

© 1991 г.

УДК 541.128.4: [66.097.8 + 620.192.32]

## ИНГИБИРОВАНИЕ И СИНЕРГИЗМ В МЕЖФАЗНОМ КАТАЛИЗЕ

*Сировский Ф. С., Мочалов В. Н., Панова М. В.*

Рассмотрены вопросы ингибиования и синергизма в межфазно-катализитических реакциях, протекающих в различных системах. Проанализированы эффекты, вызванные разложением катализатора в ходе реакции, а также введением различных реагентов и добавок. Рассмотрены факторы, вызывающие явления синергизма и ингибиования.

Библиография — 60 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	714
II. Ингибиование в системе жидкость—жидкость . . . . .	715
III. Ингибиование в системе твердое тело—жидкость и ингибиование оиевые солями . . . . .	721
IV. Синергизм и ингибиование в многокомпонентных катализитических системах . . . . .	726
V. Катализ бетаинами . . . . .	732

## I. ВВЕДЕНИЕ

Явление синергизма и ингибиования катализаторов хорошо известно в гомогенном и гетерогенном катализе. В некоторых случаях изучен механизм действия промоторов и катализитических ядов, созданы катализитические системы, обеспечивающие высокую селективность реакций. Существуют многочисленные патенты и авторские свидетельства, посвященные использованию синергического эффекта в промышленных процессах.

Те же эффекты синергизма и ингибиования катализаторов наблюдаются и в межфазно-катализитических реакциях. Однако в этой области синергизм изучен крайне мало. Если ингибиование, хотя и обусловленное различными причинами, встречается достаточно часто, то синергизм проявляется гораздо реже и до настоящего времени представляет собой в общем-то экзотическое явление. В этой связи целесообразно рассмотреть вначале ингибиование как более изученный и широко распространенный эффект.

Ингибиование межфазно-катализитической реакции, понимаемое в широком смысле, может быть вызвано целым рядом факторов, рассматриваемых ниже.

Для читателя, подробно не знакомого с проблемой, целесообразно перед рассмотрением специфических эффектов кратко пояснить сущность самого межфазного катализа. Она заключается в том, что контакт между двумя реагентами, находящимися в несмешивающихся фазах (система жидкость—жидкость или жидкость—твердое тело) делается возможным благодаря наличию вещества-переносчика — межфазного катализатора. Таким переносчиком служат, как правило, четвертичные оиевые соли. Эти вещества осуществляют или транспорт реагента в одну из фаз (для реакций в системе жидкость—жидкость с нейтральной водной фазой) или отвод продукта из зоны реакции (для реакций с участием концентрированных растворов щелочей). Детальное знакомство с основами межфазно-

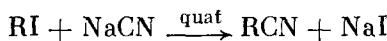
го катализа вряд ли возможно и целесообразно в рамках данного обзора.

В литературе по межфазному катализу принят ряд обозначений. Четвертичная ониевая соль обычно обозначается как  $QX$ ,  $Q^+X^-$ , где  $Q(Q^+)$  — четвертичный ониевый катион,  $X(X^-)$  — анион (чаще всего неорганический) или как «quat» — от английского «quaternary» — четвертичный. Индексы «вф» и «оф» или «в» и «орг» относятся к реагентам и катализатору, находящимся в водной и органической фазах соответственно. Под  $MY(M^+Y^-)$  понимают неорганический реагент, где  $M$  — катион металла,  $Y$  — анион. В дальнейшем эти обозначения будут использоваться без дополнительного пояснения.

## II. ИНГИБИРОВАНИЕ В СИСТЕМЕ ЖИДКОСТЬ—ЖИДКОСТЬ

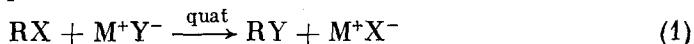
### 1. Ингибиование за счет отравления катализатора посторонними анионами

Подобный эффект впервые был обнаружен в работе [1]. Было замечено, что межфазная реакция алкилиодидов с цианистым натрием



прекращается после достижения 15—25%-ной конверсии [1]. Это принято объяснять различиями во взаимной экстрагируемости иона реагента ( $Y^-$ ) и уходящего иона ( $X^-$ ) или противоиона катализатора ( $Z^-$ ).

Такое различие в реакции типа



описывается с помощью константы ион-селективного равновесия  $K_{Y/X}^{\text{сел}}$  [2].

$$K_{Y/X}^{\text{сел}} = (C_{\text{вф}}^{X^-} \cdot C_{\text{оф}}^{QY}) / (C_{\text{вф}}^{Y^-} \cdot C_{\text{оф}}^{QX}),$$

где  $C_{\text{вф}}^{Y^-}$ ,  $C_{\text{вф}}^{X^-}$  — концентрации аниона реагента и уходящего аниона соответственно,  $C_{\text{оф}}^{QY}$ ,  $C_{\text{оф}}^{QX}$  — концентрация различных форм катализатора. Величина этой константы определяет эффективность катализатора в реакции (1).

Значение  $K_{Y/X}^{\text{сел}} < 0,1$  соответствует «отравлению» катализатора. В [2] приводятся реакционные профили, отвечающие различным значениям  $K_{Y/X}^{\text{сел}}$ , что позволяет ориентировочно подобрать катализатор, эффективный в данной системе. Однако в этих работах не рассматривается тот частный случай, когда «собственный» противоион катализатора  $Z^-$  отличается от ионов как реагента ( $Y^-$ ), так и уходящей группы ( $X^-$ ), т. е. в системе имеется три различных аниона. Теоретическое рассмотрение этого варианта [3] показало, что даже при  $K_{Z/X}^{\text{сел}} \leq 10$ , эффекта «отравления» можно избежать, если взять 10-кратный избыток неорганического реагента ( $M^+Y^-$ ) по отношению к субстрату ( $RX$ ). Если  $K_{Z/X}^{\text{сел}} \leq 1$ , отравление отсутствует уже при стехиометрическом соотношении реагента и субстрата. Отсюда был сделан вывод, что катализатор в реакцию желательно вводить в форме  $Q^+X^-$ , т. е., когда его противоион совпадает с уходящей группой. При  $K_{Z/Y}^{\text{сел}} < 1$  начальная скорость выше, если катализатор добавляют в виде  $Q^+Z^-$ , а не  $Q^+Y^-$ . Противоположный эффект проявляется при  $K_{Z/Y}^{\text{сел}} > 1$ .

Большое практическое значение имеет исследование «отравления» катализатора посторонними анионами в процессах, проходящих в присутствии щелочей, что связано с наличием в технической щелочи примесей хлоратов [4]. Величина  $\lg K_{\text{ClO}_4/\text{ОН}}^{\text{сел}}$  приблизительно равна 2. Это означает, что хлорат является мощным катализитическим ядом в реакциях

Таблица 1

Влияние противоиона катализатора на константу скорости  $k_{\text{набл}}$   
в реакции изомеризации аллилбензола [9]

Катализатор	$k_{\text{набл}} \cdot 10^3, \text{ с}^{-1}$	Индукционный период, мин	$e_{\text{QZ}}^*$
Bu <sub>4</sub> NHSO <sub>4</sub>	114	<0,1	5,75·10 <sup>-2</sup>
Bu <sub>4</sub> NCl	24	1,3	0,35
Bu <sub>4</sub> NBr	2,4	10	17

Приимечание. Условия реакции: 40%-ный NaOH, катализатор — 5 мол. %, температура — 75° С.

\* Константы экстракции Брендстрема  $e_{\text{QZ}}$  взяты из [11] для системы вода — хлористый метилен.

с участием гидроксил-иона. Другие липофильные анионы в подобных реакциях также являются ингибиторами. Так, например, при алкилировании ацетона галогеналкилами в системе щелочь—органическая фаза (катализатор — четвертичная аммониевая соль) добавки в систему тетрафенилбората натрия приводили к остановке процесса за счет вывода катализатора из зоны реакции [5].

Изучение ингибирующего действия посторонних анионов методами химической кинетики [6] на примере щелочного дегидрохлорирования 3,4-дихлорбутена-1 позволило определить соответствующие константы ингибирования. С этой целью в реакционную массу добавляли ряд неорганических солей. Для описания полученных результатов использовали известную модель обратимого ингибирования [7]. Зависимость скорости реакции от концентрации субстрата линеаризовали в двойных обратных координатах (Лайнуивера — Берка), находили эффективную константу скорости и затем константу ингибирования. Был получен следующий ряд падения ингибирующей способности анионов: ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> (1) > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (0,6) ≈ ≈ Cl<sup>-</sup> (0,64) ≫ SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (0,24), где в скобках приведены константы ингибирования. Такая последовательность неплохо согласуется с имеющимися данными [8] об относительной липофильности этих анионов.

Влияние «собственного» противоиона катализатора на скорость различных реакций, происходящих в присутствии щелочей, рассмотрено в [9, 10]. При изучении изомеризации аллилбензола под действием водного раствора NaOH в смесь Z- и E-β-метилстиролов [9] была найдена зависимость константы скорости и индукционного периода этой реакции от противоиона катализатора (табл. 1). В этом случае отсутствует уходящая группа, т. е. в системе имеются только анионы Y<sup>-</sup> (в данном случае OH<sup>-</sup>) и Z<sup>-</sup>. Зависимость  $\lg k_{\text{набл}}$  от  $\lg e_{\text{QZ}}$  (где  $e_{\text{QZ}}$  — константы экстракции Брендстрема [11]) является линейной с коэффициентом корреляции 0,995. Однако, так как эти данные получены только для трех катализаторов, то какие-либо широкие обобщения делать трудно.

