



УДК 544.47 + 547.56

Аніщенко В.М., к.х.н., с.н.с.,  0000-0001-5076-3549;Редько А.М., к.х.н., с.н.с.,  0000-0001-7741-1834;Дикун О.М., к.х.н., с.н.с.,  0000-0003-1550-5979;Аніщенко Г.В., пров. інж.,  0009-0008-5767-9153.

## КАТАЛІТИЧНЕ БЕНЗОЇЛЮВАННЯ ФЕНОЛІВ У ДВОФАЗНІЙ СИСТЕМІ ВОДА–ДИХЛОРМЕТАН

*Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України,  
Харківське шосе 48, м. Київ, 02155, Україна,  
e-mail: anishchvic@gmail.com*

Досліджено інверсійний трансфазний каталіз (ІТК) реакції бензоїлювання фенолів у двофазній системі вода–дихлорметан. Як каталізатори були використані 4-метил-, 4-метокси- та 4-морфолінопіридин-N-оксиди. Встановлено, що реакції бензоїлювання фенолу та гідролізу бензоїлхлориду в двофазній системі вода–дихлорметан за відсутності каталізатора не перебігають. Отримано кінетичні параметри реакції каталітичного бензоїлювання 4-нітрофеноляту натрію в двофазній системі вода–дихлорметан. Показано, що найбільш ефективним каталізатором серед використаних є 4-метоксипіридин-N-оксид і продемонстровано, що початкова концентрація каталізатора в водній фазі впливає лише на швидкість процесу, а вихід естеру залишається незмінним. При переході від менш основних каталізаторів (4-метил- та 4-метоксипіридин-N-оксидів) до більш основного 4-морфолінопіридин-N-оксиду, швидкість-визначальна стадія змінюється з реакції утворення іонного інтермедіату в органічній фазі на реакцію катіону N-бензоїлоксипіридинію з фенолят-іоном у воді, що було підтверджено кінетичними експериментами з варіюванням концентрацій реагентів і встановленням порядку реакції за бензоїлхлоридом та 4-нітрофенолом при використанні різних каталізаторів.

Методом ІТК проведено бензоїлювання ряду монофенолів (4-нітрофенолу, 4-ціанофенолу, 2,4-диметокси-6-гідроксибензальдегіду, 4-гідрокси-2-метилхіноліну) та дифенолів (резорцину, гідрохінону, 2,3-дигідроксинафталіну). Низька кислотність фенольних гідроксилів та стеричні ускладнення призводять до зниження виходу відповідних естерів. Структури синтезованих сполук було підтверджено методами ІЧ- та ЯМР- спектроскопій.

**Ключові слова:** інверсійний трансфазний каталіз; бензоїлювання; естери; ЯМР; ІЧ.

### Вступ

У класичному трансфазному каталізі реагент, найчастіше неорганічний аніон, з водної фази переноситься в органічну, де відбувається основна реакція. Переваги та можливості цього методу добре відомі. Водночас, існує схема так званого інверсійного трансфазного каталізу (ІТК), коли навпаки, субстрат переноситься каталізатором з органічної фази в водну. Перша робота, де було описано цю схему з'явилася лише в 1986 році [1]. Метод ІТК дозволяє проводити реакції в м'яких умовах та суттєво зменшити використання органічних розчинників, що було та

залишається однією з актуальних задач хімічних і хіміко-технологічних досліджень.

В літературі наявні роботи, присвячені вивченню ІТК ацилювання карбоксилатів, при якому з високими виходами утворюються ангідриди карбонових кислот [2-6]. В той же час, відсутні відомості щодо ІТК ацилювання фенолятів. Це, а також той факт, що ароматичні естери мають велику практичну значущість, робить актуальним дослідження процесів бензоїлювання фенолів у двофазних системах.

### Експериментальна частина

Кінетичні експерименти для ІТК процесу проводили наступним чином.

