

УДК 547.292'26:541.127/128

## КРАУН-ЭФИРЫ КАК МЕЖФАЗНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ В СИСТЕМЕ ЖИДКОСТЬ-ТВЕРДАЯ ФАЗА

А.Ф.Попов, Л.Н.Вахитова

Метод межфазного катализа (МФК), широко применяется в самых различных областях органического синтеза [1-5], как один из общих методов решения проблемы взаимной нерастворимости неполярного и ионного реагентов. Роль катализатора в МФК заключается, прежде всего, в осуществлении химической реакции между веществами, находящимися в несмешивающихся фазах и не реагирующих между собой в отсутствие катализатора. В связи с этим оптимизация межфазно-каталитических процессов, так или иначе, связана с поиском эффективных, селективных, экологически безопасных и относительно дешевых межфазных катализаторов.

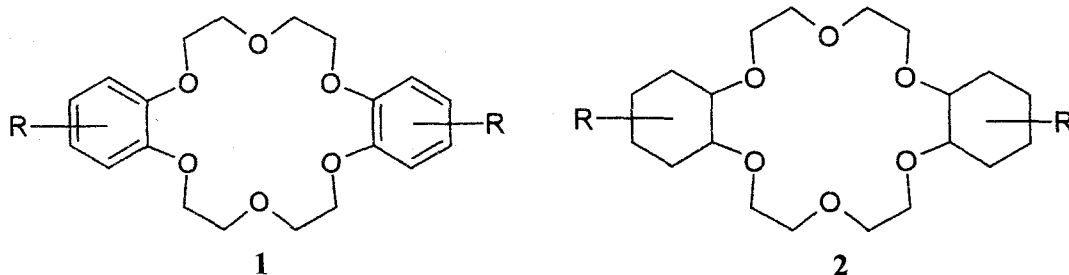
В настоящей работе рассмотрены некоторые аспекты действия краун-эфиров (CW) как катализаторов в системах жидкость-твердая фаза (ж/т). Интерес к подобного рода системам обусловлен, прежде всего, тем, что на современном этапе развития МФК механизм межфазно-каталитических реакций с участием твердых фаз является наименее изученным [2,4], а возможности и преимущества такого варианта МФК по сравнению с системами жидкость-жидкость (ж/ж) очевидны [5-8].

Для усиления каталитической активности традиционно применяемых в МФК краун-эфиров (18-краун-6 и его аналогов), как правило, прибегают к их структурной модификации путем введения в молекулу дополнительных функциональных групп. При этом, по-видимому, из-за устоявшегося названия – «катализаторы межфазного переноса», им отводится роль переносчиков нуклеофила в органическую фазу. В связи с этим, многие авторы идут по пути повышения экстрагирующей способности катализатора, увеличивая его гидрофобность.

Примером такого подхода является работа [9], в которой исследовано влияние липофильности алкильных производных дибензо-18-краун-6 (1) и дициклогексано-18-краун-6 (2), а также 18-краун-6 (3) и бензо-18-краун-6 (4) в реакции (1):



i: CW = R-CW-R, где R = CH<sub>3</sub>(а), CH<sub>3</sub>CO (б), CH<sub>3</sub>CH(OH) (в), (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C (г), CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (д), (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>CH(OH) (е), CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub> (ж), CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>13</sub> (з); CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CO (и), CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>13</sub>CO (к)



Зависимость скорости реакции (1) от количества атомов углерода n в алкильной цепи R (рис.1) позволяет констатировать, что увеличение липофильности краун-эфиров практически не сказывается на скорости замещения, а в некоторых случаях (2а → 2ж, 1а → 1ж) и уменьшает ее. Снижение скорости реакции авторы связывают со стериче-

скими препятствиями объемных углеводородных радикалов, затрудняющими подход субстрата к комплексу  $CW \bullet Na^+ \bullet SCN^-$ .

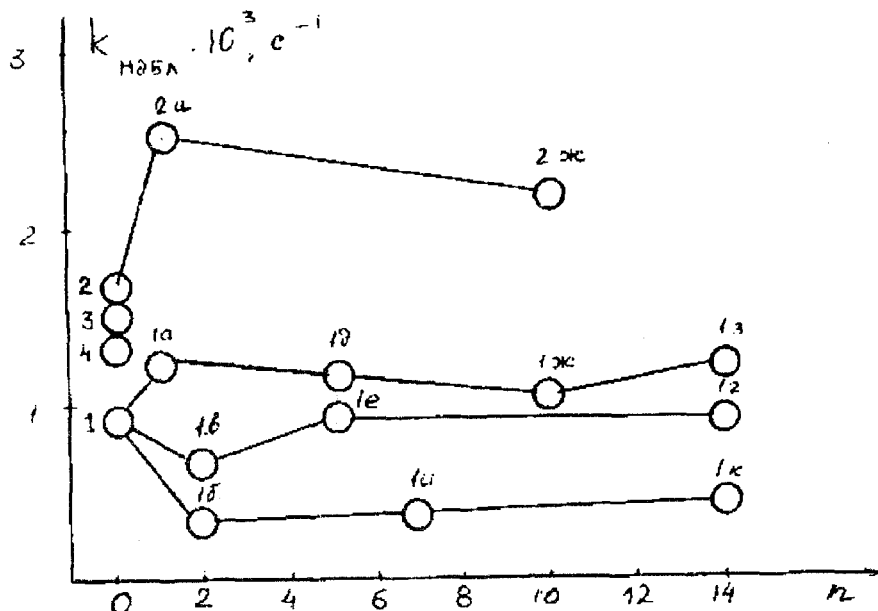
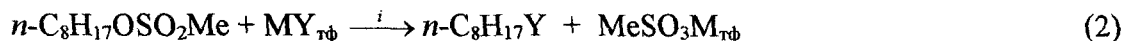


Рис.1. Зависимость скорости реакции (1), катализируемой краун-эфирами 1-4, от количества атомов углерода  $n$  в алкильном заместителе R [9]

Таким образом, в результате разнонаправленности действия гидрофобных свойств заместителей и создаваемых ими стерических препятствий краун-эфиры типа 18-краун-6 и его бензо- и циклогексанопроизводные не сильно отличаются по активности и для практических целей не нуждаются в дополнительной липофилизации [9].

