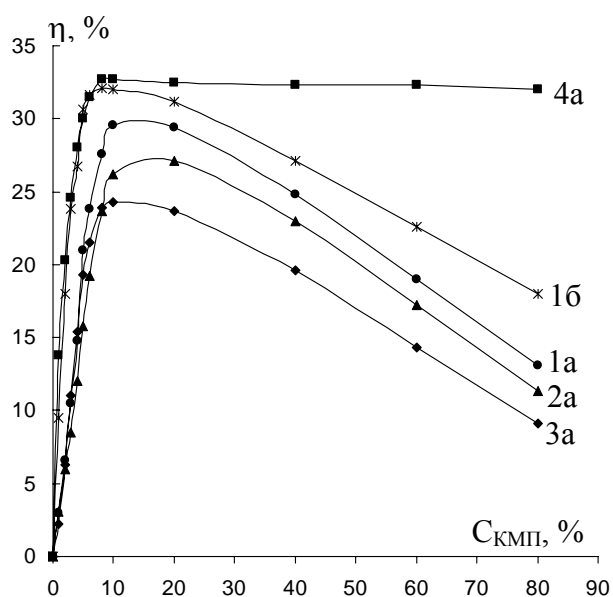


Рис. 9. Влияние концентрации КМП на эффективность взаимодействия фенолята натрия с 1,2-дибромэтаном (а) и 1-бромгексаном (б) в системах «ж/т»:

$n(C_6H_5ONa) = 2,15$ ммоль,
 $n(RX) = 6,45$ ммоль,
 $80^\circ C$, 1200 об/мин, 120 мин, растворитель – толуол
 1 – ТБАБ; 2 – ГДТМАБ; 3 – БТМАХ;
 4 – бензо-15-краун-5

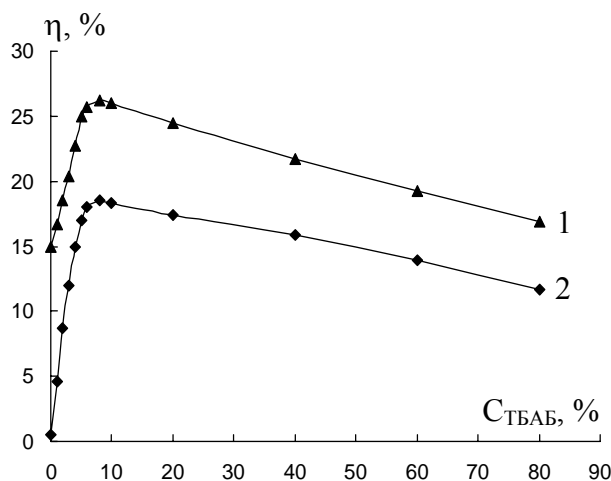


Рис. 10. Влияние концентрации ТБАБ в системах «ж/ж» на выход 1-бром-2-феноксигексана (1) и 1-феноксигексана (2):

$n(C_6H_5OH) = n(NaOH) = 2,15$ ммоль,
 $V(воды) = 4$ мл; $n(RX) = 6,45$ ммоль,
 $80^\circ C$, 1200 об/мин, растворитель – толуол

Таким образом, высокоэффективными катализаторами для систем «ж/т» и «ж/ж» являются соли тетраалкиламмония – ТБАБ, ТГАБ, ТОАБ, а в системах «ж/т» наиболее эффективным катализатором является эфир бензо-15-краун-5. Оптимальная концентрация КМП – 5 % от количества субстрата.

4. Влияние температуры на эффективность реакций феноксирования

В работе исследовано влияние температуры на эффективность реакций феноксирования 1,2-дибромэтана и 1-бромгексана в системах «ж/т» и «ж/ж» в интервале $30 \div 130$ °С. Влияние температуры в системах «ж/ж» более существенно (эффективная $E_{акт} = 30-40$ кДж/моль), чем в системах «ж/т» (эффективная $E_{акт} = 15-16$ кДж/моль). Вероятно, это обусловлено тем, что в системах «ж/ж» уменьшение температуры способствует гидратации PhO^- -ионов и, соответственно, снижению их нуклеофильности, а также эффективности их межфазного переноса в составе ионных пар Q^+PhO^- .

5. Получение 1-иод-2-ароксиэтанола в условиях МФК

Как уже отмечалось выше реакция феноксирования 1,2-дииодэтана не изучалась, поскольку I^- -ионы в условиях МФК приводят к отравлению межфазного катализатора. Кроме того, такие алкилирующие агенты малодоступ-

ны и отечественной промышленностью не производятся. Поэтому возможности метода МФК для получения 1-иод-2-ароксиэтанов в работе реализованы в два этапа: получение 1-бром-2-ароксиэтанов или 1-хлор-2-ароксиэтанов по методу Вильямсона в межфазно-каталитических системах с выходом 80-95 % (система «ж/ж», 130 °С, дробная загрузка гидроксида натрия); проведение реакции Финкельштейна для замены исходных галогенов (хлор, бром) на иод в системах «ж/т» в присутствии ТБАБ в качестве межфазного катализатора. Метод межфазного катализа позволяет заменить ацетон на более высококипящий органический растворитель: 4-метилпентанон-2 и проводить реакцию при более высоких температурах (80-100 °С). В этом случае проблема растворимости NaI в органическом растворителе решается за счет ионного обмена:



Экспериментально полученные константы начальных скоростей реакции согласуются с рядом реакционной способности субстратов:



Соответствующие 1-хлор-2-ароксиэтаны являются менее реакционно-способными, чем 1-бром-2-ароксиэтаны (табл. 9).