Аналогичный характер влияния противоиона катализатора на скорость реакции дегидрохлорирования *m*-бис-( $\alpha$ , $\beta$ -дихлорэтил)бензола и *m*-бис-( $\alpha$ -хлорвинил)бензола в присутствии солей тетрабутиламмония отмечается в [10]. Для описания кинетики реакции использовали обычную экстракционную схему. Катализаторами служили следующие соли тетрабутиламмония: бромид, хлорид, сульфат и гидроксид. Активность сульфата и гидроксида была практически одинаковой, а при переходе к хлориду и тем более к бромиду скорость реакции заметно снижалась, особенно в начальный период. Таким образом, липофильности уходящего аниона и противоиона катализатора играют существенную роль в реакциях

с участием не только нейтральных солей, но и щелочей. Однако полученные в последнее время данные показывают, что не все обстоит так просто и гладко. Если при оценке влияния анионов руководствоваться только их липофильностью, то можно прийти к заключению, что иодиды четвертичного аммония вообще неэффективны в любых межфазно-катализитических реакциях. Это действительно было подтверждено в ряде работ [1, 11] и привело к созданию довольно устойчивого мнения о бесперспективности этих солей как катализаторов.

Однако тезис о малой активности четвертичных аммониевых иодидов в любых межфазно-катализитических реакциях опровергается как данными [12] по алкилированию 2-метилацетоуксусного эфира (МАУЭ), так

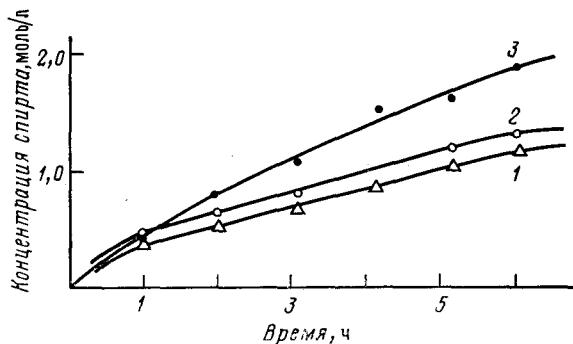
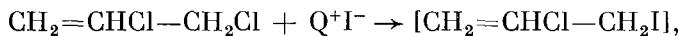


Рис. 1. Гидролиз 2,3-дихлорпропена при использовании различных межфазных катализаторов [13]: 1 — каталин, 2 —  $Bu_4NBr$ , 3 —  $Bu_4NI$ . Катализатор взят в количестве 10 мол.-% от исходного соединения

и результатами изучения гидролиза 2,3-дихлорпропена-1 до  $\beta$ -хлораллилового спирта [13]. В последнем случае иодиды четвертичного аммония как катализаторы гидролиза оказались заметно более активными, чем хлориды (рис. 1). Авторы [13] предполагали, что реакция идет по схеме



включающей промежуточное образование 2-хлор-3-иодпропена-1, который должен гидролизоваться гораздо легче, чем исходное соединение (хотя данные хроматографического анализа реакционной массы не дали оснований для подобных предположений). Однако учитывая тот факт, что в реакции алкилирования МАУЭ пренилхлоридом в присутствии КF обмен хлора на иод при использовании иодидов четвертичного аммония в качестве катализаторов не происходит [12], а их повышенная катализическая активность обусловлена нуклеофильным катализом иодид-анионом, то можно с большой долей вероятности предположить, что и при гидролизе 2,3-дихлорпропена роль иодид-аниона аналогична.

По всей вероятности, прямо противоположные эффекты, вызываемые наличием в системе таких высоколипофильных анионов, как бромид и иодид, т. е., с одной стороны — торможение реакции, наблюдавшееся в работах [1, 5, 9, 11], а с другой стороны — ускорение реакции под действием того же иодид-аниона, установленное в работах [12, 13], вызваны различием в механизмах изучавшихся реакций.

Реакции дегидрохлорирования хлоруглеводородов и изомеризации аллилбензола протекают в системах жидкость—жидкость и имеют общую лимитирующую стадию — депротонирование субстрата под действием  $QOH$  на границе раздела фаз или в объеме органической фазы. Естественно, что

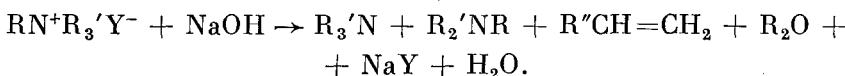
более липофильные, чем  $\text{OH}^-$ , анионы эффективно ингибируют этот процесс. Гидролиз 2,3-дихлорпропена — это реакция замещения типа  $S_N2$ , и  $\text{I}^-$ , более нуклеофильный, чем  $\text{OH}^-$ , катализирует ее. Причиной несколько большей эффективности иодидов в алкилировании МАУЭ на твердом КF, где имеет место депротонирование на твердой поверхности, как полагает автор [12], является меньшая энергия связи  $\text{Q}^+ - \text{X}^-$ .

Эти результаты показывают, что оценивая влияние противоиона, нельзя основываться только на его липофильности и не учитывать механизм основной реакции.

Аналогичное по природе явление — нуклеофильный катализ посторонним ионом — наблюдалось в реакции щелочного гидролиза  $\text{n-BuBr}$  и хлористого бензила [14]. В присутствии 60%-ного раствора  $\text{NaOH}$ , али kvata-336,  $\text{Bu}_4\text{NHSO}_4$  (или  $\text{Bu}_4\text{NBr}$ ) как гидролиз, так и образование простого эфира идет очень медленно: превращение хлористого бензила в дibenзиловый эфир за 24 ч при 100° С происходит на 71%. Добавление в раствор ацетата натрия в количестве 10 мол. % приводит к тому, что реакция полностью заканчивается за 3 ч. В данном случае, в отличие от реакции алкилирования МАУЭ [12], где обмен галогена между галогеналкилом и посторонним анионом ( $\text{I}^-$ ) отсутствовал, зафиксировано промежуточное образование ацетатов, которые гораздо сильнее подвержены щелочному гидролизу. Образующийся спирт в виде алкоголята переносится четвертичной солью в органическую фазу, где происходит образование простого эфира. Соотношение получаемых при гидролизе продуктов позволяет установить порядок относительной экстрагируемости ионов:  $\text{OR}^- > \text{AcO}^- > > \text{OH}^-$ .

## 2. Ингибиование вследствие распада катализатора

Этот вариант ингибиования реализуется при катализе аммониевыми солями реакций, протекающих в присутствии щелочей при высокой температуре. Распад четвертичного аммониевого основания идет по Гофману или по ретрореакции Меншуткина или по обоим направлениям одновременно. Так в числе продуктов разложения катализатора  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \cdot \text{C}_{16}\text{H}_{33}]^+\text{Cl}^-$ , использовавшегося для генерирования дихлоркарбена, были обнаружены бензиловый спирт, дibenзиловый эфир, гексадецен, диметилгексадециламин и диметилбензиламин [15]. Продуктами распада триэтилбензиламмонийхлорида (ТЭБА) в условиях реакции алкилирования ацетона являлись бензилхлорид, бензиловый спирт и дibenзиловый эфир [5], т. е. катализатор распадался по ретрореакции Меншуткина. В работе [16] полукачественно изучено разложение целого ряда четвертичных солей аммония и фосфония в двухфазной системе хлорбензол—50%-ный раствор  $\text{NaOH}$ , стабильность солей оценивали по периоду полураспада. Распад аммониевой соли в общем случае протекал по уравнению



Симметричные и несимметричные тетраалкилпроизводные распадались, в основном, по реакции Гофмана, бензилзамещенные соли — по ретрореакции Меншуткина. Аналогичные данные получены и другими авторами [5, 15]. Были изучены такие факторы как природа гетероатома и противоиона, структура алкильной цепи, температура реакции и наличие соли с однократным ионом. Результаты приведены в табл. 2.

Хотя еще в известной монографии Вебера и Гокеля [17] со ссылкой на Хериотта и Пиккера [18] указывалось, что ионы фосфония термически более устойчивы, чем соответствующие аммониевые катализаторы, результаты [16] противоречат этой в общем-то широко распространенной точке

Таблица 2

Периоды полураспада четвертичных ониевых солей в двухфазной системе хлорбензол—50%-ный NaOH в присутствии (A) и в отсутствие (B) мольного избытка соли с одноименным противоионом NaY

R <sub>4</sub> M <sup>+</sup>	Y <sup>-</sup>	T, °C	ΔE <sup>*</sup> <sub>акт</sub> , кДж/моль	τ <sub>1/2</sub> , ч	
				A	B
(C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	25	120	35	(4% за 6 дней)
	Cl <sup>-</sup>	60		0,4	
	Cl <sup>-</sup>	60		0,7 **	
	Br <sup>-</sup>	25		(8% за 6 дней)	
	Br <sup>-</sup>	60		13	
	Br <sup>-</sup>	60		45 **	
	Br <sup>-</sup>	80		1	
	I <sup>-</sup>	25		Стабильна	
	I <sup>-</sup>	60		Стабильна	
(C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	I <sup>-</sup>	80		136	
	Cl <sup>-</sup>	60		0,25	Стабильна
Bu <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	Br <sup>-</sup>	60		3,5	
	Cl <sup>-</sup>	25		18	
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> N <sup>+</sup> Et <sub>3</sub>	Cl <sup>-</sup>	25		6,7 ***	127 *** Стабильна ***
	Br <sup>-</sup>	25		240 ***	
	Br <sup>-</sup>	35		96 ***	
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> N <sup>+</sup> (C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> ) <sub>3</sub>	Cl <sup>-</sup>	25	120	13	
	Cl <sup>-</sup>	60		0,05	
	Br <sup>-</sup>	25		432	
	Br <sup>-</sup>	60		2,3	
(C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ) <sub>3</sub> N <sup>+</sup> Me	Cl <sup>-</sup>	25	85	32	
	Cl <sup>-</sup>	60		0,7	
Bu <sub>4</sub> P <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	25	85	0,03	0,3 220 5,5
	Br <sup>-</sup>	25		3,5	
	Br <sup>-</sup>	60		0,6	
Bu <sub>3</sub> P <sup>+</sup> C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	Cl <sup>-</sup>	25	68	0,03	0,8 220 Стабильна
	Br <sup>-</sup>	25		2	
	Br <sup>-</sup>	60		0,25	
	Br <sup>-</sup>	60		1,5 **	
	I <sup>-</sup>	25		(8% за 3 дня)	

\* Величина ΔE<sub>акт</sub> оценена приблизительно по двум температурам.

