

На правах рукописи

СУВОРОВА Владлена Владимировна

**ДЕГИДРОБРОМИРОВАНИЕ
i ,2-ДИБРОМ-1-ФЕНИЛЭТАНА
В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА**

Специальность 02.00.03 - Органическая химия

**Автореферат
на соискание ученой степени
кандидата химических наук**



Тюмень 2004

Диссертационная работа выполнена в Тюменском государственном университете на кафедре органической и экологической химии

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Паничева Лариса Петровна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Ушкалова Валентина Николаевна,

кандидат химических наук, доцент
Шкиль Галина Павловна

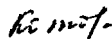
Ведущая организация: Тюменский государственный
нефтегазовый университет,
кафедра технологии
нефтехимического синтеза

Защита состоится «12» марта 2004 года в 15 час. 00 мин. на заседании диссертационного совета К 212.274.04 по присуждению ученой степени кандидата химических наук при Тюменском государственном университете по адресу: 625003, Тюмень, ул. Перекопская, 15, ауд. 215

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Тюменского государственного университета.

Автореферат разослан «12» февраля 2004 года

*Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук*



Т. Я. Котова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Метод межфазного катализа (МФК) нашел широкое применение в самых разнообразных областях органического синтеза и используется для проведения реакций в двухфазных системах, в которых неполярные и полярные реагенты находятся в разных фазах. Катализаторами, ускоряющими массообмен анионов между фазами, являются ониевые катионы и нейтральные комплексанты неорганических катионов, обладающие липофильностью.

Для проведения реакций элиминирования в двухфазных системах используются различные основания и растворители. Наиболее актуальными для изучения являются системы, содержащие относительно дешевые гидроксиды щелочных металлов и малополярные органические растворители в условиях МФК

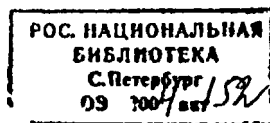
До настоящего времени кинетика и механизм реакций элиминирования в таких системах мало изучены и большинство доводов относительно межфазного механизма этих реакций не выходит за рамки предположений. В частности, отсутствуют однозначные представления о принципах подбора межфазных катализаторов и о природе промотирующего действия слабых органических кислот (спиртов, гликолей).

Сравнительное исследование реакций элиминирования в системах «жидкость/жидкость» и «жидкость/твердая фаза» в условиях МФК представляет значительный теоретический интерес для развития модельных представлений о механизме реакций и о механизме действия межфазных катализаторов различной природы. Такие исследования также представляют практический интерес, обусловленный необходимостью разработки эффективных межфазных каталитических систем с целью повышения селективности процессов синтеза непредельных соединений.

Целью работы является исследование реакции дегидробромирования 1,2-дибром-1-фенилэтана, протекающей в присутствии межфазных катализаторов различной природы, для двух типов двухфазных систем:

- а) «ж/ж» (органическая фаза + водный раствор щелочи),
- б) «ж/т» (органическая фаза + твердая щелочь).

Работа является частью научных исследований, проводимых на кафедре органической и экологической химии ТюмГУ по про-



екту «Органические реакции в многофазных системах», поддержанному грантом Тюменского регионального конкурса проектов фундаментальных и прикладных исследований (1999 г.); грантом по программе «Университеты России» (015.05.01.07, 2000 г.); грантом Минобразования по фундаментальным исследованиям в области естественных и точных наук (Е 02-5.0-194, 2003 г.); грантом губернатора Тюменской области (2003 г.). Автор получал стипендию Международного научного фонда им. К. И. Замараева «Финансовая поддержка фундаментальных исследований в области катализа и физико-химии поверхности — аспирантские стипендии» (2002 г.).

Научная новизна. Впервые систематически исследованы возможности повышения эффективности и селективности реакции дегидрогалогенирования 1,2-дигалоген-1-фенилэтана за счет оптимизации условий МФК, выбора типа двухфазной каталитической системы и природы межфазного катализатора. Впервые показано, что в системах «ж/т» областью локализации химической реакции является промежуточная «*omega-фаза*», образуемая межфазным катализатором, в присутствии небольших добавок воды, а в системах «ж/ж» — поверхность раздела прямой (м/в) и, преимущественно, обратной (в/м) эмульсий. Впервые показано, что липофильный катион (Q^+) межфазного катализатора участвует не только в межфазном переносе гидрофильного аниона OH^- , но и способствует стабилизации *E1cB*-подобного переходного состояния механизма *E2* химической стадии процесса. Впервые установлено, что увеличению эффективности действия солей тетраалкиламмония в качестве межфазных катализаторов способствует смещение гидрофильно-липофильного баланса ионных пар Q^+OH^- в сторону липофильности, зависящее от размера алкильных радикалов, доступности заряда катиона и степени гидратированности гидроксид-иона.

Практическая значимость работы. Реакция элиминирования — удобный препаративный метод синтеза различных алкенов и алкинов, являющихся ценным сырьем для получения функциональных органических соединений. В диссертации разработаны эффективные межфазные каталитические системы для селективного синтеза целевых продуктов дегидробромирования 1,2-дибром-1-фенилэтана — α -бромстирола и фенилацетиле-

на — с высоким выходом при практически полном отсутствии продуктов нуклеофильного замещения, характерных для процессов в гомогенных системах. Преимущества метода межфазного катализа также заключаются в простоте аппаратного оформления, минимальных расходах органических растворителей и реагентов, мягких условиях проведения реакций.

Апробация работы. Основные результаты диссертации доложены на молодежной научной школе-конференции «Актуальные проблемы органической химии (Новосибирск, 2001); молодежной научной школе-конференции «Актуальные проблемы органической химии (Екатеринбург, 2002), третьей Всероссийской научно-технической конференции «Современные проблемы математики и естествознания» (Нижний Новгород, 2002), молодежной научной школе-конференции «Актуальные проблемы органической химии» (Новосибирск, 2003), научных семинарах в Тюменском государственном университете.

Публикации. По результатам исследований опубликовано 7 работ, в том числе 3 статьи.