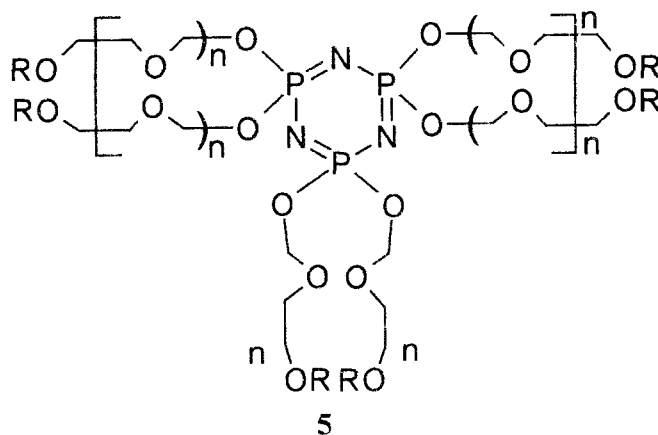
Аналогичные выводы можно сделать и проанализировав данные работ Ландини и сотрудников [10,11], в которых были изучены кинетика и механизм твердофазного замещения метилсульфоновой группы в октилметилсульфонате, катализируемого краун-эфиром 2 и циклофосфазеновыми полиподандами 5:



$i$  – хлорбензол;  $M = Li, Na, K$

$CW = 5a, 5б, 2$

$Y = Cl, Br, I, SCN, C_6H_5O, C_6H_5CH_2COO$

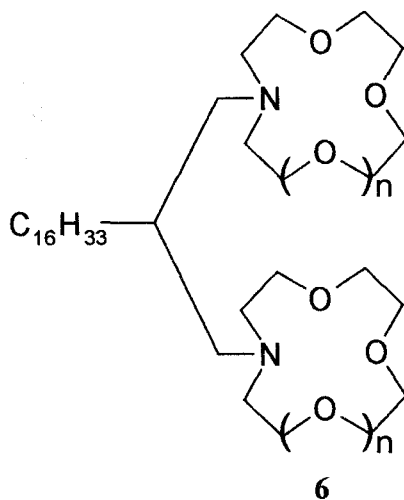


5a:  $n=3$ ,  $R=C_{12}H_{25}$ ,

5б:  $n=4$ ,  $R=C_6H_4C_8H_{17-p}$

Авторами работы [11] использован ряд критериев для исключения интерфазного механизма МФК (химическое взаимодействие на поверхности раздела фаз) и подтверждения экстракционного механизма со скоростью лимитирующей стадией – взаимодействием (2) в органической фазе. Тем не менее, как свидетельствуют данные табл. 1 повышение степени комплексообразования в случае полиподандов 5а и 5б по сравнению с дициклогексано-18-краун-6 не приводит к увеличению скорости реакции замещения, хотя степень экстракции нуклеофила в органическую фазу при этом возрастает. Такая ситуация, как уже показано в работе [9], может являться следствием стерических препятствий заместителя R (ср. k для 5а и 5б в табл. 1). Кроме того, по-видимому, не стоит снимать альтернативу протекания реакции на поверхности раздела фаз, для которой экстракционная способность катализатора не является фактором, определяющим скорость реакции.

Для повышения каталитической активности краун-эфиров увеличивают их комплексообразующую способность путем введения в структуру вторичных донорных центров, соединенных с макроциклическим кольцом с помощью «гибкой руки» [12]. Примером таких соединений являются бис(моноазо-краун)-эфиры типа 6а и 6б:



6а:  $n=2$

6б:  $n=3$

Табл. 1. Константы скорости второго порядка для реакции октилметилсульфоната с анионами Y<sup>-</sup> в условиях ж/т, катализируемой полиподандами 5а, 5б и краун-эфиром 2 при 60°C<sup>а)</sup> [11]

МУ	5а		5б		2	
	Степень комплексообразования <sup>б)</sup>	$k \cdot 10^3$ , л·моль <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>	Степень комплексообразования	$k \cdot 10^3$ , л·моль <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>	Степень комплексообразования	$k \cdot 10^3$ , л·моль <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>
LiBr			11.00	6.00	0.94	21.40
LiCl	0.29	0.37	0.22	0.42	0.12	1.90
NaI	4.10	11.00	4.00	10.60	0.95	22.00
NaSCN	5.60	1.1	5.40	0.70	1.00	0.80
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ONa			12.00	1.30	2.00	4.50
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> CO			0.90	0.17	0.28	1.20
ONa	0.60	4.50	0.50	4.00	1.00	10.70
KI						

а) 0.2 моль·л<sup>-1</sup> *n*-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>OSO<sub>2</sub>Me, (0.2-4)·10<sup>-2</sup> моль·л<sup>-1</sup> СВ, 10 мл C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl;

б) ΔH<sup>#</sup> = 22.3±0.4 ккал·моль<sup>-1</sup>; ΔS<sup>#</sup> = -1.12±0.8 э.е., рассчитаны из следующих констант скорости: 3.2·10<sup>-3</sup> (50°C); 10.6·10<sup>-3</sup> (60°C) и 25.2·10<sup>-3</sup> л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> (70°C).

