

УДК 54.057 + 547.575

**Е.В. Новикова, М.А. Компанец**, канд. хим. наук, **О.В. Куц**, канд. хим. наук, ст. науч. сотр., **А.Н. Редько**, канд. хим. наук, **М.А. Симонов**, канд. хим. наук (Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины)

## СИНТЕЗ И ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ N-ГИДРОКСИИМИДОВ

*Синтезирован ряд N-гидроксиимидов - замещенные в бензольном кольце N-гидроксифталимиды, N-гидроксинафталимид, содержащий конденсированный ароматический фрагмент и N,N-дигидроксипиромеллитимид с двумя N-OH группами. Проведено отнесение экспериментально наблюдаемых полос поглощения в ИК-спектрах полученных соединений, показано влияние природы заместителей на спектральные характеристики N-гидроксиимидов.*

**Ключевые слова:** N-гидроксифталимид,  $\sigma$ -константа, инфракрасная спектроскопия

### Введение

В последние десятилетия [1] N-гидроксифталимид (NHPI) и его аналоги активно изучаются в связи с их каталитическими свойствами в процессах селективного окисления алканов, алкиларенов, алкенов, алкинов, спиртов, амидов [1; 2; 3]. Катализ N-гидроксифталимидами позволяет создавать новые альтернативные процессы, отвечающие концепции «зеленой химии», заменить токсичные неорганические окислители – азотную кислоту, перманганаты, хроматы – на молекулярный кислород. Пути повышения эффективности известных на сегодняшний день каталитических систем на основе N-гидроксиимидов лежат в синтезе новых по структуре катализаторов, поскольку хорошо известно влияние электронных характеристик N-гидроксиимидов на их каталитическую активность [4; 5; 6].

В связи с этим вызывает интерес возможность варьирования структуры NHPI и установление связи между строением его производных, физическими характеристиками и каталитической активностью в процессах окисления. В частности, ИК-спектры в определенной мере должны отражать изменения в структуре NHPI, например, при введении заместителей в бензольное кольцо NHPI. Эти эффекты можно отследить при сравнении ИК-спектров производных N-гидроксиимидов со спектром незамещенного NHPI. Полученные спектрально-структурные корреляции могут дать ценную информацию для идентификации новых N-гидроксиимидов. В данной работе исследована связь между строением и частотами колебаний функциональных групп N-гидроксиимидов, структура которых представлена на рисунке 1. Особое внимание было уделено частотам валентных колебаний связей O-H и C=O, которые, как известно, надежно определяются и весьма чувствительны к изменениям структуры молекулы

