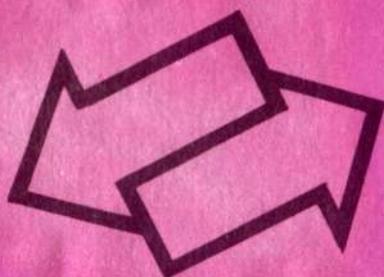


МЕЖФАЗНЫЙ КАТАЛИЗ

ХИМИЯ,
КАТАЛИЗАТОРЫ
И ПРИМЕНЕНИЕ



3 р.

МЕЖФАЗНЫЙ КАТАЛИЗ

Описаны новейшие достижения в области межфазного катализа: различные катализаторы, их области применения, механизм действия, пути увеличения эффективности и селективности, новые направления развития этой области.

Для химиков – специалистов в области органического синтеза и катализа. Может быть полезна преподавателям, аспирантам и студентам химических вузов.

МЕЖФАЗНЫЙ КАТАЛИЗ

ХИМИЯ, КАТАЛИЗАТОРЫ И ПРИМЕНЕНИЕ

Под редакцией *Чарлза М. Старкса*

Перевод с английского

С. С. Злотского и Д. Л. Рахманкулова

Под общей редакцией *В. И. Бетанели*



**МОСКВА
«ХИМИЯ»
1991**

Phase-Transfer Catalysis

New Chemistry, Catalysts, and Applications

Charles M. Starks, EDITOR

Vista Chemical Company



American Chemical Society, Washington, DC 1987

Межфазный катализ. Химия, катализаторы и применение./
Под. ред. Ч. М. Старкса. Пер. с англ./Под ред. В. И. Бетанели.— М.: Химия, 1991.— 160 с.
ISBN 5—7245—0227—5

Описаны новейшие достижения в области межфазного катализа: различные катализаторы, их области применения, механизм действия, пути увеличения эффективности и селективности, новые направления развития этой области.

Обсуждены специфические реакции — асимметрическое алкилирование, окисление алкенов и алкинов перманганатом, свободнорадикальная полимеризация, ароматическое замещение при поликонденсации, замещение и карбонилирование металлорганическими анионами, процессы девулканизации резины.

Для химиков — специалистов в области органического синтеза и катализа. Может быть полезна преподавателям, аспирантам и студентам химических вузов.

46 табл. 34 ил.

Библиогр.: 460 назв.

М $\frac{280300000-084}{050(01)-91}$ 84.91

© American Chemical Society, 1987

ISBN 0—8412—1007—1 (США)
ISBN 5—7245—0227—5 (СССР)

© Перевод на русский язык, С. С. Злотский, Д. Л. Рахманкулов, 1991

Содержание

Предисловие	6
1. Межфазный катализ. Обзор	7
2. Межфазные реакции, катализируемые комплексами металлов	14
3. Механизм межфазного катализа. Омега-фаза	20
4. Комплексообразующая способность краун-эфиров, подандокоронандов и полиэтиленгликолей как межфазных катализаторов	25
5. Межфазные катализаторы, устойчивые при повышенных температурах	38
6. Растворимые и иммобилизованные на полимерах межфазные катализаторы. Реакционная способность и применение	49
7. Эффективное асимметрическое алкилирование с помощью хирального межфазного катализа. Применение и механизм	61
8. Межфазное окисление алкенов и алкинов перманганатом	76
9. Межфазный катализ в синтезе полимеров	87
10. Механизм свободнорадикальной полимеризации в условиях межфазного катализа	102
11. Ароматическое замещение при поликонденсации в условиях межфазного катализа в системе твердое вещество / жидкость	112
12. Трехфазный катализ в химии металлорганических анионов	124
13. Межфазный катализ в процессах девулканизации резины	136
14. Многоцепные межфазные катализаторы	147

Предисловие

За последние 15 лет бурно развивались и углублялись теоретические, экспериментальные и прикладные исследования в области химии и технологии межфазного катализа (катализа фазового переноса).

Интерес к межфазному катализу можно оценить по 1) количеству рефератов в «Chemical Abstracts»; 2) тому обстоятельству, что редакция «Chemical Abstracts» решила учредить отдельную рубрику по межфазному катализу; 3) все увеличивающемуся числу реагентов фазового переноса, предлагаемых химическими компаниями-поставщиками; 4) росту специальной литературы по МФК на многих языках; 5) весьма показательному росту применения МФК в промышленности. Я подсчитал, что в 1980 г. объем выпуска межфазных катализаторов составил приблизительно 40 000, а к 1985 г. он достиг более 1 млн фунтов катализаторов в год.

Я благодарен авторам, которые затратили время и усилия для подготовки рукописей, зачастую в сжатые сроки, а также признателен многим рецензентам за содействие в выявлении важнейших вопросов, устранении двоякого толкования и улучшении литературного стиля. Хочется выразить особую признательность госпоже Лизе Батлер за помощь в подготовке рукописи.

20 августа 1986 г.

Чарлз М. Старкс

ности в химии полимеров [21, 27—31]. Значительное число изданий, патентов, обзоров и книг (от 200 до 400 в год с 1980 г.), связанных с применением МФК в научной и производственной сферах, свидетельствует о большом интересе к МФК.

Промышленное использование МФК заметно возросло за последние 5 лет не только по числу примеров (от 50 до 75) [22]*, но и по количеству потребляемых катализаторов (около 1 млн фунтов в год [22]*), а также по объему произведенных продуктов (от 50 до 100 млн фунтов в год [22]*) только в США. Межфазный катализ, несомненно, найдет обширную область промышленного применения в силу своих преимуществ: простоты, минимального расхода органических растворителей и сырья, мягких условий проведения реакции, специфичности катализируемых реакций и контроля как над условиями, так и скоростями реакции, а также и над выходом. Для ряда производимых в настоящее время полимеров МФК обеспечивает единственный приемлемый и рентабельный метод производства [22].

За последние годы во всех областях межфазного катализа достигнут огромный прогресс, и симпозиум, на базе которого написана эта книга [23], был организован с тем, чтобы дать представление об успехах, достигнутых в трех областях: 1) в теории и применении метода; 2) разработке специальных катализаторов для увеличения производительности и селективности; 3) применении МФК в химии полимеров.

Общее представление о межфазном катализе применимо к любому виду переноса из одной фазы в другую [не только анионов, как показано на схеме (1.1)] при наличии подходящего катализатора, соответствующих составов фаз и условий реакций. В большей части опубликованных данных о МФК описан перенос лишь анионных реагентов с использованием четвертичных аммониевых или фосфониевых солей, краун-эфиров в двухжидкостной системе или в системе жидкость/твердое тело. Примеры переноса и взаимодействия в других системах приведены в работе [24]. Наиболее важные новшества в этой области принадлежат Альперу и его коллегам (см. разд. 2). Они показали, что перенос газ — жидкость — жидкость со сложными каталитическими системами позволяет проводить каталитическую гидрогенизацию газообразным водородом, каталитическое окисление газообразным кислородом и карбонилирование галогеналкилов, олефинов и ацетиленов монооксидом углерода.

В центре обсуждения на симпозиуме были вопросы, имеющие существенное теоретическое и историческое значение для межфазного катализа: какова природа переносимых частиц и какая

* Дана коммерческая оценка использования межфазного катализа (из неопубликованных источников).

стадия в ходе реакций является лимитирующей? Эти вопросы породили много споров в то время, когда формировалось понимание последовательности стадий реакции и механизма МФК. В целом пришли к мнению о том, что небольшие изменения в сложной последовательности элементарных стадий даже в простейшей каталитической системе фазового переноса могут приводить к иной кинетике, к различиям в оптимальной структуре катализатора и к существенным отличиям оптимальных условий даже сходных реакций. Особый интерес представляет разд. 3 данной книги. Авторы показали, что присутствие воды в МФК-системе жидкость/твердое тело может существенно повлиять на формирование реакционных центров на границе раздела фаз. Эти исследования позволили теоретически обосновать состояние системы, в которой может произойти реакция. Монтанари и коллеги, внесшие большой вклад в межфазный катализ, глубоко изучили роль воды в МФК-реакциях (разд. 6).

Показана возможность проводить МФК-реакции окисления с помощью неорганических окислителей: перманганата, бихромата, гипохлорита и пероксида водорода [25]. Применение этих окислителей ограничивалось раньше узким диапазоном устойчивых органических растворителей, которые могли бы быть использованы для взаимодействия окислителей с реагентами. В разд. 8 представлены данные о применении межфазного катализа в окислении перманганатом и о возможности использования техники МФК для изучения механизма этой реакции.

МЕЖФАЗНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

Несмотря на то что четвертичные аммониевые и фосфониевые соли, краун-эфиры и криптанды являются в общем отличными межфазными катализаторами, в ряде случаев они не лишены недостатков. Например, соли четвертичного основания, содержащие алкильные группы, разлагаются при высоких температурах (выше 120—149 °С) и при низких в сильнощелочных средах, а также в присутствии сильно нуклеофильных анионов, таких как фенолят-ион. Краун-эфиры и криптанды устойчивы в этих условиях, но они намного дороже (в 100—1000 раз) четвертичных солей, следовательно, в промышленности их необходимо регенерировать для повторного использования. Полиэфиры с открытой цепью, в основном полиэтиленгликоли, устойчивы и довольно дешевы, но их применение существенно ограничивает невысокая активность.

Проблему регенерации катализатора ранее пытались решить [26] посредством присоединения активных каталитических центров к нерастворимым полимерам, как, например, при использовании хиральных катализаторов для введения хиральности в про-

дукты [1]. Большая часть работ в этой области оказалась успешной [27], но результаты не были полностью удовлетворительными, так как полимерсвязанные катализаторы имели по сравнению с растворимыми катализаторами меньшую активность и зачастую теряли свою активность при повторном использовании. Хиральные катализаторы обычно проявляют невысокую селективность, менее 50% зеркальных изомеров.

Не найдены еще и хорошие катализаторы для переноса двух- или трехвалентных анионов, а также гидроксид-иона.

Новые работы по межфазным катализаторам позволили решить некоторые из этих проблем. Так, Доллинг с сотр. (разд. 7) установили, что путем тщательного подбора межфазного катализатора и оптимальных условий реакции можно добиться высокой хиральной селективности (более 90% зеркальных изомеров), и использовали свои результаты в промышленном процессе производства мочегонного средства Индакринон.

Брунель (разд. 5) разрешил проблему катализаторов на основе четвертичных аммониевых солей, нестабильных при повышенных температурах в присутствии сильно нуклеофильных анионов. Он установил, что стабильность катализаторов на основе *n*-диалкиламинопиридиниевых солей приблизительно в 100 раз больше, чем простых тетраалкиламмониевых солей, и что эти катализаторы устойчивы даже при температурах до 180 °С. Такие условия необходимы для проведения ряда реакций нуклеофильного замещения в арилгалогенидах. Таким образом стал возможным синтез труднодоступных полиарилэфиров и сульфидов.

Брунель показал также, что четвертичные бис-соли при соблюдении определенного расстояния между четвертичными атомами азота намного лучше, чем четвертичные моносоли, в качестве катализаторов переноса двухвалентных анионов, таких, например, как дианион бисфенола А. Отсюда ясно, что ионная пара, образованная из дианиона и четвертичной бис-соли, намного легче формируется и переносится, чем пара, образованная из дианиона и двух моночетвертичных катионов.

В разд. 14 описано получение высокоактивных многоцепочечных межфазных катализаторов, связанных с нерастворимыми полимерами. Этот тип катализаторов еще экспериментально не проверен, но может оказаться пригодным для переноса многовалентных анионов, например карбоната, сульфата, сульфида, сульфата или фосфата, так как эти катализаторы имеют два сближенных фосфониевых центра. Авторы показали, что многоцепочечный катализатор может проявлять большую селективность в случае органических реагентов, содержащих две замещаемые группы.

Монтанари с сотр. (разд. 6) разработали специальные циклические эфиры, которые в случае иммобилизации на шитых полимерах проявляют высокую каталитическую активность, обычно

сравнимую с активностью растворимых четвертичных аммониевых и фосфониевых солей. Это увеличение активности полимерсвязанных катализаторов — большое достижение, и высокая стоимость этих катализаторов компенсируется их способностью сохранять высокую активность после неоднократного использования и в течение продолжительного времени в реакторах непрерывного действия.

В качестве межфазных катализаторов на носителе Савицки (разд. 12) использовал полиэфир, химически связанные с диоксидом кремния. Было показано, однако, что диоксид кремния (и оксид алюминия) сам по себе может служить межфазным катализатором, но механизм его действия сильно отличается от классического МФК.

В результате проведенного Гокелем с сотр. (разд. 4) исследования большого числа полиэфирных структур и их способности связываться с катионами были предложены соединения, которые можно применять во многих областях, в том числе и в межфазном катализе.

МЕЖФАЗНЫЙ КАТАЛИЗ В ХИМИИ ПОЛИМЕРОВ

Межфазные катализаторы используют в химии полимеров для проведения полимеризации [28], химического модифицирования уже существующих полимеров [22], модифицирования поверхностей полимеров без изменений полимера в объеме [30], а также для получения и очистки мономеров [31].

Расмуссен и его коллеги (разд. 10) установили, что многие реакции свободнорадикальной полимеризации можно осуществлять в двухфазных системах с использованием персульфата калия, а также краун-эфиров или четвертичных аммониевых солей в качестве инициаторов. В условиях межфазного катализа персульфат в качестве инициатора намного эффективнее общепринятых азобис(изобутиронитрила) или бензоилпероксида. При полимеризации винилпроизводных с иницированием персульфатом в условиях МФК можно осуществлять точный контроль за скоростью реакции даже при низких температурах. Предложен механизм свободнорадикальной полимеризации в условиях межфазного катализа.

Производство полимеров с помощью реакций полизамещения или поликонденсации можно считать неотъемлемой частью межфазного катализа. Персек (разд. 9) выявил возможность использования двухфазных систем для данных реакций, что в большой мере расширило возможности осуществлять контроль за структурой промышленно-производимых полимеров. Кельман с коллегами (разд. 11) провели обширное исследование МФК-замещения в перфторбензоле с целью производства уникальных полимеров.

Прямое взаимодействие полимеров с неорганическими реаген-

тами представляет собой трудную химическую проблему; обычно подобные превращения слишком дороги, чтобы использовать их в промышленном масштабе. Применение МФК почти решило эту проблему. Так, Николас предложил (разд. 13) способ превращения отходов резины в материал, практически не отличающийся от новой резины.

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ

Около десяти лет тому назад известный химик-органик высказал мнение о том, что почти все, что можно осуществить с помощью межфазного катализа, уже осуществлено. Он был, конечно, неправ, поскольку сейчас можно оглянуться назад и увидеть, что большая часть химии МФК стала известна после этого высказывания. Верно, что многие из областей применения МФК, в особенности перенос анионов, в настоящее время уже освоены. Тем не менее автор считает, что предстоят открытия огромного числа новых областей применения и разработка более сложных межфазных каталитических систем.

Библиографический список

1. *Starks C. M.*//J. Am. Chem. Soc. 1971. V.93. P.195.
2. *Макоша М.* Реакции карбанионов и галокарбенов в двухфазных системах.//Усп. химии. 1977. Т. 46. С. 2174.
2. *Makosza M.* Two-Phase Reactions in Organic Chemistry. Survey of Progress in Chemistry. V. IX. New York. Academic Press, 1979.
3. *Brandstorm A.* Principles of Phase-Transfer Catalysis by Quaternary Ammonium Salts./Adv. Phys. Org. Chem. 1977. V. 15. P. 267.
4. *Herriott A. W., Picker D.*//J. Am. Chem. Soc. 1975. V. 97. P. 2345.
5. *Liotta C. L., Harris H. P.*//Ibid. 1974. V. 95. P. 2250.
6. *Gokel G. W., Cram D. J., Liotta C. L. e. a.*//J. Org. Chem. 1974. V. 39. P. 2445.
7. *Montanary F.*//Chim. Ind. (Milan) 1975. V. 57. P. 17.
8. *Fornasier R., Montanari F.* Tetrahedron Lett. 1976. P. 1381.
9. *Brandstrom A.* Preparative Ion Pair Extraction. Apotekarsocieteeten Sweden, Hassle Lakemedel, 1974.
10. *Вебер В., Гокель Г.* Межфазный катализ. Пер. с англ. М.: Мир, 1980.
11. *Bannard R. A. B.* Phase Transfer Catalysis and Some of its Applications to Organic Chemistry. U. S. Dept. of Commerce NITS AD-A-030 503, July, 1976.
12. *Демлов Э., Демлов З.* Межфазный катализ. Пер. с англ. М.: Мир, 1987.
13. *Starks C. M., Liotta C. L.* Phase Transfer Catalysis, Principles and Techniques. New York, Academic Press. 1978.
14. *McInthosh J. M.* Phase Transfer Catalysis Using Quaternary Opium Salts.//J. Chem. Educ. 1978. V. 55. P. 235.
15. *Gokel G. W., Weber W. P.* Phase Transfer Catalysis.//J. Chem. Educ. 1978. V. 55. P. 350.
16. *Keller W. E.* Compendium in Phase Transfer Reactions and Related Synthetic Methods, Switzerland, Fluka, 1979. *Freedman H. H.* Industrial Applications of Phase Transfer Catalysis. Past, Present, and Future.
17. *Izatt R. M., Christensen J. J.* Synthetic Multidentate Macrocyclic Compounds New York, Academic Press. 1978.

18. Gibson N. A., Hosking J. W.//Aust. J. Chem. 1965. V. 18. P. 123.
19. Laurent E., Rauniyar R., Tomalla M.//J. Appl. Electrochem. 1984. V. 14. P. 741; 1985. V. 15. P. 121. Ellis S. R., Pletcher D., Brooks W. M., Healy K. P.//J. Appl. Electrochem. 1983. V. 13. P. 735. Asahi Chemical Industry Co., Ltd., Japanese Patent Kokai 58/207382 (1982).
20. Goren Z., Willner I.//J. Am. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 7764. Kitamura T., Kobayashi S., Taniguchi H. J. Org. Chem. 1984. V. 49. P. 4755.
21. Cook F. L., Brooker R. W. Polymer Syntheses Employing Phase Transfer
22. Неопубликованные данные. Catalysis. Polym. Prepr.//Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem. 1982. V. 23. P. 149.
23. Symposium on Advances in Phase Transfer Catalysis, American Chemical Society Meeting, September 9, 1985. Chicago, sponsored by the Petroleum Chemistry Division.
24. Suzuki A., Nakata T., Tanaka W. Japanese Patent 70/10, 126; C. A. 73, 44885 (1970). Езаян Л. О., Баданян Ш. О.,//Арм. хим. журн. 1975, Т. 28. С. 75. C. A. 1975. Т. 83. С. 9062. Hallman P. S., McGarvey B. R., Wilkinson G.//J. Chem. Soc. A. 1968. P. 3143. van Dort H. M., Geurse H. K.//Rev. Trav. Chim. Pays-Bas. 1967. V. 86. P. 520.
25. Bortolini O., Di Furia F., Modena G., Seraglia R.//J. Org. Chem. 1985. V. 50. P. 2688. Fonouni H. E., Krishnan S., Kuhn D. G. Hamilton G. A. J. Am. Chem. Soc. 1983. V. 1—5. P. 7672. Alper H.//Adv. Organomet. Chem. 1981. V. 19. P. 183.
26. Regan S. L.//J. Am. Chem. Soc. 1975. V. 97. P. 5956.
- 27a. Ford W. T.//Adv. Polym. Sci. 1984. V. 55. P. 49; Polym. Sci. & Tech. 1984. V. 24. P. 201. Sherrington D. C.//Macromol. Chem. (London) 1984. V. 3. P. 303.
- 27b. Verbicky Jr. J. W., O'Neil E. A.//J. Org. Chem. 1985. V. 50. P. 1786. Chiellini E., Solaro R., D'Antone S. Polym. Sci. Technol. (Plenum). 24 (Crown-Ethers Phase Transfer Catal. Polym. Sci.) 1984. P. 227.
28. Imai Y., Veda M. Polym. Sci. Technol. (Plenum), 24 (Crown Ethers Phase Transfer Catal. Polym. Sci.) 1984. P. 121. Bacskai R. Ibid. P. 183. Cook F. L., Brooker R. W.//Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.) 1982. V. 23. P. 149. Carraher Jr C. E., Jr., Naas M. D. P. 158. Jayakrishnan A., Shah D. O.//J. Polym. Sci., Polym. Chem. E., 1983. V. 21. P. 3201. Jayakrishnan A., Shah D. O. J. Appl. Polym. Sci. 1984. V. 29. P. 2937.
29. Frechet J. M. J. Polym. Sci. Technol. (Plenum). 24 (Crown Ethers Phase Transfer Catal. Polym. Sci.), 1984. V. 1. Martinez G., Terroba P., Mijangos C., Millan J.//Rev. Plast. Mod. 1985. V. 49. P. 63. He F. F., Kise H.//Makromol. Chem.; R. Tang, Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.) 1982. V. 23. P. 145. Sherrington D. C.//Macromol. Chem. (London). 1984. V. 3. P. 303.
30. Dias A. J., McCarthy T. J.//Polym. Mater. Sci. Eng. 1983. V. 49. P. 574. Dias A. J., McCarthy T. J.//Macromolecules. 1984. V. 17. P. 2529. Kise H., Ogata H.//J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1983. V. 21. P. 3443.
31. Fenton J. T. U S. Patent 4 423 238 (1983).

МЕЖФАЗНЫЕ РЕАКЦИИ, КАТАЛИЗИРУЕМЫЕ КОМПЛЕКСАМИ МЕТАЛЛОВ

HOWARD ALPER

Department of Chemistry, University of Ottawa,
Ottawa, Canada K1N 9B4

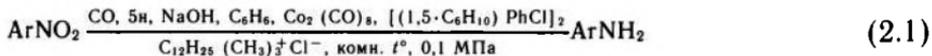
Проведенные в последнее время исследования свидетельствуют о том, что межфазный катализ применим для осуществления разнообразных катализируемых металлами реакций. Здесь будут рассмотрены реакции восстановления, окисления и карбонилирования.

РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ

Нитросоединения

Высокие выходы алифатических и ароматических аминов можно получить путем восстановления нитросоединений, катализируемого карбонилем рутения с использованием монооксида углерода, водной щелочи, бензола или толуола в качестве органической фазы и бензилтриэтиламмонийхлорида как межфазного катализатора. Реакция протекает при комнатной температуре и атмосферном давлении [1]. В качестве катализатора этой реакции можно использовать и комплекс рутения (II), $\text{RuCl}_2(\text{PPh})_3$. Выход продукта наиболее высок, если вместо монооксида углерода использовать синтез-газ [2].

Ни карбонил кобальта, ни димер хлорида (гексадиен-1,5 родия) (I) [или прочие комплексы родия (I)] неэффективны как катализаторы при восстановлении нитросоединений, однако использование этих соединений в условиях межфазного катализа привело к образованию аминов с высоким выходом [3]:



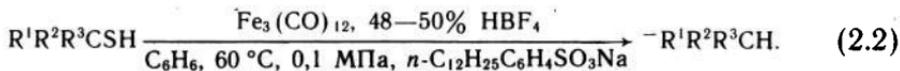
Последующие исследования показали, что восстановление нитросоединений катализируется только комплексом родия (I) в двухфазной системе в присутствии межфазного катализатора. Однако агент фазового переноса тормозит процесс восстановления, что устраняется добавлением карбонила кобальта [4].

Меркаптаны

Активированные меркаптаны претерпевают десульфирование в углеводороды, если в условиях межфазного катализа в щелочной среде [5] использовать карбонил кобальта или додекакарбонил трижелеза.

Межфазный катализ в кислой среде изучен мало; первым примером (1983 г.) в металлоорганической химии было восстановление диарилэтиленов [6].

Для десульфирования меркаптанов в кислой среде применили межфазный катализ 4-додecilбензолсульфонатом натрия в присутствии $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ и получили в небольшом количестве углеводороды вместе с сульфидами и дисульфидами.



Однако хорошие (вплоть до высоких) выходы углеводородов достигались, если реакцию осуществляли и без межфазного катализатора (то есть в двухфазной системе). Некоторые результаты представлены в табл. 2.1 [7].

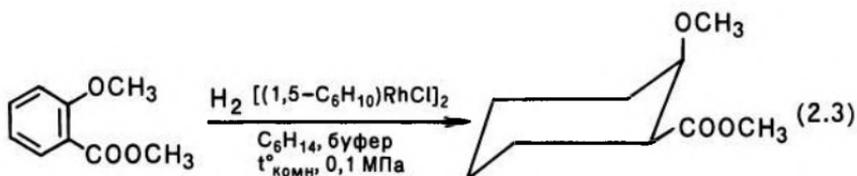
Таблица 2.1. Реакция меркаптанов с $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ и 48—50% HBF_4 в двухфазной системе и в условиях межфазного катализа в кислой среде

Меркаптан	Продукты	Выход, %	
		МФК	двухфазная система
$n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SH}$	$n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	10	72
$n\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SH}$	$n\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	6	44
	$(n\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\text{S}$	11	19
		40	6
$2,4\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{SH}$	$2,4\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3$	73	74
	$(2,4\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2)_2$	5	10
	$(2,4\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2)_2\text{S}$	2	2
	$2,4\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CHO}$	3	3
$(n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CHSH}$	$(n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CH}_2$	a	94
Ph_2CHSH	Ph_2CH_2	a	84
	$(\text{Ph}_2\text{CH})_2\text{S}$		8

^a Выход не определен.

Ароматические углеводороды и гетероциклические соединения

Димер хлорида (гексадиен-1,5)родия — отличный катализатор гидрирования ароматических углеводородов при комнатной температуре и атмосферном давлении. Реакция селективна для ароматического кольца в присутствии функциональных групп: сложноэфирных, амидных, простого эфира и кетона (за исключением ацетофенона). Приемлемыми агентами фазового переноса являются тетрабутиламмонийгидросульфат и цетилтриметиламмонийбромид. Водная фаза — буферная смесь с $\text{pH}=7,6$ (компоненты буферной смеси не играют роли). Во всех случаях, кроме одного, реакция стереоспецифически приводит к *цис*-продукту:



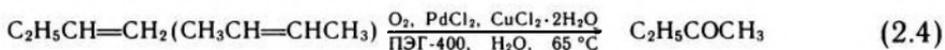
Реакция гидрогенизации применима также к ряду гетероциклических систем, в том числе к фуранам, пиридинам и хинолинам [8].

РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ

Известная в промышленности реакция окисления — превращение этилена в ацетальдегид на палладиевом катализаторе (Вакер-процесс). Этот процесс хорош для окисления этилена и пропилена, он неприменим для получения кетонов из олефинов с более длинной цепью. Мы предположили, что применение техники межфазного катализа должно позволить окислять в мягких условиях. И в самом деле, терминальные олефины, включая бутен-1, окисляются в кетоны кислородом на хлориде палладия; хлорид меди используют как вторичный окислитель, бензол, воду и соль четвертичного аммониевого основания как межфазный катализатор (80°C , 0,1 МПа). Данная реакция протекает лишь когда межфазный катализатор содержит по меньшей мере одну алкильную группу с длинной цепью (например, цетилтриметиламмонийбромид) [9]. Комплексы родия и рутения также катализируют такие реакции, хотя и с более низкими выходами [10]. Эти реакции проходят селективно только для терминальных олефинов; бутен-2 (и другие олефины с внутренней двойной связью) в этих условиях практически не окисляются.

В ряде реакций в качестве МФ-катализатора использовали полиэтиленгликоли (ПЭГ) [11]. Применение ПЭГ-400 приводит

к окислению как терминальных, так и олефинов с внутренней двойной связью (например, изомерных бутенов в бутанон) [12]:



Важным классом соединений, используемых в качестве МФ-катализаторов (табл. 2.2), являются циклодекстрины, представляющие собой циклические олигомеры D-глюкозы. Есть три класса циклодекстринов — α , β и γ , отличающихся количеством 1 \rightarrow 4-связанных глюкозных звеньев. β -Циклодекстрин может функционировать как межфазный катализатор в нуклеофильном замещении 1-бромоктана цианид-, иодид- и тиоцианат-ионом [13]. Он признан пригодным в качестве МФ-катализатора для окисления олефинов, катализируемого хлоридом палладия [14]. Особый интерес представляет собой окисление стирола в ацетофенон с 80%-ым выходом при использовании системы β -циклодекстрин/PdCl₂/CuCl₂/H₂O/O₂. При использовании в качестве межфазного катализатора ПЭГ-400 или четвертичной аммониевой соли процесс идет с образованием бензальдегида.

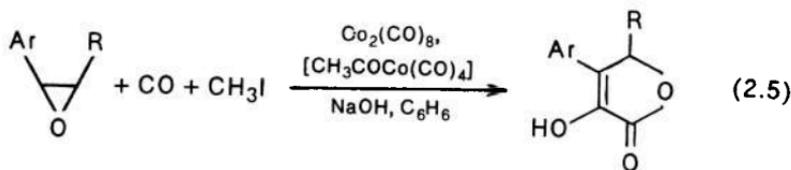
Таблица 2.2. Окисление олефинов, катализируемое β -циклодекстрином (МФ-катализатор) и хлоридом палладия

Субстрат	Продукт	Выход, %
Бутен-1	Бутанон	68
<i>цис</i> -Бутен-2	Бутанон	76
<i>транс</i> -Бутен-2	Бутанон	70
Децен-1	Деканон-2	61
	Изомерные децены	39
Декадиен-1,9	Декандион-2,9	100
Нонадиен-1,8	Нонандион-2,8	56
	Нонандион-1,8	7
Аллилбензол	1-Фенилпропанон-2	17
	1-Фенилпропен-1	83
Стирол	Ацетофенон	80
	Бензальдегид	10
	Фенилацетальдегид	10

РЕАКЦИИ КАРБОНИЛИРОВАНИЯ

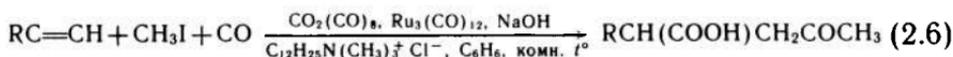
Одними из самых распространенных реакций, катализируемых металлами и межфазными катализаторами, являются реакции карбонилирования. Карбонил кобальта — доступный катализатор для подобных процессов [15]. При использовании его вместе с метилиодидом генерируется карбонилацетилкобальт [CH₃CoCo(CO)₄], который может присоединяться к различным ненасыщенным субстратам, включающим алкины и основания

Шиффа. Кроме того, данный реагент может присоединяться к оксиду стирила, образуя таутомерные енолы фурандионов:



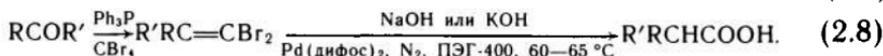
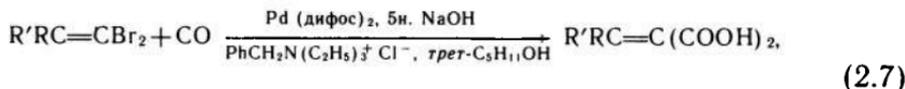
Движущей силой этой новой реакции двойного карбонилирования является образование комплекса енол — кобальт [16].

Бутонолиды образуются в присутствии межфазного катализатора алкин — $\text{CH}_3\text{I} - \text{Co}_2(\text{CO})_8$. В результате этой реакции в присутствии карбонила рутения, второго катализатора, с хорошими выходами образуются γ -кетокислоты [17]:

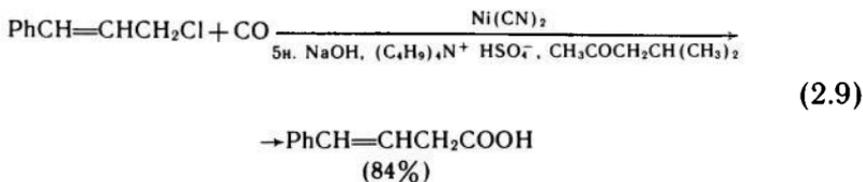


В этой реакции второй катализатор предотвращает дальнейшее превращение кобальторганического промежуточного соединения.

Комплексы других металлов также способны катализировать реакции карбонилирования в условиях межфазного катализа. К примеру, некоторые катализаторы на основе палладия так же, как $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, могут катализировать карбонилирование бензилгалогенидов до карбоновых кислот. Так, из винилдбромидов получили ненасыщенные дикарбоновые кислоты или диены при использовании $\text{Pd}(\text{дифос})_2$ [дифос = 1,2-бис(дифенилфосфино)этан] как катализатора, бензилтриэтиламмонийхлорида как межфазного катализатора, *трет*-амилового спирта или бензола в качестве органической фазы [18]. При использовании ПЭГ-400 в качестве растворителя и межфазного катализатора (в атмосфере азота) образуется большое количество монокарбоновой кислоты. Поскольку винилдбромиды легко превращаются в карбонильные соединения, эта реакция является ценным методом окислительной гомологизации [19]:

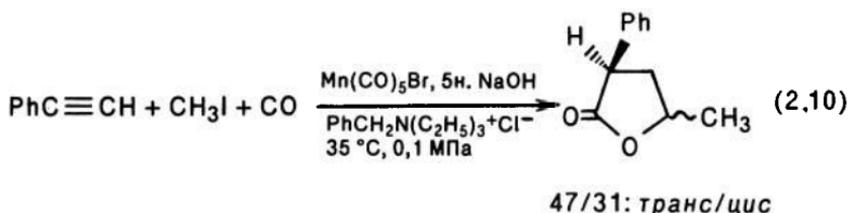


Хлористые и бромистые аллилы легко карбонируются в условиях МФК в ненасыщенные кислоты в присутствии цианида никеля. Изучение механизма показало, что основным каталитическим реагентом этой реакции является ион цианотрикарбонилникеля [20]:



Последний может оказаться ценным катализатором и для других МФК-реакций.

И наконец, комплексы карбонила марганца также позволяют осуществлять реакции карбонилирования в условиях межфазного катализа. Алкины реагируют с монооксидом углерода и метилиодидом в метиленхлориде с использованием 5 н. NaOH как водной фазы, бензилтриэтиламмонийхлорида как межфазного катализатора, а также бромпентакарбонилмарганца или декакарбонила димарганца с образованием насыщенных лактонов с хорошими выходами [21]:



Таким образом, межфазный катализ представляет большие возможности для проведения реакций восстановления, окисления и карбонилирования, катализируемых комплексами металлов.

Библиографический список

1. Alper H., Amaratunga S. // *Tetrahedron Lett.* 1980. P. 2603.
2. Januszkiewicz K., Alper H. // *J. Mol. Catal.* 1983. V. 19. P. 139.
3. Hashem K. E., Petrignani J. F., Alper H. // *J. Mol. Catal.* 1984. V. 26. P. 285.
4. Joo F., Alper H. // *Can. J. Chem.* 1985. V. 63. P. 1157.
5. Alper H., Sibtain F., Heveling J. // *Tetrahedron Lett.* 1983. V. 24. P. 5329.
6. Alper H., Heveling J. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983. P. 365.
7. Alper H., Sibtain F. // *J. Organometal. Chem.* 1985. V. 285. P. 225.
8. Januszkiewicz K., Alper H. // *Organometallics.* 1983. V. 2. P. 1055.
9. Januszkiewicz K., Alper H. // *Tetrahedron Lett.* 1983. V. 24. P. 5159.
10. Januszkiewicz K., Alper H. // *Ibid.* P. 5163.
11. e. g., Gokel G. W., Goli D. M., Schultz R. A. // *J. Org. Chem.* 1983. V. 48. P. 2837. Neumann R., Sasson Y. // *J. Org. Chem.* 1984. V. 49. P. 3448.
12. Alper H., Januszkiewicz K., Smith D. J. H. // *Tetrahedron Lett.* 1985. V. 26. P. 2263.
13. Trifinov A. Z., Nikiforov T. T. // *J. Mol. Catal.* 1984. V. 24. P. 15.
14. Zahalka H. A., Januszkiewicz K., Alper H. // *J. Mol. Catal.* 1986. V. 35. P. 249.
15. Alper H. *Fund. Res. Homogen. Cat.* 1984. V. 4. P. 79.
16. Alper H., Arzoumanian H., Petrignani J. F., Saldana-Maldonado M. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985. P. 340.

17. Alper H., Petrignani J. F. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1983. P. 1154.
 18. Galamb V., Gopal M., Alper H. // Organometallics. 1983. V. 2. P. 801.
 19. Li P., Alper H. unpublished results.
 20. Joo F., Alper H. // Organometallics. 1985. V. 4. P. 1775.
 21. Wang J. X., Alper H. // J. Org. Chem. 1986. V. 51. P. 273.

3.

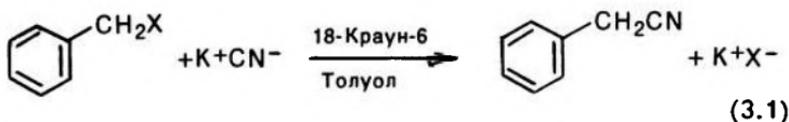
МЕХАНИЗМ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА. ОМЕГА-ФАЗА

CHARLES L. LIOTTA, EDWARD M. BURGESS,
CHARLES C. RAY, ELZIE D. BLACK, AND BARBARA E. FAIR

School of Chemistry, Georgia Institute of Technology,
Atlanta, GA 30332

Применение полиэфиров и четвертичных солей в качестве межфазных катализаторов в системах жидкость — жидкость или твердое вещество — жидкость хорошо обосновано в литературе [1—3]. Установлено: 1) катализатор переносит ионы металла соли из водной или твердой фазы в органическую, где происходит реакция с органическим субстратом; 2) скорость реакции пропорциональна концентрации катализатора в органической фазе [4] и 3) небольшие количества воды оказывают существенное влияние на каталитический процесс [5—7]. В данной статье обсуждено применение циклических полиэфиров в качестве межфазных катализаторов и влияние воды на действие катализатора.

Была исследована зависимость скорости реакции бензилбромида и бензилхлорида с цианидом калия от количества добавленной воды в присутствии и в отсутствие 18-краун-6 [уравнение (3.1)]. Эти гетерогенные реакции проводили в толуоле (50 мл) при 85 и 25 °С.



Чтобы учесть количество воды, присутствующей в каждом кинетическом эксперименте, использовали абсолютно безводные исходные реагенты.

Реакцию проводили при 85 °С в трехгорлой колбе, снабженной обратным холодильником и капилляром для продувания азотом.

Реакционную смесь при постоянном механическом перемешивании (1550 об/мин) термостатировали в масляной бане при (85 ± 0,5) °С. При комнатной температуре [(25 ± 1) °С] процесс проводили в одnogорлой колбе. Перемешивание осуществляли с помощью вибратора (230 колебаний в минуту, длина хода 10 см). В обоих случаях за расходом бензилгалогенидов (органическая фаза) следили хроматографически (метод внутреннего стандарта, интегратор фирмы Hewlett-Packard 3390 A).

В табл. 3.1—3.3 суммированы данные о реакции цианида калия с бензилгалогенидами при 85 и 25 °С, а на рис. 3.1—3.2 приведена графическая интерпретация этих данных. При 85 °С достигалась 70%-ная, а при 25 °С — 50%-ая конверсия.

Таблица 3.1. Влияние воды на скорость реакции бензилбромидом с цианидом калия при 85 °С

Объем воды, мл	$k \cdot 10^4$, с ^{-1*}	$k \cdot 10^4$, с ^{-1**}	$k_{\text{кат}} \cdot 10^4$, с ⁻¹	Объем воды, мл	$k \cdot 10^4$, с ^{-1*}	$k \cdot 10^4$, с ^{-1**}	$k_{\text{кат}} \cdot 10^4$, с ⁻¹
0	0,02***	0,0	0,02	30	4,4	1,0	3,4
1	13,9	0,0	13,9	40	3,2	1,3	1,9
10	11,9	0,0	11,9	50	2,8	2,1	0,7
20	6,8	0,6	6,2				

* 0,05 моль бензилбромидом; 0,0025 моль 18-краун-6; 0,15 моль КВг; 0,15 моль KCN.

** Без 18-краун-6.

*** Нулевой порядок [моль/(л·с)].

Таблица 3.2. Влияние воды на скорость реакции бензилхлоридом с цианидом калия при 85 °С

Объем воды, мл	$k \cdot 10^5$, с ^{-1*}	$k \cdot 10^5$, с ^{-1**}	$k_{\text{кат}} \cdot 10^5$, с ⁻¹	Объем воды, мл	$k \cdot 10^5$, с ^{-1*}	$k \cdot 10^5$, с ^{-1**}	$k_{\text{кат}} \cdot 10^5$, с ⁻¹
0	3,2***	0	3,2	15,0	6,9	0,7	6,2
0,36	9,2	0	9,2	20,0	5,8	1,3	4,5
0,50	9,4	0	9,4	30,0	5,0	1,7	3,3
1,0	11,6	0	11,6	40,0	3,9	1,9	2,0
2,0	14,7	0	14,7	50,0	4,2	2,5	1,7
10,0	10,2	0	10,2	75,0	4,8	3,2	1,6

* 0,05 моль бензилхлоридом; 0,01 моль 18-краун-6; 0,15 моль КСl; 0,15 моль KCN

** Без 18-краун-6.

*** Нулевой порядок [моль/(л·с)].

Таблица 3.3. Влияние воды на скорость реакции бензилбромидом с цианидом калия при 25 °С

Объем воды, мл	$k \cdot 10^5$, с ^{-1*}	Объем воды, мл	$k \cdot 10^5$, с ^{-1*}
0	2,06**	2,0	5,12
0,5	1,71	2,5	3,36
1,2	2,54	3,0	3,50
1,4	2,84	3,5	3,26
1,5	9,40	4,0	2,20
1,6	5,10	6,0	1,49
1,75	5,34		

* 0,05 моль бензилбромидом; 0,01 моль 18-краун-6; 0,15 моль КВг; 0,15 моль KCN.

** Нулевой порядок [моль/(л·с)].

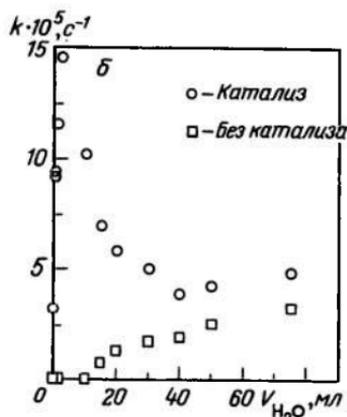
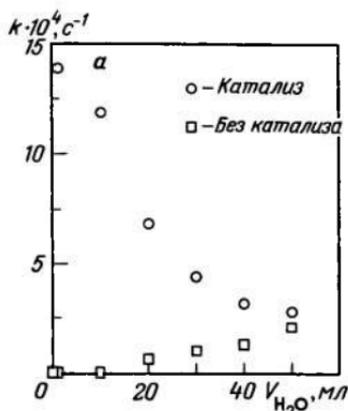


Рис. 3.1. Скорость реакции бензилбромида (а) и бензилхлорида (б) с KCN при 85 °С в присутствии и в отсутствие 18-краун-6 в зависимости от количества добавленной воды

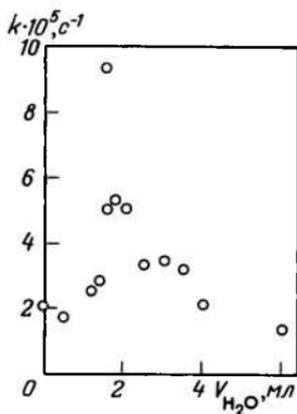


Рис. 3.2. Скорость реакции бензилбромида с KCN при 25 °С в присутствии 18-краун-6 в зависимости от количества добавленной воды

В целом получили отличные кинетические кривые реакций первого порядка. Каждая точка на графиках представляет собой среднее значение по меньшей мере из трех кинетических определений. Интересно отметить, что в отсутствие воды (межфазный катализ в системе твердое вещество/жидкость) скорость расходования бензилгалогенида более точно характеризовалась кинетическими кривыми реакции нулевого порядка.

Из данных табл. 3.1—3.3 видно, что скорость реакции существенно зависит от количества добавленной воды. В присутствии 18-краун-6 добавление незначительных количеств воды вызывает резкое увеличение скорости. За этим максимумом по мере дальнейшего увеличения количества воды константа скорости

первого порядка* уменьшалась. Заметим, что без краун-эфира за тот же период времени не происходит никакой реакции даже в присутствии ~ 10 мл воды. При добавлении больших количеств воды гидролиз бензилгалогенидов становится заметным как в присутствии, так и в отсутствие крауна. С учетом этого значения $k_{\text{кат}}$ были определены по разности скоростей катализируемых реакций и реакций, в которых краун отсутствует. Значения $k_{\text{кат}}$ приведены в табл. 3.1 и 3.2. В исследованиях, проведенных при 25°C (табл. 3.3), добавляли лишь небольшие количества воды, причем скорости некатализируемой реакции (отсутствие 18-краун-6) были ничтожно малы.

Для выяснения влияния 18-краун-6 на скорости реакции (см. рис. 3.1—3.2) была выполнена следующая серия экспериментов. 18-Краун-6 (0,004 моль) растворили в 10 мл толуола, содержащего смесь хлорида и цианида калия (0,027 моль каждого). Добавляли разные количества воды. В каждом случае систему термостатировали при комнатной температуре и измеряли количество 18-краун-6 с помощью капиллярной газовой хроматографии. Результаты представлены в табл. 3.4 и на рис. 3.3. Первоначально весь краун-эфир присутствовал в толуоле. Добавление соли снижало концентрацию краун-эфира в органической фазе, а при добавлении ничтожных количеств воды (всего 0,08 мл) 97% катализатора переходило из органической фазы в водную. Факт перемещения 18-краун-6 на поверхность соли подтвердился тем, что весь 18-краун-6 был регенерирован после фильтрации твердой соли, ее высушивания и экстракции метиленхлоридом**.

Из рис. 3.1, 3.2 видно, что самая большая каталитическая активность наблюдается в реакции бензилгалогенидов с цианид-ионом при очень низких концентрациях воды. Из рис. 3.3 видно, что лишь ничтожные количества воды присутствуют в органической фазе ($\sim 3\%$); катализатор в основном находится на поверхности соли. Предполагается, что вода, добавляемая в систему, покрывает поверхность соли, и это как раз тот водный слой, который извлекает краун-эфир из органической фазы. Ясно, что эта новая омега-фаза реакционной системы является неотъемлемой частью каталитического процесса.

Как уже отмечалось, в отсутствие воды кинетика реакции

* Есть сведения о подобной зависимости констант скорости первого порядка от количества добавленной воды в реакции формиата натрия с 1,4-дихлорбутаном и в аналогичных реакциях замещения [5]. В этих работах тетра-*n*-бутил-аммонийгидросульфат и тетра-*n*-бутиламмонийбромид были использованы в качестве катализаторов, а хлорбензол в качестве растворителя.

** Использование дициклогексил-18-краун-6 (вместо 18-краун-6) дало тот же характер зависимости скорости от количества добавленной воды. Было выяснено, что при добавлении 0,25 мл воды 30% дициклогексил-18-краун-6 остается в органической фазе, а 70% в водной.

Таблица 3.4. Влияние воды на концентрацию 18-краун-6 в толуоле при комнатной температуре (0,004 моль 18-краун-6; 0,027 моль KCl; 0,027 моль KCN; 10 мл толуола)

Объем воды, л	Моль H ₂ O/моль краун-эфира	Содержание крауна в толуоле, %	Объем воды, л	Моль H ₂ O/моль краун-эфира	Содержание крауна в толуоле, %
0	0,00	91,5	25	0,35	34,6
10	0,14	81,4	30	0,42	17,7
15	0,21	77,3	36	0,50	5,8
21	0,29	72,7	45	1,25	2,5
22	0,31	50,0	50	1,39	2,0
23	0,32	40,0	80	2,22	0

описывается уравнением нулевого порядка, а лимитирующая стадия заключается во взаимодействии краун-эфира из органической фазы с солью в твердой фазе. В противоположность этому в присутствии небольших количеств воды кинетика реакции описывается уравнением первого порядка. Из этого следует, что вода облегчает взаимодействие между краун-эфиром и солью путем образования новой фазы и теперь лимитирующей стадией становится процесс замещения. Однако определить фазовую зону, где фактически происходит процесс замещения, пока не удалось.

Выяснено, что образование новой фазы встречается у разнообразных катализаторов и солей. Действительно, первоначальные опыты продемонстрировали, что триглим и тетраглим количественно извлекаются из органической (толуол или бензол) фазы на поверхность неорганических солей благодаря небольшим количествам воды. Аналогичным образом было установлено, что ряд солей щелочных и щелочноземельных металлов, в том числе KSCN, KF, CH₃COOK, LiI, NaBr, MgCl₂ и CaCl₂, участвуют в формировании омега-фазы. В настоящее время исследуются природа и каталитическая активность этих систем.

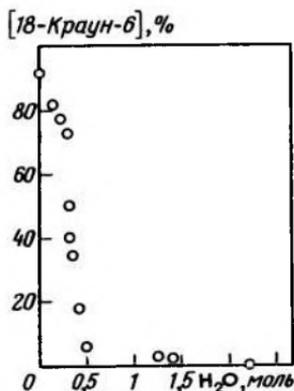


Рис. 3.3. Влияние добавленной воды на концентрацию 18-краун-6 в толуоле при температуре окружающей среды

Библиографический список

1. Starks C. M., Liotta C. L. Phase Transfer Catalysis; Principles and Practice. New York, Academic Press. 1978.
2. Демлов Э., Демлов З. Межфазный катализ.—Пер. с англ. М: Мир, 1987.
3. Вебер В., Гокель Г. Межфазный катализ в органической химии. Пер. с англ. М: Мир, 1980.
4. Starks C. M., Owens R. M. // J. Am. Chem. Soc. 1973. V. 95. P. 3613.
5. Zahalka H. A., Sasson Y. J. // Chem. Soc. Chem. Commun. 1984. P. 1652.
6. Gerbi D. J., Dimotisis G., Morgan J. L., Williams R. F. // J. Polymer Sci. 1985. V. 23. P. 551.
7. Delmas M., Le Bigot Y., Gaset A. //Tetrahedron Lett. 1980. V. 21. P. 4831.

4.

КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ КРАУН-ЭФИРОВ, ПОДАНДОКОРОНАНДОВ* И ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕЙ КАК МЕЖФАЗНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

GEORGE W. GOKEL, K. ARNOLD, T. CLEARY, R. FRIESE, V. GATTO, D. GOLI, C. HANLON, M. KIM, S. MILLER, M. OUCHI, I. POSEY, A. SANDLER, A. VISCARIELLO, B. WHITE, J. WOLFE, AND H. YOO

Department of Chemistry, University of Miami, Coral Gables, FL 33124

В последние годы значительно возрос интерес к использованию в качестве межфазных катализаторов линейных соединений с открытой цепью (полиэтиленгликолей) и циклических (краун-эфиров) соединений. Согласно широко дискутируемому правилу «соответствия размеров»** краун-эфиры предпочтительно связывают малые катионы (более дешевые большие краун-эфиры оказались неэффективными для связывания малых катионов). Нециклические полиэфиры не могут проявлять селективность к размеру катиона. В данном обзоре сравниваются комплексообразующие способности различных видов полиэфиров, в том числе поли-

* В оригинале используются термины «*lariat*» и «*bibracchial lariat ethers*». В более поздних исследованиях разработана номенклатура этих соединений, в соответствии с которой они здесь и названы. См. Химия комплексов «гость — хозяин»: Под ред. Ф. Фегтле и Э. Вебера / Пер. с англ. Под ред. В. В. Сергиевского. М.: Мир, 1988. 511 с.— *Прим. ред.*

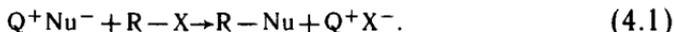
** Речь идет о соответствии размеров катиона и полости в соединении, играющем роль МФК. Английское название правила «*hole size relationship*» — *Прим. ред.*

этиленгликолей, краун-эфиров (коронандов), подандокоронандов представлены доказательства, в ряде случаев способствующие пониманию устойчивости комплексов, селективности катализаторов и механизма катализа.

