

Міністерство освіти і науки України
Львівський національний університет ім. Івана Франка

АНИЩЕНКО ВІКТОР МИКОЛАЙОВИЧ

УДК 547.83:541.128

**ІНВЕРСІЙНИЙ ТРАНСФАЗНИЙ КАТАЛІЗ РЕАКЦІЇ
ФОСФОРИЛХЛОРИДІВ З ФЕНОЛАМИ ТА СТРУКТУРА РЕАГЕНТІВ**

02.00.04 – фізична хімія

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

Львів – 2016

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М.Литвиненка НАН України.

Науковий керівник доктор хімічних наук, професор
Рибаченко Володимир Іванович,
Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії
ім. Л.М. Литвиненка НАН України, головний
науковий співробітник

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор
Шендрик Олександр Миколайович
Донецький національний університет,
декан хімічного факультету

доктор хімічних наук, професор
Манк Валерій Веніамнович
Національний університет харчових технологій,
професор кафедри хімічної технології та
фізичної і колоїдної хімії

Захист відбудеться «_____» _____ 2017 р. о _____ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.051.10 Львівського національного університету імені Івана Франка за адресою: 79005, м. Львів, вул. Кирила і Мефодія, 6, хімічний факультет, аудиторія № 2.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Львівського національного університету імені Івана Франка за адресою: 79005, м. Львів, вул. Драгоманова, 5

Автореферат розісланий «_____» _____ 2017 р.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради

З.М. Яремко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність. Органічні фосфати (ОФ) представляють собою чисельну групу органічних речовин, що знаходять широке застосування у якості активних фармацевтичних інгредієнтів, пестицидів, антипіренів, пластифікаторів, продуктів для органічного синтезу та ін. Разом з цим, традиційні методи їх отримання, як правило, не відповідають вимогам «зеленої» хімії, бо потребують використання токсичних розчинників, є енергозатратними та складними у технологічному оформленні. Тому розробка нових екологічно прийнятних та удосконалених методів синтезу ОФ є актуальною та важливою задачею сучасної органічної хімії та споріднених з нею галузей науки і техніки.

Неординарним рішенням цієї проблеми є застосування інверсійного трансфазного каталізу (ІТК, англ. назва: inverse phase-transfer catalysis), який насамперед робить можливим взаємодію між гідрофільним нуклеофілом та гідрофобним субстратом у середовищі, де у якості одного з розчинників виступає вода. Такий варіант синтезу дозволяє здійснювати процес при кімнатній температурі, не потребує спеціального обладнання та значно знижує екологічні та пожежонебезпечні ризики у промислових масштабах.

Слід відзначити, що незважаючи на широке розповсюдження методу трансфазного каталізу у практиці органічного синтезу, ІТК, як його різновид, є практично не дослідженим, як у питанні асортименту та механізму можливих в умовах ІТК хімічних реакцій, так і у питанні пошуку оптимальних та ефективних катализаторів фазового переносу. Так, що стосується ІТК реакцій фосфорилхлоридів з фенолами, то літературний матеріал обмежений кількома прикладами отримання поліфосфатів та поліфосфонатів, без будь-якої деталізації кінетики та механізму реакції. Похідні піридину в такій системі відіграють функцію трансфазного катализатора за рахунок утворення відповідної піридинієвої солі. При цьому обмеженість даних стосовно фізико-хімічних властивостей цих солей та реакцій їх утворення перешкоджає розвитку цього напрямку ІТК для реалізації синтетичних задач.

Тому дослідження реакції утворення фосфорилокспіридинієвої солі з встановленням механізму дії у процесі фосфорилування в двофазній системі є актуальним, має практичну спрямованість і відкриває нові перспективи «зеленої хімії» стосовно підвищення екологічних умов синтезу ОФ.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами та темами. Робота виконана у відділі спектроскопічних досліджень Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України відповідно до планів тем: «Інверсійний трансфазний катализ нуклеофільних реакцій галоїдангідридів органічних кислот» (№ державної реєстрації 0109U008218), «Інверсійний трансфазний катализ реакції конденсації біфункціональних хлорангідридів і фенолів» (№ державної реєстрації 0114U003224).

Мета й завдання дослідження: Метою роботи було вивчення і встановлення кількісних закономірностей, що пов'язують структуру катализаторів, умови проведення синтезу та кінетичні характеристики реакцій фосфорилування, а також вивчення структури органічних фосфатів.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі основні завдання:

- синтезувати N-фосфорилоксіпідинієві солі та підтвердити їх будову;
- встановити шлях реакції фосфорилування фенолят іонів в процесі інверсійного трансфазного каталізу за участю піридин N-оксидів як каталізаторів;
- отримати кінетичні характеристики реакції фосфорилування фенолят іонів при каталізі піридин N-оксидами;
- вивчити вплив температури, співвідношення об'ємів фаз, початкової концентрації каталізатора в водній фазі та основності каталізатора на перебіг інверсійного трансфазного каталізу реакції фосфорилування в двофазній системі $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$;
- вивчити вплив замісника в арилдифенілфосфаті на спектральні характеристики;
- вивчити вплив конформації арилдифенілфосфату на спектральні характеристики.

Об'єкт дослідження – інверсійний трансфазний каталіз реакції фосфорилування фенолів і структура триарилфосфатів.

Предмет дослідження – кінетика фосфорилування 4-нітрофенолу хлордифенілфосфатом в двофазній системі $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ в присутності пара-заміщених піридин N-оксидів, синтез арилдифенілфосфатів в реакції хлордифенілфосфату з пара-заміщеними в двофазній системі $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ методом ІТК, взаємозв'язок спектральних характеристик і структури арилдифенілфосфатів.

Методи дослідження. ІЧ спектроскопія – для ідентифікації сполук і кінетичних досліджень в реакціях між хлордифенілфосфатом і 4-нітрофенолят іоном в двофазній системі $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ в присутності піридин N-оксидів.

ЯМР спектроскопія – для ідентифікації сполук і встановлення впливу структури арилдифенілфосфату на спектральні характеристики.

Квантово-хімічні розрахунки – для моделювання реакцій утворення іонних інтермедіатів, віднесення смуг поглинання в ІЧ і сигналів в (^1H , ^{13}C) ЯМР спектрах отриманих арилдифенілфосфатів, вивчення впливу просторового розташування фенільних кілець на спектральні характеристики.

Наукова новизна отриманих результатів.

Вперше синтезовано низку солей N-(дифеноксіфосфорил)окси-4-диметиламін-піридинію та підтверджено їх будову.

Вперше проведено детальний аналіз ІТК реакції фосфорилування за участю піридин N-оксидів як каталізаторів. Запропоновано схему ІТК процесу реакції фосфорилування фенолят іонів в двофазній системі $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$.

Отримано систематичні дані про кінетичні характеристики реакції фосфорилування 4-нітрофенолят іона хлордифенілфосфатом в системі $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ з використанням низки піридин N-оксидів як каталізаторів.

Методом ІТК синтезовано низку органічних фосфатів і віднесено їх частоти в ІЧ і сигнали в ЯМР спектрах.

Практичне значення отриманих результатів.

Розроблено метод отримання органічних фосфатів, що мають широкий спектр використання в промисловості (антипірени, пластифікатори, змащувачі,

екстрагенти, гербіциди), в м'яких умовах з високими виходами шляхом реакції між хлордифенілфосфатами і фенолами в двофазному середовищі вода/дихлорметан з використанням як каталізаторів похідних піридин N-оксиду. Оптимізовано умови проведення реакції та знайдено оптимальний каталізатор (4-диметиламінопіридин N-оксид). Отримано кореляційні рівняння, що дозволяють прогнозувати хімічні зсуви сигналів ядер ^1H , ^{13}C та ^{31}P в органічних фосфатах.

Особистий внесок автора. Вивчення кінетики ІТК реакції, синтез арилдифенілфосфатів, синтез піридин N-оксидів, проведення квантово-хімічних розрахунків, обробка та інтерпретація отриманих результатів, огляд та аналіз літературних даних.

Співавтори опублікованих робіт за темою дисертації: В.І. Рибаченко – науковий керівник, планування експерименту, обговорення результатів; К.Ю. Чотій – планування експерименту, обговорення результатів; А.М. Редько – обговорення результатів кінетичних вимірювань.

Апробація результатів дисертації. Результати досліджень були докладені на наступних конференціях: X Международный семинар по магнитному резонансу (спектроскопия, томография и экология) (Ростов-на-Дону, 2010 р.); VI Международная научно-техническая конференция «Актуальные вопросы теоретической и прикладной биофизики, физики и химии» (Севастополь, 2010 р.); Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика» Донецкий национальный университет экономики и торговли имени Михаила Туган-Барановского, (Донецьк, 2011 р.); VI Международная конференция по новым технологиям и приложениям современных физико-химических методов для изучения окружающей среды (Ростов-на-Дону, 2011р.); Третья Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика» (Великий Новгород, 2013 р.); Пятая Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика» (Великий Новгород, 2015 р.).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 5 статей у фахових наукових журналах і 6 тез доповідей на наукових конференціях.