Исследование комплексообразования лигандов **6a** и **6b** с йодидами щелочных металлов в системах ж/т показывает, что наилучшие результаты достигаются для солей Na и K, для которых степень комплексообразования сопоставима с таковой для дициклогексано-18-краун-6 (табл. 2). Соответственно и каталитическая активность соединений **6a** и **6b** в реакции (2) близка к активности дициклогексано-18-краун-6. Из этого следует, что даже введение в структуру лиганда дополнительного макроцикла, повышающего одновременно и липофильность, и способность к комплексообразованию, не приводит к повышению каталитической активности краун-эфиров.

Табл. 2. Степень комплексообразования лигандов **6a** и **6b** с йодидами щелочных металлов и аммония<sup>a)</sup> [12]

M	% Комплексообразования		
	2	6a	6b
Li	-	7	15
Na	95	193	49
K	100	24	97
Cs	-	9	13
NH <sub>4</sub>	-	19	102

<sup>a)</sup> 0.02 моль [Lig], 7.2 моль [MI] в 12 мл толуола

Существует устойчивое мнение, что положительный эффект каталитического действия краун-эфиров зависит, прежде всего, от структурного соответствия краун-эфира и сопряженного катиона. В работе [13] для оценки каталитической активности краун-эфира предлагается индекс пространственного динамического эффекта:

$$V_{Nu^+,RX} = D/\sum(D_i - D), \quad (3)$$

где D и D<sub>i</sub> – соответственно диаметр реагирующего иона и полости краун-эфира.

Индекс V<sub>Nu<sup>+</sup>,RX</sub> коррелирует с результатами замещения брома на йод в 1-бромоктане [14] при использовании дибензо-18-краун-6 в паре с K<sup>+</sup> или бензо-15-краун-5 в паре с Na<sup>+</sup>, где параметры V<sub>I,RBr</sub> – равны соответственно 3.9 и 5.4, и реакция во втором случае протекает быстрее [13]. Различия в реакционной способности авторы связывают с принципом структурного соответствия, заключающегося в том, что 15-краун-5, размер полости которого соответствует диаметру Na<sup>+</sup>, должен быть селективным к Na<sup>+</sup>, а полиэфир 18-краун-6 – к K<sup>+</sup>.

Однако, в работе Гоккеля и сотрудников [15] были измерены константы стабильности K<sub>s</sub> процесса связывания катионов M<sup>+</sup> краун-эфирами в комплекс [M ⊂ CW]<sup>+</sup>:



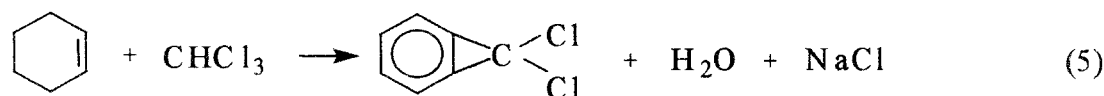
и показано, что принцип структурного соответствия не может быть единственным критерием межфазной активности. Из данных табл.3 следует два основных вывода: все краун-эфиры, представленные в табл.3, связывают K<sup>+</sup> намного прочнее, чем любой другой катион; 18-краун-6 является наиболее эффективным комплексообразователем, независимо от природы катиона.

Табл.3. Константы стабильности  $[\log K_s]$  краун-эфиров и катионов в безводном метаноле при 25°C [15]

Краун-эфир	Константы стабильности			
	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
12-краун-4	1.70	1.74	1.30	
15-краун-5	3.24	3.43	3.03	2.36
18-краун-6	4.35	6.08	4.14	3.90
21-краун-7	2.54	4.35	3.27	2.80
28-краун-8	2.35	3.53	2.63	2.66

Вышеизложенные данные свидетельствуют, что традиционно применяющиеся в МФК краун-эфир – 18-краун-6 и его аналоги (дibenзо-18-краун-6, дициклогексано-18-краун-6) являются оптимальными межфазными катализаторами и их структурная модификация, как правило, увеличивает цену катализатора при незначительном выигрыше в каталитической активности последнего.

Имеется еще один путь увеличения эффективности МФК-систем с использованием краун-эфиров – введение сокатализатора – четвертичной ониевой соли [8, 16-19], приводящее к проявлению синергизма. В работе [18], например, показано, что в присутствии смеси катализаторов происходит увеличение выхода дихлорноркарана из циклогексена и хлороформа в системе с твердой щелочью по сравнению с выходом, в присутствии индивидуальных катализаторов:



Для количественной характеристики эффекта синергизма предложена величина  $K_s$  (табл.4), численно равная отношению выхода продукта реакции в присутствии смеси катализаторов ( $h_3$ ) к сумме выходов продукта в присутствии индивидуальных катализаторов ( $h_1+h_2$ ):

$$K_s = \frac{h_3}{h_1 + h_2} \quad (6)$$

При  $K_s > 1$ , имеет место синергизм, если  $K_s < 1$  – антагонизм (табл.4).

И хотя надо иметь в виду, что формулу (6) можно применять только при низких степенях превращения реагентов (значения  $k_3$  и суммы  $(k_1+k_2)$  ограничены величиной 100%), до наших работ это был единственный пример, который иллюстрирует попытку количественной оценки наблюдаемого синергического эффекта.