\*\* Реакция протекает в системе твердый NaOH—PhCl.

\*\*\* Реакция протекает в двухфазной системе CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>—50%-ный NaOH.

зрения. Необходимо отметить, что в оригинальной работе [18] тоже утверждается, что соли фосфония, хотя они и активнее солей аммония, но гораздо более подвержены термическому разложению и побочным реакциям. Так хлорид бензилтрифенилфосфония по данным [18] разлагается даже в мягких условиях (30° С, 2 N NaOH). Поэтому непонятно, откуда возникло представление о большей стабильности солей четвертичного фосфония в присутствии щелочей, повторяющееся и в монографии [19]. Как видно из табл. 2, все аммониевые соли значительно устойчивее фосфониевых. Высокая стабильность симметричных тетраалкиламмониевых солей снижается при введении бензильного заместителя и возрастает в ряду хлориды ≪бромиды < иодиды. Обработка данных [16] по влиянию концентрации щелочи на распад четвертичной соли (табл. 3) показала, что наблюдаемая константа скорости псевдопервого порядка (определенная как обрат-

Таблица 3

Влияние концентрации NaOH на период полураспада четвертичных ониевых солей в двухфазной системе хлорбензол—водная щелочь при 60° С [16]

Концентрация NaOH, мас. %	$\tau_{1/2}$ , ч		
	$(C_6H_{13})_4N^+Cl^-$	$(C_6H_{13})_4N^+Br^-$	$Bu_3P^+C_{16}H_{33}Br^-$
10	78		
15	29	312	20
25	12		
30	6	30	4,5
40	0,75		
50	0,4	13	0,25

Ная величина периода полураспада  $\tau_{1/2}$ ) достаточно хорошо коррелирует с активностью и основностью щелочи ( $r = 0,955; 0,968$ ), во всяком случае для тетрагексиламмонийхлорида.

Имеющиеся в литературе данные об устойчивости фосфониевых солей в присутствии щелочи довольно противоречивы. Эти соединения по сравнению с солями аммония более устойчивы при нагревании и разлагаются при температурах выше 300° С [20]. В то же время константа скорости реакции иодида тетрабензилфосфония с NaOH при 39° С равна 2,72 л/(моль·мин) [21], что примерно на три порядка больше константы разложения бензилтригексиламмонийхлорида в аналогичных условиях (величина оценена по данным [16]). В другом месте той же монографии [19] указано, что бензилзамещенные соли фосфония уступают аммонийным аналогам по стабильности в присутствии NaOH. Разнобой данных вызван различными условиями проведения реакций.

Следует отметить, что в кинетическом плане ингибиование, обусловленное разложением катализатора, отличается от рассматривавшегося в предыдущем разделе. Если при ингибиции, вызванном отравлением катализатора посторонними анионами, наблюдается резкое падение скорости реакции по достижении определенной пороговой степени конверсии, то в данном случае скорость реакции снижается постепенно. Формально это явление описывается как необратимый процесс ингибиции катализатора первого порядка [7]. Кинетику распада катализатора изучали на примере дегидрохлорирования  $\alpha$ -изомера гексахлорциклогексана, катализируемого катамином АБ [22]. Скорость этой реакции адекватно описывалась уравнением

$$\ln \{[C_6H_6Cl_6]/[C_6H_6Cl_6]_0\} = k_1[NaOH]_{c_{\text{кат}}} [1 - \exp(-k_2\tau)]/k_2,$$

где  $k_1$  и  $k_2$  — эффективные константы скорости дегидрохлорирования и разложения катализатора соответственно,  $\tau$  — время реакции. Величины энергий активации этих двух реакций составляют 54 и 68 кДж/моль соответственно. В [10] приводятся данные Истомина о распаде катализатора — гидроксида тетрабутиламмония, которое происходило независимо от основной реакции. Разложение протекало по нулевому порядку и скорость реакции ( $r_{\text{разл}}$ ) не зависела от текущей концентрации катализатора:

$$r_{\text{разл}} = k_{\text{разл}}^{\text{эфф}},$$

где  $k_{\text{разл}}^{\text{эфф}}$  — константа скорости разложения катализатора псевдонулевого порядка.

Однако скорость реакции является функцией начальной концентрации катализатора:

$$k_{\text{разл}}^{\text{Ф}} = k_{\text{разл}}^0 + k_{\text{разл}}^1 c_{\text{кат}}^0,$$

где  $k_{\text{разл}}^0$  и  $k_{\text{разл}}^1$  — константы скорости разложения катализатора на поверхности раздела фаз и в объеме пленки, содержащей катализатор.

Подобную зависимость можно объяснить тем, что в присутствии высококонцентрированной щелочи основное количество катализатора концентрируется в пленке на границе раздела фаз [8]. Из этой пленки катализатор подпитывает органическую фазу, поэтому наблюдаемая скорость его распада остается постоянной во времени. Скорость распада катализатора весьма сильно зависела от функции основности ( $H_-$ ):

$$\lg k_{\text{разл}}^{\text{Ф}} = (-17 \pm 1) + (0,77 \pm 0,09) H_- \quad (r = 0,982).$$

Энергия активации распада катализатора примерно равна 110 кДж/моль, а энергия активации реакции дегидрохлорирования — в два раза ниже. Таким образом, данные [22] и [10] согласуются. Из этого следует, что если дегидрохлорирование осуществляется при высокой температуре, то необходима постоянная подпитка реакционной массы свежим катализатором для поддержания его концентрации на необходимом уровне.

### III. ИНГИБИРОВАНИЕ В СИСТЕМЕ ТВЕРДОЕ ТЕЛО—ЖИДКОСТЬ И ИНГИБИРОВАНИЕ ОНИЕВЫМИ СОЛЯМИ

В системах твердое тело—жидкость также проявляются эффекты ингибиции. Это связано, во-первых, с адсорбцией—десорбцией субстрата и катализатора на твердой поверхности, а, во-вторых, с огромной ролью воды в межфазном катализе. Роль, которая, как было отмечено в известной монографии [17], «подобно погоде, много обсуждается и мало понятна». К настоящему времени влияние воды изучено несколько лучше, но разнобой приводимых данных уменьшился мало. Разные авторы делают часто диаметрально противоположные выводы, что обусловлено, по-видимому, как погрешностями эксперимента, так и не всегда верной интерпретацией результатов. Тем не менее популярность систем твердое тело—жидкость растет, так как реакции в отсутствие воды идут с большой скоростью вследствие повышенной нуклеофильности анионов. Кроме того, в некоторых случаях изменение энергии Гиббса в реакции (2) в «сухих» системах больше и, соответственно, выше равновесная конверсия в реакциях замещения типа



Велика также роль воды в реакциях с участием щелочей, поскольку известно, что основность гидроксид-иона в отсутствие гидратирующей воды значительно выше [23].

В работе [24] изучалось влияние воды в системе твердое тело—жидкость в реакциях замещения. Было установлено, что при  $X = Cl^-$ ,  $Br^-$ , а  $Y = F^-$ ,  $Br^-$ ,  $Cl^-$ ,  $HCOO^-$ ,  $MeCOO^-$  (в виде солей с  $K^+$  или  $Na^+$ ),  $R = C_6H_{13}$ ,  $C_8H_{17}$ ,  $C_{10}H_{21}$  или  $PhCH_2$  реакции (2), катализируемые солями четвертичного аммония, в случае щадительного высушивания реагентов и растворителя не идут. Это совпадает с данными [1], но противоречит результатам [25]. В последней работе изучали реакции хлористого бензила и гексилбромида с твердыми  $KF$ ,  $KCN$ ,  $AcOK$  и калиевой солью аденина в ацетонитриле, катализируемые аликватом-336, 18-краун-6 и тетраметилендиамином. Аликват оказался наиболее активным катализатором практически во всех случаях, кроме реакции с  $KCN$ . Все реагенты и растворитель щадительно высушивали и реакцию проводили в запаянной ампуле

в присутствии молекулярных сит 4 Å. К сожалению, авторы [25] не приводят содержания воды, что затрудняет сравнение результатов. Интересно отметить, что в этой работе установлено наличие ионного обмена между твердыми AcOK, KCN и четвертичной солью.

В работе [24] было проанализировано влияние воды на кинетику последовательно-параллельной реакции формилирования 1,4-дихлорбутана



Константы  $k_1$  и  $k_2$  рассчитывали непосредственно по кинетическим кривым. На рис. 2 показано, как присутствие воды влияет на величину  $k_1$ . Как

видно, в полностью высушенной системе реакция не идет, при добавлении следовых количеств воды скорость резко возрастает, а при дальнейшем добавлении падает. Аналогичный эффект наблюдался ранее в [1]. По мнению авторов [24], полученные результаты указывают, что четвертичная соль не способна вырвать негидратированный ион из кристаллической решетки.

Интересный эффект был обнаружен при изучении взаимодействия твердого формиата калия, содержащего 0,015 мол. % воды с хлордеканом [26]. Реакцию проводили при соотношении реагентов 1,5 : 1 в о-дихлорбензоле при 75° С. В отсутствие катализатора реакция не шла и за 3 ч содержание воды в

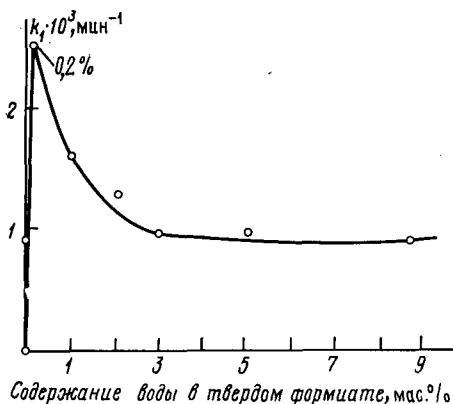


Рис. 2. Влияние содержания воды в твердом формиате калия на наблюдаемую константу скорости формилирования дихлорбутана [24]

формиате снизилось всего на 10%. В то же время уже при добавлении 5,5 мол. % аликовата-336 начинается быстрая реакция с константой скорости первого порядка  $2 \cdot 10^{-3}$  мин<sup>-1</sup>, и около 90 % воды, содержащейся в исходном формиате, переходит в органическую фазу. То же имеет место и при большем содержании воды в формиате. Данные суммированы в табл. 4.