Структура і обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, 3 розділів, висновків та списку літератури. Загальний обсяг роботи 143 друкарських сторінки. Дисертація містить 62 рисунків та 20 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

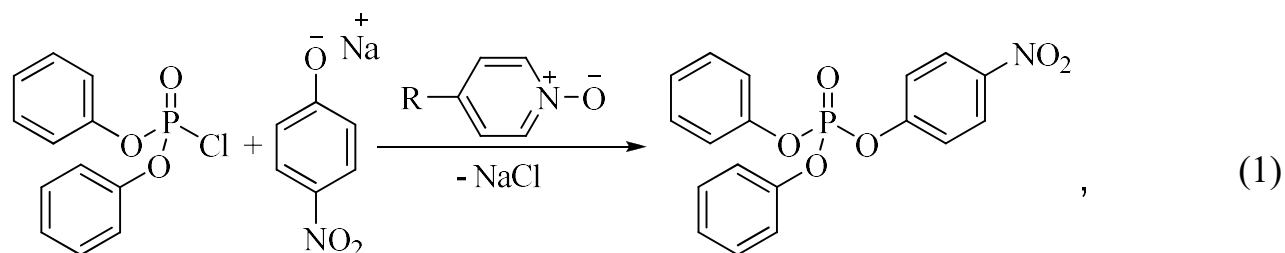
У **вступі** обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету і задачі проведених досліджень, визначено наукову новизну отриманих результатів та їх практичне значення.

Перший розділ містить огляд літератури щодо застосування методу інверсійного трансфазного каталізу в органічній хімії, різноманітних методів синтезу органічних фосфатів та структури органічних фосфатів.

У **другому розділі** наведено методики синтезу N-фосфориллоксипіридинієвих солей, пара- заміщених піридин N-оксидів, хлордифенілфосфату, арилдифенілфосфатів та кінетичних досліджень і квантово-хімічних розрахунків.

Солі N-(дифеноксифосфорил)окси-4-диметиламінопіридинію (АОС) отримано в умовах сухого боксу. Їх будову підтверджено методами ІЧ- та ЯМР- спектроскопії.

Кінетику ІТК процесу фосфорилування фенолятів досліджено на прикладі модельної реакції хлордифенілфосфату (ХФ) з 4-нітрофенолят іоном (НФ) (1). Паразаміщенні піридин-N-оксиди: 4-хлорпіридин-N-оксид (СІРНО), 4-метилпіридин-N-оксид (МеРНО), 4-метоксіпіридин-N-оксид (МеОРНО), 4-морфолінопіридин-N-оксид (MorphPNO) та 4-диметіламінопіридин-N-оксид (DMAРНО) було використано як каталізатори. Визначено молярний коефіцієнт екстинкції 4-нітрофенілдифенілфосфату (НФФ) у розчині дихлорметану $\epsilon = 800 \pm 20 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. Типові кінетичні криві накопичення НФФ наведені на рис. 1 та рис. 2.



R = -Cl, -CH₃, -OCH₃, -N(CH₂CH₂)₂O, -N(CH₃)₂

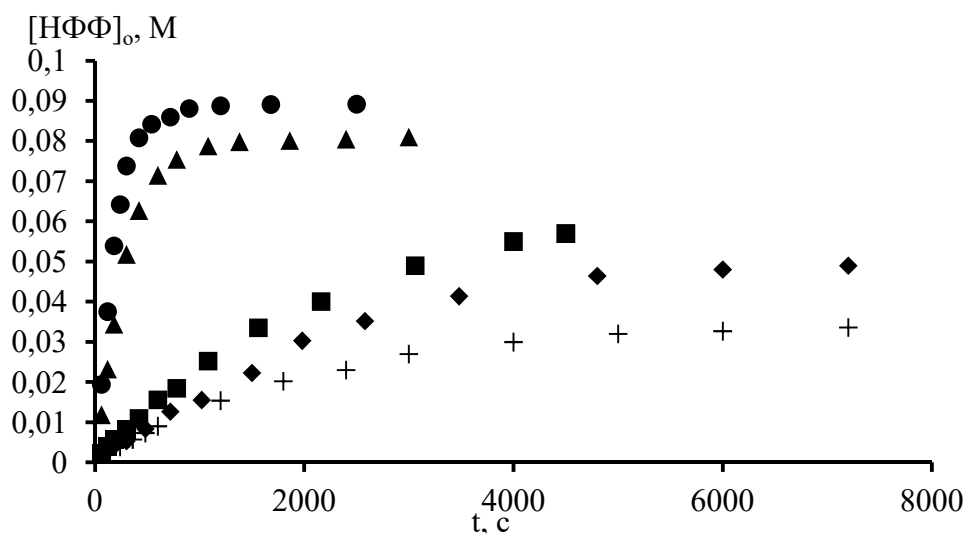


Рис. 1. Зростання концентрації 4-нітрофенілдифенілфосфату в органічній фазі ($[\text{HФФ}]_o$, М) від часу (t , с) в реакції (1) при $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ в експериментах з варіюванням каталізатору ($[\text{ХФ}]_{o,0} = 0,100 \text{ М}$; $[\text{НФ}]_{B,0} = 0,100 \text{ М}$; + – $[\text{СІРНО}]_{B,0} = 0,0501 \text{ М}$; ◆ – $[\text{МеРНО}]_{B,0} = 0,0098 \text{ М}$; ■ – $[\text{МеОРНО}]_{B,0} = 0,0026 \text{ М}$; ▲ – $[\text{MorphPNO}]_{B,0} = 0,0026 \text{ М}$; ● – $[\text{DMAРНО}]_{B,0} = 0,0017 \text{ М}$).

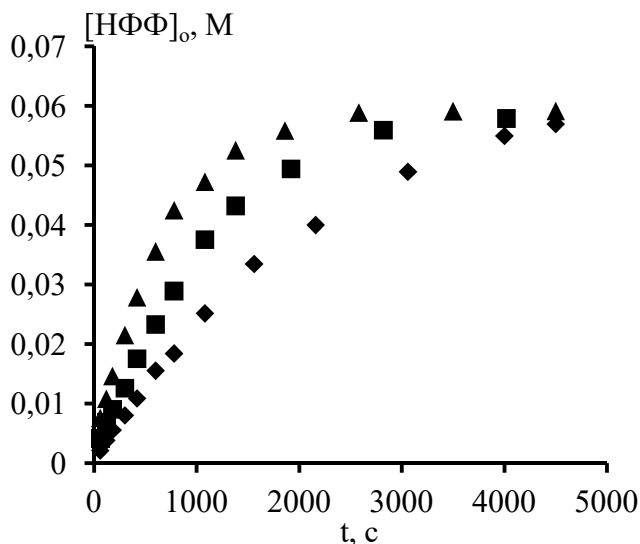


Рис. 2. Зростання концентрації 4-нітрофенілдіфенілфосфату в органічній фазі ($[НФФ]_0$, М) від часу (t , с) в реакції (1) при $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$ в експериментах з варіюванням початкової концентрації каталізатору в водній фазі ($[ХФ]_{0,0} = 0,100\text{ М}$; $[НФ]_{В,0} = 0,100\text{ М}$;
 ◆ – $[MeOPNO]_{В,0} = 0,0026\text{ М}$;
 ■ – $[MeOPNO]_{В,0} = 0,0059\text{ М}$;
 ▲ – $[MeOPNO]_{В,0} = 0,0103\text{ М}$).

Окремо проведено серію експериментів по дослідженню гідролізу хлордіфенілфосфату в присутності піридин N-оксидів в двофазній системі H_2O/CH_2Cl_2 . На рис. 3. наведено ряд типових ІЧ спектрів. Зростання інтенсивності смуги поглинання при 1318 см^{-1} вказує на утворення в реакційній суміші тетрафенілпірофосфату (ТФПФ), що пояснюється гідролізом АОС та подальшою реакцією утвореного фосфат аніону з катіоном АОС.