С тех, пор как процессы межфазного катализа были независимо и одновременно открыты Старксом [4] и Макошей [5], они стали предметом интенсивного исследования во многих лабораториях [1—3]. Принципы, изложенные Старксом в 1971 г. [6], в целом выдержали испытание временем, несмотря на то, что в качестве межфазных катализаторов наряду с солями четвертичных ониевых оснований использовали и другие соединения [1—3].

КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

Первыми катализаторами, используемыми в качестве межфазных катализаторов, были четвертичные ониевые соли. Так, Макоша [7] предпочитал бензилтриэтиламмонийхлорид, а Старкс применял термически более устойчивые фосфониевые соли [6, 8]. Во всех случаях каталитический процесс происходил следующим образом: катион аммония или фосфония заменял катион, связанный с нуклеофилом. Новый реактив Q^+Nu^- растворялся в органической фазе и осуществлял замещение:



Такой механизм, во-первых, давал возможность аниону Nu^- раствориться в органической фазе, в то время как неорганическая соль M^+Nu^- была нерастворимой, а во-вторых, поскольку основным фактором сольватации в органической фазе являются гидрофобные взаимодействия, катион Q^+ хорошо сольватировался, чего нельзя сказать об анионе Nu^- . Реакционная способность Q^+Nu^- , следовательно, выше реакционной способности M^+Nu^- , хотя строгое сравнение невозможно из-за различной растворимости.

КРАУН-ЭФИРЫ КАК МЕЖФАЗНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

Почти сразу после открытия межфазных каталитических процессов стали искать катализаторы, которые были бы селективнее, дешевле, более устойчивы и т. д. Этим требованиям лучше всего удовлетворяют макроциклические краун-эфиры. Термически более устойчивые, чем четвертичные аммониевые соли, они, однако, оказались дороже многих катализаторов, сопоставимых с ними по каталитической активности при более низких температурах.

При использовании краун-эфиров в качестве межфазных

катализаторов случился казус, связанный с применением казавшегося очевидным правила соответствия размера полости. Считали, что 15-краун-5, размер полости которого соответствовал диаметру катиона натрия, должен быть селективным к Na^+ , в отличие от других катионов, а 18-краун-6 — к K^+ . Поскольку натриевые соли обычно дешевле и имеют меньшую молекулярную массу в сравнении с аналогичными калиевыми солями, их, как правило, предпочитают для крупномасштабных процессов.

Из простых краунов, однако, самые дешевые — это 18-членные циклы. Компания «Aldrich Chemical» [9], к примеру, продает партии по 25 г 12-краун-4, 15-краун-5 и 18-краун-6 за 44,1, 40,0 и 33,5 долларов соответственно, 18-Краун-6 — исторически самый доступный краун-эфир [10]. Поскольку считали, что 18-краун-6 связывает K^+ , а не Na^+ , разработки, основанные на краунах как катализаторах для промышленных процессов, осуществлены не были. Отсутствие энтузиазма объяснялось также широко распространенным мнением о токсичности краун-эфиров. Полученные к настоящему времени данные не подтвердили, однако, наличие токсичности [11—21].

Процесс связывания краун-эфира с катионом для гомогенного раствора можно выразить уравнением



[где M^+ — катион; L — лиганд (краун-эфир)]. Константу равновесия данного процесса K_s называют константой стабильности, или константой связывания, и она равна $K_s = k_1/k_{-1}$. Если учесть равновесие между водной и органической фазами, процесс усложняется. Пытаясь понять принцип связывания, мы измерили константы стабильности Na^+ , K^+ , Ca^{2+} и NH_4^+ в растворе безводного метанола с 12-краун-4, 15-краун-5, 18-краун-6, 21-краун-7 и 24-краун-8 [22] (табл. 4.1).

Таблица 4.1. Константы связывания K_s катионов с краун-эфирами в метаноле при 25 °C

Краун	lg K_s , в CH_3OH			
	Na^+	K^+	NH_4^+	Ca^{2+}
12-Краун-4	1,7	1,74	1,3	—
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
24-Краун-8	2,35	3,53	2,63	2,66

Если верно мнение о том, что 15-краун-5 должен более селективно связывать Na^+ вследствие совпадения размеров иона Na^+ и полости цикла краун-эфира, то K_s образования комплекса

15-краун-5·Na⁺ должна быть больше, чем комплекса 15-краун-5·K⁺. Из табл. 4.1 видно, что константа связывания натрия 3,24 (1,740) сравнима с таковой для калия 3,43 (2,690).

При сравнении прочности комплексов 15-краун-5·Na⁺ и 18-краун-6·Na⁺ видно, что lg K_s для первого 3,24 (1,740), меньше, чем для второго 4,35 (22,400). Отсюда ясно, что 15-краун-5 неселективно связывает Na⁺, т. е. правило соответствия размера полости не отражает сути дела.

Из данных табл. 4.1 видно, что для ряда исследованных катионов можно сформулировать два правила: 1) все краун-эфиры данной серии связывают K⁺ намного прочнее, чем любой другой катион; 2) 18-краун-6 — самый эффективный агент, независимо от связываемого катиона. Из этих данных следует, что самый дешевый 18-краун-6 будет предпочтительным для реакций межфазного катализа, включающих и соли Na⁺.

Среди множества факторов, влияющих на избирательность связывания катионов, не все нашли объяснение. Например, силу комплексообразования 18-краун-6 можно объяснить так. Во-первых, имеются шесть кислородных групп-доноров, что необходимо для обеспечения минимального уровня сольватации катионов. Во-вторых, нет напряжений в кольце, так как 18-краун-6 имеет четное число групп —CH₂—CH₂—O—. В-третьих, при комплексообразовании макроцикл зачастую имеет благоприятную D_{3d}-симметрию. Избирательность связывания краун-эфира с K⁺ по сравнению с другими катионами можно объяснить энтальпией сольватации. Из исследованных катионов K⁺ имеет наименьшую энтальпию сольватации. Краун-эфир эффективнее конкурирует с растворителем, когда силы сольватации слабые. Более подробно вопросы комплексообразования катионов рассмотрены в [23—25].

Из проведенных исследований следует, что избирательность комплексообразования необязательно определяется соответствием размеров катиона и полости макроцикла. Кроме того, все краун-эфиры проявляют некоторое сродство к катионам разных размеров [26]. В связи с этим следует просто пробовать подходящий краун-эфир в качестве МФ-катализатора, а не искать специфичности, исходя из размеров.

ОЛИГОЭТИЛЕНГЛИКОЛИ КАК МЕЖФАЗНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

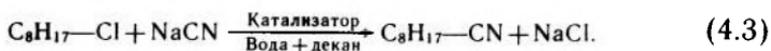
Олигоэтиленгликоли являются ациклическими аналогами краун-эфиров. В принципе такие соединения могли бы катализировать межфазные реакции, но с меньшей эффективностью, чем циклические. Эффективность ациклических соединений можно прогнозировать с учетом энтропийного фактора, препятствующего «обхватыванию» катиона. Кроме того, простые олигоэтиленгликоли содержат концевые группы —CH₂—CH₂—ОН, которые легче подвергаются элиминированию, чем у краун-эфиров. Однако недо-

статки олигоэтиленгликолей как межфазных катализаторов с лихвой возмещаются их дешевизной. Так, грамм 18-краун-6 ($M=264$) стоит 1,34 доллара, тогда как грамм полиэтиленгликоля ($M=300$) — 0,018 доллара [9]. Как показали эксперименты, эти недорогие полимеры катализируют межфазные реакции вполне эффективно [27].

Возникают три важных вопроса, касающихся полиэтиленгликолей и краун-эфиров. Во-первых, какова прочность связывания различными ПЭГ Na^+ или других катионов? Во-вторых, лучшим или худшим катализатором будет ПЭГ с большей молекулярной массой (к примеру, ПЭГ-10000) по сравнению с ПЭГ-300)? В-третьих, являются ли ПЭГ эффективными межфазными катализаторами и отличаются ли по механизму действия от краун-эфиров? Ответ на первый вопрос получили, определив значения $\lg K_s$ для Na^+ в безводном метаноле с полиэтиленгликолями с молекулярной массой от 200 до 14000. Константы связывания ($\lg K_s$) изменялись в пределах 1,64 (44)—4,08 (12000). График зависимости $\lg K_s$ от $\lg M$ (молекулярная масса) является прямой линией с тангенсом угла наклона приблизительно 1,4 [27]. Константы связывания $\lg K_s$ для соответствующих монометилловых эфиров полиэтиленгликолей немного ниже, но линии на графике почти параллельны. Поскольку в графиках отсутствуют экстремумы, а также нет предельного уменьшения силы связывания, размер полости не является определяющим фактором [28].

Каждый полиэтиленгликоль имеет много кислородно-донорных групп. Экспериментально связывание определяется путем измерения проводимости катионсодержащих растворов в присутствии и в отсутствие лигандов. Когда измерили потенциалы одинаковых навесок (по 1 г каждая) ПЭГ-500 и ПЭГ-14000, они оказались равными. Другими словами, связывание есть функция общего числа связующих участков, а не функция числа полимерных звеньев. Это наводит на мысль о том, что длинная цепь может участвовать в связывании более одного катиона.

Зависит ли активность этих веществ как межфазных катализаторов от молекулярной массы, как это наблюдалось при связывании катионов? Ответ на этот вопрос получен из кинетических экспериментов [27]. Скорость простой реакции S_N2 определяли в присутствии разных катализаторов и разных количеств олигоэтиленгликолей:



Эта реакция впервые была использована Старксом [6] в его ранних исследованиях механизма МФК. За ходом реакции следили хроматографически. Декан использовался как растворитель и внутренний стандарт. Использовали также четвертичную соль,

Таблица 4.2. Зависимость скорости от природы катализатора в МФК

Катализатор	[Cat], г [% (мол.)]	Относительная скорость
Нет	0 (0)	0
Аликват 336	0,404 (1,5)	269
18-Краун-6	0,264 (1,5)	0,8
ПЭГ-400	0,400 (1,5)	1,0
ПЭГ-3400	3,400 (1,5)	1,5
ПЭГ-ММЭ-750*	0,750 (1,5)	0,3
18-Краун-6	3,400 (19,3)	27
ПЭГ-400	3,400 (12,75)	18,7
ПЭГ-3400	3,400 (1,5)	1,5
ПЭГ-ММЭ-750	3,400 (6,8)	2,5

* ММЭ — монометилловый эфир.

Аликват 336 и 18-краун-6 для калибровки. Результаты исследования приведены в табл. 4.2. Следует иметь в виду, что относительная скорость 1,0 соответствует абсолютной скорости при 105 °С, равной $1,34 \cdot 10^{-6}$ л/(моль·с).

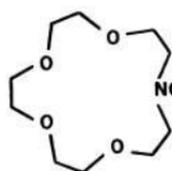
Данные табл. 4.2 позволяют сделать следующие выводы. Четвертичная аммониевая соль — наиболее подходящий катализатор для данной реакции. Среди других соединений каталитическая активность краун-эфира, ПЭГ или ПЭГ-ММЭ [1,5% (мол.)] одинакова. Если использовать одинаковые навески ПЭГ-400 и ПЭГ-3400, наблюдаются разные скорости реакции. Это объясняется тем, что полимер может перемещать один катион через границу раздела. Соотношение молекулярных масс равно 8,5, следовательно, в 8,5 раза каталитическая активность ПЭГ-400 должна быть выше; фактическое соотношение скоростей при одинаковых навесках около 12,5.

Механизм один лиганд на один катион считается вполне приемлемым. Перенос любого катиона в липофильную среду требует липофильной сольватации. ПЭГ — соединения промежуточной полярности. Они содержат много групп $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, а также постоянное число полярных атомов кислорода. Растворитель, подобный декану, может сольватировать комплекс $[\text{Cat} \cdot \text{ПЭГ}]$, если присутствует только один заряд, но не два или более зарядов, связанных с цепью ПЭГ. Механизм катализа ПЭГ, следовательно, аналогичен механизму катализа краун-эфиров, но в ПЭГ с длинной цепью есть как бы излишки катализатора.

ПОДАНДОКОРОНАНДЫ

Подандокоронанды [25—31] представляют собой биологически активные соединения и могут использоваться как свободные или полимерсвязанные межфазные катализаторы. В последнем случае

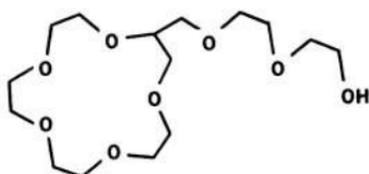
заместитель в боковой цепи может нести две функции: комплексообразователя и связующего между макроциклом и полимером. Полимерные системы для межфазного катализа известны давно и могут быть разделены на пять групп: полисульфоксиды [32—34], полимерсвязанные или основные четвертичные органические соли [35—41], ПЭГ на полимерном носителе [42—45], полимерсвязанные краун-эфиры и поликраун-эфиры [46—50] и разные реагенты на носителях, в том числе на глинах [51], оксиде алюминия [52] и оксидах других металлов [53]. Ниже показана одна из структур подандокоронандов:



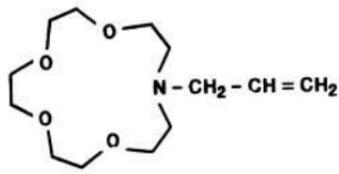
R = CH₃ (свободный лиганд)

R = H (возможна связь с полимером)

Это соединение представляет особый класс подандокоронандов, который назовем «азот-центр» [31]. Наличие азота как места присоединения боковой цепи придает большую гибкость этим соединениям в сравнении с соответствующими эфирами «углерод-центр» [29, 30]. Синтезированы подандокоронанды «углерод-центр» и «азот-центр» с разнообразными боковыми цепями. Ниже приведены примеры соединений, которые можно присоединить, например, к хлорметилированному или сополимеризованному с другими мономерами полистиролу:



«Углерод - центр»



«Азот - центр»

Заключение о большей гибкости соединений «азот-центр» основано на данных о связывании катионов и на изучении времен релаксации ¹³C-ЯМР и других методик ЯМР [54, 55]. В результате установлено, что по катионсвязующим свойствам подандокоронанды «азот-центр» [31] превосходят аналогичные соединения «углерод-центр» [29, 30].

СВЯЗЫВАНИЕ КАТИОНА НАТРИЯ С ПОМОЩЬЮ ПОДАНДОКОРОНАНДОВ (ПК) «АЗОТ-ЦЕНТР»

Имея широкий спектр близких по структуре макроциклов типа «азот-центр», мы решили оценить способность этих веществ свя-

зывать катион натрия. Такого рода исследования дают возможность выяснить влияние размера цикла, донорной группы и взаимодействие макроцикла с боковой цепью.

Константы связывания катионов, т. е. константу равновесия K_s , определяли для уравнения



с помощью ионоселективных электродов [31]. Результаты были представлены в виде графиков зависимости K_s для Na^+ в безводном метаноле от общего числа кислородных донорных атомов в ПК (рис. 4.1). Как видно, при одинаковом числе кислородных донорных атомов комплексообразование не зависит от положения их в цикле. Это свидетельствует о том, что в гибкой системе положение донорных групп играет намного меньшую роль, чем их число. Две шестикислородные системы, N-[(2-метоксиэтокси)-этил]моноаза-15-краун-5 и N-[(2-метоксиэтокси)этил]моноаза-18-краун-6 связывают Na^+ прочнее, чем 18-краун-6. Это наблюдение важно, поскольку 18-краун-6 чаще применяли в ранних исследованиях МФК.

В настоящее время известны многочисленные способы синтеза N-замещенных моноазакраун-эфиров с разнообразными боковыми заместителями типа $>\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$. Такие молекулы могут быть прикреплены к хлорметилированному полистиролу [35—50].

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В КОМПЛЕКСАХ ПОДАНДОКОРОНАНДОВ

Для эффективного использования ПК в качестве межфазных катализаторов необходимо, чтобы макроцикл и боковой заместитель взаимодействовали внутримолекулярно. Мало вероятно, чтобы два

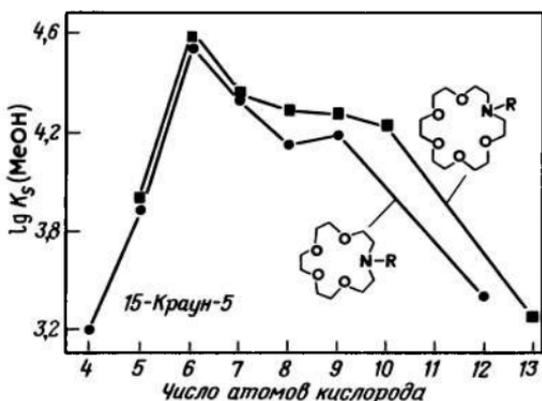


Рис. 4.1. График зависимости константы связывания катиона натрия в безводном метаноле [(при $25 \pm 0,1$) °C] от общего числа атомов кислорода в каждом лиганде

ПК были настолько сближены, чтобы кольцо одного соединения взаимодействовало с донорами боковых заместителей другого. Свойства ПК не зависят от положения донорных атомов, но для эффективного связывания катиона и активации аниона макроцикл и относящийся к нему боковой заместитель должны расположиться так, чтобы охватить катион, сольватировать его и заслонить от противоиона.

Внутримолекулярное комплексообразование подандокоронандов было доказано тремя способами. Во-первых, константа комплексообразования в растворе не зависела от концентрации катиона и макроцикла (в определенных пределах). Комплексообразование одного катиона двумя макроциклами [образование комплекса $(ML_2)^+$] должно зависеть от концентрации. Во-вторых, константу связывания катиона аммония определяли для серии соединений моноаза-15-краун-5 и -18-краун-6, имеющих $(CH_2-CH_2-O)_nCH_3$ ($n=0 \div 8$) боковые цепи [31]. Связывание катиона аммония отличается от связывания ионов щелочных металлов, так как первый является тетраэдрическим катионом. Ион аммония имеет три водородные связи с 18-звенным краун-циклом и оставшуюся $>N-H$, перпендикулярную к плоскости краун-эфира. Изучение методом Кори—Полинга—Колтуна молекулярных моделей показало, что второй кислород в боковом заместителе $CH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_3$ находится на уровне как раз перпендикулярной связи $>N-H$. Найдено, что моноаза-18-краун-6, в котором только пять атомов кислорода, хуже связывает NH_4^+ , чем ПК с семью атомами кислорода. На основании специфических связей тетраэдрического аммониевого иона можно предсказать плохое связывание его 15-звенными кольцами, и это наблюдалось в действительности [31, 56], что подтверждает внутримолекулярный характер взаимодействия ПК с катионом.

Третье подтверждение внутримолекулярной структуры комплекса получено из данных рентгеноструктурного анализа кристаллов нескольких ПК [57—59]. На рис. 4.2 показаны структуры N-(2-метоксиэтильных) комплексов моноаза-15-краун-5 и 18-краун-6 с K^+ [57]. Эти структуры были впервые рассчитаны по предложению проф. Ричарда Гандура, с тем чтобы выявить общую геометрию донорных групп каждого комплекса. Издержками такого рода изображения является то, что $-N<$ имеет форму тетраэдра, а пара его электронов направлена от катиона. Этого нельзя сказать о структурах, определенных к настоящему времени.

Необходимо иметь в виду, что K^+ находится слегка над плоскостью 18-звенного кольца и полностью обволакивается им. Ясно, что если боковой заместитель должен прикреплять макроцикл к полимеру и участвовать в комплексообразовании, потребуется цепь более чем с четырьмя атомами. Единственная структура,

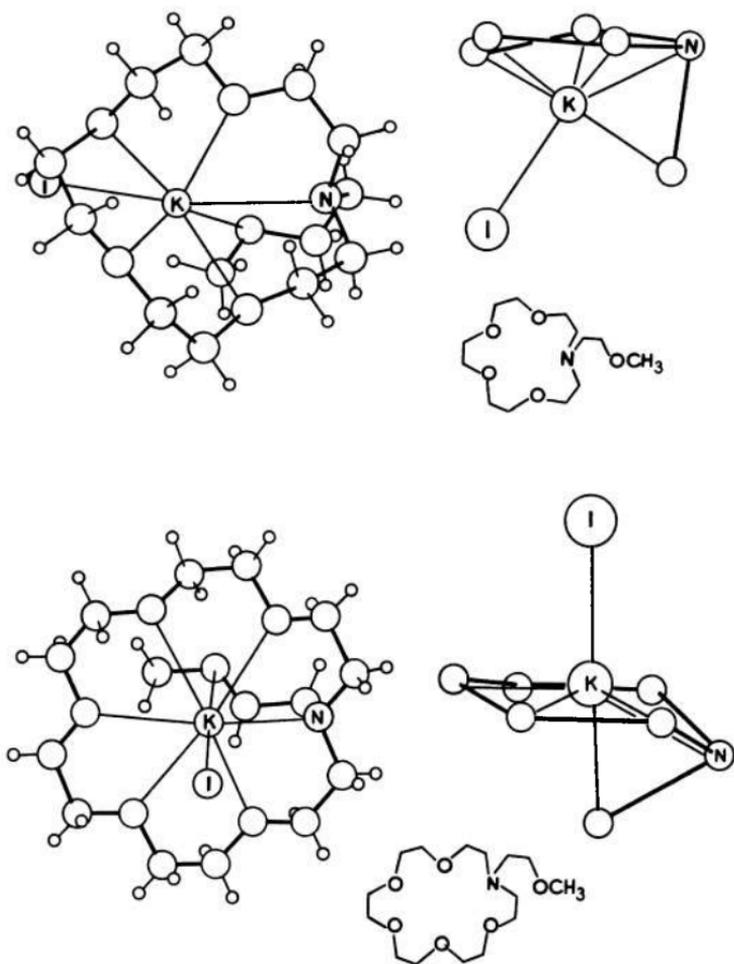


Рис. 4.2. Структуры (данные рентгеноструктурного анализа) комплексов KI с N-(2-метоксиэтил)моноаза-18-краун-5 и 6. (Слева — полные структуры, справа — структуры «рамы», показывающие только KI и донорные группы лиганды, структуры определяли в сотрудничестве с Ф. Фронсцем и Р. Гандуром.)

испытанная на этот предмет, — моноаза-12-краун-4, имеющая в боковой цепи три (этиленокси)-группу, поскольку он образует твердый кристаллический комплекс [60]. Так как макроцикл слишком мал, все шесть атомов кислорода участвуют в связывании катиона, но нет возможности прикрепиться к полимеру. В настоящее время неясно, справедлив ли данный подход, так как нам до сих пор не удалось выделить кристаллические комплексы подандокоронандов с более длинными боковыми цепями.

15-краун-5. В этом случае краун-диэфир ($\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$) обнаруживал соотношение Na^+/K^+ , равное 5,09/4,86, что сопоставимо с соотношением 4,75/5,46 для соответствующего диэфира с 18-членным циклом [60].

Межфазные реакции проводят обычно с использованием одного катиона металла. Увеличение селективности связывания Na^+ по сравнению с K^+ играет меньшую роль в сравнении с увеличением прочности связывания Na^+ . Большой интерес представляют межфазные катализаторы на полимерной основе, прочно связывающие в комплекс ионы Na^+ и легко регенерирующиеся.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Олигоэтиленгликоли — вещества, относительно слабо связывающие катионы, являются эффективными межфазными катализаторами. Сочетание олигоэтиленгликольподобного бокового остатка и макроцикла ведет к образованию класса соединений, которые называются подандоколонандами. Эти соединения можно легко синтезировать. Они связывают катионы в комплекс прочнее, чем простые краун-эфиры, такие как 18-краун-6. В веществах, образующих комплексы с катионами посредством макроцикла и боковых цепей, цепи могут служить для присоединения крауна к полимерной основе. Можно получать такие ПК, которые селективно и прочно связывают определенный катион. Селективность к катиону натрия особенно необходима, так как натриевые соли предпочитают использовать в промышленных межфазных процессах. В будущем мы рассчитываем применить эти исследования на практике, используя полимерсвязанные подандоколонанды.

Библиографический список

1. Вебер В., Гекель Г. Межфазный катализ в органической химии / Пер. с англ. М.: Мир, 1980.
2. Starks C. M., Liotta C. L. Phase Transfer Catalysis. New York: Academic Press, 1978.
3. Демлов Э., Демлов З. Межфазный катализ / Пер. с англ. М.: Мир, 1987.
4. Starks C. M., Napier D. R. British Patent. 1 227 144 filed April 5, 1967.
5. Makosza M., Serafinova B. // Roczn. Chem. 1965. V. 39. P. 1223.
6. Starks C. M. // J. Am. Chem. Soc. 1971. V. 93. P. 195.
7. Makosza M., Wawzyniewicz M. // Tetrahedron Lett. 1969. P. 4659.
8. Starks C. M., Owens R. M. // J. Am. Chem. Soc. 1973. V. 95. P. 3613.
9. Aldrich Chemical Co. 1986—87 catalog.
10. Gokel G. W., Cram D. J., Liotta C. L. e. a. // J. Org. Chem. 1974. V. 39. P. 2445.
11. Pedersen C. J. // Org. Synth. 1971. V. 52. P. 66.
12. Leong B.K.J., Ts'o T.O.T., Chenweth M. B. // Toxicol. Appl. Pharmacol. 1974. V. 27. P. 342.
13. Takayama K., Hasegawa S., Sasegawa S. e.a. // Chem. Pharm. Bull. 1977. V. 25. P. 3125.
14. Hendrixson R. E., Mack M. P., Palmer R. A. e. a. // Toxicol. Appl. Pharmacol. 1978. V. 44. P. 263.

15. *Kato N., Ikeda I., Okahara M., Shibasaki I.* // *J. Antibact. Antifung. Agents* 1980, 8, 415, 532.
16. *Achenback C., Hauswith O., Kossmann J., Ziskovan R.* // *Physiol. Chem. Phys.* 1980. V. 12. P. 277.
17. *Tso W.-W., Fung W.-P., Tso M.-Y.* // *J. Inorg. Biochem.* 1981. V. 14. P. 237.
18. *Tso W.-W., Fung W.-P.* // *Inorg. Chim. Acta.* 1981. V. 55. P. 129.
19. *Tso W.-W., Fung W.-P.* // *Microbios. Lett.* 1982. V. 19. P. 145.
20. *Kolbeck R. C., Bransome E. D., Spier W. A., Hendry L. B.* // *Experientia.* 1984. V. 40. P. 727.
21. *Dean B. J., Brooks T. M., Hodson-Walker G., Hutson D. H.* // *Mutation Res.* 1985. V. 153. P. 57.
22. *Gokel G. W., Goli D. M., Minganti C., Echevoyen L.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1983. V. 105. P. 6786.
23. *Wipff G., Weiner P., Kollman P.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1982. V. 104. P. 3249.
24. *Michaux G., Reisse J.* // *Ibid.* P. 6895.
25. *Perrin R., Decoret C., Bertholon G. e. a.* // *Nouveau J. Chim.* 1983. V. 7. P. 263.
26. *Izatt R. M., Bradshaw J. S., Nielson S. A. e. a.* // *Chem. Rev.* 1985. V. 85. P. 271.
27. *Gokel G. W., Goli D. M., Schultz R. A.* // *J. Org. Chem.* 1983. V. 43. P. 2837.
28. *Harris J. M., Hundley N. H., Shannon T. C., Struck E. C.* // *Ibid.* 1982. V. 47. P. 4789.
29. *Gokel G. W., Dishong D. M., Diamond C. J.* // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980. P. 1053.
30. *Dishong D. M., Diamond C. J., Cinoman M. I., Gokel G. W.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1983. V. 105. P. 586.
31. *Schultz R. A., White B. A., Dishong D. M. e. a.* // *Ibid.* 1985. V. 107. P. 6659.
32. *Furukawa N., Imaoka K., Fijihara H., Oae S.* // *Chemistry Lett.* 1982. P. 1421.
33. *Kondo S., Ohta K., Tsuda K.* // *Makromol. Chem. Rapid. Commun.* 1983. V. 4. P. 145.
34. *Kondo S., Ohta K., Ojika R. e. a.* // *Makromol. Chem.* 1985. P. 1861.
35. *Tomoi M., Ogawa E., Hosokawa Y., Kakiuchi H.* // *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 1982. V. 20. P. 3015.
36. *Tomoi M., Ogawa E., Hosokawa Y., Kakiuchi H.* // *Ibid.* P. 3421.
37. *Tomoi M., Hosokawa Y., Kakiuchi H.* // *Makromol. Chem. Rapid. Commun.* 1983. V. 4. P. 227.
38. *Frechet J.M.J., Kelly J., Sherrington D. C.* // *Polymer.* 1984. V. 25. P. 1491.
39. *Kelly J., Sherrington D. C.* // *Ibid.* P. 1499.
40. *Ford W. T., Periuasamy M., Spivey H. O.* // *Macromol.* 1984. V. 17. P. 2881.
41. *Tomoi M., Nakamura E., Hosokawa Y., Kakiuchi H.* // *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 1985. V. 23. P. 49.
42. *Hradil J., Svec F.* // *Polymer Bulletin.* 1983. V. 10. P. 14.
43. *Heffernan J. C., Sherrington D. C.* // *Tetrahedron Lett.* 1983. V. 24. P. 1661.
44. *Kimura Y., Regen S. L.* // *J. Org. Chem.* 1983. V. 48. P. 195.
45. *Kimura Y., Kirszensztejn P., Regen S. L.* // *Ibid.* P. 385.
46. *Arlkes B., Peterson Jr. W. B., King K.* // *A.C.S. Symposium Series.* 1982. V. 192. P. 281.
47. *Anzai J., Sakata Y., Veno A., Osa T.* // *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 1982. V. 3. P. 399.
48. *Balsius E., Janzen K.-P., Klotz H., Toussaint A.* // *Makromol. Chem.* 1982. V. 183. P. 1401.
49. *Pannell K. H., Mayr A. J.* // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I.* 1982. P. 2153.
50. *Anelli P. L., Czech B., Montanari F., Quici S.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1984. N. 106. P. 861.
51. *Cornelis A., Laszlo P.* // *Synthesis.* 1982. P. 162.
52. *Tundo P., Venturello P., Angeletti* // *J. Am. Chem. Soc.* 1982. V. 104. P. 6551.
53. *Sawicki R.* // *Tetrahedron Lett.* 1982. P. 2249.
54. *Kaifer A., Echevoyen L., Durst H. e. a.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1984. V. 106. P. 5100.
55. *Kaifer A., Echevoyen L., Gokel G. W.* // *J. Org. Chem.* 1984. V. 49. P. 3029.
56. *Schultz R. A., Schlegel E., Dishong D. M., Gokel G. W.* // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982. P. 242.

57. Fronczek F. R., Gatto V. J., Schultz R. A. e. a. // J. Am. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 6717.
58. Fronczek F. R., Gatto V. J., Minganti C. e. a. // Ibid. 1984. V. 106. P. 7244.
59. Gandour R. D., Fronczek F. R., Gatto V. J. e. a. // Ibid. 1986. V. 108.
60. Gatto V. J., Gokel G. W. // J. Am. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 8240.
61. Gatto V. J., Arnold K. A., Viscariello A. M. // Tetrahedron Lett. 1986. P. 327.

5.

МЕЖФАЗНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ, УСТОЙЧИВЫЕ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

DANIEL J. BRUNELLE

General Electric Corporate Research
and Development, Schenectady, NY 12301

Описано применение полярных полимеров и новых N-алкил-4-(N', N'-диалкиламино) пиридиниевых солей в качестве устойчивых межфазных катализаторов в реакциях нуклеофильного ароматического замещения. Полярные полимеры, такие как полиэтиленгликоль или поливинилпирролидон, термостойки, однако лишь незначительно увеличивают скорость реакции. Диалкиламинопиридиниевые соли — очень активные катализаторы и почти в 100 раз устойчивее бромиды тетрабутиламмония, их можно регенерировать и вновь использовать. Применение бис(диалкиламино) пиридиниевых солей для межфазного катализа нуклеофильного замещения бисфеноксидами увеличивает скорость, а расход катализатора при этом меньше.

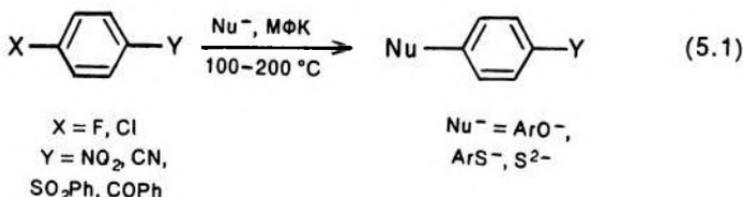
В последние годы [1—3] неуклонно растет интерес к межфазному катализу. Межфазные катализаторы крайне необходимы в промышленности, поскольку использование полярных ароматических растворителей непомерно дорого [4—7]. Были предприняты немалые усилия для синтеза и внедрения новых катализаторов, таких как краун-эфиры [8—12] и катализаторы на полимерном носителе [13—16], но пока очень мало примеров использования МФ-катализаторов для реакций при повышенных температурах (110—200 °C). Наш интерес к реакциям нуклеофильного ароматического замещения побудил провести исследования в данной области.

Краун-эфиры — достаточно стабильные межфазные катализаторы, применению которых в промышленном масштабе мешает их высокая стоимость и возможная токсичность [10]. Соли фосфония иногда более устойчивы, чем соли аммония, но тоже мало устойчивы к S_N2 -атаке сильными нуклеофилами [17]. Нами исследова-

ны несколько типов межфазных катализаторов, чтобы найти стабильные при повышенных температурах и устойчивые к нуклеофилам в реакциях нуклеофильного ароматического замещения.

ОБСУЖДЕНИЕ

Уже несколько лет мы исследуем реакции нуклеофильного ароматического замещения с помощью феноксидов или тиофеноксидов с целью возможного использования этих реакций для синтеза мономеров:



Известны каталитические реакции нуклеофильного ароматического замещения в условиях МФК для сильноактивированных систем (например, реакция 4-нитро-N-метилфталимида с простыми эфирами фенола [5] или замещение карбаниона в ароматических системах с двойной активацией [18—20]); реакции с менее активированными субстратами не идут. Например, выход катализируемого бромидом тетрабутиламмония замещения 4-хлорнитробензола феноксидом очень мал, если не использовать моль катализатора [21]. Исследуя эту реакцию, мы выяснили, что $\text{Bu}_4\text{NBг}$ быстро расходуется как в реакции Гофмана, так и в $\text{S}_{\text{N}}2$ -замещении. Использование каталитических (5%) количеств $\text{Bu}_4\text{NBг}$ привело к получению лишь 12% требуемого продукта даже при высокой первоначальной скорости реакции. Приемлемыми катализаторами оказались краун-эфиры. Однако их высокая стоимость и токсичность заставили нас искать иные катализаторы. Полярные полимеры, такие как полиэтиленгликоль (ПЭГ), его эфиры и поливинилпирролидон (ПВП) использовали в качестве МФ-катализаторов для ряда реакций, в том числе замещения алкилгалогенидов фенолятами, алкилирования алифатических алколюлятов и взаимодействия меркаптидов с алкил- и арилгалогенидами [22—26]. Однако в большинстве указанных случаев применение альтернативных МФ-катализаторов, например, четвертичных аммониевых солей, приводит к более эффективным реакциям. Так, для образования простого эфира из бутилбромида и фенолята натрия с использованием ПЭГ как МФ-катализатора [22] требуется кипячение в толуоле, в то время как в присутствии бромид бензилтрибутиламмония реакция заканчивается за 2—12 ч при комнатной температуре [27]. Тем не менее мы считаем, что

полярные полимеры, такие как ПЭГ, сшитый ПВП и в особенности метиловый эфир полиэтиленгликоля (ПЭГМ) могут быть эффективными катализаторами в реакциях нуклеофильного ароматического замещения.

РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 5.1 показана зависимость выхода от времени в реакции 4-хлорнитробензола с калиевой солью крезола, катализируемой Bu_4NBg , ПЭГМ 5000 или ПВП-Х. Реакция, катализируемая Bu_4NBg имеет высокую первоначальную скорость. Однако в реакции S_N2 (с крезолятом) происходит быстрое разложение катализатора, вследствие чего выход после первого часа не увеличивается. Реакция с ПЭГМ протекает гладко без активации катализатора и с высоким выходом 4-крезил-4'-нитрофенилового эфира по истечении нескольких часов. Реакции, катализируемые ПВП-Х, протекают в 2—3 раза медленнее, но также с высоким выходом арилового эфира: при 150 °С выход нитрофенилового эфира за 4 ч достигает 92%.

При использовании этих катализаторов фенолят калия реагирует в 2—4 раза быстрее, чем фенолят натрия. Мы попытались увеличить скорость замещения путем добавления небольших количеств соли калия в реакции с фенолятами натрия. И, что любопытно, наблюдался противоположный эффект: по-видимому, небольшие количества крезолята натрия отравляют катализатор — скорость реакции такая же, как при использовании чистого крезолята натрия, даже когда используется смесь (75:25) крезолятов калия и натрия. Очевидно, ион натрия предпочтительно связывается с полимером и образует менее реакционноспособную форму фенолята (подробнее связывание олигоэтиленгликоля с катионами натрия см. в [28]). Только при отсутствии натрия в реакционной среде наблюдается увеличение скорости (табл. 5.1).

Эти полярные полимеры достаточно стабильны в жестких условиях при большой продолжительности высокотемпературных реак-

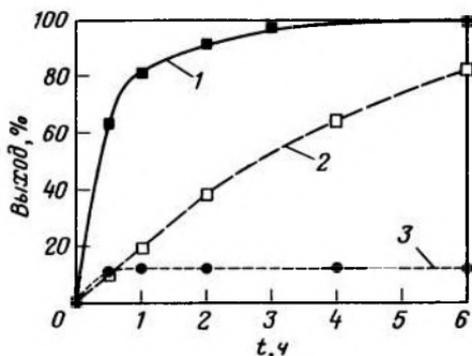


Рис. 5.1. Кинетические кривые образования 4-крезил-4'-нитрофенилового эфира из 4-хлорнитробензола и крезолята натрия (хлорбензол, 125 °С, межфазные катализаторы — ПЭГМ 5000, ПВП-Х или Bu_4NBg): 1 — ПЭГМ 5000 (50 мг/ммоль); 2 — ПВП-Х (100 мг/ммоль); 3 — Bu_4NBg (5%)

Таблица 5.1. Влияние природы катиона на катализируемую
ПВП реакцию крезольта натрия или калия
с 4-хлорнитробензолом в *o*-дихлорбензоле при 125 °С

Крезольт К, %	Крезольт Na, %	Выход*	Крезольт К, %	Крезольт Na, %	Выход*
0	100	23	67	33	23
100	0	43	75	25	24
50	50	22	90	10	28

* Время реакции 1 ч.

ций. К примеру, в реакции безводного сульфида натрия с фенил (хлорфенил) сульфеном в *o*-дихлорбензоле при 180 °С с использованием ПЭГМ 5000 в качестве катализатора через 72 ч образуется с выходом 74% бис (дифенилсульфон) сульфид. Другие примеры реакций замещения с использованием ПЭГМ или ПВП приведены в табл. 5.2. Как видно, выход очень высокий для реакций, ката-

Таблица 5.2. Реакции ароматического нуклеофильного
замещения с межфазным катализатором^а

Субстрат	Нуклео- фил ^б	Катализатор ^в	Время (ч)/T/ (°С)	Продукт ^г (выход, %)
<i>n</i> -ClC ₆ H ₄ NO ₂	NaOKp	ПЭГМ 5000 (25)	0,5/125	<i>n</i> -PhOC ₆ H ₄ NO ₂ (97) (15) (95)
		Vu ₄ NBr (5)	16/125	
		ПВП-Х (100)	8/125	
<i>n</i> -ClC ₆ H ₄ NO ₂	NaSKp	ПЭГМ 5000 (25)	1/125	<i>n</i> -KpSC ₆ H ₄ NO ₂ (98)
		Vu ₄ NBr (10)	12/125	
<i>n</i> -ClC ₆ H ₄ COPh	NaOKp	ПЭГМ 5000 (50)	1/125	<i>n</i> -KpOC ₆ H ₄ COPh (98)
<i>n</i> -ClC ₆ H ₄ SO ₂ Ph	NaSKp	ПЭГМ 5000 (25)	2/125	<i>n</i> -KpSC ₆ H ₄ SO ₂ Ph (98) (3)
		Vu ₄ NBr (10)	12/125	
		Na ₂ S	72/180 ^д	
<i>n</i> -C ₆ H ₄ CN	NaSKp	ПЭГМ 5000 (50)	1/150 ^д	KpSC ₆ H ₄ CN (92) (60)
		Vu ₄ NBr (10)	16/150 ^д	

^а Реакции идут, если это не оговорено, в хлорбензоле.

^б Кр — 4-крезил

^в В скобках — содержание катализатора в мг/ммоль субстрата, в случае Vu₄NBr — в молях.

^г Препаративный выход.

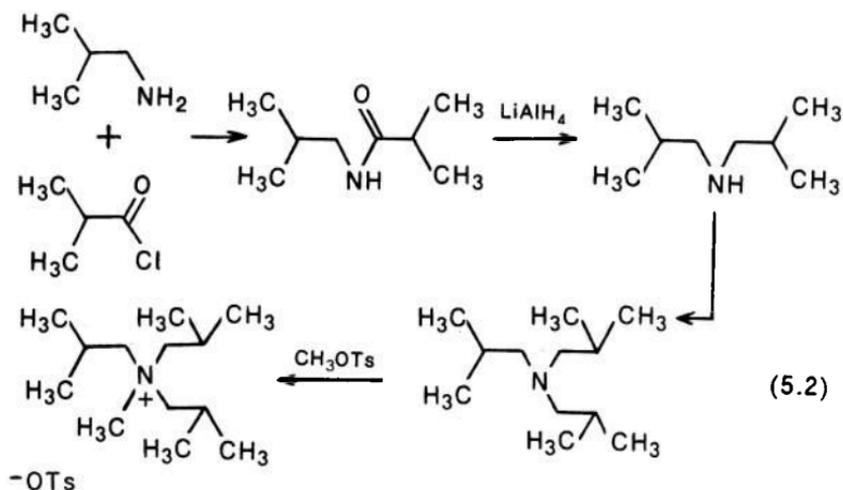
^д Растворитель — *o*-дихлорбензол.

лизируемых 25—50 мг ПЭГМ 5000 на ммоль реагента. Регенерируют катализатор обычно осаждением его диэтиловым эфиром [29].

Диалкиламинопиридинные соли. Несмотря на то что межфазный катализ полярными полимерами позволяет проводить реакции замещения в условиях, когда общепринятые катализаторы,

такие как Bu_4NBr , разлагаются, у него есть серьезные недостатки: низкие скорости реакции, предпочтительность солей калия солям натрия, а также необходимость использования большого количества катализатора. Поэтому мы задалась целью получить новые соли аммония, более устойчивые, чем галогениды тетра-*n*-алкиламмония.

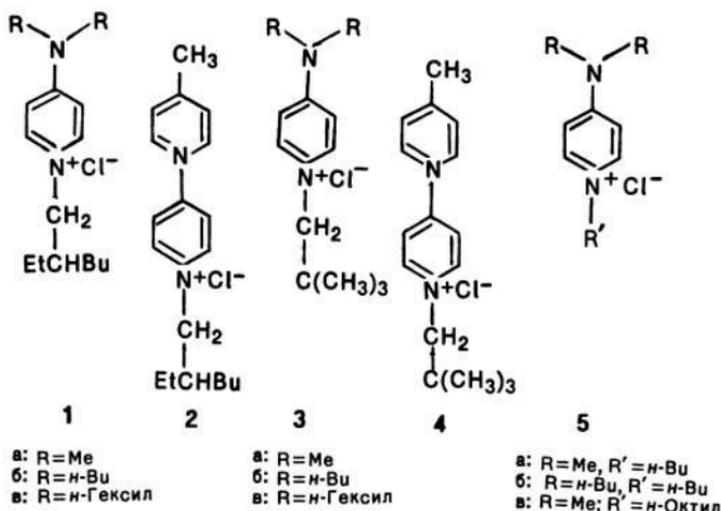
Вначале мы пытались синтезировать стерически затрудненные соли аммония:



Эффективное образование четвертичной соли наблюдалось только с метильной группой. Эти соли более устойчивы по отношению к феноксиду, чем $n\text{-Bu}_4\text{NBr}$ в 10—50 раз, что указывает на возможность использования стерических препятствий для стабилизации межфазных катализаторов. Однако ни одна из этих солей не была более эффективной, чем Bu_4NBr , по-видимому, вследствие менее липофильного характера, и мы стали искать другие каталитические системы.

Сделать соли аммония химически более стойкими, по-видимому, можно с помощью резонансной стабилизации. Так, соли 4-диалкиламинопиридина должны быть более устойчивыми, чем обычные соли аммония, поскольку положительный заряд распределен по нескольким атомам, а не сконцентрирован на одном атоме азота. Кроме того, стерические препятствия в солях данного типа должны способствовать их стабильности в присутствии жестких нуклеофильных реагентов. Таким образом, мы синтезировали ряд *N*-алкил-*N'*, *N'*-диалкиламинопиридиновых солей (1—5) и исследовали их стабильность и эффективность как катализаторов.

Алкилирование *n*-диалкиламинопиридинов (4-диметиламинопиридин и 4-(4-метилпиперидинил)пиридин получают в промышленном масштабе; 4-дибутил- и 4-дигексиламинопиридины были



синтезированы из диалкиламина, пентаоксид фосфора и 4-гидрокси-пиридин получают, как описано в [30]) алкилгалогенидами проводили в течение 1 ч в толуоле при 50 °С. Для алкилирования 2-этилгексилмезилатом требуется 2 ч кипячения в толуоле, а для алкилирования неопентилмезилатом требуется 72 ч при 130 °С. Реакции метатезиса в хлорид или бромид можно осуществлять либо через ионный обмен, либо промыванием растворов

Таблица 5.3. Период полураспада τ катализатора в присутствии фенолята натрия

Катализатор	Растворитель	T, °C	τ	Катализатор	Растворитель	T, °C	τ
Vu ₄ NBr	Толуол	100	7 мин	2	Хлорбензол	125	9 ч
1а	Толуол	100	8 ч	3а	Толуол	110	12 ч
2	Толуол	100	11 ч	5в	Толуол	110	2 ч

мезилатных солей в метиленхлориде насыщенным NaCl или NaBr.

В табл. 5.3. приведены периоды полураспада различных катализаторов в присутствии эквимольных количеств фенолята натрия в толуоле или хлорбензоле. Мы установили, что соли N-алкил-*n*-диалкиламинопиридинов действительно оказались намного устойчивее Vu₄NBr (табл. 5.3) и являются отличными МФ-катализаторами в реакциях нуклеофильного ароматического замещения (табл. 5.4).

Эти катализаторы эффективны даже при 180 °С в реакциях замещения фенолятами и тиофенолятами. Сравнение различных МФ-катализаторов в реакции замещения 4-хлорнитробензола фенолятом натрия при 125 °С приведено на рис. 5.2. Как видно, 18-краун-6, Vu₄NBr и ПЭГМ 5000 тоже довольно устойчивы в усло-

Таблица 5.4. Реакции нуклеофильного ароматического замещения с межфазными катализаторами (безводная среда, атмосфера азота, 5% нуклеофила)

Субстрат	Нуклеофил	Катализатор (%) ^а	Время/Т, °С	Продукт (выход, %) ^б
<i>n</i> -FC ₆ H ₄ NO ₂	PhONa	2 (0,5)	15 мин/110 ^в	<i>n</i> -PhOC ₆ H ₄ NO ₂ (97)
<i>n</i> -ClC ₆ H ₄ NO ₂		3а (5)	30 мин/125 ^г	То же (95)
		Vu ₄ NBr (10)	8 ч/125 ^г	» (12)
<i>n</i> -ClC ₆ H ₄ Cl	PhSNa	1а (5)	4 ч/150 ^д	<i>n</i> -PhSC ₆ H ₄ CN (86)
(<i>n</i> -ClC ₆ H ₄) ₂ SO ₂	PhONa	2 (5)	2 ч/180 ^д	(<i>n</i> -PhOC ₆ H ₄) ₂ SO ₂ (87)
	PhSNa	1а (5)	2 ч/150 ^д	(<i>n</i> -PhSC ₆ H ₄) ₂ SO ₂ (90)
(<i>n</i> -ClC ₆ H ₄) ₂ CO		1в (5)	2 ч/110 ^в	(<i>n</i> -PhSC ₆ H ₄) ₂ CO (90)

^а % (мол.) относительно субстрата.

^б % выделенного продукта.

^в Растворитель толуол.

^г Растворитель хлорбензол.

^д Растворитель дихлорбензол.

виях замещения, но гораздо менее эффективны как катализаторы в пересчете на моль.