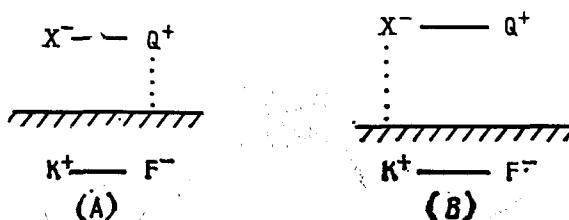
При увеличении концентрации четвертичной соли наблюдаемая константа скорости заметно падает. Авторы [26] связывают это с обезвоживанием формиата четвертичной солью. На основе полученных данных сделан вывод, что наблюдаемый эффект является общим для реакций в системе твердое тело—жидкость. Однако было высказано предположение [12], что аналогичная экстремальная зависимость скорости реакции от концентрации четвертичной соли является результатом эффектов, связанных с адсорбцией катализатора на твердой поверхности. В реакции алкилирования МАУЭ пренилхлоридом в ацетонитриле в присутствии твердого KF также имела место экстремальная зависимость удельной скорости реакции от концентрации катализатора. Было установлено отсутствие ионного обмена между QX и KF. Ранее [27—29] при исследовании реакций с участием твердых неорганических солей было доказано существование двух типов адсорбции катализатора на поверхности твердого реагента. И в этой работе [12] предполагалось образование двух видов поверхностных комплексов QX на KF:

Таблица 4

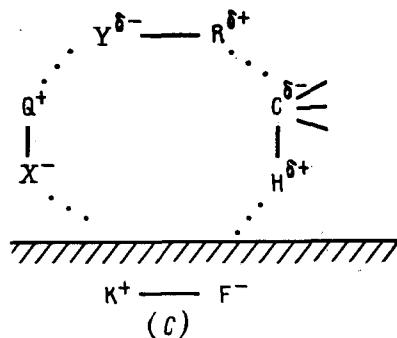
## Влияние четвертичной соли на дегидратацию твердого $\text{HCOOK}$ в реакции алкилирования 1-хлордекана в *o*-дихлорбензоле ( $T = 348$ К, катализатор — аликоват-336) [26]

Содержание воды в твердом формиате, моль.%	Концентрация * соли, моль.%	Переход воды в орга- ническую фазу, % от исходного коли- чества	$k$ , мин <sup>-1</sup>
0,015	0,0	10	Реакция не идет
0,015	5,56	88	$2 \cdot 10^{-3}$
1	5,56	51	
2	5,56	30	
0,015	19,44		$1 \cdot 10^{-3}$
0,015	39—56		$<1 \cdot 10^{-3}$

\* По отношению к 1-хлордекану.



Депротонированию подвергается МАУЭ, адсорбированный на твердой поверхности за счет связывания иона  $F^-$  с СН-группой МАУЭ, а таким образом комплекс (A) является «тупиковым», так как  $F^-$  блокирован. Адсорбция QX по схеме (B) и участие адсорбционного комплекса в процессе алкилирования подтверждается, по мнению автора [12], данными по влиянию природы  $Q^+$  и  $X^-$  на скорость алкилирования (табл. 5). Эти данные в некоторой степени согласуются с рядом нуклеофильности, приведенным в [30]. Поскольку в ходе реакции пренилиодид не образуется, было сделано предположение, что алкилирование идет на поверхности твердого KF (схема (C)).

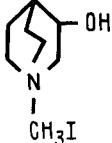


Алкилирование по этой схеме должно приводить к переменным порядкам по компонентам. Автор [12] полагает, что если концентрация  $QX$  больше, чем концентрации МАУЭ, возрастает вклад «туникового» комплекса (A), чем и объясняется снижение скорости реакции при увеличении концентрации катализатора. Однако, по нашему мнению, это не вполне согласуется с предлагаемой автором кинетической схемой.

Из табл. 5 также видно, что далеко не всегда влияние противоиона катализатора всецело определяется его липофильностью. Это положение было подтверждено данными [13].

Таблица 5

## Влияние природы межфазного катализатора на наблюдаемую константу скорости алкилирования [12]

Катализатор	$k_F \cdot 10^2$ , л/(моль·мин)	Катализатор	$k_H \cdot 10^2$ , л/(моль·мин)
$\text{Et}_4\text{NCl}$	0,16	$\text{Et}_4\text{NBr}$	0,38
$\text{Et}_3\text{NBzCl}$	0,14	$\text{Bu}_4\text{NBr}$	0,05
$\text{Bu}_4\text{NCl}$	0,18	$\text{Oct}_4\text{NBr}$	0,34
N-бензилхининий хлорид	0,06	$\text{Ph}_3\text{MePBr}$	0,37
$\text{Et}_4\text{NI}$	1,3		
$\text{Bu}_4\text{NI}$	0,64		
Дибензо-18-краун-6	0,065		0,42
		Комплекс 18-краун-6 с MeCN	0,37

Примечание. Условия проведения реакции: растворитель  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $T = 293 \pm 295$  К,  $[\text{ПХ}] = [\text{МАУЭ}] = 0,2$  М,  $\text{KF/МАУЭ} = 2$ ,  $[\text{QX}] = 0,05$  М.

Другое толкование экстремальной зависимости начальной скорости реакции от концентрации твердого реагента было предложено в работах [31, 32], где изучалась реакция 1,2,4-трихлорбензола с твердым фенолятом калия в присутствии меди и 18-краун-6. Авторы объясняют такую зависимость влиянием на скорость реакции степени заполнения катализатором (18-краун-6) поверхности твердого реагента и применяют для описания процесса адсорбции-десорбции комплекса краун-эфир-фенолят калия на поверхности фенолята уравнение Лэнгмюра, т. е. используют в межфазном катализе математический аппарат гетерогенного катализа. В этих работах отмечен и синергический эффект при использовании двух катализаторов, таких как металлическая медь и 18-краун-6.

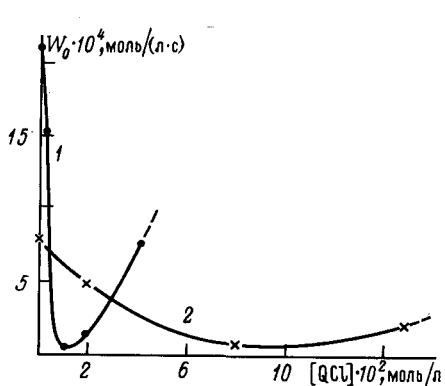


Рис. 3

Рис. 3. Влияние концентрации триэтилбензиламмонийхлорида на начальную скорость образования диацетонового спирта при 40° С в бензольном растворе в присутствии 50%-ного водного NaOH при начальной концентрации ацетона, моль/л: 1 — 12; 2 — 8 [33]

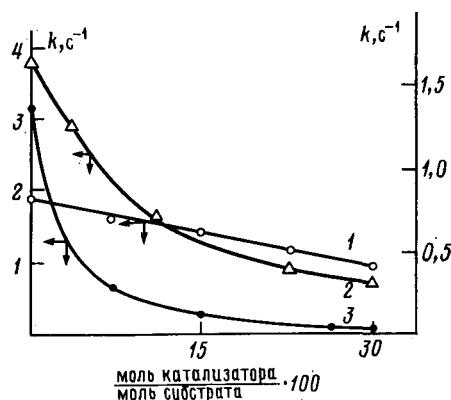
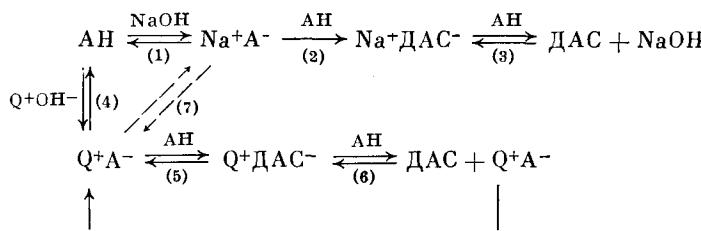


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость константы скорости двухфазной реакции от концентрации катализатора в системе бензол—вода (1 : 1) при 25° С [35]: 1 —  $k \cdot 10^6$ ,  $\text{t}p\text{r}em\text{-BuCl} + \text{KNCS}$ ,  $(\text{n-Bu})_4\text{NBr}$ ; 2 —  $k \cdot 10^5$ , гидролиз  $\text{t}p\text{r}em\text{-BuCl}$ ,  $(\text{n-Bu})_4\text{NBr}$ ; 3 —  $k \cdot 10^3$ , гидролиз тритилхлорида,  $(\text{n-Bu})_4\text{NCl}$

Ингибирование процесса четвертичной солю аммония наблюдалось не только в системе твердое тело—жидкость, но и в системе жидкость—жидкость. Так, при исследовании кинетики реакции альдольной конденсации ацетона (Ан) в присутствии 50%-ного водного раствора NaOH [33, 34] было установлено, что в результате добавления катализитических количеств ТЭБА порядок реакции по ацетону меняется, а начальная скорость реакции заметно падает (рис. 3). При этом меняется и состав продуктов реакции: появляются значительные количества окиси мезитила (ОМ) и форона (Ф), а количество диацетонового спирта (ДАС) уменьшается. Наблюдаемый характер зависимости начальной скорости реакции от концентрации  $Q^+Cl^-$  сохранялся и при уменьшении концентрации ацетона. Авторы [33, 34], объясняют обнаруженные закономерности изменением механизма реакции в присутствии четвертичной соли и предла-гают следующую схему процесса:



По маршруту  $(1) \rightarrow (2) \rightarrow (3)$  реакция идет в отсутствие  $Q^+Cl^-$  в гетерогенной фазе на поверхности раздела. В ней участвуют две молекулы ацетона и вода. После введения катализатора реакция может идти по двум направлениям:  $(4) \rightarrow (5) \rightarrow (6)$  и  $(1) \rightarrow (7) \rightarrow (5) \rightarrow (6)$ . При этом гетерогенный маршрут  $(1) \rightarrow (2) \rightarrow (3)$  блокируется, о чем свидетельствует третий порядок по ацетону реакции, протекающей в присутствии катализатора.

