

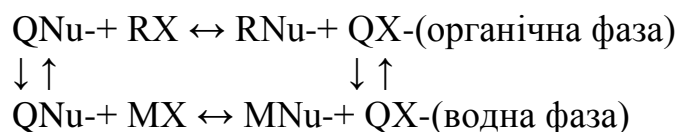
Я.М. САТАНОВСЬКИЙ, Б.В. УСПЕНСЬКИЙ,
В.Б. ДІСТАНОВ, канд. хім. наук

Алкілювання в міжфазних умовах по водню вторинної NH – групи

Метод міжфазного каталізу відкриває нові шляхи органічного синтезу. Він дозволяє переносити один із реагентів з твердої або водної фази в органічну і тим саме знищує перепону, яку створювала нерозчинність неорганічних солей та деяких органічних солей в органічних розчинниках до їхньої здатності вступати в органічну реакцію.

Збільшення розчинності в методі досягається двома засобами: застосування краунефірів, які утворюють комплекси з лужними металами (тверда фаза – розчин), введення каталітичної кількості солей з ліпофільним катіоном (водна фаза – органічний розчинник). Останній з засобів дуже простий в застосуванні завдяки багатому вибору четвертинних солей, які дешеві та дають досить високі виходи [1].

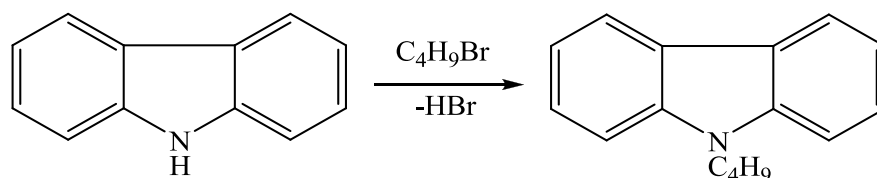
Механізм реакції алкілювання – нуклеофільне заміщення. В міжфазних умовах відбувається перенос гідроксид-іону, який здійснює депротонування, в органічну фазу, або відбір депротонованої молекули з поверхні розділу фаз:

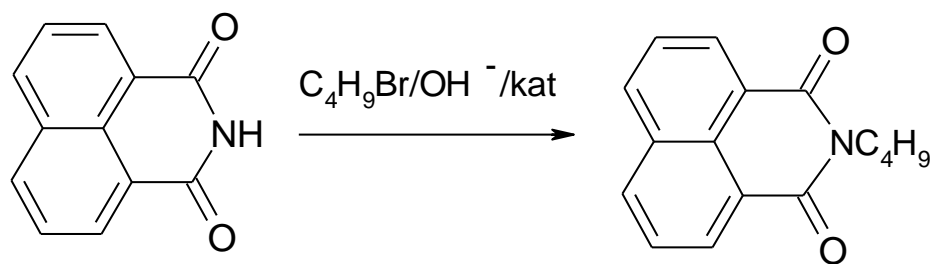


катіон катализатора міжфазного переносу Q^+ , аніон X^- , а катіон нуклеофілу у водній фазі M^+ і відповідний аніон Nu^- .

Перевагами методу є виключення застосування дорогих, пожежонебезпечних, безводних розчинників, підвищення швидкості реакцій аніонів в неполярних середовищах, виходи продуктів реакції зазвичай вище, чистота їх більше, ніж при використанні традиційних методик та реакції проходять більш селективно [2].

В даній роботі були синтезовані похідні карбазолу, нафталіміду. Шляхи синтезу відображені схемами:





В якості каталізаторів використовували ТЕБАХ, дибензо-18-краун-6, ПЕГ-9 тощо. Окрім стандартних розчинників (бензол, толуол) використали уайт-спірит та сольвент, які не є прекурсорами. Реакцію проводили при кімнатній температурі та інтенсивному перемішуванні.

Похідні карбазолу використовуються в полімерній промисловості, нафталіміду в якості флуоресцентних складових денних флуоресцентних пігментів різноманітного застосування, компонентів дефектоскопічних матеріалів, аналітичних реагентів для визначення ряду елементів, флуоресцентних зондів для медико-біологічних досліджень тощо.

Були отримані N-бутил-похідні карбазолу та нафталіміду в різних розчинниках та з застосуванням різних каталізаторів (табл. 1). Виходи кінцевих продуктів хороші (65–75 %). Уайт-спірит та сольвент значно не впливають на виходи в порівнянні з толуолом.

Таблиця 1

N-бутил-похідні карбазолу та нафталіміду

Саолука	Розчинник	Каталізатор	Вихід, %
Карбазол	Толуол	ТЭБАХ	63
Карбазол	Толуол	18-добензокраун-6	72
Карбазол	Уайт-спірит	ТЭБАХ	60
Карбазол	Уайт-спірит	18-добензокраун-6	69
Карбазол	Сольвент	ТЭБАХ	66
Карбазол	Сольвент	18-добензокраун-6	70
Карбазол	Сольвент	ПЭГ-9	72
Нафталімід	Толуол	ТЭБАХ	75
Нафталімід	Толуол	18-добензокраун-6	73
Нафталімід	Уайт-спірит	ТЭБАХ	70
Нафталімід	Сольвент	ПЭГ-9	74

Результатом даної роботи став вибір оптимальних умов: середовище сольвент / розчин лугу, каталізатор ПЕГ-9, вибір якого економічно більш обґрунтований в порівнянні з ТЕБА та дибензо-18-краун-6.

Список літератури:

1. Вебер В., Гокель Г. Межфазный катализ в органическом синтезе. М., Мир, 1980.
2. Яновская Л.А., Юфит С.С. Органический синтез в двухфазных системах. М., Химия, 1982.