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, трех глав, выводов, списка цитируемой литературы (127 наименований). Материал изложен на 160 страницах, обсуждение результатов содержит 2 схемы, 13 рисунков, 5 таблиц.

В первой главе приведен литературный обзор, посвященный современным представлениям о межфазном катализе и β -элиминировании галогеноводородов из галогенсодержащих субстратов в гомогенных условиях 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 особенности реакционной способности 1,2-дибром-1-фенилэтана и механизма реакции дегидробромирования в гомогенных средах и в условиях межфазного катализа (системы «ж/ж» и «ж/т»); рассмотрено влияние природы нуклеофуга и условий МФК на механизм реакции; представлены данные по влиянию межфазных катализаторов различной природы, а также органических растворителей на эффективность и селективность процесса; обсуждена роль липофильного катиона межфазного катализатора в стабилизации переходного состояния реакции; представлены данные по влиянию поверхности раздела фаз

(ПРФ) на кинетику и механизм реакции; предложен механизм межфазного процесса с участием ПРФ {«*omega*-фазы» в системах «ж/т» и поверхности эмульсии в системах «ж/ж»}; обсуждена эффективность межфазных катализаторов с учетом их липофильности; представлены данные по влиянию состава системы и внешних условий на кинетику реакции; обсуждено влияние промотирующих добавок воды и липофильных спиртов; разработаны методики селективного синтеза α -бромстирола и фенилацетилена.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Л Методика каталитического эксперимента, Реакцию дегидрогалогенирования 1,2-дигалоген-1-фенилэтанов проводили в стеклянном реакторе, снабженном термостатирующей рубашкой и обратным холодильником, в интервале температур 30-90°G В качестве ПАВ и межфазных катализаторов использовались пальмитат натрия $C_{15}H_{31}COONa$, гексадецилсульфат натрия $C_{16}H_{33}SO_4Na$, тетрадецилсульфонат натрия $C_{14}H_{29}SO_3Na$, полиэтиленгликоль $HO(CH_2-CH_2O)_nH$ ($M=13000-15000$), монододециловый эфир трикозанэтиленгликоля $C_{12}H_{23}O(CH_2-CH_2O)_{23}H$ (BRIJ-35), цетилтриметиламмоний бромид $C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$ (ЦТМАБ), тетраметиламмоний бромид $(CH_3)_4NBr$ (ТМАБ), тетрабутиламмоний бромид $(C_4H_9)_4NBr$ (ТБАБ), тетрадецилтриметиламмоний бромид $C_{14}H_{29}(CH_3)_3NBr$ (ТДТМАБ). В качестве добавок использовались спирты: диметилфенилкарбинол (ДМФК), диметилэтилкарбинол (ДМЭК), трет-бутанол (*t*-BuOH). Для формирования «*omega*-фазы» в системах «ж/т» использовались добавки в $(n_{кон}/n_{H_2O}=1,6\%)$ качестве основного органического растворителя использовался толуол. В большинстве опытов, за исключением получения концентрационных и температурных зависимостей, реакция проводилась в условиях: $V_{OF} = 4$ мл, $V_{BF} = 4$ мл, $(C_{SUB})_{OF} = 0,8$ моль/л, $(C_{КАТ})_{OF} = 1 \times 10^{-3}$ моль/л, $(C_{кон})_{BF} = 13,45$ моль/л (50%) в системах «ж/ж» или 0,025 моль ($d_{кон} \leq 0,4$ мм) в системах «ж/т»; $t=80^\circ C$ в системах «ж/ж» или $t=70^\circ C$ в системах «ж/т». Для устранения диффузионных осложнений опыты проводились при интенсивности перемешивания: $\omega = 1200$ об/мин.

Для анализа кинетических данных использовались следующие параметры

выход (α %) α -бромстирола, β -бромстирола, фенилацетилена через 8 минут от начала реакции; эффективные константы скорости реакции, рассчитанные по формулам:

$$k = W/[Sub]_{\text{орг}}[KOH]_{\text{вод}}; \quad k' = W/[Sub]_{\text{вод}}$$

где W — начальная скорость реакции дегидробромирования 1,2-дибром-1-фенилэтана $[Sub]_{\text{орг}}$ — исходная концентрация субстрата в органической фазе, $[KOH]_{\text{вод}}$ — исходная концентрация щелочи в водной фазе.

2. Для анализа продуктов реакции использовались:

Газожидкостная хроматография. Разделение продуктов реакции проводилось на кварцевой капиллярной колонке с иммобилизованной фазой SE-30; детектор — ПИД; газ-носитель — аргон; хроматограф «Кристалл 2000 М».

Газовая хроматография с масс-селективным детектированием* проводилась на приборе Finigan — MAT (GC-MS) — в электронном режиме ионизации. Капиллярная колонка, HP — 5 MS (5 % фенил-метилсиликоновый эластомер), 50 м x 0,25 мм.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Кинетика и механизм дегидробромирования 1,2-дибром-1-фенилэтана в условиях межфазного катализа

В данном разделе рассмотрены особенности механизма и кинетики процесса элиминирования галогеноводородов на примере модельной реакции дегидробромирования 1,2-дибром-1-фенилэтана в двухфазных системах жидкость - жидкость «ж/ж» с водным 50%-ным раствором КОН и жидкость - твердое тело «ж/т» с мелкодисперсной фазой КОН в присутствии различных межфазных катализаторов и толуола в качестве органического растворителя.

1.1. Реакционная способность 1,2-дибром-1-фенилэтана и механизм реакции элиминирования

Отличительной особенностью выбранного субстрата — 1,2-дибром-1-фенилэтана — является наличие двух реакционных центров, и в зависимости от конкретных условий на первой стадии дегидробромирования (отщепление одной молекулы HBr) возможна реализация всего спектра механизмов элиминирования

*Автор выражает благодарность за помощь в интерпретации масс-спектров директору ЦКП ТюмГУ, к. х. н. Н. Ю. Третьякову.