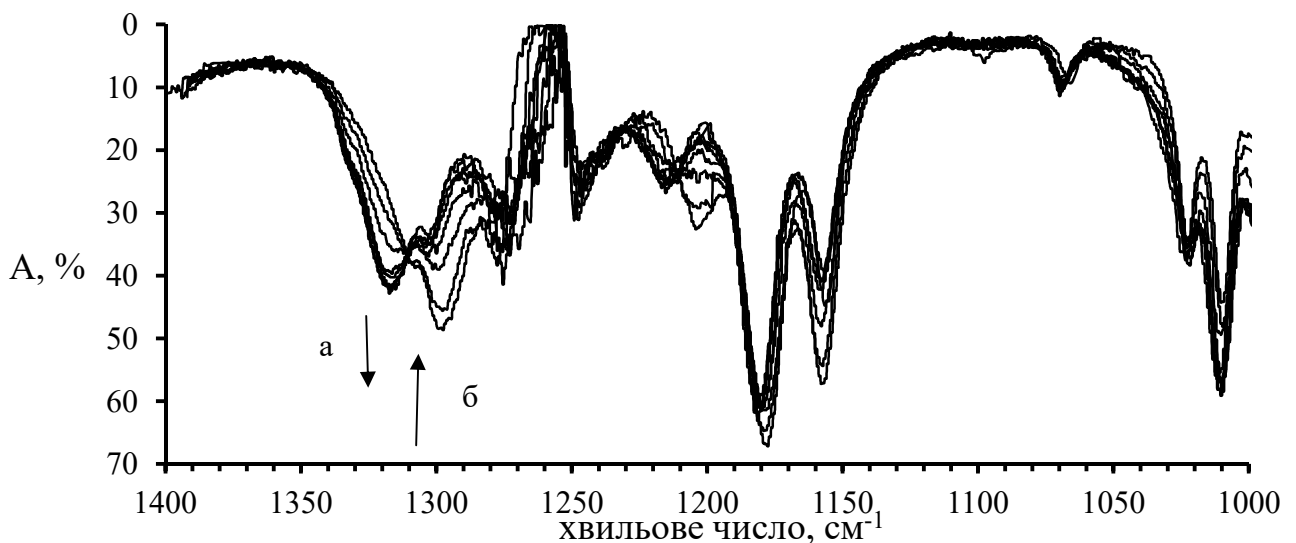


Рис. 3. ІЧ спектри проб органічної фази відібраних через певні інтервали часу для реакції гідролізу ХФ в двофазній системі H_2O/CH_2Cl_2 в присутності MePNO ($[ХФ]_0 = 0,100\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$; $[MePNO]_{В,0} = 1,10\cdot 10^{-2}\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$; а – смуга поглинання $\nu(P=O)$ в ТФПФ; б – смуга поглинання $\nu(P=O)$ в ХФ).

Третій розділ присвячено аналізу отриманих експериментальних та розрахованих даних.

Інверсійний трансфазний каталіз було вивчено на прикладі реакції ХФ з НФ в двофазній системі H_2O/CH_2Cl_2 у присутності піридин N-оксидів як каталізаторів.

Для підтвердження перебігу процесу за механізмом ІТК було синтезовано тетрафенілборат, перхлорат та хлорид N-(діфеноксифосфорил)окси-4-диметитамінопіридинію (рис. 4).

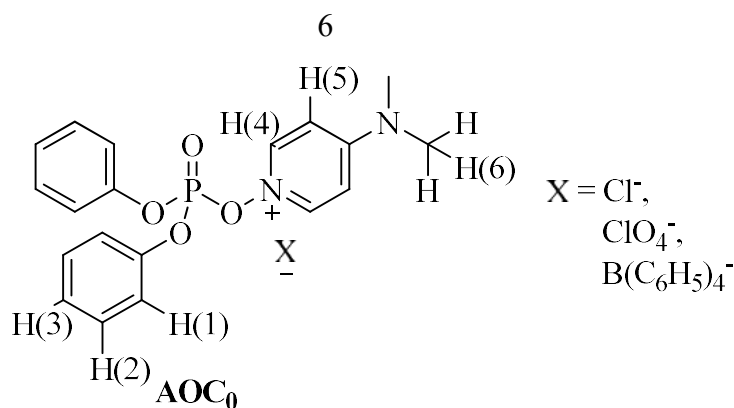


Рис. 4. Нумерація атомів в солях N-(дифеноксифосфорил)окси-4-диметиламінопіридинію (AOC₀).

Будову AOC₀ підтверджено методами ІЧ і ¹H ЯМР спектроскопії. У ¹H ЯМР спектрах AOC₀ (табл. 1) спостерігали зміщення сигналів протонів піридинієвого кільця в слабке поле в порівнянні з аналогічними сигналами протонів вихідного DMAPNO, що підтверджує утворення AOC₀.

Таблиця 1

Хімічні зсуви (м.ч.) ядер ¹H в N-(дифеноксифосфорил)окси-4-диметиламінопіридинієвих солях і вихідних сполуках

№	Розчинник	Сполука	Хімічний зсув, м.ч.					
			H(1)	H(2)	H(3)	H(4)	H(5)	H(6)
1	CH ₃ CN-d ₃	DMAPNO	-	-	-	7,82 (д)	6,56 (д)	2,97 (с)
2	CHCl ₃ -d ₁	DMAPNO	-	-	-	7,98 (д)	6,46 (д)	3,03 (с)
3	CHCl ₃ -d ₁	ХФ	7,28- 7,34 (м)	7,43 (т)	7,28- 7,34 (м)	-	-	-
4	CH ₃ CN-d ₃	AOC ₀ ⁺ B(C ₆ H ₅) ₄ ⁻	7,27 (д)	7,46 (т)	7,35 (т)	8,10 (д)	6,71 (д)	3,13 (с)
5	CHCl ₃ -d ₁	AOC ₀ ⁺ ClO ₄ ⁻	7,30- 7,25 (м)	7,40 (т)	7,30- 7,25 (м)	8,41 (д)	7,47 (д)	3,40 (с)
6	CHCl ₃ -d ₁	AOC ₀ ⁺ Cl ⁻	7,29- 7,24 (м)	7,38 (т)	7,29- 7,24 (м)	8,39 (д)	7,44 (д)	3,35 (с)

В ІЧ спектрі спостерігали сильну смугу поглинання $\nu(\text{P}=\text{O})$ при 1320 см⁻¹, що на 20см⁻¹ вище в порівнянні з аналогічною смугою в спектрі ХФ. Такий зсув у високочастотну область пояснюється сильним електроноакцепторним ефектом зарядженого гетероциклу.

Таким чином, дані ІЧ і ЯМР спектроскопій підтвердили утворення AOC₀, які в двофазній системі згідно схеми ІТК відіграють функцію іонних інтермедіатів.

Для підтвердження перебігу реакції (1) в кінетичній області всі експерименти проводилися при інтенсивності струшування реакційної суміші вищої за граничну величину при якій швидкість реакції перестає залежати від інтенсивності перемішування (рис. 5). Крім того, було проведено спеціальні експерименти з

варіюванням співвідношення об'ємів фаз, при цьому, загальний об'єм і склад реакційної суміші зберігали постійним. Зворотні величини ефективних констант швидкостей каталітичної реакції (1) (рис. 6) лінійно залежали від ($r = 0,998$; $S_0 = 27,043$; $n = 5$) співвідношень об'ємів водної та органічної фаз, у відповідності з рівнянням (2), що додатково підтверджує перебіг процесу в кінетичній області.

$$\frac{1}{k_{\text{еф}}} = \frac{1}{k} + \frac{D_c}{k} \cdot \frac{V_B}{V_0}, \quad (2)$$

де $k_{\text{еф}}$ – ефективна константа швидкості каталітичної реакції, с^{-1} ; k – константа швидкості реакції в відсутності водної фази, с^{-1} ; D_c – коефіцієнт розподілу піридин N-оксиду в системі $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$; V_B – об'єм водної фази, мл; V_0 – об'єм органічної фази, мл.

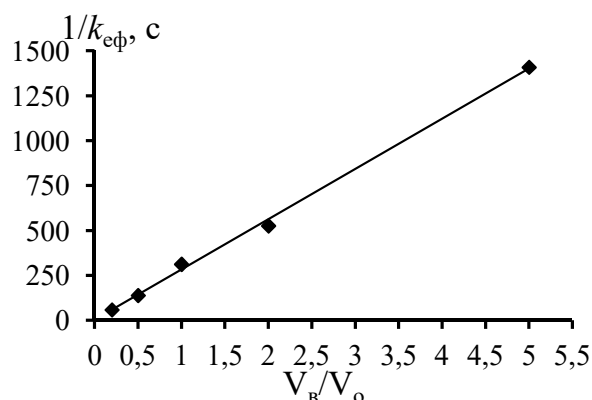
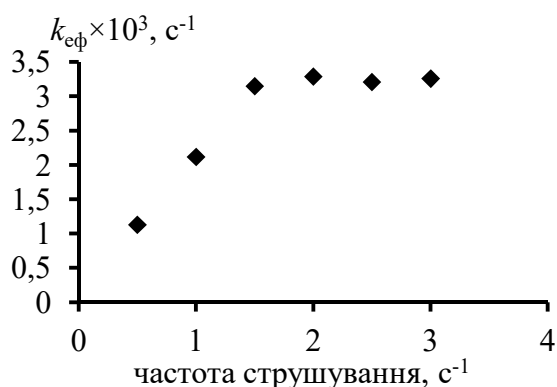


Рис. 5. Залежність $k_{\text{еф}}$ (с^{-1}) реакції (3.1) від частоти струшування реактору (с^{-1}).

Рис. 6. Залежність $1/k_{\text{еф}}$ (с) від співвідношення об'ємів водної та органічної фаз (V_B/V_0).

