

constants. Satisfactory correlation ($r = 0,97$) established for 4-substituted *N*-hydroxyimides, and approximate correlation ($r = 0,91$) established for 3-substituted NHPI.

Effect of substituent in 4-position of benzene ring is more pronounced. IR spectra of *N*-hydroxynaphthalimide, containing condensed aromatic moiety, shows the highest decrease in frequency of sym. and antisym. vibration of C=O. The result of obtaining spectral-structural correlations could be used for the prediction of *N*-hydroxyphthalimide spectral characteristics and identification of catalytic species in kinetic experiments.

Keywords: *N*-hydroxyphthalimide; σ -constant; infrared spectroscopy

Новикова Екатерина Васильевна – мл. науч. сотр., Институт физико-органической химии и углехимии НАН Украины им. Л.М. Литвиненко, Украина, Донецк. Тел./факс: (062) 311-68-30. E-mail: novikovakatt@gmail.com.

Компанец Михаил Александрович – канд. хим. наук, науч. сотр., Институт физико-органической химии и углехимии НАН Украины им. Л.М. Литвиненко, Украина, Донецк.

Куц Ольга Васильевна – канд. хим. наук, ст. науч. сотр., Институт физико-органической химии и углехимии НАН Украины им. Л.М. Литвиненко, Украина, Донецк.

Редько Андрей Николаевич – канд. хим. наук, ст. науч. сотр., Институт физико-органической химии и углехимии НАН Украины им. Л.М. Литвиненко, Украина, Донецк.

Симонов Михаил Андреевич – канд. хим. наук, ст. науч. сотр., Институт физико-органической химии и углехимии НАН Украины им. Л.М. Литвиненко, Украина, Донецк.

УДК 547.57

В.Н. Анищенко, В.И. Рыбаченко, д-р хим. наук, профессор, **К.Ю. Чотий**, к-т хим. наук, **А.Н. Редько**, к-т хим. наук, (Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины г. Донецк)

ПРИМЕНЕНИЕ ИНВЕРСИОННОГО ТРАНСФАЗНОГО КАТАЛИЗА ДЛЯ РЕАКЦИЙ ФОСФОРИЛИРОВАНИЯ ФЕНОЛОВ

Исследован инверсионный трансфазный катализ (ИТК) реакции фосфорилирования фенолов в двухфазной системе вода/дихлорметан. В качестве катализаторов использовали производные пиридин-1-оксида. С помощью квантово-химических расчетов изучена реакция хлордифенилфосфата с пара-замещенными пиридин-1-оксидами в среде дихлорметана.

Ключевые слова: фосфорилирование, ИТК, пиридин-1-оксид, DFT

Введение

Синтетические органические фосфаты имеют чрезвычайно широкий спектр применения: лекарственные соединения, антипирены, присадки к горюче-смазочным материалам и др. [1]. Классические методы их получения имеют ряд существенных недостатков: высокая температура (160-250°C), токсичные и дорогостоящие безводные органические растворители, сложность выделения конечных продуктов [2]. Использование инверсионного трансфазного катализа (ИТК) позволяет существенно улучшить условия синтеза [3 - 6].

ИТК представляет собой модификацию межфазного катализа (МФК) и впервые был описан в 1986 [7]. При ИТК реакции, водорастворимый интермедиат формируется в результате реакции катализатора с липофильным реагентом и переходит в водную фазу, где в результате взаимодействия с липофобным реагентом регенерируется катализатор и образуется конечный продукт. В литературе имеются данные об успешном применении ИТК в синтезе ангидридов карбоновых кислот, сложных эфиров, амидов, а также полифосфатов и полифосфонатов [8-12].