E1-E2-E1cB. Сдвиг в сторону механизма **E1** будет способствовать преимущественному образованию β -бромстирола, а сдвиг в сторону механизма **E1cB** — преимущественному образованию α -бромстирола.

По данным газожидкостной хроматографии (ГЖХ) и хромато-масс-спектрологии (табл. 1), в гомогенной системе с *трет*-бутилатом калия в качестве основания и *трет*-бутиловым спиртом в качестве растворителя реакция элиминирования протекает с преимущественным образованием α -бромстирола и частичным образованием β -бромстирола. В этой системе также образуются продукты нуклеофильного замещения:



Следует отметить, что в системе **t-BuOK/t-BuOH** выход продуктов нуклеофильного замещения (образуются два эфира) превышает выход продуктов элиминирования.

В двухфазных системах «ж/ж» и «ж/т», содержащих KOH и межфазный катализатор, реакция элиминирования также протекает с преимущественным образованием α -бромстирола и частичным образованием β -бромстирола (табл. 1).

В системах МФК наблюдается также образование фенил-ацетилена, являющегося продуктом дегидробромирования α - и β -бромстиролов

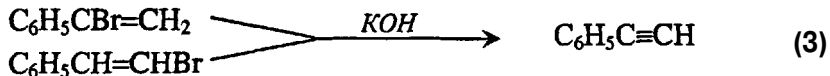


Таблица 1

Константа скорости образования α -бромстирола и селективность дегидробромирования 1,2-дибром-1-фенилэтана в различных системах
 1 — α -бромстирол, 2 — β -бромстирол, 3 — фенилацетилен,
 4 — продукты нуклеофильного замещения

Тип системы	k · 10 ² , л · моль ⁻¹ · мин ⁻¹	Селективность, %			
		1	2	3	4
Гомогенная: t-BuOK/t-BuOH	3,30	32,3	3,2	—	Эфиры 64,5 (43 и 21,5)
МФК: а) система "ж/ж" KOH / ЦТМАБ / толуол	0,62 ^a	96,5	3,1	0,4	Следы ацетофенона
б) система "ж/т", KOH / ТБАБ / толуол	1,50 ^a	94,4	4,2	1,4	Следы ацетофенона

Примечание: а — в расчете на «условную» концентрацию KOH (моль/л) в органической фазе.

В условиях МФК система «ж/т» активнее системы «ж/ж».

Согласно полученным данным, системы МФК не обладают преимуществом по активности в сравнении с гомогенной системой, однако, обладают явными технологическими преимуществами: использование дешевой щелочи, отсутствие пожароопасности, связанной с применением щелочных металлов. Кроме того, существенное значение имеет высокая селективность образования продуктов реакции элиминирования и отсутствие продуктов побочных реакций нуклеофильного замещения.

Высокая селективность образования α -бромстирола (94-96%) в условиях МФК обусловлена заменой основания t-BuOK на KOH и присутствием в системах межфазного переносчика с липофильным катионом Q⁺.

Образование α -бромстирола в качестве основного продукта элиминирования на первой стадии дегидробромирования свидетельствует о том, что реакция в условиях МФК протекает по механизму **E1cB** или по механизму **E2 с E1cB**-подобным переходным состоянием. Для систем МФК с гидроксидами щелочных металлов и неполярными органическими растворителями типа толуола наиболее вероятно, что реакция протекает по механизму **E2 с E1cB**-подобным переходным состоянием. В рамках данного механизма можно объяснить зависимость реакционной способности субстрата от природы галогена. Замена 1,2-дибром-1-фени-

лэтана на 1,2-дихлор-1-фенилэтан в системах «ж/ж» и «ж/т», содержащих **КОН**, толуол и межфазный катализатор, приводит к увеличению выхода α -хлорстирола по сравнению с выходом α -бромстирола (табл. 2).

Таблица 2

Влияние природы нуклеофуга на выходы (%) α -галогенстирола, β -галогенстирола и фенилацетилена
 1 — α -галогенстирол, 2 — β -галогенстирол,
 3 — фенилацетилен; t=8 мин

Субстрат	Катализатор	1		2		3	
		ж/ж	ж/т	ж/ж	ж/т	ж/ж	ж/т
1,2-дибром-1-фенилэтан	ЦТМАБ	67,8	73,9	2,1	3,5	0,4	0,8
	ТБАБ	58,8	83,3	2,9	3,7	0,4	1,2
1,2-дихлор-1-фенилэтан	ЦТМАБ	93,0	93,4	0,9	1,3	0,5	1,8
	ТБАБ	92,0	96,9	1,0	1,3	0,5	1,5

Вероятно, это обусловлено тем, что подвижность α -водородного атома в хлорсодержащем субстрате выше вследствие более выраженного — I-эффекта атома хлора по сравнению с атомом брома, что приводит к усилению карбанионного характера **E1cB**-подобного переходного состояния в механизме E2. Несмотря на то, что **Cl** является более плохим нуклеофугом, чем **Br**, скорость реакции элиминирования увеличивается.

1.2. Роль липофильного катиона межфазного переносчика в механизме дегидробромирования

Для выяснения роли липофильного катиона **Q⁺** в механизме химической стадии процесса дегидробромирования в условиях МФК использовались двухфазные системы «ж/ж» и «ж/т» с органической фазой, содержащей различные органические растворители, в присутствии межфазного катализатора и без него (табл. 3).