Найпростіша схема ІТК реакції (1) наведена на рис. 7. Однак, в цій схемі не враховується можливість гідролізу ХФ та АОС. Тому було проведено ряд додаткових експериментів з метою встановлення закономірностей перебігу гідролізу ХФ в двофазній системі. Так, швидкість реакції некаталітичного гідролізу ХФ в двофазній системі $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ виявилася надзвичайно малою, оскільки його концентрація в органічній фазі залишалася майже постійною протягом 90 хвилин з початку реакції.

При додаванні каталізатора відбувалося різке збільшення швидкості гідролізу ХФ. Дифенілфосфат аніон (ФА), що є продуктом гідролізу, реагував з АОС з утворенням тетрафенілпірофосфату (ТФПФ). У спектрі ^{31}P ЯМР органічної фази реєструвалися два сигнали: $\delta = -4,9$ м.ч. і $\delta = -25,3$ м.ч., що відповідають ХФ та ТФПФ. Накопичення в органічній фазі ТФПФ також підтверджувалося зростанням інтенсивності смуги поглинання $\nu(\text{P}=\text{O})$ при 1318 см^{-1} . Було встановлено, що в залежності від структури каталізатора ТФПФ може бути як кінцевим (ClPNO , MePNO і MeOPNO), так і проміжним продуктом (MorphPNO і DMAPNO).

$$-\ln \left(1 - \frac{[\text{НФФ}]_0}{[\text{ХФ}]_{0,0}} - \frac{\left(1 - \frac{[\text{НФФ}]_{0,\infty}}{[\text{ХФ}]_{0,0}} \right) \ln \left(1 - \frac{[\text{НФФ}]_0}{[\text{НФ}]_{\text{В},0}} \right)}{\ln \left(1 - \frac{[\text{НФФ}]_{0,\infty}}{[\text{НФ}]_{\text{В},0}} \right)} \right) = k_{\text{еф}} t, \quad (4)$$

де $[\text{НФФ}]_0$ – концентрація НФФ в органічній фазі в момент часу t , моль·л⁻¹; $[\text{НФФ}]_{0,\infty}$ – концентрація НФФ реакції в органічній фазі наприкінці реакції, моль·л⁻¹; $[\text{НФ}]_{\text{В},0}$ – початкова концентрація НФ в водній фазі, моль·л⁻¹; t – час, с.

Наведені рівняння отримані з використанням наближення Боденштейну для концентрації АОС і за умови, що швидкість визначальною стадією є реакція взаємодії ХФ з каталізатором. Крім того, рівняння (4) справедливе тільки для початкового відрізка реакції, коли концентрацією ТФПФ можна знехтувати.

Константи швидкості реакції утворення АОС було обчислено з рівняння (5).

$$k_1 = \frac{k_{\text{еф}} \cdot (1 + D_c)}{[\text{C}]_{\text{В},0}}, \quad (5)$$

де k_1 – константа швидкості реакції утворення АОС, л·моль⁻¹·с⁻¹; $[\text{C}]_{\text{В},0}$ – початкова концентрація каталізатору в водній фазі, моль·л⁻¹.

Обробивши зібрані кінетичні дані з використанням рівнянь (3)–(5) було отримано значення констант швидкостей (k_1) для різних каталізаторів за різних температур проведення ІТК процесу (табл. 2). Знайдені константи швидкості дуже добре корелюють з константами основності каталізаторів (6)–(9).

$$\lg k_1 = (1,11 \pm 0,08) \cdot pK_{\text{ВН}^+} - (1,65 \pm 0,21); T = 20^\circ\text{C}, \quad (6)$$

$$r = 0,991; S_0 = 0,154; n = 4$$

$$\lg k_1 = (1,10 \pm 0,06) \cdot pK_{\text{ВН}^+} - (1,78 \pm 0,18); T = 15^\circ\text{C}, \quad (7)$$

$$r = 0,997; S_0 = 0,129; n = 4$$

$$\lg k_1 = (1,12 \pm 0,07) \cdot pK_{\text{ВН}^+} - (1,99 \pm 0,20); T = 10^\circ\text{C}, \quad (8)$$

$$r = 0,992; S_0 = 0,143; n = 4$$

$$\lg k_1 = (1,12 \pm 0,08) \cdot pK_{\text{ВН}^+} - (2,05 \pm 0,22); T = 5^\circ\text{C}, \quad (9)$$

$$r = 0,995; S_0 = 0,159; n = 4$$

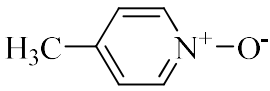
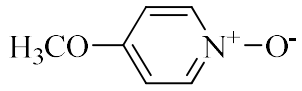
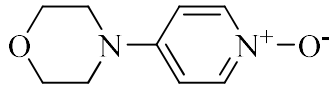
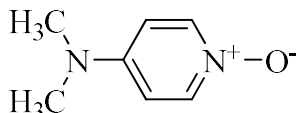
З використанням рівнянням Ейрінгу (10) було отримано активаційні параметри реакції ХФ з піридин N-оксидами в CH_2Cl_2 (табл. 3).

$$k_1 = \chi \frac{k_b T}{h} \cdot \exp \left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R} \right) \cdot \exp \left(- \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} \right) \quad (10)$$

де χ – трансмісійний коефіцієнт, доля молекул, що, досягнувши перехідного стану, перетворюються в продукти реакції (приймався рівним одиниці); k_b – стала Больцмана, Дж·К⁻¹; h – стала Планка, Дж·с; ΔS^\ddagger – ентропія активації кДж·моль⁻¹·К⁻¹; ΔH^\ddagger – ентальпія активації, кДж·моль⁻¹.

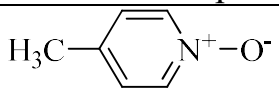
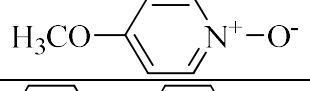
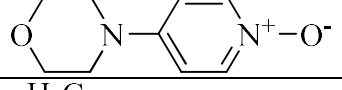
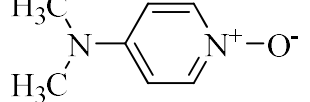
Методи квантової хімії використовували для розрахунку активаційних параметрів реакцій взаємодії хлордифенілфосфату з піридин N-оксидами та дослідження структури реагентів. Оскільки, проведення квантово-хімічних розрахунків вимагає правильного вибору методу моделювання, то було виконано методів. Критерієм для вибору методу розрахунку було вибрано точність моделювання ІЧ спектрів модельних сполук: дихлорметилфосфату, порівняння

Константи швидкості реакції утворення АОС (k_1 , л·моль⁻¹·с⁻¹), константи основності (pK_{BH^+}) піридин N-оксидів, температура проведення ІТК процесу (Т, °С) і вихід НФФ (%)

№	Каталізатор	k_1 , л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	pK_{BH^+} , ₂₉₃	Т, °С	Вихід, %
1		0,46±0,04	1,29	20	≈ 50
2		0,35±0,05		15	≈ 52
3		0,22±0,03		10	≈ 54
4		0,18±0,02		5	≈ 56
5		6,20±0,26	2,05	20	≈ 60
6		4,20±0,24		15	≈ 63
7		2,89±0,10		10	≈ 66
8		2,58±0,07		5	≈ 68
9		95,9±3,6	3,25	20	≈ 81
10		67,0±5,0		15	≈ 83
11		48,1±2,6		10	≈ 85
12		39,9±2,7		5	≈ 88
13		390±15	3,88	20	≈ 88
14		280±16		15	≈ 91
15		199±5		10	≈ 93
16		164±7		5	≈ 95

Таблиця 3

Ентальпія активації (H^\ddagger , кДж·моль⁻¹) і ентропія активації (ΔS^\ddagger , Дж·моль⁻¹·К⁻¹) реакції утворення АОС

№	Каталізатор	ΔH^\ddagger , кДж·моль ⁻¹	ΔS^\ddagger , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
1		40,5±3,0	-113±10
2		38,0±5,0	-101±17
3		37,1±2,7	-80±10
4		36,8±2,1	-70±7

точності розрахованих даних отриманих із застосуванням різних дихлорфенілфосфату та хлор дифеніл фосфату. Було розглянуто ряд комбінацій функціоналів PBE0, B3LYP з базисними наборами з різною кількістю валентних, поляризаційних та дифузійних функцій. Точність оцінювали за величиною середньо

квадратичної похибки ($rms_{\text{заг}}$) яку обчислювали за рівнянням (11).

$$rms_{\text{заг}} = \sqrt{\sum_i^n (\lambda \cdot \omega_i^{\text{теор}} - \tilde{\nu}_i^{\text{експ}})^2 / n_{\text{кол}}}, \quad (11)$$

де $rms_{\text{заг}}$ – середньоквадратична загальна похибка, см^{-1} ; λ – масштабуючий множник; $\omega_i^{\text{теор}}$ – розрахована гармонічна частота, см^{-1} ; $\tilde{\nu}_i^{\text{експ}}$ – експериментальна коливальна частота, см^{-1} ; $n_{\text{кол}}$ – загальне число нормальних коливань для усіх розглянутих молекул.