Ранее мы предложили расширенную схему ИТК фосфорилирования фенолов (рис. 1) и проанализировали влияние начальной концентрации катализатора в водной фазе и константы основности пиридин-1-оксида на скорость реакции и выход конечного продукта [13]. На основе предложенной расширенной схемы в приближении Боденштейна было выведено уравнение (1), связывающее начальную скорость реакции (v_0) с начальными концентрациями хлордифенилфосфата (**A**), фенола (**B**) и катализатора (**PNO**). Необходимо отметить, что оно выполняется только на начальном участке реакции.

$$v_0 = \frac{\frac{k_1}{1+D_c} \cdot [A]_{орз} \cdot k_2 \cdot [B]_{водн}}{\frac{k_1}{1+D_c} \cdot [A]_{орз} + k_2 \cdot [B]_{водн}} \cdot [PNO]_{водн,0} \quad (1)$$

Согласно литературным данным, лимитирующей стадией в подобных процессах является реакция образования ионного интермедиата, т.е. $k_1 \ll k_2$. Тогда, после упрощения уравнения (1), для константы скорости k_1 можно получить следующее выражение:

$$k_1 = \frac{v_0}{[A]_{орз} \cdot [PNO]_{водн,0}} \cdot (1+D_c) \quad (2)$$

В данной работе представлены экспериментально полученные значения энергий активации для реакции образования ионного интермедиата, кроме того методами квантовой химии смоделированы реакции хлордифенилфосфата с различными пиридин-1-оксидами.

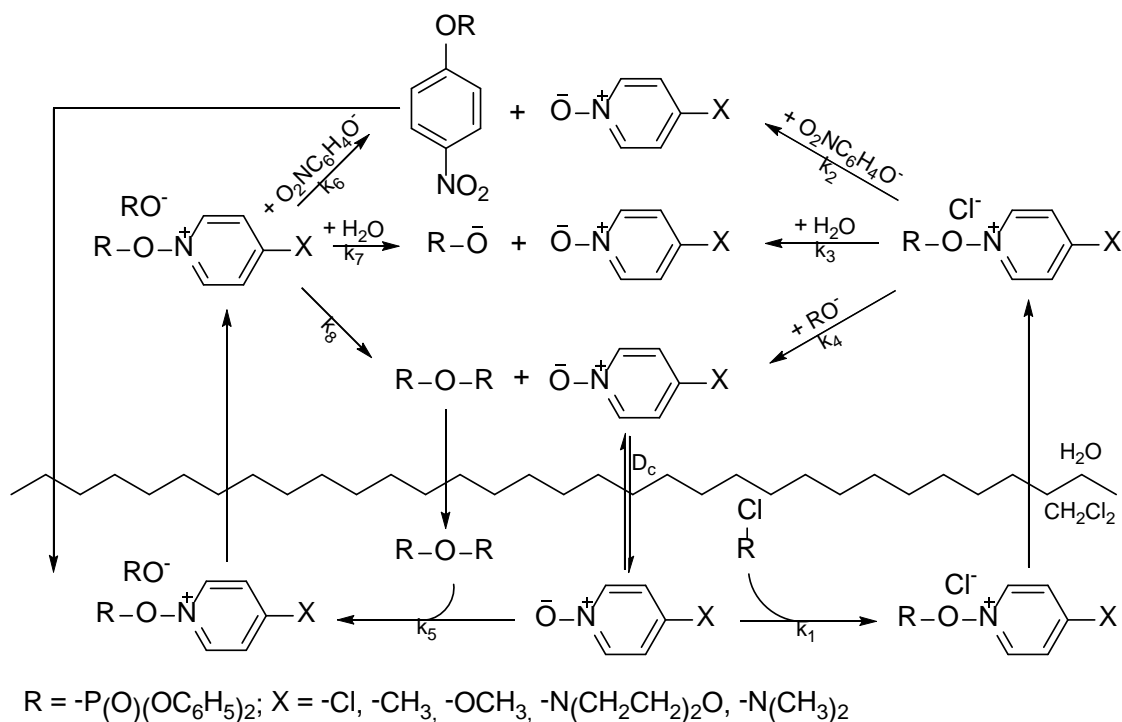


Рис. 1. Расширенная схема ИТК реакции фосфорилирования фенолов хлордифенилфосфатом в системе H_2O/CH_2Cl_2 катализируемой пиридин-1-оксидами

Обсуждение результатов

Изменяя температуру проведения реакции от 5°C до 20°C с шагом в 5°C и используя уравнение (2) были измерены энергии активации (Табл. 1). Как видно из приведенных данных, рост температуры приводит к уменьшению выхода конечного продукта, что является следствием увеличения вклада гидролиза ионного интермедиата. Для более детального изучения этой стадии провели квантово-химическое моделирование взаимодействия хлордифенилфосфата и пиридин-1-оксидов.

