

находится в реально достижимой области. Низкое значение  $T_{\text{изо}}$  указывает на то, что ПС определяется в основном стерическими факторами, а не электронной природой заместителей X и Y. Следовательно интерпретация структурных эффектов как критерия механизма данного процесса должна учитывать наличие энтропийного контроля в ходе реакции.

### Литература

1. Мысык Д.Д., Рублева Л.И., Крутько И.Н., Левандовский В.Ю. Влияние структуры N-аренсульфонильного фрагмента на реакционность сульфохлоридов анилидов сульфокислот в условиях нейтрального гидролиза // Вопросы химии и химической технологии, 2004. — № 4. — С. 39–42.
2. Рублева Л.И., Максименко Н.Н. VII. Общая математическая модель каталитического сульфонилирования фенола // Журнал органической химии, 2000. — Т. 36. — Вып. 9. — С. 1338–1340.
3. Визгерт Р.В., Максименко Н.Н., Рублева Л.И. Особенности реакционной способности стерически затрудненных ароматических сульфохлоридов в реакциях нуклеофильного замещения // Укр. хим. журнал, 1993. — Т. 59. — № 11. — С. 1219–1230.
4. Шмид Р., Сапунов В.Н. Неформальная кинетика. В поисках путей химических реакций. — М.: Мир, 1985. — 264 с.

*© Рублева Л.И., Левандовский В.Ю., Мысык Д.Д., Языков Н.А., 2007*

УДК 547.789

**Рыбаченко В.И.** (ДонНУЭТ), **Редько А.Н.** (ИнФОУ), **Шредер Г.** (Chemical Department of Adam Mickiewicz University, Poland), **Чотий К.Ю.** (ИнФОУ)

### ИНВЕРСИОННЫЙ МЕЖФАЗНЫЙ КАТАЛИЗ.

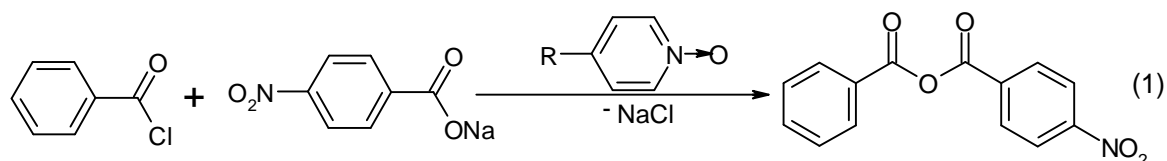
#### 1. ИЗУЧЕНИЕ КАТАЛИЗИРУЕМОЙ N-ОКСИДАМИ ПИРИДИНА РЕАКЦИИ БЕНЗОИЛХЛОРИДА И 4-НИТРОБЕНЗОАТ ИОНА В ДВУХФАЗНОЙ СРЕДЕ ВОДА-ДИХЛОРМЕТАН

*Методом ИК спектроскопии исследована реакция между бензоилхлоридом и 4-нитробензоат ионом в среде вода-дихлорметан. Показано, что скорость реакции зависит от структуры катализатора  $\frac{3}{4}$  N-оксида пиридина. Найдено корреляционное уравнение, связывающее наблюдаемые константы скорости с константами равновесия образования интермедиатов  $\frac{3}{4}$  хлоридов 1-бензоилоксопиридиния.*