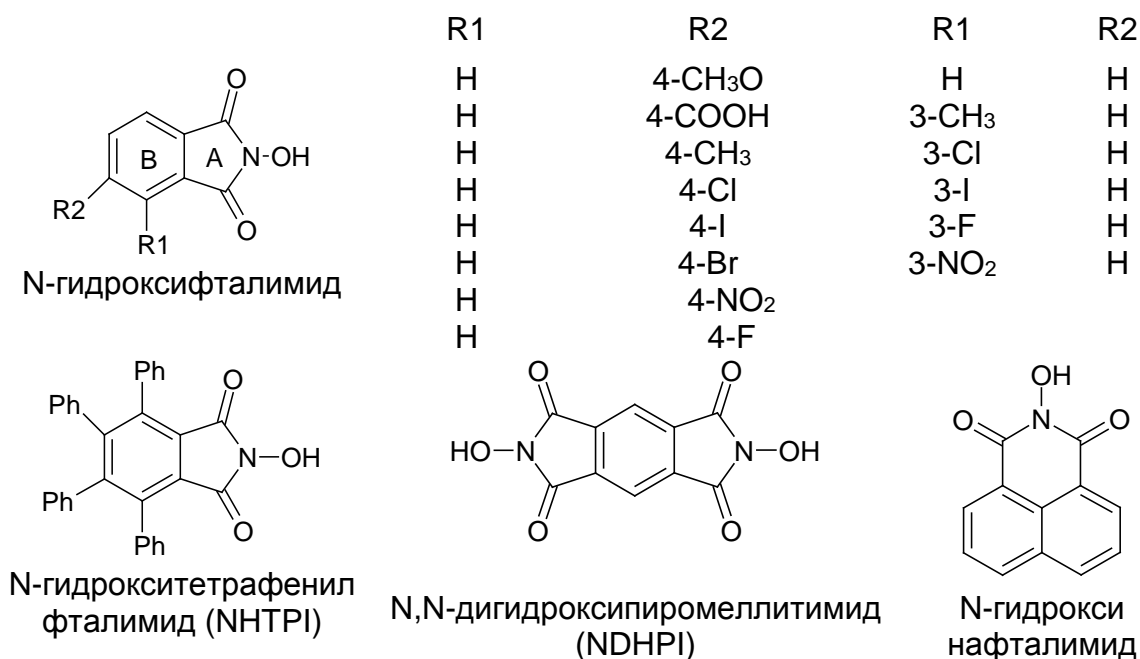
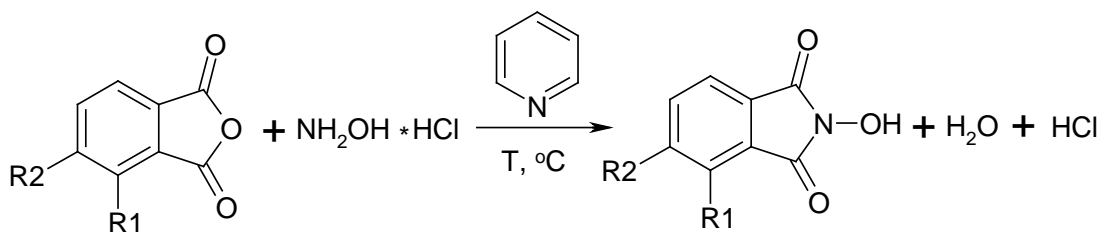


Рис. 1. Структура замещенных N-гидроксиимидов

### Експериментальная часть

N-гидроксифталимид использовали фирмы «Fluka» без дополнительной очистки. Замещенные NHPI синтезировали по реакции соответствующих фталевых ангидридов с гидроксилamina гидрохлоридом по модифицированным методикам [4; 7; 8; 9; 10]:



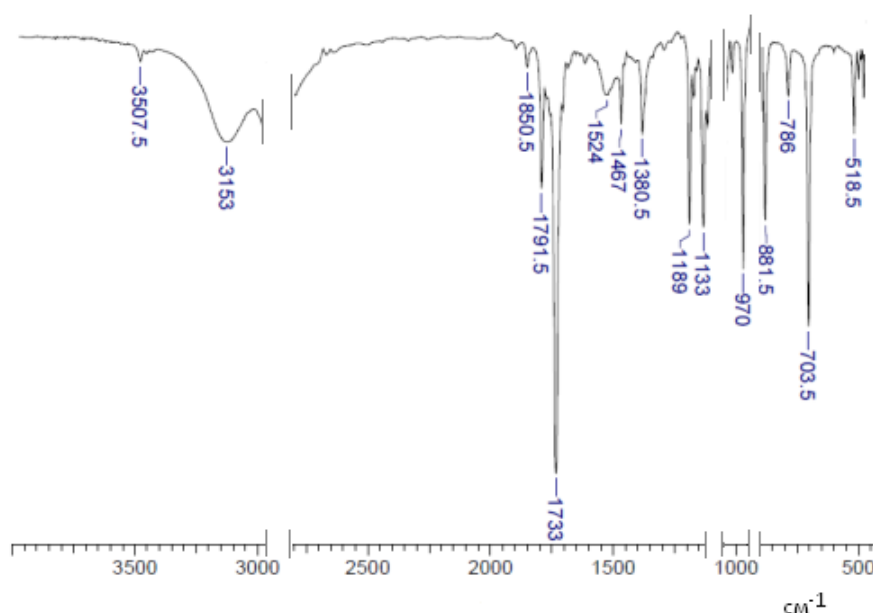
Общая методика синтеза замещенных N-гидроксиимидов: 30 ммоль гидроксилamina гидрохлорида растворяли в 50 мл пиридина при интенсивном перемешивании, добавляли 27 ммоль соответствующего фталевого ангидрида и выдерживали 8 часов при 95°C. Затем охлаждали до комнатной температуры, выливали в воду и доводили pH до 2-3 добавлением соляной кислоты. Выпавший осадок фильтровали, промывали ледяной водой, сушили под вакуумом, а затем кристаллизовали из этанола. Индивидуальность веществ доказывали с помощью элементного анализа, ЯМР- и ИК-спектроскопии.

