

Л. Я. Штейнберг*

ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕННЫХ АНИЛИНОВ С БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТОЙ, КАТАЛИЗИРУЕМОЙ ПОЛИБУТОКСИТИНАТАМИ

Научно-техническое учреждение «Институт химической технологии и промышленной экологии», пл. Химиков, 3, Рубежное, Луганская обл., 93009, Украина

* e-mail: leon.shteynberg@gmail.com

Каталитическое получение бензанилида взаимодействием бензойной кислоты с анилином — важный модельный процесс прямого каталитического амидирования, интенсивно развиваемый в последнее время в области концепции «зеленой химии». Его изучение является актуальной научной и практической задачей. В данной работе исследовано влияние заместителей в ядре анилина на катализ полибутоксититанатами ацилирования замещенных анилинов бензойной кислотой. Константы скорости этой реакции второго порядка (первый по замещенному анилину и бензойной кислоте; кипящий *орто*-ксилол, 145 °С, ток азота) хорошо коррелируются по уравнению Гам-мета тремя отрезками прямых для отдельных групп заместителей с $\rho = -0.86$ (электронодоноры), 1.12 (слабые электроноакцепторы) и -2.83 (сильные электроноакцепторы). Для объяснения такой зависимости предложен вариант механизма каталитического амидирования, учитывающий формирование в первые минуты реакции буютоксибензоатов титана — истинного катализатора процесса; координационный (поляризация карбонильной связи при взаимодействии с атомом титана катализатора) и кислотный (поляризация карбонильной связи при взаимодействии с комплексом образующегося замещенного бензанилида с буютоксибензоатами титана) маршруты катализа.

Ингибирование каталитической реакции связано с наличием в массе воды, относительного избытка бензойной кислоты и возможной амидо-имидной таутомерией замещенных бензанилидов, сопровождающейся взаимодействием имидной формы последних с буютоксибензоатами титана, что не приводит к маршруту кислотного катализа.

Константы скорости каталитического ацилирования бензойной кислотой замещенных анилинов, содержащих электронодонорные заместители, в воздушной атмосфере коррелируются по уравнению Гаммета отрезком прямой с $\rho = 0.99$, что связано с преобладающим влиянием процессов окисления аминов. На каталитическое ацилирование в сопоставимых условиях замещенных анилинов, содержащих электроноакцепторные заместители, процессы окисления за счет кислорода воздуха влияют мало.

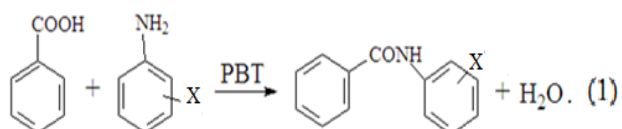
К л ю ч е в ы е с л о в а: полибутоксититанаты, кинетика, константа скорости реакции, бензойная кислота, замещенные анилины, замещенные бензанилиды, уравнение Гам-мета, катализ.

ВВЕДЕНИЕ. Амиды ароматических карбоновых кислот широко применяются в качестве основы пестицидов, медицинских препаратов, красителей, термостойких полимеров [1, 2]. Их получение прямым взаимодействием ароматических карбоновых кислот с ароматическими аминами протекает с относительно низким выходом, а использование в этих процессах хлорсодержащих конденсирующих агентов сопровождается образованием большого количества отходов [3]. Поэтому изучение прямого каталитического ацилирования ароматических аминов ароматическими карбоновыми кислотами является важной научной и практической задачей.

Ранее исследована возможность синтеза замещенных бензанилидов взаимодействием замещенных анилинов с бензойной кислотой в присутствии тетрабутоксититана (ТВТ) и продуктов его гидролиза — полибутоксититанатов (РВТ) [4].

В литературе фактически отсутствуют данные о реакционной способности замещенных анилинов при их взаимодействии с ароматическими карбоновыми кислотами.