Готували розчин бензоїлхлориду в дихлорметані з концентрацією 0,1 моль/л (органічна фаза), розчин 4-нітрофенолу (0,1 моль/л) та карбонату калію (0,1 моль/л) у воді (водна фаза). Далі до водної фази додавали каталізатор у кількості, необхідній для утворення розчину з концентрацією  $2 \times 10^{-5}$ – $2 \times 10^{-4}$  моль/л. Рівні об'єми органічної та водної фаз (по 30 мл) термостатували при температурі 20 °С протягом 20 хвилин після чого змішували в реакторі типу «каталітична качка», посудині циліндричної форми з оболонкою для термостатування і внутрішнім об'ємом 100 мл. Реактор струшували за допомогою електромеханічного горизонтального струшувача з частотою 2 Гц й амплітудою 10 см і термостатували протягом усього часу проведення реакції при температурі 20 °С.

Періодично відбирали проби органічної фази по 0,2 мл і реєстрували ІЧ спектри в кюветі з  $\text{CaF}_2$  з довжиною оптичного шляху 0,013 см у діапазоні 1800–1000  $\text{cm}^{-1}$ . За перебігом процесу стежили за накопиченням в органічній фазі продукту реакції, що проявлялося в зміні оптичної густини при 1350  $\text{cm}^{-1}$ , що відповідає смузі поглинання, яка обумовлена валентними симетричними коливаннями нітрогрупи  $\nu_s(\text{NO}_2)$  в молекулі 4-нітрофенілбензоату.

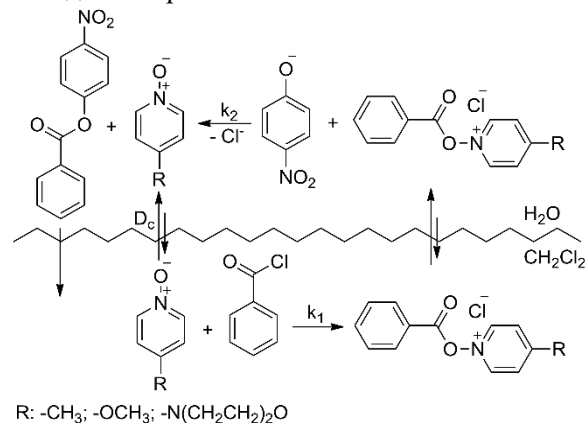
Синтез бензоатів проводили за наступною методикою. Готували розчин бензоїлхлориду в дихлорметані з концентрацією 0,1 моль/л (органічна фаза), розчин фенолу (0,1 моль/л), гідроксиду натрію (0,1 моль/л) та карбонату калію (0,1 моль/л) у воді (водна фаза). Додавання гідроксиду натрію покращує розчинність деяких фенолів у воді. Потім до водної фази додавали каталізатор у кількості, необхідній для утворення розчину з концентрацією  $1 \times 10^{-4}$  моль/л. Рівні об'єми органічної та водної фаз (по 30 мл) охолоджували до 5 °С, для збільшення виходу через пригнічення гідролізу бензоїлхлориду, та змішували в круглодонній колбі повним об'ємом 100 мл. Реакційну суміш інтенсивно перемішували протягом 30 хв за допомогою механічної мішалки зі швидкістю 1200 об/хв. Потім реакційну суміш відстоювали протягом 5 хв, органічну фазу відділяли на ділільній воронці та відганяли розчинник, нагріваючи розчин на водяній бані. Далі, отриманий

сухий залишок послідовно промивали розчином лугу та двічі дистильованою водою, для видалення залишків фенолу. Вихід цільового продукту варіювався від 40% до 95%.

## Результати та їх обговорення

Нами було проведено дослідження реакції між бензоїлхлоридом і аніоном 4-нітрофеноляту в умовах ІТК, продуктом якої є 4-нітрофенілбензоат. Як каталізатори використовували ряд піридин-N-оксидів: 4-метилпіридин-N-оксид (MePNO), 4-метоксипіридин-N-оксид (MeOPNO) та 4-морфолінопіридин-N-оксид (MorphPNO). Метою дослідження було встановити вплив структури каталізатора на швидкість реакції та вихід кінцевого продукту.