Таблица 1. Энергии активации реакции хлордифенилфосфата с пиридин-1-оксидами и выходы 4-нитрофенилдифенилфосфата

№	X-	E_A , кДж/моль	Выход (20°C), %	Выход (5°C), %
1	H ₃ C-	62±6	50	56
2	H ₃ CO-	59±5	60	68
3	O(CH ₂ CH ₂) ₂ N-	56,5±3,2	81	88
4	(H ₃ C) ₂ N-	54,0±2,8	88	95

Из литературы известно, что для фосфатов свойственна изомерия вращения [14,15], поэтому на первом этапе была проведена серия расчетов для определения равновесных значений мольных долей отдельных конформеров хлордифенилфосфата в среде дихлорметана. Результаты показали, что при дальнейшем моделировании реакции можно не учитывать конформер **Id**, так как его мольная доля менее 0,1% (Рис. 2).

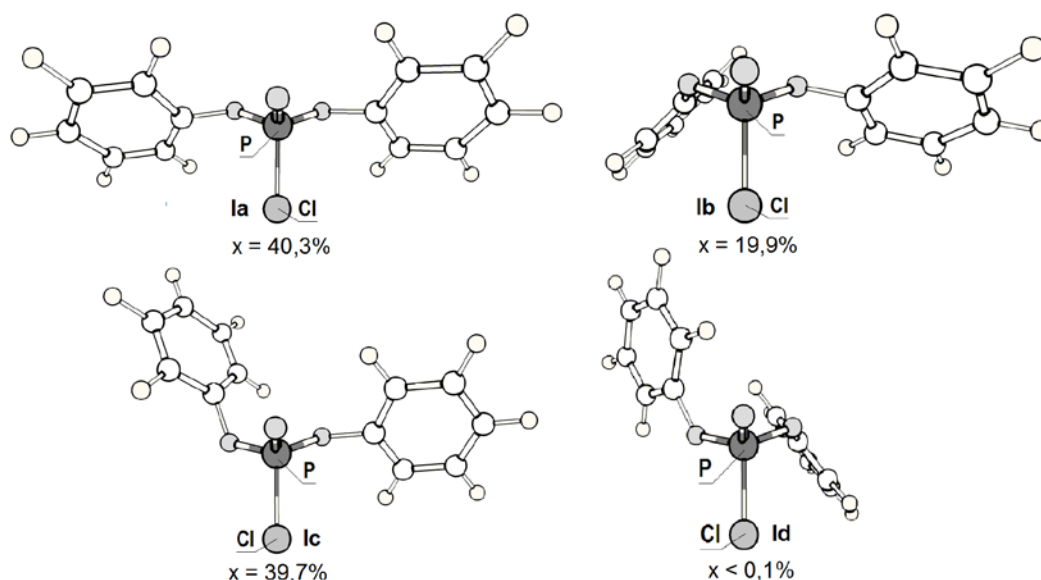


Рис. 2. Конформеры хлордифенилфосфата (**Ia-Ic**) и их содержание при равновесии в растворе дихлорметана, рассчитанное методом PBE0/def2-SVPD//PBE0/def2-SVP COSMO(CH₂Cl₂)

Как показали расчеты, геометрия переходных состояний (Рис. 3)

соответствует тригональной бипирамиде. Атом хлора занимает аксиальное, а фосфорильный атом кислорода и атом кислорода пиридин-1-оксида – экваториальные положения. Кроме того, атомы водорода дихлорметана образуют водородную связь с фосфорильным атомом кислорода ($H \cdots O \approx 2,1$ А) и взаимодействуют с хлорид анионом ($H \cdots Cl \approx 2,7$ А) образующимся в ходе реакции.