Цель настоящей работы — изучение влияния заместителей в реакции замещенных анилинов с бензойной кислотой, катализируемой полибутоксититанатами РВТ:



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Бензойную кислоту, *орто*-ксилол, замещенные анилины AnX ($\text{X} = \text{H}, 2\text{-CH}_3, 3\text{-CH}_3, 4\text{-CH}_3, 3\text{-OCH}_3, 4\text{-OCH}_3, 4\text{-NH}_2, 3\text{-F}, 4\text{-F}, 4\text{-Cl}, 3\text{-Br}, 4\text{-Br}, 3\text{-NO}_2, 4\text{-NO}_2$) очищали и использовали, как описано в работе [4]. Таким

же образом обращались с замещенными анилинами AnX ($\text{X} = 2,5\text{-Cl}_2, 3\text{-Cl}, 4\text{-OCH}_2\text{CH}_3, 2\text{-OCH}_3, 2,3\text{-C}_4\text{H}_4$), которые были получены от компаний Sigma-Aldrich и Acros Organics. Чистоту аминов оценивали методом ГЖХ с помощью хроматографа ЛХМ-8МД, как указано в работе [4].

Замещенные анилиды бензойной кислоты BaX ($\text{X} = 4\text{-OCH}_2\text{CH}_3, 2\text{-OCH}_3, 3\text{-Cl}, 2,5\text{-Cl}_2, 2,3\text{-C}_4\text{H}_4$) синтезировали и выделяли по методике, приведенной в работе [4]. Чистоту анилидов контролировали по температуре плавления, сравнивая с литературными данными, методами тонкослойной хроматографии (ТСХ), ИК- и ПМР-спектроскопии, а также элементным анализом.

Образец РВТ готовили предварительным гидролизом ТВТ в виде *орто*-ксилольного раствора во влажной камере [5]. Полученный раствор катализатора парафинировали в колбах объемом 50 мл и применяли в течение не более двух–трех недель, периодически проверяя активность катализатора в тестовой реакции бензойной кислоты с анилином по выходу бензанилида за 1 час в сопоставимых условиях. При изменении каталитической активности РВТ (выход бензанилида отличался более чем на 3 % за 1 час) начинали работать со следующей колбой с *орто*-ксилольным раствором катализатора. Поскольку состав полученных РВТ точно не известен, их применяли в той же массовой концентрации, что и ТВТ.

Получение замещенных бензанилидов. В колбу, снабженную насадкой Дина-Старка заполненной *орто*-ксилолом, обратным холодильником загружали 16.4 ммоль замещенного анилина, 1.0 г (8.2 ммоль) бензойной кислоты, 40 см³ *орто*-ксилола, помещали колбу в глицериновую баню, продували пространство в колбе над массой в

течение 10–15 мин слабым током азота, который оставался постоянным в течение всего времени протекания реакции. Затем нагревали массу до 30–35 °С до полного растворения исходных веществ, добавляли 0.056 г PBT (0.164 ммоль в пересчете на TBT) и быстро, в течение 2–4 мин, нагревали массу до кипения при 145 °С, выдерживали определенное время, отгоняя азеотроп вода–*орто*-ксилол.

Интенсивность и равномерность кипения реакционной массы контролировали, поддерживая температуру теплоносителя (глицерина) в бане на уровне 159.0 °С в пределах до 0.1 °С, как указано в работе [6].

После окончания выдержки быстро охлаждали реакционную массу до комнатной температуры и проводили определение концентрации непрореагировавшей бензойной кислоты потенциометрическим неводным титрованием с помощью гидроокиси тетраэтиламмония на иономере ЭВ-74 по методике, описанной в работе [7]. В качестве рабочего электрода применяли стеклянный электрод ЭСЛ-43-07, электрода сравнения — хлорсеребряный электрод. Точность измерений составляла ± 1.0 % абсолютных.

Ранее [8, 9] показано, что по этой методике удастся успешно оттитровывать отдельно в смеси бензойную кислоту и замещенные бензанилиды.

При проведении реакции в воздушной атмосфере исключали ток азота, а после окончания реакции выделяли и идентифицировали соответствующие замещенные бензанилиды как в работе [4]. Точность измерений составляла ± 2.5 % абсолютных.

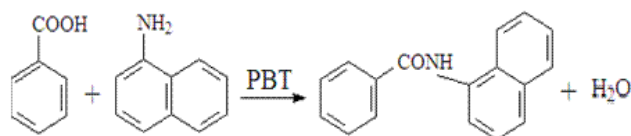
Спектры ЯМР¹H (анализ чистоты замещенных бензанилидов) регистрирова-

ли на спектрометре Varian MR-400 (400 МГц) в дейтерированном ДМСО или в CDCl₃ при 25 °С, в качестве внутреннего стандарта применяли тетраметилсилан. ИК-спектры записывали на приборе Specord UR-75 в таблетках KBr.