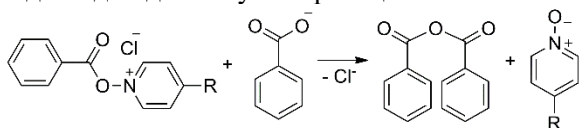
Ключовою стадією процесу ІТК є утворення водорозчинного іонного інтермедиату (ацилонієвої солі). Відповідні N-бензоїлоксипіридинієві солі було отримано раніше. Їх властивості, реакційна здатність та будова описані в роботах [7]. В процесах ІТК ці сполуки виконують функцію транспорту ліпофільного субстрату в водну фазу, крім того, їх іонна природа веде до прискорення цільової реакції. Типова схема ІТК процесу наведена на рис. 1.



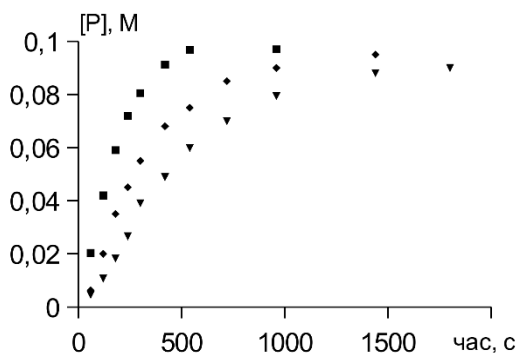
**Рис. 1.** Схема ІТК реакції бензоїлювання 4-нітрофенолят аніону в системі  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , в присутності піридин-N-оксидів ( $k_1$  – константа швидкості реакції утворення іонного інтермедиату в органічній фазі;  $k_2$  – константа швидкості реакції утворення естеру в водній фазі;  $D_c$  – константа розподілу каталізатора між водною та органічною фазами).

Нами було встановлено, що реакція бензоїлювання не відбувається у двофазному

середовищі  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  за відсутності катализатора. Через 1 годину після змішування реагентів і початку інтенсивного перемішування двофазної системи, концентрація бензоїлхлориду суттєво не знижувалась. Цей факт свідчить на користь того, що гідроліз бензоїлхлориду до бензойної кислоти в умовах проведення реакції незначний. Необхідно також зазначити, що продукт 4-нітрофенілбензоат у слідових кількостях містив домішку бензойного ангідриду, який утворюється відповідно до наступної реакції:



На рис. 2 наведено типові кінетичні криві накопичення 4-нітрофенілбензоату в органічній фазі при варіюванні початкової концентрації катализатора в водній фазі. Видно, що зі збільшенням початкової концентрації катализатора в водній фазі ( $C_{0,\text{aq}}$ ) зростає швидкість реакції. В усіх експериментах вихід був близьким до кількісного (>95%).



**Рис. 2.** Кінетична крива 4-нітрофенілбензоату [P] для реакції в 0,1 М бензоїлхлориду з 0,1М 4-нітрофенолу в двофазній системі вода-дихлорметану присутності MeOPNO (■ –  $C_{0,\text{aq}} = 7,3 \cdot 10^{-5}$  М; ▲ –  $C_{0,\text{aq}} = 12,2 \cdot 10^{-5}$  М; ◆ –  $C_{0,\text{aq}} = 17,1 \cdot 10^{-5}$  М).