Таблица 3

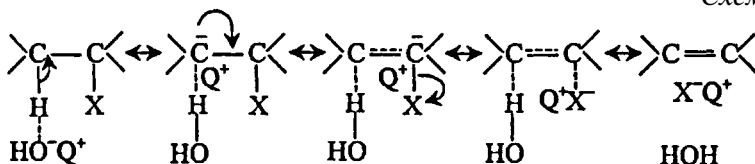
Выход продуктов дегидробромирования 1,2-дибром-1-фенилэтана в присутствии межфазного катализатора и различных растворителей •
1 — α -бромстирол, 2 — β -бромстирол, 3 — фенилацетилен

Межфазный катализатор	Растворитель	Выход продуктов, %; t=8 мин					
		1		2		3	
		ж/ж	ж/т	ж/ж	ж/т	ж/ж	ж/т
—	Толуол	0,6	0,8	0,1	—	—	—
ЦТМАБ	Толуол	67,8	73,9	2,1	3,5	0,4	0,8
—	ДМСО	56,7	73,6	34,2	21,7	—	—
ЦТМАБ	ДМСО	96,7	97,8	2,9	2,0	следы	следы
—	Пиридин	56,3	72,9	37,3	24,3	—	—
ЦТМАБ	Пиридин	91,0	93,1	5,3	5,9	0,1	0,7

Толуол не способен растворять КОН (в отсутствие межфазного катализатора реакция практически не идет), и соответственно межфазный катализатор обеспечивает не только селективность образования α -бромстирола, но и протекание реакции за счет переноса ионов OH^- из водной или твердой фазы на поверхность раздела фаз и частично в объем органической фазы. Такие растворители, как диметилсульфоксид и пиридин, способны растворять КОН, что обеспечивает активность систем «ж/ж» и «ж/т» без межфазного катализатора, однако при этом снижается селективность процесса по α -бромстиролу. Добавление в эти системы межфазного катализатора существенно снижает выход β -бромстирола (до 2-6%) и повышает выход α -бромстирола (до 91-98%). Это однозначно свидетельствует о том, что липофильный катион Q^+ не только выполняет роль межфазного переносчика в условиях МФК, но и принимает непосредственное участие в химической стадии элиминирования.

Роль липофильного катиона Q^+ в стабилизации и эволюции **E1cB**-подобного переходного состояния с карбанионным характером в механизме **E2** можно представить следующей схемой:

Схема!

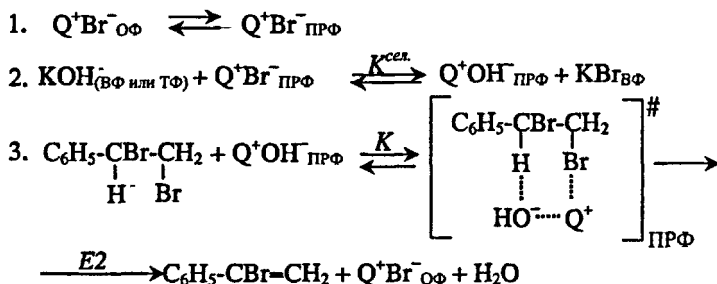


Таким образом, в условиях МФК катион Q^+ выполняет роль переносчика аниона OH^- к субстрату, стабилизирует переходное состояние реакции и облегчает уход нуклеофуга в виде ионной пары Q^+X^- .

1.3. Локализация реакции дегидробромирования в двухфазных системах и эффективность межфазного переноса

Согласно литературным данным, большинство известных межфазных переносчиков не способно эффективно переносить высоко гидрофильный гидроксид-анион в органическую фазу в виде ионной пары Q^+OH^- . В связи с этим в работе используется модель, согласно которой реакция преимущественно протекает на поверхности раздела фаз. Предположительный механизм реакции как для системы «ж/ж», так и для системы «ж/т» можно представить схемой 2.

Схема 2



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

Для удельной скорости образования продукта реакции, рассчитанной на единицу объема углеводородной фазы, можно записать следующее уравнение:

$$W = k [Sub]_{\text{ОФ}} [Q^+OH^-]_{\text{ПРФ}} S_{\text{ПРФ}} / V_{\text{ОФ}}, \quad (4)$$

где $S_{\text{прф}}$ — площадь поверхности раздела фаз, $V_{\text{оф}}$ — объем углеводородной фазы.

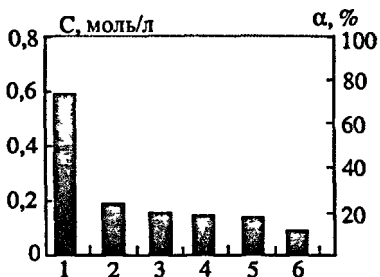


Рис. 1 Зависимость выхода α -бромстирола от размера частиц щелочи в системе «ж/т»; $t=8$ мин.

1 $d_{\text{кон}} = 0,4$ мм 4. $d_{\text{кон}} \approx 2,5$ мм
 2. $d_{\text{кон}} \approx 1,6$ мм 5. $d_{\text{кон}} \approx 3,0$ мм

Как видно из рис. 1, на активность системы «ж/т» существенное влияние оказывает увеличение степени дисперсности щелочи, что эквивалентно увеличению $S_{\text{прф}}$.

Важное значение имеет интенсивность перемешивания двухфазных систем. В системе «ж/т» перемешивание предотвращает слипание (коагуляцию) частиц, а в системе «ж/ж» перемешивание обеспечивает процесс диспергирования с образованием высокодисперсной эмульсии. Как видно из рис. 2, для кривых зависимости выхода α -бромстирола от интенсивности перемешивания реакционной массы в системе «ж/ж» наблюдается выход на плато при 1200 об/мин, а в системе «ж/т» — при 500 об/мин. Общий ход кр. 1 на рис. 2 соответствует известной экспериментальной зависимости для образования поверхности раздела фаз при перемешивании двух жидкостей: $S_{\text{прф}} \sim \omega^p$, где $p = 0,5-0,6$. Предполагается, что выход на плато связан с достижением максимальной поверхности раздела фаз в результате установления равенства скоростей диспергирования и коалесценции.

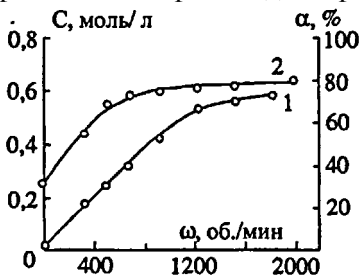


Рис. 2 Зависимость выхода α -бромстирола от интенсивности перемешивания в двухфазных системах:

1) «ж/ж»; 2) «ж/т»; $t=8$ мин.