Анализ реакционных смесей методом ТСХ проводили с использованием пластин, покрытых силикагелем 60 F254 (Merck). Различные пятна визуализировали с помощью УФ-лампы (254 нм), в ряде случаев — с последующим проявлением с помощью перманганата калия или йода. Элюенты: циклогексан : этилацетат : метанол = 20:9:1 или *n*-гексан : этилацетат = 4:1 (объемные соотношения).

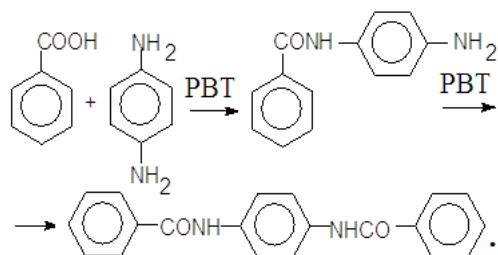
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Для более полной оценки влияния заместителей дополнительно к BaX, полученным в работе [4], исследовали возможность синтеза ряда новых продуктов (уравнение (1)). Показано, что при кипячении в *орто*-ксилоле образуются следующие BaX (X, выход в %/время в ч, $T_{пл}$, °С, литературный источник): 2-ОСН₃, 97/3, 61–62, [10]; 3-Cl, 97/5, 114–116, [10]; 4-ОСН₂СН₃, 95/3, 172–173, [11]; 2,5-Cl₂, 72/8, 120–121, [12].

Кроме замещенных анилинов в реакцию с бензойной кислотой также вступает 1-нафтиламин (X = 2,3-С₄Н₄, 96/6, 157–158, [10]):



В реакционной массе фактически находятся только замещенные бензанилиды, которые выделены количественно, а их строение, кроме $T_{пл}$, подтверждено данными ЯМР¹H- и ИК-спектров, элементным анализом.

Исследована кинетика ацилирования замещенных анилинов бензойной кислотой в присутствии РВТ в инертной атмосфере, в токе азота, при постоянных начальных концентрациях исходных веществ и катализатора в отдельных сериях экспериментов. При проведении реакции парафенилендиамин ($X = 4\text{-NH}_2$) с бензойной кислотой, с учетом преимущественно протекающего моноацилирования до 4'-аминобензанилида и образования относительно малого количества дибензоилпарафенилендиамина [4], последней реакцией при расчетах пренебрегли:



Анаморфозы кинетических кривых ($k_{\text{набл}} \cdot t$) для всех БаХ вычислялись по формулам, представленным в работе [13]. Линейный характер анаморфоз в координатах ($k_{\text{набл}} \cdot t$) — t , при степени превращения бензойной кислоты не более 40–45 % (рис. 1) во всех случаях, свидетельствует о том, что этот процесс формально является реакцией второго порядка (первого по замещенному анилину и бензойной кислоте) [14].

По тангенсу угла наклона анаморфоз были рассчитаны наблюдаемые константы скорости реакции ($k_{\text{набл}}$), выраженные через константы скорости каталитической ($k_{\text{кат}}$) и некаталитической ($k_{\text{некат}}$) реакций:

$$k_{\text{набл}} = k_{\text{некат}} + k_{\text{кат}}, \quad (2)$$

Известно [15], что некаталитическое ацилирование замещенных анилинов бен-

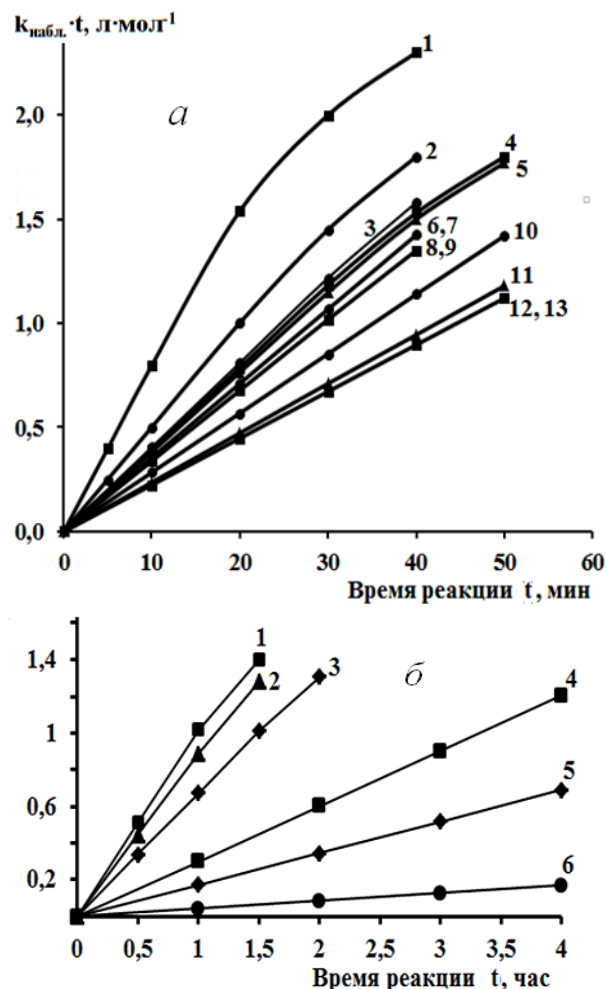


Рис. 1. Анаморфозы кинетических кривых образования $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{X}$ — замещенных бензанилидов ($[\text{PhCOOH}]_0 = 0.205$ моль/л; $[\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{X}]_0 = 0.41$ моль/л; $[\text{PBT}]_0 = 0.0041$ моль/л, где X: 1 — 4-NH₂; 2 — 2-OCH₃; 3 — 4-Cl; 4 — 4-OCH₃; 5 — 4-OC₂H₅; 6 — 4-Br; 7 — 3-OCH₃; 8 — 4-CH₃; 9 — 2-CH₃; 10 — 4-F; 11 — 3-CH₃; 12 — H; 13 — 3-CH₃ (а); 1 — 3-Cl; 2 — 3-Br; 3 — 2,3-С₄Н₄; 4 — 2,5-Cl₂; 5 — 3-NO₂; 6 — 4-NO₂ (б).

зойной кислотой при 160 °С (эта температура близка к температуре реакции в орто-ксилоле — 145 °С) протекает как реакция второго порядка: (первого по аминину и бензойной кислоте). Поэтому можно допустить, что некаталитическое амидиро-

вание в *орто*-ксилоле также является процессом второго порядка, и вычислить $k_{\text{некат}}$ исходя из формулы

$$W_{\text{некат}} = k_{\text{некат}} \cdot ([\text{АнХ}]_0 - [\text{БаХ}]_t) \cdot ([\text{БК}]_0 - [\text{БаХ}]_t), \quad (3)$$

где $[\text{БаХ}]_t$ — концентрация замещенного бензанилида (моль·л⁻¹) в момент времени t (ч); $[\text{АнХ}]_0$, $[\text{БК}]_0$ — начальные концентрации замещенного анилина и бензойной кислоты соответственно.

При этом $W_{\text{некат}}$ рассчитывали как среднюю скорость для выхода БаХ за 6 часов по формуле [14]:

$$W_{\text{некат}} = \frac{[\text{БаХ}]_t - [\text{БаХ}]_0}{t}, \quad (4)$$

где $[\text{БаХ}]_0$ — начальная концентрация, равная нулю.

Для всех аминов некаталитическая реакция протекает с выходом не более 0.5–1.5 % за 1 час. Поэтому рассчитанными с применением уравнений (3), (4) $k_{\text{некат}}$, ввиду их относительно малого значения, в уравнении (2), как и ранее для ацилирования анилина бензойной кислотой, можно пренебречь.

С целью оценки влияния заместителей X построены зависимости логарифмической константы скорости каталитической реакции от σ -констант (рис. 2) и логарифмических констант основности K_{bX} (рис. 3). Если брать значение последних в воде, то тут большое влияние играет гидратация заместителей X, что может приводить к искажению результатов [18]. Поэтому, для вычисления $\lg(K_{bX}/K_{bH})$ воспользовались данными по константам ассоциации АнХ с фенолом в малополярном четыреххлори-

стом углеводе [19]. Ранее, используя этот растворитель, нам удалось успешно проводить гидролиз ТБТ и изучать его протекание с помощью метода ПМР-спектроскопии [5].