Згідно з раніше проведеним дослідженням ІТК бензоїлювання карбоксилат-аніону швидкість-визначальна стадія може змінюватися залежно від основності катализатора [8]. В цьому випадку кінетика процесу має описуватися рівнянням (1):

$$\frac{D_c + 1}{k_1 C_{0,\text{aq}}} \ln \left( \frac{a}{a-x} \right) + \frac{1}{k_2 C_{0,\text{aq}}} \ln \left( \frac{b}{b-x} \right) = t, (1)$$

де:  $a$  – початкова концентрація бензоїлхлориду в органічній фазі, моль·л<sup>-1</sup>;

$b$  – початкова концентрація фенолят-аніону в водній фазі, моль·л<sup>-1</sup>;

$x$  – концентрація продукту в момент часу  $t$ , моль·л<sup>-1</sup>.

За умов однаковості початкових концентрацій бензоїлхлориду та фенолят-аніону, кінетика описується рівнянням(2):

$$\ln \left( \frac{a}{a-x} \right) = \frac{k_1^* k_2 C_{0,\text{aq}}}{k_1^* + k_2} \cdot t = k_{\text{ef}} t, (2)$$

де:

$$k_1^* = \frac{k_1}{1 + D_c};$$

$k_{\text{ef}}$  – ефективна константа швидкості каталітичного процесу, с<sup>-1</sup>.

Отримані значення ефективних констант швидкостей наведено в табл.1. Значення  $R^2$  знаходилися в межах 0,992–0,998, що вказує на високу відповідність моделі експериментальним даним.

Як видно з даних у табл. 1, найбільш ефективним катализатором виявився 4-метоксипіридин-N-оксид, що узгоджується з результатами вивчення ІТК бензоїлювання бензоатів [8]. Зниження швидкості каталітичного процесу при переході до більш основного 4-морфолінопіридин-N-оксиду можна пояснити зміною швидкість-визначальної стадії. Тобто, збільшення основності катализатора призводить до зростання  $k_1$  і водночас до зменшення  $k_2$ . Для перевірки цього припущення було проведено серію експериментів з варіюванням співвідношення початкових концентрацій бензоїлхлориду та 4-нітрофеноляту. Це дозволило визначити порядок реакції по кожному з реагентів. Для MePNO і MeOPNO маємо нульовий порядок за 4-нітрофенолят-аніономі перший за бензоїлхлоридом, що узгоджується з літературними даними [9]. Для MorphPNO навпаки – перший порядок за 4-нітрофенолят-аніоном і нульовий за бензоїлхлоридом, що узгоджується з нашими попередніми дослідженнями [8] та підтверджує зміну швидкість-визначальної стадії при зростанні основності катализатора.

З метою вивчення впливу будови фенолят-аніону на вихід кінцевого продукту – естеру, нами було проведено серію експериментів з бензоїлювання в умовах ІТК

низки моно- та дифенолів: 4-ціанофенол, 4-гідрокси-2-метилхінолін, 2-гідрокси-4,6-диметоксибензальдегід, гідрохінон, резорцин, 2,3-дігідроксинафталін. Вплив структури

фенолят аніону на вихід продукту досліджували з використанням найбільш ефективного каталізатора - MeOPNO.

Таблиця 1. Кінетичні характеристики реакції між бензоїлхлоридомі 4-нітрофенолят аніоном у двофазному середовищі  $H_2O/CH_2Cl_2$  в присутності піридин-N-оксидів при  $T = 20^\circ C$ .

№ досліджу	Каталізатор	$C_0 \times 10^5$ , моль · л <sup>-1</sup>	$\times 10^4, c^{-1}$	$k_1 \times 10^{-2}$ , л · моль <sup>-1</sup> · c <sup>-1</sup>
1		2,3	10,6±1,3	6,9±0,4
2		5,2	24,2±1,8	
3		8,7	38,4±2,1	
4		7,3	17,6±0,9	15,2±0,7
5		12,2	27,7±1,7	
6		17,1	57,7±2,7	
7		8,4	5,3±0,2	5,3±0,5
8		9,5	5,7±0,3	
9		12,6	7,8±0,6	