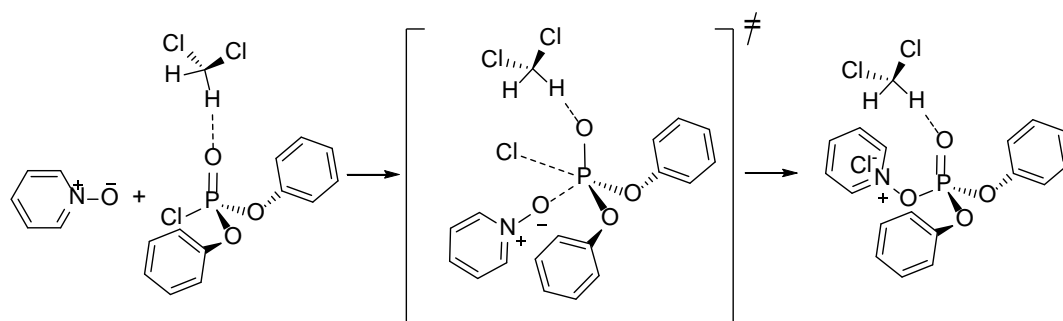


Рис. 3. Реакция образования ионного интермедиата в дихлорметане

После этого для конформеров **Ia-Ic** были найдены переходные состояния (Рис. 4). Свободная энергия активации реакции существенно зависит от пространственного расположения фенильных колец, так антиперепланарная конформация приводит к росту свободной энергии активации, а, следовательно, такой конформер менее реакционноспособен. В переходных состояниях длина связи $P \cdots Cl \approx 2,6$ А, длина связи $P \cdots O \approx 1,7$ А, величина мнимой частоты колеблется от -57 до -113 cm^{-1} .

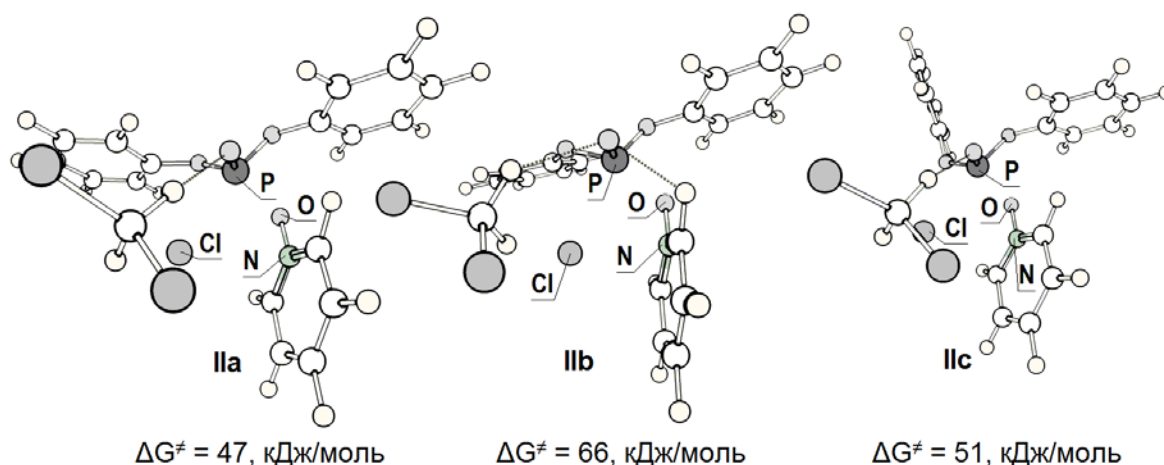


Рис. 4. Переходные состояния для различных конформеров хлордифенил-фосфата (**Ia-Ic**) и свободные энергии активации (ΔG^\ddagger), полученные методом PBE0/def2-SVPD//PBE0/def2-SVP COSMO(CH_2Cl_2)

Дальнейшее сканирование поверхности потенциальной энергии вдоль координаты реакции показало, что промежуточные структуры **IIa** и **IIc** далее превращаются в ацилониевую соль с конформацией **IIIc** (Рис. 5). Переход из структуры **IIa** в **IIIc** сопровождается следующим изменением пространственного расположения фенильного кольца: -синклинальное \rightarrow синперипланарное \rightarrow +синклинальное. С другой стороны, в структурах **IIb** и **IIc** не происходит изменений конформации при превращении в ацилониевую соль.