К сожалению, диалкиламинопиридиневые соли имеют ограниченное применение в присутствии водного NaOH или Na₂S, даже при умеренных температурах. Происходит замещение диалкиламиногруппы и образование N-алкилпиридона или тиопиридона в течение нескольких часов при 100 °С:

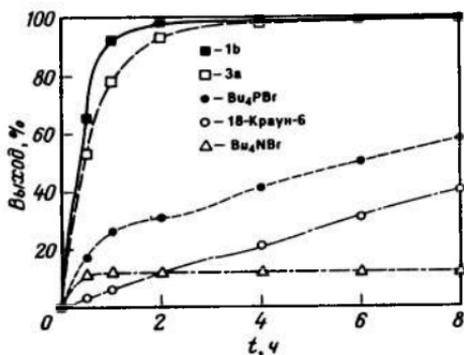
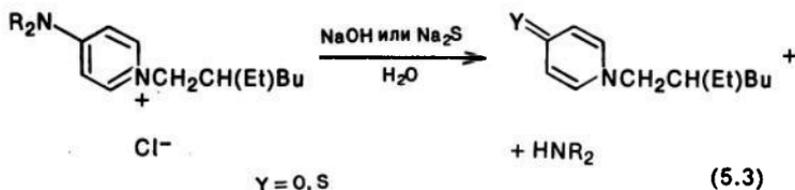
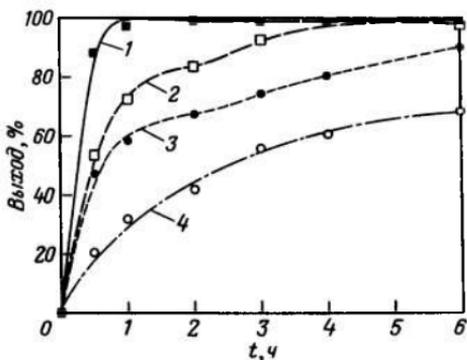


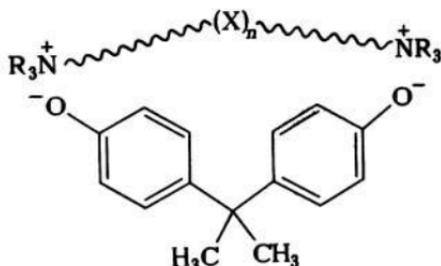
Рис. 5.2. Кинетические кривые образования 4-нитрофенилфенилового эфира из фенолята натрия и 4-хлорнитробензола [5% (мол.) катализатора, кипящий хлорбензол]

Рис. 5.3. Кинетические кривые образования бис(4-нитрофенилового) эфира бисфенола А из динатриевой соли бисфенола А и 4-хлорнитробензола [Бис-соль — дибромид бис(4-дигексил аминопиридиний декана, моносоль — мезилат N-(2-этилгексил)-4-дигексиламинопиридиния]:

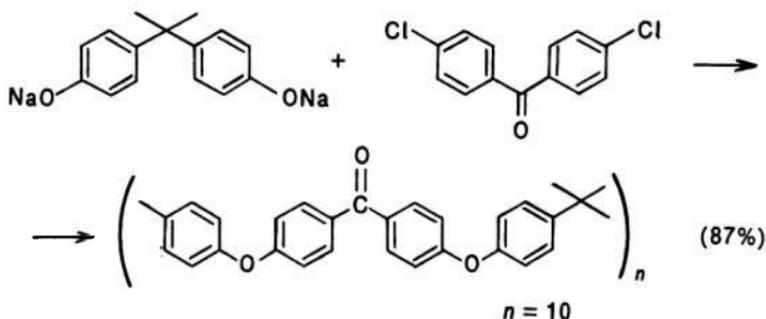
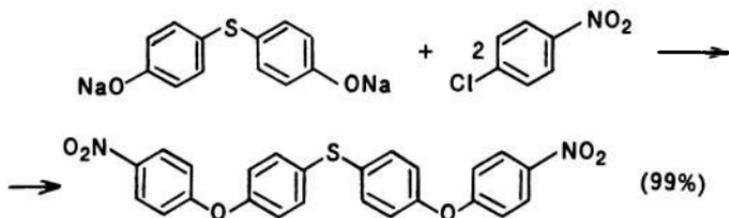
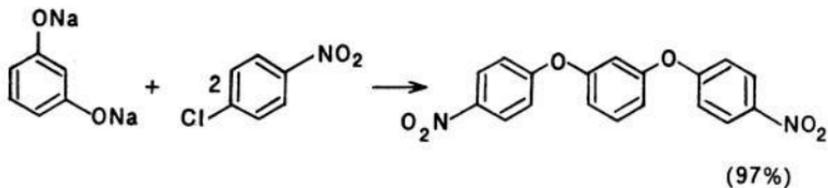
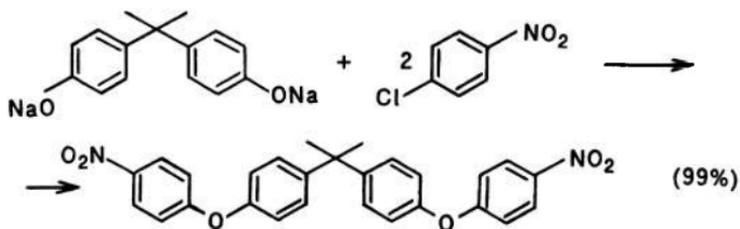
1 — 2,5%-ая 1,10-бис-соль; 2 — 1,25%-ая 1,10-бис-соль; 3 — 5%-ая моносоль; 4 — 2,5%-ая моносоль



В разработке устойчивых МФ-катализаторов важно снизить количество катализатора, необходимого для полноты реакции. Хотя диалкиламинопиридиниевые соли намного более устойчивы, чем Vi_4NBr , при использовании дианионных субстратов, таких как натриевая соль бисфенола А, реакции замедлялись при малых количествах катализатора. Выяснилось, что подобные реакции имеют второй порядок по катализатору, т. е. для межфазного переноса необходима одна молекула соли аммония на молекулу фенолята. Таким образом уменьшение количества катализатора в 5 раз приводит к уменьшению скорости в 25 раз. Заинтересовавшись реакциями дианионов, мы исследовали бис-соли диалкиламинопиридиния, полагая, что выбор правильной длины цепи, соединяющей хвостовые центры соли, мог бы привести к мономолекулярным по катализатору реакциям. Были синтезированы и испытаны несколько катализаторов подобного типа.



Данные, представленные на рис. 5.3, иллюстрируют эффект снижения скорости катализа солью пиридиния в сравнении с бис-солью пиридиния. Видно, что скорость реакции для бис-соли при уменьшении количества катализатора падает не так быстро, хотя кинетика первого порядка точно не соблюдается: скорость реакции, скорее, первого, а не второго порядка. Также очевидно, что бис-соли более чем в 2 раза эффективнее моносолей при одинаковом мольном соотношении. Ниже приведены выходы в реакциях замещения, катализируемых дибромидом 1,10-бис(4-дигексиламинопиридиний)декана [2,5% (мол.)], в кипящем хлорбензоле:



ВЫВОДЫ

Чтобы избежать использования дорогих диполярных апротонных растворителей в реакциях нуклеофильного ароматического замещения мы разработали две новые системы межфазных катализаторов, которые функционируют в неполярных растворителях, таких как толуол, хлорбензол или дихлорбензол. Полярные полимеры, такие как ПЭГ, недороги и устойчивы, но несколько менее активны как катализаторы данных реакций. Очень активными МФ-катализаторами являются *N*-алкил-*N,N'*-диалкиламинопиридиниевые соли, кроме того, они почти в 100 раз более стабильны к нуклеофилам, чем Bu_4NBg . Самыми эффективными

МФ-катализаторами в реакциях ароматического замещения с участием бисфенолятов оказались бис-соли пиридиния.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы. Толуол, хлорбензол и *o*-дихлорбензол перед употреблением перегоняли над гидридом кальция. 4-Диметиламинопиридин («Aldrich») перекристаллизовали из этилацетата, а другие 4-диалкиламинопиридины перед использованием перегоняли. ПЭГ, ПЭГМ, ПВП и краун-эфиры («Aldrich») использовали без очистки. Bu_4NBr и Bu_4PBr перекристаллизовали из толуола. Для газовой хроматографии использовали Varian 3700, снабженный системой Spectraphysics SP-4000. Для жидкостной хроматографии использовали прибор Dupon 850 HPZC, снабженный SP-4000.

Все продукты нуклеофильного ароматического замещения определяли сопоставлением с контрольными образцами, синтезированными в диметилформамиде или диметилацетамиде. Феноляты или тиофеноляты щелочных металлов получали по реакции водного NaOH или KOH с соответствующим фенолом или тиофенолом в воде в атмосфере азота, затем отгоняли воду с толуолом. Соли переносили в сосуд в атмосфере азота, 20 ч высушивали при 120 °С в вакууме, хранили в сухой камере (азот).

Межфазные катализаторы. *l*-Диалкиламинопиридины алкилировали в толуоле перемешиванием эквимолярных количеств пиридина и алкилгалогенида или алкилмезилата. Алкилирование *l*-алкилбромидами требовало 1 ч при 50 °С, алкилирование 2-этилгексилмезитатом — кипения в толуоле в течение 2 ч. Алкилирование неопентилмезитатом проводили при 130 °С в течение 72—100 ч. Для выделения неопентильных солей из реакционных смесей требуется:

1) защелачивание 2M NaOH, экстракция соли водой, промывка непрореагировавших исходных петролейным эфиром;

2) подкисление концентрированной HCl или HBr и экстракция соли метиленхлоридом;

3) перекристаллизация из смеси CH_3CN —EtOAc.

Остальные соли (за исключением дигексиламинопиридиниевой, которая оказалась маслом) перед употреблением перекристаллизовывали из CH_3CN —EtOAc и высушивали при 120 °С под вакуумом.

Соли сильно гигроскопичны и должны храниться в сухой камере.

Мезилат N-(2-этилгексил)-4-диметиламинопиридиния. 2-Этилгексилмезилат (20,8 г; 100 ммоль) и 12,22 г (100 ммоль) 4-диметиламинопиридина кипятили в атмосфере азота в 100 мл толуола в течение 3 ч. Толуол отогнали на роторном испарителе; твердый остаток представлял собой гигроскопическое вещество светло-коричневого цвета.

Хлорид (1a). Мезилат пиридиния, полученный выше, растворяли в 200 мл метиленхлорида и встряхивали с 50 мл насыщенного раствора NaCl в делительной воронке в течение ~ 2 мин. Слой метиленхлорида сливали, водную фазу промывали один раз 20 мл метиленхлорида и органические растворы объединяли. Эту процедуру повторяли два раза, используя свежий раствор NaCl. Экстракты метиленхлорида отфильтровывали и выпаривали досуха. После перекристаллизации соли из смеси тетрагидрофурана с хлороформом (~ 20 : 1) получали белые пластинки с $t_{\text{пл}} = 192$ —193 °С.

Бромид (N-неопентил)-4-дигексиламинопиридиния (3б). Эту соль получали аналогично из неопентилмезилата при 130 °С в течение 72 ч. При более высокой температуре неопентилмезилат разлагается. Продукт растворяли в воде, обрабатывали щелочью для нейтрализации пиридиниевой соли и промывали петролейным эфиром для удаления амина и непрореагировавшего неопентилмезилата. Водную фазу подкисляли HBr и экстрагировали метиленхлоридом, получая сырую соль. После перекристаллизации из смеси этилацетат—ацетонитрил (20:1) получали продукт с $T_{\text{пл}} = 169 \div 170$ °С.

Бис(4-дигексиламинопиридиний)декадибромид. 4-Дигексиламинопиридин (2,63 г, 10,0 ммоль) и 1,10-дибромдекан кипятили в CH_3CN в течение 2 ч. Ацетонитрил упаривали и заменяли толуолом. Продукт реакции представляет собой масло.

Общая методика проведения реакций ароматического замещения, катализируемых МФ-катализаторами

Фенолят или тиофенолят щелочного металла, субстрат и межфазный катализатор загружали (в атмосфере азота) в сухую колбу с притертой пробкой, снабженную магнитной мешалкой. Добавляли растворитель и реакционную смесь перемешивали и подогревали в условиях, указанных в таблицах. Для определения выходов в качестве внутренних стандартов применяли углеводороды (*n*-алканы для анализа методом ГХ, антрацен или *meta*-терфенил — для ВЭЖХ). Реакционные смеси (или аликваты) гасили уксусной кислотой, разбавляли метиленхлоридом и отфильтровывали через небольшой слой силикагеля. Соли диалкиламинопиридинового регенерировали промывкой толуольного, хлорбензольного или *o*-дихлорбензольного раствора водой (H_2O : органический раствор > 10:1) с последующей экстракцией из воды в дихлорметан (CH_2Cl_2 : H_2O > 5 : 1).

Библиографический список

1. Вебер В., Гокель Г. Межфазный катализ в органической химии. Пер. с англ. М.: Мир, 1980.
2. Starks C. M., Liotta C. L. Phase Transfer Catalysis. New York: Academic Press. 1978.
3. Демлов Э., Демлов З. Межфазный катализ. Пер. с англ. М.: Мир, 1987.
4. Alt G. H., Chepp J. P. Haloalkyl alkyl ethers U. S. Patent. 4 371 717, 1978.
5. Williams F. J. Aromatic etherimides U. S. Patent. 4273712, 1981.
6. Johnson D. S. Cyclic polyformals. U. S. Patent. 4163833, 1979.
7. Rieder W., Aromatic polyesters. U. S. Patent. 4430439. 1984.
8. Хираока М. Краун-соединения. Свойства и применения. М.: Мир, 1986. 363 с.
9. Gokel G. W., Korzeniowski S. H. Macrocyclic Polyether Synthesis. New York: Springer-Verlag, 1982.
10. Doshong D. M., Diamond C. J., Cinoman M. I., Gokel G. W. / J. Am. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 587.
11. Богатский А. В., Люк Ю. Н. Г., Пастушок В. Н. // ДАН СССР. 1983. Т. 271. С. 1392.
12. Inokuma S., Kuwatama T. // Nippon Kagaku Kaishi. 1983. P. 1494.
13. Regen S. L., Kimura Y. // J. Am. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 2064.
14. Mathur N. K., Narang C. K., Williams R. E. // Polymers as Aids in Organic Chemistry. PP. 19,209—213. New York: Academic Press, 1980.
15. Reference [3]. PP. 45,55—57.
16. Hodge P., Sherrington D. C. Polymer-supported Reactions in Organic Synthesis. New York: John Wiley, 1980.
17. Brunelle D. J. // Chemosphere. 1983. V. 12. P. 167.
18. Makosza M., Jagusztyn-Grochowska M., Ludwikow M., Jawdosiuk M. // Tetrahedron. 1974. V. 30. P. 3723.
19. Jawdosiuk M., Makosza M., Malinowski E., Wilczynski W. // Pol. J. Chem. 1978. V. 52. P. 2189, 2189.
20. Frimer A., Rosental I. // Tetrahedron Lett. 1976. P. 2809.
21. Paradisi C., Quintily U., Scorrano G. // J. Org. Chem. 1983. V. 48. P. 3022.
22. Kelly J., MacKenzie W. M., Sherrington D. C. // Polymer. 1979. V. 20. P. 1048.
23. Vogtle F., Weber E. // Angew. Chemie Int. Ed. Eng. 1979. V. 18. P. 753.
24. Lehmkuhl H., Rabet F., Hauschild K. // Synthesis. 1977. P. 1984.
25. Balasubramanian D., Sukumar P., Chandani B. // Tetrahedron Lett. 1979. P. 3543.

26. Neumann R., Sasson Y. // *Tetrahedron*. 1983. V. 39. P. 3437.
27. McKillop A., Fiaud J. C., Hug R. P. // *Ibid.* 1974. V. 30. P. 1379.
28. Gokel G. W., Goli D. M., Schultz R. A. // *J. Org. Chem.* 1983. V. 48. P. 2837.
29. Harris J. M., Hundley N. H., Shannon T. G. // *Ibid.* 1982. V. 47. P. 4789.
30. Pederson E. B., Carlson D. // *Synthesis*. 1978. P. 844.

6.

РАСТВОРИМЫЕ И ИММОБИЛИЗОВАННЫЕ НА ПОЛИМЕРАХ МЕЖФАЗНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ. РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ И ПРИМЕНЕНИЕ

FERNANDO MONTANARI, DARIO LANDINI,
ANGELAMARIA MAIA, SILVIO QUICI, AND PIER LUCIO ANELLI

Centro C. N. R. and Dipartimento di Chimica
Organica e Industriale dell'Universita, Milano, Italy

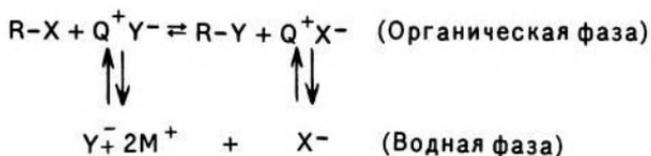
Представлен обзор соединений, являющихся межфазными катализаторами. Особое внимание уделено четвертичным ониевым солям, краун-эфирам и криптандам, которые обладают высокой липофильностью из-за наличия алифатических цепей. Изучены структурные факторы и условия реакций, влияющие на реакционную способность анионов, связанных с этими системами. В концентрированных водных растворах щелочей наблюдается эффект гидратации и поэтому реакционная способность анионов, особенно OH^- , переносимых липофильными катионами в органическую фазу, существенно возрастает. Липофильные лиганды образуют очень устойчивые комплексы с солями натрия, являющиеся эффективными катализаторами для реакций, промотируемых гидрофильными и слабополяризуемыми анионами, такими как CH_3O^- , OH^- , F^- и т. д. Исследованы МФ-катализаторы на полимерных носителях (четвертичные соли, краун-эфиры и криптанды) и их реакционная способность сопоставлена с таковой соответствующих растворимых систем. Критически проанализированы пути возможного применения иммобилизованных межфазных катализаторов в качестве альтернативы растворимым МФ-катализаторам.

Первые примеры применения межфазного катализа (МФК) описаны Жаруссом в 1951 г. [1], но только в 1965 г. Макоша

развил основные принципы данного процесса [2, 3]. Старкс охарактеризовал механизм МФК и придумал само название [4, 5], Брендстрем изучил поведение стехиометрических количеств солей четвертичного аммониевого основания в апротонных растворителях («экстракция ионных пар») [6]. Тем временем Педерсен и Лен синтезировали краун-эфиры [7—9] и криптанды [10, 11] соответственно.

Среди исследований, посвященных синтезу различных межфазных катализаторов, сделавшему их доступными, значительным шагом было закрепление межфазных катализаторов на полимерной матрице [12—16].

Механизм действия межфазного катализатора может быть представлен следующим образом:



В соответствии с этой схемой [4, 5, 17] реакция протекает в органической фазе, где анион X^- образует ионную пару с гидрофобным четвертичным катионом Q^+ . При избытке нуклеофильного реагента реакция подчиняется псевдопервому порядку, и наблюдаемая константа скорости $k_{\text{набл}}$ линейно зависит от молярной концентрации катализатора в органической фазе:

$$v = k_{\text{набл}} [\text{RX}] \quad (6.1)$$

$$k_{\text{набл}} = k [\text{Q}^+\text{Y}^-]_{\text{орг}} \quad (6.2)$$

Четвертичные аммониевые соли были первыми межфазными катализаторами, затем активацию аниона в двухфазных системах нашли и у других соединений: линейных полиэфиров, полиподандов, краун-эфиров, криптандов, соединений типа «сетки» и т. д. Эти разные по структуре системы должны отвечать по меньшей мере двум необходимым условиям, чтобы быть межфазными катализаторами: 1) растворяться в органической фазе; 2) создавать стерическое препятствие вокруг катионного центра, приводящее к хорошему разделению ионов в пределах ионной пары.

Детальное описание структурных требований и параметров, ответственных за активность большинства известных растворимых МФ-катализаторов, опубликовано недавно [18]. В настоящем обзоре рассмотрим новейшие данные о МФ-катализаторах.

ГИДРАТАЦИЯ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АНИОНОВ

В двухфазных водно-органических системах анионы катализатора, растворенные в органической фазе, всегда гидратированы определенным числом молекул воды, т. е. соли четвертичного основания существуют в виде $Q^+Y^- \cdot nH_2O$ [4, 18]. Степень гидратации сильно зависит от природы аниона. Для большей части исследованных анионов (галогениды и псевдогалогениды) число n колеблется в интервале 1—5.

Для нескольких рассматриваемых анионов обнаружено хорошее линейное соотношение между энтальпией гидратации в газовой фазе и числом молекул воды, когда эти анионы связаны с катионами четвертичного основания Q^+ в условиях МФК [19]. Числа гидратации, измеренные для OH^- ($11,01 \pm 1$) и F^- ($8,5 \pm 1$) хорошо согласуются с ранее полученными данными: OH^- (10,0) и F^- (9,4) [20, 21].

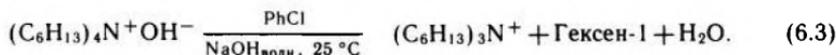
В двухфазных системах с МФ-катализаторами нуклеофильная реакционная способность галогенидов и псевдогалогенидов, связанных с $C_{16}H_{33}P^+Bu_3$, изменяется в ряду $N_3^- > CN^- > Br^- \sim I^- > Cl^- > SCN^-$ [22]. Этот порядок иной по сравнению с хорошо известными шкалами реакционной способности в протонных и дипольных апротонных растворителях, что в значительной степени обусловлено специфической гидратацией анионов в органической фазе. Как абсолютные, так и относительные скорости существенно меняются при реакциях в неполярных органических растворителях в безводных гомогенных условиях. Абсолютные скорости реакций увеличиваются на один порядок по мере возрастания электроотрицательности анионов и снижения их поляризуемости. Шкала реакционной способности принимает вид $CN^- > N_3^- > Cl^- > Br^- > I^- > SCN^-$ и становится идентичной шкале в дипольных апротонных растворителях.

Подобным же образом влияют на связанные с ними анионы и криптанды [23], но в этом случае абсолютные скорости выше, чем при использовании четвертичных солей из-за лучшего разделения катиона и аниона.

Влияние краун-эфиров существенно отличается [24], в то время как скорости обеих реакций в шкале реакционной способности $N_3^- > I^- \sim Br^- > CN^- > Cl^- > SCN^-$ в условиях МФК и в безводных растворителях низкой полярности очень сходны. Дело в том, что удаление гидратной оболочки у анионов при переходе из двухфазных в безводные условия компенсируется более сильным взаимодействием катион — анион.

Влияние гидратации на реакционную способность анионов наиболее явно в случае OH^- . В системе хлорбензол — водный NaOH гидратная оболочка гидроксида тетрагексиламмония, растворенного в органической фазе, по мере роста концентрации основания от 15 до 63% уменьшается от 11 до 3,3 молекул воды.

Это приводит к увеличению реакционной способности OH^- , которая была измерена в реакции элиминирования по Гофману



В изученных интервалах концентраций NaOH реакционная способность увеличивалась более чем на 4 порядка (табл. 6.1).

Таблица 6.1. Влияние степени специфической гидратации n на основность $(\text{C}_6\text{H}_{13})_4\text{N}^+\text{OH}^-$ в реакции элиминирования по Гофману

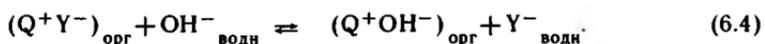
NaOH, %	n	$k \cdot 10^6, \text{c}^{-1}$	Относительная скорость	NaOH, %	n	$k \cdot 10^6, \text{c}^{-1}$	Относительная скорость
15	11,0	0,019	1	40	4,0	26	1400
20	9,0	0,14	7	50	3,5	210	11000
30	5,0	0,74	39	63	3,3	474	25000

Хотя дегидратация OH^- прошла не до конца, увеличение реакционной способности было намного выше (в 10^3 раз) в сравнении с наблюдаемыми для галогенид- и псевдогалогенид-анионов [20, 21].

Изменения реакционной способности, установленные в жидкой фазе, сопоставимы с измеренными другими авторами для реакций с $\text{OH}^- \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=0 \div 3$) в газовой фазе [25]. Эти результаты свидетельствуют о том, что можно приблизиться к реакционной способности анионов в газовой фазе путем уменьшения числа сольватирующих анион молекул n в неполярных органических растворителях.

Эти результаты также объясняют тот факт, что увеличение концентрации основания сильно влияет на скорость реакций с участием щелочей в условиях МФК в системе жидкость — жидкость, например, в реакциях образования и алкилирования карбанионов, изомеризации алкенов, дейтерообмена в карбоновых кислотах, и в кислотно-основных равновесиях [26].

Наконец, если раствор тетрагексиламмониевых солей в хлорбензоле $(\text{C}_6\text{H}_{13})_4\text{N}^+\text{Y}^-$ ($\text{Y}=\text{Cl}, \text{MeSO}_3, \text{Br}$) находится в равновесии с водным раствором NaOH, увеличение концентрации NaOH с 15 до 50% приводит к уменьшению (в 5 раз) количества OH^- , перешедшего в органическую фазу в виде Q^+OH^- . Такое поведение находится в явном противоречии с законом действующих масс, если исходить из следующего уравнения:



Этот факт можно объяснить с помощью коэффициентов

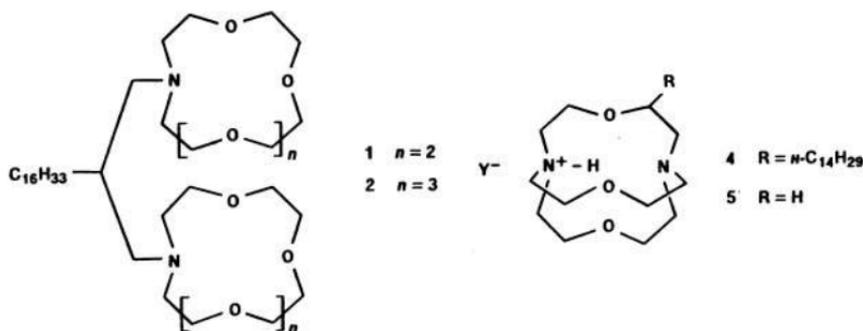
селективности $K_{\text{OH}/Y}^{\text{сел}}$, которые в том же самом интервале концентрации основания (15—50% NaOH) уменьшаются в 41, 100 и 110 раз для $Y=\text{Cl}$, MeSO_3 и Br соответственно:

$$K_{\text{OH}/Y}^{\text{сел}} = \frac{[\text{Q}^+\text{OH}^-]_{\text{орг}}[\text{Y}^-]_{\text{водн}}}{[\text{Q}^+\text{Y}^-]_{\text{орг}}[\text{OH}^-]_{\text{водн}}} \quad (6.5)$$

Поэтому рост концентрации NaOH не только увеличивает реакцию способность OH^- , но и уменьшает переход его из водной фазы; оба эти эффекта обусловлены дегидратацией OH^- [21].

ЛИПОФИЛЬНЫЕ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИЕ ЛИГАНДЫ КАК АКТИВАТОРЫ АНИОНОВ

Способность к комплексообразованию у краун-эфиров может быть усилена введением вторичных донорных центров, соединенных ковалентной связью с макроциклическим кольцом с помощью гибкой «руки» (см. например, подандокоронанды в разд. 4) [27]. Известно также, что при определенных условиях краун-эфиры могут образовывать сэндвичевые комплексы с катионом (2 : 1) [8].



Мы синтезировали бис(краун-эфиры) 1 и 2, в которых катионы легко помещаются между двумя блоками лигандов, что приводит к образованию сэндвичевых комплексов [28], константы комплексообразования которых выше таковых для краун-эфиров.

Алкильная цепь делает эти системы липофильными, и в водно-органической двухфазной системе они находятся полностью в органической фазе, но степень комплексообразования у них умеренная даже в присутствии высокополяризуемых анионов. Совсем иная картина наблюдается в системах твердое тело — жидкость. Исследование комплексообразующей способности лигандов 1 и 2 иодидами щелочных металлов в системах твердое тело — жидкость показало, что наилучшие результаты дости-

гаются для Na^+ и K^+ ; степень комплексообразования сопоставима с таковой для дициклогексил-18-краун-6 (3). С более жесткими анионами (Br^- и Cl^-) лиганды 1 и 2 являются заметно лучшими комплексообразующими агентами, чем 3. Соответственно каталитическая активность 1 и 2 в реакциях нуклеофильного замещения в *n*-октилметансульфонате аналогична активности 3, когда нуклеофилом является I^- , но 1 и 2 являются более эффективными катализаторами, чем 3, когда нуклеофилы Br^- и Cl^- (табл. 6.2).

Таблица 6.2. Каталитическая активность дициклогексил-18-краун-6 (3) и сэндвичевых лигандов 1 и 2 в реакциях нуклеофильного замещения *n*-октилметансульфоната галогенидами щелочных металлов MY в системе твердое тело — жидкость (толуол, 50 °C)

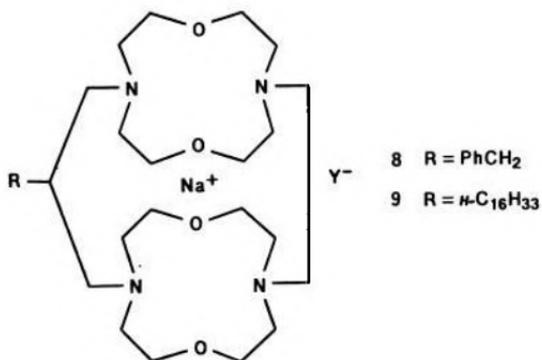
MY	$k_{\text{набл}} \cdot 10^6, \text{c}^{-1}$			MY	$k_{\text{набл}} \cdot 10^6, \text{c}^{-1}$		
	1	2	3		1	2	3
NaCl	3,4	3,1	Мала	KBr	20	21	5,3
KCl	2,8	2,8	Мала	NaI	240	192	255
NaBr	30	28	5,0	KI	82	170	160

Замещение протона в криптате 4 — $[\text{H}^+ \subset (1,1,1, \text{C}_{14})] \text{Y}^-$ на алкил удалось осуществить с хорошим выходом [29, 30]. Что касается незамещенного криптата 5 — $[\text{H}^+ \subset (1,1,1, \text{C}_{14})] \text{Y}^-$, то протон не может быть извлечен из внутримолекулярной сферы, так что частица $[\text{H}^+ \subset (1,1,1, \text{C}_{14})]$ представляет собой «уникальный пример» протонированного триалкиламина, который во всех отношениях аналогичен липофильному тетраалкиламмонийкатиону [31]. В неполярных средах высокая нуклеофильность анионов, связанных с криптатом 4, сопоставима с таковой для лучших активаторов анионов, таких как $[\text{K}^+ \subset (2.2.2, \text{C}_{14})] \text{Y}^-$ (6) и $(\text{C}_8\text{H}_{17})_4\text{N}^+ \text{Y}^-$ (7) (табл. 6.3).

Таблица 6.3. Константы скорости второго порядка реакции нуклеофильного замещения *n*-октилметансульфоната анионами Y^- , связанными с криптатами $[\text{H}^+ \subset (1.1.1, \text{C}_{14})]$ (4), $[\text{K}^+ \subset (2.2.2, \text{C}_{14})]$ (6), $(\text{C}_8\text{H}_{17})_4\text{N}^+$ (7) и $[\text{Na}^+ \subset (\text{матричный лиганд})]$ (8) (безводный хлорбензол, 60 °C)

Y^-	$k, \text{моль}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$			
	4	6	7	8
Cl^-	1,9	5,1	3,7	—
Br^-	1,1	3,7	2,0	2,8
I^-	0,60	0,87	0,68	0,86
N_3^-	7,0	15,0	15,6	

Комплексы лигандов 8 и 9, полученные из 1,7-диокса-4,10-дизациклододекана, могут быть использованы в качестве активаторов аниона как в стехиометрических, так и в каталитических



реакциях, а их активность сопоставима с активностью, обнаруживаемой для липофильных криптатов **6** [28, 32] (см. табл. 6.3).

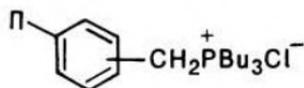
Соли четвертичного ониевого основания, так же, как и комплексы катионов липофильных полиидентатных лигандов (краун-эфиры и криптанды), использовали в качестве катализаторов в двухфазных системах в присутствии основания (OH⁻, F⁻ и т. д.). Однако неустойчивость четвертичных солей в этих условиях и очень низкие константы комплексообразования полиидентатных лигандов (в особенности краун-эфиров) делают эти системы малоэффективными для активации таких анионов.

Особенностью комплексов натрия **8** и **9** является их исключительно высокая стабильность, что обеспечивает высокую эффективность даже в реакциях с участием гидрофильных анионов. Так, применение каталитических количеств **8** и **9** (Y = OCH₃) в реакции превращения *n*-октилметилсульфоната в соответствующий фторид с водным KF дает 75%-й выход за 1 ч при 110 °С, а дифенилметан в атмосфере кислорода превращается в бензофенон на 95% в присутствии 15 М водного NaOH за 1 ч при 70 °С [32].

МЕЖФАЗНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ, ИММОБИЛИЗОВАННЫЕ НА ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ

Катализаторы, иммобилизованные на нерастворимых полимерах (полимерсвязанные), позволяют упростить процесс межфазного катализа: катализатор представляет собой третью нерастворимую фазу, которую можно легко регенерировать после реакции путем фильтрации и тем самым избежать трудоемких процессов отгонки, хроматографического разделения и т. д. Это представляет интерес главным образом для промышленности, поскольку дает возможность проводить непрерывные процессы с дисперсным катализатором и периодические процессы с неподвижным катализатором. Каталитические процессы с такими системами получили название «трехфазный катализ» [13, 33, 34].

Непосредственное взаимодействие хлорметилированных полистиролов с третичными аминами или фосфинами — самый легкий способ получения ониевой четвертичной соли на полимерном носителе [12, 13]. Важную роль при этом играют липофильный характер четвертичного катиона и его пространственная структура, допускающая достаточное разделение катиона и аниона [35, 36]. Линейная цепь с приблизительно 10 атомами углерода между каталитическим центром и основой полимера способствует значительному увеличению скорости реакции. На каталитическую активность влияет и число четвертичных ониевых групп, причем это влияние разное для непосредственно связанных с матрицей и пространственно удаленных от нее групп (см. структуры 10 и 11) соответственно [37].



10 а (6,1)*
б (10,6)
в (28,6)
г (60,0)



11 а (5,8)
б (8,7)
в (25,4)
г (57,3)

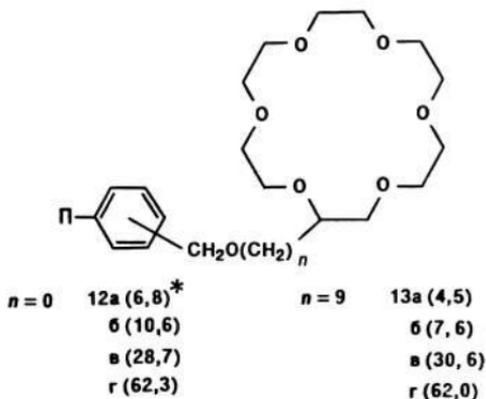
Каталитическая активность 10 уменьшается приблизительно на один порядок при увеличении числа заместителей в кольце от 10 до 60%, а для $\lg k$ наблюдается линейная зависимость. У катализаторов 11^{набл} наблюдаемые константы скорости в 1,7—3,1 раза выше констант скоростей катализаторов 10 при 10—30%-м замещении и в 4,1—10 раз выше при 60%-м. Такая зависимость обусловлена наложением двух противоположных эффектов: 1) увеличением полярности каталитического центра с ростом числа заместителей в кольце и уменьшением анионной активности; 2) уменьшением полярности с ростом длины звеньев, соединяющих каталитические центры с полимером, вследствие липофильности звеньев и более равномерного распределения каталитических центров в пределах матрицы полимера [37].

Большое число экспериментов указывают на то, что межфазные каталитические реакции имеют единый механизм как в присутствии растворимых катализаторов, так и катализаторов на полимерном носителе [35, 38]. Реакция должна происходить в органической фазе вокруг каталитического центра. Анионы обмениваются на поверхности раздела вода — органическая фаза с неорганическим катионом M^+ и катионом на полимерном носителе $P-Q^+$ в водной и органической фазах соответственно. Если отсутствуют стерические затруднения и диффузионные

* В скобках — число заместителей на 100 бензольных ядер (степень замещения), %.

факторы сведены к минимуму, эффективность четвертичных солей на полимерном носителе ненамного ниже эффективности соответствующих растворимых катализаторов.

Синтезированы и исследованы в реакции с хлорметиловым полистиролом краун-эфир и крипанды. Первоначально макроциклические центры были иммобилизованы на полимерах через amino-связи [14, 15, 39]. Недавно опубликовано обширное исследование о краун-эфирах 12 и 13, иммобилизованных через простую эфирную связь [40].



* В скобках – степень замещения кольца, %

На каталитическую активность 12 и 13 влияют в основном три параметра: 1) электроотрицательность и поляризуемость нуклеофила; 2) степень замещения кольца; 3) наличие соединительной цепи (спейсера). С мягкими нуклеофилами (например, I^-) $\lg k_{набл}$ линейно уменьшается приблизительно в 5 раз при переходе с 5 до 60% замещения в кольце, тогда как с более жесткими анионами (например, Br^-) $\lg k_{набл}$ имеет максимум при 30%-м замещении. Во всех случаях катализаторы 13 более реакционноспособные, чем 12 [40].

Для сопоставления каталитической активности краун-эфиров на полимерном носителе с соответствующими фосфониевыми солями были определены коэффициенты эффективности $E_{пол}(CE/QY)$:

$$E_{пол}(CE/QY) = k_{набл}(12)/k_{набл}(10) \text{ или } k_{набл}(13)/k_{набл}(11). \quad (6.6)$$

Коэффициенты эффективности соединений 12 и 13 в основном зависят от природы нуклеофила и изменяются в интервале 2,1—3,3 и 0,07—0,74 для I^- и Br^- соответственно (табл. 6.4). Такая зависимость хорошо согласуется с данными для растворимых катализаторов [40].

С мягкими анионами краун-эфир более эффективны, чем

Таблица 6.4. Каталитическая эффективность $E_{\text{пол}}$ (CX/OY) краун-эфиров 12 и 13 на полимерном носителе в реакции нуклеофильного замещения *n*-октилметансульфоната в системе толуол — вода при 60 °С

Катализатор	Степень замещения, %	$E_{\text{пол}}$ (CX/OY)		Катализатор	Степень замещения, %	$E_{\text{пол}}$ (CX/OY)	
		Y=I	Y=Br			Y=I	Y=Br
12а	6,8	2,1	0,07	13б	7,6	2,5	0,15
12б	10,6	2,1	0,10	13в	30,6	3,1	0,74
12в	28,7	2,3	0,22	13г	62,0	2,5	0,72
12г	62,3	3,3	0,36				

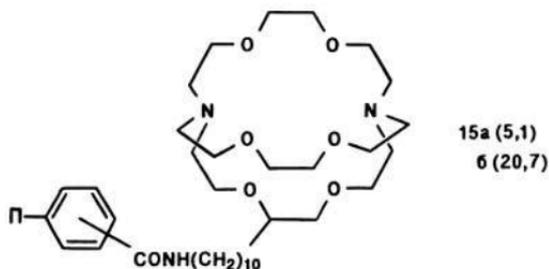
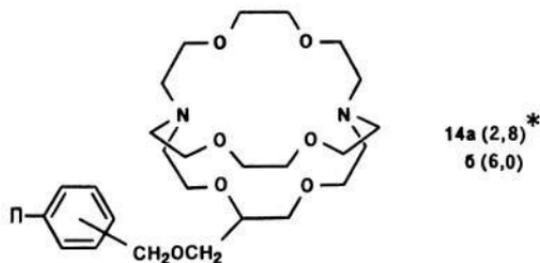
четвертичные соли, обратная зависимость наблюдается с менее поляризуемыми нуклеофилами. Это объясняется изменением степени комплексобразования краун-эфиров, которая зависит от природы не только катиона, но и противоиона. Измерения степеней набухания и гидратации краун-эфиров на полимерном носителе в системе толуол/ $KY_{\text{водн}}$ выявили, что содержание воды в поглощенном краун-эфиром растворителе увеличивается с ростом степени замещения. Это ведет к постепенному увеличению полярности в полимере и к росту способности к комплексообразованию у краун-эфиров, в особенности по отношению к жестким анионам [40].

Систематический анализ всех факторов, влияющих на каталитическую активность криптанов на полимерных носителях, оказался невозможным вследствие трудностей синтеза однородных серий катализаторов с достаточно широким диапазоном. Имобилизованные криптанты можно получить конденсацией криптанов с функциональными группами с легкозамещаемыми хлорметилполистиролами ($\leq 1 \leftarrow$ ммоль экв Cl/г) [39, 41]. Однако для полистиролов с более высоким содержанием хлорметильных групп введение криптанов сопровождалось обширными структурными изменениями бициклического лиганда [28].

Вероятно, уже в связанных криптанах в мостиковых атомах азота происходит кватернизация путем присоединения хлорметильных групп, с последующим разложением по Гофману и раскрытием бициклической структуры [28].

Катализаторы с более высоким содержанием криптанов (до 20% замещения в кольце) можно получить конденсацией карбоксилированных полистиролов с аминоалкилзамещенными криптанами (катализаторы 15) [28].

Как было указано выше, каталитическая эффективность криптанов обычно выше таковой соответствующих четвертичных солей и краун-эфиров как для растворимых систем, так и для систем на полимерном носителе. В табл. 6.5 обобщены данные о каталитической активности $E_{\text{пол}}$ (CRY/QY) [уравнение (6.7)]. Они соответствуют свойствам тех криптанов, константы



* В скобках – степень замещения кольца, %

комплексообразования которых всегда очень высокие и в отличие от краун-эфиров не зависят от характера аниона.

$$E_{\text{пол}}(\text{CRY}/\text{QY}) = k_{\text{набл}}(14) / k_{\text{набл}}(10) \quad (6.7)$$

ИЛИ

$$k_{\text{набл}}(15) / k_{\text{набл}}(11).$$

Таблица 6.5. Каталитическая эффективность $E_{\text{пол}}(\text{CRY}/\text{QY})$ криптандов 14 и 15 на полимерном носителе в реакции нуклеофильного замещения *n*-октилметансульфоната в системе толуол — вода при 60 °С

Катализатор	Степень замещения, %	$E_{\text{пол}}(\text{CRY}/\text{QY})$	
		Y = I	Y = Br
14a	2,8	4,0	2,7
14б	6,0	2,7	1,6
15a	5,1	1,3	0,7
15б	20,7	1,4	0,6

ВЫВОДЫ

Синтезированы органические молекулы, способные эффективно функционировать в качестве межфазных катализаторов. Механизм реакций для растворимых систем так же, как и для систем на полимерном носителе, достаточно ясен, выявлены факторы,

влияющие на реакционную способность. Недостатком растворимых катализаторов является трудность их отделения от продуктов реакции, что ограничивает их применение в промышленном масштабе. Четвертичные аммониевые соли дешевы и доступны, широкое применение их в качестве межфазных катализаторов сдерживает только недостаточная стабильность.

Проблема разделения и регенерации катализаторов разрешается при иммобилизации межфазных катализаторов на полимерных матрицах. В этом случае химическая стабильность катализатора повышается. Сложность получения криптанов, несмотря на их высокую каталитическую активность, вряд ли позволит широко их использовать. Синтез краун-эфиров намного легче, но каталитическая эффективность зачастую очень низкая.

В некоторых промышленных процессах применяют растворимые межфазные катализаторы, в основном, для тонкого химического производства [42, 43]. Можно с уверенностью сказать, что технология межфазного катализа найдет более широкое применение в ближайшем будущем, причем возрастет роль катализаторов на полимерном носителе.

Библиографический список

1. *Jarrouse J.* / Compt. Rend. Acad. Sci. Paris. 1951. V. 232. P. 1424.
2. *Makosza M., Serafin B.* // Roczn. Chem. 1965. V. 39. P. 1223.
3. *Makosza M.* // Pure Appl. Chem. 1975. V. 43. P. 439.
4. *Starks C. M.* // J. Am. Chem. Soc. 1971. V. 93. P. 195.
5. *Starks C. M., Owens R. M.* // Ibid. 1973. V. 93. P. 3613.
6. *Brändström A.* Preparative Ion Pair Extraction. Lakemedel:Apotekarsocieteten, Ab Hassle, 1974.
7. *Pedersen C. J.* // J. Am. Chem. Soc. 1967. V. 89. P. 2495.
8. *Pedersen C. J.* // Ibid. P. 7017.
9. *Pedersen C. J., Frensdorff H. K.* // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1972. V. 11. P. 16.
10. *Dietrich B., Lehn J.-M., Sauvage J. P.* Tetrahedron Lett. 1969. P. 2885.
11. *Lehn J.-M.* // Structure and Bonding. 1973. V. 16. P. 1.
12. *Regen S. L.* // J. Am. Chem. Soc. 1975. V. 97. P. 5956.
13. *Regen S. L.* // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1979. V. 18. P. 421.
14. *Cinquini M., Colonna S., Molinari H., Montanari F., Tundo P.* // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1976. P. 394.
15. *Molinari H., Montanari F., Tundo P.* // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1977. P. 639.
16. *Brown J. M., Jenkins J. A.* // Ibid. 1976. P. 458.
17. *Landini D., Maia A., Montanari F.* // Ibid. 1977. P. 112.
18. *Montanari F., Landini D., Rolla F.* // Top. Curr. Chem. 1982. V. 101. P. 147.
19. *Landini D., Maia A., Montanari F.* // J. Am. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 2917.
20. *Landini D., Maia A.* // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1984. P. 1041.
21. *Landini D., Maia A., Rampoldi A.*, unpublished results.
22. *Landini D., Maia A., Montanari F.* // J. Am. Chem. Soc. 1978. V. 100. P. 2796.
23. *Landini D., Maia A., Montanari F., Tundo P.* // J. Am. Chem. Soc. 1979. V. 101. P. 2526.
24. *Landini D., Maia A., Montanari F., Pirisi F. M.* // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. 1980. P. 46.

25. *Bohte D. K., Mackay G. I.* // J. Am. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 978.
26. *Демлов Э., Демлов Э.* Межфазный катализ. Пер. с англ.— М.: Мир, 1987.
27. *Dishong D. M., Diamond C. J., Cinoman M. I., Gokel G. W.* // J. Am. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 586.
28. *Anelli P. L., Montanari F., Quici S., unpublished results.*
29. *Annunziata R., Montanari F., Quici S., Vitali M. T.* // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1981. P. 777.
30. *Anelli P. L., Montanari F., Quici S.* // J. Org. Chem. 1985. V. 50. P. 3453.
31. *Landini D., Maia A., Montanari F., Quici S.* // Ibid. P. 117.
32. *Anelli P. L., Montanari F., Quici S.* // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1985. V. 132.
33. *Ford W. T., Tomoi M.* // Adv. Polym. Sci. 1984. V. 55. P. 49.
34. *Akelah A., Sherrington D. C.* // Chem. Rev. 1981. V. 81. P. 557.
35. *Molinari H., Montanari F., Quici S., Tundo P.* // J. Am. Chem. Soc. 1979. V. 101. P. 3920.
36. *Tomoi M., Ford W. T.* // J. Am. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 3821.
37. *Anelli P. L., Montanari F., Quici S.* // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. 1983. P. 1827.
38. *Montanari F., Quici S., Tundo P.* // J. Org. Chem. 1983. V. 48. P. 199.
39. *Montanari F., Tundo P.* // J. Org. Chem. 1981. V. 46. P. 2125.
40. *Anelli P. L., Czech B., Montanari F., Quici S.* // J. Am. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 861.
41. *Anelli P. L., Quici S.* // Synthesis. 1985. P. 1070.
42. *Reuben B., Sjöberg K.* // Chemtech. 1981. P. 315.
43. *Ford W. T.* // Chemtech. 1984. P. 436.

7.

ЭФФЕКТИВНОЕ АСИММЕТРИЧЕСКОЕ АЛКИЛИРОВАНИЕ С ПОМОЩЬЮ ХИРАЛЬНОГО МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА. ПРИМЕНЕНИЕ И МЕХАНИЗМ

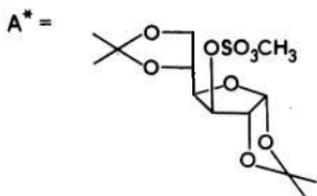
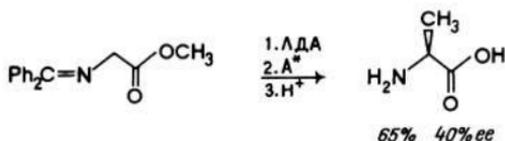
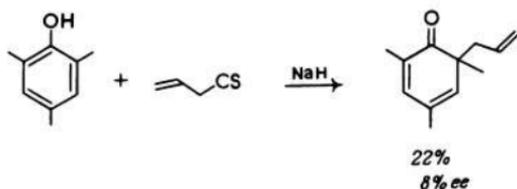
U.-H. DOLLING, D. L. HUGHES, A. BHATTACHARYA, K. M. RYAN,
S. KARADY, L. M. WEINSTOCK, AND E. J. J. GRABOWSKI

Merck Sharp & Dohme Research Laboratories,
Merck & Co., Inc. Rahway NY 07065

Каталитическое асимметрическое метилирование 6,7-дихлор-5-метокси-2-фенил-1-инданона метилхлоридом в системе гидроксид натрия — толуол (1 : 1), с использованием N-(*n*-трифторметилбензил)цинхонинбромида как хирального межфазного катализатора приводит к образованию (S)-(+)-6,7-дихлор-5-метокси-2-метил-2-фенил-1-инданона с оптической чистотой 94% и 95%-м выходом. В аналогичных условиях посредством асимметрического анелирования по Робинсону с применением 1,3-дихлор-*цис*-

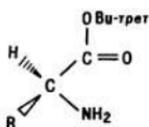
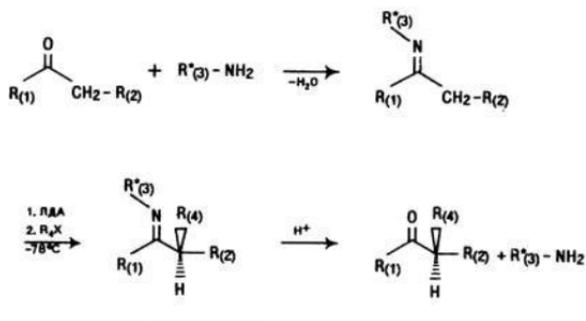
бутена-2 (реагент Вихтерле) в качестве заменителя метилвинилкетона 6,7-дихлор-5-метокси-2-пропил-1-инданон алкилируется до (S)-(+)-6,7-дихлор-2-(3-хлор-2-бутенил)-2,3-дигидрокси-5-метокси-2-пропил-1-инден-1-она с оптической чистотой 92% и 99%-м выходом. Исследования кинетики и механизма позволили установить, что катализатор и субстрат образуют тесную ионную пару.

Эффективное асимметрическое алкилирование долгое время было центральной проблемой органического синтеза. В недавних публикациях для асимметрического алкилирования кетонов применяли: 1) хиральные алкилирующие реагенты [2, 3]; 2) хиральные вспомогательные средства [4—9]; 3) хиральные катализаторы [10—12]. Ниже приведены два примера с использованием хиральных алкилирующих реагентов. Авторы [2] наблю-

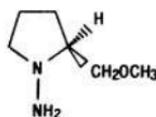


дали асимметрическую индукцию на 8% при алкилировании 2,4,6-триметилфенола аллил-(+)-камфора-10-сульфонатом. В работе [3] приведено метилирование основания Шиффа метилглицината 1,2,5,6-ди-О-изопропилиден-3-О-метоксисульфони- α -D-глюкофуранозой (A*) и получен S-аланин с 65%-м выходом и 40%-ой энантиоселективностью (ee).

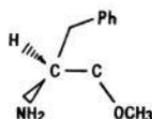
Хиральные вспомогательные средства успешно применяли в многостадийных синтезах оптически чистых продуктов:



KOGA
 50–70%
 70–97% ee



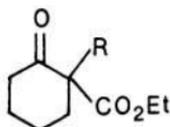
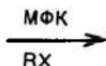
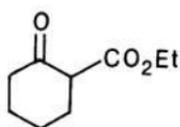
ENDERS
 50–74%
 50–99% ee



MEYERS
 60–90%
 20–99% ee

В общей схеме синтеза использовали производные кетона и хирального амина. В результате низкотемпературных литирования с помощью ЛДА (литийдиизопропиламид) и алкилирования с последующим гидролизом получают алкилированный кетон с высоким выходом. К наиболее часто используемым вспомогательным средствам относятся: *трет*-бутиловый эфир (S)-валина, 1-амино-2-метоксиметилпирролидин и (S)-2-амино-1-метокси-3-фенилпропан. Недостаток первых двух методов заключается в том, что хиральные реагенты и вспомогательные средства, имеющие, как правило, высокую стоимость, используются в стехиометрических количествах и требуют регенерации. Хиральное алкилирование с помощью межфазного катализа является простым одностадийным процессом.