Выбор тетрагидрофурана (фирмы «Labscan», «anhydroscan») в качестве растворителя обусловлен достаточной растворимостью в нем N-гидроксиимидов.

ИК-спектры тетрагидрофурановых растворов замещенных фталимидов с концентрацией 0,07 моль/л регистрировали на спектрометре Perkin-Elmer Spectrum BX в области 400-4000 см<sup>-1</sup> в кювете NaCl толщиной 0,128 мм.

## Результаты и их обсуждение

Экспериментально полученный спектр NHPI представлен на рисунке 2, а отнесение колебательных частот приведено в таблице 1.



**Рис. 2.** FTIR спектр тетрагидрофуранового раствора N-гидроксифталимида с концентрацией 0,07 моль/л в кювете NaCl толщиной 0,128 мм.

Для NHPI полоса при  $3153\text{ см}^{-1}$  отнесена к валентным колебаниям O-H связи. Полосы поглощения, соответствующие плоскостным деформационным колебаниям C-H, и взаимодействующие с валентными колебаниями C-C связей, наблюдаются в области  $1300 - 1000\text{ см}^{-1}$  как группа узких полос средней и слабой интенсивности.

Полосы поглощения  $1133\text{ см}^{-1}$  соответствуют циклу имидной группы. Идентификация колебаний C-N является сложной задачей из-за возможного перекрытия полос поглощения, тем не менее, основываясь на данных работы [11], можно сделать заключение, что в полосу поглощения при  $1380,5\text{ см}^{-1}$  вносят вклад валентные колебания C-N.

**Таблица 1.** Отнесение полос поглощения N-гидроксифталимида

$\nu, \text{см}^{-1}$	Колебания
3153,0	$\nu$ (O-H)
1791,5	$\nu$ (C=O) симметричные
1733,0	$\nu$ (C=O) асимметричные
1524,0	$\delta$ (C-H), $\nu$ (C-C)
1467,0	$\nu$ (кольцо B), $\delta$ (O-H), $\nu$ (C-N), $\nu$ (N-O)
1380,5	$\delta$ (C-H), $\nu$ (C-C), $\nu$ (C-N)
1189,0	$\nu$ (C-C)
1133,0	$\nu$ (кольцо A)
970,0	$\delta$ (C-H) плоскостные
881,5	$\delta$ (N-OH)
786,0	$\delta$ (C-H)
703,5	$\delta$ (кольцо A)
518,5	$\delta$ (C-H)

Колебания :  $\nu$  - валентные,  $\delta$  - деформационные

Валентные колебания карбонильной группы обычно наблюдаются как интенсивная полоса поглощения в области  $1870 - 1640 \text{ см}^{-1}$  [12]. Две полосы в области  $1791,5$  и  $1733 \text{ см}^{-1}$  соответствуют колебаниям C=O групп N-гидроксифталимида. Подобные полосы поглощения наблюдаются в ИК-спектре всех исследованных N-гидроксиимидов, из которых слабая высокочастотная полоса относится к симметричному, а интенсивная низкочастотная к антисимметричному колебанию [13].