Ингибирирование реакции в системе жидкость—жидкость при введении в нее межфазного катализатора наблюдалось и в работе [35], посвященной исследованию замещения третичных алкилхлоридов роданид-ионом (рис. 4). Если в реакции с участием первичных алкилхлоридов введение межфазного катализатора ускоряет замещение, то в случае третичных алкилхлоридов введение четвертичной соли аммония, напротив, вызывает резкое торможение. В данном случае это также является следствием изменения механизма реакции, правда вызванного не наличием катализатора, а изменением структуры субстрата. При переходе от первичного алкилхлорида к третичному, механизм реакции  $S_N2$  меняется на  $S_N1$ . Это подтверждается тем, что гидролиз трифенилметилхлорида (тритилхлорида) также резко тормозится хлоридом тетрабутиламмония [35]. Очевидно, несмотря на то, что четвертичная соль переносит роданид-ионы в органическую фазу, полярность этого слоя недостаточна для реализации механизма  $S_N1$ . Поэтому реакция идет или в водном слое, или на межфазной границе. Наблюдаемый эффект ингибириования вызван удалением роданид-иона из зоны реакции в результате экстракции его четвертичной солью в органическую фазу.

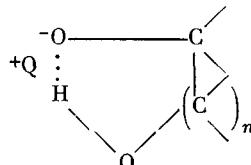
Недавно было обнаружено ингибиование межфазным катализатором ряда других двухфазных реакций [36]. Так, реакция бром-*n*-нитробензоилметана с уротроцином тормозится катализитическими добавками ТЭБА. По мнению автора, это вызвано переалкилированием ТЭБА бром-*n*-нитробензоилметаном. В той же работе отмечено, что в присутствии ТЭБА реакция ацетилирования *n*-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C(O)CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> уксусным ангидрилом в присутствии водного карбоната натрия идет с меньшим выходом вследствие ускорения побочной реакции циклизации аминопроизводного. Однако

ацетилирование 9,13-диметил-7-(1,1,5-триметилциклогексен-5-ил)нона-8,11,13-триен-10,15-диола уксусным ангидридом в присутствии межфазного катализатора проходит гладко и с хорошим выходом [37].

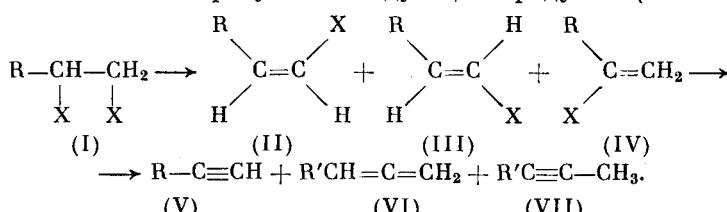
Все это показывает, что межфазные катализаторы не являются универсальным средством ускорения любого гетерофазного процесса. В каждом конкретном случае определяющую роль играет не наличие в системе двух и более несмешивающихся фаз, а механизм реакции.

#### IV. СИНЕРГИЗМ И ИНГИБИРОВАНИЕ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

Данный раздел посвящен наиболее, на наш взгляд, интересному эффекту в межфазном катализе — сокатализитическому или, напротив, ингибирующему действию добавляемых в реакционную систему соединений или веществ, способных образовывать комплексы с ее компонентами или более сильное по сравнению с первоначально присутствующими соединениями основание или нуклеофил. Лучше всего изучены системы со щелочами. Еще при изучении реакции Вильямсона в межфазных условиях было обнаружено, что в присутствии спирта в органическую фазу переходит значительно большее количество основания, чем обычно [18]. Экстрагируемый алcoxид-анион является очень сильным основанием. Так, основность 0,001 М раствора *трем-бутилата бензилtrimетиламмония* в *трем-бутианоле* в 1000 раз выше, чем такого же раствора *трем-бутилата калия* [38]. Исследование [39] показало, что наиболее эффективной добавкой к солям четвертичного аммония, обеспечивающей максимальную экстракцию основания в органическую фазу является пинакол — 2,3-диметил-2,3-бутандиол. Было высказано предположение, что это вызвано образованием стабильной ионной пары, имеющей структуру



Необходимо отметить, что в отсутствие четвертичной соли даже самые эффективные диолы в отличие от полигликолей весьма незначительно увеличивают основность органической фазы. Это послужило основанием для применения системы, состоящей из четвертичной соли аммония и диола, в синтезе алкинов из 1,2-дигалогенидов [40], поскольку ранее было показано, что 1,2-дибромалканы легко дегидробромируются твердым KOH в присутствии тетраоктиламмонийбромида [41]. При элиминировании 1,2-дигалогеналканов образуются следующие продукты (табл. 6):



Было установлено [40], что кроме третичных весьма эффективны и первичные диолы, в которых OH-группы разделены 6—8 атомами углерода.

На рис. 5 показано как изменяется выход продуктов элиминирования в присутствии сокатализатора (в данном случае пинакола) и в его отсутствие [40]. Эффект наиболее ярко выражен в случае менее реакционноспособ-

Таблица 6

## Дегидрогалогенирование 1,2-дигромоктана 50%-ным КОН [40]

Катализатор	Сокатализатор	Выход продуктов, %		
		(V)	(II)–(IV)	(I)
Oct <sub>4</sub> NCl	Нет	0	70	30
	EtOH	0	88	12
	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> OH	10	90	0
	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> OH	8	92	0
	HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> OH	48	52	0
	HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> OH	50	50	0
	2,5-Гександиол	50	50	0
	2-Метил-2,4-пентандиол	44	56	0
	2,3-Диметил-2,3-бутандиол	39	61	0
	2,5-Диметил-2,5-гександиол	39	61	0
ПЭГ 200		2	98	0
	ПЭГ 1000	31	69	0

Примечание. Условия проведения реакции: количество дигалогенида — 5,36 ммоль, КОН — 500 ммоль, катализатора —  $10^{-4}$  моль, сокатализатора —  $2 \cdot 10^{-4}$  моль, петролейного эфира — 5 мл; температура — 75°С, время — 2,5 ч.

ного хлорпроизводного. Весьма показательно, что катализическая система четвертичная аммониевая соль (ЧАС) — диол в отличие от полиэтиленгликолей не обеспечивает изомеризацию алкина-1 в аллен и алкин-2. По всей видимости, это вызвано совершенно различной структурой катализитических комплексов, участвующих в реакции, поскольку, как отмечалось ранее, во-первых, диолы в отличие от полигликолей в отсутствие ЧАС не увеличивают основности органической фазы, и, во-вторых, добавление к полигликолям ЧАС также не вызывает увеличения основности органической фазы [39]. Следует отметить также, что этанол, как и другие первичные спирты, представляет собой довольно слабый сокатализатор. Тем не менее, система ЧАС — спирт широко используется рядом авторов в реакциях элиминирования и алкилирования [42]. Изучение кинетики дегидрохлорирования 1,2-дихлорэтана, катализируемого смесью ТЭБА — бензиловый спирт [43], показало наличие экстремальной зависимости начальной скорости реакции от концентрации бензилового спирта. Формальный порядок реакции по концентрации щелочи был равен примерно 2,5, для объяснения чего была предложена весьма сложная кинетическая схема. Однако выполненный нами расчет показал, что подстановка вместо концентрации NaOH ее активности приводит к первому порядку реакции по этому реагенту, что делает все рассуждения авторов [43] о предполагаемом механизме весьма мало обоснованными. Необходимо также отметить, что промежуточный комплекс, образование которого предполагается в работе [43], не может реализоваться по физическим соображениям.

В работе [22] изучено влияние большого числа добавок различных протонодонорных соединений на катализируемое катанином дегидрохлорирование  $\alpha$ -изомера гексахлорциклогексана. На рис. 6 приведена зависимость начальной скорости реакции от концентрации добавки. Штриховой линией отмечена начальная скорость реакции в отсутствие добавки. Если добавление карбоновых кислот, как и можно было ожидать, вызывает ингибирование реакции, а бензилового спирта — ускорение (причем прямо пропорциональное его концентрации), то добавление фенола и пентахлорфенола приводит к сложным зависимостям. По нашему мнению, это связано с образованием комплексов указанных соединений с субстратом, поскольку по данным [11] фенолы и другие слабые кислоты в присутствии щелочи могут экстрагироваться четвертичными солями не только в виде анионов,

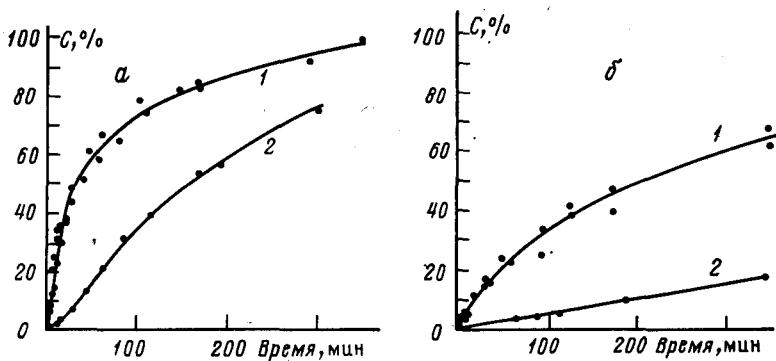
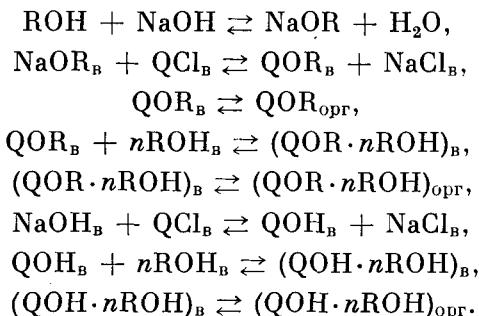


Рис. 5. Элиминирование 1,2-дигромоктана (а) и 1,2-дихлороктана (б) твердым KOH в присутствии  $(C_8H_{11})_4NBr$  при добавлении (1) и без добавления (2) пинакола [40]

но и в неионизированном виде в комплексе с ЧАС. В частности, было показано, что при добавлении основания и четвертичной соли аммония к раствору фенола или карбоновой кислоты в метиленхлориде или подобном растворителе, в органической фазе образуются частицы  $RO^-Q^+$ ,  $RO^-Q^+(ROH)$ ,  $RO^-Q^+(ROH)_2$  и т. д. Такого рода частицы могут, в свою очередь, взаимодействовать с субстратом. Образование тройных комплексов субстрат—ЧАС—добавка доказано спектральными методами [44]. Рассчитанная по данным ИК-спектроскопии степень ассоциации комплекса  $CHCl_3/Et_3N/T\bar{E}BA$  равна 0,13 [44].