Эффективность межфазного катализа зависит от выбора межфазного переносчика, а именно, от гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ) ионных пар, образуемых катионом Q^+ и анионом реагента. В работе проведен анализ каталитической активности различных поверхностно-активных веществ (ПАВ), в том числе обладающих способностью к межфазному переносу анионов, в двухфазных системах «ж/ж» с 50 %-ным раствором КОН и «ж/т» с твердым мелкодисперсным КОН (табл. 4).

Таблица 4

Влияние природы ПАВ на выход продуктов дегидробромирования
1,2-дибром-1-фенилэтана

1 — α -бромстирол, 2 — β -бромстирол, 3 — фенилацетилен

ПАВ	Выход продуктов, %; t=8 мин					
	«ж/ж»			«ж/т»		
	1	2	3	1	2	3
без ПАВ	0,6	0,0	0,0	0,8	0,0	0,0
$C_{15}H_{31}COONa$	0,6	0,0	0,0	0,8	0,0	0,0
$C_{14}H_{29}SO_3Na$	0,8	0,0	0,0	9,0	1,4	0,0
$C_{16}H_{33}OSO_3Na$	0,8	0,0	0,0	20,4	2,8	1,8
$C_{12}H_{25}O(CH_2-CH_2O)_{22}H$	9,6	1,3	1,0	88,8	3,7	2,5
$HO(CH_2-CH_2O)_nH$	9,6	0,8	1,7	84,5	5,9	7,0
$(CH_3)_4NBr$	1,2	0,0	0,0	42,9	2,0	0,4
$(C_4H_9)_4NBr$	58,8	2,9	0,4	83,3	3,7	1,2
$C_{14}H_{29}(CH_3)_3NBr$	59,9	2,5	0,4	65,5	2,8	0,8
$C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$	67,8	2,1	0,4	73,9	3,5	0,8

Анионоактивные ПАВ являются наименее активными в условиях МФК. Это свидетельствует о том, что их способность стабилизировать эмульсии в системах «ж/ж» и суспензии в системах «ж/т» не является ключевым фактором, определяющим каталитическую активность. Неионогенные ПАВ (ПЭГ, Brij-35) являются нейтральными комплексантами неорганических катионов, образуют липофильные катионы и могут быть использованы в качестве межфазных переносчиков неорганических анионов. Однако, как видно из табл. 4, эффективность действия ПЭГ и Brij-35 в системах «ж/ж» невелика, что, вероятно, обусловлено их способностью значительно растворяться в щелочной водной фазе, тогда как в системах «ж/т» они зарекомендовали себя как высокоэффективные катализаторы. Следует отметить, что в системах «ж/т», содержащих небольшие добавки воды ($n_{\text{KOH}}/n_{\text{H}_2\text{O}}=0,016$), щелочь эф-

фективно поглощает влагу с образованием на поверхности твердой фазы водной пленки, в которой активность воды крайне низка. В присутствии ПАВ и органической фазы на ПРФ формируется «омега-фаза», которая, по существу, является «третьей фазой ПАВ». Предполагается, что «омега-фаза» имеет биконтинуальную структуру лиотропного жидкого кристалла (ЛЖК).

Катионактивные ПАВ (тетраалкиламмониевые соли) являются классическими межфазными переносчиками анионов и обладают достаточно высокой каталитической активностью как в системах «ж/т», так и в системах «ж/ж». В ряду гомологов: $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+\text{Br}^-$, $\text{C}_{14}\text{H}_{29}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{Br}^-$, $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{Br}^-$ активность возрастает с увеличением длины длинноцепочечного радикала, т. е. с увеличением липофильности (табл. 4). При этом активность соли $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+\text{Br}^-$ с катионом симметричного строения и малодоступным зарядом на атоме азота выше активности солей $\text{C}_{14}\text{H}_{29}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{Br}^-$ и $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{Br}^-$ с длинноцепочечным катионом и более доступным зарядом в системах «ж/т» и ниже в системах «ж/ж».

ГЛБ для ионной пары аниона с катионом межфазного катализатора в первом приближении можно охарактеризовать соотношением развитости полярной и неполярной частей. Полярная часть будет существенно зависеть от «рыхлости» образующейся ионной пары. Для малых по размеру анионов, к числу которых можно отнести негидратированный ион OH^- в системах «ж/т», заряд на атоме азота как у симметричных катионов тетраалкиламмония, так и у длинноцепочечных катионов алкилтриметиламмония будет одинаково доступен и, следовательно, «рыхлость» ионных пар не будет существенно различаться. Для больших по размеру анионов, к числу которых можно отнести гидратированный анион OH^- в системах «ж/ж», доступность заряда на атоме азота у симметричного катиона тетраалкиламмония меньше, чем у длинноцепочечного катиона алкилтриметиламмония, и, соответственно, «рыхлость» образующейся ионной пары больше. Из-за сдвига ГЛБ в сторону гидрофильности каталитическая активность симметричного катиона тетраалкиламмония в МФК/ OH^- — системах «ж/ж» меньше активности катионов алкилтриметиламмония. В ряду длинноцепочечных гомологов алкилтриметиламмония активность возрастает с увеличением развитости липофильной части как в системах «ж/ж», так и в системах «ж/т» (табл. 4).

Таким образом, в МФК/ OH^- — системах для реакции дегидробромирования наблюдается явная корреляция между каталитической активностью и липофильностью ионной пары Q^+OH^- . В рамках модели реакции с участием ПРФ это можно объяснить тем, что увеличение липофильности межфазного катализатора в системах «ж/ж» способствует стабилизации и увеличению степени дисперсности обратных эмульсий «в/м», а в системах «ж/т» повышает липофильность «омега-фазы» и ее способность к солюбилизации органического субстрата. Соответственно, в системах «ж/ж» реакция протекает на поверхности капель прямой и, преимущественно, обратной эмульсий, образующихся в процессе динамического перемешивания, а в системах «ж/т» основным местом протекания реакции является «омега-фаза» на поверхности твердой фазы.