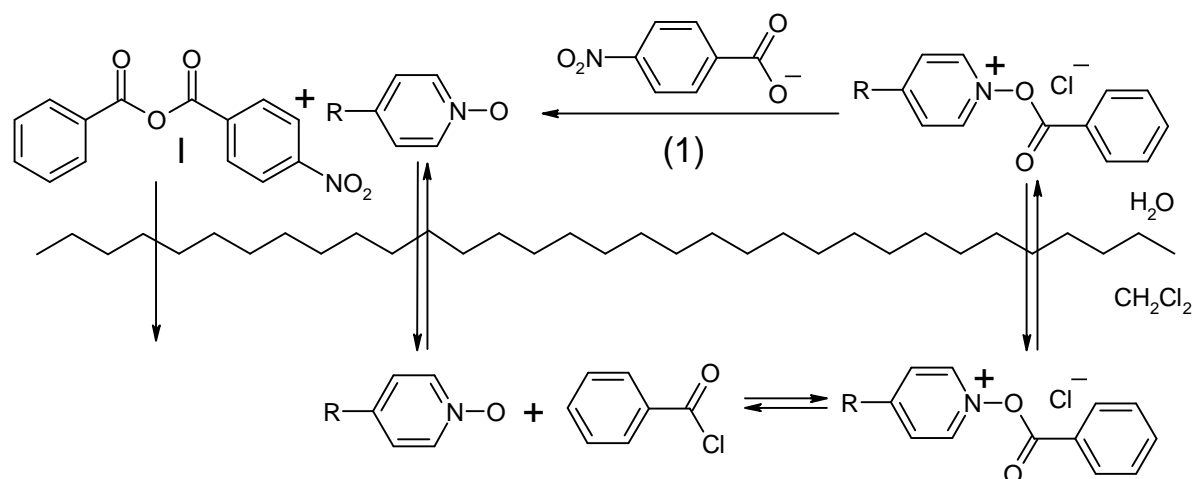
Межфазный катализ (МФК) с момента открытия привлекает все большее внимание химиков органиков, как удобный, эффективный и, в ряде случаев, незаменимый синтетический метод [1]. В традиционном варианте МФК движущей силой катализа является образование ионной пары липофильного анионного реактанта с липофильным катионом (например, ионом тетраалкиламмония) и ее перенос из водной в органическую реакционную среду. Гораздо меньше изучен обратный МФК, где катионный реактант из воды переносится в органическую фазу в виде ионной пары липофильного аниона (например, алкилсульфонатного) [2]. И в том и в другом случаях МФК реакция происходит в органическом растворителе.

В последние годы [3–7] появилось несколько сообщений о наблюдении инверсионного МФК (ИМФК), т.е. когда в двухфазной системе инвертируется реакционная среда — реакция происходит в воде [3]. В частности, это

достигнуто при изучении взаимодействия бензоилхлорида (БХ) с анионными формами карбоновых и аминокислот в двухфазной среде вода-углеводород с добавками катализатора — N-оксида пиридина [3–7], ведущего к образованию смешанных ангидридов. Протекание ИМФК реакции объяснено тем, что в органической фазе образуется солеобразный продукт — хлорид 1-бензоилоксопиридиния, который затем переходит в воду, где и реагирует с соответствующим анионом [5]. Анализ схемы ИМФК показывает, что успешное протекание реакции зависит от целого ряда факторов, главным из которых является способность катализатора образовывать ионные частицы в органической фазе. В этой связи представлялось весьма интересным изучить влияние структуры катализаторов на протекание ИМФК процесса, что до сих пор не исследовалось. Для этого нами выбрана реакция БХ с 4-нитробензоатом натрия в среде вода–дихлорметан (1). В качестве катализаторов взяты N-оксид пиридина и его 4-метокси-, 4-морфолино- и 4-диметиламинопроизводные.



Реактанты (бензоилхлорид и 4-нитробензоат натрия) вносили в водно-дихлорметановую эквиобъемную смесь (15 мл воды и 15 мл дихлорметана) в эквимольном соотношении при концентрациях от 0,075 до 0,172 моль/л в одной из фаз. Концентрация катализатора не превышала 10% от концентрации любого из реагентов. Перемешивание реакционной среды осуществляли магнитной мешалкой. Реакция протекает в соответствии со схемой, представленной на рис. 1.