В первых сообщениях о подобном алкилировании с использованием циклических β-кетозэфиров в качестве реагентов и эфедрина или галогенидов N-бензилхининия (ГНБХ) в качестве катализаторов оптическая чистота продуктов была не более 15% [10–12]:

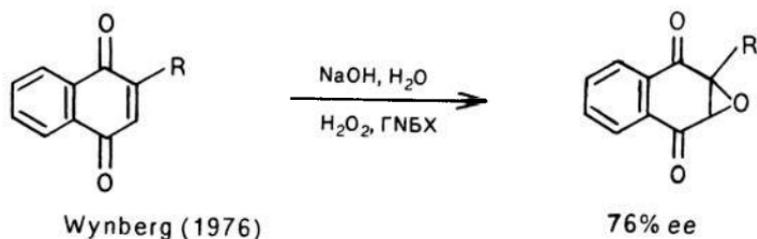
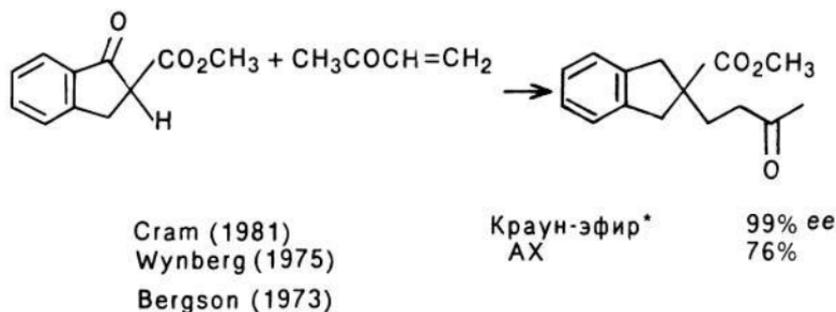


RX = CH₃, PhCH₂Cl, C₃H₅Br

МФК = ГНБХ, N-C₁₂

бромид метилэфедрина

Более высокий каталитический асимметрический выход в реакциях эпоксидирования [13, 14] и присоединения по Михаэлю с использованием хиральных краун-эфиров [15] и хинных алкалоидов (АХ) или их производных [16—19]:



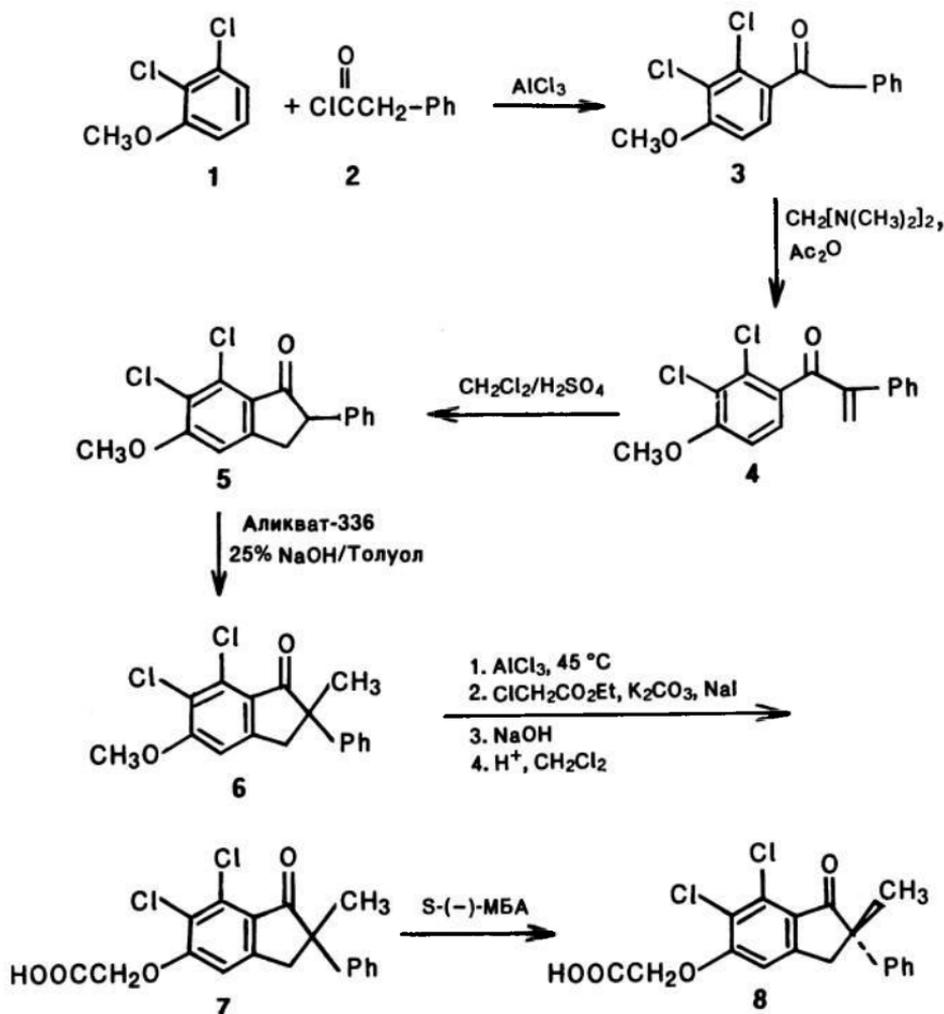
Значительный интерес представляло для нас хиральное алкилирование в синтезе диуретика Индакринона (7), который проходил клинические испытания [20—23]. Первоначально он был получен в виде рацемата (схема 7.1), дальнейшее исследование выявило, что S-(+)-энантиомер имел уриказурическую активность, в то время как диуретическую проявлял в основном R-(—)-энантиомер.

Оба вида активности желательны, но R-энантиомер гораздо более активен. Для уравнивания терапевтических эффектов в препарате было предложено соотношение S/R-энантиомеров 90 : 10. Поскольку ахиральное МФК-метилирование, было ключевой стадией в синтезе рацемата, в центре нашего внимания было введение хиральности на этом этапе, несмотря на расплывчатые литературные данные. Ниже описаны предварительные результаты каталитического хирального метилирования и некоторые необычные аспекты механизма этой реакции.

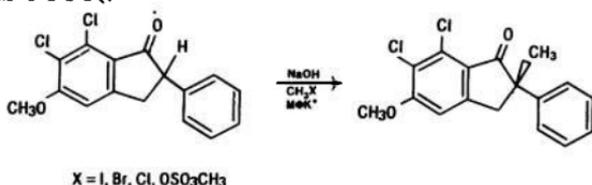
ХИРАЛЬНОЕ МФК-МЕТИЛИРОВАНИЕ

В результате предварительной работы с N-алкилпроизводными различных хинных алкалоидов [18, 19] было установлено, что

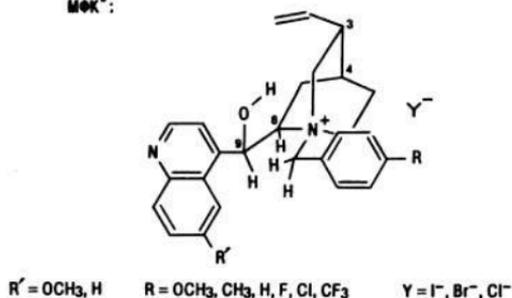
Схема 7.1. Рацемический синтез и заключительная стадия синтеза индакринона



хлорид N-бензилцинхониния по-видимому, является одним из наиболее эффективных катализаторов, хотя его энантиоселективность составляет 20—30%. Последующее изучение реакции и всех ее параметров позволило достичь существенного успеха в хиральном МФК:



мек⁺:



В неполярных растворителях, таких как толуол или бензол, наблюдается бóльшая, чем в полярных (метиленхлорид или метил-трет-бутиловый эфир), энантиоселективность. Оптическая селективность росла при разбавлении, увеличении концентрации NaOH, при более быстром перемешивании и более низкой температуре. Изменением концентрации катализатора [10—50% (мол.)] контролировали скорость реакции, но это не влияло на энантиоселективность. Катализаторы с противоионами хлорида и бромида давали одинаковые результаты, тогда как МФК с иодидом существенно уменьшал энантиоселективность. Алкилирующий агент CH_3Cl обеспечивал, безусловно, лучшую селективность по сравнению с CH_3Br , CH_3I или диметилсульфатом.

Молекулярные модели Кори — Полинга — Колтуна, данные рентгеноструктурного анализа монокристалла и рассмотрение молекулярных моделей иона N-бензилцинхониния наводят на мысль о том, что предпочтительной конформацией может быть та, в которой кольцо хинолина, связь C_9-O и N-бензильная группа находятся в одной плоскости (рис. 7.1). Анион **5** также имеет почти планарную структуру с отрицательным зарядом, делокализованным на 2-фенильном кольце.

Обе молекулы в почти планарных конформациях естественным образом подходят друг к другу, обеспечивая π -взаимодействие между бензильной группой катализатора и группой 2-фениланиона **5** с одной стороны, и между хинолиновой и

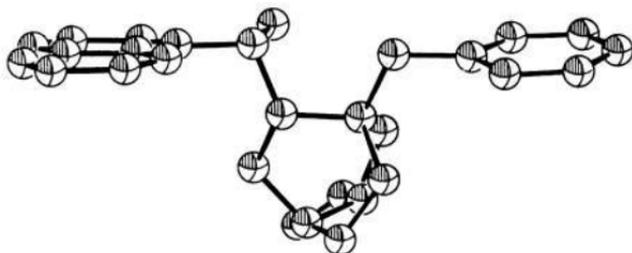
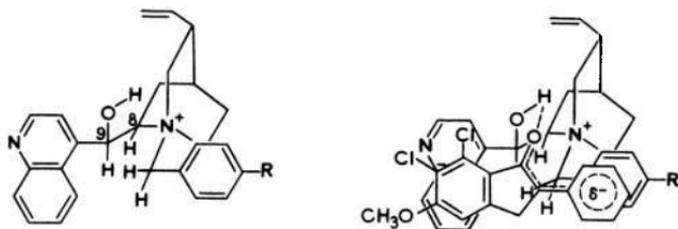


Рис. 7.1. Структура, демонстрирующая плоскую каталитическую поверхность катиона катализатора

метоксидихлорбензольной группами с другой. С₉-Гидроксил-группа посредством водородной связи с анионом инданона дополнительно стабилизирует структуру аниона:



Таким образом, CH₃Cl может алкилировать только с фронтальной стороны, давая (S)-(+)-6,7-дихлор-5-метокси-2-метил-2-фенил-2-инданон.

Взаимодействие ионов енолята **5** и катализатора должно вызывать асимметрическую индукцию в чувствительной к электронным эффектам заместителей N-бензильной группе. График зависимости $\lg ee/ee_0$ от σ -констант заместителей в пара-положении N-бензилзамещенных катализаторов (R = CH₃O, CH₃, H, F, Cl, CF₃) дает для данной реакции $\rho = 0,21 \pm 0,02$ с энантиоселективностью в пределах 60—92%, указывая на то, что акцепторные заместители увеличивают селективность катализатора (рис. 7.2).

Из результатов этих первоначальных исследований видно, что бромид N-(*n*-трифторметилбензил) цинхониния (*n*-CF₃БЦХБ) в сочетании с CH₃Cl, является наиболее удачным агентом метилирования.

Типичная методика: 75 мл толуола, 15 мл 50%-го водного NaOH, 6 ммоль инданона **5**, 0,6 ммоль катализатора и 42 ммоль CH₃Cl загружали под азотом в реактор (300 мл, автоклав с мешалкой). Смесь перемешивали в течение 18 ч при 20 °С и 1200 об/мин. Выход продукта **6** составляет 95% с $ee = 92\%$. Последующие превращения привели к продукту **8** с выходом 72% и ee более 99%.

ЯМР-Спектр продукта **6** представлен на рис. 7.3 {CDCl₃, трис [3-(гептафторпропилгидроксиметил)-*d*-камфорато] европий (III)}. Относительные интенсивности синглетов 2-метильных групп [1] измеряли и сравнивали с контрольными образцами.

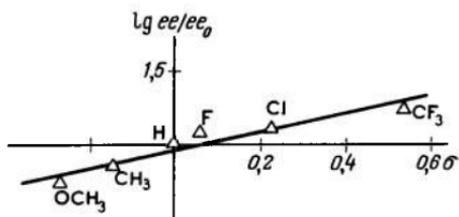


Рис. 7.2. Влияние природы заместителей на относительную энантиоселективность (гамметовская корреляция)

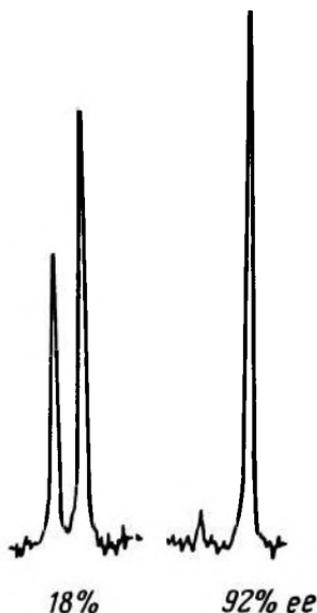
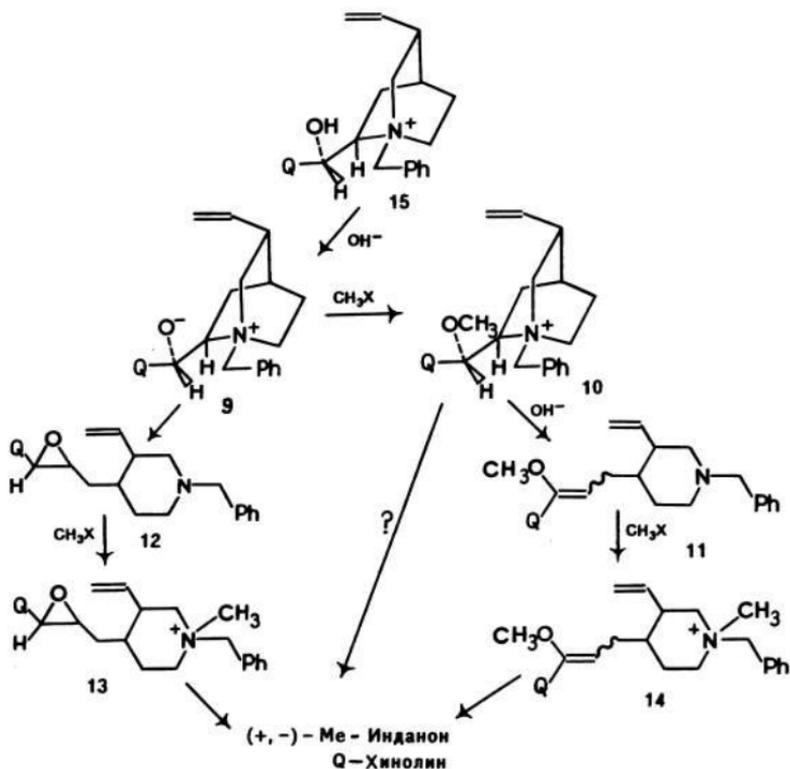


Рис. 7.3. ЯМР-Спектр реакционной смеси (18% *ee*) (+)- и (-)-энантиомеров и продукта реакции с 92% *ee*

АСПЕКТЫ МЕХАНИЗМА

Демлов [24] опубликовал данные, оспаривающие прежние результаты хирального алкилирования в условиях межфазного катализа. Он показал, что в щелочной среде β -гидроксиаммониевые катализаторы претерпевают расщепление по Гофману с образованием оптически активных оксиранов. Последние могут загрязнять продукты и создавать кажущуюся оптическую активность. И действительно, мы нашли небольшое количество оксирана 12 в наших реакционных смесях.

Однако в щелочных условиях алкилирования главный продукт разложения образуется в результате алкилирования алкоголята 9. Образующийся метиловый эфир 10 легко претерпевает E_2 -отщепление, образуя эфир енола 11. Оксиран 12, метиловый эфир 10 и эфир енола 11 были независимо синтезированы и охарактеризованы. В условиях реакции метиловый эфир 10 быстро превращался в эфир енола. Оксиран 12 и эфир енола 11 метилируются CH_3I в условиях реакции с образованием новых четвертичных аммониевых солей 13 и 14, которые действуют как МФ-катализаторы и дают рацемический 2-метилинданон 6. Этим частично объясняется низкая энантиоселективность при использовании CH_3I как алкилирующего агента.



При наличии CH_3Br алкилирование третичных аминов **11** и **12** проходит медленнее, чем алкилирование инданона **5**. При использовании CH_3Cl амины не алкилируются в условиях реакции. Результаты с CH_3Br и CH_3Cl , обладающих низкой реакционной способностью по отношению к **11** и **12**, дают основание предполагать, что энантиоселективность в ходе реакции остается постоянной.

Первоначальные эксперименты с наиболее эффективным катализатором и алкилирующим агентом (табл. 7.1) выявили необычные моменты при хиральном алкилировании: а) при постоянной концентрации катализатора энантиоселективность резко уменьшалась от 90 до 0% с увеличением концентрации инданона (строки 1—3); б) реакции имели нулевой порядок по инданону; в) при двукратном увеличении концентрации инданона **5** константа скорости псевдонулевого порядка образования (+)-изомера уменьшалась приблизительно в 5 раз; г) при постоянной концентрации инданона энантиоселективность увеличивалась с ростом концентрации катализатора (строки 3, 4, 5 и 7, 2, 6); д) при постоянном молярном соотношении инданона и катализатора энантиоселективность увеличивается с ростом разбавления (строки 5, 6 и 1).

Таблица 7.1. Влияние соотношения катализатор/инданон на скорость и селективность хирального метилирования*

№ п/п	[5], ммоль	п-CF ₃ BCNB		ee (+), %	k(+) \cdot 10 ⁶ , моль/(л \cdot с)
		ммоль	% (мол.) от 5		
1	2,5	0,25	10	90	2,4
2	5	0,25	5	69	0,4
3	10	0,25	2,5	0	0,07
4	10	0,50	5	70	0,7
5	10	1,0	10	82	5,8
6	5	0,50	10	87	4,0
7	5	0,125	2,5	0	0,03

* Условия реакции: 125 мл толуола, 25 мл 50%-го NaOH, 70 ммоль CH₃Cl, перемешивание со скоростью 1200 об/мин, 20 °С, автоклав.

Для объяснения полученных данных мы подробно исследовали хиральное алкилирование. На рис. 7.4 представлены кривые концентрации инданона 5 и катализатора в толуольном растворе и кривые остающегося в смеси инданона 5 (%), при этом среди продуктов реакции идентифицирован 2-метилинданон 6. Из графика следует, что: 1) первые 6—7 ч метилирование протекает медленно; 2) на протяжении «периода индукции» концентрация инданона в толуоле падает ниже 0,2 мг/мл; 3) концентрация катализатора и скорость метилирования не увеличиваются до тех пор, пока инданон не уйдет из толуола. Эти особенности объясняются двумя причинами: образованием твердого енолята и димера катализатора. Это доказано следующими экспериментами. Если 16 мМ раствор инданона 5 перемешивать в толуоле без катализатора с 50%-м водным NaOH, инданон отщепляет протоны с образованием на поверхности раздела фаз енолята натрия, который осаждается и

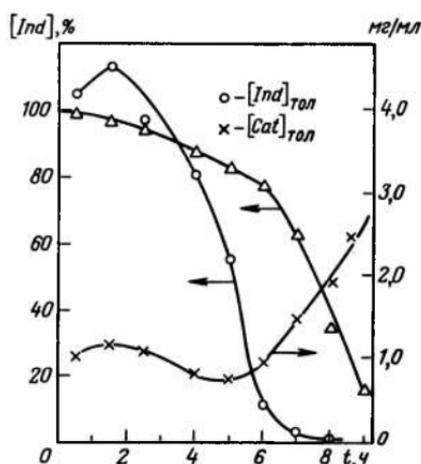


Рис. 7.4. Кинетика межфазной хиральной реакции

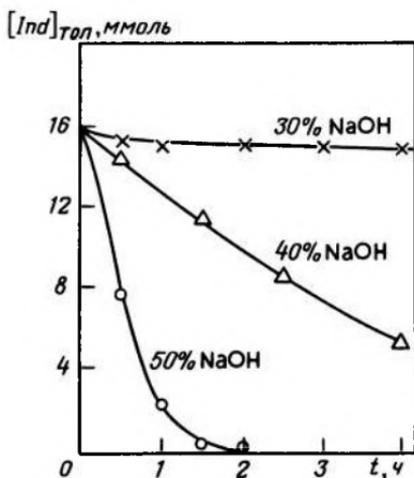


Рис. 7.5. Кинетика депротонирования инданона 5 в толуол-водном растворе NaOH на поверхности раздела фаз

тем самым уменьшает концентрацию 5 в толуоле (рис. 7.5). Енолят идентифицирован методом ИК. Вместо полосы поглощения карбонила при 1700 см^{-1} появляются две новые полосы при 1525 см^{-1} и 1565 см^{-1} , характерные для аниона енолята [25]. Осаждение енолята натрия проходит медленнее в присутствии 40% NaOH; 30%-м NaOH енолят не осаждается, и, следовательно, концентрация инданона остается высокой. Анализ кривой на рис. 7.4 показывает, что концентрация катализатора первоначально очень низка и не увеличивается до завершения образования енолята. Исследуя растворимость катализатора, мы обнаружили, что катализатор нерастворим ни в толуоле, ни в 50%-ом NaOH $< 10^{-5}\text{ М}$.

Как же в таком случае реагирует *n*-CF₃-БЦХБ в качестве межфазного катализатора? Как показал эксперимент, *n*-СН₃БЦХБ растворяется в толуоле в присутствии 50%-го NaOH с образованием димера катализатора 15 и оксида его цвиттер-иона 9. Этот раствор содержит 1 моль основания и 1 моль бромидов на 2 моль катализатора. Титрование кислотой не дает эквивалентного количества воды. Гашение катализатора при добавлении СН₃I создает смесь катализатора 15 и метилового эфира 10 в соотношении 50 : 50. Добавление инданона 5 в раствор катализатора приводит к депротонированию 5 с помощью цвиттер-иона. Поскольку последний теперь протонирован, катализатор нерастворим, и его концентрация в толуоле падает. По ходу реакции (см. рис. 7.4) в присутствии инданона только небольшое количество катализатора растворяется в толуоле, но после того как весь инданон депротонируется, концентрация катализатора возрастает.

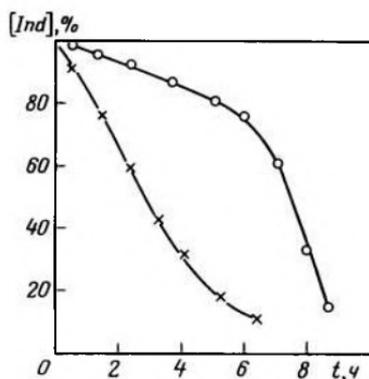


Рис. 7.6. Кинетика метилирования (о — первоначальные данные, х — после замены катализатора)

Из этих данных видно, что реакция может быть упрощена путем предварительного синтеза енолята инданона в толуоле и 50%-ом NaOH и последующего добавления катализатора и CH_3Cl (рис. 7.6). При этом отсутствует «период индукции» и, что наиболее важно, скорость и энантиоселективность зависят от соотношения катализатор/инданон. Подробные кинетические измерения реакции метилирования енолята в толуоле с 50%-ым NaOH показали, что реакция имеет порядок по катализатору 0,55. Это согласуется с нашими выводами о том, что катализатор присутствует в растворе как димер и до образования комплекса с анионом инданона должен продиссоциировать. Если скорость имеет первый порядок по мономеру, а количество мономера очень мало и равновесие между димером и мономером наступает быстро, то порядок по катализатору должен быть 0,5. Этот порядок не является следствием гетерогенности из-за введения твердого енолята натрия инданона, а обусловлен природой хиральных катализаторов данного типа. Когда в качестве катализатора подобной системы используют Аликват 336, наблюдается первый порядок по катализатору. И, наконец, в отсутствие межфазного катализатора за 95 ч степень метилирования составляет менее 2%.

При хиральном метилировании с 30%-ым водным раствором NaOH инданон депротонируется на поверхности раздела, но не осаждается в виде енолята натрия (см. рис. 7.5). В данной системе на молекулу находящегося в толуоле катализатора приходится 3—4 молекулы H_2O , в то время как в реакциях с 50% NaOH на молекулу катализатора приходится одна молекула H_2O , что приводит к образованию тесных ионных пар. Сольватация ионных пар в системе толуол — 30%-ый NaOH должна уменьшать энантиоселективность, что в действительности и наблюдается: 78% ee в сравнении с 94% в реакции с 50%-ым NaOH. С 30%-ым

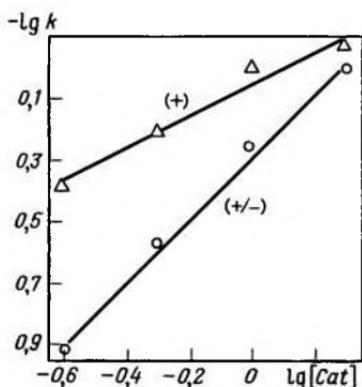


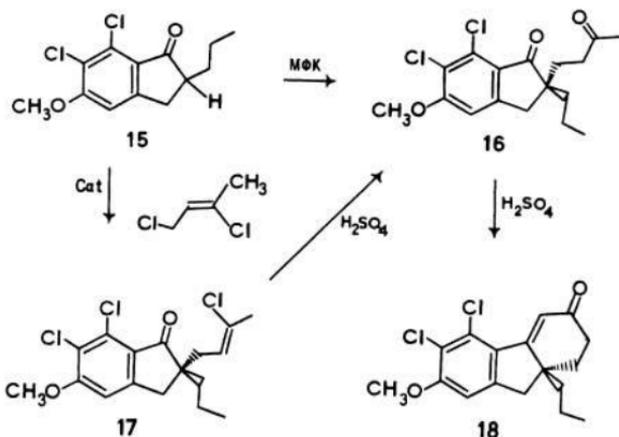
Рис. 7.7. К определению порядка реакции по катализатору для рацемического ($n = 1,0$) и хирального ($n = 0,5$) метилирования с использованием 30%-го NaOH

NaOH ее уменьшается с 78 до 55% по мере возрастания концентрации катализатора от 1 до 16 мМ (80 мМ 5, 560 мМ CH_3Cl , 20 °С). На основании этих данных можно рассчитать скорость образования (+)-энантиомера и рацемического продукта. График зависимости логарифма скорости от логарифма концентраций катализатора (рис. 7.7) дает порядок по катализатору приблизительно 0,5 для хирального процесса, так же, как и при использовании 50%-го NaOH, когда имеет место димер-мономерное равновесие. Порядок по катализатору при образовании рацемата равен 1,0, причем возможен иной путь реакции, например посредством катализа самим димером.

ХИРАЛЬНОЕ АННЕЛИРОВАНИЕ ПО РОБИНСОНУ

К хиральному метилированию в условиях МФК относится и хиральный синтез трициклического соединения 18 как промежуточного продукта синтеза предполагаемого лекарственного препарата [26]. Рацемат легко получают присоединением метилвинилкетона (МВК) к 2-пропилинданону 15, катализируемым основанием с последующей конденсацией альдоля, катализируемой кислотой или основанием.

Мы предположили, что синтез может быть перестроен для хирального алкилирования в условиях МФК с использованием 1,3-дихлор-бутена-2 (реагента Вихтерле) как заменителя МВК в реакции присоединения по Михаэлю и далее обычное аннелирование по Робинсону [27—29]. Такой путь синтеза имеет три существенных отличия: а) замещение инданона с пропильной группой проходит легче, чем с фенильной группой; б) алкилирующий реагент обладает высокой реакционной способностью; в) необходима противоположная конфигурация при углероде C_2 . Ранее описанные условия реакции алкилирования 15 с использованием



n-CF₃БЦХБ как катализатора приводили к S-(+)-6,7-дихлор-2-(3-хлор-2-бутенил)-2,3-дигидро-5-метокси-2-пропил-1-инден-1-ону **17** с 99% выходом и 92% *ee*. После гидролиза (0 °С, 1,5 ч) и циклизации (70 °С, 1 ч) в концентрированной серной кислоте образовывался продукт **18** с выходом 96%.

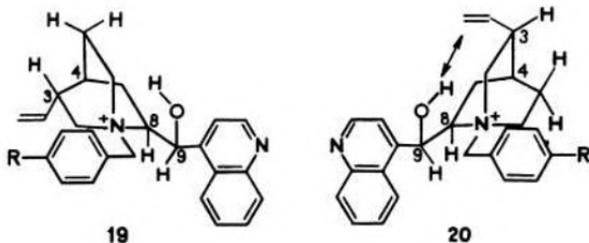
Согласно представлениям о тесных ионных парах абсолютная конфигурация противоположна конфигурации **18**.

Опыты с бромидом N-(*n*-трифторметилбензил)цинхонидином как катализатором приводили к высокой энантиоселективности и низкому выходу R-(—)-энантиомера. Выбор оптимальной концентрации инданона, 1,3-дихлорбутена-2 и катализатора — хлорида N-(*n*-трифторметилбензил)цинхонидиния [30% (мол.)] улучшил выход до 97%, 76% *ee*.

Уменьшение энантиоселективности было неожиданным, поскольку цинхонидин является диастереомером, а не энантиомером цинхонина, только по двум C₈ и C₉ из четырех хиральных центров. Исследование пространственных моделей наводит на мысль о том, что винильная группа в цинхонидине блокирует гидроксил с обратной стороны, позволяя связываться водороду только с фронтальной асимметрической поверхности катализатора. Защита гидроксила винильной группой в цинхонидине **19** отсутствует, что предоставляет большую степень свободы системе, а отсюда более низкая энантиоселективность.

Ниже показано взаимодействие между C₉—ОН-группой и C₃-винильной группой в катализаторах на основе цинхонидина **19** и цинхонина **20**.

Таким образом, показано первое эффективное энантиоселективное алкилирование в условиях МФК. Его можно применить для энантиоселективного аннелирования по Робинсону. Данная методология подходит для получения любого энантиомера. Наше



кинетическое исследование способствовало уточнению механизма хирального межфазного алкилирования.

Библиографический список

1. Preliminary Communication; *Dolling U.-H., Davis P., Grabowski E. J.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1984. V. 106. P. 446. *Hughes D. L., Dolling U.-H., Ryan K. M. e. a.* // Abstracts, 188th ACS National Meeting in Philadelphia, Pennsylvania, August 26—30, 1984. No. 225, Div. of Org. Chem.
2. *Duggan P. G., Murphy W. S.* // *J. Chem. Soc. Perkin 1.* 1976. P. 634.
3. *Duhamel P., Valnot J.-Y., Jamal Eddine J.* // *Tetrahedron Lett.* 1983. P. 2863.
4. *Pfau M., Revial G., Guingant A., d'Agelo J.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1985. V. 107. P. 273.
5. *Enders D.* // *Chemtech.* 1981. P. 504.
6. *Meyers A. I., Williams D. R., Erickson G. W. e. a.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1981. V. 103. P. 3081.
7. *Tomioka K., Ando K., Takemasa Y., Koga K.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1984. V. 106. P. 2718.
8. *Hashimoto S., Koga K.* // *Tetrahedron Lett.* 1978. P. 573.
9. *Enders D., Eichenauer H.* // *Chem. Ber.* 1979. Bd. 112. S. 2933.
10. *Fiaud J. C.* // *Tetrahedron Lett.* 1975. P. 3495.
11. *Saigo K., Koda H., Nohita H.* // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1979. V. 52. P. 3119.
12. *Julia S., Ginebreda A., Guixer J., Thomas A.* // *Tetrahedron Lett.* 1980. P. 3709.
13. *Pluim H., Wynberg H.* // *J. Org. Chem.* 1980. V. 45. P. 2498.
14. *Harigaya Y., Yamaguchi H., Onda M.* // *Heterocycles.* 1981. V. 15. P. 183.
15. *Cram D. J., Sogah G. D. Y.* // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1981. P. 625.
16. *Hermann K., Wynberg H.* // *J. Org. Chem.* 1979. V. 44. P. 2238.
17. *Colonna S., Re A., Wynberg H.* // *J. Chem. Soc. Perkin I* 1981. P. 547.
18. *Wynberg H.* // *Recl. Trav. Chem. Pays.—Bas* 1981. V. 100. P. 393.
19. *Wynberg H.* // *Chemtech.* 1982. P. 116.
20. *de Solms S. J., Woltersdorf O. W., Jr., Cragoe E. J., Jr.* // *J. Med. Chem.* 1978. V. 21. P. 437.
21. *Woltersdorf O. W., Jr.* // *J. Labelled Compd Radiopharm.* 1980. V. 17. P. 635.
22. *Irvin J. D., Vlases P. H., Huber P. B. e. a.* // *Clin. Pharmacol. Ther.* 1980. V. 27. P. 260.
23. *Zacchei A. G., Dobrinska M. R., Wishowsky T. I.* // *Drug Metab. Dispos.* 1982. V. 10. P. 20.
24. *Dehmow E. V., Heider J.* // *J. Chem. Res. Synop.* 1981. P. 292.
25. *House H. O., Auerback R. A., Gall M., Peet N. P.* // *J. Org. Chem.* 1973. V. 38. P. 514.
26. *Cragoe E. J., Jr., Stokker G. E., Gould N. P.* U. S. Patent 4316043, 1982.
27. *Wichterle O., Prochaska J., Hoffman J.* // *Coll. Czech. Chem. Commun.* 1948. V. 13. P. 300.
28. *Jung M. E.* // *Tetrahedron Lett.* 1976. V. 32. P. 3.
29. *Gawley R. E.* // *Synthesis.* 1976. P. 777.

МЕЖФАЗНОЕ ОКИСЛЕНИЕ АЛКЕНОВ И АЛКИНОВ ПЕРМАНГАНАТОМ

DONALD G. LEE, ERIC J. LEE, KEITH C. BROWN

Department of Chemistry, University of Regina,
Regina, SK, Canada S4S 0A2

Перманганат-ион легко растворяется в безводных растворителях с помощью ряда межфазных катализаторов, в том числе четвертичных аммониевых и фосфониевых оснований солей, а также циклических и ациклических полиэфиров. Алкены окисляются перманганатом в безводных условиях с получением *цис*-диолов или продуктов расщепления. Алкины окисляются в α -дикетоны с высокими выходами; тройная углерод-углеродная связь претерпевает лишь незначительное расщепление. Исследование механизма выявило, что обе реакции окисления начинаются с образования π -комплекса между двойной или тройной связью и марганцем. π -Комплекс перегруппировывается затем в металлоциклооксетан, далее — в циклический диэфир марганца (V), который разлагается с образованием конечных продуктов.

Сфера применения перманганата в качестве окислителя значительно расширилась за последнее десятилетие в результате обнаружения его растворимости в безводных растворителях в присутствии межфазных катализаторов [1]. В литературе описано применение перманганата для МФК-окисления алкенов [2—13], алкинов [13—18], альдегидов [19], спиртов [20], фенолов [21, 22], простых эфиров [23], сульфидов [24, 25], аминов [20, 26] и дегидрогенизации триазиолов [27].

МЕЖФАЗНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

Перманганат можно легко перенести в органический растворитель либо из водного раствора, либо из твердой фазы. К используемым для данной цели агентам относятся четвертичные аммониевые и фосфониевые соли [28], краун-эфиры [4, 5, 29, 30] и линейные полиэфиры [5, 30, 31]. Описаны методики синтеза и выделения четвертичных аммониевых и фосфониевых перманганатов — нестабильных твердых веществ, которые можно применять в качестве окислителей в разнообразных растворителях [32, 33], но при использовании необходимо соблюдать [34—36] меры предосторожности из-за сильной термической неустойчивости этих соединений.

Ниже приведены несколько типичных значений констант экстракции

$$K_3 = [\text{QMnO}_4]_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} / [\text{Q}^+] [\text{MnO}_4^-]_{\text{H}_2\text{O}}$$

при переносе перманганата из водной фазы в метиленхлорид [32]:

Q ⁺	lgK ₃
Тетраэтиламмоний	1,64
Тetra- <i>n</i> -пропиламмоний	3,71
Тetra- <i>n</i> -бутиламмоний	4,98
Метилтри- <i>n</i> -бутиламмоний	4,72

Как видно, перманганат легко переносится из водной фазы в метиленхлорид. Использование четвертичных фосфониевых ионов и полиэфиров (как циклических, так и линейных) также эффективно (большие значения K₃) [30, 32].

Растворимость четвертичных аммониевых и фосфониевых перманганатов (табл. 8.1) характеризует способность катионов Q⁺ переносить перманганат из твердой фазы. Самую высокую растворимость в большинстве растворителей имеет перманганат метилтри-*n*-октиламмония.

Замечательная способность именно этого четвертичного аммониевого иона содействовать растворимости перманганата объясняется «проникающим эффектом», т. е. возможностью метилтриоктиламмония захватить анион перманганата, локализовав его близко к центру N⁺, и тем самым частично экранировать анион от растворителя с помощью своих липофильных заместителей.

Четвертичные аммониевые и фосфониевые перманганаты существуют в виде тесных ионных пар в неполярных растворителях, таких как метиленхлорид и толуол [1]. В более полярных растворителях, таких как ацетон, по данным ЯМР их следует считать, скорее, сольватно-разделенными парами [37]. В воде эти соли диссоциируют полностью на индивидуальные ионы.

Таблица 8.1. Растворимости (моль/л) перманганатов [32] в разных растворителях

Q ⁺	CH ₂ Cl ₂	CHCl ₃	CCl ₄	C ₆ H ₅ CH ₃
Тetra- <i>n</i> -бутиламмоний	0,417	a	2,96 · 10 ⁻⁵	3,44 · 10 ⁻⁴
Тetra- <i>n</i> -октиламмоний	0,713	0,604	5,93 · 10 ⁻⁴	4,02 · 10 ⁻⁴
Метилтри- <i>n</i> -бутиламмоний	1,83	1,14	5,62 · 10 ⁻⁵	4,23 · 10 ⁻⁴
Метилтри- <i>n</i> -октиламмоний	1,38	1,07	1,60 · 10 ⁻²	0,798
<i>n</i> -Гептилтрифенилфосфоний	1,36	1,28	б	2,02 · 10 ⁻²
Бензилтрифенилфосфоний	0,430	0,093	б	б
18-Краун-6/K ⁺	0,813	0,257	б	1,64 · 10 ⁻⁴

a) — Нестабильный раствор.

б) — Нерастворим.

Таблица 8.2. Сольватация полиэфирами KMnO_4 в растворах метилхлорида [30]

Полиэфир	N^*	n^{**}
18-Краун-6	$0,99 \pm 0,01$	6
Дибензо-18-краун-6	$0,95 \pm 0,02$	6
$\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{12}\text{OH}$	$1,02 \pm 0,02$	12
$\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{16}\text{OH}$	$1,40 \pm 0,01$	12
$\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{45}\text{OH}$	$2,91 \pm 0,15$	15
$\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{113}\text{OH}$	$5,84 \pm 0,04$	19

* Число молей растворенного KMnO_4 на моль полиэфира.

** Число атомов кислорода полиэфира на моль растворенного KMnO_4 .

В качестве межфазных катализаторов были исследованы линейные полиэфиры с длинной цепью. Эти соединения, синтезировать которые намного легче, чем соответствующие краун-эфиры, являются неплохими межфазными катализаторами [30, 31]. Из данных табл. 8.2 видно, что один моль краун-эфира способен переносить лишь один моль перманганата, в то время как линейные полиэфиры способны переносить пять или более молей перманганата на моль полиэфира.

Кристаллографические исследования выявили, что полиэтиленгликоли существуют в твердом состоянии в виде деформированных спиралей, содержащих около семи атомов кислорода на виток [38]. Когда эти соединения комплексуется соль в неполярном органическом растворителе, атомы кислорода располагаются вокруг катиона, а метиленовые группы разворачиваются в сторону растворителя. Для полного комплексообразования с ионом калия требуется минимум шесть атомов кислорода. Однако, когда несколько катионов находятся внутри полости, возникает электростатическое отталкивание, которое мешает комплексообразованию ионов в соседних витках. Из данных табл. 8.2 видно, что по мере возрастания числа катионов в комплексах соответственно возрастает число атомов кислорода, требующихся на один катион.

ОКИСЛЕНИЕ АЛКЕНОВ

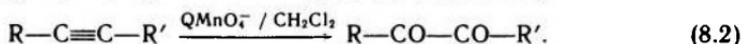
Известно, что состав продуктов окисления алкенов водным раствором перманганата зависит от pH среды. В щелочной среде получаются *цис*-диола, в то время как в нейтральной среде — α -кетолы. В кислой среде наблюдается расщепление двойной углерод-углеродной связи и, наконец, в растворах ангидридов кислот образуются α -дикетоны [39].

В условиях межфазного катализа в неполярных растворителях природа продукта зависит от способа его выделения. Обычно об окончании реакции судят по исчезновению лилового цвета пер-

манганата и образованию темно-коричневого MnO_2 [40]. Продукты выделяют либо фильтрацией и последующим выпариванием растворителя [13], либо отмывают водой. Если воду подщелачивают, образуются *цис*-диолы, а если подкисляют, происходит расщепление двойной углерод-углеродной связи и получаются альдегиды [6]. В последнем случае возможно дальнейшее восстановление MnO_2 вследствие его участия в реакции окислительного расщепления [40]. Если водой не обрабатывают, получают как *цис*-диолы, так и альдегиды, причем если образующийся карбонил сопряжен с ароматическим кольцом, протекает преимущественно реакция расщепления.

ОКИСЛЕНИЕ АЛКИНОВ

При окислении алкинов водным раствором перманганата происходит расщепление тройной углерод-углеродной связи [уравнение (8.1)] с образованием двух карбоновых кислот. Известно лишь несколько исключений, когда образуются α -дикетоны [41]. В условиях МФК в неводных растворителях в основном образуются α -дикетоны [уравнение (8.2)]:



Хотя α -дикетоны редко удается выделить в реакции окисления перманганатом в водной среде, есть неопровержимые доказательства того, что они являются промежуточными продуктами реакции [16]. В безводных условиях α -дикетоны устойчивы к дальнейшему окислению и, следовательно, могут быть выделены с высоким выходом. В водной среде быстро происходит окислительное расщепление, не позволяющее накопить эти продукты в достаточном количестве.

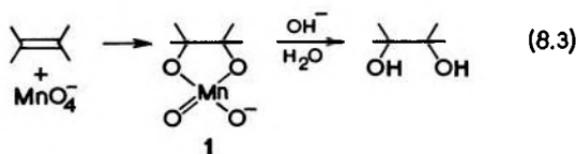
МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ

Механизм окисления перманганатом около ста лет является предметом довольно интенсивного исследования. Несмотря на то, что в основном исследовано окисление в водных растворах, полученные данные объясняют механизм реакций и в условиях межфазного катализа. Мы сочли целесообразным рассмотреть следующие факторы, влияющие на ход процесса: продукты, эффекты заместителей, изотопные эффекты, влияние природы растворителя, причем последнее играет особую роль в межфазных реакциях.

ПРОДУКТЫ

В работах Вагнера [42, 43] и Безекена [44] установлено, что окисление алкенов в щелочной среде приводит к *син*-присоеди-

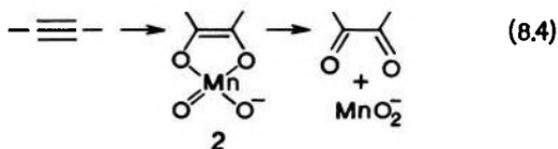
нению двух гидроксильных групп. Вагнер предположил, что реакция идет через образование промежуточного циклического диэфира (1) марганца (V).



Эта схема доказана [45] с помощью меченых атомов — при окислении перманганатом, содержащим ^{18}O , продукты окисления также содержат меченый кислород.

По аналогичному механизму происходит окисление алкенов тетраоксидом осмия, также образуются *цис*-диолы. В данной реакции промежуточный продукт достаточно устойчив, его можно выделить и идентифицировать. Кристаллографические исследования подтвердили его циклическую природу [46, 47].

Окисление алкинов, видимо, идет с образованием промежуточного продукта 2 [см. уравнение (8.4)] [48].



Эффекты заместителей

Природа заместителя не оказывает заметного влияния на скорость окисления ненасыщенных соединений водным раствором перманганата (рис. 8.1, а). Однако в системах с неполярными растворителями скорость процесса существенно зависит от природы заместителя, но каких-либо закономерностей не установлено. Например, значение константы Гаммета для окисления замещенных метилцинноматов и коричных кислот перманганатом тетрабутил-аммония в метиленхлориде положительное [33, 49] (рис. 8.1, б). Однако значение константы Тафта будет иметь противоположный знак ($-0,6$) (рис. 8.1, в) для окисления виниловых эфиров в водном тетрагидрофуране [33, 50]. Для многих других соединений соотношение Гаммета не является линейным, кривые вогнуты, т. е. скорость реакции увеличивается как для электроноакцепторных, так и для электронодонорных заместителей. Такая картина наблюдается при окислении замещенных стильбенов в водном диоксане [33, 51], а также для β -метоксистиролов и β -бромстиролов в метиленхлориде [37] (рис. 8. 2).

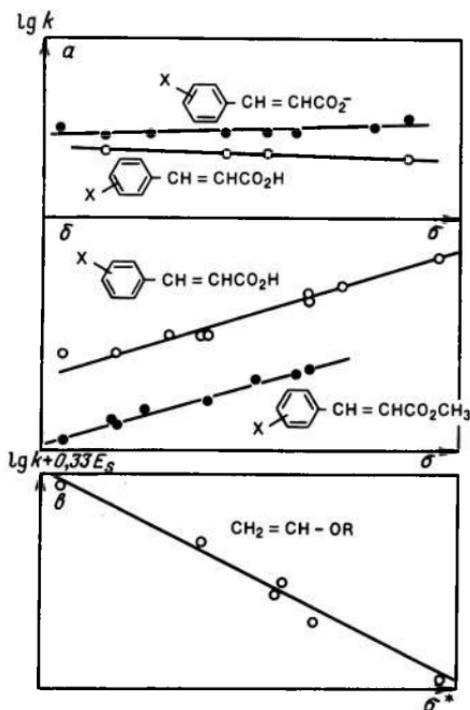


Рис. 8.1. Графики зависимостей Гаммета и Тафта для окисления ненасыщенных соединений с помощью перманганата в водных растворах (а), метиленхлориде (б) и водном ТГФ (в)

Вогнутые кривые зависимостей Гаммета указывают на изменение механизма под влиянием заместителей [52, 53]. Изменение скорости лимитирующей стадии многоступенчатой реакции приводит к тому, что графики зависимостей Гаммета оказываются не вогнутыми, а выпуклыми [54].

Анализ этих кривых позволяет предположить, что перманганат является амбифильным, т. е. способным функционировать как электрофил и нуклеофил [55]. Однако нам такое предположение не кажется разумным. Поскольку заряд сильно делокализован, перманганат не должен быть очень хорошим нуклеофилом, а алкены не склонны к нуклеофильной химической атаке. Реакция скорее всего начинается каждый раз с электрофильной атаки марганца на двойную связь, как предположил Шарплес [56]. Таким образом алкен становится лигандом марганца [уравнение 8.5)]. Если двойная связь в этом случае подвижна (3), она может взаимодействовать с кислородом с образованием металлциклооксета-на 4, который был теоретически предсказан как промежуточный продукт в этих реакциях [57]

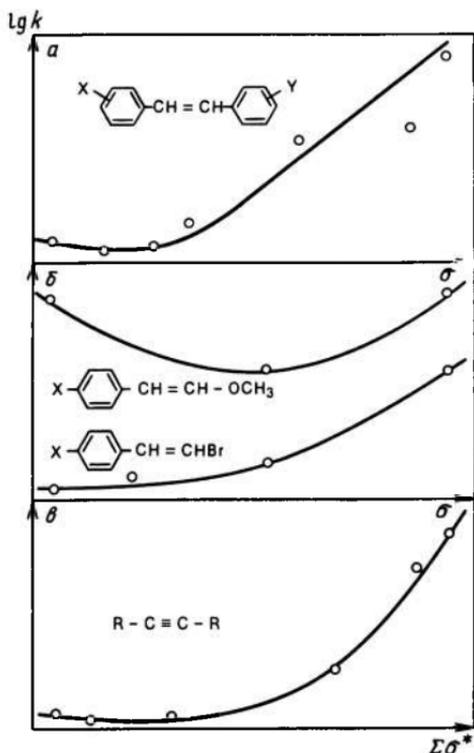
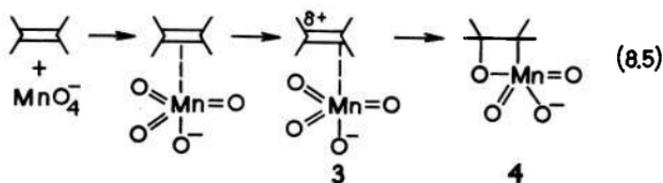
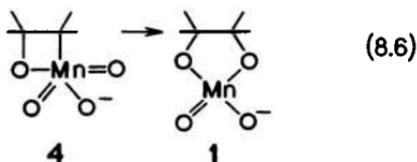


Рис. 8.2. Графики зависимостей Гаммета для окисления ненасыщенных соединений с помощью перманганата в водном диоксане (а) и метилхлориде (б) и (в)

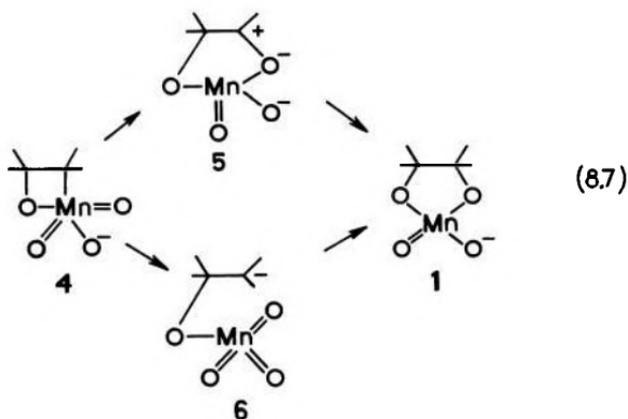


Превращение 4 в циклический диэфир марганца (V), о чем говорилось выше, вызвано заменой связи углерод — марганец на связь углерод — кислород, как показано в уравнении (8.6).



Все стадии, представленные в уравнении (8.5), включают в себя образование связи углерод — марганец, в то время как в уравнении (8.6) требуется ее расщепление и эта стадия является

лимитирующей. Поскольку графики зависимости Гаммета указывают на ускорение реакции как донорными, так и акцепторными заместителями, ясно, что реакция должна осуществляться через два различных переходных состояния, одно — обогащенное электронами, другое обедненное. Уравнение (8.7) показывает возможную схему процесса.



Два переходных состояния должны быть энергетически равноценны, и пути реакции лучше всего представить энергетической диаграммой. Согласно теории переходного состояния реакция протекает при переходе от 4 к 1 по пути с минимальной энергией. Когда субстрат способен делокализовать отрицательный заряд, переходным состоянием будет 6; для субстратов, несущих положительный заряд, переходным состоянием будет структура 5.

Влияние заместителей незначительно при проведении реакции в водном растворе, возможно, по той причине, что более полярный растворитель может лучше сольватировать заряженные переходные состояния. Лучшая сольватация заряженных частиц будет увеличивать их стабильность, скорость реакции и, вероятно, сдвигать переходное состояние вдоль координаты реакции вправо, чтобы оно имело большее сходство с 1. Данное предположение подтверждается изотопными эффектами.

График зависимости Тафта для окисления замещенных алкинов, как показано на рис. 8,2, в, также изогнут вверх [17]. Поэтому ясно, что и данная реакция может иметь двойной механизм. В уравнениях (8.8) и (8.9) представлены возможные пути этого процесса.