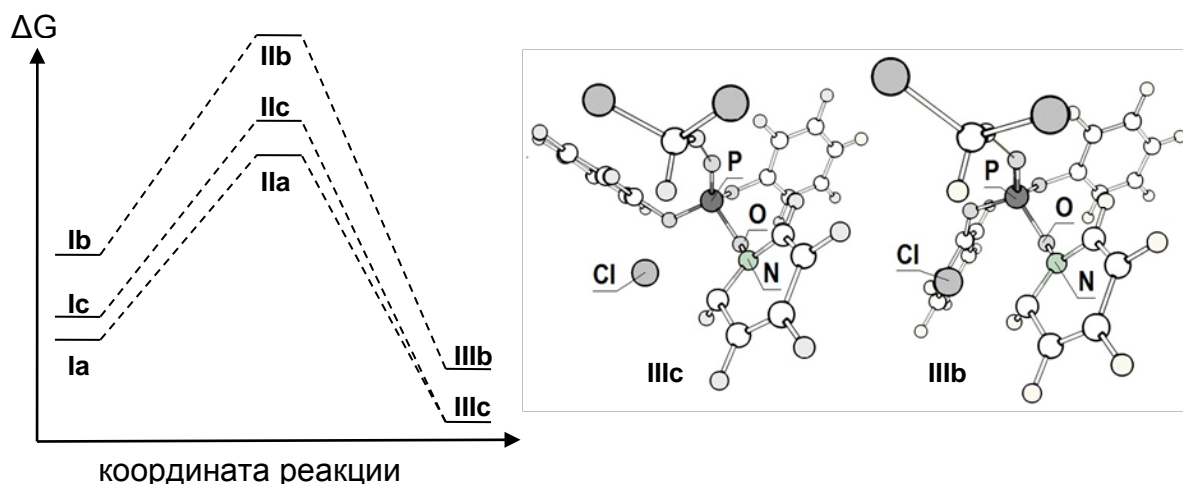


Рис. 5. Изменение свободной энергии (ΔG) в ходе реакции конформеров хлордифенилфосфата (**Ia-Ic**) с пиридин-1-оксидами и структуры образующихся ацилионевых солей (**IIIb, IIIc**), полученные методом PBE0/def2-SVPD//PBE0/def2-SVP COSMO (CH_2Cl_2)

Как показано на рис. 6 теоретически рассчитанные свободные энергии активации хорошо коррелируют с экспериментально полученными значениями энергий активации (3).

$$E_A = 0,226 \cdot \Delta G^\ddagger + 52,535; R = 0,992; S_0 = 0,4 \quad (3)$$

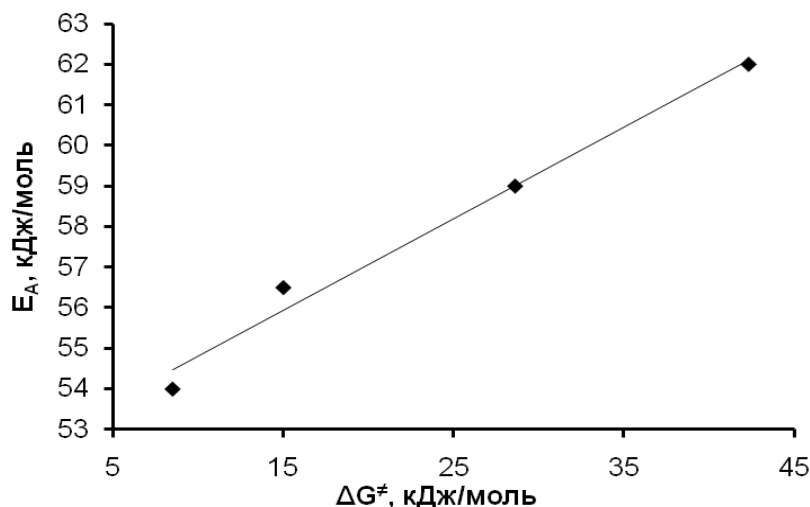


Рис. 6. Корреляция экспериментальных энергий активации (E_A) и теоретических свободных энергий активации (ΔG^\ddagger), полученных методом PBE0/def2-SVPD//PBE0/def2-SVP COSMO (CH_2Cl_2)

Экспериментальная часть

ИК спектры регистрировали на спектрометре «Perkin-Elmer Spectrum BX», Кюветы с окошками из CaF_2 использовали для анализа состава органической фазы. Ошибка измерения частоты не превышала $\pm 0,5 \text{ см}^{-1}$, а интенсивности 5%.