Оскільки для органічних фосфатів притаманна ізомерія обертання, а оцінка точності моделювання ІЧ спектрів потребує детального віднесення смуг поглинання, то на першому етапі було проведено конформаційний і коливальний аналіз для всіх модельних сполук.

Згідно результатів оцінки точності розрахунків ІЧ спектрів наведених на рис. 9 оптимальним є використання комбінації PBE0/6-31G(2df,p). Застосування більшого базисного набору практично не зменшує похибку, але призводить до суттєвого зростання часу розрахунку.

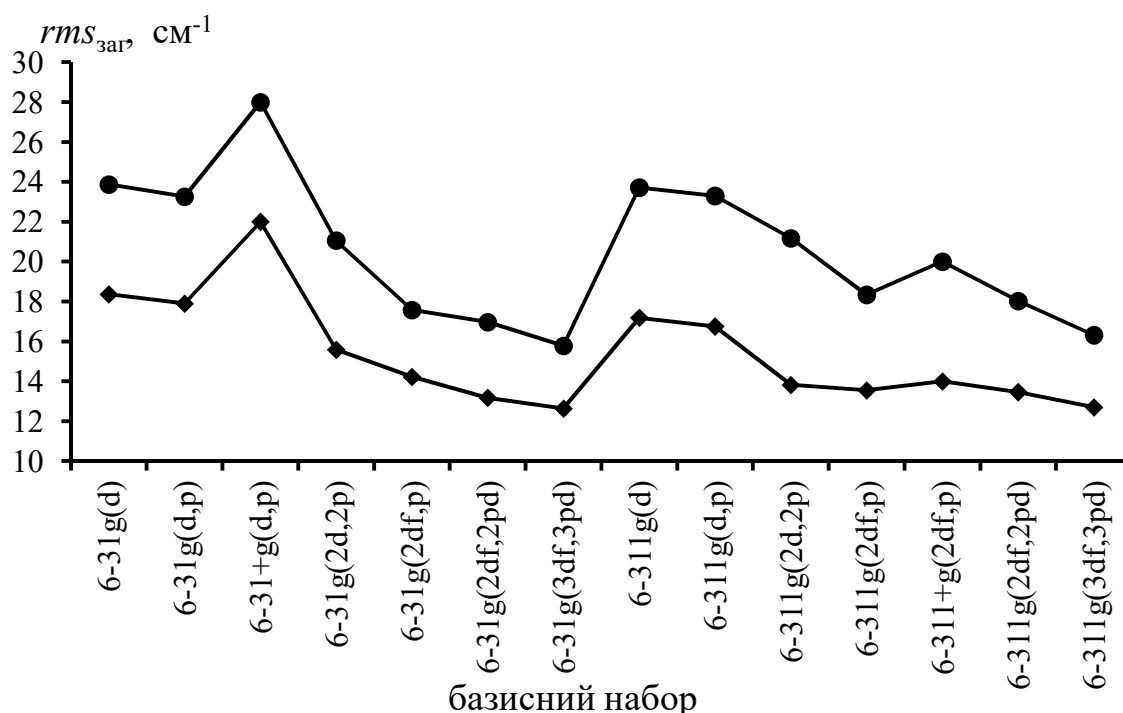


Рис. 9. Середньоквадратична загальна похибка ($rms_{\text{заг}}$, см^{-1}) розрахованих коливальних частот для різних комбінацій функціонал/базисний набір (● – V3LYP, ◆ – PBE0).

Далі для виявлення впливу конформації ХФ на його реакційну здатність відносно піридин N-оксидів було проведено розрахунки вільної енергії активації Гіббсу відповідних реакції методом PBE0/def2-TZVPD/SMD(CH_2Cl_2)/RI-PBE/def2-TZVPD. При моделюванні реакцій враховували рівноважні мольні частки окремих конформерів ХФ (рис. 10).

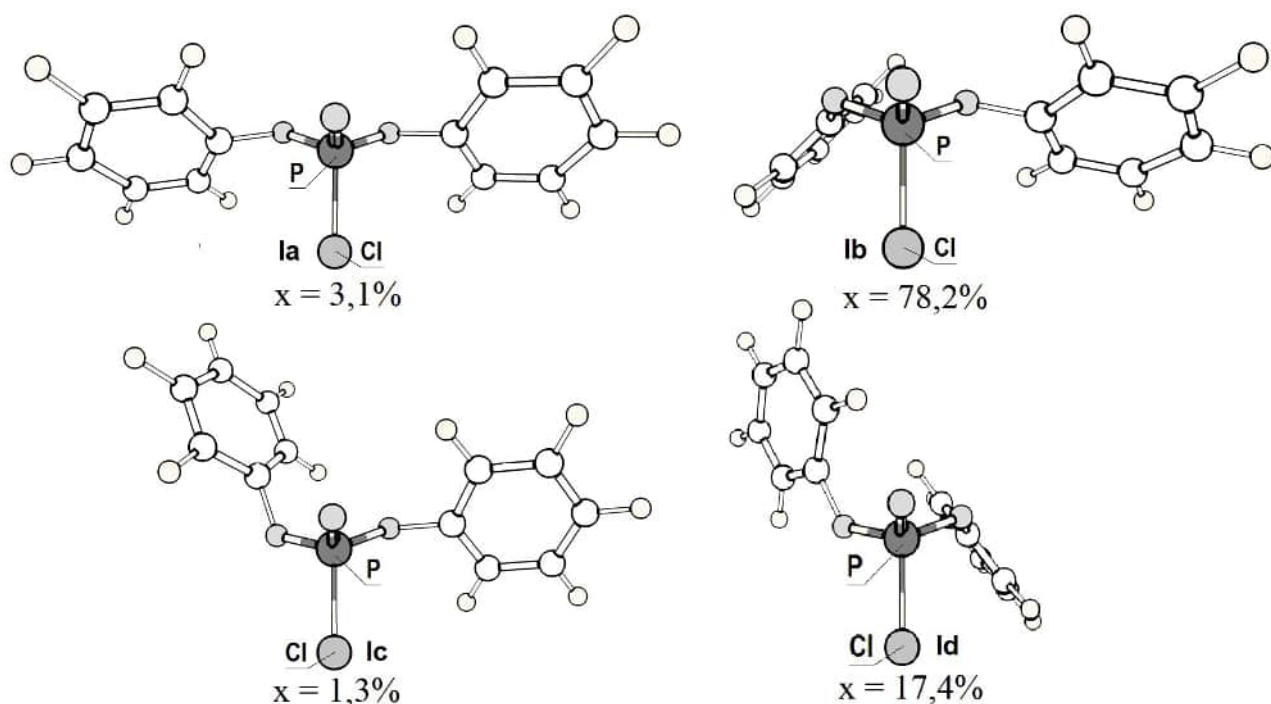
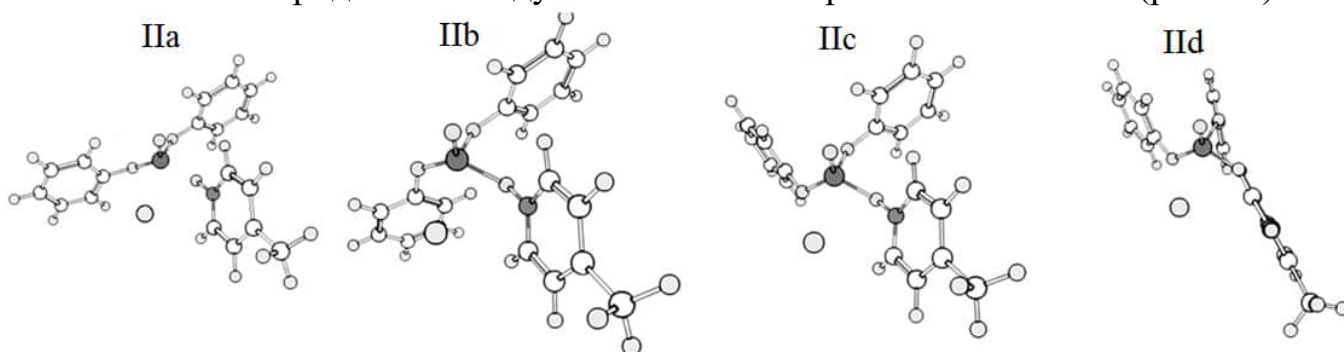


Рис. 10. Конформери ХФ (**Ia-Ic**) та їх теоретичний рівноважний вміст в розчині CH_2Cl_2 , PBE0/def2-TZVPD/SMD(CH_2Cl_2)/RI-PBE/def2-TZVPD.