В таблице 2 представлены частоты валентных колебаний C=O и O-H групп замещенных N-гидроксифталимидов. Известно [14], что электронные эффекты заместителей (эффект сопряжения, индуктивный эффект) могут сильно влиять на частоты и интенсивность полос поглощения в ИК-спектрах. Полученные данные для серии N-гидроксиимидов иллюстрируют эту закономерность. При введении сильных электронодонорных или электроноакцепторных заместителей изменяются частоты полос поглощения карбонильной и гидроксильной групп. У всех соединений наблюдается полоса поглощения карбонильной группы в области  $1795,4 - 1729,8 \text{ см}^{-1}$ , и ее положение определяется донорно-акцепторными свойствами заместителей в бензольном кольце. Заместители COOH, F, Cl, Br, I, NO<sub>2</sub> повышают частоты симметричных колебаний карбонильной группы, а CH<sub>3</sub>O, CH<sub>3</sub> понижают по сравнению с незамещенным NHPI. Причиной смещения полос поглощения является изменение силовой постоянной связей карбонильной и гидроксильной групп в результате электронного влияния заместителей в бензольном кольце, передаваемого по системе связей. Величина силовой константы, в первую очередь, зависит от порядка связи. Оттягивание электронной плотности электроноакцепторными заместителями с атома кислорода карбонильной группы на связь C=O приводит к повышению силовой постоянной (прочность связи увеличивается) и к сдвигу частоты колебания карбонильной группы в область высоких частот.

Обратное влияние должно происходить при введении электронодонорных групп в бензольное ядро. Снижение частоты полосы поглощения карбонильной группы наблюдается для CH<sub>3</sub>-, CH<sub>3</sub>O-замещенных NHPI, для NHTPI, в структуре которого четыре электронодонорных фенильных заместителя, и для NHNI, содержащего конденсированный ароматический фрагмент. Подобное снижение частоты валентных колебаний карбонильной группы вызвано смещением электронных плотностей, в результате чего понижается порядок связи C=O группы.

Для NDHPI характерно смещение полосы карбонильной группы в сторону более высоких значений. Для O-H группы изменения частоты колебания не так выражены, как для C=O группы из-за большей удаленности от заместителя.

Чувствительность частот колебаний карбонильной группы к структурным изменениям в молекуле N-гидроксиимида позволяет получить структурно-спектральные корреляции, важные для идентификации гидроксиимидов. Сдвиги колебательных частот группы C=O при введении в молекулу NHPI заместителей R (по сравнению с незамещенной структурой) имеют корреляционную зависимость от  $\sigma$ -констант заместителей, как количественной характеристики электронного влияния заместителя. Для ее построения использовали  $\sigma$ -константы, определенные из термодинамических констант ионизации бензойных кислот при  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  с точностью  $\pm 0,02$  [15].

Таблица 2. Частоты валентных колебаний С=О и О-Н групп замещенных N-гидроксифталимидов

Заместитель	$\nu(\text{C=O}), \text{cm}^{-1}$		$\nu(\text{O-H}), \text{cm}^{-1}$
	сим.	асим.	
4-NO <sub>2</sub>	1742,0	1782,0	3158,6
4-I	1737,0	1795,4	3146,0
4-Br	1736,8	1783,1	3145,9
4-Cl	1736,1	1786,5	3149,7
4-F	1735,1	1790,5	3144,5
4-COOH	1734,4	1789,9	3151,6
4-CH <sub>3</sub>	1731,9	1784,4	3157,4
4-CH <sub>3</sub> O	1731,3	1783,9	3157,6
H	1733,0	1791,6	3153,0
3-CH <sub>3</sub>	1729,8	1777,9	3157,3
3-I	1735,4	1790,9	3148,2
3-F	1735,6	1792,0	3150,0
3-Cl	1735,7	1792,1	3146,1
3-NO <sub>2</sub>	1743,7	1782,0	3072,9
NHTPI	1730,5	1781,7	3155,2
NHNI	1687,2	1716,7	3176,7
NDHPI	1741,7	1786,1	3141,5