Синтез 4-нитрофенилдифенилфосфата. Реакцию фосфорилирования проводили в реакторе (100мл) с термостатируемой рубашкой. Органический и водный растворы реагентов термостатировали при $20^\circ\text{C} - 5^\circ\text{C}$ ($\pm 0,2^\circ\text{C}$) на протяжении 15 минут. Синтез начинали с добавления 30 мл органического

раствора хлордифенилфосфата (3 ммоль) к 30 мл водного раствора 4-нитрофенола (3 ммоль), NaOH (3 ммоль), K₂CO₃ (3 ммоль) и пиридин-1-оксидов. На протяжении реакции в определенное время отбирали пробы органической фазы (0,1 мл). Концентрацию продукта реакции (4-нитродифенилфосфат) определяли с помощью ИК спектроскопии, путем измерения оптической плотности полосы поглощения $\nu^{\text{NO}_2} = 1346 \text{ см}^{-1}$. Продукт выделяли путем отгонки CH₂Cl₂ и промывали раствором NaOH (0,01 М) для удаления дифенилфосфорной кислоты и фенола. После чего дважды промывали дистиллированной водой и высушивали в эксикаторе над P₂O₅.

Квантово-химические расчеты. Оптимизацию геометрии проводили методом DFT PBE0/def2-SVP в вакууме. На этой стадии влияние растворителя учитывали добавлением одной молекулы дихлорметана в явном виде, которая образует водородную связь с атомом кислорода фосфорильной группы. По завершению оптимизации проводили расчет колебательных частот. Отсутствие мнимых частот использовали как свидетельство достижения локального минимума на поверхности потенциальной энергии для реагентов и продуктов реакции. При расчете колебательных частот для структур переходных состояний было получено по одной мнимой частоте. Свободные энергии в растворе дихлорметана для всех соединений были рассчитаны с использованием приближения COSMO (Conductor-like Screening Model) [16] методом PBE0/def2-SVPD. При моделировании реакции учитывалось существование хлордифенилфосфата в виде четырех конформеров. Расчеты проводили с помощью программного пакета ORCA-3.0.1 [17].

Выводы

В настоящей работе проведено изучение ИТК реакций фосфорилирования фенолов, с использованием пиридин-1-оксидов в качестве катализаторов. Получены значения констант скоростей и энергий активации реакции образования ионных интермедиатов. Показано, что с уменьшением температуры выход продукта увеличивается.

Методом DFT установлен состав равновесной смеси конформеров хлордифенилфосфата в дихлорметане. Смоделирована реакция конформеров хлордифенилфосфата с пара-замещенными пиридин-1-оксидами в дихлорметане: оптимизированы структуры исходных реагентов, переходных состояний, ацилониевых солей и получены расчетные значения свободных энергий активации.

Список использованной литературы

1. Kosolapoff, G. Organic phosphorus compounds / G. Kosolapoff, L. Maier // John Wiley & Sons, Inc.: New York. — 1973. — Vol. 6. — 575 p.
2. Corbrige, D. Phosphorus. Fundamentals of Chemistry, Biology and Technology / D. Corbrige. — Mir: Moscow, 1982. — 572 p.
3. Krishnakumar, V.K. Synthesis of Triaryl Phosphates via Phase-Transfer Catalysis / V.K. Krishnakumar, M.M.Sharma // Synthesis. — 1983. — № 7. — P. 558–559.
4. Krishnakumar, V.K. Synthesis of Tryaryl Phosphates catalyzed by Polyethylene Glycols in a Two-Phase System: Phase Transfer Catalysis / V. K. Krishnakumar // Synthetic Comm. — 1984. — Vol. 14, № 2. — P. 189–196.
5. Asai, S. Synthesis of Triphenyl Phosphate and Benzyl Benzoate with Phase-Transfer Catalysis in Heterogeneous Liquid-Liquid Reaction System / S. Asai, H. Nakamura, M. Tanabe and K. Sakamoto // Ind. Eng. Chem. Res. — 1994. — Vol. 33, №7. — P. 1687–1691.
6. Iliia, G. Phase Transfer Catalysis in Phosphorus Chemistry / G. Iliia, L. Macarie, E. Bálint and G. Keglevich // Catalysis Rev. — 2011. — Vol. 53, № 2. — P. 152–198.