Згідно розрахунків структура перехідного стану відповідає геометрії тригональної біпіраміди, де атом хлору займає аксіальне, а фосфорильний атом кисню та кисень піридин N-оксиду займають екваторіальне положення (рис. 11).



$$\Delta G^\ddagger = 37 \text{ кДж/моль} \quad \Delta G^\ddagger = 35 \text{ кДж/моль} \quad \Delta G^\ddagger = 46 \text{ кДж/моль} \quad \Delta G^\ddagger = 51 \text{ кДж/моль}$$

Рис. 11. Перехідні стани для різних конформерів ХФ (**IIa-IId**) та вільні енергії активації (ΔG^\ddagger , кДж/моль), отримані методом PBE0/def2-TZVPD/SMD(CH_2Cl_2)/RI-PBE/def2-TZVPD

Вільна енергія активації реакції істотно залежить від просторового розташування фенільних кілець, так антиперипланарна конформація має вищу вільну енергію активації і, отже, такий конформер менш реакційноздатний. У перехідних станах довжина зв'язку $\text{P}\cdots\text{Cl} \approx 2,6\text{Å}$, довжина зв'язку $\text{P}\cdots\text{O} \approx 1,8\text{Å}$, величина уявної частоти коливається від -25 до -101см^{-1} .

Як показано на рис. 12, теоретично розраховані вільні енергії активації добре корелюють з експериментально отриманими значеннями вільних енергій активації (12).

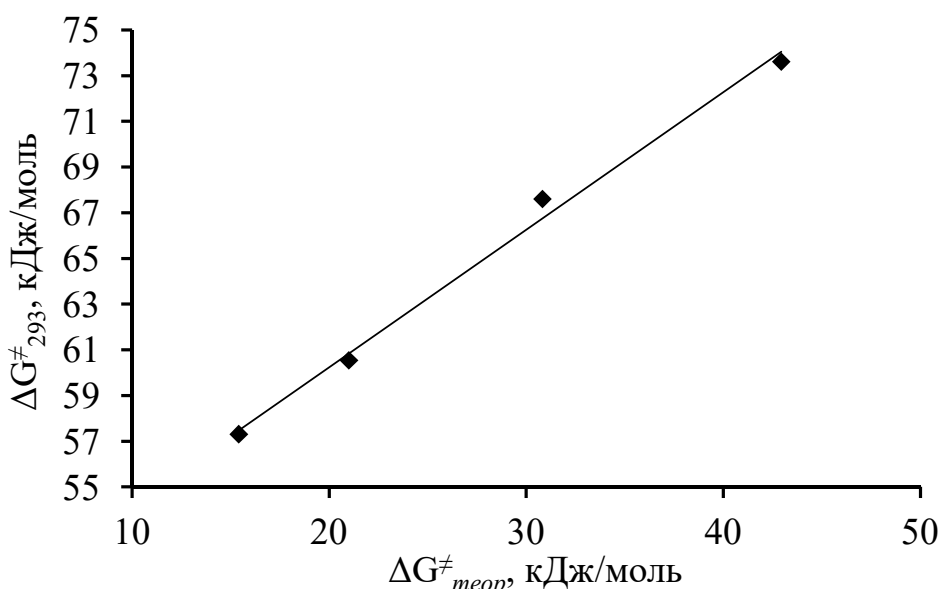


Рис. 12. Кореляція експериментальних вільних енергій активації ($\Delta G_{293}^{\ddagger}$) і теоретичних вільних енергій активації ($\Delta G_{теор}^{\ddagger}$), отриманих методом PBE0/def2-TZVPD/SMD(CH₂Cl₂)/RI-PBE/def2-TZVPD.

$$\Delta G_{293}^{\ddagger} = (0,602 \pm 0,034) \cdot \Delta G_{теор}^{\ddagger} + (48,2 \pm 1,0), \quad (12)$$

$$r = 0,997; S_0 = 0,713; n = 4$$

Таким чином, використаний метод розрахунку дозволяє оцінювати реакційну здатність окремих конформерів ХФ відносно піридин N-оксидів. На основі отриманих величин можна прогнозувати каталітичну активність піридин N-оксидів в реакціях фосфорилування фенолів.

Використовуючи раніше визначену оптимальну комбінацію функціонал/базис було розраховано коливальні частоти конформерів синтезованих арилдифенілфосфатів (4-метоксифеніл-, 4-метилфеніл-, 4-хлорфеніл-, феніл-, 4-ціанофеніл-, 4-формілфеніл-, 4-пропіонілфеніл- та 4-нітрофеніл- дифенілфосфат), що дозволило підтвердити правильність віднесення характеристичних смуг поглинання в їх ІЧ спектрах.

При розрахунку хімічних зсувів застосували метод GIAO-PBE0/TZV2P/PCM//PBE0/6-311G(2df,2p)/SMD, що включає великі базисні набори та декілька моделей моделювання середовища. Отримані величини ізотропних ядерних екранувань підтвердили правильність віднесення ¹H та ¹³C ЯМР спектрів. Крім того, розрахунки показали, що конформація найбільш сильно впливає на екранування ядра ³¹P і різниця може досягати 10 м.ч. Так, наявність антиперипланарно розташованого кільця призводить до додаткового екранування π електронною хмаркою кільця ядра ³¹P.

У спектрах ³¹P спостерігається зсув сигналу атома фосфору в сильне поле зі зростанням електроноакцепторних властивостей замісника. Це пояснюється тим, що збільшення акцепторних властивостей замісника призводить до зростання впливу неподілених пар електронів атома кисню в екранування ядра фосфору.

Були отримані дуже добрі кореляції (13)–(15) експериментальних хімічних зсувів та ізотропних ядерних екранувань для ядер ¹H, ¹³C та ³¹P (рис. 13).

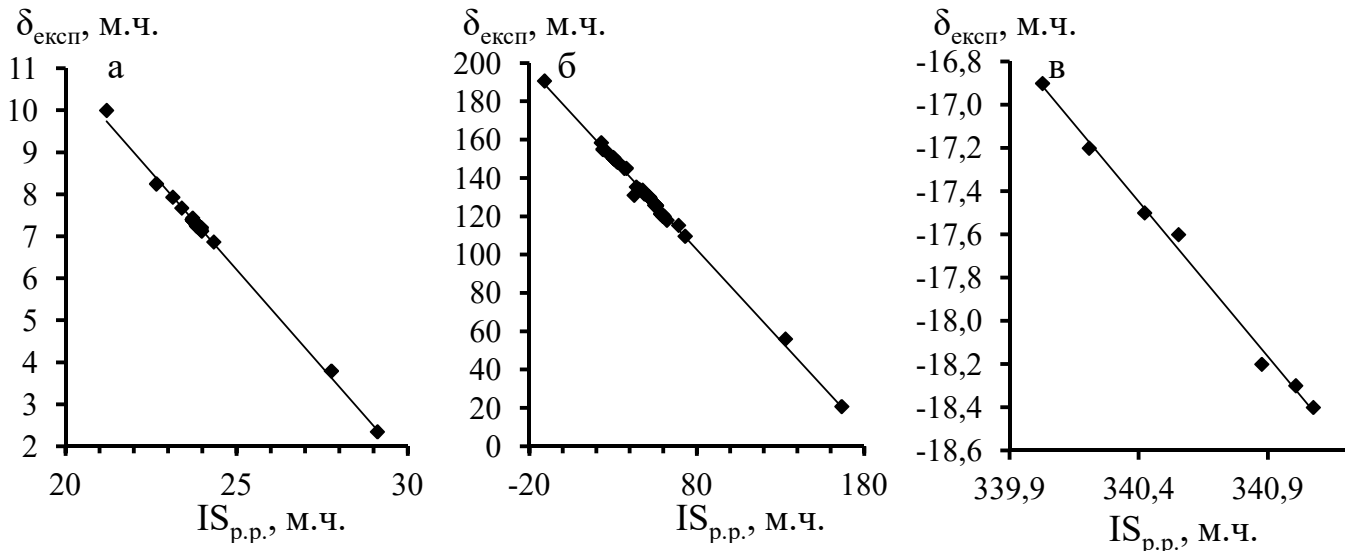


Рис. 13. Залежність між розрахованими ізотропними екрануваннями ($IS_{p.p.}$) та експериментальними хімічними зсувами ($\delta_{експ}$) ядер в синтезованих арилдифенілфосфатах (метод розрахунку GIAO-PBE0/TZV2P/PCM//PBE0/6-311G(2df,2p)/SMD; а – ядра 1H ; б – ядра ^{13}C ; в – ядра ^{31}P).

$$\delta_{p.p.}^{1H} = (29,45 \pm 0,21) - (0,930 \pm 0,009) \cdot IS_{p.p.}^{1H}, \quad (13)$$

$$r = 0,999; S_0 = 0,063; n = 36$$

$$\delta_{p.p.}^{13C} = (178,54 \pm 0,48) - (0,949 \pm 0,008) \cdot IS_{p.p.}^{13C}, \quad (14)$$

$$r = 0,998; S_0 = 1,53; n = 56$$

$$\delta_{p.p.}^{31P} = (470 \pm 16) - (1,43 \pm 0,05) \cdot IS_{p.p.}^{31P}, \quad (15)$$

$$r = 0,997; S_0 = 0,048; n = 7$$

де $\delta_{p.p.}$ – розрахований хімічний зсув ядра, м.ч.; $IS_{p.p.}$ – розраховане значення ізотропного екранування ядра, м.ч.; r – коефіцієнт кореляції; S_0 – середньоквадратична похибка оцінки; n – число вимірювань.