Установлена удовлетворительная корреляционная зависимость ( $r = 0,96$ ) типа  $\Delta\nu = \nu - \nu^0 = m\sigma$  для замещенных в 4 положении бензольного кольца N-гидроксиимидов (рис. 3) и приблизительная корреляция ( $r = 0,91$ ) – для 3-замещенных NHPI (рис. 4). С ростом электроноакцепторности заместителя частота валентных колебаний С=О группы увеличивается для 4-замещенных:

$$\Delta\nu = 10,65\sigma + 0,91, \quad n = 9, \quad r = 0,96, \quad s = 2,75.$$

Для 3-замещенных:

$$\Delta\nu = 14,43\sigma - 1,73, \quad n = 6, \quad r = 0,91, \quad s = 6,71.$$

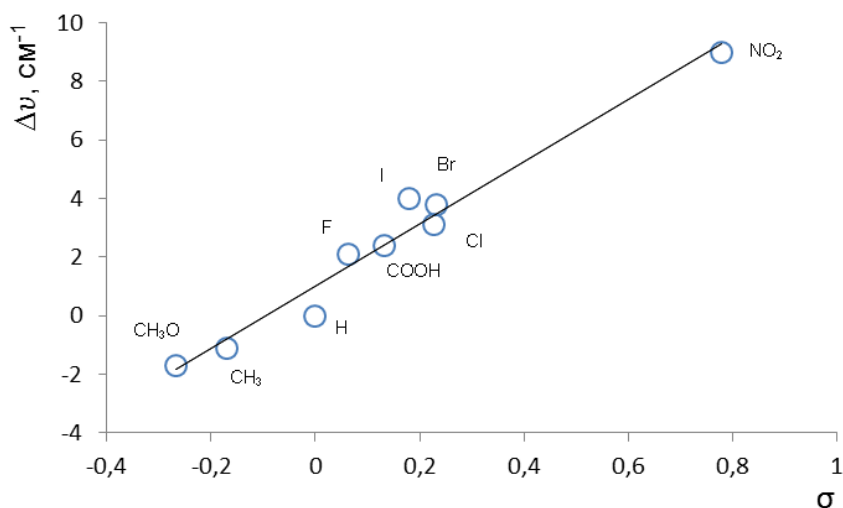


Рис. 3. Корреляция частот сим-валентных колебаний С=О группы 4-замещенных NHPI.

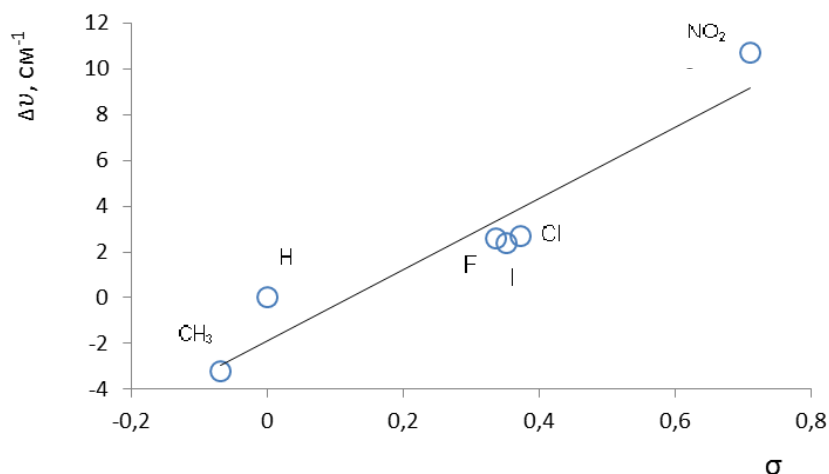


Рис. 4. Корреляция частот сим-валентных колебаний C=O группы 3-замещенных NHPi.