7. Mathias, L. Inverse phase transfer catalysis. First report of a new class of interfacial reactions / L. J. Mathias, R. A. Vaidya // J. Amer. Chem. Soc. — 1986. — Vol. 108, № 2. — P. 1093–1094.
8. Kuo, C.-S. Inverse Phase Transfer Catalysis. Kinetics and Mechanism of the Pyridine-1-Oxide substitution Reaction of Benzoyl Chloride and Benzoate Ion in a Two-Phase Water/Dichloromethane Medium / C.-S. Kuo, J.-J. Jwo // Org. Chem. — 1992. — Vol. 57, № 7. — P. 1991–1995.
9. Lu, Y.L. Inverse phase transfer catalysis: kinetics of the pyridine-1-oxide-catalyzed twophase reactions of methyl-, methoxy-, iodo-, and nitro-benzoyl chlorides and benzoate ions / Y. L. Lu, J.-J. Jwo // J. Mol. Cat. A Chem. — 2001. — Vol. 170, № 1–2. — P. 57–65.
10. Iliescu, S. Novel synthesis of phosphorus containing polymers under inverse phase transfer catalysis / S. Iliescu, G. Iliu, A. Pascariu, A. Popa and N. Plesu // Polymer. — 2006. — Vol. 47, № 19. — P. 6509–6512.
11. Iliescu, S. Design of experiments applied to the study of the reaction between phenylphosphonic dichloride with bisphenol by inverse phase transfer catalysis method / S. Iliescu, I. Grozav, N. Plesu, A. Pascariu and G. Iliu // Polymer Eng. Sci. — 2008. — Vol. 48, № 7. — P. 1304–1311.
12. Iliescu, S. Unconventional method used in synthesis of polyphosphoesters / S. Iliescu, A. Pascariu, N. Plesu, A. Popa, L. Macarie and G. Iliu // Polym. Bull. — 2009. — Vol. 63, № 4. — P. 485–495.
13. Анищенко, В. Изучение реакции фосфорилирования фенолов в условиях инверсионного трансфазного катализа / В.Н. Анищенко, В.И. Рыбаченко, К.Ю. Чотий и А.Н. Редько // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія. — 2013. — Вип. 2, № 21. — С. 90–96.
14. Mortimer, F. S. Vibrational assignment and rotational isomerism in some simple organic phosphates / F. S. Mortimer // Spectrochim. Acta. — 1957. — Vol. 9, № 4. — P. 270–281.
15. Raevskii, O. A. Conformational analysis in a series of dichlorides of substituted phenylphosphoric acids / O. A. Raevskii, F. G. Khalitov // Russ. Chem. Bull. — 1971. — Vol. 20, № 10. — P. 2058–2062.
16. Klamt, A. COSMO: A new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient / A. Klamt, G. Schuurmann // J. Chem. Soc. Perkin. Trans. 2. — 1993. — Vol. 3, № 5. — P. 799–805.
17. Neese, F. The ORCA program system / F. Neese // Wiley interdisciplinary Reviews - Computational Molecular Scienc. — 2012. — Vol. 2, № 1. — P. 73–78.

Надійшла до редколегії 13.02.2014.

В.М. Аніщенко, В.І. Рыбаченко, К.Ю. Чотий, А.М. Редько ЗАСТОСУВАННЯ ІНВЕРСІЙНОГО ТРАНС ФАЗНОГО КАТАЛІЗУ ДЛЯ РЕАКЦІЇ ФОСФОРИЛЮВАННЯ ФЕНОЛІВ

Досліджено інверсійний транс фазний катализ (ІТК) реакції фосфорилування фенолів у двохфазній системі вода/дихлорметан. В якості катализаторів використовували похідні піридин-1-оксиду. За допомогою квантово-хімічних розрахунків вивчена реакція хлордіфенілфосфата з пара-заміщеними піридин-1-оксидами в середовищі дихлорметана.

Ключові слова: фосфорилування, ІТК, піридин-1-лксид, DFT.