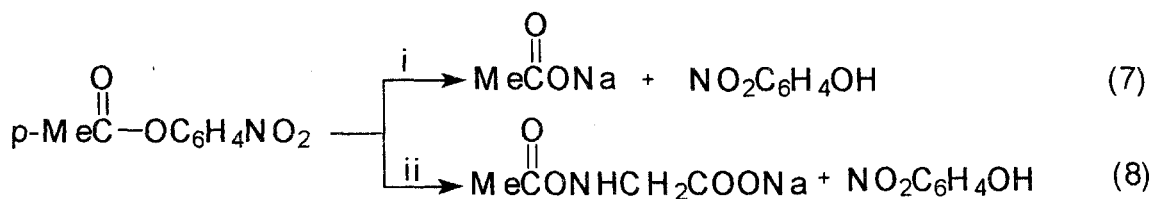
Табл.4. Выходы 7,7-дихлорноркарана в реакции (5) при использовании различных катализаторов и их смесей, а также рассчитанные параметры синергетности ( $K_s$ )

Компоненты каталитической смеси	Выход, %			$K_s$
	$h_1$	$h_2$	$h_3$	
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NCl / (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N	16.3	7.2	51.1	2.17
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NCl / C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	16.3	2.0	47.7	2.60
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NCl / C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	16.3	2.8	54.8	2.86

Продолжение таблицы 4

$(C_2H_5)_3C_4H_9NCl / (C_4H_9)_3PO$	16.3	2.2	55.8	3.02
$(C_2H_5)_3N/$ анионит АРА-5п**	7.2	1.1	3.0	0.36
$(C_2H_5)_3N/$ ЛЭГ-4000	7.2	6.5	13.6	0.99
$(C_2H_5)_3N/$ синтанол ДС-10***	7.2	5.5	30.7	2.42
$(C_2H_5)_3N/$ 15-краун-5	7.2	10.1	36.0	2.08
$(C_2H_5)_3N/$ ДБ-18-краун-6	7.2	15.1	44.1	1.98
$(C_2H_5)_3N/ (C_2H_5)_3HNCI$	7.2	8.1	16.5	1.08
$(C_2H_5)_3C_4H_9NCl/$ акт.уголь	16.3	0.8	40.3	2.35
ДБ-18-краун-6/акт.уголь	15.1	0.8	17.9	1.12
$(C_2H_5)_3C_4H_9NCl/$ ДБ-18-краун-6	16.3	15.1	58.6	1.87
$(C_2H_5)_3C_4H_9NCl/$ 15-краун-5	16.3	10.1	56.8	2.15

В публикациях [16,17,19] экспериментальные данные по совместному действию двух катализаторов рассмотрены на качественном уровне и ограничены лишь констатацией факта ускорения реакций на основе весьма скромного кинетического материала. Наиболее строгий подход к количественному учету эффекта синергизма на примере изучения кинетики представлен в работах [20-24] на примере изучения реакции п-нитрофенилацетата с твердыми гидроксидами натрия и калия, а также с глицинатами калия и натрия (безводными и моногидратами) в присутствии ониевых солей QX (8) и краун-эфиров CW (1-3), а также их смесей в системе жидкость/ твердая фаза.



i: QX, CW, толуол/NaOH(KOH)

ii: QX, CW, орг.р-ль/ $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOK}$  ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COONa}$ )

QX:  $\text{Et}_4\text{NBr}$  (8a);  $\text{Ph}_4\text{PCl}$  (8б)

CW: 18-краун-6 (3); дибензо-18-краун-6 (1); дициклогексано-18-краун-6 (2).

Экспериментально измеряемыми являются константы скорости псевдопервого порядка в двухфазной системе ( $k$ ) и в органической фазе ( $k^{\text{оф}}$ ). Разность между ними принималась за скорость реакции на поверхности раздела фаз:

$$k^{\text{прф}} = k - k^{\text{оф}} \quad (9)$$

Таким образом, было установлено место протекания процесса. В тех случаях, когда реакция протекает только в органической фазе, наблюдается экстракционный механизм межфазного процесса:

$$k = k^{\text{оф}} \quad (10)$$

При протекании реакции по интерфазному механизму, т.е. на поверхности раздела фаз, справедливо равенство:

$$k = k^{\text{прф}} \quad (11)$$

Если реакция осуществляется по экстракционно-интерфазному механизму, т.е. на поверхности раздела фаз (или в слое, прилегающем к ней) и в объеме органической фазы, то соблюдается уравнение (9).

Для характеристики эффекта действия смеси катализаторов QX+CW использован параметр синергетности  $S$ , рассчитываемый следующим образом [20].

При  $[QX]=c_1$ ,  $[CW]=c_2$  и  $c_1+c_2 = \text{const}$  определяются константы скорости, характеризующие:  $k_{QX}$  – катализ ониевого солью,  $k_{CW}$  – катализ краун-эфиром,  $k$  – катализ их смесью.

В случае аддитивного действия катализаторов QX и CW соблюдается равенство:

$$k = k_{ad} = k_{QX} + k_{CW} \quad (12)$$

При проявлении синергизма (антагонизма) имеет место приращение (убыль) скорости:

$$\Delta k = k - k_{ad} \neq 0 \quad (13)$$

Величина  $S$ , численно равна отношению приращения скорости  $\Delta k$  к скорости, ожидаемой при условии аддитивного действия катализаторов:

$$S = \frac{\pm \Delta k}{k_{ad}} \quad (14)$$

Абсолютное значение  $S$  указывает, какую долю составляет изменение скорости (приращение или убыль) от ожидаемой аддитивной величины. При величине  $S > 0$  в системе наблюдается синергизм, при  $S < 0$  – антагонизм.