Таким чином, дані ІЧ та ЯМР спектроскопій проаналізовані з урахуванням результатів квантово-хімічних розрахунків дозволили підтвердити будову синтезованих сполук, виявити вплив конформації арилдифенілфосфатів на їх спектральні властивості та отримати кореляційні рівняння, що можуть бути використані для прогнозування хімічних зсувів інших подібних органічних фосфатів.

ВИСНОВКИ

1. Із застосуванням методів хімічної кінетики, квантової хімії, ІЧ- і ЯМР-спектроскопії вирішено важливу фізико-хімічну задачу зі створення теоретико-експериментального підґрунтя для проведення реакції фосфорилування в двофазних середовищах методом ІТК і продемонстровано ефективний синтез низки арилдифенілфосфатів з використанням піридин N-оксидів як каталізаторів.

2. Проведено аналіз впливу низки чинників (швидкість перемішування, температура, структура та концентрація каталізатору) на перебіг ІТК

фосфорилування фенолів у двофазній системі вода/дихлорметан в присутності похідних піридин N-оксиду. Так реакція перебігає в кінетичній області лише за швидкості перемішування вищої за граничну ($1,5 \text{ c}^{-1}$), зниження температури призводить до підвищення виходу внаслідок зміни співвідношення констант швидкостей реакції гідролізу іонного інтермедіату та інтермедіату з фенолят іоном, підвищення основності каталізатору призводить до зростання як швидкості процесу так і виходу продукту, в той же час концентрація каталізатора впливає лише на швидкість процесу.

3. Показано, що швидкість визначальною стадією ІТК фосфорилування є реакція утворення фосфорилоксіпіридиневих солей. Для 4-диметиламінопіридин N-оксиду такі солі виділені препаративно. Їх структуру встановлено методами ІЧ- і ЯМР- спектроскопій. Визначено кінетичні характеристики реакції хлордифенілфосфату з піридин N-оксидами, також за допомогою квантово-хімічного моделювання розраховані вільні енергії активації Гіббсу цієї реакції.

4. Встановлено кореляцію між константами швидкості каталітичної реакції та константами основності каталізаторів. Показано, що найкращий вихід продуктів ($\approx 95\%$) дає використання 4-диметиламінопіридин N-оксиду при 5°C .

5. Методом ІТК вперше синтезовано 8 сполук: 4-метоксифеніл-, 4-метилфеніл-, феніл-, 4-хлорфеніл-, 4-нітрофеніл-, 4-ціанофеніл-, 4-формілфеніл- і 4-пропіонілфеніл- дифенілфосфат. Із застосуванням методів ІЧ-, ЯМР- спектроскопії і DFT вивчено їх будову.

6. Показано, що зростання електроноакцепторних властивостей замісника в пара- положенні арильного фрагменту арилдифенілфосфату призводить до зсуву в ^{31}P ЯМР спектрах сигналу ядра ^{31}P в сильне поле, що обумовлено підсиленням екранування цього ядра неподіленою електроною парою фосфорильного атому кисню.

7. За допомогою ІЧ спектроскопії та DFT розрахунків показано вплив поворотної ізомерії на ІЧ спектри хлорфосфатів. Знайдено стійкі конформери і встановлено рівноважні молярні частки окремих ротамерів в газовій фазі. На основі PED виконано віднесення смуг поглинання в ІЧ спектрах дихлорметилфосфату, дихлорфенілфосфату і хлордифенілфосфату та встановлено внесок окремих конформерів.

8. Отримано дуже добрі кореляції ($r > 0,99$) між ізотропним екрануванням та експериментальними хімічними зсувами ядер ^1H , ^{13}C і ^{31}P . Шляхом теоретичних розрахунків показано, що антиперипланарне розташування кілець суттєво підвищує екранування ядер ^{31}P і частоти смуг поглинання $\nu(\text{P}=\text{O})$, $\nu(\text{P}-\text{O})$, $\nu(\text{P}-\text{O}-\text{C})$.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Расчет ИК спектров арил(алкил) хлорфосфатов в приближении DFT / **В. Н. Анищенко**, В. И. Рыбаченко, К. Ю. Чотий, А. Н. Редько // Научные труды Донецкого Национального Технического Университета. Серия: Химия и химическая технология. – 2013. – Т. 21, № 1. – С. 92–97.

Особистий внесок здобувача: розрахунок коливальних спектрів дихлорметил- та дихлорфеніл- фосфату, віднесення смуг поглинання окремим коливанням, обговорення результатів та підготовка тексту статті.

2. DFT calculation and assignment of vibrational spectra of aryl and alkyl chlorophosphates / **V. N. Anishchenko**, V. I. Rybachenko, K. Yu. Chotiy, A. N. Redko // Cent. Eur. J. Chem. – 2014. – Т. 12, № 2. – Р. 153–163.

Особистий внесок здобувача: розрахунок коливальних спектрів арил(алкіл) хлорфосфатів та віднесення смуг поглинання окремим коливанням, аналіз впливу функціоналу та базисного набору на точність розрахованих спектрів, обговорення результатів та підготовка тексту статті.

3. Кинетика взаимодействия дифенилхлорфосфата с 4-нитрофенолят-ионом в условиях инверсионного межфазного катализа / **В. Н. Анищенко**, В. И. Рыбаченко, К. Ю. Чотий, А. Н. Редько // Журн. теорет. и эксперим. химии. – 2012. – Т. 48, № 3. – С. 159–162.

Особистий внесок здобувача: визначення констант швидкостей каталітичного процесу взаємодії хлордифенілфосфату з 4-нітрофенолят іоном в двофазній системі H_2O/CH_2Cl_2 , підтвердження перебігу процесу в кінетичній області за вибраних умов, обговорення результатів та підготовка тексту статті.

4. Изучение реакции фосфорилирования фенолов в условиях инверсионного трансфазного катализа / **В. Н. Анищенко**, В. И. Рыбаченко, К. Ю. Чотий, А. Н. Редько // Научные труды Донецкого Национального Технического Университета. Серия: Химия и химическая технология. – 2013. – Т. 21, № 2. – С. 90–96.

Особистий внесок здобувача: створення розширеної схеми ІТК процесу фосфорилування фенолів в двофазній системі H_2O/CH_2Cl_2 , розрахунок ізотропних ядерних екранувань ядер ^{31}P для низки органічних фосфатів, обговорення результатів та підготовка тексту статті.

5. Применение инверсионного трансфазного катализа для реакций фосфорилирования фенолов / **В. Н. Анищенко**, В. И. Рыбаченко, К. Ю. Чотий, А. Н. Редько // Научные труды Донецкого Национального Технического Университета. Серия: Химия и химическая технология. – 2014. – Т. 23, № 2. – С. 97–104.

Особистий внесок здобувача: виявлення впливу температури на перебіг ІТК процесу фосфорилування фенолів в двофазній системі H_2O/CH_2Cl_2 , розрахунок вільних енергій активацій Гіббсу для реакцій конформерів хлордифенілфосфату з похідними піридин N-оксиду, обговорення результатів та підготовка тексту статті.

6. Катализ 4-метокси-пиридин-1-оксидом взаимодействия хлорангидридов фосфорных кислот с 4-нитрофенолят ионом в двухфазной среде вода/дихлорметан / **В. Н. Анищенко**, В. И. Рыбаченко, К. Ю. Чотий, Н. И. Борисенко, А. Н. Редько // X Международный семинар по магнитному резонансу (спектроскопия, томография и экология)», 2–7 березня 2010 р. : тези доп. – Ростов на/Д. 2010.

7. Катализ пиридин-1-оксидами взаимодействия хлорангидридов фосфорных кислот с фенолят ионами в двухфазной среде вода/дихлорметан / **В. Н. Анищенко**, В. И. Рыбаченко, К. Ю. Чотий, Н. И. Борисенко, А. Н. Редько // VI Международная

науково-технічна конференція «Актуальні питання теоретичної і прикладної біофізики, фізики і хімії», 26–30 квітня 2010 р. : тези доп. – Севастополь. 2010.