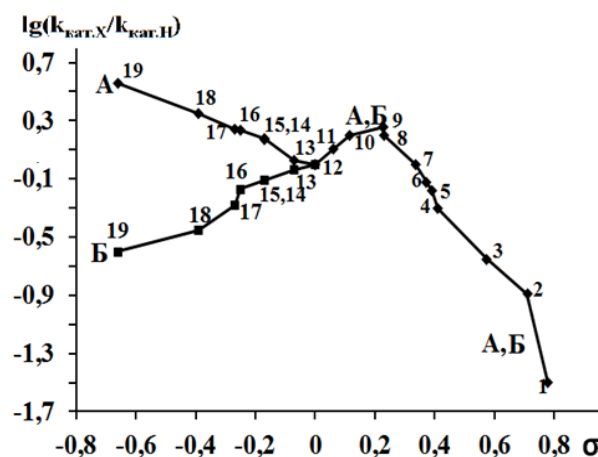


Рис. 2. Корреляция констант скорости каталитического образования замещенных бензанилидов $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{X}$ (по данным рис. 1) $\lg(k_{\text{кат},X}/k_{\text{кат},H})$ σ -константами Гаммета для *мета*- и *пара*-X, Тафта — для *орто*-X [16], для 1-нафтиламина [17]. Для X = 2,5-Cl₂ σ -константа посчитана как сумма σ -констант при X = 2-Cl и 5-Cl. Номера точек по X: 4-NO₂ (1); 3-NO₂ (2); 2,5-Cl₂ (3); 2,3-C₄H₄ (4); 3-Br (5); 3-Cl (6); 3-F (7); 4-Br (8); 4-Cl (9); 3-OCH₃ (10); 4-F (11); H (12); 3-CH₃ (13); 2-CH₃ (14); 4-CH₃ (15); 4-OC₂H₅ (16); 4-OCH₃ (17); 2-OCH₃ (18); 4-NH₂ (19); Кривая A — реакция в токе азота; кривая B — в воздушной атмосфере.

Как видно из рис. 2, (кривая A), Гамметовская зависимость имеет сложный нелинейный вид. На кривой наблюдаются один максимум и один минимум. Для отдельных групп заместителей можно использовать корреляцию отрезками прямых: для электронодоноров (от X = H до X =

NH_2 , $\rho = -0.86$, коэффициент корреляции $r = 0.972$) и относительно сильных электроакцепторов (от $X = 4\text{-NO}_2$ до $X = 4\text{-Cl}$, $\rho = -2.83$, $r = 0.962$) — удовлетворительная корреляция; для относительно слабых электроакцепторов (от $X = 4\text{-Cl}$ до $X = \text{H}$, $\rho = 1.12$, $r = 0.913$) — приблизительная корреляция.

На рис. 3 (хотя здесь отражены данные не для всех X , а только для известных по работе [19]) наблюдается сходная форма кривой, как и на рис. 2 (кривая А).

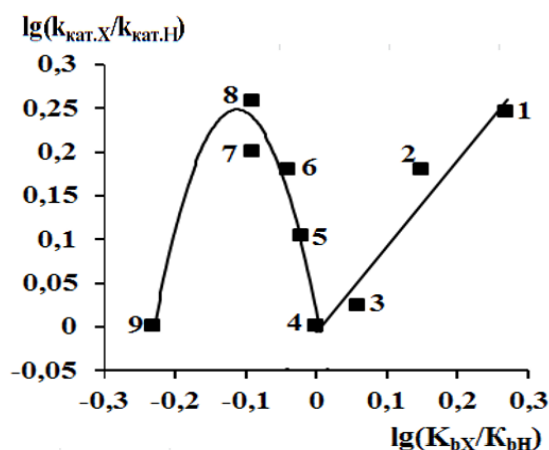
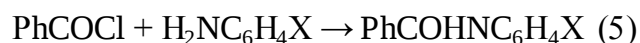


Рис. 3. Корреляция констант скорости каталитического образования замещенных бензанилидов $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{X}$ (по данным рис. 1) $\lg(k_{кат.X}/k_{кат.H})$ логарифмическими константами основности $\lg(K_{bX}/K_{bH})$ (вычислены по данным работы [19]). Номера точек по X : 4-ОСН₃ (1); 4-СН₃ (2); 3-СН₃ (3); H (4); 4-F (5); 2-СН₃ (6); 4-Br (7); 4-Cl (8); 3-F (9).