Данные табл.5 [20-23] показывают, что исследуемые процессы гидролиза (7) и аминолита (8) в зависимости от применяемого растворителя (№№ 1-2, 7-10) и содержания воды в твердой фазе (№№ 4-5) протекают по различным механизмам. В случае отсутствия взаимодействия в органической фазе (№№ 1,3, 5,7, 11-13) реакция протекает по интерфазному механизму и при этом достигаются максимальные значения параметра синергетности (за искл. №№ 3 и 11). В то время для реакции в органической фазе характерны небольшие приращения скорости (20-40% для №№ 2 и 4) вплоть до антагонистического действия катализаторов (№№ 8-10). Суммарная величина синергизма зависит от вклада скоростей расходования п-нитрофенилацетата в органической фазе ( $k^{of}$ ) и на поверхности раздела фаз ( $k^{пф}$ ) в общую скорость процесса.

Необходимо отметить, что вопрос о природе и механизме влияния добавок воды в межфазно-каталитических системах ж/т является предметом дискуссий [16, 20]. Данные [20-25], полученные при изучении механизмов реакций (7) и (8), позволили сформулировать требование к проявлению синергизма – реакция должна протекать в интерфазном режиме при наличии в системе оптимального количества воды, т.е. скорее всего, в так называемой омега-фазе – гидратном слое, присутствующем на поверхности твердой соли [5]. Так, в системе водный раствор NaOH/толуол реакция гидролиза (табл.5, № 3) протекает только на ПРФ, но при этом наблюдается антагонистическое действие каталитической пары **8a+9a**. Аналогичный эффект наблюдается и в реакции аминолита п-нитрофенилацетата безводным глицинатом натрия (табл.5 № 11), которая также протекает по интерфазному механизму. Эти два случая объединяет отсутствие омега-фазы; в первом – нет твердой фазы, места дислокации омега-фазы, а во втором – нет, насколько это возможно, воды – основной составляющей омега-фазы.

Факт локализации химического взаимодействия в омега-фазе подтверждается данными по влиянию добавок воды на реакцию (7) в количествах от 0 до 1.2 моль/л [25]. Определение воды в органической фазе по методу Фишера после перемешивания жидкой фазы с твердым осадком в отсутствие п-нитрофенилацетата показывает, что при небольших добавках вносимая в систему вода участвует в образовании омега-фазы, т.е. сорбируется на твердый осадок. В интервале добавок воды в хлорбензоле от 0 до 0.3 моль/л параметр синергетности уменьшается незначительно от 8 до 6 (табл.5).



При этом необходимо учитывать, что некоторое количество воды (3.3%) изначально присутствует в твердом гидроксиде натрия и участвует в образовании омега-фазы. В исследованном интервале добавок воды визуально не замечены процессы растворения твердого осадка NaOH (оплывание) или переноса OH-иона в органическую фазу (скорость реакции в отделенной органической фазе пренебрежимо мала). Поэтому логичным является предположение о том, что химическое взаимодействие протекает в омега-фазе [25]. Практическое равенство наблюдаемых констант скорости ( $k_{QX}$  и  $k_{CW}$  №№ 5-7, табл.5) в интервале  $[H_2O]_{\text{оф}}$  0-1.2 моль/л, т.е. при значительном увеличении объема омега-фазы связано, видимо, с возрастанием степени гидратации OH-иона и, как следствие, с уменьшением его реакционной способности.

Табл.5. Параметры синергетности реакций (7) и (8) при катализе смесью катализаторов<sup>а)</sup> в системе органический растворитель/твердая фаза, 25°С [21-22]

№ п/п	МОН (H <sub>2</sub> O)	Растворитель	Катализатор	S	S <sup>прф</sup>	S <sup>оф</sup>
1	NaOH (3.3%)	толуол	i	21	21	-
2	NaOH (3.3%)	хлорбензол	i	7.8	8.4	0.4
3	Водн. р-р NaOH	толуол	i	-0.8	-0.8	-
4	KOH (11.6%)	толуол	ii	2.7	3.5	0.2
5	KOH (5%)	толуол	ii	7.6	7.6	-
6	KOH (11.6%)	хлорбензол	i	1.2	2.4	0.2
7	KOOCCH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	толуол	iii	19	19	-
8	-	метанол	iii	0.5	6.9	-0.8
9	-	бутанол	iii	1.3	2.1	-0.4
10	-	тр.-бутанол	iii	0.9	2.3	-0.6
11	NaOOCCH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	толуол	i	-0.7	-0.7	-
12	NaOOCCH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	толуол	i	10.6	10.6	-
13	NaOOCCH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	хлорбензол	i	10.3	10.3	-

<sup>а)</sup> i QX=Et<sub>4</sub>NBr, CW=18-краун-6; ii QX=Et<sub>4</sub>NBr, CW=дибензо-18-краун-6; iii QX=Ph<sub>4</sub>PCl, CW=дибензо-18-краун-6.

Важная информация о влиянии малых добавок воды получена при изучении взаимодействия п-нитрофенилацетата с твердым глицинатом натрия [25]. Последний в отличие от твердого гидроксида натрия можно приготовить как безводным, так и в виде моногидрата. Показано, что добавки воды в систему хлорбензол/безводный глицинат натрия практически не влияют на величину синергического эффекта, обусловленного действием каталитической пары QX+CW. В интервале добавок воды от 0 до 1.2 моль/л параметр синергетности варьирует в пределах значений 0.2-0.5. Показательно, что сорбция воды на твердую фазу практически не происходит. Эта реакция чувствительна лишь к содержанию воды, которое изначально присутствует в твердом осадке – для моногидрата глицината натрия S=10.3. По-видимому, структура кристаллической решетки (ее прочность) для моногидрата соли сильно отличается от таковой для безводной соли с сорбированными на поверхности молекулами воды. Это, скорее всего, и является основной причиной столь существенного различия во влиянии сорбированной и кристаллизационной воды.