8. Катализ пиридин-1-оксидами взаимодействия хлордифенилфосфата с 4-нитрофенолят ионом в двухфазной среде вода/дихлорметан / **В. Н. Анищенко**, В. И. Рыбаченко, К. Ю. Чотий, А. Н. Редько // Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика», 16–18 травня 2011 р. : тези доп. – Донецьк, 2011.
9. Фосфорилрование 4-нитрофенола в условиях инверсионного трансфазного катализа / **В. Н. Анищенко**, В. И. Рыбаченко, К. Ю. Чотий, Н. И. Борисенко, А. Н. Редько // VI Международная конференция по новым технологиям и приложениям современных физико-химических методов для изучения окружающей среды, 31 серпня – 4 вересня 2011 р. : тези доп. – Ростов на/Д., 2011.
10. Инверсионный трансфазный катализ фосфорилирования фенолов / **В. Н. Анищенко**, В. И. Рыбаченко, К. Ю. Чотий, А. Н. Редько // Третья Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика» (Великий Новгород, 2013 р.)
11. Квантово-химическое моделирование реакции хлордифенилфосфата с производными пиридин N-оксида / **В. Н. Анищенко**, В. И. Рыбаченко, К. Ю. Чотий, А. Н. Редько // Пятая Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика» (Великий Новгород, 2015 р.)

АНОТАЦІЯ

Аніщенко В.М. Інверсійний трансфазний катализ та структура реагентів в реакції фосфорилхлоридів та фенолів. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія. – Інститут фізико-органічної хімії і вуглекімії ім. Л.М. Литвиненка Національної Академії наук України, Київ, 2016.

Методом інверсійного трансфазного каталізу (ІТК) проведена реакція між паразаміщеними фенолами і хлордифенілфосфатом в двофазній системі вода/дихлорметан. Для підтвердження перебігу каталітичного процесу через іонний інтермедіат були синтезовані хлорид, перхлорат і тетрафенілборат N-(дифеноксифосфорилокси)-4-диметиламінопіридинію. Методами ІЧ і ЯМР спектроскопій підтверджена структура синтезованих солей.

На підставі зібраних експериментальних даних, запропонована розширена схема процесу, що враховує утворення тетрафенілпірофосфату. Використовуючи залежність, виведену з запропонованої схеми, були розраховані значення констант швидкостей взаємодії хлордифенілфосфату з піридин-N-оксидами при різних температурах. Встановлено, що проведення процесу фосфорилування при 5 °С з використанням диметиламінопіридин-N-оксиду дозволило досягти практично кількісного виходу цільового продукту. Згідно з результатами моделювання реакції взаємодії хлордифенілфосфату та піридин-N-оксидів структура перехідного стану відповідає геометрії тригональної біпіраміди, а вільна енергія активації Гіббса істотно залежить від конформації хлордифенілфосфата.

Використовуючи метод ІТК і знайдені оптимальні реакційні умови, синтезували ряд арилдифенілфосфатів. Будову синтезованих сполук підтвердили методами ІЧ і ЯМР спектроскопій. Шляхом аналізу розрахованих ІЧ і ЯМР спектрів встановлено вплив просторового розташування замісників на частоти окремих коливань і екранування ядра ^{31}P .

АННОТАЦІЯ

Анищенко В.Н. Инверсионный трансфазный катализ и структура реагентов в реакции фосфорилхлоридов и фенолов. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия. - Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко Национальной Академии наук Украины, Киев, 2016.

Методом инверсионного трансфазного катализа (ИТК) проведена реакция между пара-замещенными фенолами и хлордифенилфосфатом в двухфазной системе вода/дихлорметан. С целью подтверждения протекания каталитического процесса через ионный интермедиат были синтезированы хлорид, перхлорат и тетрафенилборат N-(дифеноксифосфорилокси)-4-диметиламинопиридиния. В ^1H ЯМР спектрах полученных соединений наблюдали смещение сигналов протонов пиридиниевого кольца в слабое поле в сравнении с аналогичными сигналами в спектрах исходного диметиламинопиридин-N-оксида, что подтверждает образование ионного соединения. В ИК спектре наблюдали интенсивную полосу поглощения $\nu_{\text{P=O}}$ при 1320cm^{-1} , что на 20cm^{-1} выше в сравнении с аналогичной полосой в спектре исходного хлорфосфата. Смещение полосы в высокочастотную область объясняется сильным электроноакцепторным эффектом заряженного пиридин-N-оксидного фрагмента. Таким образом, методами ИК и ЯМР спектроскопий подтверждено образование солей, которые в процессе ИТК играют роль ионных интермедиатов способных катализировать фосфорилирование.

Перед проведением кинетического анализа ИТК реакции фосфорилирования были изучены побочные процессы, протекающие с участием хлорфосфата и ионного интермедиата в двухфазной системе вода/дихлорметан. Так, результаты опытов без добавление катализатора показали, что концентрация исходного хлорангидрида остается почти постоянной. С другой стороны, при добавлении катализатора наблюдали резкое увеличение скорости гидролиза хлорфосфата. Исследование состава органической фазы методами ИК и ЯМР спектроскопии показало образование тетрафенилпирофосфата, который является продуктом взаимодействия дифенилфосфат аниона с ионным интермедиатом. Кроме того, при варьировании основности катализатора найдено, что 4-морфолинопиридин-N-оксид и 4-диметиламинопиридин-N-оксид в отличии от более низкоосновных катализаторов (4-хлорпиридин-N-оксид, 4-метилпиридин-N-оксид и 4-метоксипиридин-N-оксид) способны взаимодействовать с тетрафенилпирофосфатом образуя новый ионный интермедиат.

Используя данные об изменении состава органической фазы в ходе ИТК процесса, была предложена расширенная схема процесса. На ее основании были выведены уравнения зависимости начальной скорости образования конечного

продукта от концентраций исходных реагентов и катализатора, а также зависимость описывающая накопление продукта реакции на начальном этапе реакции для случая, когда тетрафенилпирофосфат является промежуточным продуктом.

С использованием полученных зависимостей были рассчитаны значения констант скоростей взаимодействия хлордифенилфосфата с пиридин-N-оксидами при разных температурах. Полученные константы отлично коррелируют с константами основности соответствующих катализаторов. Используя уравнения Эйринга, были получены активационные параметры для соответствующих реакций.

Установлено, что проведение процесса фосфорилирования при 5 °С с использованием диметиламинопиридин-N-оксида позволило достичь практически количественного выхода целевого продукта.

Моделирование реакции взаимодействия хлордифенилфосфата и пиридин-N-оксидов проводили методом PBE0/def2-TZVPD/SMD(CH₂Cl₂)/RI-PBE/def2-TZVPD и с учетом четырех конформеров хлорфосфата. Согласно результатам расчетов структура переходного состояния соответствует геометрии тригональной бипирамиды, в которой атом хлора занимает аксиальное положение, а фосфорильный атом кислорода и кислород пиридин-N-оксида находятся в экваториальных положениях. Для переходных состояний длина связи P...Cl ≈ 2,6 Å, длина связи P...O ≈ 1,8 Å, а величина мнимой колебательной частоты -25 до -101 см⁻¹. Свободная энергия активации Гиббса существенно зависит от конформации хлордифенилфосфата, так антиперипланарное положение кольца приводит к снижению его реакционной способности.

Используя метод ИТК и найденные ранее оптимальные реакционные условия синтезировали ряд арилдифенилфосфатов: 4-метоксифенил-, 4-метилфенил-, 4-хлорфенил-, фенил-, 4-цианофенил-, 4-формилфенил-, 4-нитрофенил- та 4-пропионилфенил- дифенилфосфат. Строение синтезированных соединений подтвердили методами ИК и ЯМР спектроскопии.

Путем анализа расчетных ИК и ЯМР спектров установлено влияние пространственного расположения заместителей на частоты отдельных колебаний и экранирование ядра ³¹P. Были получены отличные корреляции экспериментальных химических сдвигов и изотропных ядерных экранирований для ядер ¹H, ¹³C и ³¹P.

SUMMARY

Anishchenko V.M. Inverse phase-transfer catalysis and reagents structure in reaction between phosphoryl chloride and phenols. – Manuscript.

Thesis for a candidate degree in the specialty 02.00.04 – Physical chemistry. – Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, 2016.

Inverse phase-transfer catalysis (IPTC) was used to perform reaction between reagents in two-phase medium water/dichloromethane. (N-diphenoxyphosphoryloxy)-4-dimethylaminopyridinium chloride, perchlorate and tetraphenylborate were synthesized to confirm that reaction paths through ionic intermediate. Structure of synthesized salts were confirmed with IR and NMR spectroscopy

The extended scheme of process that includes formation of tetraphenyl pyrophosphate was proposed based on the collected experimental data. Reaction rate constants of interaction between pyridine N-oxides and diphenyl phosphoryl chloride for

different temperatures were determined using equations based on proposed scheme. It was found that the process of phosphorylation at 5 °C using dimethylaminopyridine N-oxide possible to achieve almost quantitative yield the desired product. According to the simulation of reaction between diphenyl phosphoryl chloride and pyridine-N-oxides transition state have geometry of triangular bipyramid and Gibbs free energy of activation essentially depends on the conformation of diphenyl phosphoryl chloride.

Several phosphates were synthesized with using IPTC method and optimal reaction condition. The structure of the synthesized compounds was confirmed by IR and NMR spectroscopies'. The influence of spatial arrangement of substituent on vibrational frequencies and shielding of ^{31}P were determined by analysis of the calculated IR and NMR spectra.