Переходное состояние, обогащенное электронами [уравнение (8.8)], реализуется при наличии электроноакцепторных заместителей, тогда как электронодонорные заместители обуславливают не обогащенное электронами переходное состояние [уравнение (8.9)]

β -углерод претерпевает изменение гибридизации (от sp^2 к sp^3). Соответственно можно допустить, что переходное состояние в водных растворах может напоминать промежуточный продукт — циклический диэфир марганца(V), 1, тогда как в условиях межфазного катализа переходное состояние ближе к началу реакции и напоминает промежуточный продукт 6 [см. уравнение (8.7)].

Влияние природы растворителя

Влияние полярности растворителя на окисление алкенов перманганатом в условиях МФК изучено на примере окисления метилциннамата перманганатом тетрабутиламмония в двух разных растворителях: ацетоне и метиленхлориде [37] (табл. 8.4).

Таблица 8.4. Константы скорости второго порядка [моль/(л·с)] окисления метилциннамата перманганатом четвертичного аммониевого основания*

Q ⁺	Ацетон	Метиленхлорид
Тетра- <i>n</i> -бутиламмоний	0,32 ± 0,01	1,15 ± 0,02
Тетра- <i>n</i> -октиламмоний	0,31 ± 0,01	0,91 ± 0,02
Метилтри- <i>n</i> -октиламмоний	0,33 ± 0,01	1,54 ± 0,05
Метилтрифенилфосфоний	0,34 ± 0,02	1,35 ± 0,02
<i>n</i> -Бутилтрифенилфосфоний	0,27 ± 0,01	0,99 ± 0,02
Бензилтрифенилфосфоний	0,30 ± 0,01	1,53 ± 0,04
18-Краун-6/K ⁺	0,27 ± 0,01	1,64 ± 0,01

* 22 °С, [MnO₄⁻] = 4 · 10⁻⁴ М, [Метилциннамат] = 8 · 10⁻³ М.

Установлено, что значение константы Гаммета значительно выше в ацетоне (1,43), чем в метиленхлориде (0,95), а скорости реакций выше в метиленхлориде. Кроме того, скорости реакций в ацетоне не зависят от структуры иона Q⁺ аммония, тогда как в метиленхлориде наблюдаются ощутимые изменения.

Из этих результатов следует, что четвертичные аммониевые ионы Q⁺, вероятно, не образуют тесные ионные пары в ацетоне. В полярном растворителе реагенты присутствуют в виде сольватно-разделенных пар, поэтому на скорость реакции структура иона Q⁺ не влияет. В растворах метиленхлорида теория предсказывает наличие более тесных ионных пар [61] либо в основном состоянии, либо в переходном состоянии, либо в том и другом. Тесная ионная пара, по-видимому, уменьшает общую полярность переходного состояния (о чем свидетельствует уменьшение константы Гаммета ρ) и, следовательно, увеличивает скорость реакции. В ацетоне, где ионная пара более рыхлая, эффекты заместителей сильнее вследствие большего свободного заряда в переходном состоянии.

Библиографический список

1. Lee D. G. // Oxidation in organic chemistry, Part D / Ed. by N. S. Trahanovsky. New York, Academic Press 1982, Chapter 2.
2. Starks C. M. // J. Am. Chem. Soc. 1971. V. 93. P. 195.
3. Sala T., Sargent M. V. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1978. P. 253.
4. Sam D. J., Simmons H. E. // J. Am. Chem. Soc. 1972. V. 94. P. 4024.
5. Lee G. D., Chang V. S. // J. Org. Chem. 1978. V. 43. P. 1532.
6. Ogino T., Mochizuki K. // Chem. Lett. 1979. P. 443.
7. Okimoto T., Swern D. // J. Am. Oil Chem. Soc. 1977. V. 54. 862A.
8. Foglia T. A., Barr P. A., Malloy A. J. // Ibid. 858A.
9. Weber W. P., Sheperd J. P. // Tetrahedron Lett. 1972. P. 4907.
10. Pampman G. M., Sharpe S. D. // J. Chem. Ed. 1983. V. 60. P. 503.
11. Marmor S. // Laboratory Methods in Organic Chemistry. Minneapolis; Burgess. 1981, p. 352—356.
12. Harris J. M., Case M. G. // J. Org. Chem. 1983. V. 48. P. 5390.
13. Bhushan V., Rathore R., Chandrasekaran S. // Synthesis. 1984. P. 431.
14. Krapcho A. P., Larson J. R., Eldridge J. M. // J. Org. Chem. 1977. V. 42. P. 3749.
15. Lee D. G., Lamb S. E., Chang V. S. // Org. Synth. 1981. V. 60. P. 11.
16. Lee D. G., Chang V. S. // J. Org. Chem. 1979. V. 44. P. 2726.
17. Lee D. G., Lee E. J., Chandler W. D. // Ibid. 1985. V. 50. P. 4306.
18. Lee D. G., Chang V. S. // Synthesis. 1978. P. 462.
19. Menger F. M., Rhee J. U., Rhee H. K. // J. Org. Chem. 1975. V. 40. P. 3803.
20. Schmidt H. J., Schafer H. J. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1981. Bd. 20. S. 104, 109.
21. Gokel G. W., Durst H. D. // Synthesis. 1976. P. 168.
22. Bock H., Jaculi D. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1984. Bd. 23. S. 305.
23. Schmidt H. J., Schafer H. J. // Ibid. 1979. Bd. 18. S. 68, 69.
24. Scholz D. // Monatsh. Chem. 1981. V. 112. P. 241.
25. Lee D. G., Srinivasan N. S. // Sulfur Lett. 1981. V.1. P.1.
26. Rossi L. M., Trimarco P. // Synthesis. 1978. P. 743.
27. Kadaba P. K. // J. Prak. Chem. 1982. V. 324. P. 857.
28. Starks C. M., Liotta C. Phase Transfer Catalysis. N.-Y.: Academic Press, 1978.
29. Pederson C. J. // J. Am. Chem. Soc. 1967. V. 89. P. 7017.
30. Lee D. G., Karaman H. // Can. J. Chem. 1982. V. 60. P. 2456.
31. Harris M. J., Case M. G. // J. Org. Chem. 1983. V. 48. P. 5390.
32. Karaman H., Barton R. J., Robertson B. E., Lee D. G. // Ibid. 1984. V. 49. P. 4509.
33. Lee D. G., Brown K. C. // J. Am. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 5076.
34. Morris J. A., Mills D. C. // Chem. Ind. (London) 1978. P. 446.
35. Jager H., Lutolf J., Meyer M. W. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1979. V. 18. P. 786.
36. Schmidt H. J., Schafer H. J. // Ibid. P. 787.
37. Lee D. G., Brown K. C., Karaman H. // Can. J. Chem. In press.
38. Takahashi Y., Tadokoro H. // Macromolecules. 1973. V. 6. P. 672.
39. Arndt D. // Manganese Compounds as Oxidizing Agents in Organic Chemistry; Open Court: La Salle, Illinois, 1981. Chapter 5.
40. Perez-Bentino J. F., Lee D. G. // Can. J. Chem. 1985. V. 63. P. 3545.
41. Khan N. A., Newman M. S. // J. Org. Chem. 1952. V. 17. P. 1063.
42. Wagner G. // Chem. Ber. 1888. Bd. 21. S. 1230, 3347.
43. Wagner G. // Zh. Russ. Fiz.-Khim. Obshchest. 1985. Bd. 27. S. 219.
44. Boeseken J. // Rec. trav. chim. 1921. Bd. 40. S. 553.
45. Wiberg K. B., Saegerbarth K. A. // J. Am. Chem. Soc. 1957. V. 79. P. 2822.
46. Schroder M. // Chem. Rev. 1980. V. 80. P. 187.
47. Stewart R. // Oxidation in Organic Chemistry, Part A/Ed. by K. B. Wiberg. New York: Academic Press, 1965, Chapter 1.

48. *Simandi L. I., Jaky M.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. V. 1977. P. 630.
49. *Perez-Benito J. F.* Unpublished.
50. *Toyoshima K., Okuyama T., Fueno T.* // J. Org. Chem. 1980. V. 45. P. 1600.
51. *Henbest H. B., Jackson W. R., Robb B. C. G.* // J. Chem. Soc. B. 1966. P. 803.
52. *Leffler J. E., Grunwald E.* // Rates and Equilibria of Organic Reactions. New York: Wiley, 1963, p. 187—191.
53. *Exner O.* // Advances in Linear Free Energy Relationships / Ed. by N. B. Chapman and J. Shorter. New York: Plenum, 1972, p. 12—17.
54. *Дженис В., Катализ в химии и энзимологии. Пер. с англ / Под ред. И. В. Брезина. М., Мир, 1972. 467 с.*
55. *Freeman F., Kappos J. C.* // J. Am. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 6628.
56. *Sharpless K. B., Teranishi A. Y., Backvall J. E.* // Ibid. 1977. V. 99. P. 3120.
57. *Rappe A. K., Goddard W. A., III* // Ibid. 1982. V. 104. P. 3287.
58. *Lee D. G., Brownridge J. R.* // Ibid. 1974. V. 96. P. 5517.
59. *Lee D. G., Nagarajan K.* // Can. J. Chem. 1985. V. 63. P. 1018.
60. *Halevi E. A.* // Progr. Phys. Org. Chem. 1963. V. 1. P. 109.
61. *Brandstrom A.* // Adv. Phys. Org. Chem. 1977. V. 15. P. 267.

9.

МЕЖФАЗНЫЙ КАТАЛИЗ В СИНТЕЗЕ ПОЛИМЕРОВ

VIRGIL PERCEC

Department of Macromolecular Science.
Case Western Reserve University, Cleveland, OH 44106

Обобщены некоторые особенности экстракции ионов из обводненной органической и полимерной фаз, лежащие в основе нашего исследования по синтезу ряда новых классов функциональных полимеров и стереорегулярных сополимеров. Даны примеры синтеза функциональных полимеров, содержащих лишь циклические иминоэфиры или также катионный инициатор, прикрепленный к той же полимерной основе; трехблочных сополимеров АВА и чередующихся блочных сополимеров (АВ)_n; нового класса термотропных жидкокристаллических неразветвленных полимеров, содержащих функциональные группы на конце цепи — а именно, полиэфиров.

Межфазный катализ, названный так Старксом в 1971 г. [1], стал за короткий период времени предметом активных исследований, в особенности в препаративной, органической, металлоорганической и полимерной химии [2—7]. Традиционные области химии полимеров, такие как радикальная и анионная полимеризация и поликонденсация, а также химическая модификация полимеров, существенно выиграли от применения межфазных катализаторов. Некоторые наиболее значительные успехи в данной области стали предметом дискуссий на предыдущей сессии Амери-

канского химического общества, труды которого были опубликованы в книге [7]. Наша исследовательская группа включилась в данную область лишь недавно, и цель настоящей статьи — дать краткий обзор полученных результатов.

ЭКСТРАКЦИЯ ИОНОВ ИЗ ВОДНОГО РАСТВОРА. ВЛИЯНИЕ НА МЕХАНИЗМ ПОЛИЭТЕРИФИКАЦИИ В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА

Для двухфазной системы (вода и не смешивающийся с водой органический растворитель), содержащей гидрофобную соль QX , растворенную в воде ($Q_w^+ + X_w^- \rightleftharpoons QX_s$), кажущаяся константа экстракции e^* определяется из уравнения $c_{QX_s} = e_{QX}^* [Q^+]_w [X^-]_w$, где c_{QX_s} — общая концентрация Q^+ (четвертичный катион) и X^- (соответствующий анион) в органической фазе в молярном отношении 1 : 1, $[Q^+]_w$ и $[X^-]_w$ — концентрация ионов в водной фазе. Поскольку катион Q соли QX всегда гидрофобен, энтропийный фактор будет способствовать выходу соединения QX из водного слоя. Константы экстракции сильно зависят от структуры как аниона X^- , так и катиона Q^+ (или, другими словами, от их гидрофобности), а также от природы растворителя. Но вследствие преобладающего влияния энтропийного фактора они мало зависят от температуры. Для некоторых Q^+ значение e^* зависит лишь от гидрофобности X^- , в литературе достаточно таких примеров [3]. Так, известно, что константа экстракции соли с анионом PhO^- примерно в 10^5 больше константы экстракции соли с анионом OH^- . Следовательно, можно с большой определенностью допустить, что если анион PhO^- станет концом полимерной цепи, константа экстракции его соли с Q^+ будет определяться молекулярной массой, поскольку гидрофобность феноксианиона увеличивается вместе с увеличением молекулярной массы полимеров, т. е. $e^* (PhO - (PhO)_n - PhO^- Q^+) \gg e^* (PhO^- Q^+)$.

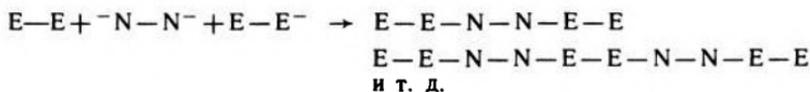
Этот вывод имеет важное значение для реакций в двухфазных системах в условиях МФК, в особенности когда перенос ионной пары в органическую фазу представляет собой лимитирующую стадию. Отсюда можно сделать вывод, что нуклеофильность фенокси-группы на конце полимерной цепи увеличивается с ростом молекулярной массы полимеров. Эта особенность делает возможными и реакции присоединения ω -фенололигомеров и α, ω -бисфенололигомеров как к электрофильным соединениям с низкой молекулярной массой, так и к α, ω -дизлектрофильным олигомерам с количественным выходом [8—14]. В обоих случаях следует избегать побочной реакции замещения электрофила, присутствующего в органической фазе, ионами OH^- , перенесенными из водной фазы в органическую. В случае α, ω -бисфенололигомеров побочную реакцию предотвращают использованием растворителей, умень-

шающих константу экстракции анионов из водной в органическую фазу. Полимерные ониеые феноляты имеют очень большие константы экстракции, но применение ароматических растворителей позволяет снизить их экстракцию в органическую фазу до уровня экстракции фенолятов с низкой молекулярной массой. Однако одновременно перенос OH^- в органическую фазу надо снизить до такого уровня, чтобы он не мог конкурировать с другим нуклеофилом. Мы показали, что такая ситуация легко осуществима [15].

Сравнение ступенчатой полимеризации в присутствии и без МФ-катализатора позволило сформулировать их отличия друг от друга. Так, ступенчатая полимеризация в обычных условиях приводит к статистическому распределению продуктов, кинетика ее основана на одинаковой реакционной способности функциональных групп, участвующих в полимеризации, независимо от молекулярной массы полимера, к которому прикреплены концевые группы. При эквимольном соотношении двух мономеров степень полимеризации \overline{DP} может быть вычислена по уравнению $\overline{DP} = 1/(1-p)$, где p — степень протекания реакции. Высокой степени полимеризации можно добиться лишь при степени конверсии выше 99,5% и при использовании стехиометрических соотношений реагентов (т. е. 1 : 1). При 100%-ой конверсии теоретическая полидисперсность полученного полимера равна 2, т. е. $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 2,0$. Если реакцию проводят при молярном соотношении двух мономеров 1 : 1, то в любой момент, в том числе и при 100%-ой конверсии, на концах полимерной цепи будет наблюдаться статистическое распределение присоединенных к ним функциональных групп.

Сополимеризация в присутствии межфазных катализаторов идет не при стехиометрическом соотношении мономеров, так как нуклеофильный мономер всегда переносится в органическую фазу в небольшом количестве. Соответственно, нет необходимости в эквимольном соотношении между двумя мономерами для получения полимеров с высокими молекулярными массами. Последние обычно образуются только при низких конверсиях. В некоторых случаях полидисперсность полученных полимеров низкая, $\overline{M}_w/\overline{M}_n \leq 1,3$, даже при 100%-ой конверсии. При любой конверсии органическая фаза содержит лишь полимеры с электрофильными концами цепи, даже если нуклеофильный мономер используется в избытке.

В настоящее время объяснены лишь некоторые из этих особенностей. Ониеые бисфеноляты представляют собой несольватированные ионные пары со слабой энергией взаимодействия между катионом и анионом, из-за чего они обладают высокой реакционной способностью. Их низкая концентрация в органической фазе легко объясняет наличие электрофильных групп на концах цепи, при условии, что лимитирующая стадия заключается в переносе из водной в органическую фазу:



Побочная реакция, о которой уже говорилось,— замещение электрофильных концов цепи ионами OH^- , может быть источником нового нуклеофила с другой реакционной способностью. Эту реакцию можно предотвратить, но ее наличием или отсутствием нельзя объяснить ни одну из указанных выше особенностей.

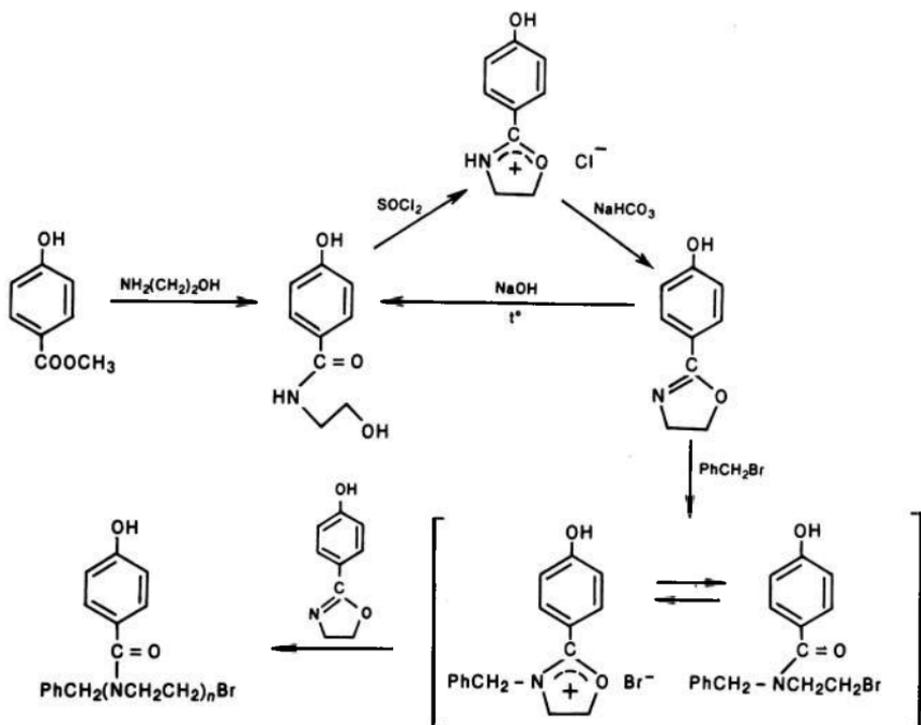
Наибольший интерес вызывает реакционная способность нуклеофильных и электрофильных групп, присутствующих в реакционной смеси на различных стадиях полимеризации. Отсюда вопрос: является ли реакционная способность нуклеофильных и электрофильных концов полимерной цепи такой же, как реакционная способность мономерных нуклеофилов и электрофилов? Исходя из сказанного, нуклеофильность, по-видимому, зависит от молекулярной массы и увеличивается с ее ростом. В настоящее время мало известно о реакционной способности электрофильных групп, хотя в ряде случаев можно предположить увеличение электрофильности из-за влияния соседних групп [16, 17], что является общим для полимеризации на различных ее стадиях. Обычно первоначальная концентрация межфазного катализатора составляет 5—10% (мол.) от концентрации нуклеофильного мономера, т. е. реакция происходит в двухфазной системе. При высокой конверсии количество катализатора достигает 100% (мол.) от концентрации нуклеофила. На этой стадии реакции в органической фазе присутствует все количество нуклеофила, т. е. реакцию можно считать одnofазной.

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ЦИКЛИЧЕСКИЕ ИМИНОЭФИРНЫЕ ГРУППЫ

На схеме 9.1 представлены синтез и реакции 2-(*n*-гидроксифенил)-2-оксазолина (ГФО). ГФО реагирует с NaOH при нагревании с образованием *N*-(2-гидроксиэтил)-*n*-гидроксибензамида и со слабыми электрофильными соединениями (бензилбромид или аллилхлорид) с образованием поли-*N*-(*n*-гидроксибензоил)этиленimina. Следовательно, этерификация α , ω -дизлектрофильного олигомера с натриевой солью 2-(*n*-гидроксифенил)-2-оксазолина в апротонном диполярном растворителе (ДМСО или ДМФ) должна сопровождаться этими двумя побочными реакциями, даже если нуклеофильность фенолята выше, чем нуклеофильность оксазолинового кольца.

Этерификация по Вильямсону α , ω -дизлектрофильного олигомера в условиях МФК проводится в присутствии NaOH в смеси хлорбензол/вода при стехиометрическом количестве межфазного катализатора [18, 20]. В результате образуется бифункцио-

Схема 9.1. Синтез и реакции ГФО



нальные α,ω -ди-2-(*n*-фенокси)-2-оксазолинолигомеры. Они могут быть получены путем удлинения цепи α,ω -ди(фено)олигомера или из бисфенолмономера с метилхлоридом (схема 9.2).

На схеме 9.3 представлен синтез α,ω -диэлектрофильных ароматических полиэфирных сульфонов, обсуждавшихся ранее [15]. Спектры ПМР (200 МГц) исходного α,ω -диэлектрофильного олигомера и полученного α,ω -ди-2-(*n*-фенокси)-2-оксазолинолигомера представлены на рис. 9.1 [18, 20].

Описан [19, 20] синтез функционального полимера, содержащего не только катионополимеризуемые гетероциклы, но также и собственный катионный инициатор. На схеме 9.4 представлен синтез поли(2,6-диметил-1,4-фениленоксида), содержащего группы 2-(*n*-фенокси)-2-оксазолина и бромбензила. Неполная этерификация поли(2,6-диметил-1,4-фениленоксида), содержащего 0,14 — —CH₂Br-группы на структурную единицу ГФО, приводит к полимеру, содержащему 0,106 — 2-(*n*-фенокси)-2-оксазолиновые группы и 0,033 — CH₂Br-группы на структурную единицу, соответствующие молярному соотношению 3,21 : 1 между гетероциклическим мономером и его инициатором. На рис. 9.2 представлен ПМР-спектр (200 МГц) данного полимера. Этот полимер устойчив при

36. Схема 9.2. Синтез олигомеров α, ω -ди-2-(*p*-фенокси)-2-оксазолина

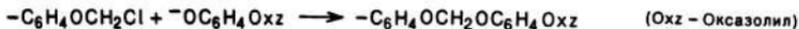
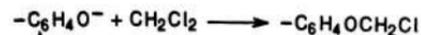
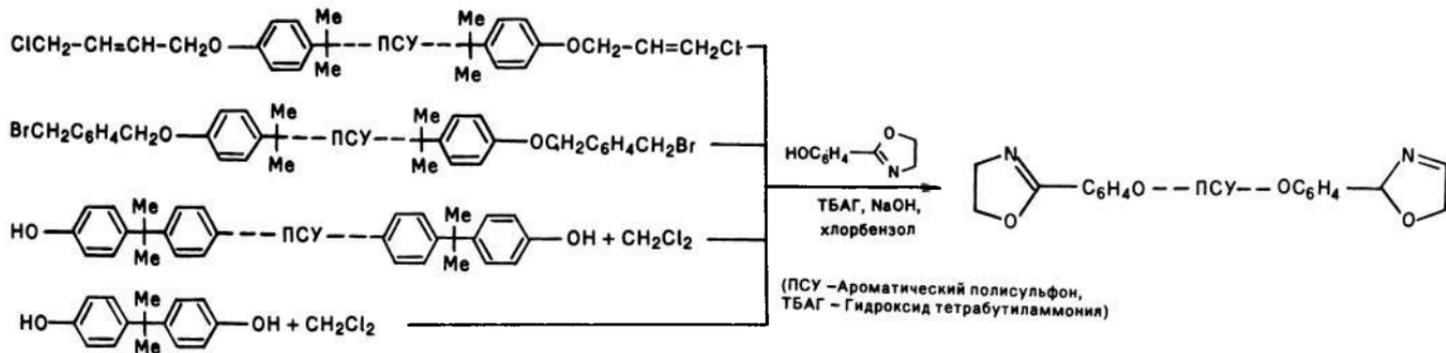
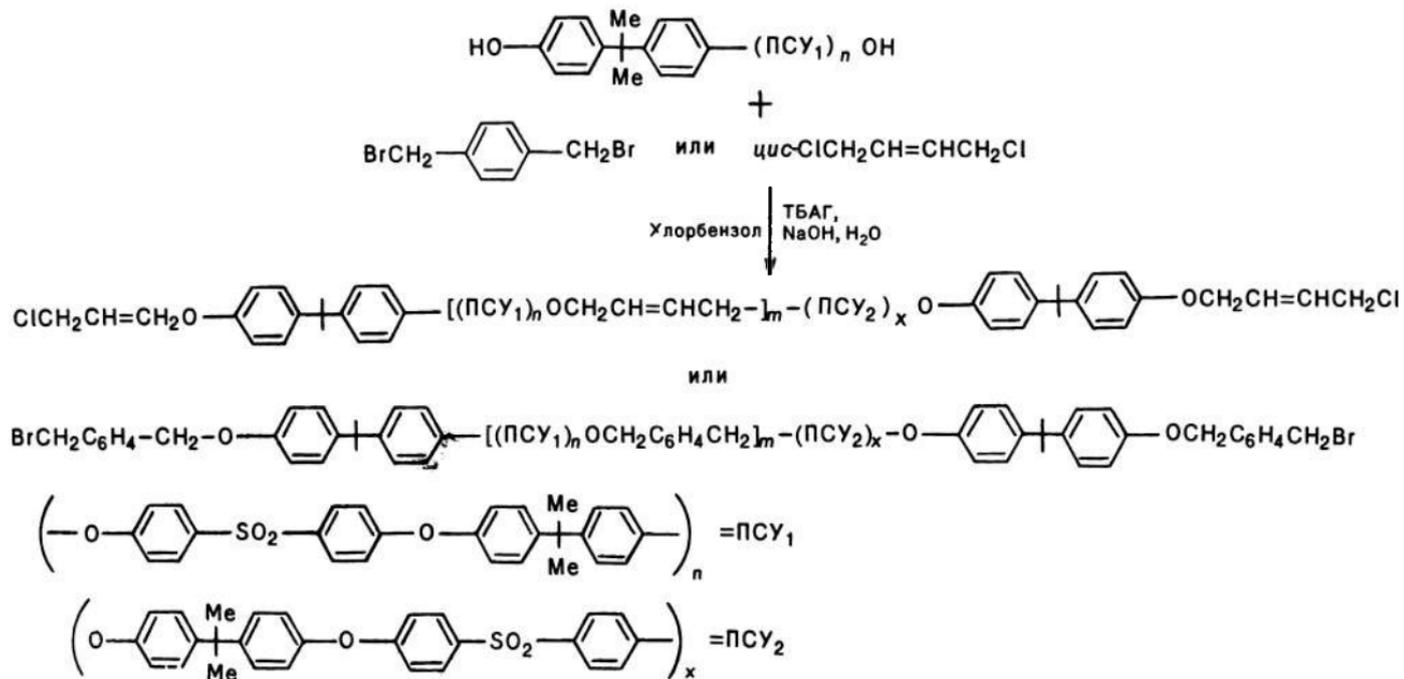


Схема 9.3. Синтез α, ω -диэлектрофильных ароматических полиэфирных сульфонов



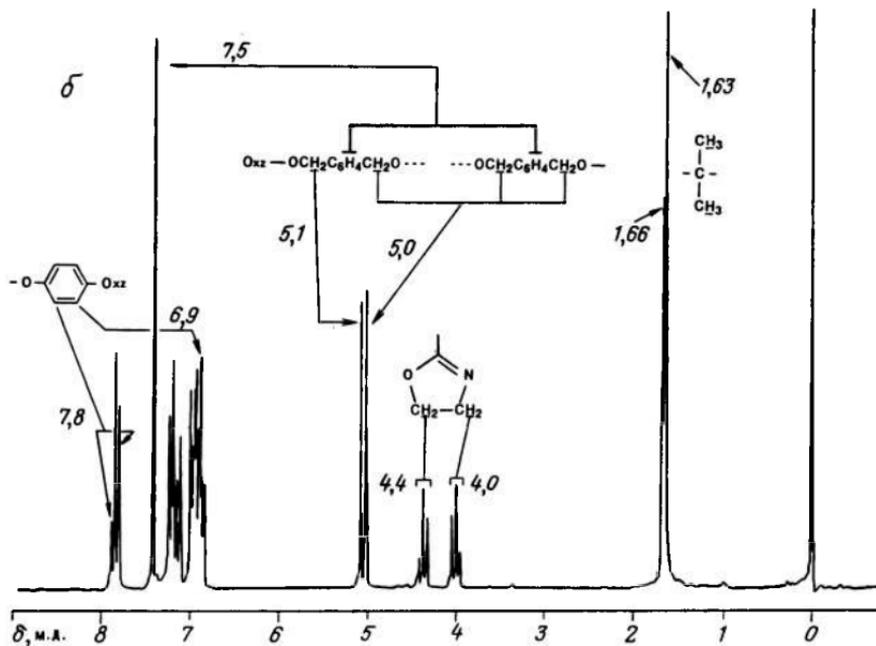
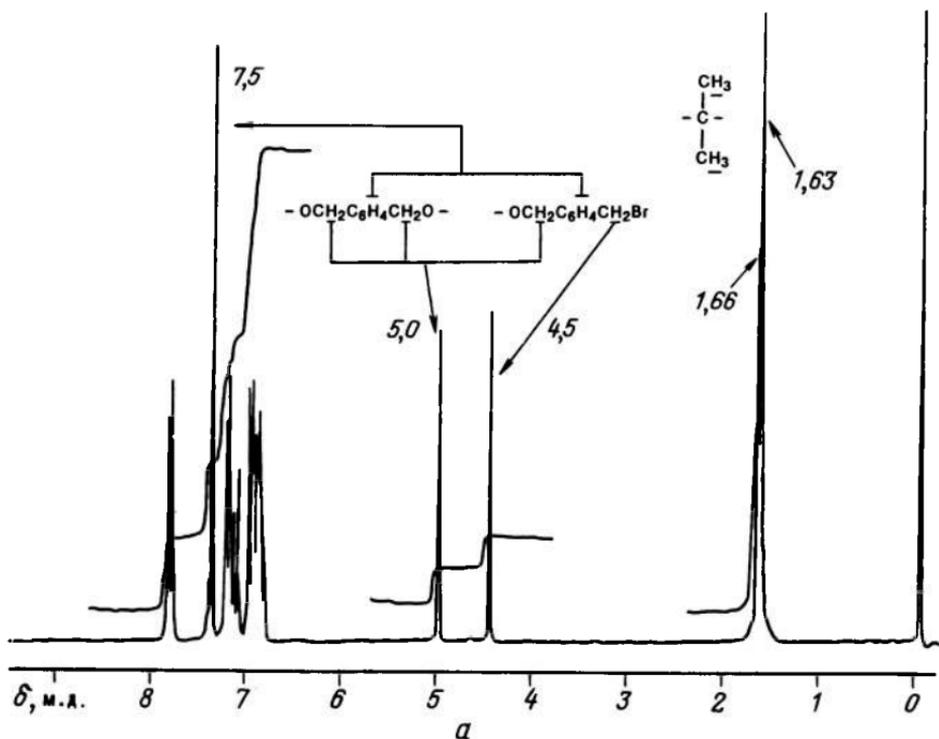
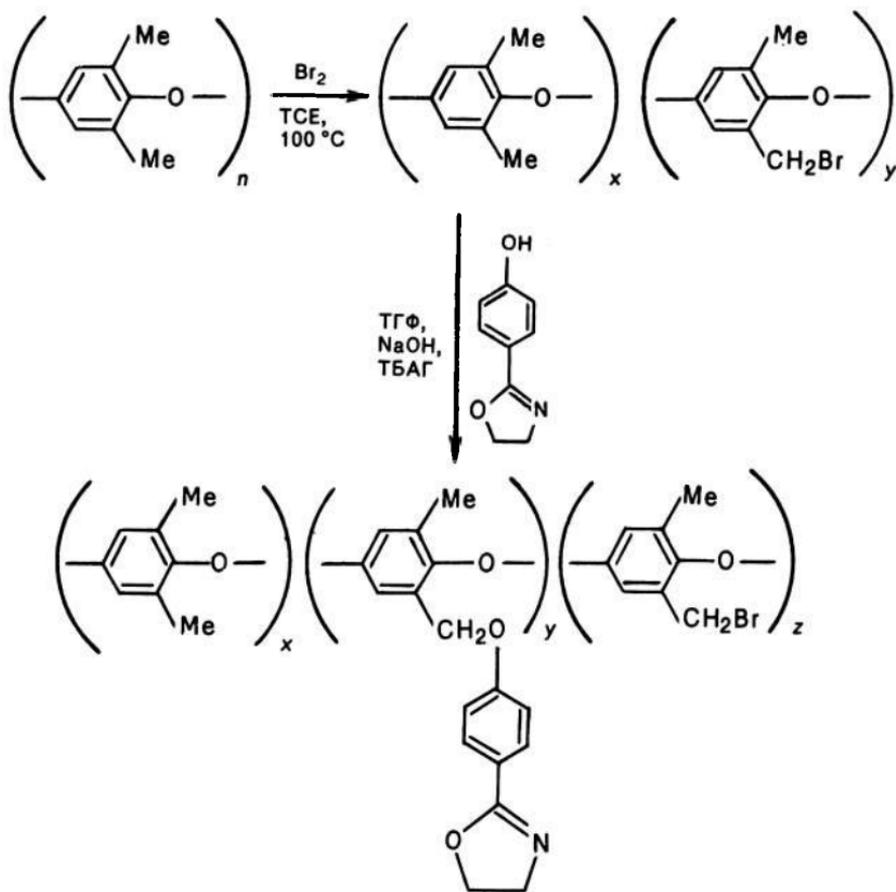


Рис. 9.1. ПМР-Спектры (CDCl_3 , ТМС) α,ω -ди(бромбензил)ароматического полисульфона (а) и полученного из него α,ω -ди-(2-п-фенокси-2-оксазолин)ароматического полисульфона (б)

Схема 9.4. Синтез функциональных полимеров, содержащих 2-оксазолиновые и бромбензильные группы



комнатной температуре. При нагревании выше температуры плавления группы $-\text{CH}_2\text{Br}$ инициируют раскрытие кольца циклического иминоэфира, что приводит к сшиванию полимерных цепей, в свою очередь вызывая значительное повышение температуры плавления.

НОВЫЙ МЕТОД МФК-СИНТЕЗА РЕГУЛЯРНЫХ СОПОЛИМЕРОВ — ПОЛИЭФИРОВ С ФУНКЦИОНАЛЬНОЙ ГРУППОЙ В КОНЦЕ ЦЕПИ

Показано [8, 21], что полиэтерификация α, ω -дieleктрофильного или α, ω -динуклеофильного олигомера бисфенолом или α, ω -дieleктрофильным олигомером в условиях межфазного катализа представляет собой новый и очень эффективный способ синтеза обычных сополимеров. Удлинение цепи двух разных α, ω -ди(фе-

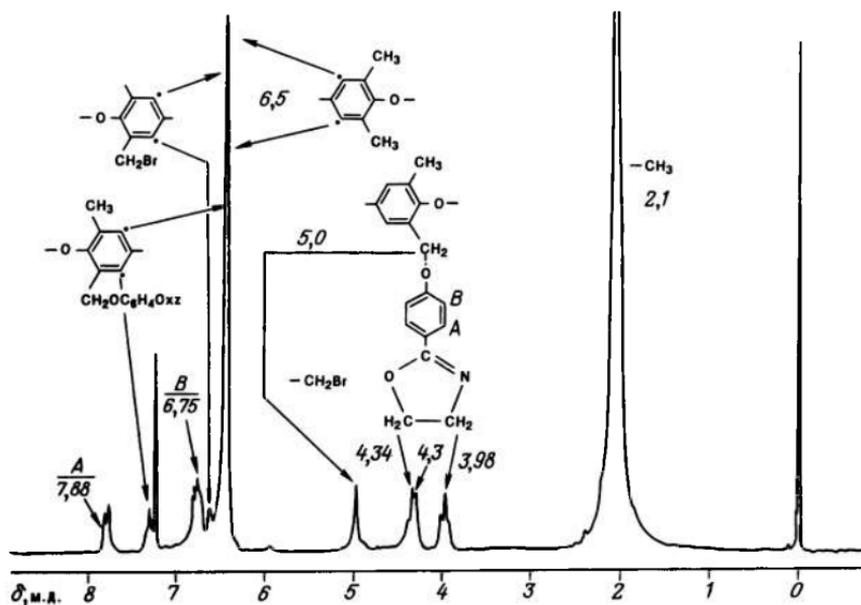


Рис. 9. 2. ПМР-Спектр (CDCl_3) поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксида, содержащего 2-оксазолин- и бромбензильные группы

нол) олигомеров диэлектрофильным мономером (МФ-катализатор) положило начало сегментным сополимерам [22].

При тщательно подобранных условиях реакции полиэтерификация олигомера ω -фенола α, ω -диэлектрофильным олигомером неожиданно приводит к чистым АВА-трехблочным сополимерам [11], в то время как полиэтерификация α, ω -диэлектрофильного олигомера α, ω -динуклеофильным олигомером представляет собой новый способ синтеза идеально чередующихся (АВ) n -блочных сополимеров [9—12, 22].

На схеме 9.5 пример синтеза поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксид — ароматический ПСУ — поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксида — АВА-трехблочного сополимера, описанный в [11]. На рис. 9.3 показаны ПМР-спектры исходных олигомеров и полученных АВА-трехблочных сополимеров. На рис. 9.4 приведены данные гель-проникающей хроматографии полученного АВА-трехблочного сополимера и двух исходных олигомеров.

ТЕРМОТРОПНЫЕ ПОЛИМЕРЫ. НОВЫЙ КЛАСС

ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ НЕРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Создан новый класс термотропных жидкокристаллических (ЖК) неразветвленных полимеров — полиэфиров бисфенолов [16—17, 23—26]. Поскольку полученные полимеры не растворяются в дипо-

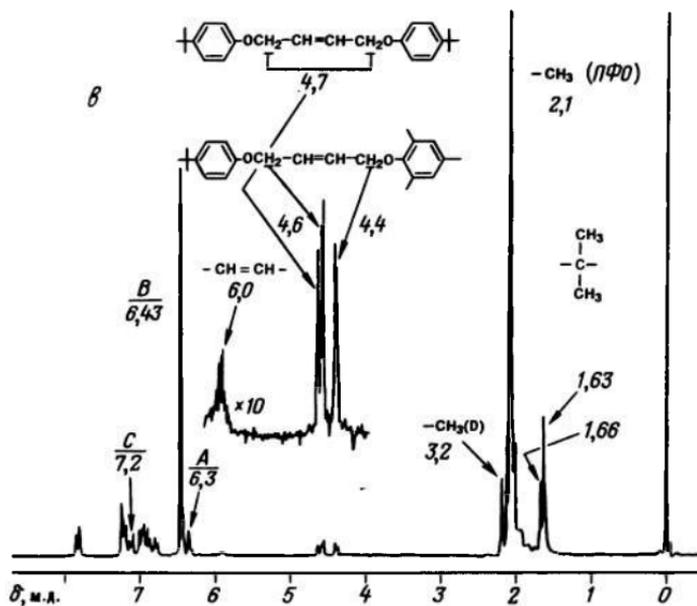
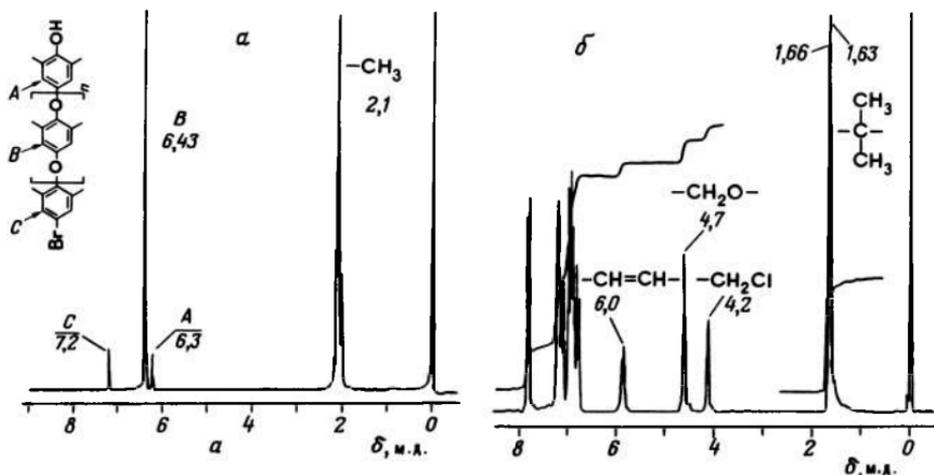
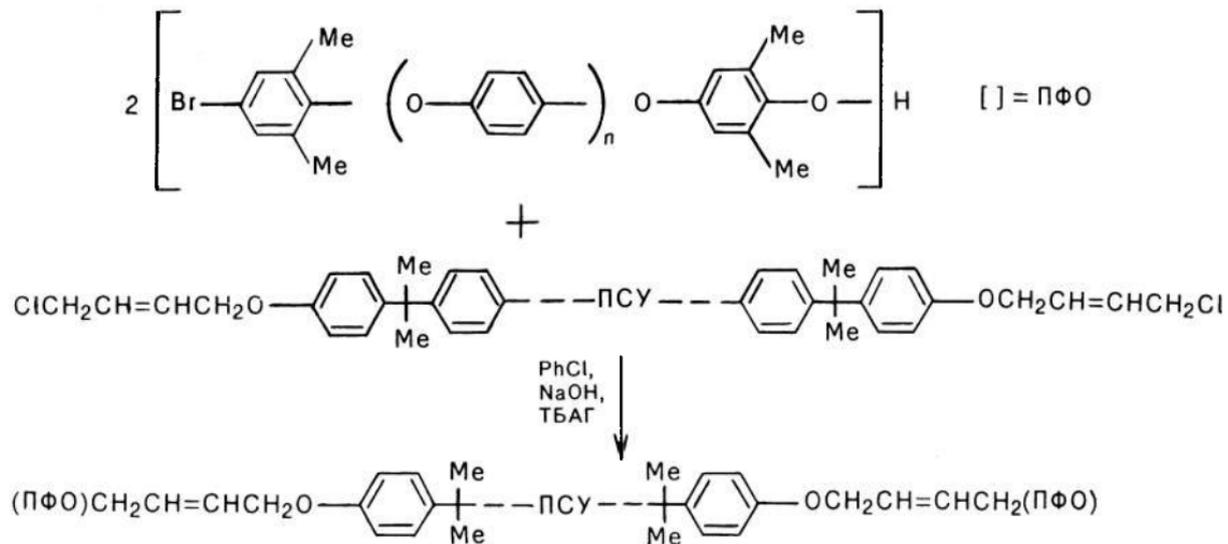


Рис. 9.3. ПМР-Спектры α,ω -(2,6-диметилфенол)-поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксида (ПФО) ($M_n=2,235$, CCl_4 , ТМС) (а), α,ω -ди(хлораллил)ароматического полисульфона (ПСУ) (см. схему 9.3) ($M_n=1,930$, $CDCl_3$, ТМС) (б) и ПФО — ПСУ—ПФО-блок-сополимера ($CDCl_3$, ТМС) (в)

лярных апротонных растворителях, их получают межфазной полиэтерификацией.

Новый класс ЖК-полимеров имеет ряд важных преимуществ. Эти полимеры можно получить, регулируя обрыв цепи и молекулярную массу, что определяет их мезоморфные свойства [16, 23—24]. ЖК-Полимеры растворимы в обычных растворителях, имеют

Схема 9.5. Синтез трехблочного ПФО-ПСУ-ПФО-сополимера



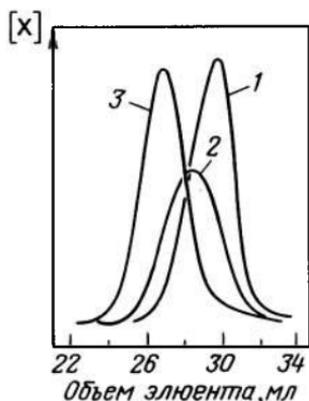


Рис. 9.4. Графики гель-проникающей хроматографии:

1 — α, ω -(2,6-диметилфенол)-ПФО, $\bar{M}_n = 1,930$; 2 — α, ω -ди-(хлораллил)-ПСУ, $\bar{M}_n = 3,900$; 3 — ПФО-ПСУ-ПФО-трех-блочный сополимер

низкую температуру размягчения и высокую термическую стабильность мезофазы по сравнению с соответствующими полиэфирами [25]. Тепловые переходы ЖК-сополимеров наблюдаются в широком интервале температур [23—25], что, естественно, влияет на их мезоморфные свойства [26]. Кроме того, изменив способы синтеза блок-сополимеров, можно получить отличные сегментированные сополимеры и чередующиеся блок-сополимеры, содержащие термотропные сегменты [27]. На схеме 9.6 приведен пример синтеза термотропных полиэфиров и сополимеров на основе 4,4-дигидроксибифенила [25]. Сравнение термических переходов ряда полимерных простых эфиров и соответствующих полиэфиров представлено на рис. 9.5. На рис. 9.6 показана возможность

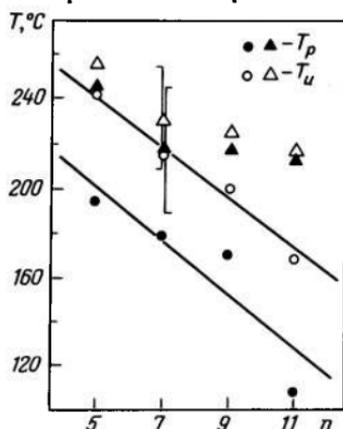
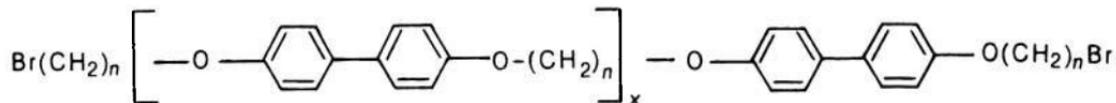
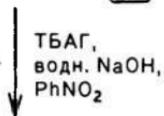
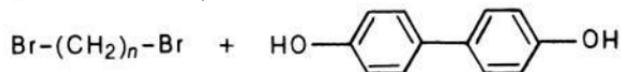


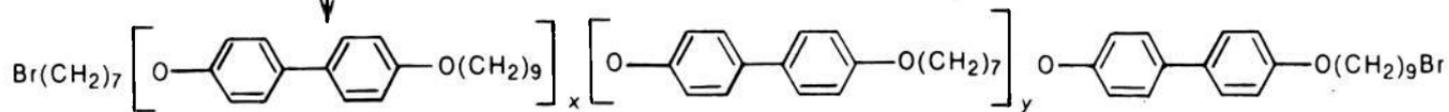
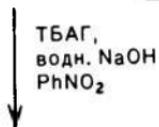
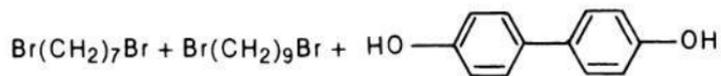
Рис. 9.5. Зависимость температуры термического перехода (T_p — размягчение, T_u — перехода к изотропной структуре) от числа метиленовых звеньев в полимерах, содержащих 4,4-дигидроксибифенил:

кружки — простые эфиры; треугольники — сложные полиэфиры

Схема 9.6. Синтез 4,4-дигидроксифенилполиэфира и сополиэфира



$n = 5, 7, 9$ или 11



Мольное отношение $x/y = 0,1 \div 9,0$

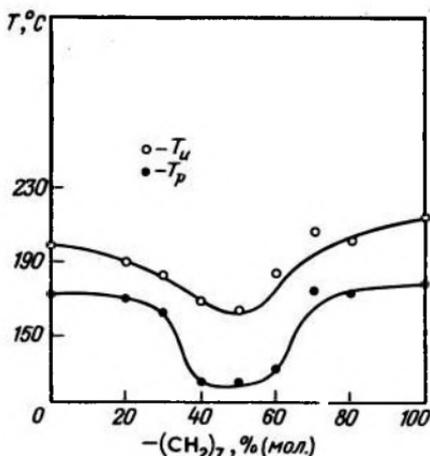


Рис. 9.6. Зависимость температуры термического перехода (T_p , T_m) от содержания 1,7-дибромгептана в реакционной смеси для гомо- и сополимеров 4,4'-дигидрокси-бифенила с 1,7-дибромгептаном и 1,4-дибромнонаном

подбора интервала термической стабильности мезофазы посредством этерификации сополимеров.

Что даст межфазный катализ химии полимеров в ближайшем будущем, прогнозировать еще рано. Мы не исследовали подробно еще механизм и кинетику процесса, а это не позволяет дать исчерпывающие ответы на все вопросы синтеза, в частности, например, почему нет «живущей полиэтерификации»?

Библиографический список

1. Starks C. M. // J. Amer. Chem. Soc. 1971. V. 93. P. 195.
2. Brandstrom A. // Preparative Ion Pair Extraction. Introduction to Theory and Practice, Apotekarsocieteten, Hassle Lakemedel, First Ed., 1974; Second Ed., 1976.
3. Brandstrom A. // Principles of phase transfer catalysis by quaternary ammonium salts in Advances in Physical Organic Chemistry. / Ed. by V. Gold. London, N. Y. Academic Press, 1977, V. 15. P. 267.
4. Вебер В., Гекель Г. Межфазный катализ в органической химии. / Пер. с англ. М.: Мир, 1980.
5. Starks C. M., Liotta C. Phase Transfer Catalysts. principles and techniques. London, N. Y. Academic Press, 1978.
6. Демлов Э., Демлов Э. Межфазный катализ / Пер. с англ. М.: Мир, 1987.
7. Methias L. J. and Carralier Jr. C. E. Eds. Crown Ethers and Phase Transfer Catalysis in Polymer Science. N. Y. Plenum Press, 1984.
8. Percec V., Auman B. C. // Makromol. Chem. 1984. V. 185. P. 617.
9. Percec V., Auman B. C. // Ibid. P. 1867.
10. Percec V., Auman B. C., Rinaldi P. L. // Polym. Bull. 1983. V. 10. P. 391.
11. Percec V., Nava H. // Makromol. Chem. Rapid Commun. 1984. V. 5. P. 319.
12. Percec V., Nava H., Auman B. C. // Poly. J. 1984. V. 16. P. 681.
13. Percec V., Rinaldi P. L., Auman B. C. // Polym. Bull. 1983. V. 10. P. 215.

14. *Percec V., Rinaldi P. L., Auman B. C.* // Polym. Bull. 1983. V. 10. P. 397.
15. *Percec V., Auman B. C.* // Ibid. 1984. V. 12. P. 253.
16. *Percec V., Shaffer T. D., Nava H.* // J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed. 1984. V. 22. P. 637.
17. *Shaffer T. D., Percec V.* // Ibid. 1986. V. 24. P. 451.
18. *Percec V., Nava H., Rodriguez-Parada J. M.* // Ibid. 1984. V. 22. P. 523.
19. *Percec V., Nava H., Rodriguez-Parada J. M.* // Polym. Bull. 1984. V. 12. P. 261.
20. *Percec V., Nava H., Rodriguez — Parada J. M.* // Advances in Polymer Synthesis. / Ed. by J. E. McGrath and B. M. Culbertson. New York, Plenum Press, 1985, p. 235.
21. *Percec V., Auman B. C.* // Polym. Bull. 1983. V. 10. P. 385.
22. *Percec V.* // Cationic Polymerization and Related Processes. / Ed. by E. J. Goethals London, N. Y. Academic Press, 1984. p. 347.
23. *Percec V., Shaffer T. D.* // Advances in Polymer Synthesis / Ed. by J. E. McGrath and B. M. Culbertson. New York, Plenum Press, 1985, p. 133.
24. *Shaffer T. D., Percec V.* // Makromol. Chem. Rapid Commun. 1985. V. 6. P. 97.
25. *Shaffer T. D., Percec V.* // J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1985. V. 23. P. 185.
26. *Shaffer T. D., Jamaludin M., Percec V.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1986. V. 24. P. 15.
27. *Shaffer T. D., Percec V.* // J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1985. V. 24. P. 185.