Вихід естеру знижувався зі зростанням основності фенолів чи за наявності суттєвих стеричних ускладнень. Схильність гідрохінону до швидкого окиснення в лужному середовищі також знижувала вихід відповідного естеру (50%). Структури синтезованих естерів було підтверджено за допомогою методів ІЧ-, <sup>1</sup>H та <sup>13</sup>C ЯМР-спектроскопії(при віднесенні сигналів в ЯМР спектрах до атомів Н і С в фенольному фрагменті естерів використано цифру з додаванням «'»):

4-нітрофенілбензоат: <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7,42 (d, J = 8,1 Гц, 2H, H-2', H-6'), 8,32 (d, J = 8,1 Гц, 2H, H-3', H-5'), 8,20 (d, J = 8,0 Гц, 2H, H-2, H-6), 7,55 (t, J = 7,8 Гц, 2H, H-3, H-5), 7,69 (d, J = 8,0 Гц, 1H, H-4); <sup>13</sup>C ЯМР (100 МГц, CDCl<sub>3</sub>): 155,8 (C-1'), 122,8 (C-2', C-6'), 125,4 (C-3', C-5'), 145,5 (C-4'), 164,4 (C(O)O), 128,6 (C-1), 130,4 (C-2, C-6), 128,9 (C-3, C-5), 134,4 (C-4);

4-ціанофенілбензоат: <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7,37 (d, J = 8,1 Гц, 2H, H-2', H-6'), 7,74 (d, J = 8,1 Гц, 2H, H-3', H-5'), 8,19 (d, J = 8,0 Гц, 2H, H-2, H-6), 7,54 (t, J = 7,8 Гц, 2H, H-3, H-5), 7,68 (d, J = 8,0 Гц, 1H, H-4); <sup>13</sup>C ЯМР (100 МГц, CDCl<sub>3</sub>): 154,3 (C-1'), 123,0 (C-2', C-6'), 133,6 (C-3', C-5'), 109,9 (C-4'), 118,4 (CN), 164,4 (C(O)O), 128,7 (C-1), 130,4 (C-2, C-6), 128,9 (C-3, C-5), 134,3 (C-4);

2-форміл-3,5-диметоксифенілбензоат: <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ = 6,34 (s, 1H, H-4'), 6,39 (s, 1H, H-6'), 10,27 (s, 1H, CH(O)), 3,81 (s, 3H,

C-3'-OCH<sub>3</sub>), 3,9 (s, 3H, C-5'-OCH<sub>3</sub>), 8,19 (d, J = 8,0 Гц, 2H, H-2, H-6), 7,49 (t, J = 7,8 Гц, 2H, H-3, H-5), 7,62 (d, J = 8,0 Гц, 1H, H-4); <sup>13</sup>C ЯМР (100 МГц, CDCl<sub>3</sub>): 160,5 (C-1'), 113,1 (C-2'), 164,4 (C-3'), 97,2 (C-4'), 167,9 (C-5'), 98,4 (C-6'), 182,2 (C-2'-CH(O)), 55,3 (C-3'-OCH<sub>3</sub>), 56,0 (C-5'-OCH<sub>3</sub>), 164,9 (C(O)O), 130,5 (C-1), 132,8 (C-2, C-6), 129,6 (C-3, C-5), 136,0 (C-4); 2-метилхінолін-4-ол бензоат: <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2,79 (s, 3H, C-2'-CH<sub>3</sub>), 7,32 (s, 1H, H-3'), 8,08 (d, J = 8,0 Гц, 1H, H-5'), 7,72 (dd, 2H, H-6', H-7'), 7,96 (d, J = 8,0 Гц, 1H, H-8'), 8,31 (d, J = 8,0 Гц, 2H, H-2, H-6), 7,58 (t, J = 7,8 Гц, 2H, H-3, H-5), 7,50 (d, J = 8,0 Гц, 1H, H-4); <sup>13</sup>C ЯМР (100 МГц, CDCl<sub>3</sub>): 25,8 (C-2'-CH<sub>3</sub>), 160,0 (C-2'), 113,9 (C-3'), 154,5 (C-4'), 126,2 (C-5'), 130,3 (C-6'), 128,9 (C-7'), 121,2 (C-8'), 149,6 (C-9'), 121,0 (C-10'), 164,2 (C(O)O), 128,8 (C-1), 130,5 (C-2, C-6), 129,0 (C-3, C-5), 134,4 (C-4);