Таким образом, полученные данные [21-25] позволяют констатировать тот факт, что смесь межфазных катализаторов краун-эфиров и четвертичных аммониевых солей является синергистом в реакциях твердых гидроксида и глицината натрия с п-нитро

Табл. 6. Наблюдаемые константы скорости псевдопервого порядка гидролиза *n*-нитрофенилацетата и параметры синергетности S в системе хлорбензол/NaOH<sub>тв</sub> <sup>а)</sup> в присутствии Et<sub>4</sub>NBr (8a) и 18-краун-6 (3); 25 °C

№ п/п	[H <sub>2</sub> O] <sub>оф</sub> , моль/л	k <sub>св</sub> ·10 <sup>5</sup> , с <sup>-1</sup>		k <sub>кх</sub> ·10 <sup>5</sup> , с <sup>-1</sup>		k·10 <sup>5</sup> , с <sup>-1</sup>	S
		[3] <sup>б)</sup>	[3] <sup>в)</sup>	[8a] <sup>г)</sup>	[8a] <sup>д)</sup>		
1	0	13.2±0.4	47.2±3.2	7.04±0.02	21.9±0.2	179±2	7.8
2	0.06	12.5±0.3	37.0±0.9	5.32±0.03	14.1±0.2	147±3	7.3
3	0.2	4.67±0.05	6.09±0.04	3.14±0.05	5.64±0.07	60.3±0.5	6.7
4	0.3	3.28±0.05	3.79±0.07	3.09±0.03	3.42±0.03	44.3±0.5	6.0
5	0.6	2.83±0.06	3.50±0.05	2.74±0.08	3.13±0.04	26.1±0.3	3.7
6	0.9	2.75±0.04	2.96±0.10	2.62±0.04	2.88±0.07	14.2±0.1	1.6
7	1.2	2.61±0.04	2.43±0.02	2.55±0.05	2.67±0.07	2.91±0.5	-0.4

а) 0.01г (0.25 ммоль) NaOH на 40 мл хлорбензола; <sup>б)</sup> [8a]=3.125·10<sup>-3</sup> моль/л; <sup>в)</sup> [8a]=6.25·10<sup>-3</sup> моль/л;

<sup>г)</sup> [3]=3.125·10<sup>-3</sup> моль/л; <sup>д)</sup> [3] = 6.25·10<sup>-3</sup> моль/л; <sup>е)</sup> [8a] + [3] = 6.25·10<sup>-3</sup> моль/л, [7] = 6,25·10<sup>-3</sup> моль/л.

фенилацетатом в случае протекания процесса на ПРФ в присутствии добавок воды, обеспечивающих режим образования омега-фазы.

С учетом вышеизложенного упрощенную схему гидролиза субстрата 7 (RX) в системе органический растворитель/NaOH можно представить в следующем виде:

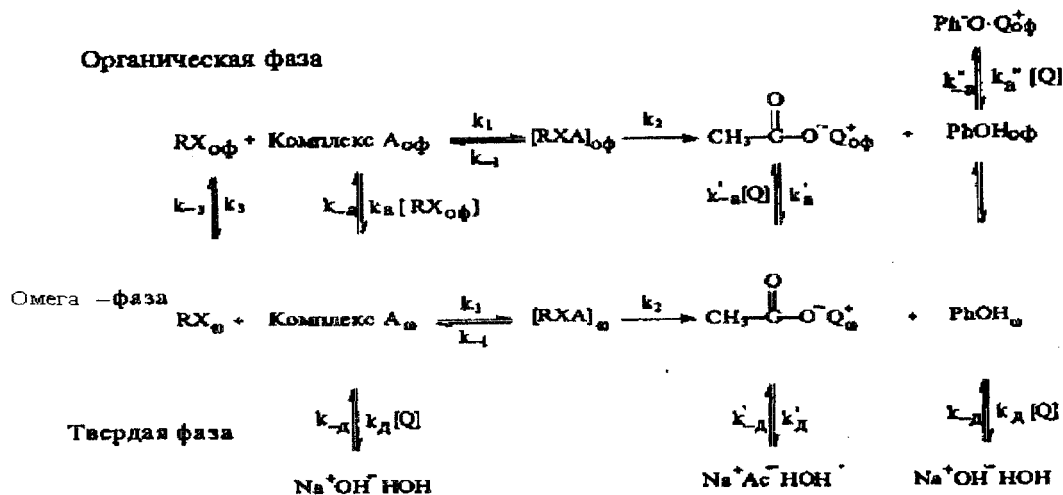


Схема 1

Она включает несколько основных стадий. Стадию подготовки нуклеофила к реакции с образованием комплекса А, куда входят один или оба катализатора (Q), сольватированной молекулой воды гидроксид-ион, другие противоионы (стадия  $k_D$ ), стадию сорбции или растворения субстрата в омега-фазе ( $K_s=k_3/k_{-3}$ ) и соответственно стадию нуклеофильного замещения в п-нитрофенилацетате (стадия  $k_2$ ), которой в свою очередь предшествует стадия образования полимолекулярного комплекса RXA (стадия  $k_1$ ).

Исследование влияния 14 органических растворителей [23] и анализ эффективных констант скорости реакции (7) в рамках уравнения Коппеля-Пальма позволили установить границы реализации кинетического и диффузионного режимов в системе органический растворитель/ NaOH при катализе индивидуальными катализаторами 8а и 3, а также их смесью.