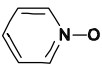

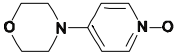
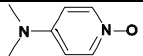


**Рис. 1.** Схема реакции между бензоилхлоридом и 4-нитробензоат ионом в условиях инверсионного межфазного катализа.

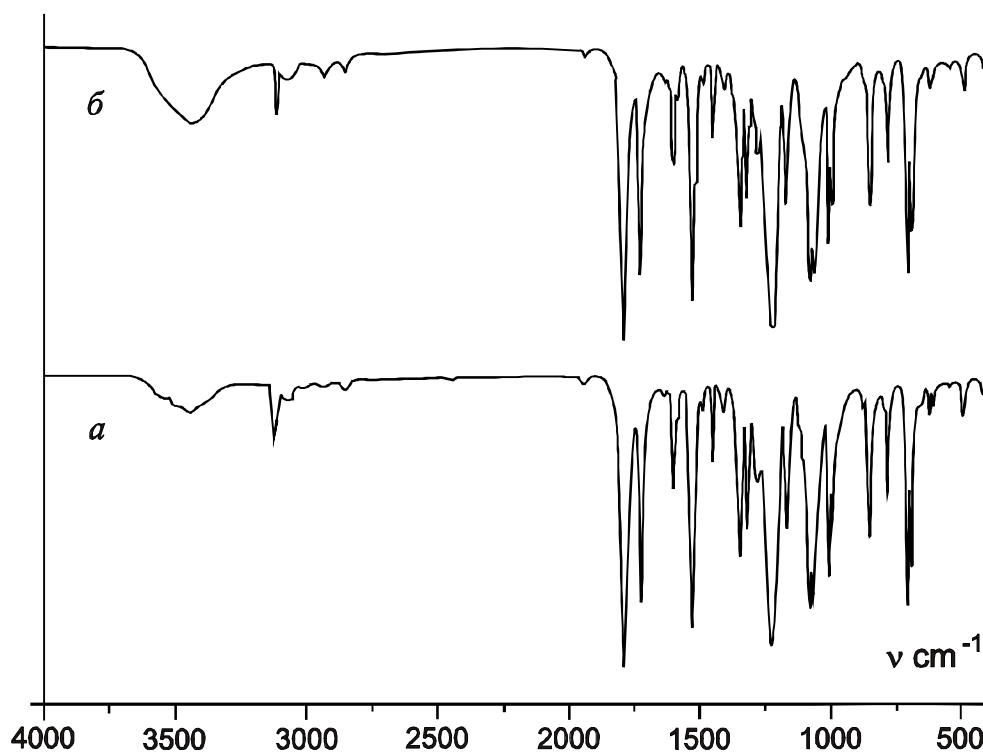
Во всех случаях в качестве единственного продукта получали бензойно-4-нитробензойный ангидрид (I), причем, его выход (табл.1) практически не зависит от катализатора (структуры N-оксида). Структура выделенного из дихлорметана ангидрида (I) доказана результатами элементного анализа: (найдено: N — 5,17%; вычислено: N — 5,16%); данными ПМР спектров (200 МГц CD<sub>3</sub>CN) δ = 8,36 (м, 4H, 4NO<sub>2</sub>Ar), δ = 8,18 (д, 2H, o-Ar), δ = 7,78 (т, 1H, p-Ar), δ = 7,61 (т, 2H, m-Ar), а также идентичностью ИК спектров продуктов реакции в ИМФК условиях (а на рис. 2) со спектром бензойно-4-нитробензойного

ангидрида (б на рис. 2), полученным обычным методом [8], в реакции бензоилхлорида с 4-нитробензойной кислотой в пиридине.

**Таблица 1.** Выход бензойно-4-нитробензойного ангидрида в зависимости от использованного катализатора, времени проведения реакции и наблюдаемые константы скорости (293 К)

№	Катализатор	Выход %	Время опыта, мин	$k_{\text{набл}}$ , мин <sup>-1</sup>
1		59.03	10	0,075
2		80.85	20	
3		81,45	10	0,239
4		84.21	10	0.508
5		74,74	10	0,862

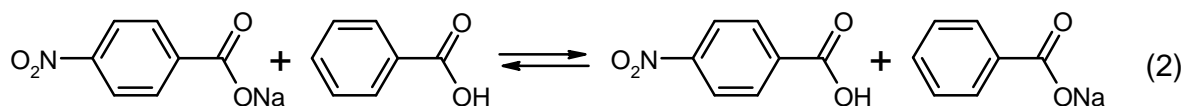
Специальными опытами показано, что без катализатора (N-оксида пиридина) основным продуктом реакции является 4-нитробензойная кислота, образование которой, очевидно, обусловлено гидролизом БХ до бензойной кислоты и равновесием (2).