п-фенілен-дібензоат: <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7,30 (s, 4H, H-2', H-3', H-5', H-6'), 8,22 (d, J = 8,0 Гц, 4H, H-2, H-6), 7,53 (t, J = 7,8 Гц, 4H, H-3, H-5), 7,66 (d, J = 8,0 Гц, 2H, H-4); <sup>13</sup>C ЯМР (100 МГц, CDCl<sub>3</sub>): 148,5 (C-1', C-4'), 122,8 (C-2', C-3', C-5', C-6'), 165,2 (C(O)O), 130,0 (C-1), 130,4 (C-2, C-6), 128,8 (C-3, C-5), 133,9 (C-4);

м-фенілен-дібензоат: <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7,88 (d, J = 8,0 Гц, 2H, H-4', H-6'), 7,48 (t, J = 8,0 Гц, 1H, H-5'), 7,18 (s, 1H, H-2'), 8,20 (d, J = 8,0 Гц, 4H, H-2, H-6), 7,51 (t, J = 7,8 Гц, 4H, H-3, H-5), 7,63 (d, J = 8,0 Гц, 2H,

H-4);  $^{13}\text{C}$  ЯМР (100 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 151,5 (C-1', C-3'), 115,9 (C-2'), 119,4 (C-4', C-6'), 130,0 (C-5'), 165,0 (C(O)O), 129,3 (C-1), 130,3 (C-2, C-6), 128,7 (C-3, C-5), 133,9 (C-4);

нафтаден-2,3-діол дібензоат:  $^1\text{H}$  ЯМР (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,88$  (s, 2H, H-1', H-4'), 7,78 (d,  $J = 7,7$  Гц, 2H, H-5', H-8'), 7,55 (d,  $J = 7,7$  Гц, 2H, H-6', H-7'), 8,10 (d,  $J = 8,0$  Гц, 4H, H-2, H-6), 7,38 (t,  $J = 7,8$  Гц, 4H, H-3, H-5), 7,55 (d,  $J = 8,0$  Гц, 2H, H-4);  $^{13}\text{C}$  ЯМР (100 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ): 121,1 (C-1', C-4'), 141,4 (C-2', C-3'), 126,4 (C-5', C-8'), 127,6 (C-6', C-7'), 164,6 (C(O)O), 128,8 (C-1), 130,2 (C-2, C-6), 128,5 (C-3, C-5), 133,7 (C-4).

### Висновки

Показано, що використання методу ІТК дозволяє проводити реакцію бензоїлювання ряду монофенолів і дифенолів у м'яких умовах. Встановлено, що початкова концентрація каталізатора в водній фазі впливає на швидкість процесу, але не впливає на вихід продукту. Встановлено, що збільшення основності каталізатора призводить до зміни швидкість-визначальної стадії каталітичного процесу. Визначено, що найбільш ефективним каталізатором серед випробуваних для проведення реакції бензоїлювання є 4-метоксипіридин-N-оксид.

*Джерело фінансування: Роботу виконано за фінансової підтримки Національної Академії Наук України (0114U003224 НДР «Інверсійний трансфазний каталіз реакцій конденсації біфункціональних хлорангідридів і фенолів»).*

**Конфлікт інтересів.** Автори заявляють про відсутність конфлікту інтересів.

**Авторські внески.** Аніщенко В.М. – проведення експериментальних досліджень, аналіз результатів, написання тексту статті; Редько А.М. – концептуалізація дослідження, написання тексту статті; Дикун О.М. – обговорення результатів; Аніщенко Г.В. –

проведення експерименту, огляд літератури; Усі автори схвалили остаточний варіант рукопису.