При катализе четвертичной солью 8а реакция (7) протекает в диффузионном режиме, т.е. стадией определяющей скорость реакции является образование комплекса  $A_{\text{о}}$ . Механизм реакции, катализируемой 18-краун-6, невозможно описать в рамках предельных режимов – в зависимости от свойств конкретного растворителя реакция может протекать в кинетическом или диффузионном режиме. А в случае катализа реакции (7) смесью катализаторов 8а и 3, скорость лимитирующей стадией является химическое взаимодействие, которое, скорее всего, осуществляется через переходный комплекс  $[\text{RXA}]_{\text{о}}$ . Очевидно, одной из причин возникновения синергизма в МФК является смена механизма и перевод реакции из диффузионной области (катализ индивидуальными катализаторами) в кинетическую (катализ смесью катализаторов).

Однозначную зависимость эффекта смеси от режима протекания реакции (кинетического или диффузионного) демонстрируют данные рис.2 [26], на котором при-

ведены кинетические кривые, полученные для реакции (7). *p*-Нитрофенилацетат прибавлялся в реакционную смесь без предварительного (рис.2А) и после предварительного перемешивания твердого нуклеофила и раствора катализаторов в хлорбензоле с целью установления равновесия образования комплекса А (рис.2Б). Когда реакция протекает в кинетическом режиме (рис.2Б) то приращение скорости реакции (синергизм), обусловленное сокаталитическим действием пары **8a+3**, наблюдается по всему ходу кинетической кривой. Для системы, в которой нуклеофил (NaOH), субстрат 7 и катализаторы (**8a+3**) вносили одновременно (рис.2А) характерен индукционный период (диффузионный режим), для которого синергизм при действии смеси катализаторов **8a+3** не наблюдается, но он становится заметным после перехода реакции в кинетическую область.

В заключение следует отметить, что предлагаемый подход к повышению каталитической активности краун-эфиров (18-краун-6 и его аналогов) не является универсальным. Однако, как показано в данном обзоре, при создании необходимых условий (интерфазное взаимодействие в омега-фазе) синергический эффект каталитической пары краун-эфир-четвертичная аммониевая соль может быть простым и экономичным решением проблемы оптимизации межфазно-каталитических процессов.

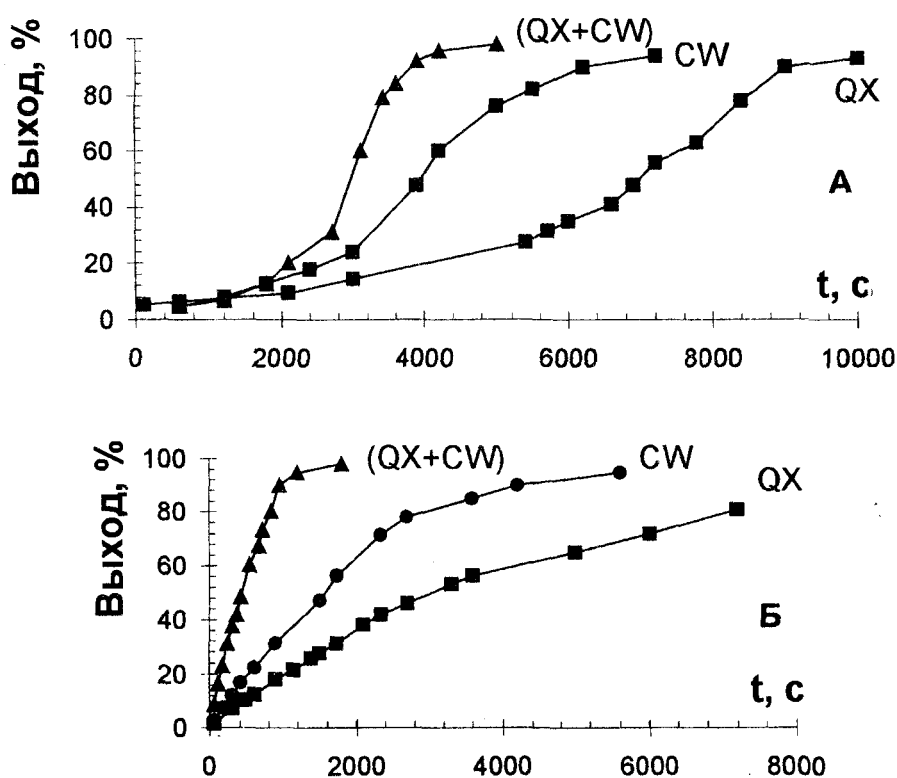


Рис.2 Интегральные кинетические кривые реакции взаимодействия *p*-нитрофенилацетата с твердым гидроксидом натрия в среде хлорбензола\* в присутствии (Et)<sub>4</sub>NBr, 18-краун-6 и их смеси

А – без предварительного перемешивания;

Б – с предварительным перемешиванием.

<sup>a)</sup> 0.01 г NaOH на 40 мл хлорбензола,  $[8a]=[3]=[8a+3]=6.25 \cdot 10^{-3}$ , моль·л<sup>-1</sup>,  $[7]=6.25 \cdot 10^{-5}$ , моль·л<sup>-1</sup>; 25°C, скорость перемешивания ~ 400 об/мин

## РЕЗЮМЕ

Розглянуто деякі аспекти каталітичної дії краун-ефірів у міжфазних системах рідина-тверда фаза. Особливу увагу наділено новому напрямку підвищення ефективності каталіза – синергізму, зумовленому наявністю у системі суміші краун-ефірів та четвертинних онієвих солей. Визначені умови виникнення синергічного ефекту в міжфазно-каталітичних системах.