Показано [16, 20], что нелинейные соотношения для констант скорости в Гамметовских координатах и в зависимости от ρK_b аминов типа U-образной кривой с максимумом или минимумом, ломаной кривой, выпуклых и вогнутых кривых могут свидетельствовать о сложном многостадийном механизме или двух параллельных мар-

шрутах протекания реакции, наличии таутомерных равновесий, смене скоростью определяющей стадии реакции, близости значений констант скорости или констант равновесия отдельных стадий, в том числе и в химии координационных соединений при образовании различных комплексов.

Известны данные по реакционной способности замещенных анилинов в процессах ацильного переноса при синтезе замещенных бензанилидов. Так влияние заместителей широко изучено в реакции $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{X}$ с бензоилхлоридом:



Установлено, например, [16, 18], что при 25 °С в среде бензола или хлорбензола, близких по полярности к орто-ксилолу, зависимости логарифмической константы скорости этой реакции от σ -констант описываются отрезками прямых с $\rho = -2.78$ и -3.26 соответственно.

В присутствии бифункциональных катализаторов синтез замещенных бензанилидов (уравнение (5)) в бензоле, в тех же условиях, описывается кинетическими уравнениями с $\rho = -2.98$ (катализ уксусной кислотой) и $\rho = -1.54$ (катализ за счет $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{POOH}$) [18].

Таким образом при взаимодействии замещенных анилинов с бензоилхлоридом в синтезе замещенных бензанилидов ρ , как правило, всегда имеет отрицательное значение, что связано с усилением нуклеофильности анилина за счет введения электронодонорных заместителей при атаке карбонильного атома углерода, и не совпадает по знаку со значениями ρ для относительно слабых электроакцепторов в изучаемой реакции (1).

В синтезе амидов реакцией карбоно-

вых кислот с аминами наблюдаются кривые с максимумами в логарифмических координатах констант скорости реакции в зависимости от pK_b . Их наличие объясняют протонированием амина карбоновой кислотой с образованием соответствующей соли, ионной пары или Н-комплекса, в которых протонированный амин не способен к атаке на карбоновую кислоту [21].

Например, при изучении реакции карбоновых кислот с ароматическими и алифатическими аминами в условиях термической (150 °С) или микроволновой активации показано [22], что нет прямой зависимости между реакционной способностью и pK_b аминов, а выход соответствующих амидов карбоновых кислот за одно и то же время меняется в следующем порядке: бензиламин (pK_b 4.67) > *n*-октиламин (pK_b 3.35) > *n*-анизидин (pK_b 8.36) > анилин (pK_b 9.37). Это связывают с частичным протонированием аминов.

Известны значения констант скорости некаталитической реакции (уравнение (1)) для $X = H$, 4- CH_3 , 2,3- C_4H_4 , 4- NO_2 , проводимой в расплаве реагирующих веществ с барботажем азота через массу [15]. Удовлетворительная корреляция отрезком прямой в координатах логарифмической константы скорости — pK_a аминов наблюдается только при 180 °С. Расчет, выполненный нами по данным работы [15], дал значение $\rho = -0.76$ ($r = 0.843$).

В работе [2] представлен обширный материал по катализу соединениями металлов подгруппы титана реакции карбоновых кислот с аминами. Признавая, что протонирование амина делает его нерекционноспособным по отношению к карбоновой кислоте, в статье отмечают и ряд

особенностей. Не исключается то, что избыток карбоновой кислоты может также влиять на другие стадии катализа за счет $ZrCl_4$.

Отмечено, что при катализе на основе $Hf(Cp)_2Cl_2$ реакции фенилуксусной кислоты с галогензамещенными аминами, бензиламин и 4-метоксибензиламин более реакционноспособны, чем 4-фторбензиламин и 4-хлорбензиламин в течение первых 150 мин проведения амидирования. Затем скорости образования указанных аминов становятся примерно равными. Полагают, что это может свидетельствовать о том, что повышенная электронная плотность на аминогруппе замещенного бензиламина более важна на стадии образования активного катализатора на основе $Hf(Cp)_2Cl_2$, в то время, как это не существенно для стадии самой нуклеофильной атаки амином фенилуксусной кислоты.