V.N. Anishchenko, V.I. Rybachenko, K.Yu. Chotiy, A.N. Redko APPLICATION OF INVERSE PHASE TRANSFER CATALYSIS FOR THE PHOSPHORYLATION OF PHENOL

Inverse phase transfer catalysis of phosphorylation of phenol was studied. Para- substituted (4-methyl, 4-methoxy-, 4-morpholino- and 4-dimethylamino-) pyridine-1-oxides were used as IPT catalysts. The reaction proceeds via the formation of an ionic intermediate in the organic phase – 1-(diphenoxyphosphoryl)oxyppyridinium chloride.

Effect of catalyst structure on activation energy and product yield was investigated on the phosphorylation of 4-nitrophenol. With increasing basicity of the catalyst a lower activation energy and higher product yield were reached. Moreover, decreasing of reaction temperature leads to increasing of product yield due to retarding of hydrolysis of ionic intermediate.

The first stage of IPTC process was the reaction between diphenyl chlorophosphate and para-substituted pyridine-1-oxide and it was theoretically studied using quantum chemistry at the DFT level of theory. Influence of solvent was taken into account by adding one molecule of dichloromethane and COSMO model. It was shown that diphenyl chlorophosphate, transitional states and - (diphenoxyphosphoryl)oxyppyridinium chloride could exist in several conformational forms. Spatial

orientation of phenyl rings significantly influence reactivity of chlorophosphate. Good correlation between experimental activation energy and calculated free activation energy was obtained.

Key words: phosphorylation, IPTC, pyridine-1-oxide, DFT.

Анищенко Виктор Николаевич – м.н.с. отдела спектроскопических исследований, Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, Украина, Донецк; viktor.anischenko@yandex.ru

Рыбаченко Владимир Иванович – д-р хим.наук, проф., и.о. зав. отдела спектроскопических исследований, Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, Украина, Донецк.

Чотий Константин Юрьевич – канд. хим.наук, с.н.с. отдела спектроскопических исследований, Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, Украина, Донецк.

Редько Андрей Николаевич – канд. хим.наук, с.н.с. отдела спектроскопических исследований, Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, Украина, Донецк.

УДК 542.9+544.4

Л. И. Опейда, канд. хим. наук, науч. сотр., **А. Г. Матвиенко**, д-р хим. наук, вед. науч. сотр., **М. А. Симонов**, канд. хим. наук, ст. науч. сотр. (Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины)

ОКИСЛЕНИЕ N-ГИДРОКСИФТАЛИМИДА ПЕРМАНГНАТОМ КАЛИЯ В НЕЙТРАЛЬНОЙ СРЕДЕ

Спектрофотометрическим методом исследована кинетика окисления N-гидроксифталимида перманганатом калия в водных растворах. Установлены особенности протекания этой реакции, предложено схему процесса.

Ключевые слова: реакции окисления-восстановления, стехиометрия, перманганат калия, N-гидроксифталимид, спектрофотометрический анализ, фталимид-N-окисильный радикал.

N-гидроксифталимид (NHPI) проявил себя в качестве катализатора многих радикально-цепных реакций, в частности при окислении молекулярным кислородом [1]. Обнаружен также синергетический каталитический эффект в системах NHPI – соли металлов переменной валентности, как, например, Cu, Co, Fe, Mn. Эффективность таких каталитических систем делает их перспективными для использования в синтетической химии [2] и промышленных процессах [3, 4, 5]. Поэтому при выборе оптимальных условий проведения каталитического процесса (свойств среды и соли металла) важным является изучение устойчивости N-гидроксифталимида в присутствии ионов металлов переменной валентности, в частности перманганата калия (KMnO₄), поскольку бинарные смеси соединений марганца с NHPI являются эффективными катализаторами окисления молекулярным кислородом алканов, алкиларенов и их кислородсодержащих производных [6]. Кроме этого, реакции окисления самим перманганатом калия продолжают интенсивно изучаться, так как находят все более широкое использование в разных областях химии. Они лежат в основе синтеза многих соединений [7], широко используются для очистки питьевой воды, окисления поллютантов [8]. Однако реакции NHPI с KMnO₄ остаются недостаточно изученными.

Нами исследовано окисление N-гидроксифталимида перманганатом калия в водных растворах в температурном интервале 295–298 К. При проведении экспериментов использовали реактивы фирмы Merk.