Таким образом, по оптимизированной методике синтезирован ряд N-гидроксиимидов различной структуры, в которых существенно изменяется электронное строение определяющего каталитическую активность имидного цикла, о чем свидетельствуют результаты ИК-спектроскопии. Проведенные отнесение полос полученных соединений и анализ ИК-спектров N-гидроксиимидов показал, что введение электроноакцепторных заместителей (COOH, F, Cl, Br, I, NO<sub>2</sub>) в 3 или 4 положение бензольного кольца N-гидроксифталимида повышает частоту сим-колебаний карбонильной группы, а электронодонорные заместители (CH<sub>3</sub>O, CH<sub>3</sub>) понижают ее по сравнению с незамещенной структурой NHPi. Эффект влияния заместителей в 4-м положении бензольного кольца более выражен. Наибольшее снижение частот сим- и асим-колебаний полосы C=O группы наблюдается для молекулы N-гидроксинафталимида, содержащего конденсированный ароматический фрагмент. На основании полученных спектрально-структурных корреляций можно проводить идентификацию N-гидроксиимидов, а также использовать полученные корреляционные зависимости при изучении кинетики и механизмов процессов каталитического окисления с участием N-гидроксифталимида.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке НАН Украины в рамках НИР молодых ученых (договор № 11-04-13)*

### Список использованной литературы

1. Recupero, F. Free radical functionalization of organic compounds catalyzed by N-hydroxyphthalimide [Text] / F. Recupero, C. Punta // Chem. Rev. — 2007. — Vol. 107. — P. 3800–3842.
2. Ishii, Y. Innovation of hydrocarbon oxidation with molecular oxygen and related reactions [Text] / Y. Ishii, S. Sakaguchi, T. Iwahama // Adv. Synth. Catal. — 2001. — Vol. 343, № 5. — P. 395–427.
3. Ishii, Y. A new strategy for alkane oxidation with O<sub>2</sub> using N-hydroxyphthalimide (NHPi) as a radical catalyst [Text] / Y. Ishii, S. Sakaguchi // Catal. Surv. Jap. — 1999. — Vol. 3. — P. 27–35.
4. Alkane oxidation with air catalyzed by lipophilic N-hydroxyphthalimides without any solvent [Text] / N. Sawatari, T. Yokota, S. Sakaguchi, Y. Ishii // J. Org. Chem. — 2001. — Vol. 66. — P. 7889–7891.
5. Aerobic oxidation of bezyl alcohols catalyzed by aryl substituted N-hydroxyphthalimides. Possible involvement of a charge-transfer complex [Text] / C. Annunziatini, M.F. Gerinni, O. Lanzaunga, M. Lucarini // J. Org. Chem. — 2004. — Vol. 69. — P. 3431–3438.

6. Metal free in situ formation of phthalimide N-oxyl radicals by light-induced homolysis of N-alkoxyphthalimides [Text] / M. Lucarini, F. Ferroni, G.F. Peduli, S. Gardi, D. Lazzari, G. Schlingloff, M. Sala // Tetrahedron Lett. — 2007. — Vol. 48. — P. 5331–5334.
7. Nechab, M. New aerobic oxidation of benzylic compounds: efficient catalysis by N-hydroxy-3,4,5,6-tetraphenylphthalimide (NHTPPI) / CuCl under mild conditions and low catalyst loading [Text] / M. Nechab, C. Einhorn, J. Einhorn // Chem. Commun. — 2004. — P. 1500–1501.
8. Microwave-assisted synthesis of N-hydroxyphthalimide derivatives [Text] / K. Sugamoto, Y. Matsushita, Y. Kameda, M. Suzuki, T. Matsu // Synthetic Communications. — 2005. — Vol. 35. — P. 67–70.
9. Substituted N-hydroxyphthalimides as oxidation catalysts [Text] / K.V. Novikova, M.O. Kompanets, O.V. Kusch, S.P. Kobzev, M.M. Khlietov, I.O. Opeida // Reac. Kinet. Mechan. Catalysis. — 2011. — Vol. 103. — P. 31–40.
10. N-hydroxyphthalimide \ Cobalt(II) catalyzed low temperature benzylic oxidation using molecular oxygen [Text] / B. Wentzel, M. Donners, P. Alsters, M. Falters, R. Nolte // Tetrahedron. — 2000. — Vol. 56. — P. 7792–7803.
11. Krishnakumar, V. Density functional theory study and vibrational analysis of FT-IR and FT-Raman spectra of N-hydroxyphthalimide [Text] / V. Krishnakumar, M. Sivasubramanian, S. Muthunatesan // J. Raman Spectrosc. — 2009. — Vol. 40. — P. 987–991.
12. Nyquist, R. A. Interpreting Infrared, Raman, and Nuclear Magnetic Resonance Spectra [Text] / San Diego: Academic Press, 2001. — 1068 p.
13. Matsuo, T. Carbonyl absorption bands in the infrared spectra of some cyclic imides with a five-membered ring [Text] / T. Matsuo // Bull. Chem. Soc. Jap. — 1964. — Vol. 37, N 12. — P. 1844–1848.
14. Sathyanarayana, D. N. Vibrational Spectroscopy – Theory and Applications [Text] / New Delhi: New Age International (P) Limited, 2007. — 716 p.
15. McDaniel, D.H. An extended table of Hammett substituent constant based on the ionization of substituted benzoic acids [Text] / D.H. McDaniel, H.C. Brown // J. Org. Chem. — 1958. — Vol. 23. — P. 420–427.