**Рис. 2.** ИК спектр бензойно-4-нитробензойного ангидрида (таблетки в KBr):(а) — полученного по ИМФК реакции, (б) — синтезированного в пиридине.

Выпадение в осадок 4-нитробензойной кислоты, как в водной, так и в органической фазах способствует смещению этого равновесия вправо.

Смешанный ангидрид (I) без катализатора обнаруживается в следовых количествах только через сутки после начала реакции.



Нами изучена кинетика ИМФК реакции (1). За ходом процесса следили по накоплению продукта (I) в органической фазе. В качестве аналитической была выбрана полоса поглощения антисимметричных валентных колебаний нитрогруппы в ИК спектре (I) ( $\nu = 1530 \text{ см}^{-1}$   $\epsilon = 760 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ ). Типичные кинетические кривые представлены на рис 3.

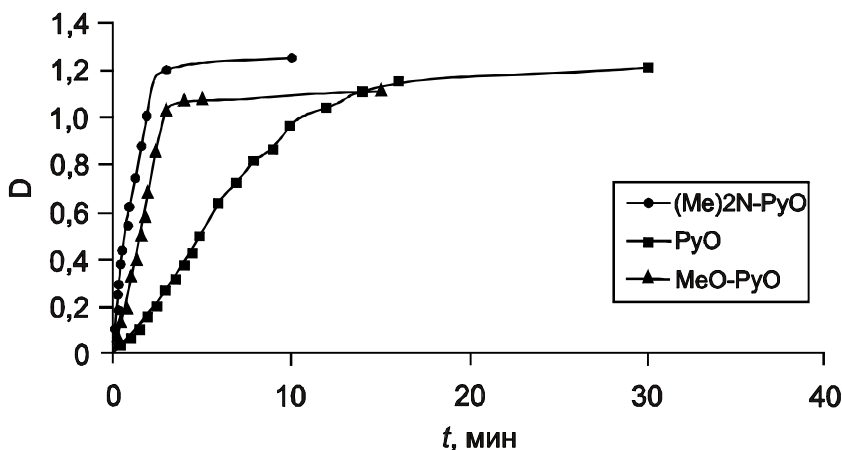


Рис. 3. Кинетические кривые для реакции (1), катализируемой пиридин-N-оксидом, 4-диметиламинопиридин-N-оксидом и 4-метоксипиридин-N-оксидом.

Установлено, что исследуемая реакция имеет первый порядок по БХ:

$$-\frac{d[\text{PhCOCl}]_{\text{орг}}}{dt} = k_{\text{набл}}[\text{PhCOCl}]_{\text{орг}}, \quad (3)$$

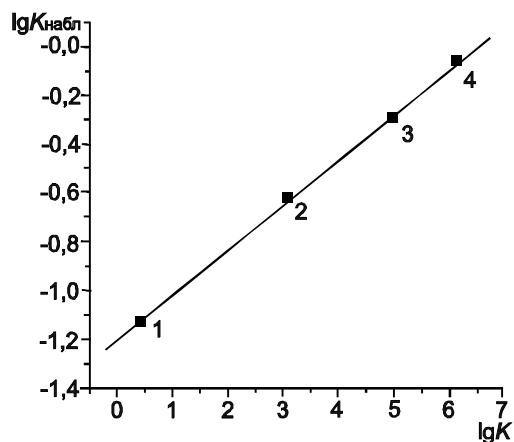
где  $[\text{PhCOCl}]_{\text{орг}}$  — концентрация БХ в органической фазе,  $k_{\text{набл}}$  — наблюдаемая константа скорости процесса, которая линейно зависит от используемой концентрации катализатора [4]:

$$k_{\text{набл}} = k_{\text{н}} + k_{\text{к}}[\text{PyO}]_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (4)$$