Таблица 9

Получение 1-иод-2-ароксиэтанов по реакции Финкельштейна в системе «ж/т» в условиях МФК: $n(\text{PhOCH}_2\text{CH}_2\text{X}) = 2,0$ ммоль, $n(\text{NaI}) = 2,2$ ммоль, $n(\text{ТБАИ}) = 0,1$ ммоль, 80 °С, 1 ч, 1200 об/мин, в 4-метилпентаноне-2

Исходный субстрат	Выход 1-иод-2-ароксиэтанов, %
$n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	66,3
$n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	52,5
$\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	94,5
$\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	85,2
$n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	97,4
$n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	89,0

Таким образом, в работе предложены высокоэффективные двухфазные системы для синтеза 1-галоген-2-ароксиэтанов и 1-феноксигексана с использованием метода МФК.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Впервые проведено систематическое изучение реакций получения 1-галоген-2-ароксиэтанов и 1-феноксигексана по методу Вильямсона в двух-фазных системах двух типов: а) «ж/т» (органическая фаза/твердый фенолят щелочного металла); б) «ж/ж» (органическая фаза/водный раствор фенола и гидроксида натрия) в присутствии катализатора межфазного переноса (КМП). Показано, что в системах «ж/т» в отсутствие воды реализуется экстракционный механизм межфазного катализа (МФК), а в системах «ж/ж» механизм с участием поверхности раздела фаз (ПРФ).
2. Изучено влияние природы и количества КМП на эффективность процессов феноксилирования алкилгалогенидов. Установлено, что эффективность межфазного переноса PhO^- -ионов возрастает с увеличением липофильности четвертичных солей аммония (ЧАС). Нуклеофильность PhO^- -аниона в составе ионных пар Q^+PhO^- зависит от строения катиона ЧАС, наиболее активными являются соли с симметричным катионом тетраалкиламмония. Активность полиэтиленгликолей и эфира бензо-15-краун-5 существенно выше в системах «ж/т», чем в «ж/ж». Оптимальное содержание КМП в системах: 5 % от количества субстрата.
3. Для реакций алкилирования фенолятов алкилгалогенидами в системах «ж/т» проведено исследование влияния природы субстрата, алкилирующего агента и органического растворителя. Установлено, что основные закономерности для этих реакций в условиях МФК согласуются с литературными данными для реакций нуклеофильного замещения по механизму $\text{S}_{\text{N}}2$.
4. Показано, что при феноксилировании 1,2-дибромэтана в системах накапливается продукт его дегидробромирования (фенол), способный за счет ассоциации снижать нуклеофильность PhO^- -иона. Установлено, что оптимальными условиями для таких реакций являются избыток алкилирующего агента (1:3), избыток щелочи (1÷1,5). Показано, что в системах «ж/т» для нейтрализации фенола можно использовать добавки третичных аминов, а в системах «ж/ж» целесообразно использовать способ дробного введения гидроксида натрия для избегания высаливания Q^+PhO^- с образованием мезофазы и усиления побочных процессов дегидробромирования алкилирующего агента и основного продукта.
5. Показано, что при феноксилировании 1,2-дибромэтана и 1-бромгексана в системах «ж/т» небольшие добавки воды (не более 5 % от количества субстрата) приводят к образованию поверхностной *омега*-фазы, способствующей разрушению кристаллической решетки фенолята натрия и устранению блокировки ПРФ бромидом натрия. Гидратация фенолят-ионов в системах «ж/т» приводит к смене экстракционного механизма МФК на механизм МФК с участием ПРФ.
6. Показано, что в системах «ж/ж» с использованием водного раствора NaOH возможно алкилирование фенолов без промежуточной стадии получения фенолята натрия, и предложены эффективные каталитические системы

для получения 1-бром-2-ароксиэтанов с выходами 80 – 95 % за 2 часа реакции (при 130°C).

7. Предложен метод получения 1-иод-2-ароксиэтанов из 1-хлор- и 1-бром-2-ароксиэтанов по реакции Финкельштейна в условиях МФК с использованием в качестве органического растворителя 4-метил-пентанона-2, тетрабутиламмоний иодида в качестве межфазного катализатора при 80°C с выходом 66 – 97 % за 1 час.

Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

1. Фролов В.А. Алкилирование фенолята натрия 1,2-дибромэтаном в системе «жидкость / твердая фаза» в условиях межфазного катализа / Фролов В.А., Котова Т.П., Паничева Л.П. // Вестник Тюменского государственного университета. – 2005. – № 1. – С.105-114.

2. Фролов В.А. Реакция Финкельштейна в ряду 2-бромэтилариловых эфиров / Фролов В.А., Беляцкий М.К., Паничева Л.П. // Вестник Тюменского государственного университета. – 2004. – № 3. – С.15-18.

3. Фролов В.А. Взаимодействие фенолята натрия с 1,2-дибромэтаном в системе «жидкость / твердое тело» / Фролов В.А., Жилина Н.С., Котова Т.П., Беляцкий М.К. // Актуальные проблемы органической химии. Тез. докл. молодежной школы-конференции. – Новосибирск 2003. (Internet: <http://www.nioch.nsc.ru>. – Д126).

4. Фролов В.А. Синтез и исследование химических превращений 2-галогеналкилариловых эфиров в условиях МФК / Фролов В.А., Паничева Л.П., Беляцкий М.К., Павловский Д.В. / Актуальные проблемы органической химии. Тез. докл. молодежной научной школы-конференции. – Екатеринбург 2001. – С.279.