10.

МЕХАНИЗМ СВОБОДНОРАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА*

JERALD K. RASMUSSEN, STEVEN M. HEILMANN,
LARRY R. KREPSKI, AND HOWELL K. SMITH II

Corporate Research Laboratories,
3M, 3M Center, St. Paul, MN 55144

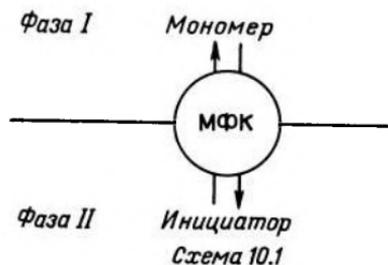
Обзор литературы о свободнорадикальной полимеризации в присутствии межфазных катализаторов свидетельствует о том, что большая часть этих реакций начинается переносом активных частиц (мономер или инициатор) из одной фазы в другую. На ход фазового переноса оказывают влияние природа межфазного катализатора и реакционной среды. Скорость полимеризации метилметакрилата (ММА) в растворе с использованием твердого персульфата калия и Аликват-336 описывается уравнением

$$v_p = k [\text{ММА}]^{1,6} [\text{Аликват-336}]^{0,2} [\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8]^{0,6}.$$

Данное выражение справедливо для процессов, у которых большая константа равновесия обмена анионов на поверхности раздела.

* См. [1].

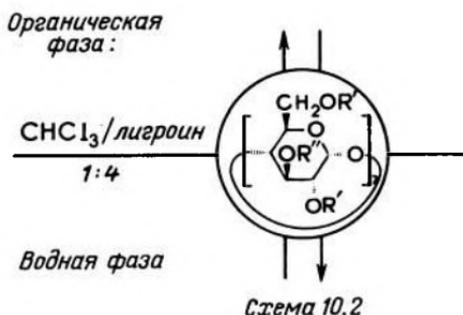
В 1981 г. сообщалось [2, 3] о первых примерах свободно-радикальной полимеризации в условиях межфазного катализа. Используя персульфат калия и межфазный катализатор (например, краун-эфиры или четвертичную соль аммония), установили, что полимеризация акриловых мономеров в растворе проходит более легко, чем в случае, когда используются обычные растворимые в органических растворителях инициаторы. Несколько ранее Воронков и его коллеги опубликовали данные [4] о том, что комплекс персульфат калия / 18-краун-6 (1 : 2) можно использовать для полимеризации стирола и метилметакрилата в метаноле. Позже мы исследовали [5] особенности свободнорадикальной полимеризации в условиях межфазного катализа, а также некоторые свойства полученных полимеров. За последние несколько лет появилось еще несколько публикаций о свободнорадикальной полимеризации в условиях межфазного катализа [6—12], инициируемой переносом (схема 10.1):



- а) ионных инициаторов из твердой фазы в жидкую органическую фазу [2, 5, 6];
- б) ионных инициаторов из жидкой водной фазы в жидкую органическую фазу [3, 5, 11, 12];
- в) нейтральных инициаторов из жидкой органической фазы в жидкую водную фазу [7—9];
- г) мономеров из жидкой органической фазы в жидкую водную фазу [10].

ЦИКЛОДЕКСТРИНЫ В КАЧЕСТВЕ МЕЖФАЗНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Исследован перенос растворимых в органической фазе инициаторов в водную среду при полимеризации растворимых в воде мономеров; в качестве межфазных катализаторов использованы циклодекстрины [7—9]. Было установлено, что *гептакис*-(2,6-О-диметил)- β -циклодекстрин (ДМ- β -ЦД) и *гептакис*-(2,3,6-О-триметил)- β -циклодекстрин (ТМ- β -ЦД) увеличивали скорость полимеризации в двухфазной системе вода : хлороформ — лигроин (1 : 4) растворимых в воде мономеров при использовании различных инициаторов, растворимых в органической фазе (схема



10.2). В присутствии циклодекстрина конверсия в 2,4—12,5 раз больше. В целом результаты наводят на мысль о том, что циклодекстрины могут образовывать комплексы с инициатором в органической фазе, а затем переносить инициатор в водную фазу для обеспечения полимеризации. Детали механизма, однако, не ясны, поскольку лишь в половине исследованных примеров более липофильный катализатор — ТМ- β -ЦД был эффективнее ДМ- β -ЦД. Кроме того, оба циклодекстрина по-разному реагировали на увеличение полярности органической фазы.

Совсем недавно описан [10] новый аспект свободнорадикальной полимеризации в условиях межфазного катализа. В этой работе пришли к выводу, что метилированные β -циклодекстрины ускоряют полимеризацию нерастворимых в воде мономеров, содержащих арильную группу в двухфазной системе вода / хлороформ; использованы растворимые в воде инициаторы. Как показали эксперименты, реакция начинается с перехода мономера из органической фазы в водную, где идет инициирование полимеризации, затем следует обратный переход в органическую фазу, где происходит рост цепи полимера. Однако механизм требует уточнения.

КРАУН-ЭФИРЫ КАК МЕЖФАЗНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

Описана окислительно-восстановительная полимеризация метилметакрилата без растворителя [6]. Полимеризация происходила при температуре $< 50^\circ\text{C}$ в присутствии межфазного катализатора 18-краун-6 и персульфата калия / бисульфита натрия как окислительно-восстановительной пары. В отсутствие бисульфита степень полимеризации невелика или она вообще не происходит. Скорость полимеризации v_p пропорциональна корню квадратному от концентрации крауна [6, 13]:

$$v_p \approx [18\text{-Краун-6}]^{0,6} \quad (10.1)$$

В наших первоначальных исследованиях полимеризации бутилакрилата в присутствии твердого персульфата калия в растворе

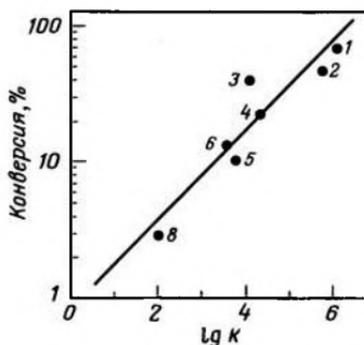


Рис. 10.1. Зависимость конверсии бутилакрилата в полимер от константы устойчивости комплексов K^+ / краун-эфир в метаноле (кривая рассчитана из анализа регрессии):

1 — 18-краун-6; 2 — дициклогексил-18-краун-6; 3 — 21-краун-7; 4 — дибензо-18-краун-6; 5 — 15-краун-5; 6 — циклогексил-15-краун-5; 8 — 1,10-диаза-18-краун-6 [2]

ацетона [2] мы попытались установить связь между скоростью полимеризации и способностью различных краун-эфиров связывать катион калия. Некоторая корреляция была обнаружена между $\lg v_p$ и $\lg K$ (где K — константа устойчивости комплекса краун-эфир — K^+ в растворе метанола) (рис. 10.1). Эти данные подтвердили, что реакция идет в условиях МФК.

ЧЕТВЕРТИЧНЫЕ АММОНИЕВЫЕ СОЛИ КАК МЕЖФАЗНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

Мы также исследовали полимеризацию бутилакрилата в двухфазных системах (этилацетат / вода [3]) с использованием в качестве инициатора системы персульфат калия / четвертичная аммониевая соль (для растворения персульфата использовали минимальное количество воды). Было установлено, что симметричные четвертичные соли более эффективны как межфазные катализаторы. Кроме того, наибольший эффект достигнут при использовании липофильных четвертичных солей. Эти результаты позволили предположить образование четвертичного аммониевого персульфата в органической фазе.

До последнего времени данные работ [11, 12] являются самыми doskonaльными о кинетике свободнорадикальной полимеризации в условиях межфазного катализа. Эти исследования проводили в двухфазных системах вода / органический растворитель с персульфатом калия или аммония в качестве инициатора и подтвердили наши выводы [2, 3] о том, что полимеризация в условиях МФК идет быстрее, чем с помощью обычных инициаторов.

Полимеризация акрилонитрила (АН) в системе толуол / вода

была проведена при использовании бромида гексадецилтриметил-аммония в качестве межфазного катализатора [12]. Удалось предложить простую кинетическую модель, объясняющую экспериментальные данные. Было установлено, что персульфат гексадецилтриметиламмония растворим в смесях толуол / АН и катализирует полимеризацию в этой однородной системе приблизительно с такой же скоростью, как и в двухфазной системе. Этот результат дает основание предположить, что анионный обмен на поверхности раздела фаз должен быть окончательно завершен при этих условиях. Наличие поверхности раздела фаз совершенно не препятствует анионному обмену. Факторы, осложняющие дальнейший анализ механизма, были следующими: а) осаждение полиакрилонитрила в ходе полимеризации; б) нелинейное изменение конверсии во времени и особенно изменение скорости полимеризации во времени; в) нелинейная зависимость скорости полимеризации от концентрации мономера; г) очень медленная полимеризация или ее отсутствие при концентрациях $АН < 2,0 M$; д) проведение процесса без перемешивания.

Пункты (б) и (г) могут быть взаимосвязаны, поскольку снижение скорости начинает наблюдаться при конверсии около 40%, т. е. когда $[АН]$ падает приблизительно до $2,25 M$. Отмечена [14, 15] очень медленная полимеризация этилакрилата при концентрациях $1 M$ в этилацетате с использованием межфазного катализатора бромида тетрабутиламмония, либо 18-краун-6.

При полимеризации метилметакрилата в двухфазной системе (этилацетат / вода, гексадецилпиридинийхлорид (ГПХ) — межфазный катализатор) установлено [11], что v_p прямо пропорциональна концентрации ММА. Подтверждением того, что процесс идет по механизму межфазного катализа, является отсутствие влияния природы катиона (NH_4^+ или K^+) персульфата на скорость полимеризации. Несмотря на увеличение скорости полимеризации с ростом концентрации четвертичной соли, наблюдалось замедление скорости по мере приближения концентрации ГПХ к концентрации персульфата. Однако логарифмическая зависимость почти линейная и дает $v_p \approx [ГПХ]^{0.4}$ при $60^\circ C$ ($R=0,987$) и $v_p \approx [ГПХ]^{0.65}$ при $54^\circ C$ ($R=0,978$).

С ростом концентрации персульфата скорость полимеризации увеличивалась до максимума, а затем уменьшалась. В этом случае в логарифмической зависимости нет нелинейных областей. Интересно, что присутствие воды обязательно для осуществления полимеризации в данной системе. Видимо, этот процесс не был действительно МФК и большая часть четвертичного аммониевого персульфата была, по всей вероятности, сконцентрирована на поверхности раздела фаз. Возможное участие мицелл [16, 17], увеличивающих скорость расщепления персульфата в водном растворе [16], не исследовано. К тому же перемешивание затрудняло анализ результатов.

Недавно опубликованы данные [20] о кинетике полимеризации стирола в двухфазной системе вода / *o*-дихлорбензол с использованием персульфата калия как инициатора и тетрабутиламмонийбромидом как межфазного катализатора. Эти исследования проводили при постоянных ионной силе и рН, и был сделан вывод о том, что скорость полимеризации определяется квадратным корнем из концентрации персульфата калия, концентрацией тетрабутиламмонийбромида и объемом водной фазы. Было также установлено, что растворимость персульфата тетрабутиламмония в органической фазе была довольно малой. Тщательный анализ результатов свидетельствовал о том, что иницирование осуществлялось распадом персульфата в водной фазе, за чем следовал перенос анион-радикала сульфата в фазу, содержащую органический растворитель и мономер.

НОВЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Наши кинетические исследования были посвящены полимеризации ММА в органическом растворителе с использованием твердого персульфата калия и межфазного катализатора. Все реакции проводили со скоростью > 500 об/мин, чтобы устранить любые эффекты, обусловленные недостаточным перемешиванием [17]. Первоначально полимеризация велась при 60°C в растворе циклогексанона. Использование 18-краун-6 в качестве катализатора сделало обязательным наличие бисульфита натрия. Скорость полимеризации была в пределах 10—12%-ой конверсии в час. Скорость v_p в присутствии метилтрикаприламмонийхлорида (Аликват-336) увеличилась примерно в три раза. Положительный результат способствовал более тщательному изучению действия Аликвата-336 на систему.

Обнаружено влияние полярности растворителя на скорость полимеризации (табл. 10.1). Для трех исследованных растворителей зависимость между v_p и диэлектрической проницаемостью ϵ была линейной ($R=0,970$).

Последующие кинетические исследования проводили в растворе *o*-ксилола. Конверсия мономера линейно нарастала (рис. 10.2).

Таблица 10.1. Влияние полярности растворителя на скорость полимеризации*

Растворитель	ϵ	$v_p \cdot 10^4$, моль/(л·с)
Циклогексанон	18,3	4,10
<i>o</i> -Дихлорбензол	9,93	3,53
<i>o</i> -Ксилол	2,57	2,30

* 60°C ; $[\text{MMA}] = 3,75 \text{ M}$; $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 9,35 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{Аликват-336}] = 1,79 \cdot 10^{-2} \text{ M}$.

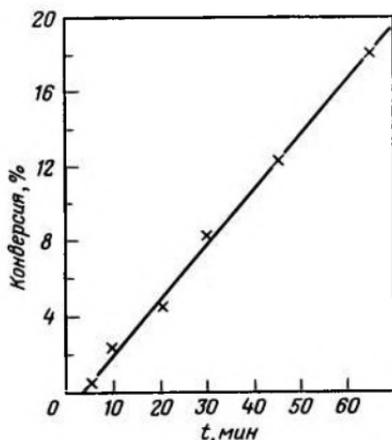


Рис. 10.2. Конверсия ММА в полимер при 60 °С ([ММА] = 2,82 М; [Аликват-336] = 1,79 × 10⁻² М; [K₂S₂O₈] = 9,35 · 10⁻³ М. Линия вычислена из анализа регрессии (R = 0,9995)

Непродолжительный индукционный период обусловлен временем, которое требовалось для достижения равновесия реакционной смесью; для расчета скорости брали участки кинетических кривых после достижения системой равновесия.

Зависимость v_p от [ММА], [Аликват-336] и [K₂S₂O₈] приведена в табл. 10.2—10.4 соответственно.

Исходя из экспериментальных данных, скорость определяется следующей формулой:

$$v_p = k [\text{ММА}]^{1.6} [\text{Аликват-336}]^{0.2} [\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8]^{0.6} \quad (10.2)$$

Таблица 10.2. Зависимость (v_p) от [ММА] при 60 °С ([Аликват-336] = 1,79 · 10⁻² М; [K₂S₂O₈] = 9,35 · 10⁻³ М в о-ксилоле)

[ММА], моль/л	$v_p \cdot 10^4$, моль/(л·с)	[ММА], моль/л	$v_p \cdot 10^4$, моль/(л·с)
1,88	0,787	3,32	2,09
2,34	1,03	3,75	2,30
2,82	1,37	4,69	3,23

Таблица 10.3. Зависимость v_p от [Аликват-336] при 60 °С ([ММА] = 3,75 М; [K₂S₂O₈] = 9,35 · 10⁻³ М в о-ксилоле)

[Аликват-336] · 10 ³ , моль/л	$v_p \cdot 10^4$, моль/(л·с)
4,48	1,67
8,98	1,98
17,9	2,30
35,9	2,51
53,9	2,78

Таблица 10.4. Зависимость v_p
от $[K_2S_2O_8]$ при
 $60^\circ C$ ($[MMA] = 3,75 M$;
 $[Аликват-336] = 1,79 \cdot 10^{-2} M$ в *о-ксилоле*)

$[K_2S_2O_8] \cdot 10^3$, моль/л	$v_p \cdot 10^4$ моль/(л·с)
4,68	1,13
9,36	2,30
18,7	2,59

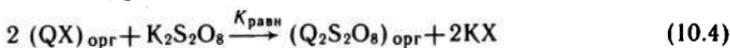
Порядки по $[MMA]$ и $[Аликват-336]$ вполне точные и коэффициенты корреляции $R > 0,99$, для персульфата $R = 0,923$.

КИНЕТИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Согласно теории скорость свободнорадикальной полимеризации мономера M пропорциональна квадратному корню из концентрации инициатора I при бимолекулярном обрыве цепи [18]:

$$-d[M] / dt = v_p = k [I]^{0,5} [M]. \quad (10.3)$$

В реакциях полимеризации в условиях МФК, если предположить, что обмен простых ионов происходит на поверхности раздела фаз жидкость — жидкость или твердое тело — жидкость [17] [Уравнение (10.4)]



и что инициатором является персульфат четвертичного аммониевого основания (в отсутствие четвертичной соли полимеризация незначительна или ее вообще нет), можно показать, что

$$[Q_2S_2O_8]_{орг}^{0,5} = \frac{K_{равн}^{0,5} [Q]_{общ} [K_2S_2O_8]^{0,5} [KX]}{[KX]^2 + 2K_{равн} [QX]_{орг} [K_2S_2O_8]}. \quad (10.5)$$

Отсюда

$$v_p = k K_{равн}^{0,5} \frac{[Q]_{общ} [K_2S_2O_8]^{0,5} [KX] [M]}{[KX]^2 + 2K_{равн} [QX]_{орг} [K_2S_2O_8]}. \quad (10.6)$$

Из уравнений (10.4) и (10.6) можно представить себе два случая.

1. $K_{равн}$ имеет большое значение.

В этой ситуации $[KX]^2$ превосходит знаменатель и уравнение (10.6) можно заменить уравнением (10.7):

$$v_p = k K_{равн}^{0,5} [Q]_{общ} [K_2S_2O_8]^{0,5} [M] / [KX]. \quad (10.7)$$

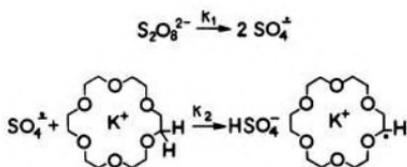
2. $K_{равн}$ имеет небольшое значение.

Уравнение (10.6) упрощается в уравнение (10.8):

$$v_p = k \frac{[Q]_{\text{общ}}[KX][M]}{2K_{\text{равн}}^{0,5}[QX]_{\text{орг}}[K_2S_2O_8]^{0,5}} \quad (10.8)$$

В первом случае описывается наблюдаемое влияние концентрации персульфата на скорость полимеризации. Более того, по мере приближения $[Q]_{\text{общ}}$ к $[KX]$ скорость полимеризации имеет тенденцию становиться независимой от концентрации четвертичной соли; тем самым качественно обосновывается относительная нечувствительность к $[Аликат-336]$. Основная трудность состоит в объяснении влияния $[MMA]$ на скорость процесса. В свободно-радикальной полимеризации имеется ряд случаев, когда порядок по мономеру становится > 1 [18]. Это, к примеру, может случиться, если скорость инициирования зависит от концентрации мономера, в частности если эффективность инициатора непосредственно влияет на $[M]$, приводя к $v_p \approx [M]^{1,5}$. Такой факт может иметь место и в нашем случае.

В ранних исследованиях распада персульфата калия в водном растворе в присутствии 18-краун-6 установлено [19], что краун-эфир вступает в окислительно-восстановительные реакции с персульфатом:



Аналогичная реакция с солями четвертичных оснований теоретически обоснована в [16]. Конкуренция между MMA и четвертичной солью могла бы, таким образом, повлиять на скорость инициирования. Можно ожидать также, что увеличение полярности раствора вместе с увеличением MMA оказывает некоторое, хотя, пожалуй, небольшое влияние на v_p . Необходимы дополнительные исследования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В литературе появились примеры полимеризации в условиях межфазного катализа. Из этих данных видно, что перенос активных центров из одной фазы в другую происходит уже на этапе инициирования полимеризации. Тем не менее ясно, что механизм процесса очень сложен и одна общая кинетическая схема может быть явно недостаточной для описания всех его стадий. Время, в течение которого будет происходить фазовый перенос и перенос активных центров, будет зависеть в большей мере от природы

двух фаз, полярности полимеризуемых мономеров и, что особенно важно, от природы межфазного катализатора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все использованные растворители были реактивной чистоты и осушены молекулярными ситами 4А [21]. Стеклообразную посуду перед применением тщательно промывали, а затем ополаскивали три раза дистиллированной водой и ставили на ночь сушить в печь.

Персульфат калия перекристаллизовывали из дистиллированной воды и сушили под вакуумом. Метилметакрилат очищали путем пропускания его через силикагель и оксид алюминия, за чем следовала перегонка под вакуумом. Без дополнительной очистки использовали 18-краун-6, бисульфит натрия и Аликват-336 (Мол. масса 535).

Типовая методика. Метилметакрилат (18,76 г; 0,187 моль) и Аликват-336 (0,480 г, $8,97 \cdot 10^{-2}$ моль) помещали в мерную колбу и разбавляли до 50 мл *o*-ксилолом. Трехгорлую круглодонную колбу вместимостью 250 мл, снабженную механической мешалкой и обратным холодильником, с отверстием для инертного газа помещали на водяную баню и поддерживали температуру ($60 \pm 0,5$) °С. В колбу вносили персульфат калия (0,1264 г, $4,68 \cdot 10^{-4}$ моль) и содержимое продували аргоном. При перемешивании (500 об/мин) добавляли раствор мономера. Сразу же отбирали аликвоту (0,5 мл) (нулевая точка), последующие аликвоты отбирались через 5—15 мин. Аликвоты помещали в склянки с завинчивающейся пробкой и охлаждали до 0 °С (для анализа необходимо, чтобы в течение нескольких часов не происходила полимеризация). Концентрацию мономера в пробах определяли методом газожидкостной хроматографии (10% UCW 98 на хромосорбе W, температура колонки 75 °С), брали среднее арифметическое двух измерений (внутренний стандарт — растворитель).

Библиографический список

1. Это седьмая статья из серии наших работ по МФК свободнорадикальных реакций. Шестая статья см. [5].
2. *Rasmussen J. K., Smith H. K.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1981. V. 103. P. 730.
3. *Rasmussen J. K., Smith H. K.* // *Makromol. Chem.* 1981. V. 182. P. 701.
4. *Рахматуллина Т. Н., Вайбородина Е. Н., Ржепка А. В. и др.* // *Высокомо- мол. соед. сер. В.* 1979. V. 21, P. 229 CA. 1979. V. 90, P. 187436v.
5. *Rasmussen J. K., Smith H. K.* *Crown ethers and phase transfer catalysis in polymer science* / Ed. by L. J. Mathias and C. E. Jr. Carraher. New York: Plenum Press. 1984, p. 105—119.
6. *Takeishi M., Ohkawa H., Hayama S.* // *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 1981. V. 2. P. 457.
7. *Kunieda N., Taguchi H., Shiode S., Kinoshita M.* // *Ibid.* 1982. V. 3. P. 395.
8. *Taguchi H., Kunieda N., Kinoshita M.* // *Ibid.* P. 495.
9. *Taguchi H., Kunieda N., Kinoshita M.* // *Makromol. Chem.* 1983. V. 184. P. 925.
10. *Kunieda N., Shiode S., Ryoshi H. e. a.* *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 1984. V. 5. P. 137.
11. *Jayakrishnan A., Shan D. O.* // *J. Polym. sci. Polym. Chem. Ed.* 1983. V. 21. P. 3201.
12. *Jayakrishnan A., Shah D. O.* // *J. Appl. Polym. Sci.* V. 29. P. 2937.
13. Рассчитано из рис. 1 работы [6].
14. *Smith H. K.* Неопубликованные результаты нашей лаборатории.
15. *Goźdz A. S.* Institute of Organic and Polymer Technology, Technical University of Wrocław, Poland, первичное сообщение.

16. *Crematy E. P.* Makromol. Chem. 1971. V. 143. P. 125.
17. *Starks C. S., Liotta C.* Phase Transfer Catalysis. New York, Academic Press 1978; Chapter 2.
18. *Odian G.* Principles of Polymerization. New York, Wiley-Interscience, 1981; 2nd Edition, Chapter 3.
19. *Rasmussen J. K., Heilmann S. M., Toren P. E., e. a.* // J. Am. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 6845.
20. *Ghosh N. N., Mandal B. M.* // Macromolecules. 1986. V. 19. P. 19.
21. *Burfield D. R., Gan G — H., Smithers R. H.* // J. Appl. Chem. Biotechnol. 1978. V. 28. P. 23.

11.

АРОМАТИЧЕСКОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ ПРИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА В СИСТЕМЕ ТВЕРДОЕ ВЕЩЕСТВО / ЖИДКОСТЬ

RAYMOND KELLMAN, ROBERT F. WILLIAMS, GEORGE DIMOTSIS,
DIANA J. GERBI, AND JANET C. WILLIAMS

Department of Chemistry, San Jose State University,
San Jose, CA 95192 Division of Earth
and Physical Sciences, The University
of Texas at San Antonio,
San Antonio, TX 78285

Катализ в системе твердое вещество/жидкость реакций ароматического нуклеофильного замещения является новым способом получения полимеров с большой молекулярной массой. Результаты данной работы расширяют область применения межфазного катализа и позволяют получать разнообразные новые модельные соединения и полимеры с большой молекулярной массой.

В модельных реакциях, катализируемых основанием (твердая фаза) и краун-эфирами, в качестве нуклеофилов были использованы ароматические оксиды, сульфиды и имиды, а в качестве субстратов — ряд фторированных ароматических соединений. Биснуклеофилы реагируют с этими ароматическими соединениями и легко претерпевают дизамещение с образованием полимеров. Скорость реакции в этих гетерогенных системах сильно зависит от структуры катализатора, природы растворителя и наличия следов воды в жидкой органической фазе. Эти параметры влияют на концентрацию и структуру краун-комплексированных катион-

нуклеофильных ионных пар в растворе. Получены данные, из которых видно, что с перфторарил-субстратами процесс идет по механизму переноса электрона, а не анионного замещения. Обсуждаются особенности синтеза, оптимизации параметров МФК и механизма.

В работах [1—4] 1965—1971 гг. было установлено, что межфазный катализ является эффективным и универсальным методом синтеза. С тех пор исследования МФК стали интенсивнее [5—7]. В химии полимеров МФК успешно применялся сначала в анионной полимеризации, а совсем недавно и в поликонденсации [5, 8, 9]. Мы довольно широко исследовали применение межфазного катализа в системе твердое тело/жидкость для осуществления поликонденсации [10].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

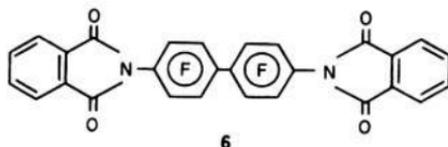
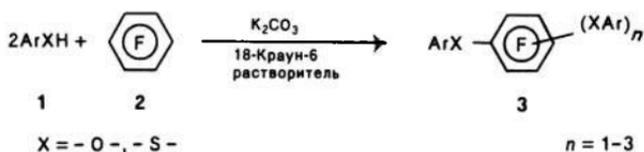
Мы начали свою работу с исследования нуклеофильного ароматического замещения. В качестве субстратов мы использовали активированные арилгалогениды. Предстояло выяснить, смогут ли ароматические соединения претерпевать замещение в мягких условиях межфазного катализа в системе твердое вещество/жидкость. Если да, то их можно будет использовать в реакции сополимеризации с рядом бис(нуклеофилов) для получения галогенированных полиарилэфиров, сульфидов, сульфонэфиров и прочих важных полимеров, которые в настоящее время трудно синтезировать.

Было изучено влияние структуры реагентов на их реакционную способность на ряде простых модельных реакций, затем исследовали реакции с использованием более сложных пар мономеров. Мы старались установить оптимальные условия осуществления МФК в системе твердое вещество/жидкость, т. е. определить природу и количество катализатора, растворитель, природу основания в качестве твердой фазы и количество воды в жидкой органической фазе. И наконец, мы хотели объяснить механизм процесса поликонденсации в условиях МФК в системе твердое вещество/жидкость как универсального синтетического метода.

В качестве модельных соединений использовали 4-изопропилфенол (1; X=—O—) и 4-*трет*-бутилтиофенол (1, X=—S—) в реакции с гексафторбензолом (2; ГФБ) или с одним из субстратов бисарильного ряда. Реакцию проводили в условиях межфазного катализа в системе твердое вещество/жидкость; органический растворитель — жидкая фаза, краун-эфир, обычно 18-краун-6 — катализатор, и безводный K_2CO_3 как основание и твердая фаза. Твердое основание реагирует с фенолами и тиофенолами с образованием реакционноспособного комплекса

краун-эфир — феноксид или тиофеноксид калия. Взаимодействие двух молей модельного фенола с ГФБ в кипящем ацетоне, диметилацетамиде (ДМАА) или ацетонитриле позволяет получить с превосходным выходом ($\sim 90\%$) бис[1,4-(4-изопропилфенокси)]перфторбензол (3; $X = -O-$). Анализ спектра ^{19}F -ЯМР выявил распределение изомеров в продукте: $99,8\%$ — пара и $0,1\%$ — мета. Кроме того, были обнаружены $0,1\%$ 1,2,4- и следы 1,3,5-тризамещенных (3; $n=2$) продуктов. При использовании более двух молей фенола наряду с повышенным количеством тризамещенных продуктов был обнаружен 1, 2, 4, 5-тетразамещенный продукт (3; $n=3$). Реакция двух молей 4-трет-бутилтиофенола с ГФБ в аналогичных условиях давала фактически количественные выходы соответствующего бис[1,4-(4-трет-бутилтиофенокси)] перфторбензола (3; $X = -S-$). В этом случае ^{19}F -ЯМР-спектр показывал исключительное парадизамещение. Эти результаты продемонстрировали возможность полимеризации в мягких условиях МФК в системе твердое вещество / жидкость с использованием ГФБ в качестве бифункционального сомономера, а также возможность включения ГФБ в состав полимера с образованием в основном пара-замещенного линейного полимера. Образование модельных три- и тетраарилоксидов наводило на мысль о том, что на галогенароматических звеньях во фторированных полиарилоксидах может происходить разветвление и/или сшивание цепей.

Модельные исследования были осуществлены с несколькими бис(арил)субстратами 4а—4в: перфторбифенил (4а; ПФБ), перфторфенилсульфид (4б; ПФФС) и перфторбензофенон (4в; ПФБФ). Эти реакции проводили при тех же условиях МФК, как и с ГФБ. В любом случае бисарилы 4а—4в претерпевали 4,4'-заме-



щения двумя молями нуклеофилов с отличными, часто количественными, выходами продуктов 5а—5в. Избыток нуклеофила не приводил к образованию полизамещенных продуктов, что свидетельствовало о том, что МФК-поликонденсация бисариллов путем ароматического замещения проходит легко и приводит в результате к линейным полимерам без разветвлений.

Исключительный интерес представляла собой реакция двух молей фталимида калия с 1 моль ПФБ в кипящем ацетонитриле в присутствии 18-краун-6. Данная реакция с мономерными молекулами или с полимерными аналогами является новым методом синтеза арилимида с помощью МФК. Через четыре часа в неоптимизированных условиях МФК получали бисамид 6 с выходом приблизительно 50%. Это указывает на то, что фталимид-анион является достаточно сильным нуклеофилом в присутствии 18-краун-6, а также демонстрирует возможность синтеза полиимидов — важного класса термически устойчивых полимеров — с помощью МФК-поликонденсации.

Полимеризацию проводили с использованием ряда бисфенолов и бистиофенолов (7а—7д) с ГФБ и с (4а—4в) бисгалогенароматическими соединениями.

Обычно в эквимольные по сомономеру растворы (около 2,5 М) добавляли избыток безводного K_2CO_3 и 27,7% (мол.) 18-краун-6. Реакцию проводили в различных растворителях в интервале температур 55—80 °С. Результаты показали, что на полимеризацию влияют природа растворителя и катализатора, а также наличие воды в органической фазе. В оптимальных условиях полимеры обычно получали с большими выходами и сравнительно высокими молекулярными массами, что подтверждено измерением характеристической вязкости η (табл. 11.1).

Таблица 11.1. Выход продуктов поликонденсации бисфенолов и бистиофенолов с гексафторбензолом 2

Полимер	Выход, %	η^*
8а	93	0,58 (CHCl ₃)
8б	99	0,37 (ТГФ)
8в	100	0,11 (ТГФ)
8г	100	Нерастворим
8д	84	Нерастворим

* 0,5% (масс.) раствор, 30 °С.

На сшивание цепей, происходящее при поликонденсации с ГФБ, указывали быстрое превращение полимера в гель в некоторых опытах и частичная нерастворимость некоторых выделенных полимеров. Были проведены контрольные эксперименты без катализатора, чтобы продемонстрировать каталитическую природу

рых сомономер ПФФ, были нерастворимы. Характеристическая вязкость растворимых полимеров лежит в пределах 0,1—0,7.

Ряд биснуклеофилов 7а—7д был сополимеризован с ПФБ, ПФФС или с ПФБФ (4а—4в). Условия реакции были аналогичны условиям поликонденсации с ГФБ. Большинство полимеров были нерастворимы и имели низкую молекулярную массу. Исключение составили бисфенол А (7а) и 4,4'-димеркаптодифениловый эфир (7г) (табл. 11.2). Эти нуклеофилы реагировали с бисарилами с образованием слабо растворимых полимеров (9а—9е), что, в свою очередь, делало возможным получение полимеров с низкой молекулярной массой ($\eta = 0,4 \div 0,6$).

Таблица 11.2. Выход продуктов полимеризации бисфенола А и 4,4'-димеркаптодифенилсульфида с фторированными бисарилами 4а — 4в

Полимер	Выход, %	η^*
9а	95	0,62
9б	84	0,22
9в	83	0,21
9г	95	0,46
9д	90	0,29
9е	94	0,31

* 0,5% (масс.) раствор, 30 °С.

Как и ожидалось, полярность жидкой фазы оказывала большое влияние на катализ (табл. 11.3 и 11.4). Каталитический эффект был установлен путем определения выходов и вязкостей полимеров, полученных при прочих равных условиях как с катализатором, так и без него. В высокополярной апротонной среде (например, ДМА) отмечался небольшой каталитический эффект, а в растворителях с меньшей полярностью (например, ацетон) наблюдался значительный каталитический эффект. Ацетонитрил давал промежуточный эффект.

В высокополярных средах соотношение концентраций простых нуклеофильных ионных пар и краун-комплексованных нуклеофильных ионных пар больше. В растворителях низкой полярности простой ионспаренный нуклеофил слабо растворим и указанное соотношение небольшое. Соответственно скорость некатализируемой реакции мала и не существенна для общей скорости замещения в ароматических соединениях. Однако скорость катализируемой реакции в значительной степени возрастает в неполярных средах вследствие нуклеофильности краун-комплексованной ионной пары. Это приводит к более высокой скорости замещения, чем в полярных средах [6]. В отсутствие катализатора («холостые»

Таблица 11.3. Влияние природы растворителя и наличия межфазного катализатора на полимеризацию с ГФБ^а

Полимер	Растворитель	Выход, %	η^b
8а	ДМАА	90	0,50
	ДМАА ^б	88	0,42
	Ацетон	93	0,58
	Ацетон ^б	0	—
	ДМСО	80	Нерастворим
	ДМСО ^б	50	»
	Хлорбензол	5	0,36
	Хлорбензол ^б	2	Олигомер
	Толуол	10	»
	Толуол ^б	3	»
	1,4-Диоксан	24	»
1,4-Диоксан ^б	6	»	
ТГФ	3	»	
8б	ДМАА	100	0,37
	ДМАА ^б	0	—
8в	ДМАА	100	0,11
	ДМАА ^б	0	—
8г	ДМАА	80	Нерастворим
	ДМАА ^б	84	»
	Ацетон	84	»
8д	ДМАА	93	»
	ДМАА ^б	90	»
	Ацетон	100	»
	Ацетон ^б	0	—

^а Реакцию проводили в диметилацетамиде (ДМАА) в течение 24 ч, 80 °С; в ацетоне — 48 ч, 55 °С, в хлорбензоле — 48 ч, 80 °С; в ДМСО — 24 ч, 80 °С; в толуоле — 48 ч, 80 °С и в ТГФ — 48 ч, 80 °С.

^б Без катализатора.

^в 0,5% (масс.) раствор в CHCl_3 или ТГФ, 30 °С.

опыты) в растворителях низкой полярности концентрация простой нуклеофильной ионной пары — единственного реакционноспособного нуклеофильного центра — небольшая, что приводит к очень низкой скорости замещения ароматических соединений.

Высокомолекулярные соединения не образуются в таких растворителях, как хлорбензол и толуол. В условиях МФК в подобных жидких средах выделены и идентифицированы олигомеры, зачастую димеры и тетрамеры, образующиеся с большим выходом. Нерастворимость полимеров в этих средах предотвращала рост цепей до полимера с высокой молекулярной массой. Арилполимеры, в особенности построенные из 1,4-фенилена или 4,4'-бифенилена в основной цепи, имеют низкую растворимость и осаждаются из раствора. Особенно остро этот вопрос встал при полимеризации бисарильных субстратов. Большинство этих материалов были нерастворимы во всех используемых растворителях. Очень важно, что замещение ароматических соединений в присут-

Таблица 11.4. Влияние природы растворителя и наличия межфазного катализатора на полимеризацию ПФБ^а

Полимер	Растворитель	Выход, %	η^b
9а	ДМАА	90	0,50
	ДМАА ^б	91	0,42
	CH ₃ CN	95	0,62
	CH ₃ CN ^б	66	0,40
9г	ДМАА	80	0,30
	ДМАА ^б	88	0,28
	CH ₃ CN	95	0,46
	CH ₃ CN ^б	92	0,30

^а Реакцию проводили в ДМАА при 80 °С и в кипящем CH₃CN.

^б Без катализатора.

^в 0,5% (масс.) раствор.

ствии МФ-катализаторов происходит без всяких затруднений даже в растворителях слабой полярности.

Установлено, что каталитическое действие краун-эфиров зависит от природы нуклеофила: чем сильнее нуклеофильный агент, тем меньше каталитическое действие краун-эфира. К примеру, с тиофеноксидом калия выходы полимеров были почти количественными с катализатором и без него. Напротив, в тех же условиях реакция ПФБ с фталимидом калия — более слабым нуклеофилом приводит к производному **6** с 50%-ым выходом в присутствии катализатора и лишь с 2—3%-ым в его отсутствие. Однако эта разница является в действительности результатом различной растворимости краун-комплексованных нуклеофилов в органической жидкой фазе. Сейчас подробно исследуется влияние нуклеофильности в катализируемых и некатализируемых реакциях.

Известно, что присутствие следов воды в органической фазе оказывает сильное влияние на скорость МФК-процессов в системе твердое вещество/жидкость [11—13]. Ранее установлено, что полимеризация в условиях МФК не происходила в «абсолютно сухих» или «влажных» растворителях. Мы исследовали влияние небольших количеств воды в жидкой органической фазе на полимеризацию бисфенола А и ГФБ [14]. Растворители тщательно сушили и анализировали на содержание воды путем потенциометрического титрования по Карлу Фишеру. В серии опытов с катализатором и без него, в различных растворителях исследовали влияние содержания воды на полимеризацию. Определяли выходы полимеров и характеристическую вязкость η как функции содержания воды во всех исследованных растворителях. Обнаружено, что оптимальное содержание воды, выраженное в молярном соотношении воды к катализатору, значительно изменяется в зависимости от природы растворителя (табл. 11.5 и рис. 11.1—11.3).

Влияние воды было изучено на реакции ГФБ и бисфенола А в качестве модельной для фторарилэфирных полимеров, но воздей-

Таблица 11.5. Влияние содержания воды на полимеризацию бисфенола А и ГФБ [14]

Растворитель	$[H_2O]/[Cat]^a$, моль/моль	Выход, %	η^b
ДМАЦ	1,7	90	0,50
Ацетон	2,3	93	0,58
Хлорбензол	0,7	50	

^a Содержание воды определяли потенциометрическим титрованием по Карлу Фишеру.

^b 0,5% (масс.) раствор в $CHCl_3$, 30 °С.

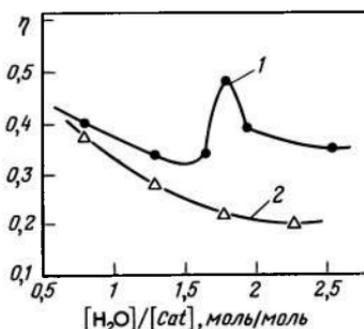


Рис. 11.1. Влияние воды на выход полимера 8а в ДМА в присутствии (1) и отсуствии (2) катализатора 18-краун-6 [14]

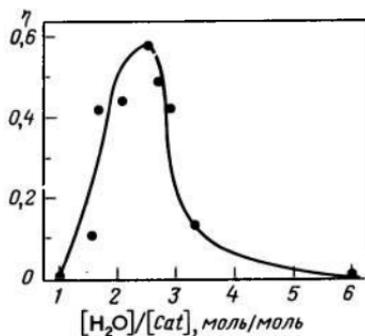


Рис. 11.2. Влияние воды на выход полимера 8а в ацетоне в присутствии катализатора 18-краун-6 (некатализируемые реакции не дали полимерных продуктов) [14]

ствие следов воды наблюдается и в других исследованных системах мономеров [15]. Ускорение полимеризации в присутствии следов воды может быть результатом сольватации краун-комплексанной ионной пары, которая должна увеличивать концентрацию данных частиц в апротонной среде. Или, как полагает Лиотта [13], вода локализуется на поверхности твердых частиц соли и образует новую область в МФК-системе твердое

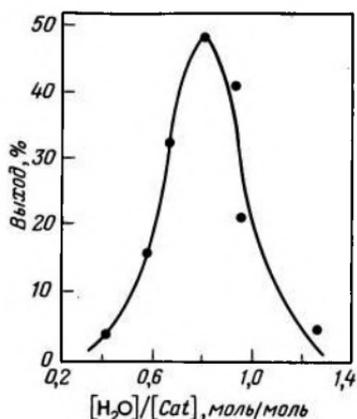
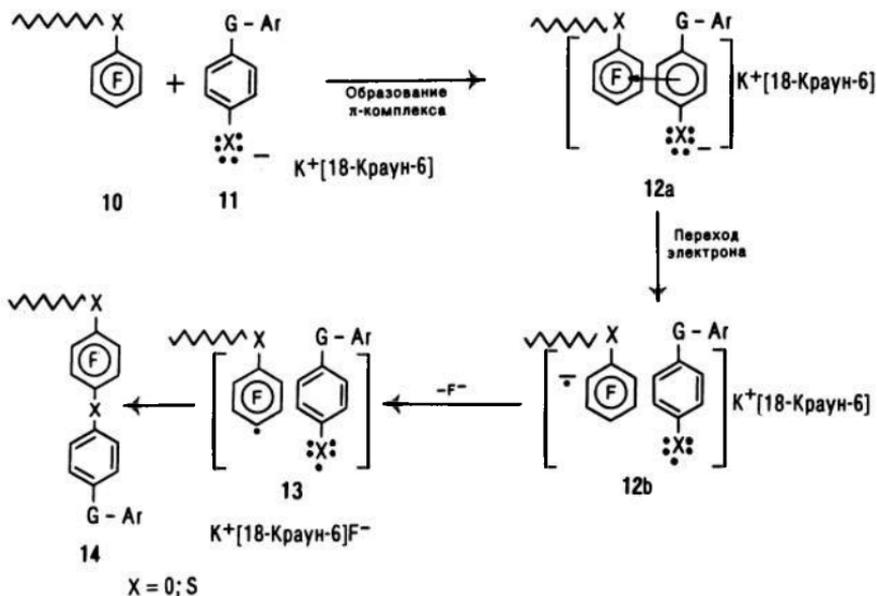


Рис. 11.3. Влияние воды на взаимодействие гексафторбензола с бисфенолом А в хлорбензоле в присутствии катализатора 18-краун-6 (продукты катализируемой реакции — олигомеры; без катализатора реакция не протекает) [14]

тело/жидкость. Эта область (или «омега-фаза») эффективно извлекает 18-краун-6 из органической жидкой фазы, и катализ происходит не в органической фазе.

Традиционный механизм замещения в ароматических соединениях в настоящее время пересмотрен [16]. Экспериментальные данные и расчеты по методу MINDO/3, которые связывают способность к ipso-замещению и замещению водорода в бензольном ядре с зарядностью, указывают на предпочтительность ipso-замещения и на большую устойчивость анионных интермедиатов по сравнению со свободнорадикальными [17]. Интересно, что фтор легче замещается, чем другие группы в ходе свободнорадикального ароматического замещения. Установлено [18—20], что механизм S_NAr и $S_{RN}1$ — общие для нуклеофильного замещения в ароматических соединениях. Ранее мы опубликовали результаты [21—22], которые дают возможность предположить, что путь с участием свободных радикалов в реакции поликонденсации в присутствии МФ-катализаторов (твёрдое тело/жидкость) успешно конкурирует с анионным замещением в перфторарильных субстратах (схема 11.1), т. е. ионные пары катализатора и нуклеофила 11 могут принимать форму π -комплекса 12а с ядром полифторарила, лишенным электронов. Этот комплекс, чувствительный к переходу электронов из нуклеофила в субстрат, при ароматическом замещении приводит к переходному состоянию свободнорадикального характера. Образование продукта 14 может произойти при потере фторид-иона из комплекса 12б и последующей быстрой гибели пары радикалов в клетке растворителя (13).

Схема 11.1



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оборудование. Температуру плавления без поправок определяли на лабораторном устройстве Mel-Temp. Газовую хроматографию осуществляли на газовом хроматографе Varian Aerograph 100 либо на хроматографе Hewlett-Packard-5880. Для снятия ИК-спектров использовали спектрофотометры Beckman IR-9 и Perkin Elmer FT-1800. Спектры ЯМР снимали на спектрометре IBM NP-80 FT. Элементные анализы для всех новых мономеров и полимеров проведены в лаборатории Micro Tech, Lab., Inc., Скоки, шт. Иллинойс. Измерения вязкости разбавленного раствора проводили с помощью капиллярных вискозиметров Оствальда — Фенске при 30 °С. Содержание воды во всех органических растворителях, используемых в качестве жидкой фазы в опытах в присутствии МФ-катализаторов, анализировали потенциометрическим титрованием по Карлу Фишеру с использованием автоматического титратора модели Metrohm AG CN 9100.

Материалы. Все используемые растворители были высокой степени чистоты, их сушили известными способами, дегазировали и хранили в атмосфере сухого азота. Бисфенол А (Бис А) и 4,4'-тиоидифенол (ТДФ) дважды перекристаллизовывали из толуола. 4,4'-Сульфонилдифенил (СДФ) дважды перекристаллизовывали из смеси метанол — вода (65/35). 4-Изопропилфенол дважды перекристаллизовывали из гексана. 4,4'-Бисфенилдитиол (БФДТ) дважды перекристаллизовывали из смеси этанол — вода. Гексафторбензол, перфторбифенил (ПФБ), перфторбензофенон (ПФБФ) и 18-краун-6 использовали без дополнительной очистки. Перфторенилсульфид (ПФФС) получали обработкой пентафторбензола $n\text{-BuLi}$ и SCl_2 [23]. Безводный карбонат калия перед употреблением оставляли на ночь в сушильном шкафу (130 °С), а затем переносили в реакционную колбу, к которой была присоединена резиновая камера с азотом.

Исследования модельных реакций

Получение бис[1,4-двузамещенного перфторбензола] и бис[4,4'-двузамещенного перфторбифенила]. К раствору 4,85 ммоль ГФБ или ПФБ и 9,65 ммоль 4-изо-

пропилфенола или 4-трет-бутилтнфенола в 20 мл растворителя добавляли 20,8 ммоль K_2CO_3 и 1,34 ммоль 18-краун-6. Смесь перемешивали магнитной мешалкой и нагревали до кипения (или до 80 °С с ДМАА) и при постоянном перемешивании выдерживали в атмосфере сухого N_2 в течение 4—24 ч. Для реакции с ГФБ смесь реагентов вливали в 25 мл этилового эфира и 50 мл дистиллированной воды. Водный слой отделяли, а органический слой дважды промывали порциями по 25 мл 10%-ым водным NaOH и насыщенным раствором NaCl. Эфирный раствор сушили ($MgSO_4$) и концентрировали (на роторном испарителе), получая продукт-сырец с выходом приблизительно 90%. Продукт-сырец обычно перекристаллизовывали из этанола или из смеси этанол/вода и выделяли главным образом пара-дизамещенные продукты.

В случае нерастворимых бис[4,4'-дизамещенных перфторбифенилов] реакционную смесь выливали в ~100 мл H_2O . Нерастворимый продукт отфильтровывали и промывали последовательно H_2O , C_2H_5OH и CH_2Cl_2 . Продукт-сырец высушивали (в вакуумной печи при 80 °С) и для очистки дважды сублимировали. Модельные продукты характеризовали с помощью ИК (прозрачная жидкость или KBr), масс-спектрометрии и элементного анализа. 1H - и ^{19}F -ЯМР-спектры были сняты для всех растворимых продуктов. Для реакций с фталимидом калия не было необходимости в использовании K_2CO_3 .

Методика поликонденсации. К раствору 5,18 ммоль ГФБ или ПФБ и 5,19 ммоль соответствующего бисфенола или бистнфенола в 20 мл растворителя добавляли 22,4 ммоль безводного K_2CO_3 и 1,43 ммоль 18-краун-6. Гетерогенную смесь перемешивали с помощью магнитной мешалки, подогревали на масляной бане и продували азотом. После охлаждения до комнатной температуры смесь медленно выливали в 150 мл метанола и энергично перемешивали. Твердые вещества отфильтровывали и промывали трижды в делительной воронке дистиллированной водой (по 300 мл), затем сушили на воздухе и помещали в вакуумную печь (80 °С) на 24 ч. Растворимые полимеры характеризовали с помощью ИК- и ПМР-спектров. Элементный анализ всех полимеров удовлетворителен. Растворимость полимеров определяли в ТГФ, ДМФА, диоксане, толуоле, *m*-крезоле, хлороформе и серной кислоте. Процент нерастворимого полимера определяли гравиметрически. Характеристические вязкости растворимых полимеров определяли для 0,5% (масс.) растворов либо в хлороформе, либо в ТГФ. Для полимеров с более высокой молекулярной массой пленки для растворимых полимеров получали из раствора, а для нерастворимых полимеров выдавливали при расплавлении до ~300 °С.

Влияние воды на полимеризацию. К раствору 4,76 ммоль ГФБ и 4,76 ммоль бисфенола А в 20 мл соответствующего растворителя с известным содержанием воды добавляли 20,6 ммоль K_2CO_3 и 1,32 ммоль 18-краун-6. Краун-эфир при необходимости высушивали отгонкой с ацетонитрилом. Содержание воды в растворителе и катализаторе определяли во всех опытах титрованием по Карлу Фишеру. Затем в реакционную смесь добавляли определенные количества воды, порциями по 10 мкл. Гетерогенную смесь при перемешивании с помощью магнитной мешалки подогревали на масляной бане в атмосфере азота. После охлаждения до комнатной температуры реакционную смесь при непрерывном перемешивании медленно вливали в 300 мл осадителя. Отфильтрованные твердые вещества промывали три раза порциями по 300 мл дистиллированной воды. Продукт сушили на воздухе, затем под вакуумом при 80 °С 24 ч. Характеризовали, как указано выше.