Надійшла до редколегії 05.02.2014.

**К.В. Новікова, М.О.Компанець, О.В.Куш, А.М.Редько, М.А.Симонов СИНТЕЗ ТА ІЧ СПЕКТРОСКОПІЯ N-ГІДРОКСИІМІДІВ**

Синтезовано ряд N-гідроксиімідів - заміщені в бензольному кільці N-гідроксифталіміди, N-гідроксинафталімід, який містить конденсований ароматичний фрагмент та N,N-дігідроксипіромелітімід з двома N-OH групами. Проведено віднесення експериментально спостережуваних смуг поглинання в ІЧ-спектрах отриманих сполук, показано вплив природи замісників на спектральні характеристики N-гідроксиімідів.

**Ключові слова:** N-гідроксифталімід;  $\sigma$ -константа; інфрачервона спектроскопія

**E.V. Novikova, M.A. Kompanets, O.V. Kusch, A.N. Redko, M.A. Simonov SYNTHESIS AND IR SPECTROSCOPY OF N-HYDROXYIMIDES**

Reaction of ring-substituted phthalic anhydrides (nitro-, halogen-, carboxy-, methyl and methoxy) in pyridine with hydroxylamine hydrochloride under reflux gives the corresponding N-hydroxyphthalimides. IR spectra of the synthesized N-hydroxyimides shows maxima in the region of the carbonyl group valence vibration.

Split strong band at 1791.5 - 1733  $\text{cm}^{-1}$  corresponds to the C=O of N-hydroxyphthalimide. Substituents COOH, F, Cl, Br, I, NO<sub>2</sub> increase the value of sym.  $\nu(\text{C}=\text{O})$ , and CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>O decrease the value of sym.  $\nu(\text{C}=\text{O})$ , compared with unsubstituted structure. The change in force constants of carbonyl and hydroxyl groups under the strong influence of electronic effects of substituents, transmitted through the conjugation system cause the shift of bands in the IR spectra. The magnitude of force constants depend primarily upon the bond order. Transfer of the electron density from oxygen under the influence of electron-withdrawing groups to the C=O bond causes the increasing of force constant (the bond strength increased) and shifting frequency of carbonyl bond to higher values.

Decrease of the wavenumber of carbonyl band also is observed for NHTPI, the structure with four phenyl substituents and NHNI, containing fused aromatic rings. For NDHPI characteristic carbonyl band shifts towards higher values. For O-H group the frequency changes is not so impressive as for C=O group because of greater distance from substituents.

The vibrational frequency shifts of the C=O at the introduction into the molecule different substituents (compared with unsubstituted structure) depends upon the  $\sigma$ -substituents correlation

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;  $\sigma$ -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].