### Список використаних джерел

1. Mathias L.J., Vaidya R.A. Inverse phase transfer catalysis. First report of a new class of inter facial reactions. *JACS*. 1986, 108(2). 1093–1094. Doi: 10.1021/ja00265a047.
2. Volkov A.G. Interfacial catalysis. New York: *MarcelDekkerInc.*, 2003. P. 688.
3. Kuo C.S., Jwo J.J. Inverse phase transfer catalysis. Kinetics and mechanism of the pyridine 1-oxide-catalyzed substitution reaction of benzoyl chloride and benzoate ion in a two-phase water/dichloromethane medium. *J. Organ. Chem.* 1992, 57(5). 1991–1995. Doi:10.1021/jo00033a018.
4. Lu Y.L., Jwo J.J. Inverse phase transfer catalysis: kinetics of the pyridine-1-oxide-catalyzed two-phase reactions of methyl-, methoxy-, iodo-, and nitrobenzoylchlorides and benzoate ions. *J. Mol. Cat. A: Chem.* 2001, 170(9). 57–65. Doi: 10.1016/S1381-1169(01)00076-0.
5. Wang M.L., Ou C.C., Jwo J.J. Effect of the Organic Solvents on the Pyridine 1-Oxide-Catalyzed Reaction of Benzoyl Chloride and Acetate Ion in a Two-Phase Medium. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1994, 33. 2034–2039. Doi: 10.1021/ie00033a003.
6. Wang M.L., Ou C.C., Jwo J.J. Study of the Pyridine 1-Oxide-Catalyzed Two-Phase Reversible Exchange Reaction of Benzoyl Chloride and Butanoate Ion. *Bull. Chem. Soc. Jap.* 1994, 67(11). 2949–2955. Doi: 10.1246/bcsj.67.2949.
7. Titov E.V., Rybachenko V.I., Chotiy S. Ju. Molecular spectra and structure of acyl ammonium salts. *J. Mol. Struc.* 1990, 238(1). 289–305. Doi: 10.1016/0022-2860(90)85021-A.
8. Редько А.М. Фізико-хімічні характеристики N-ацилокси-піридинієвих солей та їх каталітичні властивості в інверсійному трансфазному каталізі : *Автореф. дис. ... канд. хім. наук: 02.00.04, ІнФОНАНУ, Донецьк*, 2009.
9. Anishchenko V.N., Redko A.N., Dykun O.M., Rybachenko V.I. Catalytic Benzoilation of Alanine in Two-Phase Water–Dichloromethane System. *Theor. Exp. Chem.* 2023, 59. 38–41. Doi: 10.1007/s11237-023-09763-8.

Стаття надійшла до редакції: 02.04.2026 р.; прийнята до друку 18.05.2026 р.; опублікована 29.05.2026 р.

## CATALYTIC BENZOYLATION OF PHENOLS IN A TWO-PHASE WATER-DICHLOROMETHANE MEDIUM

Anishchenko V.M., Redko A.M., Dykun O.M., Anishchenko H.V.

*L.M. Litvinenko Institute of Physical-Organic Chemistry and Coal Chemistry of NAS of Ukraine, Kharkivske shoes 48, Kyiv, 02155, Ukraine, e-mail: anishchvic@gmail.com*