Библиографический список

1. Makosa M., Serafinowa B. // Roczn. Chem. 1965. V. 339. P. 1223.
2. Brandstrom A., Junggren U. // Acta. Chem. Scand. 1959. V. 23. P. 2204.
3. Starks C., Napier D. R. (to Continental Oil Co.), U. S. Patent 3,992, 432 (1976); Netherlands Patent 6, 804,687 (1968).
4. Starks C. M. // J. Am. Chem. Soc. 1971. V. 93. P. 195.

5. Вебер В., Гекель Г. Межфазный катализ в органической химии. /Пер. с англ. М.: Мир, 1980.
6. Starks C. M., Liotta C. L. Phase Transfer Catalysis: Principles and Practice. New York: Academic, 1978.
7. Демлов Э., Демлов Э. Межфазный катализ / пер. с англ. М.: Мир, 1987.
8. Schnell H. Chemistry and Physics of Polycarbonate. New York, Interscience Publishers, 1964, p. 37—41.
9. Symposium on Crown Ethers and Phase Transfer Catalysis in Polymer Chemistry. Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem. 1982. V. 23 (1). P. 139—192.
10. Kellman R. e. a. // Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem. 1980. V. 21 (2). P. 164; Ibid. 1981. V. 22 (2). P. 383.
11. Kellman E. e. a. // Ibid. P. 385.
12. Zahalka H. A., Sasson Y. Y. // Chem. Soc., Chem. Commun. 1984. P. 1652.
13. Liotta C. L. // Prepr., Div. Pet. Chem., Am. Chem. Soc. 1985. V. 30 (3). P. 367.
14. Kellman R. e. a. // J. Poly. Sci., Poly. Lett. Ed. 1985. V. 23. P. 551.
15. Kellman R. e. a. Неопубликованные результаты.
16. Traynham J. G. // Chem. Rev. 1979. V. 79 (4). P. 323.
17. Gandour R. D., Traynham J. G. Abstracts of Papers. 173rd National Meeting of the American Chemical Society. New Orleans, La., March 1977; American Chemical Society; Washington, D. C.; Abstr. ORGN — 137.
18. Orvik J. A., Bunnett J. F. // J. Am Chem. Soc. 1970. V. 92. P. 2417.
19. Bunnett J. F. // Acc. Chem. Res. 1978. V. 11. P. 413.
20. Bernasconi C. F. // Acc. Chem. Res. 1978. V. 11. P. 147.
21. Kellman R. e. a. // Polym. Prepr., Am. Chem., Soc., Div. Polym. Chem. 1981. V. 22 (2). P. 387.
22. Kellman R. e. a. Abstracts of Papers. 189th National Meeting of the American Chemical Society, Miami, Fl. April 1985; American Chemical Society; Washington, D. C.; Abstr. ORGN — 100.
23. Tatlow J. C. e. a. // J. Chem. Soc. 1964. P. 763.

12.

ТРЕХФАЗНЫЙ КАТАЛИЗ В ХИМИИ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ АНИОНОВ

ROBERT A. SAWICKI

Texaco Research Center, Beacon, NY 12508

Способность простых или модифицированных оксидов металлов катализировать различные химические превращения широко освещена в литературе. Если эти реакции проводят в присутствии второго нерастворимого реагента, то может получиться трехфазная реакционная система твердое вещество / жидкость / твердое вещество. Установлено, что иммобилизованные на оксиде полиэтиленгликоли способствуют реакциям замещения и карбонилирования. Для эффективного образования металлоорганических анионов лучше применять

оксид алюминия в качестве носителя, модифицированный системами неорганическое основание / оксид металла. Такие соединения, как октакарбонилдикобальт или пентакарбонил железа, легко превращаются в соответствующие анионы. В соответствии со схемой карбоксиалкилирования в реакциях с монооксидом углерода, спиртами и электрофилами, такими как бензилгалогениды и оксираны, образуются соответствующие сложные эфиры. К преимуществам такой каталитической системы относятся высокая селективность, хорошие выходы, мягкие условия реакции и легкость разделения продуктов. Были сделаны попытки определить стадию каталитического цикла, в которой участвует поверхность оксида металла.

Синтез новых межфазных катализаторов и их применение исследовано в [1]. Такие соединения, как четвертичные аммониевые и фосфониевые соли, фосфоамиды, краун-эфиры, криптанды и полиэфиры с открытой цепью, способствуют протеканию ряда анионных реакций. К ним относятся: алкилирование [2], реакции карбенов [3], реакции илидов [4], эпоксицирование [5], полимеризация [6], восстановление [7], окисление [8], элиминирование [9] и замещение [10] (приведены лишь некоторые). Уникальная активность межфазного катализатора состоит в его способности переносить ион через границу фаз, которая разделяет несмешивающиеся жидкости в двухфазной реакционной системе жидкость — жидкость. Для упрощения технологии МФ-катализаторы иммобилизовали на органических полимерах [11] и металлических оксидах [12]. Катализаторы на носителе функционируют либо в реакционной системе жидкость / твердое вещество / жидкость, либо в системе твердое вещество / жидкость / твердое вещество. Катализатор переносит анионы с поверхности кристаллической решетки в жидкую фазу. В этом случае на скорость реакции сильно влияет адсорбция [13].

Установлено, что химическим превращениям способствуют простые тугоплавкие оксиды, например оксид алюминия [14]. Благодаря использованию носителей увеличиваются скорость реакции замещения и окисления [15], десульфирования [16] и окислительного сочетания [17]. Основные преимущества применения таких носителей: селективность, реакционная способность и простота выделения продуктов.

Межфазный катализ был применен в металлорганической химии [18], в частности, при получении катализаторов на основе переходных металлов [19] и их использовании в изомеризации [20], карбонилировании [21] и восстановлении [22].

Первое сообщение [23] о применении межфазного катализа

в химии карбониллов металлов относится к 1977 г. Установлено, что этим методом легко генерируются анионы карбонила металла, которые используются для синтеза л-аллильных, кластерных и орто-металлированных комплексов [24].

Мы стали заниматься этой областью катализа в 1980 г. Сначала мы получали межфазные катализаторы на носителе, затем заинтересовались химией обработанных основаниями оксида алюминия [25] и реакционной способностью анионов карбониллов металлов на носителе.

Одним из классов межфазных катализаторов являются полиэтиленгликоли с высокой молекулярной массой [26], которые были присоединены к органическим полимерам для обеспечения быстрого отделения от реакционной массы [27], что очень важно во многих промышленных процессах, в которых критериями выбора катализатора являются регенерируемость, стабильность, доступность и безопасность [28].

Мы сосредоточили свое внимание на простых схемах иммобилизации полиэтиленгликолей на поверхности оксидов металлов. Поверхность силикагеля содержит как силанольные группы, так и силоксановые [29]. Был предложен простой синтетический путь образования ковалентной связи между ОН-группой гликоля и поверхностью оксида [30].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Иммобилизованные полиалкиленгликоли

Полиалкиленгликоли и их монометилловые эфиры с разными молекулярными массами, кипятили в толуоле как с силикагелем, так и с оксидом алюминия. Элементный анализ продуктов по углероду показывал степень функционализации в пределах между 0,1—0,4 ммоль гликоля на 1 грамм носителя, что характерно для оксидов металла. Непосредственно перед использованием порошки обычно экстрагируют в аппарате Сокслета толуолом или метанолом для удаления адсорбированного гликоля. В табл. 12.1 приведены несколько примеров таких систем [31].

Затем оценили каталитическую способность этих материалов в условиях МФК [32]. В табл. 12.2 представлены результаты реакции ацетата калия с 1-бромбутаном в различных растворителях. Полиэтиленгликоль на SiO_2 в толуоле показал самую высокую активность. Полипропиленгликоль был гораздо менее активным. В литературе [33] сообщалось о том, что полиэтиленгликоли имеют спиральную конфигурацию, которая объясняет их способность захватывать в комплекс катионы металла.

Благодаря стерическому эффекту метильной группы полипропиленгликоли имеют непланарную зигзагообразную цепь. Таким

Таблица 12.1. Полиалкиленгликоли, иммобилизованные на поверхности оксидов металлов

Гликоль*	Носитель	с, %	ммоль гликоля/г оксида
ПЭГ-400	SiO ₂	6,9	0,33
ПЭГ-40	Al ₂ O ₃	4,1	0,20
ПЭГММЭ-350	SiO ₂	5,6	0,27
ПЭГММЭ	Al ₂ O ₃	3,1	0,17
ППГ-425	SiO ₂	6,0	0,30
ППГ-425	Al ₂ O ₃	3,8	0,19

* ПЭГММЭ-350 — монометиловый эфир полиэтиленгликоля, средняя молекулярная масса 350.
 ППГ-425 — полипропиленгликоль.

Таблица 12.2. Выходы продуктов в реакции 1-бромбутана с ацетатом калия в кипящем растворителе

Катализатор	[Гликоль], ммоль	Время, ч	Растворитель	Выход*, %
SiO ₂	—	3 (6)	PhCH ₃	0 (37)
ПЭГ-400	10	3	->-	32
ПЭГ-400/SiO ₂	6,6	3 (6)	->-	58 (70)
ПЭГ-400/Al ₂ O ₃	4,0	3	->-	33
ППГ-425/SiO ₂	6,0	3 (6)	->-	7 (10)
ПЭГ-400/SiO ₂	6,6	3	PhCH ₃ /H ₂ O	0
ПЭГ-400/Al ₂ O ₃	4,0	3	H ₂ O	49

* На основании газо-хроматографического анализа с использованием в качестве декана внутреннего стандарта.

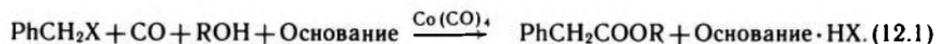
образом, низкая экстракционная способность полипропиленгликолей объясняется конформационными эффектами.

Полиэтиленгликоли, иммобилизованные на оксидах металлов, считаются наиболее подходящими для реакций, в которых не требуется перенос аниона через границу двух жидких фаз. Реакция замещения легко происходит в органической или водной среде, но в двухфазной водно-органической системе она не наблюдается. В целом реакционная способность этих катализаторов зависит от растворимости нуклеофила в чистом гликоле. Это было экспериментально доказано при сравнении активности иодида натрия, ацетата калия, ацетата натрия и цианида калия в реакции с 1-бромбутаном. Выходы соответствовали растворимости соли в чистом гликоле (NaI > KOAc > NaOAc > KCN).

Карбонилирование бензилгалогенидов

Межфазные катализаторы [34] эффективно ускоряют некоторые металлорганические реакции, идущие через анионные частицы в водно-органической двухфазной реакционной системе. К ним относятся реакции комплексов кобальта и железа. Лучшая мо-

дельная реакция — это карбонилирование бензилгалогенидов с использованием катализатора — аниона тетракарбонилкобальта. В литературе [35] появились многочисленные примеры синтеза фенилуксусной кислоты с использованием гидроксида натрия и триалкиламмониевой соли [уравнение (12.1)]. Эта реакция проходит при низких давлениях монооксида углерода и невысоких температурах.



Ранее [36] при карбонилировании алкилгалогенидов требовалось применение амальгамы натрия для образования аниона тетракарбонилкобальта из димера.

Сложные эфиры являются важными в практическом отношении соединениями и в литературе есть данные о прямых способах их синтеза. Среди примеров — применение карбонила никеля в системе растворителей метанол—диметилформамид [37]; непосредственное превращение бензилового спирта в метилфенилацетат с использованием карбонила кобальта [38] и реакционная система, в которой применяли аммониевую соль на полимерном носителе [39].

Гликолевые катализаторы на носителе лучше проявляли себя в ускорении реакций, протекающих в одном растворителе. Мы исследовали карбонилирование бензилгалогенидов с использованием спирта как растворителя, основания и карбонила кобальта. Изучена реакция бензилбромида при комнатной температуре и давлении монооксида углерода $\sim 0,1$ МПа в присутствии гидроксида натрия в метаноле. Нас интересовала селективность образования сложного эфира и эффективность данной каталитической системы (табл. 12.3).

Таблица 12.3. Выходы* эфиров и кислоты в реакции карбонилирования бензилбромида в метаноле ($t_{\text{комн}}$, 24 ч, 0,1 МПа СО, 50 ммоль основания, 25 ммоль бензилбромида, 1,5 ммоль октакарбонилдикобальта, 75 мл метанола)

Основание	Катализатор	PhCH ₂ OCH ₃	PhCH ₂ CO ₂ CH ₃	PhCH ₂ CO ₂ H
NaOH	—	17	0	66
	БТЭАХ**	61	0	29
	ПЭГММЭ-350/Al ₂ O ₃	75	0	25
NaOH/Al ₂ O ₃	БТЭАХ	42	3	21
	—	3	37	29

* Выходы простого и сложного эфиров определяли ГЖХ, кислоту экстрагировали и выделяли.

** БТЭАХ — бензилтриэтиламмонийхлорид.

В присутствии гидроксида натрия основной продукт карбонилирования — фенилуксусная кислота. Наличие межфазного ката-

лизатора, как доступной четвертичной соли аммония БТЭАХ, так и простого эфира гликоля на Al_2O_3 , способствовало образованию простого эфира по реакции Вильямсона [40]. При использовании пентакарбонила железа в сходной системе для предотвращения образования простого эфира предлагалось применение двухфазной жидкостной системы [41].

Модифицированный основаниями оксид алюминия

Исследован модифицированный основаниями оксид алюминия, ускоряющий алкилирование [42], конденсацию [43] и гидролиз [44]. Мы пропитывали оксид алюминия гидроксидом натрия и использовали вместе с межфазным катализатором (бензилтриэтиламмонийхлорид) и без него. При добавлении БТЭАХ выход простого эфира уменьшался и отмечалось образование сложного эфира. В отсутствие межфазного катализатора образование простого эфира незначительно и метилфенилацетат оказывается основным продуктом с примесью фенилуксусной кислоты. Простое перемешивание фенилуксусной кислоты с $NaOH / Al_2O_3$ в метаноле не приводит к образованию метилфенилацетата.

Исследован ряд оснований на оксиде алюминия. Их эффективность в реакции карбоксиметилирования бензилбромида представлена в табл. 12.4.

Таблица 12.4. Выход продуктов при карбоксиметилировании бензилбромида (а) (условия см. в табл. 12.3, карбонила — 1 ммоль)

Основание	Выход*, %	Основание	Выход*, %
Al_2O_3	0	$MeONa/Al_2O_3$	74
$MeOK$	5	$EtONa/Al_2O_3$	65
$MeOK + Al_2O_3$	21	<i>трет</i> - $BuOK/Al_2O_3$	45
$MeOK/Al_2O_3$	30	Na_2CO_3/Al_2O_3	39 (23)
	70 (53)	$NaHCO_3/Al_2O_3$	67

* ГЖХ, метод внутреннего стандарта, в скобках — выход после выделения.

Условия реакции были мягкими (комнатная температура, 0,1 МПа СО) и двухкратный избыток основания по отношению к бензилбромиду использовали вместе с каталитическим количеством карбонила кобальта. Реакционные смеси содержали исходное вещество, сложный эфир и различные количества метилбензилового эфира. Какие-либо заметные количества бензилового спирта, кетонов или углеводов обнаружены не были. Метилат калия приводил к образованию только простого эфира, а смесь метилата калия и оксида алюминия несколько увеличила выход сложного эфира, но основным продуктом оставался простой эфир. Напротив, при использовании метилата калия на оксиде алюминия продуктом карбоксилкилирования был преимущественно метил-

фенилацетат (70%) с примесью простого эфира. В этих мягких условиях бензилхлорид реагировал аналогично. Можно использовать и другие алкоголяты и карбонаты на оксиде алюминия. Алкоголяты получают реакцией гидроксида натрия со спиртом и осаждением смеси на оксид алюминия.

Фенилацетат получали с 74%-м выходом, используя $\text{NaOMe} / \text{Al}_2\text{O}_3$. Другие сложные эфиры, например изобутилфенилацетат, получали с использованием алкоголята натрия на оксиде алюминия [45] (растворитель изобутанол, выход 67%).

Образование побочного метилбензилового эфира было основной причиной низкой селективности образования сложного эфира в отсутствие оксида алюминия. Более тщательный анализ накопления продуктов во времени при использовании алкоголята, алкоголята на оксиде алюминия и бикарбоната на оксиде алюминия (табл. 12.5) показал, что образование простого эфира было в действительности основным процессом в присутствии только алкоголята, тогда как наличие оксида алюминия задерживало это превращение и содействовало процессу карбоксиалкилирования. Бикарбонат на оксиде алюминия давал мало простого эфира и отличную селективность для метилфенилацетата.

Таблица 12.5. Селективность карбоксиметилирования бензилбромида (условия см. табл. 12.3, карбонила 1 ммоль)

Основание	Время, ч	Выделенный продукт*, %	
		сложный эфир	простой эфир
MeOK	1	27	31
	4	33	48
	24	36	60
$\text{MeONa}/\text{Al}_2\text{O}_3$	1	56	12
	4	74	13
	24	74	13
$\text{NaHCO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	1	31	0
	4	51	0
	24	67	6

* ГЖХ, метод внутреннего стандарта, в присутствии неизрасходованного исходного галогенида.

В следующей серии экспериментов варьировали состав основания (табл. 12.6). При использовании метилата калия, бензилбромида и 0,1 МПа СО даже при незначительном избытке основания выход простого эфира был намного меньше. Алкоголят на оксиде алюминия в этих условиях давал ббльшие конверсию и селективность в отношении сложного эфира.

Значительное ускорение давал бикарбонат натрия. Это нерастворимое основание было неактивным в реакции карбоксиалкилирования даже в присутствии межфазного катализатора. Простое смешивание с оксидом алюминия не улучшило его активность. Однако в случае осаждения его на оксиде алюминия был эффект.

Таблица 12.6. Выход продуктов при карбоксиметилировании бензилбромидом с конкурентным образованием сложного и простого эфиров ($t_{\text{комн}}$ 0,1 МПа СО, 4 ч, 30 ммоль основания, 25 ммоль бензилбромидом, 1 ммоль октакарбонилдикообальта, 75 ммоль метанола)

Основание	Продукты*, %	
	сложный эфир	простой эфир
MeOK	43	14
MeOK/Al ₂ O ₃	55	3
MeONa/Al ₂ O ₃	52	8
NaHCO ₃	15	3
NaHCO ₃ + БТЭАХ	16	4
NaHCO ₃ + Al ₂ O ₃	25	4
NaHCO ₃ /Al ₂ O ₃	49	3
NaHCO ₃ /ПЭГММЭ-350/Al ₂ O ₃	50	2
NaHCO ₃ /SiO ₂	54	2
NaHCO ₃ /TiO ₂	50	2
K ₂ CO ₃ **	23	33
K ₂ CO ₃ /Al ₂ O ₃ **	17	28

* ГЖХ, метод внутреннего стандарта.

** Катализатор — пентакарбонил железа (1 ммоль).

Это характерно не только для оксида алюминия. Так же хорошо себя проявили такие оксиды, как SiO₂ и TiO₂.

Успешное использование карбонила железа и карбоната калия в карбоксилкировании для получения метилфенилацетата [46] побудило нас исследовать применение для этих целей карбоната на оксиде алюминия. Предполагалось, что если количество свободного основания меньше количества карбонила железа, то образование простого эфира не происходит, так как карбонил железа — лучший электрофил по сравнению с бензилгалогенидом. В наших условиях образовывался анион карбонила металла, но выход сложного эфира и его селективность были намного хуже в сравнении с теми случаями, когда катализатором являлся карбонил кобальта.

Каталитический цикл

Поскольку растворимость основания в метаноле в большей мере влияет на образование метилбензилового эфира, мы определяли влияние количества проэкстрагированного основания на селективность образования сложного эфира. Концентрацию основания, предположительно алкоголята, определяли после перемешивания основания в метаноле и фильтрации титрованием фильтрата кислотой. Результаты приведены в табл. 12.7.

Экстрагируемым основанием можно назвать соединение, которое может быть зафиксировано титрованием, в данном случае метилат. Осаждение на Al₂O₃ приводит к снижению титруемой

Таблица 12.7. Влияние природы и количества экстрагируемого основания на селективность карбоксиалкилирования и выход сложного эфира

Основание	Проекстригированное основание*, %	Сложный эфир, %	Селективность**, %
MeOK	67	43	57
MeOK/Al ₂ O ₃	35	55	71
NaHCO ₃	0,3	15	75
NaHCO ₃ /Al ₂ O ₃	2,3	60	82
NaHCO ₃ /SiO ₂	2,3	54	76

* 30 ммоль основания и 75 мл метанола перемешивали при комнатной температуре в течение 15 мин, отфильтровывали и фильтрат титровали (фенолфталеин) 1 н. раствором HCl.

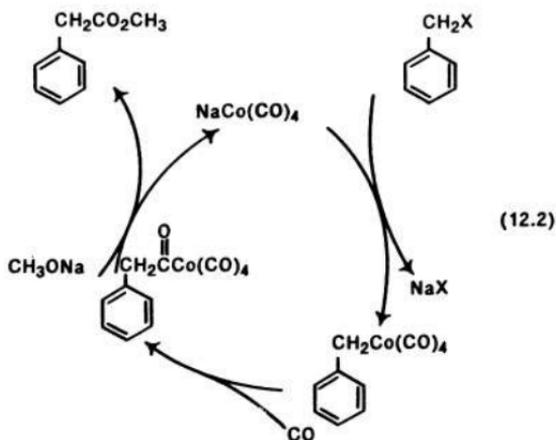
** Определена по выходу метилфенилацетата на превращенный бензибромид.

концентрации основания, но увеличивает выход и селективность метилфенилацетата. В случае с бикарбонатом осаждение ведет к увеличению титруемой концентрации основания, выход сложного эфира также резко увеличивается.

Предполагается, что лимитирующей стадией в карбоксиалкилировании алкилгалогенидов является расщепление ацилтетракарбонила кобальта [47], который при комнатной температуре медленно реагирует со спиртами и более быстро с алкоколят-ионом. Вполне вероятно, что большая активность основания на оксиде алюминия может быть связана с его способностью обеспечивать количество алкоколята, достаточное для карбоксиалкилирования, но не настолько высокое, чтобы образовывались значительные количества простого эфира. Это можно доказать ИК-контролем за ходом реакции.

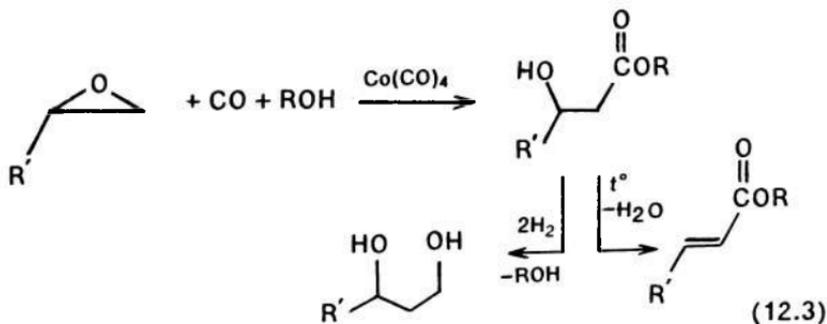
Перед добавлением бензилгалогенида наблюдали единственный пик поглощения карбонила при 1900 см^{-1} , который приписан аниону тетракарбонилкобальта. После добавления этот пик сразу же исчезает и наблюдаются пики при 2000 см^{-1} , которые, по всей вероятности, принадлежат соответствующему ацильному комплексу. Реакция с метилатом дает продукт и регенерирует анион кобальта. При недостатке метилата реакцию можно провести с более слабым нуклеофилом — метанолом. Полный каталитический цикл показан на схеме [уравнение (12.2)].

В результате использования системы основание / оксид алюминия в сущности получаем трехфазную каталитическую систему твердое вещество / жидкость / твердое вещество, особенно когда применяют плохо растворимые основания. Хотя основную роль в увеличении активности играет растворимость, нельзя преуменьшать значение взаимодействия субстрата, катализатора или промежуточного продукта реакции с твердой поверхностью оксида.



Карбоксиалкилирование пропиленоксида

Указанные реагенты использовали и для получения метил-3-гидроксибутирата по реакции с пропиленоксидом [уравнение (12.3)]. Это — один из способов получения замещенных 1,3-диолов [48], которые образуются после восстановления сложного эфира, или реакционноспособных мономеров путем пиролиза / дегидратации.



В литературе имеются данные о реакции карбонила кобальта [49], аниона карбонила кобальта [50] и аниона карбонила железа [51] с пропиленоксидом. Однако в каждом случае есть хоть один недостаток: жесткие условия реакции, низкие выходы, реакция некаталитическая.

В табл. 12.8 приведены результаты нашего исследования реакции пропиленоксида с карбонилем кобальта и основанием в метаноле. Были оценены несколько систем основание — оксид металла в мягких условиях реакции. Разница в активности оснований не была так ярко выражена, как в реакции с бензилгалогенидами, за исключением метилата калия, использование которого

Таблица 12.8. Выход метил-3-гидроксипропаноата [Условия реакции: 6 ч, 75 °С, 50-кратное избыточное давление, 18 ммоль основания, 86 ммоль пропиленоксида, 75 ммоль метанола и 1,5 ммоль октакарбонилдикообальта (1,5 ммоль), ГЖХ, метод внутреннего стандарта.]

Основание	Выход	Основание	Выход
NaHCO ₃	54	NaHCO ₃ /TiO ₂	62
NaHCO ₃ /Al ₂ O ₃	74	MeOK/Al ₂ O ₃	53
NaHCO ₃ /SiO ₂	70	MeOK	0

приводило к образованию только простого гидроксифира, получающегося в результате присоединения метилата к эпоксидному кольцу. Однако активность бикарбоната натрия все же улучшилась в присутствии оксида. Объяснение этому можно найти при анализе хода реакции (ИК-контроль).

В этой системе во время реакции в спектре наблюдается основная полоса поглощения карбонила, которую приписали аниону кобальта. Лимитирующей стадией, по-видимому, является присоединение аниона тетракарбонила кобальта к оксирану, которое, как известно, при комнатной температуре происходит медленно. Эта стадия не проходит через образование комплекса ацила и менее всего зависит от природы основания. Данная система — пример реакции с участием оксидов металлов, где увеличение активности можно объяснить адсорбцией субстрата, катализатора или промежуточного продукта реакции.

ВЫВОДЫ

Применение оксидов металлов и их модифицированных производных играет важную роль в решении проблем химической промышленности. Любой катализатор или реагент такого рода представляет интерес с экономической точки зрения, поскольку недорог, рециркулируем, отделим и делает возможным избирательное осуществление реакций при более мягких условиях. И наука, и практика свидетельствуют в пользу данной технологии.

Библиографический список

1. Демлов Э., Демлов З. Межфазный катализ / Пер. с англ. М.: Мир, 1987. Вебер В., Гекель Г. Межфазный катализ в органической химии / Пер. с англ. М.: Мир, 1980.
2. Fedorynski M., Wojeichowski K., Matacz Z., Makosza M. // J. Org. Chem. 1978. V. 43. P. 4682.
3. Fujita T., Watanabe S., Suga K., Sugahara K. // Synthesis. 1981. P. 1004.
4. Demlow E. V., Barahona-Naranjo S. // J. Chem. Res. (S). 1981. P. 142.
5. Guilmet E., Meunier B. // Tetrahedron Lett. 1980. P. 4449.

6. Imai Y., Kameyama A., Nguyen T.-Q., Veda M. // *J. Polym. Sci.* 1981. V. 19. P. 2997.
7. Reger D. L., Habib M. M., Fauth D. J. // *J. Org. Chem.* 1980. V. 58. P. 1599.
8. Alper H., Hachem K., Gambarotta S. // *Can. J. Chem.* 1980. V. 58. P. 1599.
9. Nishikubo T., Iizawa T., Kobayashi K., Okawara M. // *Tetrahedron Lett.* 1982. P. 3873.
10. Montanari F., Tundo P. // *J. Org. Chem.* 1981. V. 46. P. 2125.
11. Molinari H., Montanari F., Quici S., Tundo P. // *J. Am. Chem. Soc.* 1979. V. 101. P. 3920.
12. Tundo P., Venturello P. // *Tetrahedron Lett.* 1980. P. 2581.
13. Montanari F., Landini D., Rolla F. // *Top. Curr. Chem.* 1982. V. 101. P. 147.
14. Posner G. H. // *Angew. Chem. Intl. Ed. Engl.* 1978. V. 17. P. 487.
15. Quici S., Regen S. L. // *J. Org. Chem.* 1979. V. 44. P. 3436.
16. Alper H., Ripley S., Prince T. L. // *Ibid.* 1983. V. 48. P. 250.
17. Jemphy T. C., Miller L. L., Mazur Y. // *Ibid.* 1980. V. 45. P. 749.
18. Alper H. // *Fundam. Res. Homogeneous Catal.* 1984. V. 4. P. 79.
19. Gibson D. H., Hsu W.-L., Ahmed Fu. U. // *J. Organomet. Chem.* 1981. V. 215. P. 379.
20. Sasson Y., Zoran A., Blum J. // *J. Mol. Catal.* 1981. P. 293.
21. Brunet J.-J., Sidot C., Caubere P. // *Tetrahedron Lett.* 1981. P. 1013.
22. Alper H., Amaratunga S. // *Ibid.* 1980. P. 2603.
23. des Abbayes H., Alper H. // *J. Am. Chem. Soc.* 1977. V. 99. P. 98.
24. Alper H., des Abbayes H. // *J. Organomet. Chem.* 1977. V. 134. P. C 11.
25. Keinan E., Mazur Y. // *J. Am. Chem. Soc.* 1977. V. 99. P. 3861.
26. Gokel G. W., Goli D. M., Schultz R. A. // *J. Org. Chem.* 1983. V. 48. P. 2837.
27. Kimura Y., Regen S. L. // *Ibid.* 1983. V. 48. P. 195.
28. Reuben B., Sjoberg K. // *CHEMTECH.* 1981. P. 315.
29. Fritz J. S., King J. N. // *Anal. Chem.* 1976. V. 48. P. 570.
30. Baveres M., Bastick J. // *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1965. P. 3662.
31. Sawicki R. A. U. S. Patent 4421675, 1983.
32. Sawicki R. A. // *Tetrahedron Lett.* 1982. P. 2249.
33. Yanagida S., Takahashi K., Okahara M. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1977. V. 50. P. 1386.
34. Alper H., des Abbayes H., des Roches D. // *J. Organometal. Chem.* 1976. V. 121. P. C31.
35. Cassar L., Foa M. // *Ibid.* 1977. V. 134. P. C15.
36. Heck R. F., Breslow D. S. // *J. Am. Chem. Soc.* 1963. 85m. P. 2779.
37. Cassar L., Chiusoli G. P., Guerrieri F. // *Synthesis.* 1973. P. 509.
38. Imamoto T., Kusumoto T., Yokoyama M. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1982. V. 55. P. 643.
39. Foa M., Francalanci F., Gardano A. e. a. // *J. Organometal. Chem.* 1983. V. 248. P. 225.
40. Olson W. T., Hipsher H. F., Buess C. M. e. a. // *J. Am. Chem. Soc.* 1947. V. 69. P. 2451.
41. Tanguy G., Weinberger B., des Abbayes H. // *Tetrahedron Lett.* 1983. P. 4005.
42. Bram G., Fileheen-Khan T. // *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 1979. P. 522.
43. Muzart J. // *Synthesis.* 1982. P. 60.
44. Regen S. L., Mehrotra A. K. // *Synth. Comm.* 1981. P. 413.
45. Sawicki R. A. // *J. Org. Chem.* 1983. V. 48. P. 5382.
46. Tustin G. C., Hembre R. T. // *Ibid.* 1984. V. 49. P. 1761.
47. Kemmit R. D. W., Russell D. R. *Comprehensive Organometallic Chemistry.* /Ed. by G. Wilkinson. New York: Pergamon Press, 1981. V. 5, p. 1—276.
48. Murai T., Kato S., Murai S. e. a. // *J. Am. Chem. Soc.* 1984. V. 106. P. 6093.
49. Eisenmann J. L., Yamartino R. L., Howard Jr. J. F. // *J. Org. Chem.* 1961. V. 26. P. 2102.
50. Heck R. F. // *J. Am. Chem. Soc.* 1963. V. 85. P. 1460.
51. Takegami Y., Watanabe Y., Masada H., Kanaya I. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1967. V. 40. P. 1456.

МЕЖФАЗНЫЙ КАТАЛИЗ В ПРОЦЕССАХ ДЕВУЛКАНИЗАЦИИ РЕЗИНЫ

PAUL P. NICHOLAS

BFGoodrich Research and Development Center,
Brecksville, OH 44141

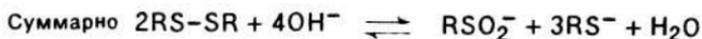
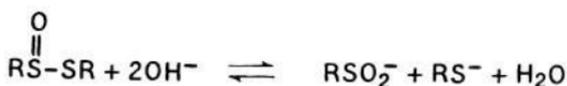
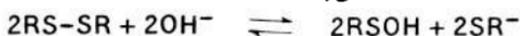
Гидроксид-ионы, переносимые ониевыми ионами из воды в набухшие частицы резины, быстро разрушают полисульфидные мостики между полимерными цепями, практически не затрагивая основную цепь. Реакцию нельзя считать строго каталитической, так как катализатор расходуется во время реакции. Исследования на моделях с *N*-метилтри-*n*-алкиламмонийхлоридами и ди-2-циклогексен-1-илдисульфидом показывают, что разложение катализатора связано с высокочувствительным деметилированием четвертичного аммониевого иона противоионом 2-циклогексенилмеркаптидом. Эта стадия замедляется при добавлении определенных алкилирующих агентов. Измерение скорости реакции Гофмана показывает, что она слишком медленная, чтобы конкурировать в этих условиях. В данном процессе были исследованы также несколько ониевых солей. Те катализаторы, которые имеют несколько больших алкильных заместителей, проявляют себя лучше всего в растворителях с низкой вязкостью. Однако с *N*-метилтри-*n*-алкиламмонийхлоридом скорость реакции по мере того, как увеличивается длина три-*n*-алкильных заместителей (например, $C_{18}H_{37}$), уменьшается.

Узкое применение в промышленности регенерированного каучука объясняется его низкими механическими свойствами по сравнению со свежим [1]. Главная цель данного исследования заключалась в нахождении экономичных процессов превращения отходов резины в материал, близкий по структуре свежему каучуку. Мы специально рассматривали межфазный катализ как средство транспортировки гидроксид-ионов из воды в частицы каучука для его девулканизации (разрыв полисульфидных мостиков), практически без затрагивания основной цепи.

Вулканизированный каучук может считаться вязкой углеводородной фазой. В принципе межфазный катализ должен быть применим для переноса неорганических ионов в такой среде, хотя их коэффициенты диффузии должны быть намного меньше, чем в простых растворителях с низкой вязкостью. Однако набухание

частиц под действием углеводородных растворителей увеличивает диффузию на несколько порядков [2]. Если бы гидроксид-ионы можно было переносить таким путем с разумными скоростями, полисульфидные связи могли бы быть селективно разрушены с помощью реакции дисмутации для дисульфидов, представленной ниже [3].

Схема 13.1



Ниже будет обсуждено поведение меркаптида в условиях межфазного катализа. Аналогичная схема должна быть применима к три- и тетрасульфидам.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Девулканизация отходов резины

В данном исследовании мы использовали партию отходов резины, средний состав которой описан в разделе «Экспериментальная часть». Мы начали исследования с Аликват-336 как доступным и удобным межфазным катализатором. При девулканизации в кипящей смеси бензол/водный NaOH плотность поперечных связей $M_{хим}$ уменьшается до постоянного значения в течение примерно двух часов. Степень девулканизации в большей мере зависит от исходной концентрации катализатора (рис. 13.1).

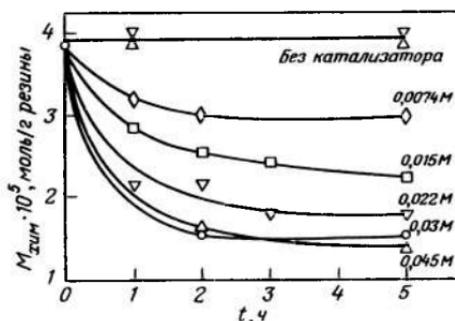


Рис. 13.1. Расщепление сульфидных мостиков в образце резины в кипящей смеси 2,1 н. NaOH и Аликват-336 в бензоле

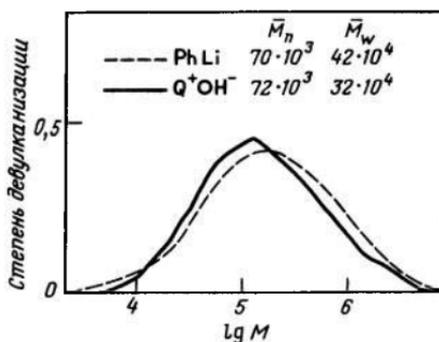


Рис. 13.2. Молекулярно-массовое распределение при девулканизации модельной резины (ПК)

Это наводит на мысль о том, что во время реакции катализатор разлагается или становится неактивным. Минимальная концентрация ($1,6 \cdot 10^{-5}$ моль/г) катализатора достигается при использовании 0,03 М Аликват-336. При этом восстанавливается 60% общего количества шшивок. Как и ожидалось, эта реакция идет очень медленно в отсутствие реагента, вызывающего набухание.

Девулканизация модельного сшитого полибутадиена

На рис. 13.2 показано молекулярно-массовое распределение двух растворимых полибутадиеновых каучуков (ПК). Эти результаты получены при девулканизации модельного ПК, содержащего только полисульфидные поперечные связи, при помощи двух методов: с применением фениллития и межфазного катализа [4]. Оба метода дают сходные результаты. Нами впервые исследована девулканизация ПК [4], а также установлено, что фениллитий селективно разрушает полисульфидные поперечные связи без затрагивания основных цепей. При использовании метода межфазного катализа к модельным полиизопреновому и полистиролбутадиеновому каучукам степень девулканизации меньше ($\sim 80\%$).

Причины разложения катализатора

Зависимость плотности поперечных связей от концентрации катализатора свидетельствует о разложении катализатора во время девулканизации. Возможно, это происходит из-за реакции Гофмана:



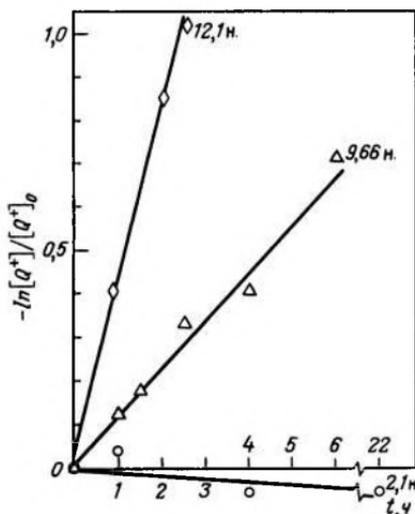


Рис. 13.3. Расходование Аликват-336 при расщеплении Гофмана в кипящей смеси бензол / водный NaOH

Но способна ли конкурировать эта реакция с девулканизацией? Мы пришли к заключению, что скорость расходования четвертичного аммониевого иона Q^+ в бензоле (1H ЯМР) в условиях девулканизации, но при отсутствии каучука описывается уравнением первого порядка (рис. 13.3). В табл. 13.1 представлены относительные константы скоростей и периоды полураспада. В относительную константу k_a входит не только абсолютная константа скорости, но и константа химического равновесия и концентрация гидроксида натрия.

Таблица 13.1. Константы скорости расщепления по Гофману в присутствии Аликват-336

[NaOH], н	$k_a, ч^{-1}$	$k_a, отн$	$t_{1/2}, ч$	$T, ^\circ C$
12,15	0,40	3,6	1,7	74,1
9,66	0,11	1,0	6,1	72,7
2,10	0	0	6,1	

Можно легко понять первый порядок процесса быстрого перехода ионных пар между двумя фазами. Однако трудно объяснить высокий кажущийся порядок по гидроксиду натрия в водной фазе. Как и ожидалось, расходование Q^+ сопровождается образованием соответствующего амина с 89%-м выходом. Из этих результатов видно, что скорость расщепления по Гофману намного меньше, чем девулканизации, которая фактически завершается приблизительно через два часа в присутствии 2,1 н. раствора NaOH.

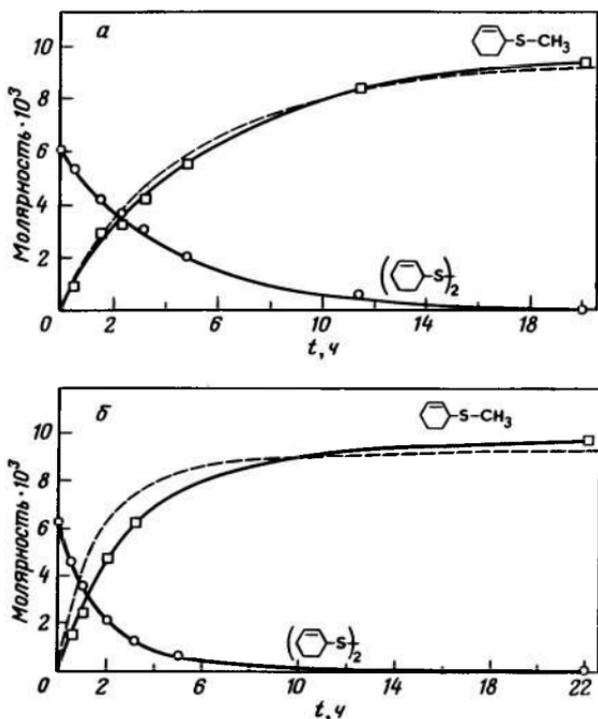
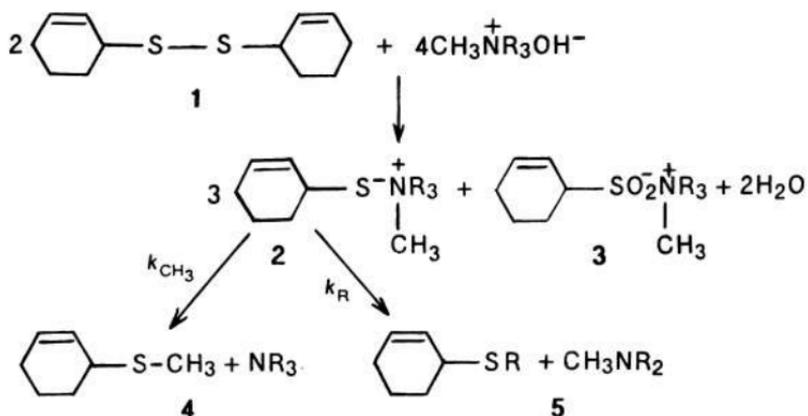


Рис. 13.4. Расщепление дисульфидных связей в ди-2-циклогексен-1-ил-дисульфиде при использовании в качестве катализаторов $\text{CH}_3\text{N}^+(\text{C}_6\text{H}_{13})_3 \text{Cl}^-$ (а) и Аликват-336 $[\text{CH}_3\text{N}^+(\text{смесь } \text{C}_8 + \text{C}_{10})_3 \text{Cl}^-]$ (б)

Затем мы изучили возможность деалкилирования четвертичного аммониевого иона ионом меркаптида, получающимся при разрушении полисульфидных мостиков. Деалкилирование некоторых четвертичных аммониевых тиофеноксидов исследовано в [5]. Мы провели реакцию девулканизации ди-2-циклогексен-1-илдисульфида (1) — простой модели дисульфидного мостика. Данная модель имеет дисульфидный мостик, присоединенный к аллильной *цис*-двойной связи, что аналогично структуре поперечных связей в вулканизированном каучуке [6]. Девулканизация проводилась при концентрации дисульфидных мостиков большей, чем в образцах отходов резины. За расходом дисульфида следили по ГЖХ. На рис. 13.4 показано, что дисульфид 1 быстро и количественно разлагается до 3-(метилтио)циклогексена (4). Пунктирные кривые на рисунке определяют теоретическую концентрацию метилсульфида на основании стехиометрии реакции дисмутации дисульфида. Мы считаем, что деметилирование происходит при разложении катализатора и в результате превращения меркаптида. Поскольку наблюдаемая стехиометрия данной реакции соответствует стехиометрии реакции дисмутации дисульфида,

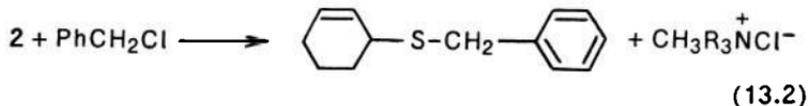


остающаяся часть циклогексентиио-фрагмента, по-видимому, переходит в сульфат 3.

Таким образом, N-метилчетвертичные аммониевые соли не являются настоящими катализаторами и расходуются, но расход их невелик: из-за низкой концентрации сшивок (обычно $<10^{-4}$ моль/г) их требуются лишь небольшие количества. Мы с интересом отметили, что переносится только метил из иона четвертичного аммониевого основания, а не радикал R, где $\text{R} = n\text{-C}_6\text{H}_{13}$ или смешанный ($\text{C}_8\text{—C}_{10}$)-алкил. На основании наших наблюдений подсчитан нижний предел для $K_{\text{CH}_3}/K_{\text{R}}$, он равен 260, что указывает на высокую селективность реакции алкилирования. Уже сообщалось о предпочтительном деметилировании четвертичных аммониевых тиофеноксидов, но с гораздо меньшей селективностью [5].

Хорошее соответствие между теоретической и фактической концентрацией метилсульфида по ходу реакции свидетельствует о том, что деметилирование — быстрый процесс по сравнению с разрушением связи сера — сера, и концентрация меркаптида 2 должна быть низкой.

Нами установлено, что деметилирование может быть замедлено добавлением избытка 2% (по объему) алкилирующего агента, например бензилхлорида, в виде бензольного раствора (рис. 13.5). В этом случае обнаруживается только 3-(бензильтио)циклогексен (6), хотя он и не образуется количественно. По-видимому, добавленный алкилирующий агент (избыток) побеждает в конкуренции с ионом четвертичного аммония за меркаптитид 2, т. е. преимущественно алкилирует его, тем самым давая возможность иону четвертичного аммония продолжать катализ:



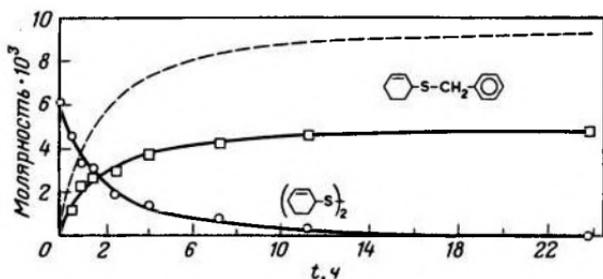


Рис. 13.5. Расщепление связей S—S в ди-2-циклогексен-1-ил-дисульфиде при катализе Аликват-336

Девулканизация в присутствии бензил- и метилхлоридов

Полученные результаты означают, что эффективность катализатора можно увеличить, если девулканизацию проводить в присутствии избытка алкилирующего агента. Добавление бензил- или метилхлорида снижает количество сшивок для данной концентрации катализатора (табл. 13.2). Хлорбутаны оказались неэффективными, возможно, из-за дегидрохлорирования.

Таблица 13.2. Влияние алкилирующего агента на девулканизацию с 0,03 М Аликват-336

Алкилирующий агент	Растворитель	Объем, %	t, ч	$M_{\text{хнм}} \cdot 10^6$
PhCH ₂ Cl	Бензол	20	5	1,0
	»	2	5	1,1
Отсутствует	»	0	5	1,6
PhCH ₂ Cl	Толуол	2	2	1,1
Отсутствует	»	0	2	1,4
PhCH ₂ Cl	n-Ксилол	2	2	1,0
Отсутствует	»	0	2	1,5
CH ₃ Cl	»	*	2	1,0
	Бензол	*	5	1,5
	Толуол	*	2	1,2
1-Хлорбутан	Бензол	2	5	1,4
2-Хлорбутан	»	2	5	1,6

* Насыщен парами CH₃Cl.

Итак, до 74% сшивок разрушается описанным образом. Остаются, по всей вероятности, сшивки из связей углерод — углерод и углерод — сера.

Другие ониеые соли как катализаторы

Мы исследовали несколько четвертичных аммониевых и фосфониевых солей. Они различаются по эффективности. В случае симметричных ониеых солей предпочтительны заместители с че-

тырьмя и более атомами углерода (табл. 13.3). Это, вероятно, происходит вследствие более благоприятного перехода в органическую фазу по мере увеличения размера заместителей. Хэрриот [7] сообщил о хорошей корреляции между скоростями МФК-реакций и перехода ониевого иона в растворитель с низкой вязкостью.

Таблица 13.3. Ониевые соли, используемые в качестве катализаторов процесса девулканизации (2 ч, 72 °С, 2,1 н. NaOH)

	Y	R	X	Растворитель	$\bar{M}_{\text{клин}} \cdot 10^5$
$X-\overset{\dagger}{Y}R_4$	N	C ₂ H ₅	Br	Бензол	3,3
	N	C ₃ H ₇	Br	Бензол	2,8
	N	<i>n</i> -C ₄ H ₉	Br	Бензол	1,7
	N	C ₂ H ₅	Br	Толуол	2,3
	N	CH ₃	Br	Толуол	2,1
	N	<i>n</i> -C ₄ H ₉	Br	Толуол	1,9
	P	C ₂ H ₅	Cl	<i>n</i> -Ксилол	2,3
	P	<i>n</i> -C ₄ H ₉	Cl	<i>n</i> -Ксилол	1,9
$X-\overset{\dagger}{Y}CH_3R_3$	N	<i>n</i> -C ₄ H ₉	Cl	Бензол	1,7
	N	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	Cl	Бензол	1,4
	N	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	Cl	Бензол	1,4
	N	<i>n</i> -C ₈ H ₁₉	Cl	Бензол	1,6
	N	<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₅	Cl	Бензол	1,8
	N	<i>n</i> -C ₁₈ H ₃₇	Cl	Бензол	2,5

Отметим необычный эффект замедления скорости при увеличении алкильного заместителя в метилтри-*n*-алкиламмоний-хлоридах, например, если R=*n*-C₁₈H₃₇. В этом случае наблюдается медленная контролируемая диффузией реакция, характерная для полимерной органической фазы, которая может не происходить в растворителе с низкой вязкостью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Девулканизация измельченной резины

Кусочки резины (10 г) [8] загружали в трехгорлую колбу вместимостью 250 мл, снабженную обратным холодильником и лопастной мешалкой. Затем добавляли раствор катализатора в 50 мл бензола. Смесь при постоянном перемешивании подогревали до легкого кипения и добавляли раствор 2,0 г (0,05 моль) NaOH в 24 мл воды. Затем смесь интенсивно перемешивали в течение двух часов, охлаждали, выливали в 1,5 л воды, перемешивали в течение 15 мин и отфильтровывали. Промывали до pH 7 ÷ 8 водного раствора. Резину затем сушили ночь в вакуумной печи при 55 °С.