1.4. Влияние состава системы и внешних условий на эффективность реакции дегидробромирования

Скорость реакции дегидробромирования 1,2-дибром-1-фенилэтана зависит от концентрации субстрата в органической фазе и концентрации Q^+OH^- на ПРФ (ур. 4). Для определения порядка реакции по субстрату были сняты зависимости выхода продуктов реакции ($t=8$ мин) от исходной концентрации субстрата в системах «ж/ж» и «ж/т». На рис. 3 представлены данные для системы «ж/т». Для системы «ж/ж» наблюдались аналогичные зависимости.

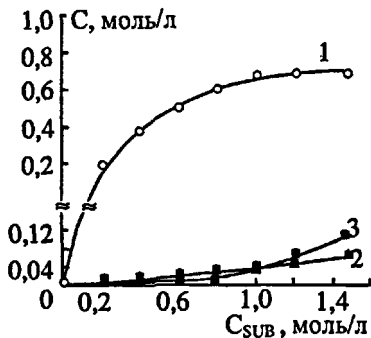


Рис. 3 Зависимость выхода α -бромстирола (1), β -бромстирола (2), фенилацетилена (3) от исходной концентрации субстрата в двухфазной системе «ж/т»; $t=8$ мин.

В области малых концентраций (0-0,4 моль/л) порядок реакции по субстрату в обеих системах близок к единице. Однако,

при концентрациях субстрата в органической фазе выше 0,4 моль/л порядок реакции уменьшается.

Для реакций элиминирования вторым реагентом является основание. Адсорбированный на поверхности межфазный переносчик вступает в реакцию ионного обмена с OH^- -ионами, находящимися в водной фазе (стадия 2, схема 2), которая характеризуется константой селективности:

$$K^{\text{ссл.}} = \frac{[\text{Q}^+\text{OH}^-]_{\text{ПРФ}} [\text{Br}^-]_{\text{ВФ}}}{[\text{Q}^+\text{Br}^-]_{\text{ПРФ}} [\text{OH}^-]_{\text{ВФ}}} \quad (5)$$

Общее количество катализатора на ПРФ будет определяться суммой концентраций ионов Q^+ в активной Q^+OH^- и неактивной Q^+Br^- формах:

$$[\text{Q}^+]_{\text{ПРФ}} = [\text{Q}^+\text{Br}^-]_{\text{ПРФ}} + [\text{Q}^+\text{OH}^-]_{\text{ПРФ}} \quad (6)$$

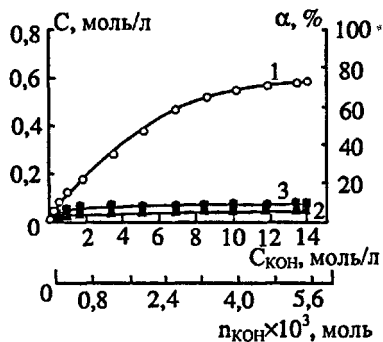


Рис. 4 Зависимость выхода α -бромстирола (1), β -бромстирола (2), фенилацетилена (3) от количества КОН в двухфазной системе «ж/ж»; $t = 8$ мин.

На рис. 4 представлены зависимости выходов продуктов элиминирования от концентрации КОН в водной фазе в системе «ж/ж». Для системы «ж/т» наблюдались аналогичные зависимости.

При низких концентрациях щелочи в системе «ж/ж» формальный порядок реакции по основанию близок к единице. При высоких концентрациях щелочи порядок реакции существенно уменьшается. В этих условиях количество активной формы переносчика Q^+OH^- практически соответствует общему количеству катализатора Q^+ на поверхности раздела фаз:



Результаты исследования влияния добавок КВГ на эффективность элиминирования в системах «ж/ж» представлены на рис. 5. С увеличением концентрации КВГ в водной фазе наблюдается уменьшение выхода продуктов элиминирования, что обусловлено уменьшением концентрации Q^+OH^- на ПРФ за счет смещения равновесия ионного обмена влево (стадия 2, схема 2).

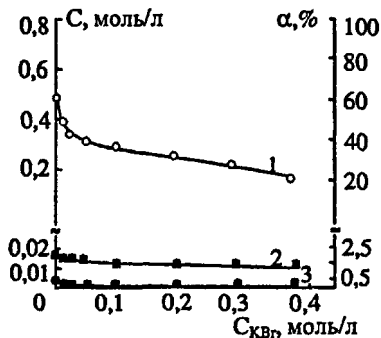


Рис. 5 Зависимость выхода продуктов дегидробромирования 1,2-дибром-1-фенилэтана: α -бромстирола (1), β -бромстирола (2), фенилацетилена (3) от концентрации КВГ в водной фазе в двухфазной системе «ж/ж»; $t=8$ мин.

Таким образом, из представленных кинетических данных следует, что стадии, связанные с адсорбцией межфазного переносчика на ПРФ и равновесием ионного обмена между ПРФ и водной фазой, согласуются с предложенной схемой 2 для механизма элиминирования с участием ПРФ в двухфазных системах «ж/ж» и «ж/т».

Реакция дегидробромирования 1,2-дибром-1-фенилэтана по первой стадии может быть использована для селективного получения целевого продукта α -бромстирола. В более жестких условиях возможно дегидробромирование по второй стадии до фенилацетилена. Соотношение между скоростями этих двух стадий существенно зависит от температуры и активности системы. Для системы «ж/ж», обладающей более низкой активностью, чем система «ж/т», с увеличением температуры от 30°C до 80°C наблюдалось увеличение выхода α -бромстирола.

При переходе к более активной системе «ж/т» (рис. 6) протекание второй стадии с образованием фенилацетилена наблюдается как при низких (30°C), так и при высоких температурах (70°C).