Inverse phase-transfer catalysis (IPTC) of the benzylation reaction of phenols in a two-phase water-dichloromethane system was investigated. 4-methyl-, 4-methoxy- and 4-morpholino- pyridine N-oxides were used as catalysts. It was established that the reactions of benzylation of phenol and hydrolysis of benzoyl chloride in a two-phase water-dichloromethane system do not proceed in the absence of a catalyst. The kinetic parameters of the benzylation reaction of sodium 4-nitrophenolate in a two-phase water–dichloromethane system were obtained. It was shown that the most effective catalyst among those used is 4-methoxypyridine N-oxide. In addition, it was demonstrated that the initial concentration of the catalyst in the aqueous phase affects only the rate of the process, and the yield of the ester remains unchanged. When switching from less basic catalysts (4-methyl- and 4-methoxy- pyridine N-oxides) to more basic (4-morpholinopyridine N-oxide), the rate-determining step changes from the reaction of the formation of an ionic intermediate in the organic phase to the reaction of the N-benzoyloxypyridinium salt with the phenolate ion in water. This was confirmed by the results of kinetic experiments with varying reactants, the order of the reaction for benzoyl chloride and 4-nitrophenol was established when using different catalysts.

The benzylation of a number of mono-phenols (4-nitrophenol, 4-cyanophenol, 2,4-dimethoxy-6-hydroxybenzaldehyde, 4-hydroxy-2-methylquinoline) and di-phenols (resorcinol, hydroquinone, 2,3-dihydroxynaphthalene) was carried out by the IPTC method. The low acidity of phenolic hydroxyls and steric hindrances lead to a decrease in the yield of the corresponding esters. The structures of the synthesized compounds were confirmed by IR and NMR spectroscopy.

**Keywords:** inverse phase-transfer catalysis; benzylation; esters; NMR; IR.

### References

1. Mathias L.J., Vaidya R.A. Inverse phase transfer catalysis. First report of a new class of interfacial reactions. *JACS*. 1986, 108(2), 1093–1094. Doi: 10.1021/ja00265a047.
2. Volkov A.G. Interfacial catalysis. New York: *MarcelDekkerInc.*, 2003. P. 688.
3. Kuo C.S., Jwo J.J. Inverse phase transfer catalysis. Kinetics and mechanism of the pyridine 1-oxide-catalyzed substitution reaction of benzoyl chloride and benzoate ion in a two-phase water/dichloromethane medium. *J. Organ. Chem.* 1992, 57(5), 1991–1995. Doi:10.1021/jo00033a018.
4. Lu Y.L., Jwo J.J. Inverse phase transfer catalysis: kinetics of the pyridine-1-oxide-catalyzed two-phase reactions of methyl-, methoxy-, iodo-, and nitro-benzoyl chlorides and benzoate ions. *J. Mol. Cat. A: Chem.* 2001, 170(9), 57–65. Doi: 10.1016/S1381-1169(01)00076-0.
5. Wang M.L., Ou C.C., Jwo J.J. Effect of the Organic Solvents on the Pyridine 1-Oxide-Catalyzed Reaction of Benzoyl Chloride and Acetate Ion in a Two-Phase Medium. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1994, 33, 2034–2039. Doi: 10.1021/ie00033a003.
6. Wang M.L., Ou C.C., Jwo J.J. Study of the Pyridine 1-Oxide-Catalyzed Two-Phase Reversible Exchange Reaction of Benzoyl Chloride and Butanoate Ion. *Bull. Chem. Soc. Jap.* 1994, 67(11), 2949–2955. Doi: 10.1246/bcsj.67.2949.
7. Titov E.V., Rybachenko V.I., Chotiy C. Ju. Molecular spectra and structure of acyl ammonium salts. *J. Mol. Struc.* 1990, 238(1), 289–305. Doi: 10.1016/0022-2860(90)85021-A.
8. Redko A.M., Physico chemical characteristics of N-acyloxy-pyridinium salts and their catalytic properties in inverse phase transfer catalysis: Abstract of dissertation. ... candidate of chemical sciences: 02.00.04, IPOCC NASU, Donetsk, 2009. (in Ukr)
9. Anishchenko V.N., Redko A.N., Dykun O.M., Rybachenko V.I. Catalytic Benzylation of Alanine in Two-Phase Water–Dichloromethane System. *Theor. Exp. Chem.* 2023, 59, 38–41. Doi: 10.1007/s11237-023-09763-8.