Определение количества сшивок

В склянке вместимостью 120 мл с винтовой пробкой взвешивали около 1,4 г кусочков резины, после чего добавляли ~80 мл бензола для экстракции растворимых в бензоле веществ и смесь выдерживали 24 ч. Одной экстракции было достаточно, затем основную часть раствора декантировали и набухшую резину помещали в мерные бесшовные алюминиевые сосуды по 85 мл, снабженные плотноподогнанными крышками типа поршня. Под гнетом удаляли остаток растворителя. Перевернутые сосуды ударяли несколько раз о бумажное полотно для удаления оставшегося растворителя.

Сосуды с образцами переносили в вакуумную печь и высушивали при 55 °С до постоянного веса (около 2 ч). Затем их помещали в стеклянную камеру (для набухания в парах), в которой находились поддон для сосудов, свинцовый балласт и турбинная мешалка, смонтированная в крышке и вращаемая внешним магнитом. В камеру наливали бензол, добавляли несколько капель и вакуумировали до начала бурного кипения. Затем камеру заполняли азотом для восстановления атмосферного давления. Эту процедуру повторяли. Кран в крышке камеры соединяли с ртутным затвором через короткий отрезок неопреновой каучуковой трубки. Камеру помещали в баню и термостатировали при 25,5 °С, включали турбинную мешалку со скоростью 1000 об/мин и оставляли на сутки.

На следующий день кран на ртутном затворе закрывали и перемешивание пара продолжали 48 ч. Затем камеру открывали, сосуды быстро закрывали крышками и пробы взвешивали. После этого мы обнаружили, что потери веса вследствие десорбции бензола были незначительными. Измерения проводили не менее двух раз.

Плотность химических сшивок ($M_{\text{хим}}$, моль/г каучука) была подсчитана из данных набухания с использованием уравнения Флори — Ренера [9] и графика калибровки Мура — Ватсона [10], определяющих корреляцию между физической и химической плотностями сшивок. Мы использовали среднеарифметическое значение для параметра взаимодействия $\mu = 0,39$. Перед применением калибровки Мура — Ватсона были проведены коррекция конца цепи по Мулленсу [11] с использованием для \bar{M}_n значения 177000 и коррекция на сажу, описанная Партером [12]. Содержание каучука, сажи и золы определяли пиролитическими методами.

Определенное количество химических сшивок в измельченной резине приблизительное, поскольку резина была подвержена очистке. Однако эти данные можно использовать в качестве модельных для изучения процессов девулканизации.

Девулканизация ПК, содержащего дисульфидные мостики

ПК с поперечными связями был получен методом, описанным в [4]. Вулканизированные резиновые трубки охрупчивают резким охлаждением сухим льдом, измельчают и просеивают через сито не менее 18 меш. Просеивание трудноосуществимо из-за статического заряда. Девулканизацию выполняли под азотом при кипении в течение 4,5 ч при загрузке 2,5 г резины, 75 мл бензола, 0,39 г Аликват-336 и 6 мл 2,1 н. NaOH. В смеси наблюдалось повышение вязкости. Добавляли 5 мл метилдиоксида, смесь охлаждали до комнатной температуры и затем профильтровывали через медные сита с отверстиями 0,15 мм. Удерживалось 0,29 г (12%) сухого резинового геля. Фильтрат снова фильтровали (с частой

сменной фильтра) через ватман № 41. Дополнительно получали 0,29 г геля. Добавляли небольшое количество ингибитора окисления и пробу анализировали с помощью гелепроникающей хроматографии (ГПХ).

Образец геля девулканизировали и в присутствии фениллития [4]. В тщательно высушенную 200 мл бутылку загружали 1 г измельченных (18—60 меш) частиц резины и 40 мл сухого бензола. Бутылку закрывали пробкой с отверстием (неопреновая прокладка) и добавляли 10 мл 2 М фениллития. Смесь перемешивали в течение 6,5 ч при комнатной температуре, затем добавляли 1,5 мл метанола. И наконец, впрыскивали 4 мл метилдида. Смесь содержала раствор каучука и взвесь солей. Аликваты раствора анализировали ГПХ.

Элиминирование по Гофману в присутствии Аликват-336

Использовали двухлитровую трехгорлую колбу с четырьмя внутренними выступами, снабженную лопастной мешалкой, обратным холодильником с водяным охлаждением и трехходовым краном для взятия пробы шприцом. В колбу загружали 500 мл бензола и 7,50 г (0,0149 моль) Аликват-336 ($\text{CH}_3\text{NR}_3\text{Cl}$, $\text{R}=\text{C}_8$ и C_{10} , средняя молекулярная масса 442, активность 88% или более). Перемешиваемый раствор подогревали до кипения и добавляли 240 мл водного раствора NaOH. Смесь энергично перемешивали при нагревании и через 10 мин отбирали пробы. На время отбора пробы перемешивание периодически прерывалось. Для реакций с высокой скоростью отбирались пробы по 12 мл, а для реакций с более низкими скоростями отбирали пробы по 7 мл. Растворитель из пробы удаляли на роторном испарителе, добавляли либо 1,0, либо 0,5 мл 0,0018 М раствора гексаметилдисилоксана в бензоле в качестве внутреннего стандарта. За исчезновением α -протонов иона аммония $[\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2)_3]^+$ следили с помощью ^1H ЯМР.

Отнесение сигналов в спектрах проводили относительно стандарта. Сигнал α -протонов давал широкий резонанс с максимальной интенсивностью при $\delta=2,02$ м.д.

Образование амина объясняет превращение иона аммония на 98% при введении в реакцию 9,66 н. NaOH.

Ди-2-циклогексен-1-ил-дисульфид (1). Данный синтез основан на общей методике, описанной в [13]. Растворяли 74,9 г (0,465 моль) 3-бромциклогексена, 38,9 г (0,512 моль) тиомочевины в 232 мл этанола и кипятили в течение 3 ч при 82 °С. Затем добавляли раствор 41,0 г NaOH в 256 мл воды и смесь кипятили еще 3 ч.

В отдельной колбе в течение 2 ч кипятили смесь 86,4 г (0,536 моль) 3-бромциклогексена, 536 мл метанола, 153 г (0,615 моль) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ до тех пор, пока раствор не становился прозрачным. Этот раствор прикапывали к первому раствору с одновременным перемешиванием. Спустя 30 мин при 30 °С добавляли 400 мл 50% (об.) раствора эфир/пентан и смесь перемешивали в течение ночи при комнатной температуре. Органический слой отделяли и водную фазу дважды экстрагировали 75 мл раствора эфир/пентан, органические растворы объединяли и дважды промывали 100 мл насыщенного водного раствора хлорида натрия и сушили в течение 3 ч над Na_2SO_4 . После этого растворитель отгоняли, остаток сушили под вакуумом. Сырой продукт (81,3 г) очищали на препаративном жидкостном хроматографе: неподвижная фаза — силикат 500, 1% -й метилхлорид в гексане, объем пробы 20 мл. Прибор работал в режиме рецикла, при этом центральный погон основного пика рециркулировали трижды. Растворы концентрировали на роторном испарителе и высушивали в вакуумной печи (в течение ночи) при 40 °С. Выделено 47,7 г (50%) чистого материала. Дальнейшую очистку проводили низкотемпературной перекристаллизацией из 10% (об.) этанола в гексане в атмосфере азота. ЯМР (CDCl_3) $\delta=1,99$ м.д. (мультиплет, 12H), $\delta=3,50$ м.д. (широкий синглет, 2H), $\delta=5,81$ м.д. (мультиплет 4H).

Элементный состав $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{S}_2$. Вычислено: С — 63,66; Н — 8,01; S — 28,32. Найдено: С — 62,15; Н — 7,71; S — 29,29.

Помимо целевого продукта выделен второй компонент [колонка C_{18} , Waters Bondapak, растворитель ацетонитрил/вода (60 : 4)] — один из возможных изомеров типа *d*, *l* и *мезо*.

2-Циклогексен-1-тиол. Данное соединение получали по методике, описанной в [14] : $t_{\text{кип}} = 113^\circ\text{C}$ (152 мм рт. ст.), 48,33%; лит.: $t_{\text{кип}} = 108 \div 112^\circ\text{C}$ (182 мм рт. ст.). ЯМР (CDCl_3) $\delta = 5,70$ м. д. (мультиплет 2H), $\delta = 3,47$ м. д. (широкий мультиплет 1H), $\delta = 2,0$ м. д. (широкий мультиплет) $+\delta = 1,65$ м. д. (дуплет, $J = 4$ Гц) $= 7$ H.

3-(Алкилтио)циклогексены. Эти модельные соединения были получены по той же методике. В 125 мл колбу Эрленмейера с магнитной мешалкой загружали 50 мл метанола и 5,00 г (0,0438 моль) 2-циклогексен-1-тиола. Раствор охлаждали в ледяной бане и добавляли 1,0 г (0,044 моль) натрия при перемешивании. После того как весь натрий вступил в реакцию, добавляли 0,438 моль алкилирующего агента (метилйодид, *n*-гексилбромид или тиобензилхлорид) и раствор перемешивали при комнатной температуре в течение 16 ч. Растворитель отгоняли на ротаторном испарителе и сырой продукт отмывали 50 мл воды. Органическую фазу отделяли, высушивали над CaSO_4 , затем перегоняли в вакууме.

1. 3-(Метилтио)циклогексен: $t_{\text{кип}} = 94^\circ\text{C}$ (49 мм рт. ст.). ЯМР (CDCl_3) $\delta = 1,75$ м. д. (м.) $+\delta = 2,07$ (с.) $= 9\text{H}$, $\delta = 3,23$ (широкий синглет, 1H), $\delta = 5,72$ (м., 2H).

2. 3-(*n*-Гептилтио)циклогексен: $t_{\text{кип}} = 95^\circ\text{C}$ (0,75 мм рт. ст.). ЯМР (CDCl_3) $\delta = 0,87$ м. д. (д., $J = 5$ Гц) $+\delta = 1,25 \div 1,97$ (м.) $= 17\text{H}$, $\delta = 2,52$ (триплет, 2H, $J = 7$ Гц), $\delta = 3,32$ м. д. (широкий синглет, 1H), $\delta = 5,72$ м. д. (м., 2H).

Вычислено для $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{S}$: C—72,66; H—11,18; S—16,16.

Найдено: C—71,87; H—11,57; S—15,99.

3. 3-(Бензилтио)циклогексен: $t_{\text{кип}} = 103^\circ\text{C}$ (0,04 мм рт. ст.). ЯМР (CDCl_3) $\delta = 1,45$ м. д. (м., 6H), $\delta = 3,23$ (широкий синглет, 1H), $\delta = 3,70$ (с., 2H), $\delta = 5,68$ (м., 2H), $\delta = 7,24$ (м., 5H).

Вычислено для $\text{C}_{13}\text{H}_{17}$: C—76,42; H—7,89; S—15,69.

Найдено: C—76,42; H—7,90; S—15,97.

Межфазнокатализируемое разложение ди-2-циклогексен-1-ил-дисульфида (1)

Трехгорлую колбу вместимостью 1 л с четырьмя внутренними выступами, снабженную термометром, обратным холодильником с водяным охлаждением (соединенным с газовым барботером), запорным краном, содержащим резиновую прокладку, и ртутным затвором продували N_2 и загружали смесь: 0,525 г (0,00232 моль) дисульфида 1, 0,00695 моль *N*-метилтриалкиламмонийхлорида и 350 мл бензола. Реагенты загружали через холодильник, при этом непрерывно пропускали умеренный ток N_2 . Нагревали до кипения при положительном давлении N_2 и при перемешивании. Затем добавляли дегазированный 2,1 н. водный раствор NaOH (175 мл). Кипение (68°C) возобновлялось приблизительно через 4 мин, и это считали нулевым временем. Взятие проб осуществляли, приостанавливая перемешивание для обеспечения разделения фаз. Отбирали около 1—1,5 мл из слоя бензола с помощью шприца. Для этой операции требовалось около 20—25 с. Затем вводили 2 мл пробы в жидкостной хроматограф Varian 850 HP с использованием УФ-детектора Vari-Chrom Variable UV при 225 нм, колонки 3,9 мм \times 30 см с неподвижной жидкой фазой Bondapak C_{18} и растворителем (40% воды в ацетонитриле). Расход составлял 45 мл/ч с увеличением до 90 мл/ч после вымывания 3-(метилтио)циклогексена. Прибор был калиброван известными образцами, внутренний стандарт — бензол. Эксперименты с добавлением бензилхлорида выполняли с 2% (об.)-ым раствором бензилхлорида в бензоле.

Библиографический список

1. Reviews of reclaim processes: (a) LeBeau D. S. // Rubber Chem. Technol. 1967. V. 40. P. 217; (b) U. S. Environmental Protection Agency. Rubber Reuse and Solid Waste Management. Washington, D. C.: U. S. Government Printing Office, 1971, p. 48; (c) / Ed by A. Nowry, Reclaim Rubber, Its Development, Application, and Future. London: Maclaren and Sons, 1962.
2. van Amerogen G. J. // Rubber Chem. Technol. 1964. V. 37. P. 1065.
3. Calvin M. Mercaptans and Disulfides. Atomic Energy Commission, UCRL—2438, January 14, 1954, p. 27.
4. Gregg E. C., Katrenick S. E. // Rubber Chem. Technol. 1970. V. 43. P. 549.
5. Shamma M., Deno N. C., Remar R. F. // Tetrahedron Lett. 1966. P. 1375.
6. Bateman L. (Ed.) The Chemistry and Physics of Rubber-Like Substances. New York: John Wiley and Son, 1963, p. 451.
7. Herriott A. W., Picker D. // J. Am. Chem. Soc. 1975. V. 97. P. 2345.
8. Average composition of benzené extracted particles: 58% rubber, 38% carbon black, 3.6% ash, 1.62% sulfur, NR/SBR/BR=59/22.5/18.5; particle size 86% 30—60 mesh, 14% 60 mesh.
9. Flory P. J., Rhener J., Jr. // J. Chem. Phys. 1943. V. 11. P. 512.
10. Moore C. G., Watson W. R. // J. Polym. Sci. 1956. V. 19. P. 237.
11. Mullins L. // J. Appl. Polymer Sci. 1959. V. 2. P. 1.
12. Porter M. // Rubber Chem. Technol. 1967. P. 40. P. 866.
13. Mattes K. S., Chapman O. L., Klun J. A. // J. Org. Chem. 1977. V. 42. P. 1815.
14. Wolf J., Paugh T. // Rubber Chem. Technol. 1968. V. 41. P. 1329.

14.

МНОГОЦЕПНЫЕ МЕЖФАЗНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

JOHN P. IDOUX AND JOHN T. GUPTON

Lamar University, Beaumont, TX 77710
University of Central Florida, Orlando, FL 32816

Описаны синтезы ряда многоцепных (ветвистых) межфазных катализаторов, а также определена их каталитическая активность в S_N2 реакциях и реакциях слабый нуклеофил — слабый электрофил S_NAg . В целом при том же молярном соотношении многоцепные межфазные катализаторы более эффективны, чем аналогичные одноцепные, а следовательно, более экономичны.

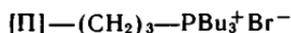
За последние несколько лет межфазный катализ [1, 2] стал широко распространенным и признанным синтетическим методом, успешно применяемым в органическом синтезе. В дополнение к неуклонно растущему числу ранее опубликованных работ имеется несколько обзоров [3—6], подробных монографий [7—10] и курс лекций Американского химического общества [11]. В этих работах описаны процесс межфазного катализа, необходимые реагенты и типы реакций. Хотя примеры использования, а во многих случаях

и синтетические результаты производят впечатление, тем не менее межфазные катализаторы (МФ-катализаторы) не лишены некоторых недостатков, которые характерны для общепринятых гетеро- и гомогенных катализаторов, а именно трудности выделения и регенерации. Вследствие природы большинства межфазных катализаторов, используемых в органических превращениях, не исключены загрязнения целевого продукта (например, сравнительно недорогие четвертичные аммониевые и фосфониевые соли зачастую образуют устойчивые эмульсии). Возможны затруднения из-за стоимости ряда наиболее эффективных катализаторов (например, криптанды и краун-эфиры). В принципе эти трудности можно устранить [9, 12] путем нанесения МФ-катализаторов на нерастворимый полимерный носитель (см. например, работы по иммобилизованным четвертичным солям [13, 14], криптандам и МФ-катализаторам — краун-эфирам [15, 16], а также обзор [17]).

Обычно полимерсвязанными катализаторами являются катализаторы, содержащие одну цепь (ветвь) одноцепной МФ-катализатор/полимер. Однако можно синтезировать ветвистый катализатор на полимерной основе — с более чем одной цепью у многоцепных межфазных катализаторов. Теоретически число граммов полимерного материала, необходимого для создания нужного уровня МФК-активности, будет меньше, чем у одноцепных катализаторов. Аналогичные соображения применимы также и к неполимерным многоцепным катализаторам, полученным из простых полигалогенидных субстратов. Многоцепные межфазные катализаторы обеспечивают возможность: 1) большей удельной каталитической активности и 2) осуществления конкретного синтеза при более мягких или более эффективных условиях. Итак, экономия сырья и повышение к.п.д. — преимущества, которые могут дать полимерные, а также и неполимерные многоцепные межфазные катализаторы.

АКТИВНОСТЬ МНОГОЦЕПНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

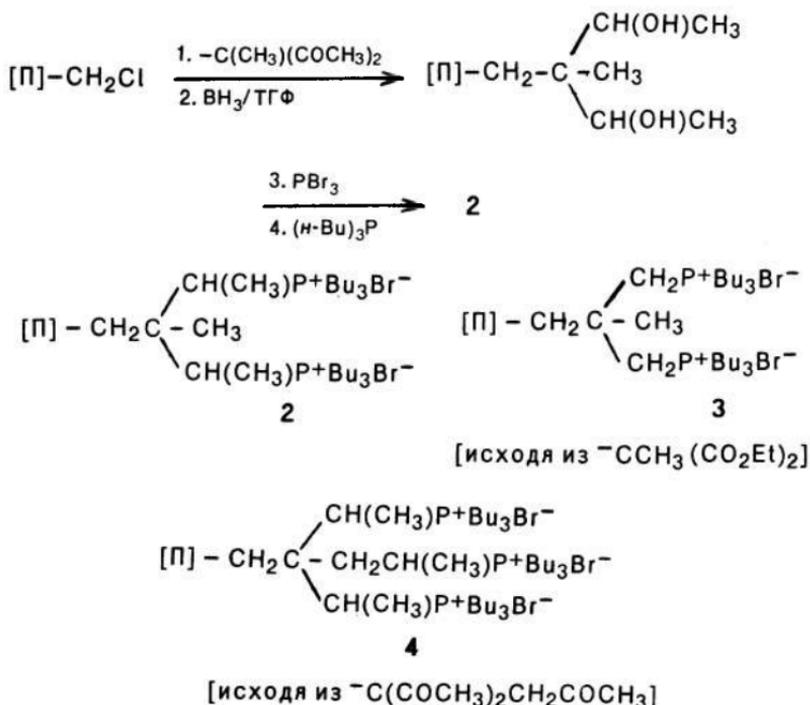
Ранее мы сообщали [18] о синтезе двух нерастворимых ветвистых катализаторов на полимерном носителе (2 и 3) и об их эффективности в двух простейших реакциях S_N2 . Стимулом к этому исследованию послужила работа [13], которая в сравнении с работами других авторов [19] этого же периода времени показала, что для достижения нужной активности нет необходимости в отделении активного участка МФ-катализатора на носителе от полимера с помощью длинных (8—39 атомов) пространственных цепей. К примеру, сообщалось [13], что соединение 1 на основе полистирола



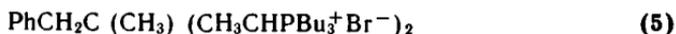
(1)

такое же активное в ряде реакций S_N2 или даже более активное, чем межфазные катализаторы на полимерном носителе с намного большей длиной цепи [18]. В то же время представлены данные [13, 20], что межфазные катализаторы на основе полистирола с $(\text{CH}_2)_x$ -цепями (где $x=3$ или $x=4\div 7$) более активны в реакциях S_N2 , чем соответствующие межфазные катализаторы с $x=1\div 2$. Наши первые данные [18] по многоцепным межфазным катализаторам подтвердили последние наблюдения. В настоящей работе представлены данные о синтезе других ветвистых МФ-катализаторов, синтеза некоторых растворимых многоцепных МФ-катализаторов и о результатах исследований каталитической активности этих катализаторов в S_N2 -реакциях.

Ветвистые межфазные катализаторы на полимерном носителе 2—4 представляют собой трехуглеродные аналоги 1 и синтезированы из имеющегося в промышленности хлорметилполистирола [П]— CH_2Cl (получаемого из Bio—Rad в виде сшитого 20%-го дивинилбензолного материала, содержащего 4,04 ммоль $\text{Cl}/\text{г}$ полимера). Первый этап в каждом случае — это получение карбонильного соединения на полимерном носителе, образующегося в реакции хлорметилированного полимера с соответствующим карбонил- α -карбанионом. Затем полученное карбонильное соединение на полимерном носителе восстанавливают в соответствующий спирт реакцией с комплексом $\text{VH}_3/\text{TГФ}$. За этой стадией следует

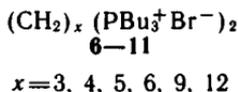


превращение в бромид, и наконец, реакция с три-*n*-бутилфосфином, которая приводит к образованию необходимого ветвистого фосфониевого межфазного катализатора. Анализы (сжигание) свидетельствовали о том, что полимеры 2—4 содержали 90%-ый избыток от теоретического миллиэквивалентов фосфора на грамм полимера. Соединение 5 — растворимый мономерный эквивалент 2 — синтезировано из бензилхлорида по методике [18], представленной выше.

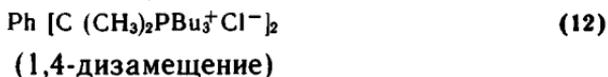


(Расчет для $\text{C}_{37}\text{H}_{72}\text{Br}_2\text{P}_2$: P — 8,40%. Найдено: P — 8,31%.)

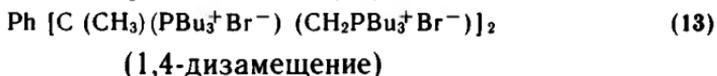
Синтезированы еще несколько растворимых многоцепных катализаторов 6—13 других структурных типов из соответствующих полигалогенидных соединений реакцией с трибутилфосфином: алифатические соединения с двумя цепями (6—11)



ароматические с двумя цепями (12)



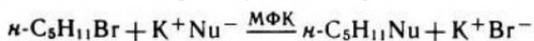
и ароматические с четырьмя цепями (13)



(элементные анализы на углерод, галоген, водород и фосфор вполне приемлемы).

Для того чтобы определить эффективность различных многоцепных межфазных катализаторов и сравнить с указанными выше катализаторами, мы использовали те же реакции и условия, которые описаны в [13] для МФ-катализаторов 1. Представленные в табл. 14.1 результаты для реакции 1-бромпентана с водными растворами различных нуклеофилов позволяют провести сравнение каталитической активности многоцепных межфазных катализаторов. Как и ожидалось, в отсутствие катализатора или при использовании ДМСО как соразтворителя реакция шла очень слабо. Отличные выходы продукта достигались с помощью МФ-катализаторов 2—4 за три цикла реакции и превышали выходы, получаемые с помощью межфазных катализаторов 1. В целом, при катализе с помощью неполимерных многоцепных МФ-катализаторов 5—13 получали хороший выход продуктов в классических условиях МФК, т. е. без регенерации катализатора. К тому же активность различных многоцепных межфазных катализаторов близка к некоторым растворимым МФ-катализаторам (азамакро-

Таблица 14.1. Выход продукта в реакциях 1-бромпентана с различными нуклеофилами в условиях МФК^а



МФК	Выход, % ^б			
	Nu = PhO ⁻	PhS ⁻	-CN	MeCOO ⁻
Отсутствует	33	7	8	18
Отсутствует ^в	5	30	—	22
1 ^г	81	83	79	70
2 ^д	90—99 ^е	90—98 ^е	86—99	65—70
3 ^д	85—95 ^е	80—90 ^е	75—90	65—70
4 ^д	95	95	75—80	60—70
5	85 ^е	79 ^е	80	74
6	65	82	39	71
9	85	92	76	59
10	79	90	37	73
12 ^ж	66—83	86—93	68—77	60—73
13	70	62	19	94

^а Все реакции проводили при 110 °С при перемешивании реакционной смеси субстрат, катализатор, вода и нуклеофил в течение 1 ч (PhO⁻), 0,2 ч (PhS⁻), 0,5 ч (CN⁻) или 8 ч (MeCOO⁻). Молярное соотношение Nu (субстрат) / МФК составляло 3:1:0,01 (PhO⁻), 1,5:1:0,01 (PhS⁻), 5:1:0,01 (CN⁻) и 2:1:0,01 (MeCOO⁻). Обычно использовали 33 ммоль субстрата, 0,3 ммоль МФ-катализатора, 25 мл H₂O и нуклеофил в требуемом количестве.

^б Продукт отделяли экстракцией (Et₂O) и перегоняли.

^в ДМСО использовали как соразтворитель.

^г Выход по данным [18] (катализатор рециркулирования).

^д Выход по сумме трех реакций.

^е Выход по данным [18].

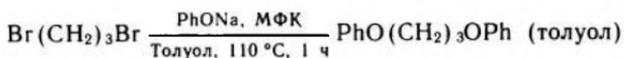
^ж Выход по сумме трех реакций с использованием разных количеств катализатора для каждой реакции.

бициклические полиэферы [21], гексадецилтрибутилфосфоний-бромид [21—22], галогениды бензилтрибутиламмония [23] и метилтрикаприламмонийхлорид [24]), а также МФ-катализаторы на полимерном носителе [13, 19 (а), (в), (е), 25].

Итак, различные многоцепные межфазные катализаторы имеют ряд важных преимуществ. Их сравнительно легко получать из доступных полигалогенидов. Катализаторы 2—4, как и другие катализаторы на полимерном носителе, можно легко регенерировать и использовать повторно. И, что наиболее важно, количество многоцепного катализатора, требуемое для реакции, меньше. Это наглядно видно для катализаторов на полимерном носителе 2—4, где масса полимерной основы МФ-катализатора меньше, чем у 1. Кроме того, многоцепные катализаторы (табл. 14.2) обладают и другими возможностями.

К примеру, в то время как различия в активности между МФ-катализаторами *трет*-бутилфосфонийбромидом (ТБФБ) и его аналогами 6, 9, 10 и 11 могут быть частично обусловлены различиями в липофильности, существует также, по всей видимости, зависи-

Таблица 14.2. Выходы продукта в реакциях феноксида натрия с 1,3-дибромпропаном в условиях МФК



МФ-катализатор*	Выход, %	МФ-катализатор*	Выход, %
Отсутствует	0	9 [(CH ₂) ₆ (н-Вu ₃ P ⁺ Br ⁻) ₂]	65
ТБФБ [н-Вu ₄ P ⁺ Br ⁻]	45	10 [(CH ₂) ₉ (н-Вu ₃ P ⁺ Br ⁻) ₂]	47
6 [(CH ₂) ₃ (н-Вu ₃ P ⁺ Br ⁻) ₂]	46	11 [(CH ₂) ₁₂ (н-Вu ₃ P ⁺ Br ⁻) ₂]	53

* 30% (моль.) относительно субстрата.

мость от природы цепей МФ-катализатора для данной реакции. Так, ТБФБ и двухцепные межфазные катализаторы **6**, **10**, **11** обеспечивают примерно равную эффективность, а **9** — двухцепной межфазный катализатор несколько более активен при определенных условиях реакции. Последний вывод свидетельствует о более эффективном переносе нуклеофила и МФ-катализатора именно с двумя цепями в данной реакции двойного замещения. Исследования в этой области продолжаются.

АКТИВНОСТЬ МФ-КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ СЛАБОГО НУКЛЕОФИЛА ПО S_NAg-МЕХАНИЗМУ

Недавно опубликованы результаты [26] исследования реакций слабого нуклеофила по механизму S_NAg. В последних работах [26f—j] описана новая методика непосредственного введения фторалкоксильных групп в ароматические системы. В результате получают соединения, недоступные при иных способах синтеза. Но у этой методики есть недостаток: реакции нужно проводить в диполярном апротонном растворителе (обычно гексаметилфосфорамид, ГМФА) и в ряде случаев при повышенной температуре. Синтезы этих и других фторорганических соединений интересны в плане их применения [27]. Например, фторалкоксизамещенные 1, 3, 4-оксадиазолы проявляют инсектицидную активность [28]; N-пиперидилалкилфторалкоксибензамиды регулируют сердечную аритмию [29]. Действенность этих новых биологически активных веществ обусловлена главным образом присутствием фторалкокси-группы. Важно отметить, что существует необходимость в более эффективных методах синтеза как этих веществ, так и их аналогов. Например, синтезы обоих видов указанных производных включают несколько стадий с небольшим суммарным выходом, в которых фторалкокси-группа вводится в первой стадии реакцией производного фенолята с фторалкеном [30] либо с трифталатом [31].

Итак, непосредственное введение фторалкокси-групп по механизму S_NAg с применением МФК более привлекательно, нежели

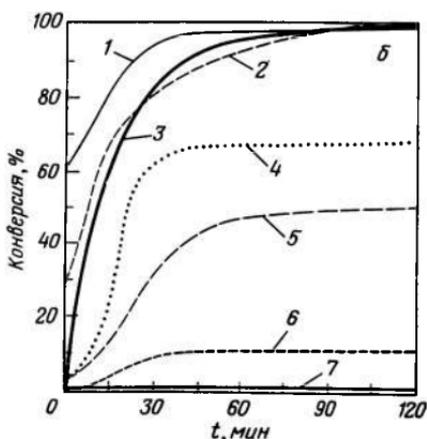
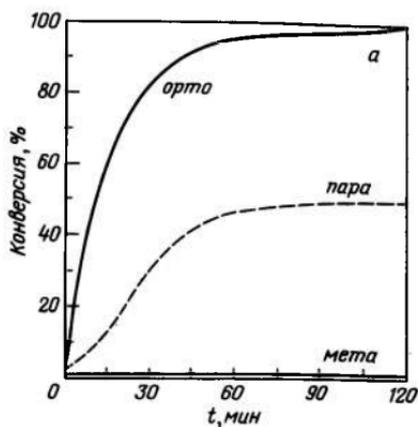


Рис. 14.1. Кинетика конверсии фторалкоксилирования в присутствии ПЭГ-8000: реакция с орта-, мета-, пара-хлорнитробензолами (а) и с замещенными нитробензолами (б):

1 — *o*-NO₂; 2 — *o*-F; 3 — *o*-Cl; 4 — *o*-Br; 5 — *o*-I; 6 — *p*-Cl; 7 — *m*-Cl

другие условия (см. выше) — повышенная температура, ГМФА.

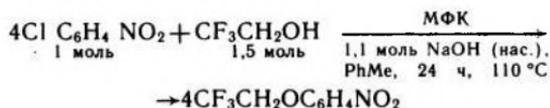
Хотя анионное замещение с помощью МФ-катализаторов представлено в основном неароматическими системами [7—10], опубликованы работы о МФК в реакциях S_NAr в системах жидкость/жидкость и твердое вещество/жидкость [32—38]. В этих работах исследованы различные субстраты (неактивированные [32, 33], слегка активированные [34], активированные [35—37] и в виде комплекса с переходным металлом [32, 38]), нуклеофилы ($-OMe$ [32, 38], $-CN$ [33], $-SR$ [34], SCN [35], SO_3^- [36], $+OR$ [37]) и МФ-катализаторы (краун-эфиры [32, 38], четвертичные соли [33—35, 38] и соли третичных аминов [36, 37]).

Для того чтобы распространить эту методологию на слабые нуклеофилы в реакциях S_NAr , мы изучили [39] воздействие некоторых хорошо известных простых (с одной ветвью), нейтральных и ионных межфазных катализаторов на фторалкоксилирование галогенароматического и галогенгетероароматического субстрата. Мы также исследовали влияние эффекта одноцепных, а также ряда многоцепных межфазных катализаторов на ароматическое фторалкоксилирование. Результаты этих исследований представлены в табл. 14.3—14.5.

4-Хлорнитробензол, а также 2-хлор-4-метилхинолин (табл. 14.3) не реагируют в отсутствие катализатора с ионом 2,2,2-трифторэтилата при 25 °С в толуоле. Реакция не идет без катализатора и при кипении растворителя. В то же время несколько различных краун-эфиров и ряд полиэтиленгликолей (ПЭГ со средней молекулярной массой 300—14000) катализируют эту реакцию слабого нуклеофила по механизму S_NAr . Оптимальные условия обеспечивает ПЭГ-8000 [5% (мол.) относительно субстрата].

На рис. 14.1 представлено изменение реакционной способ-

Таблица 14.3. Реакция 4-хлорнитробензола с ионом 2,2,2-трифторэтилата в нейтральных условиях МФК^а



МФ-катализатор (моль экв)	Конверсия, % (ГЖХ)	Выход сырья, %
Отсутствует ^б	0	0
18-Кр-6 ^в (0,10) ^г	43	57
18-Кр-6 (0,28) ^{г, д}	58	71
18-Кр-6 (0,28) ^д	64	51
18-Кр-6 (0,44)	98	75
15-Кр-5 ^е (0,44) ^д	60	66
ДБ-18-Кр-6 ^ж (0,44) ^д	57	74
ПЭГ-300 ^з (0,44)	13	56
ПЭГ-700 (0,44)	37	44
ПЭГ-1000 (0,44)	40	54
ПЭГ-1500 (0,44)	50	43
ПЭГ-3400 (0,44)	61	36
ПЭГ-8000 (0,44) ^д	76	52
ПЭГ-14000 (0,44)	63	47
ПЭГ-8000 (0,66)	78	41
ПЭГ-8000 (0,30) ^и	97	44
ПЭГ-8000 (0,20) ^и	92	62
ПЭГ-8000 (0,20)	52	60
ПЭГ-8000 (0,10) ^и	97	59
ПЭГ-8000 (0,05) ^{и, д}	97	78 ^к
ПЭГ-8000 (0,05) ^{и, д}	100	98 ^л

Субстрат — 2-хлор-4-метилхиолин

^а Реакцию проводили в среде азота. Первоначальное выделение продукта осуществляли водной экстракцией реакционной смеси, за которой следовало концентрирование органической фазы. Азеотропное удаление воды в ходе реакции не влияло на указанные результаты.

^б При 25 и 110 °С.

^в 18-Краун-6.

^г Основание NaH (1,1 моль).

^д [39].

^е 15-Краун-5.

^ж Дибензо-18-краун-6.

^з ПЭГ — полиэтиленгликоль указанной молекулярной массы.

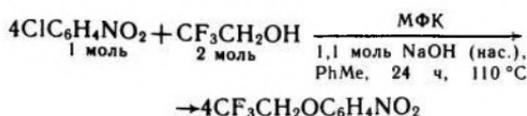
^и Использовали 1,7 моль NaOH и 2,0 моль CF₃CH₂OH.

^к Выход после выделения 41%.

^л Выход после выделения 74%.

ности в зависимости от положения и природы уходящей группы, близкое к модельной реакции в присутствии ПЭГ-8000, как это описано нами ранее [26], а также другими авторами [40] для реакции без МФК. Как видно, реакционная способность изомеров изменяется в ряду *орто* > *пара* > *мета*, что подтверждается полной конверсией *орто*-изомера в течение первых двух часов реакции и отсутствием реакции *мета*-изомера в течение этого же пе-

Таблица 14.4. Реакция 4-хлорнитробензола с ионом 2,2,2-трифторэтилата в присутствии простого ионного межфазного катализатора^а



МФК (экв)	Конверсия, % (ГЖХ)	Выход сырья, %
BTMAХ ^б (0,1)	16	14
BTЭАХ ^б (0,1)	9	2
BTЭАС (0,1) ^г	15	10
MTСАС (0,1)	9	5
TBAГC (0,1)	26	16
AD464 ^д (0,1)	25	21
AD464 (0,1) ^е	11	9
TБФБ ^ж (0,1)	49	32
TБФБ (0,1)	30	19
TБФБ (0,3)	99	14
TБФБ (0,3) ^з	88	68
TБФБ (0,5)	95	78
TБФБ (0,3)	98	75 ^и

Субстрат — 2-хлор-4-метилхинолин

^а Если не указано особо, то реакцию проводили в системе твердое тело/жидкость, в среде азота с азеотропным удалением воды. Быстро пропускали реакционную смесь через колонку с силикагелем и промывали ее органическим растворителем с последующим концентрированием. Данные для BTЭАХ и для TBAГC из [39].

^б Бензилтриметиламмонийхлорид.

^в Бензилтриэтиламмонийхлорид.

^г Условия жидкость/жидкость: катализатор добавляли в виде 40% водного раствора.

^д Адоген 464: метилтрисалкил (C₈₋₁₀)аммонийхлорид.

^е Условия жидкость/жидкость: воду добавляли непосредственно в реакционную смесь.

^ж Тетрабутилфосфонийбромид.

^з Воду не удаляли в виде азеотропа.

^и Выход после выделения по данным [39].

риода времени. В условиях МФК наблюдается большая селективность (отсутствие реакции *мета*-изомера), в то время как в диполярном апротонном растворителе реакция *мета*-изомера более медленная (в сравнении с *орто*- и *пара*-изомерами), но в то же время остается синтетически полезной [26g, 26i].

Из табл. 14.4 видно, что ряд простых ионных межфазных катализаторов также катализируют ароматическую реакцию фторалкокислирования, хотя и в больших количествах, чем ПЭГ-8000. Наиболее эффективным из исследованных соединений является тетрабутилфосфонийбромид (ТБФБ), что вполне соответствует данным [34с] по МФК-реакции тиолятов с полихлорбензолами. Интересно отметить, что в присутствии ионных межфазных катализаторов более высокие конверсии достигаются в системе твердое вещество / жидкость, а не жидкость / жидкость и что вода, по-ви-

димому, ингибирует ионные реакции, катализируемые ионными МФ-катализаторами, но не оказывает заметного влияния на реакции, катализируемые ПЭГ. В результате для достижения оптимальной конверсии потребовалось азеотропное удаление воды из зоны реакций с ионными МФ-катализаторами. Такое поведение считается необычным в практике применения ионных межфазных катализаторов в системах жидкость / жидкость [9], но может свидетельствовать об омега-фазе (см. разд. 3 данной книги).

Данные табл. 14.5 дают представление о реакции иона 2,2,2-трифторэтилата с 4-хлорнитробензолом в присутствии двухцепных фосфониевых межфазных катализаторов 6—11. Как видно, оптимальный выход достигается через 2 ч после начала реакции. Эти катализаторы более эффективны, чем ТБФБ (при одинаковом молярном соотношении) или ПЭГ-8000.

В противоположность ТБФБ, эффективность двухцепных катализаторов не уменьшается в присутствии воды, что может объяснить причину большей эффективности простых (с одной цепью) ионных межфазных катализаторов в условиях твердое вещество / жидкость в сравнении с условиями жидкость / жидкость. В реакции, протекающей в присутствии постепенно увеличивающихся количеств воды, МФ-катализатор перемещается из органической фазы на поверхность соли нуклеофила [41]. Предполагается формирование новой фазы, а именно, омега-фазы, когда реакция происходит на поверхности соли-нуклеофила. В обычных МФК-реакциях в условиях жидкость / жидкость в присутствии воды происходит дополнительное снижение реакционной способности. Из сопоставления реакционной способности простых и многоцепных ионных катализаторов вытекает, что образование «омега-фазы» может быть стабилизирующим фактором в первом случае, но не играет существенной роли в последнем.

ВЫВОДЫ

Методология МФК может быть с успехом применена к реакции S_NAg слабого нуклеофила в различных условиях, в особенности для фторалкоксилирования. Мы показали [26h], что ион 2,2,2-трифторэтилата реагирует в ГМФА при комнатной температуре с рядом субстратов, содержащих более активную, чем хлор, уходящую группу (нитро). Первая реакция происходит эффективно даже для субстратов, содержащих слабо активированную амидогруппу. Подобные реакции для этих субстратов возможны и в условиях МФК.

Библиографический список

1. Starks C. M. // J. Am. Chem. Soc. 1971. V. 93. P. 195.
2. Starks C. M. // Ibid. 1973. V. 95. P. 3613.

3. *Sjoberg K.* // *Aldrichimica Acta*. 1980. V. 13. P. 55.
4. *Jones A. R.* // *Ibid.* 1976. V. 9. P. 35.
5. *Gokel G. W., Weber W. P.* // *J. Chem. Educ.* 1978. V. 55. P. 350 and 429.
6. *Reuben B., Sjoberg K.* // *Chemtech*. 1981. P. 315.
7. *Демлов Э., Демлов Э.* Межфазный катализ / Пер. с англ. М.: Мир, 1987.
8. *Keller W. E.* (Ed.) *Compendium of Phase-Transfer Reactions and Related Synthetic Methods*. Fluka AG, CH-9470 Buchs, Switzerland, 1979.
9. *Liotta C., Starks C. M.* *Phase Transfer Catalysis*. New York: Academic Press 1977.
10. *Вебер В., Гокель Г.* Межфазный катализ в органической химии. / Пер. с англ. М.: Мир, 1980.
11. *Gokel G. W., Jarvis B. B.* *Medium Effects in Organic Synthesis*. ACS Audio Course, 1983.
12. *Mathur N. K., Narang C. K., Williams R. E.* *Polymer as Aids In Organic Chemistry*. New York: Academic Press, 1980.
13. (a) *Chiles M. S., Reeves P. C.* // *Tetrahedron Lett.* 1979. P. 3367; (b) *Chiles M. S., Jackson D. D., Reeves P. C.* // *J. Org. Chem.* 1980. V. 45. P. 2915.
14. *Regen S. L., Bolikal D., Barcelon D.* // *J. Org. Chem.* 1981. V. 46. P. 2511.
15. *Fukunishi K., Czech B., Regen S. L.* // *Ibid.* 1981. V. 46. P. 1218.
16. *Montanari F., Tundo P.* // *Ibid.* P. 2125.
17. *Regen S. L.* // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1979. V. 18. P. 421.
18. *Idoux J. P., Wysocki R., Young S. e. a.* // *Synth. Commun.* 1983. V. 13. P. 139.
19. (a) *Brown J., Jenkins J.* // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1976. P. 458; (b) *Cionouni M., Colonna S., Molinari H. e.a.* // *Ibid.* 1976. P. 394; (c) *Molinari H., Montanari F., Tundo P.* // *Ibid.* 1977. P. 639; (d) *Molinari H., Montanari F., Quinci S., Tundo P.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1979. V. 101. P. 3920.
20. (a) *Tomoi M., Ogama E., Hosokawa Y., Kaiuchi H.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1982. V. 20. P. 3015; (b) *Tomoi M., Hosokawa Y., Kaiuchi H.* // *Ibid.* 1984. V. 22. P. 1243.
21. *Cinquini M., Montanari F., Tundo P.* // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1975. P. 393.
22. *Landini D., Rolla F.* // *Synthesis*. 1974. P. 565.
23. *McKillop A., Fiaud J. C., Hug R. P.* // *Tetrahedron*. 1974. V. 30. P. 1379.
24. *Herriott A., Picker S.* // *Synthesis*. 1975. P. 447.
25. *Tundo P.* // *Ibid.* 1978. P. 315.
26. *Idoux J. P., Gupton J. T. e.a.* // (a) *Synth. Commun.* 1985. V. 15. P. 43; (b) *Ibid.* V. 14. P. 1101; (c) *Ibid.* 1983. V. 13. P. 1083; (d) *Ibid.* 1982. V. 12. P. 907; (e) *J. Org. Chem.* V. 48. P. 2933; (f) *Synth. Commun.* 1984. V. 14. P. 621; (g) *Ibid.* 1982. V. 12. P. 695. (h) *J. Org. Chem.* 1985. V. 50. P. 1876; (i) *Ibid.* 1983. V. 48. P. 3771; (j) *Can. J. Chem.* 1985. V. 63. P. 3037.
27. *Gerstenberger M., Haas A.* // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1981. V. 20. P. 647.
28. (a) *Arrington J., Wade L. U. S. Patent 4 215 129, July 29, 1985;* (b) *Idoux J. P., Cunningham G. N., Gupton J. T.* Неопубликованные результаты, частично представленные в материалах Юго-Восточной региональной конференции АС, 1984 г.
29. *Chem. & Engr. News* 1984, September 10, pp. 32—38.
30. *Idoux J. P., Gibbs-Rein K.* Неопубликованные работы.
31. *Banitt E. H., Brown W. R., Coyne W. E., Schmid J. R.* // *J. Med. Chem.* 1977. V. 20. P. 821.
32. *Fukui M., Endo Y., Oishi T.* // *Chem. Pharm. Bull.* 1980. V. 28. P. 3639.
33. *Cassar L., Foa M., Montanari F., Marinelli G. P.* // *J. Organomet. Chem.* 1979. V. 173. P. 335.
34. (a) *Landini D. M., Montanari F., Rolla F.* // *J. Org. Chem.* 1983. V. 48. P. 604; (b) *Reeves W., Bothwell T., Rudis J., McClusky J.* // *Synth. Commun.* 1982. V. 12. P. 1071; (c) *Brunelle D.* // *J. Org. Chem.* 1984. V. 49. P. 1309.
35. *Reeves W. P., Simmons A., Keller K.* // *Synth. Commun.* 1980. V. 10. P. 633.
36. *Bunnett J. F., Gisler M., Zollinger H.* // *Helv. Chim. Acta.* 1982. V. 65. P. 63.
37. *Paradisi C., Quintily U., Scorrano G.* // *J. Org. Chem.* 1983. V. 48. P. 3022.

38. *Montanari F., Pelosi M., Rolla F.* // Chem. Ind. (London). 1982. P. 412.
39. *Gupton J. T., Coury J., Moebus M., Idoux J. P.* // Synth. Commun. 1985. V. 15. P. 431.
40. *March J.* Advanced Organic Chemistry. 3rd ed. New York: McGraw-Hill, 1985; Chapter 10.
41. *Liotta C. L.* см. раздел 3 данной книги.

Научное издание

**МЕЖФАЗНЫЙ КАТАЛИЗ.
ХИМИЯ, КАТАЛИЗАТОРЫ И ПРИМЕНЕНИЕ**

Редактор *Г. И. Белан*
Художник *И. К. Капралова*
Художественный редактор *Н. В. Носов*
Технический редактор *Е. Н. Крумштейн*
Корректор *М. В. Черниковская*

ИБ № 2565

Сдано в набор 18.06.90. Подп. в печать 09.01.91. Т-Формат 60×88^{1/16}.
Бумага офс. № 1. Гарнитура литературная. Печать офсетная. Усл.
печ. л. 9,8. Усл. кр.-отт. 10,05. Уч.-изд. л. 10,11. Тираж 2800 экз.
Заказ 635. Цена 3 р.
Ордена «Знак Почета» издательство «Химия», 107076, Москва, Стро-
мынка, 21, корп. 2.

Набрано на Можайском полиграфкомбинате
В/О «Совэкспорткнига» Государственного
комитета СССР по печати
143200, г. Можайск, ул. Мира, 93

Отпечатано с готовых пленок Московской тип. № 9
НПО «Всесоюзная книжная палата» Государственного
комитета СССР по печати
109033 Москва, Волочаевская ул., 40

ВНИМАНИЮ СПЕЦИАЛИСТОВ!

ВОЛОКНИСТЫЙ ФИЛЬТРУЮЩИЙ МАТЕРИАЛ ФП МСН НА ОСНОВЕ ТРОЙНОГО СОПОЛИМЕРА СТИРОЛА

Разработана технология получения нового высокоэффективного фильтрующего материала, относящегося к классу ФП (фильры Петрянова). Материал получают на основе тройного сополимера стирола с добавками сверхвысокомолекулярных полимеров, получаемых радиационной эмульсионной пост-полимеризацией.

Предназначен для очистки промышленных газов от аэрозолей, для изготовления средств индивидуальной защиты органов дыхания (респираторов типа «Лепесток»). ФП МСН может использоваться для частичной замены широко применяемого фильтрующего материала ФПП из более дорогой импортной перхлорвиниловой смолы.

Повышенная пылеемкость ФП МСН имеет большое значение при изготовлении регенерируемых высокоэффективных фильтроэлементов фильтрующих устройств, предназначенных для очистки сильно запыленного воздуха в цементной, асбестовой, металлургической промышленности. Респираторы, изготовленные из ФП МСН, эффективно защищают органы дыхания от радиоактивной пыли.

Техническая характеристика:

	ФП МСН-70-0,5Б	ФП МСН-15-1,5Б
Масса 1 м ² , г	40—50	30
Сопротивление воздушному потоку при линейной скорости 1 м/с, мм вод. ст.	0,5	1,5
Коэффициент проскока, %	0,0001	0,0001
Коэффициент фильтрующего действия	5—6	4—6
Относительное удлинение в момент разрыва	0,6	0,5
Разрывная длина, м	210 ± 60	260—70

Разработанную технологию отличает повышенная надежность процесса производства фильтроматериалов. Расход растворителя в процессе снижен на 15—20%. Материал ФП МСН сохраняет фильтрующие и механические свойства без изменений при хранении в течение 10 лет.

Предлагаем сотрудничество для создания совместного производства.

За справками обращаться в филиал НИФХИ им. Л. Я. Карпова: 249020, г. Обнинск-2 Калужской обл.

Тел. 2-62-49, 2-62-50 (директор); 2-38-49 (зам. директора); 2-65-13 (отдел НТИ).

Телетайп: Доза 183801.

ФИЛЬТРУЮЩИЙ ПОЛИСТИРОЛЬНЫЙ МАТЕРИАЛ ФПС-Б

Разработана новая перспективная модификация фильтрующих материалов, относящихся к классу ФП (фильтры Петрянова). Материал получают на основе полистиролов различных молекулярных масс, включая сверхвысокомолекулярный полистирол молекулярной массой $4 \cdot 10^6$ — $17 \cdot 10^6$, получаемый радиационной эмульсионной пост-полимеризацией стирола. Использование радиационной технологии дало возможность получить полимерный волокнистый материал с повышенным коэффициентом фильтрующего действия. При производстве снижен расход органических растворителей на 25—30%.

Материал ФПС-Б сохраняет все эксплуатационные характеристики без изменения при хранении в течение 10 лет.

Предлагаемый материал предназначен для снаряжения регенерируемых фильтрэлементов промышленных фильтров повышенной пылеемкости, используемых в очистке воздуха от аэрозолей в асбестовой, металлургической, цементной промышленности. ФПС-Б является исходным материалом для изготовления средств индивидуальной защиты органов дыхания (респираторов типа «Лепесток»).

Техническая характеристика:

Внешний вид	Волокнистая ткань белого цвета
Масса 1 м ² , г	30—50
Диаметр волокон, мкм	0,8—10,0
Коэффициент проскока, %	0,0001—0,1
Коэффициент фильтрующего действия	6—8
Сопротивление воздушному потоку при линейной скорости 1 м/с, мм вод. ст.	0,2—1,5
Относительное удлинение в момент разрыва	0,4—0,6
Разрывная длина, м	80—105

ФПС-Б — основа для получения термостойкого фильтрующего материала с температурой эксплуатации до 450 °С.

Предлагается продажа лицензии на технологию и поставка готовой продукции заинтересованным фирмам.

По вопросам приобретения лицензии просьба обращаться в Союзхимэкспорт: СССР, 121200, Москва, Смоленская-Сенная 32/34.

Тел.: 244-22-84, 244-21-81.

Телекс: 411295, 411296, 411297.