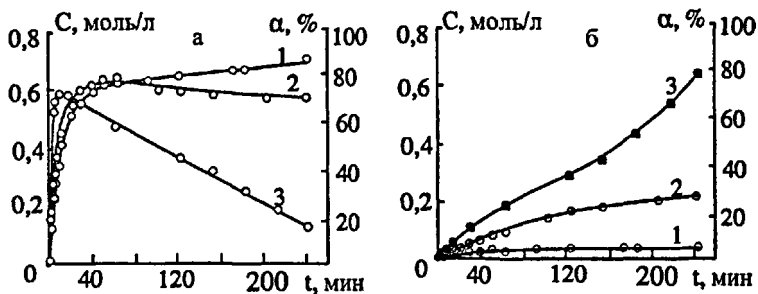


Рис. 6 Кинетические кривые образования продуктов дегидробромирования 1,2-дибром-1-фенилэтана в системе «ж/т» при различных температурах 1 — 30°C; 2 — 50°C; 3 — 70°C а) α -бромстирола, б) фенилацетилен

При этом, содержание α -бромстирола в системе проходит через максимум, причем, до завершения первой стадии увеличение температуры способствует увеличению выхода α -бромстирола, а после завершения первой стадии способствует более быстрому его превращению в фенилацетилен.

2. Влияние промотирующих добавок липофильных спиртов

Согласно литературным данным для процесса элиминирования в условиях МФК характерно промотирующее действие слабых органических кислот, в том числе липофильных спиртов.

В табл. 5 представлены данные по влиянию различных липофильных спиртов на выход продуктов элиминирования 1,2-дибром-1-фенилэтана в системах «ж/ж» и «ж/т».

Таблица 5

Влияние каталитических добавок спиртов на выход продуктов дегидробромирования 1,2-дибром-1-фенилэтана (%)

1 — α -бромстирол, 2 — β -бромстирол, 3 — фенилацетилен; $t=8$ МНН

Спирт ($C_{сп}$) $\cdot 10^{-3}$ моль/л	Межфазный катализатор	1		2		3	
		ж/ж	ж/т	ж/ж	ж/т	ж/ж	ж/т
ДМФК	—	3,9	2,4	—	2,1	—	—
—	ЦТМАБ	67,9	73,9	2,1	3,5	0,4	0,8
ДМФК	ЦТМАБ	95,6	82,7	3,0	3,9	0,5	6,4
t -BuOH	ЦТМАБ	94,9	77,0	3,2	3,6	0,5	11,8
ДМЭК	ЦТМАБ	81,3	77,9	2,9	2,8	0,5	13,6

Как видно из табл. 5, липофильные спирты проявляют промотирующее действие только в присутствии межфазного катализатора.

Их промотирующее действие в реакции дегидробромирования 1,2-дибром-1-фенилэтана в условиях МФК может быть обусловлено следующими причинами:

1. Липофильные спирты депротонируются на ПРФ, а образующиеся алкохолят-ионы в качестве основания переносятся липофильным катионом в объем органической фазы, где происходит их взаимодействие с субстратом (гипотеза Макоши)

2. В условиях МФК небольшие количества промотирующих добавок способствуют стабилизации **E1cB**-подобного переходного состояния механизма *E2*. В случае 1,2-дибром-1-фенилэтана молекулы спирта специфически сольватируют атомы брома, усиливая их акцепторные свойства и увеличивая — 1-эффект. Это приводит к увеличению подвижности *сг*-водородного атома и способствует образованию **E1cB**-подобного переходного состояния с карбанионным характером.

3. Липофильные спирты могут влиять на эффективность межфазного катализа, так как обладают свойствами со-ПАВ по отношению к классическим ПАВ. Для смеси ПАВ и со-ПАВ ГЛБ является аддитивной величиной и роль липофильного спирта в условиях МФК может быть обусловлена смещением ГЛБ в сторону липофильности. При этом в системах «ж/ж» облегчается диспергирование щелочной водной фазы с образованием высокодисперсных обратных эмульсий «в/м», а в системах «ж/т» на ПРФ образуется более липофильная «*омега-фаза*» с повышенной способностью к солюбилизации органического субстрата.

Промотирующие добавки липофильных спиртов существенно влияют на увеличение скорости конверсии субстрата на первой стадии дегидробромирования, а также способствуют протеканию второй стадии дегидробромирования с образованием фенилацетилена.

На рис. 7 представлены типичные кинетические кривые образования продуктов элиминирования в системах «ж/ж» и «ж/т», содержащих ТБАБ и ДМЭК.

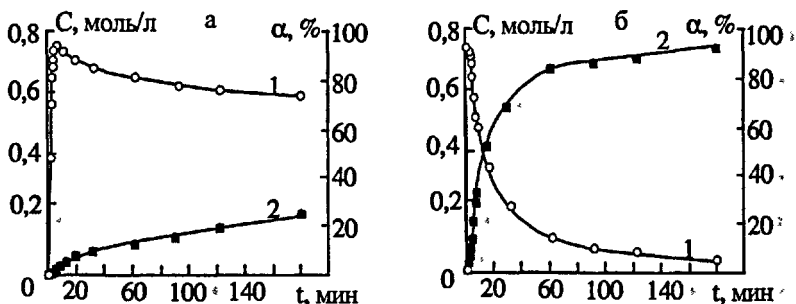


Рис. 7 Кинетические кривые образования α -бромстирола (1), фенилацетилена (2) в двухфазных системах: а) «ж/ж»; б) «ж/т»

Система «ж/т» является более активной в синтезе ацетиленовых соединений, выход фенилацетилена в течение 4 часов составляет - 90%, причем основная часть его (85%) образуется за первые 60 минут. По результатам данной работы разработана методика селективного синтеза фенилацетилена в условиях МФК: $(C_{\text{СУБ}})_{\text{ОФ}} = 0,8$ моль/л, $(C_{\text{КАТ}})_{\text{ОФ}} = 2 \times 10^{-3}$ моль/л, $(C_{\text{ДМЭК}})_{\text{ОФ}} = 2 \times 10^{-3}$ моль/л, $n_{\text{КОН}}/n = 0,016$, $d_{\text{КОН}} = 0,4$ мм, $n_{\text{КОН}} = 0,025$ моль, $\omega = 1500$ об./мин., $t = 1$ час, 70°C , органический растворитель — толуол.