Имеющиеся данные [45] позволяют предположить, что в системе протекают следующие процессы:



Роль основания в данном случае могут играть как  $(QOH \cdot nROH)_{\text{орг}}$ , так и  $NaOH$  (через границу раздела фаз). Частицы  $QOR$  и  $(QOR \cdot nROH)_{\text{орг}}$  скорее всего не реакционноспособны в данном процессе, чем и объясняется экстремальная зависимость начальной скорости дегидрохлорирования от концентрации фенола. Ускорение реакции щелочного элиминирования при добавлении фенола к четвертичной соли аммония наблюдалось также в синтезе фенилацетилена [46]. К сожалению, подробные данные отсутствуют. Данные [22] указывают, что эффект добавки зависит от ее кислотности. Соединения с  $pK_a < 5$  вызывают ингибицию, с  $5 < pK_a < 10$  — как синергизм, так и ингибиция, а с  $pK_a \geq 10$  — только синергизм. В то же время, по данным [47], добавление в систему более кислых, чем вода, соединений, в частности фенола, приводит к торможению реакции замещения гексилхлорида формиатом натрия. По мнению авторов [47], наличие в системе соединений, способствующих экстракции за счет образования водородных связей по схеме

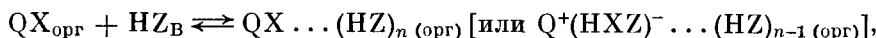


Таблица 7

## Влияние катализатора на выход гексабромцикlopентадиена [49]

Концентрация $(C_7\text{-}9\text{-H}_{15}\text{-}19\text{-3-NMe}_2\text{SO}_4)$ , ммол/л	Концентрация ВИК-1 *, ммоль/л	Выход гексабромцикlopентадиена, %
0	0	56,3
7,75	0	28,0
0,775	3,05	65,4
1,55	6,1	78,1
3,10	12,2	50,0
7,75	30,5	48,4

Примечание. Условия проведения реакции: температура от 0 до  $-5^\circ\text{C}$ ;  
 $V_{\text{орг}}/V_{\text{в}} = 0,11$ .

\* ВИК-1 — смесь  $\alpha$ -метилзамещенных алифатических карбоновых кислот (фракция  $C_5\text{-}C_9$ ).

в любом случае ведет к торможению процесса. В свете приводимых ниже данных такой вывод кажется нам не вполне оправданным.

Синергический эффект смеси двух типов межфазных катализаторов обнаружен при проведении реакции алкилирования малонового эфира галогеналкилами [48]. При использовании смеси аликовата с краун-эфирами начальная скорость алкилирования, а иногда и выход продукта выше, чем при простом суммировании каталитических эффектов. Однако механизм сокатализитического действия в данном случае не вполне ясен.

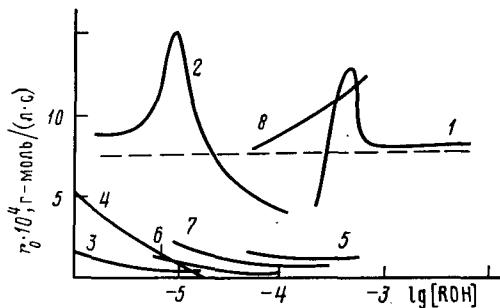


Рис. 6

Рис. 6. Влияние добавок протонодонорных соединений на скорость щелочного дегидрохлорирования  $\alpha$ -изомера гексахлорциклогексана при катализе катамином АБ [22]. Добавки: 1 — PhOH; 2 —  $C_6\text{Cl}_5\text{OH}$ ; 3 —  $C_5\text{H}_{11}\text{COOH}$ ; 4 — липкиновая кислота; 5 — L-гистидин; 6 — ВИК-1 (смесь  $\alpha$ -метилзамещенных карбоновых кислот, фракция  $C_5\text{-}C_9$ ); 7 —  $\text{o-HOC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ ; 8 —  $C_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$ .

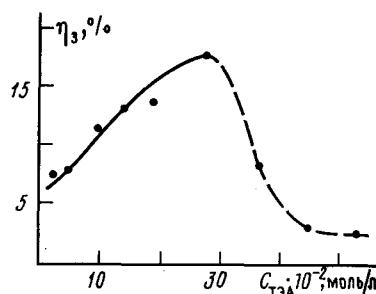
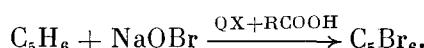


Рис. 7

Рис. 7. Зависимость выхода 7,7-дихлорноркарана от содержания триэтиламина (ТЭА) в реакционной смеси ( $20^\circ\text{C}$ , 5 мин, мольное отношение циклогексен : хлороформ : твердый  $\text{NaOH}$  : ТЭА = 1 : 5 : 9,04 : 0,02; при использовании ТЭБА в концентрации 0,5 моль/л без добавки триэтиламина  $\eta_1 = 4,8\%$  и при использовании триэтиламина в концентрации 0,5 моль/л без добавки ТЭБА  $\eta_2 = 2,3\%$ ) [44].

Интересно отметить, что добавление кислоты к ЧАС повышало выход продукта в реакции бромирования цикlopентадиена гипобромитом натрия [49].



Соответствующие данные приведены в табл. 7. Вероятно, добавление карбоксилат-аниона способствует экстракции  $\text{OBr}^-$  в органическую фазу.

В работах [44, 50, 51], посвященных синтезу простых циклопропиловых

Таблица 8

## Выходы 7,7-дихлорноркарана при использовании различных катализаторов и их смесей [51]

Компоненты катализитической смеси	Выходы, %			$K_S$
	$\eta_1$	$\eta_2$	$\eta_3$	
ТЭБА/Et <sub>3</sub> N	16,3	7,2	51,1	2,17
ТЭБА/PhOH	16,3	2,0	47,7	2,6
ТЭБА/EtOH	16,3	2,8	54,8	2,86
ТЭБА/Bu <sub>3</sub> PO	16,3	2,2	55,8	3,02
Et <sub>3</sub> N/анионит АРА-5п *	7,2	1,1	3,0	0,36
Et <sub>3</sub> N/ПЭГ-4000	7,2	6,5	13,6	0,99
Et <sub>3</sub> N/ситанол ДС-10 **	7,2	5,5	30,7	2,42
Et <sub>3</sub> N/15-краун-5	7,2	10,1	36,0	2,08
Et <sub>3</sub> N/ДБ-18-краун-6	7,2	15,1	44,1	1,98
ТЭБА/активированный уголь	16,3	0,8	40,3	2,35
ДБ-18-краун-6/активированный уголь	15,1	0,8	17,9	1,12
ТЭБА/ДБ-18-краун-6	16,3	15,1	58,6	1,87
ТЭБА/15-краун-5	16,3	10,1	56,8	2,15

Примечание. Условия проведения реакции:  $T = 293$  К, катализатор — 2 мол.%, уголь — СКТ.

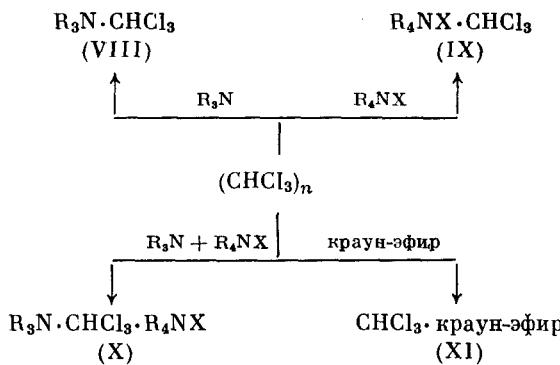
\* Анионит АРА-5п содержит обменные группы  $[C_6H_5CH_2N^+(CH_3)_3]Cl^-$ .

\*\* Ситанол — монаалкиловый эфир полиэтиленгликоля  $C_{10}H_{21}O(C_2H_4O)_{10}H$ .

эфиров присоединением дихлоркарбена к олефинам, изучено впервые обнаруженное авторами явление синергизма при использовании смесей ТЭБА с рядом комплексообразователей. На рис. 7 приведен пример синергического действия ТЭБА и триэтиламина в реакции образования 7,7-дихлорноркарана из циклогексена и CHCl<sub>3</sub> под действием твердого KOH. Для количественного описания действия добавок использовался коэффициент синергетности ( $K_S = \eta_3/(\eta_1 + \eta_2)$ ), где  $\eta_1$  и  $\eta_2$  — выходы продукта при раздельном использовании межфазного катализатора и добавки соответственно,  $\eta_3$  — то же для смеси, составленной из эквимольных количеств катализатора и добавки. При этом в зависимости от состава смеси наблюдалось ускорение (синергизм катализаторов) или ингибирование (антагонизм катализаторов) (табл. 8).