## SUMMARY

Some aspects of the catalytic action of crown-esters in interfacial systems liquid/solid have been considered. Particular emphasis has been placed on a novel way to increase the efficiency presence of mixture of crown-ether and quaternary ammonium salts in the of phase-transfer catalysis through synergism effect, caused by the interfacial system. The conditions responsible for the synergic effect in phase-transfer catalysis have been ascertained.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРЫ

1. Гольдберг Ю.Ш. Избранные главы межфазного катализа. – Рига: Зинанте, 1989. – 554 с.
2. Демлов Э., Демлов З. Межфазный катализ. – М.: Мир, 1987. – 467 с.
3. Юфит С.С. Теоретические основы и механизмы межфазного катализа // ЖВХО им. Д.И.Менделеева. – 1986. – 31, № 2. – С.14-23
4. Юфит С.С. Механизм межфазного катализа. – М.: Наука, 1984. – 264 с.1.
5. Межфазный катализ. Химия, катализаторы и применение. М.: Химия, 1991. – С.19-21
6. Landini D., Maria A., Montanari F. // J.Chem.Soc. Perkin Trans. II. – 1983. – N 4. – P.461-466.
7. Savyolova V.A., Vakhitova L.N., Magazinski A.N et al. // Mend. Comm. 1995. 1 3. P.123-124
8. Сировский Ф.С., Мочалов В.Н., Панова М.В. Ингибирование и синергизм в межфазном катализе // Усп. химии. – 60, № 4. – С.714-726.
9. Stott P.E., Bradshaw J.S., Parish W.W. // J.Amer.Chem.Soc. – 1980. – 102, N 14. – P.4810-4815.
10. Landini D., Maia A., Montanar F., Pirisi F.M.//J.Chem.Soc. Perkin II. – 1980. – N 1. – P.46-51.
11. Landini D., Maia A., Podda G. et al.// J.Chem.Soc.Perkin Trans. II. – 1992. – N 10. – P.1721-1724.
12. Anelli P.L., Quci S. // J.Chem.Soc.perkin Trans. II. – 1988. – N 8. – P.1469-1471.
13. Островская В.М., Адлер Ю.П. // Журн. прикл. химии. – 1989. – 62, N 5. – С.1184-1187.
14. Landini D., Montanari F., Pirisi F.M. // J.Chem.Soc., Chem. Commun. – 1974. – N 21. – P.879-880.

15. Gokel G., Goli D., Minganti C., Echegoyen L. // J.Amer.Chem.Soc. – 1983. – 105, N 23. – P.6786-6790.
16. Czech B.P., Pugia M.J., Bartsch R.A. // Tetrahedron. – 1985. – 41, N 23. – P.5439-5444.
17. Szalo G.T., Aranyosi K., Csila M., Toke L.// Synthesis. J. of Synthetic Organic Chemistry. – 1987. – N 6. – P.565-566.
18. Шостаковский С.М., Мочалов В.Н., Шостаковский В.М., Карасев Ю.З., Нефедов О.М. // ДАН СССР. – 1988. – 302, N 5. – С.1122-1125.
19. Есикова И.А., Семочкина Н.П. // Кинетика и катализ. – 1992. – 33, N 1. – С.98-103.
20. Савелова В.А., Вахитова Л.Н. // Изв. РАН Сер. хим., 1995, № 11. С.2108-2114.
21. Савелова В.А., Вахитова Л.Н., Магазинский А.Н., Рыбак В.В. // ЖОрХ, 30, № 10. 1994. С.1486.
22. Савелова В.А., Вахитова Л.Н., Магазинский А.Н., Рыбак В.В // ЖОрХ, 30, № 10. 1994. С.1492.
23. Вахитова Л.Н., Рыбак В.В., Троценко Я.Ф., Савелова В.А., Космынин В.В.// В сб. тез. «Межфазный катализ: механизм и применение в органическом синтезе», 1997. С.15.
24. Савелова В.А., Вахитова Л.Н., Рыбак В.В., Космынин В.В. // ЖОрХ, 32, № 6. 1996. С.1486.
25. Вахитова Л.Н., Рыбак В.В., Савелова В.А., Космынин В.В., Скрыпка А.В. // В сб. тез. «Межфазный катализ: механизм и применение в органическом синтезе», 1997. С.11.
26. Вахитова Л.Н., Рыбак В.В., Савелова В.А., Космынин В.В., Нечитайлов М.М. // В сб. тез. «Межфазный катализ: механизм и применение в органическом синтезе», 1997. С.8.

*Надійшла до редакції 07.11.1997 р.*

УДК 541.459:547.1-39:531.3:541:530.145

### **ВПЛИВ БРОМІДУ ТЕТРАФЕНІЛФОСФОНІО НА РОЗПАД ПЕРОКСИДУ БЕНЗОЇЛУ**

*М.А.Туровський, А.М.Ніколаєвський, Є.Л.Барановський, В.М.Шуфлетюк*

Висока реакційна здатність та різноманітність властивостей органічних пероксидів обумовили їх широке використання в наукових дослідженнях та в промисловій практиці. Всебічне вивчення поведінки пероксидних сполук є актуальним в зв'язку з тим, що поглиблення наших знань про елементарні стадії багатьох промислових і біологічних процесів виявило важливу роль цих відносно лабільних проміжних сполук в реакціях окиснення та полімеризації [1].

Особливого значення набули органічні пероксиди як джерело вільних радикалів, які генеруються в результаті їх термолізу, фотолізу або хімічно – активованого розпаду.

Стадії утворення та розпаду пероксидів входять до різних метаболічних циклів в живих організмах. Радикально – ланцюгові процеси за участю пероксидів протікають в організмі при радіаційному враженні і поряд з іншими чинниками можуть приводити до виникнення злоякісних пухлин, стимулювати старіння організму.

Таким чином, розвиток хімії органічних пероксидів є необхідним для успішного вирішення багатьох теоретичних проблем хімії та біології. Дані з хімії та фізико-хімії пероксидів можуть служити ґрунтом для розробки раціональних принципів цілеспрямованого управління реакціями одержання киснево-вмісних сполук, дозволяють