Основные выводы

1. Впервые проведено сравнительное исследование реакции дегидробромирования 1,2-дибром-1-фенилэтана в присутствии различных межфазных катализаторов для систем двух типов а) система «ж/ж» (раствор 1,2-дибром-1-фенилэтана в органическом растворителе + межфазный катализатор + водный раствор КОН); б) система «ж/т» (раствор 1,2-дибром-1-фенилэтана в органическом растворителе + межфазный катализатор + твердый КОН).

2. Показано, что экспериментальные данные по реакционной способности 1,2-дигалоген-1-фенилэтанов и селективности дегидрогалогенирования в условиях межфазного катализа (МФК) удовлетворительно согласуются с представлениями о механизме $E2$ с $E1cB$ -подобным переходным состоянием. Впервые установлено, что липофильный катион (Q^+) межфазного переносчика способствует стабилизации $E1cB$ -подобного переходного состояния механизма $E2$ и уходу нуклеофуга.

3. Предложен и обоснован механизм дегидробромирования 1,2-дибром-1-фенилэтана в условиях межфазного катализа, включающий стадию химического взаимодействия реагентов на поверхности раздела фаз. Показано, что в системах «ж/т» область локализации химической стадии процесса является промежуточной «омега-фаза», образуемая межфазным катализатором в присутствии небольших добавок воды, а в системах «ж/ж» — поверхность раздела прямой и, преимущественно, обратной эмульсий.

4. Доказано, что эффективность действия поверхностно-активных веществ (ПАВ), в том числе межфазных катализаторов различной природы, зависит от типа гетерофазной системы. Для систем «ж/ж» каталитическая активность увеличивается в ряду: анионоактивные ПАВ < полиэтиленгликоль и додециловый эфир полиэтиленгликоля < симметричные катионы тетраалкиламмония < длинноцепочечные катионы тетраалкиламмония. Для систем «ж/т» в ряду: анионоактивные ПАВ < длинноцепочечные катионы тетраалкиламмония < симметричные катионы тетраалкиламмония < полиэтиленгликоль и додециловый эфир полиэтиленгликоля. Увеличению эффективности действия солей тетраалкиламмония в качестве межфазных катализаторов способствует смещение гидрофильно-липофильного баланса ионных пар Q^+OH^- в сторону липофильности, зависящее от размера алкильных радикалов, доступности заряда катиона и степени гидратированности гидроксид-иона.

5. Установлено, что кинетика реакции дегидробромирования 1,2-дибром-1-фенилэтана в межфазных каталитических системах имеет второй общий порядок (первый по субстрату

и первый по основанию), однако эффективность процесса существенно зависит от константы селективности ионного обмена (OH^- , Br^-) на поверхности раздела фаз и активности гидроксид-ионов, которая в системах «ж/т» выше, в чем системах «ж/ж».

6. Показано, что добавление промотирующих добавок липофильных спиртов существенно способствует повышению эффективности межфазного катализа.

7. Разработаны эффективные межфазные каталитические системы для селективного синтеза: а) α -бромстирола с выходом 94-96% в системе «ж/ж», содержащей раствор 1,2-дибром-1-фенилэтана в толуоле, цетилтриметиламмоний бромид в качестве межфазного катализатора и 50%-ный водный раствор **КОН**; б) фенилацетилена с выходом 85-90% в системе «ж/т», содержащей раствор 1,2-дибром-1-фенилэтана в толуоле, тетрабутиламмоний бромид в качестве межфазного катализатора, диметилэтилкарбинол в качестве промотирующей добавки, мелкодисперсный **КОН** и небольшие добавки воды.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В РАБОТАХ:

1. Суворова В. В., Паничева Л. П., Мамонтова Ю. В., Беляцкий М. К. Особенности механизма реакции дегидробромирования 1,2-дибром-1-фенилэтана в условиях межфазного катализа // ЖОрХ. - 2003. - Т. 35. - Вып. 7. - С. 1018-1023.

2. Паничева Л. П., Суворова В. В., Морозова Н. В., Федоров А. В. Эффективность солей тетраалкиламмония в межфазном катализе реакций дегидробромирования, алкилирования и эпоксицирования // Изв. вузов. Химия и хим. технология. - 2003. - Т. 46. - Вып. 5. - С. 118-122.

3. Суворова В. В., Паничева Л. П., Мамонтова Ю. В., Паничев С. А. Эффективность межфазных каталитических систем в реакции дегидробромирования 1,2-дибром-1-фенилэтана // Вестник ТюмГУ - 2003. - № 2 - С. 207-216.

4. Суворова В. В., Беляцкий М. К., Паничева Л. П., Третьяков Н. Ю., Хитрина И. И. Дегидробромирование 1,2-дибром-1-фенилэтана в условиях межфазного катализа / Молодежная научная школа-конференция «Актуальные проблемы органической химии. — Новосибирск, 2-6 апреля 2001. - С. 273.

5. Суворова В. В., Паршикова С. В. Дегидробромирование 1,2-дибром-1-фенилэтана в двухфазных системах / Молодежная научная школа-конференция «Актуальные проблемы органической химии» — Екатеринбург, 22-26 апреля 2002. - С. 427.

6. Суворова В. В. Дегидрогалогенирование 1,2-дигалоген-1-фенилэтана в условиях межфазного катализа / Третья Всероссийская научно-технической конференция «Современные проблемы математики и естествознания» - Нижний Новгород, 25-26 сентября 2002. — С 15.

7. Суворова В. В., Мамонтова Ю. В. Кинетика и механизм реакции элиминирования в условиях межфазного катализа / Молодежная научная школа-конференция «Актуальные проблемы органической химии». — Новосибирск, 29 сентября — 3 октября 2003. — С. Д 95. (Internet: <http://www.nioch.nsc.ru/school/>).

ЛР 020405 от 14.05.97
Подписано в печать 10.02.2004. Тираж 100 экз.
Объем 1,0 уч.-изд. л. Формат 60x84/16. Заказ 105.

Издательство Тюменского государственного университета
625000, г. Тюмень, ул. Семакова, 10
Тел./факс (3452) 46-27-32
E-mail: izdatelstvo@utmn.ru

• 3792