Использование некоторых добавок (например, Et<sub>3</sub>N, активированный уголь) в некатализитических количествах приводит к сложному характеру изменения  $K_S$  (сначала увеличение, а затем резкое снижение). Аналогичная картина наблюдается и при введении в состав катализитической смеси третьего компонента, способного к образованию комплекса как с межфазным катализатором или добавкой, так и с CHCl<sub>3</sub> (например, EtOH). Величина  $K_S$  зависит также от соотношения компонентов, температуры реакции и определяется природой и содержанием щелочи в реакционной смеси. Уменьшение количества вводимой в реакцию щелочи приводит к снижению наблюдаемого синергического эффекта вплоть до антагонизма ( $K_S < 1$ ).

По всей вероятности, ускорение реакции происходит на стадии депротонирования CHCl<sub>3</sub>. Известно, что в жидком CHCl<sub>3</sub> образуются гомоассоциаты [52], в которых в результате возникновения Н-связей протон одной молекулы расположен между двумя связями C—Cl соседней молекулы. В условиях реакции наличие таких ассоциатов может создавать стericеские препятствия атаке гидроксил-ионом связи C—H в CHCl<sub>3</sub>, приводящей к образованию аниона CCl<sub>3</sub><sup>-</sup>. Третичные амины и четвертичные аммониевые соли существуют в CHCl<sub>3</sub> в виде комплексов с хлороформом типа (VIII) и (IX) [52, 53]:



В такого рода комплексах связь C—H в  $\text{CHCl}_3$  должна быть более полярной, чем в гомоассоциате. При введении в  $\text{CHCl}_3$  одновременно межфазного катализатора и добавки можно ожидать образования наряду с комплексами (VIII) и (IX) смешанных комплексов (X), в которых поляризация  $\text{CHCl}_3$  более выражена, чем в двухкомпонентных комплексах, о чем говорят данные ИК- и ПМР-спектроскопии.

Таким образом, выведенная из гомоассоциата в результате связывания в комплексы (VIII)–(IX) молекула  $\text{CHCl}_3$  оказывается активированной вследствие поляризующего действия катализаторов, что облегчает гетеролиз связи C—H и образование  $\text{CCl}_3^-$ . В бинарных смесях катализаторов депротонирование должно протекать легче, так как межфазный катализатор и добавка оказывают согласованное поляризующее действие на различные центры молекулы  $\text{CHCl}_3$  (комплекс (X)). Поскольку все приведенные в табл. 8 катализаторы и добавки способны образовывать комплексы различной природы с  $\text{CHCl}_3$  (в том числе и (XI)), становится понятным, почему самостоятельное использование соединений, не являющихся традиционными межфазными катализаторами, но обладающих донорно-акцепторными свойствами приводит к образованию дихлоркарбана ( $\eta_2 = 0,8 \div 2,8\%$ ), а их применение в смеси с межфазным катализатором — к возникновению в большинстве случаев синергического эффекта ( $K_s > 1$ ). В пользу того, что в процессе присоединения дихлоркарбена ускорение имеет место на стадии депротонирования, говорит аналогичное влияние добавок и в реакциях других CH-кислот, если реакция протекает в условиях межфазного катализа и включает указанную стадию: при внутримолекулярной циклизации  $\gamma$ -хлорпропилмезитилсульфона в присутствии ДМСО и при дейтерообмене в ДМСО [44]. В целом характер активности межфазных катализаторов и катализитических смесей в этих реакциях такой же, как в реакциях присоединения дихлоркарбена.

Случай ингибиования реакции (см. табл. 8) можно скорее всего объяснить наличием стерических препятствий, затрудняющих атаку связи C—H хлороформа в предреакционном трехкомпонентном комплексе гидроксидом  $\text{OH}^-$ . Это объяснение подтверждается тем, что при использовании ряда пар  $\text{Alk}_4\text{NX}/\text{Alk}_3\text{N}$  ( $\text{Alk} = \text{C}_1 \div \text{C}_4$ ;  $\text{Alk}' = \text{C}_1 \div \text{C}_{20}$ ) коэффициент синергетности изменяется от  $K_s > 1$  до  $K_s < 1$  при возрастании длины углеродной цепочки  $\text{Alk}$  или  $\text{Alk}'$ . Однако нельзя исключить и других причин неаддитивного изменения скорости реакции, таких как образование комплексов между катализатором и добавкой [54], модификация катализатора добавкой [41] либо участие катализатора и добавки на различных стадиях процесса.

В некоторых случаях ингибиование вызывается растворителем (бензолом или толуолом) [55]. В реакции алкилирования ацетона пренилхлоридом торможение наблюдалось при замене части ацетона толуолом, несмотря на нулевой порядок по ацетону [55]. Этот эффект авторы объясняют

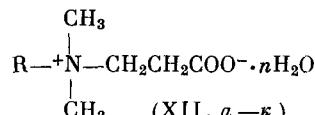
«ингибирующим» влиянием толуола. В координатах Лайнуивера — Берка зависимость наблюдаемой константы скорости от концентрации катализатора при различных концентрациях бензола представляет собой пучок прямых, пересекающихся в одной точке, что указывает на ингибирирование смешанного типа. В данном случае, по мнению авторов [55], растворитель образует сольватные комплексы с  $\text{QX}$  и  $\text{QA}$ . Здесь  $\text{A}^-$  — енолят ацетона, концентрация которого определяется уравнением  $[\text{A}^-] = K_p [\text{A}_\text{H}] a_{\text{OH}} - a_{\text{H}_2\text{O}}$ , где  $K_p$  — константа равновесия депротонирования кислоты  $\text{HA}$  под действием  $\text{OH}^-$ ;  $a_{\text{OH}}^-$  — активность иона гидроксила,  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  — активность воды,  $[\text{A}_\text{H}]$  — концентрация ацетона в водной щелочи. Величина  $K_p$  оценивается авторами как отношение  $K_{\text{HA}}/K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-20}/10^{-16}$ . По данным [55], 30% ацетона, растворенного в 50%-ном  $\text{NaOH}$ , енолизовано. Расчет кинетических данных показал, что  $\text{QX}$  связывается толуолом примерно в 6 раз сильнее, чем  $\text{QA}$ . Это вызвано большей липофильностью  $\text{QA}$  и тем, что  $\text{Cl}^-$  лучше сольватируется толуолом, чем  $\text{A}^-$  [55].

Рассматривая приведенные выше случаи синергизма и ингибирирования, можно сделать вывод, что именно процессы комплексообразования определяют направление действия добавки — синергическое или ингибирующее. Как правило, синергическое действие проявляется при образовании тройных комплексов, включающих межфазный катализатор, субстрат и добавку. Связывание добавки в комплекс только с одним из компонентов приводит к ингибирированию.

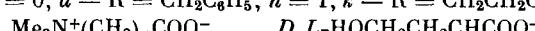
## V. КАТАЛИЗ БЕТАИНАМИ

На первый взгляд тема этого раздела не вписывается в общее направление обзора. Однако переход от использования двухкомпонентных катализических систем к конструированию бифункциональных катализаторов представляется нам вполне логичным следующим этапом, а применение в качестве таких катализаторов бетаинов — одним из первых шагов на этом пути.

В монографии [56] указано, что в присутствии бетаина  $(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$  взаимодействие галогеналкилов с водной щелочью идет в 10—50 раз быстрее, чем при использовании обычных ониевых солей. Еще в 1973 году было описано применение бетаинов типа  $\text{R}_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_n\text{COO}^-$  и  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}^+\text{R}_2(\text{CH}_2)_n\text{SO}_3^-$  в качестве промоторов реакции щелочного дегидрохлорирования хлорбутанов и хлорбутенов [57]. В последнее время было предпринято широкое исследование бетаинов в качестве межфазных катализаторов [58, 59]. Гольдбергом и сотр. [58] были синтезированы ряд бетаинов следующей структуры [58]:



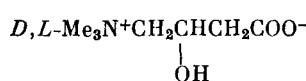
( $a$  —  $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $n = 2$ ;  $\delta$  —  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $n = 1$ ;  $\epsilon$  —  $\text{R} = n\text{-C}_3\text{H}_7$ ,  $n = 0$ ;  $\varepsilon$  —  $\text{R} = uzo\text{-C}_3\text{H}_7$ ,  $n = 2$ ;  $\partial$  —  $\text{R} = n\text{-C}_6\text{H}_{13}$ ,  $n = 1$ ;  $e$  —  $\text{R} = n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$ ,  $n = 1$ ;  $\varkappa$  —  $\text{R} = n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$ ,  $n = 1$ ;  $\alpha$  —  $\text{R} = n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}$ ,  $n = 0$ ;  $u$  —  $\text{R} = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $n = 1$ ;  $\kappa$  —  $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $n = 2$ )



(XIII,  $a-\epsilon$ )

(XIV)

$+\text{NMe}_3$



(XV)

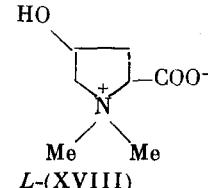
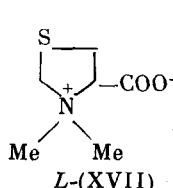
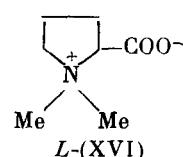


Таблица 9

Реакция стирола с дихлоркарбеном в присутствии бетаинов (ХII) [59]

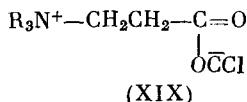
Катализатор (ХII)	Время реакции, ч	Выход продукта, % от теор.	Катализатор (ХII)	Время реакции, ч	Выход продукта, % от теор.
Без катализатора	4,5	4		0,5	98
ТЭБА *	0,5	71	ж	0,5	81
а	2,5	59	з	0,5	80
б	0,5	64	з *	0,5	79
в	0,5	75	и	2,5	70
г	0,5	58	к	2,5	31
д	0,5	100			

Причесание. Условия проведения реакции: стирол — 1,7 ммоль,  $\text{CHCl}_3$  — 2,5 мл, 50%-ный водный  $\text{NaOH}$  — 1,5 мл; катализатор — 1 мол.%, температура — 25° С.