где  $k_{\text{н}}$  и  $k_{\text{к}}$  — константы скорости для некаталитической и каталитической реакции,  $[\text{PyO}]_{\text{H}_2\text{O}}$  — концентрация катализатора в водной фазе. Наблюдаемые константы скорости (табл.1) получены из интегральной формы уравнения 3

$$-\ln\left(\frac{[\text{PhCOCl}]_{\text{орг}}}{[\text{PhCOCl}]_{\text{о,орг}}}\right) = k_{\text{набл}} t, \quad (5)$$

где  $[\text{PhCOCl}]_{\text{о,орг}}$  — начальная концентрация БХ в органической фазе. Определение порядка реакции по другим реактантам затруднено (что очевидно из схемы ИМФК на рис.1) и не было целью настоящей работы.



**Рис. 4.** Зависимость наблюдаемых констант скорости реакции 1 от констант равновесия образования хлоридов 1-бензоилоксипиридиния (нумерация точек соответствует нумерации в табл. 1).

Как видно из табл.1, скорость реакции меняется в зависимости от используемого N-оксида. Ранее [9, 10] нами показано, что константы равновесия образования хлоридов 1-бензоилоксипиридиния, соединений обеспечивающих протекание всего процесса, зависят от структуры N-оксидов. Как видно из рис.4, где сопоставлены  $K_{набл}$  и константы равновесия образования хлоридов 1-бензоилоксипиридиния ( $K$ ) в  $CH_2Cl_2$  эти величины меняются симбатно. Соответствующее корреляционное уравнение имеет вид:

$$\lg k_{набл} = (0,185 \pm 0,004) \lg K - (1,204 \pm 0,015) \quad (6)$$

$$R = 0,999 \quad S = 0,015 \quad n = 4.$$

Таким образом, на основании (6) можно сделать вывод, что само протекание ИМФК реакции образования смешанных ангидридов и особенно ее скорость зависят от способности N-оксидов пиридина образовывать в органической фазе соли ацилоксипиридиниевых катионов.

### Литература.

1. Яновская Л.А. Юфит С.С. Органический синтез в двухфазных системах. — М.: Химия, 1982. — 184 с.
2. Демлов Э. Демлов З. Межфазный катализ. — М.: Мир, 1987. — 466 с.
3. Lon J. Mathias, Rajeev A. Vaidya // J. Am. Chem. Soc., 1986. — V. 108. — P. 1093–1094.
4. Maw-Ling Wang, Chin-Chou Ou, Jing-Jer Jwo // Bull. Chem. Soc. Jpn., 1994. — V. 67. — P. 2949–2955.
5. Chao-shiun Kuo, Jing-Jer Jwo Inverse // J. Org. Chem., 1992. — V. 57. — P. 1991–1995.
6. Carl C. Wamser, James A. Yates // J. Org. Chem., 1989. — V. 54. — P. 150–154.
7. Wilmer K. Fife, Yue Xin Inverse // J. Am. Chem. Soc., 1987. — V. 108. — P. 1278–1279.
8. Синтезы органических препаратов / Под ред. Б.А. Казанского. — М.: Ин. Лит-ра, 1953. — Сб. 4. — С. 60–61.
9. Рыбаченко В.И., Шредер Г., Чотий К.Ю., Ленска Б., Редько А.Н. // ЖОХ, 2004. — Вып. 40. — Т. 3. — С. 439–443.
10. Чотий К. Ю., Рыбаченко В. И., Титов Е. В. // ЖОХ, 1987. — Вып. 57. — Т. 7. — С. 1612–1616.

*О*Рыбаченко В.И., Редько А.Н., Шредер Г., Чотий К.Ю., 2007