\* Катализатор — 0,5 мол. %.

Бетаины (ХIII)–(ХVIII) были испытаны в качестве катализаторов двухфазных реакций с участием дихлоркарбена: дихлорциклогексанопиролидина стирола, дегидратации бензамина и N-формилирования пирролидина. Наиболее эффективными оказались бетаины на основе  $\beta$ -аланина (ХIII, б), гомосерина (ХIV), пролина (ХVI), а также карнитина (ХV), в присутствии которых были достигнуты выходы продуктов, близкие к получаемым с помощью обычных межфазных катализаторов [58]. Бетаины (ХII, а–к) также использовались в реакциях дихлорциклогексанопиролидина стирола и дегидратации бензамина и их активность была близка к активности ТЭБА. Менее эффективными оказалось применение этих бетаинов в реакции Вильямсона: выход пропилбензилового эфира в реакции пропанола с хлористым бензилом был примерно в 3 раза ниже, чем при использовании  $\text{Bu}_4\text{NHSO}_4$  [59].

Как полагают авторы [58, 59], механизм катализа бетаинами отличается от предлагаемого для обычных оиевых солей, поскольку бетаины не способны солюбилизировать  $\text{CCl}_3$ -анион в виде ионной пары. При образовании бис-ионной пары типа  $\text{Cl}_3\text{C}^-[\text{N}^+(\text{CH}_2)_n-\text{COO}^-]\text{Na}^+$  каталитическая активность должна была бы увеличиваться с удлинением цепочки, связывающей карбоксильную группу с оиевым центром. Однако имеет место обратная зависимость: каталитическая активность в ряду (ХIII, а)–(ХIII, б)–(ХIII, в) снижается. Авторы [58, 59] считают более вероятным взаимодействие электрофильного дихлоркарбена с карбоксилат-анионом с образованием бетаина (ХIX)



который способен мигрировать в объем органической фазы и действовать подобно илиду, образующемуся при использовании триалкиламинов в качестве катализаторов. Такой механизм подтверждается отсутствием зависимости между липофильностью оиевой части катализатора и его каталитической активностью (табл. 9) [59].

Высокая каталитическая активность бетаинов, сравнимая с активностью обычных оиевых солей, открывает возможность «конструирования» новых каталитических систем, содержащих в одной молекуле фрагменты катализатора и промотора одновременно. В качестве промотирующего фрагмента не обязательно должен использоваться карбоксилат. Имеются данные, что введение в молекулу четвертичной соли  $\text{OH}^-$  или  $\text{NH}_2$ -группы в  $\beta$ -положение к оиевому центру также вызывает увеличе-

ние катализитической активности [60]. Известно также, что активность хиральных катализаторов возрастает при введении в  $\beta$ -положение к атому азота OH-группы. Все это открывает широкие перспективы перед исследователями с богатой фантазией, владеющими искусством органического синтеза.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Starks C. M., Owens R. M. // J. Amer. Chem. Soc. 1973. V. 95. P. 3613.
2. Gordon J. E., Kutina R. E. // Ibid. 1977. V. 99, P. 3903.
3. Bar P., de la Zerda J., Sasson Y. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt II. 1984. P. 1875.
4. Леванова С. В., Ревякин В. А., Сироцкий Ф. С. и др. // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 1986. Т. 31, С. 237.
5. Юфит С. С., Есикова И. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1981. С. 1996.
6. Леванова С. В., Ревякин В. А. // Кинетика и катализ. В печати.
7. Шмид Р., Сапунов В. Н. Неформальная кинетика. М.: Мир, 1985. 264 с.
8. Юфит С. С. Механизм межфазного катализа. М.: Наука 1984. 264 с.
9. Halpern M., Sasson Y., Rabinowitz M. // J. Org. Chem. 1983. V. 48. P. 1022.
10. Трэгер Ю. А., Сироцкий Ф. С. // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 1986. Т. 31, С. 213.
11. Brandstrom A. // Adv. Phys. Org. Chem. 1977. V. 15. P. 267.
12. Есикова И. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. С. 2697.
13. Али Аббас А. М., Воронкина А. В., Госис М. С. и др. // Тез. докл. семинара-совещания — 3 «Потребители, производители химических реагентов. Ярмарка идей». Ереван. 1989. С. 57.
14. Zahalka H. A., Sasson Y. // J. Mol. Catal. 1983. V. 18. P. 57.
15. Dehmlow E. V., Slopianka M., Heider J. // Tetrahedron Lett. 1977. P. 2361.
16. Landini D., Maia A., Rampoldi A. // J. Org. Chem. 1986. V. 51. P. 3187.
17. Вебер В., Гокель Г. Межфазный катализ в органической химии. М.: Мир, 1980. 328 с.
18. Herriott A. W., Picker D. // J. Amer. Chem. Soc. 1975. V. 97. P. 2345.
19. Демлов Э., Демлов З. Межфазный катализ. М.: Мир, 1987. 485 с.
20. Пурдела Д., Вильчану Р. Химия органических соединений фосфора. М.: Химия, 1972. 752 с.
21. Zanger M., VanderWerf C., McEwen W. // J. Amer. Chem. Soc. 1959. V. 81. P. 3806.
22. Sirovsky F., Panova M., Treger Yu., Mulyashov S. // Proc. Second Symposium on Technology of Catalysts and Catalytical Processes, Szczecin, September 26—29, 1989. P. 105.
23. Jolly W. L. // J. Chem. Ed. 1967. V. 44. P. 304.
24. Zahalka H. A., Sasson Y. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1984. P. 1652.
25. Zwan M. C. V., Hartner F. W. // J. Org. Chem. 1978. V. 43. P. 2655.
26. Arrad O., Sason Y. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1988. P. 148.
27. Юфит С. С., Есикова И. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. С. 47.
28. Юфит С. С., Есикова И. А. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 265. С. 358.
29. Юфит С. С. // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 1986. Т. 31. С. 134.
30. Гордон Дж. Органическая химия растворов электролитов. М.: Мир, 1979. 712 с.
31. Муганлинский Ф. Ф., Сандлер О. Л., Кахраманов В. Б., Шабанов А. Л. // Мономеры и полупродукты для нефтехимии: Сб. науч. тр. М.: МИНХ и ГП им. И. М. Губкина, 1986. С. 121.
32. Муганлинский Ф. Ф., Кахраманов В. Б., Сандлер О. Л. // Журн. прикл. химии. 1991. В печати.
33. Юфит С. С., Лозанская Т. И., Есикова И. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. С. 797.
34. Лозанская Т. И., Есикова И. А., Юфит С. С., Кучеров А. Ф. // Там же. 1980. С. 794.
35. Silhanek J., Bartl J., Mateju R., Zbirovsky M. // React. Kinet. Catal. Lett. 1982. V. 19. P. 115.
36. Суханов Н. Н. // Тез. докл. II Всесоюз. конф. «Катализ и каталитические процессы химфармпроизводств». М., 1989. Ч. I. С. 23.
37. Сироцкий Ф. С., Воронкина А. В. // Там же. С. 33.
38. Bethell D., Cockerill A. F. // J. Chem. Soc. B. 1966. P. 913.
39. Dehmlow E. V., Thieser R., Sasson Y., Pross E. // Tetrahedron. 1985. V. 41. P. 2927.
40. Dehmlow E. V., Thieser R., Sasson Y., Neumann R. // Ibid. 1986. V. 42. P. 3569.
41. Dehmlow E. V., Lissel M. // Ibid. 1984. V. 37. P. 1653.
42. Шаванов С. С., Толстиков Г. А., Шутенкова Т. В., Шурупов Е. В. // Тез. докл. IV Всесоюз. симпозиума по орг. синтезу. М.: Наука, 1984. С. 7.
43. Толстиков Г. А., Шаванов С. С., Хайбуллин М. Я. и др. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 305. С. 1415.
44. Мочалов В. Н. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИОХ АН СССР, 1987.
45. Simandan T., Vladea R. // Rev. Chim. 1988. V. 39. P. 327.

46. Кургинян К. А. // Арм. хим. журн. 1985. Т. 38. С. 223.
47. Zahalka H. A., Sasson Y. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1984. Р. 1581.
48. Szabo G. T., Aranyosi K., Csiba M., Toke L. // Synthesis. 1987. Р. 565.
49. Сироцкий Ф. С., Камышанова А. В., Вирин Л. И., Кечер Р. М. // Хим. пром-сть. 1989. С. 649.
50. Shostakovskiy S. M., Mochalov V. N., Shostakovskiy V. M. // Program and abstracts of papers of VI Intern. Conf. on organic synthesis. Moscow, 1986. Р. 63.
51. Шостаковский С. М., Мочалов В. Н., Шостаковский В. М. и др. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 302. С. 1122.
52. Погорелый В. К., Вишнякова Т. Б. // Успехи химии. 1984. Т. 53. С. 1985.
53. Deiters R. M., Evans W. G., McDaniel D. H. // Inorg. Chem. 1968. V. 7. Р. 1615.
54. Vogtle F., Muller W. // Chem. Ber. 1981. B. 114. S. 3179.
55. Есикова И. А., Юбимт С. С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. С. 53.
56. Starks C. M., Liotta C. // Phase Transfer Catalysis. Principles and Technique. N. Y.: Acad. Press, 1978. Р. 127.
57. Пат. 3754044 США // РЖХим. 1974. 15Н34П.
58. Гольдберг Ю. Ш., Абеле Э. М., Калвиньш И. Я. и др. // Журн. орг. химии. 1987. Т. 23. С. 1561.
59. Гольдберг Ю. Ш., Абеле Э. М., Калвиньш И. Я. и др. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 294. С. 1387.
60. Пат. 3664966 США // РЖХим. 1973. 5Н246П.

Государственный научно-исследовательский и  
проектный институт хлорной промышленности, Москва