Анализируя известные публикации по каталитическому взаимодействию карбоновых кислот с аминами, можно, на наш взгляд, отметить следующее:

—очень малое число работ содержит кинетические данные;

—модель связывания амина карбоновой кислотой в течение всего времени амидирования не отражает первый этап реакции, протекающий при комнатной температуре (в момент придачи всех компонентов в реакционную смесь), и участие карбоновой кислоты и воды в формировании активного катализатора;

—детальные объяснения зависимостей логарифмических констант скорости от pK_b аминов или σ -констант отсутствуют;

—практически ничего не говорится о взаимодействии образовавшегося амида кар

боновой кислоты с исходным катализатором и возможным катализе такими комплексами.

Поэтому для объяснения вида кривых на рис. 2 (кривая А) и 3 использовали полученные ранее результаты по влиянию на протекание реакции образования бензанилида (уравнение (1)) концентраций исходных веществ и конечных продуктов. Для наглядности представления обсуждаемых результатов изменения отдельных факторов, влияющих на величину наблюдаемой константы скорости каталитической реакции, представлены в виде кривых зависимости от σ -констант (рис. 4). При этом кривые обсуждаются на качественном уровне, без количественных данных и соответствующего масштабирования.

Первоначально в исходной *орто*-ксилольной реакционной массе находятся анилин, бензойная кислота и вода. Как показано ранее [5], количество последней в *орто*-ксилоле, взятом для проведения реакции, составляет до 300 % мол. по отношению к используемому титансодержащему катализатору, при получении которого также поглощается еще 130–140 % мол. воды. Таким образом на начало процесса амидирования мольное соотношение Ti : вода составляет примерно 1 : (4.3–4.4). Известно [5, 23], что последняя при этом способствует уменьшению каталитической активности как ТВТ так и РВТ за счет образования более «сшитых» по структуре РВТ.

Бензойная кислота формирует структуру полимера бутоксибензоата титана (РВВТ), являющегося истинным катализатором амидирования, что сопровождается достижением максимума по каталитической активности [24, 25]; кислота предотвращает его гидролиз водой [26].

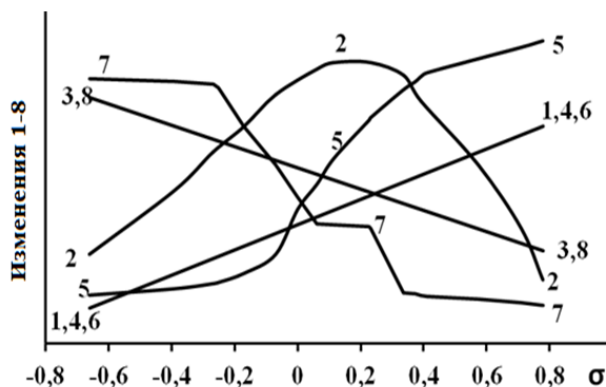
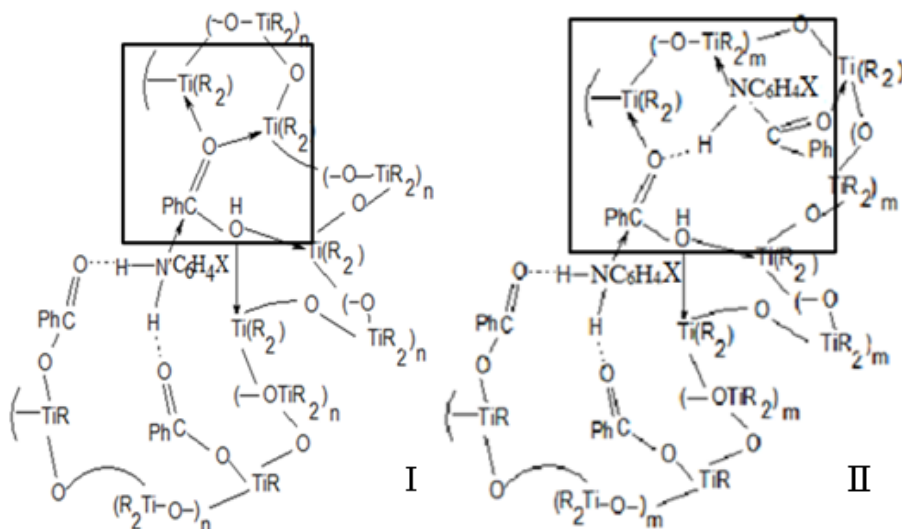


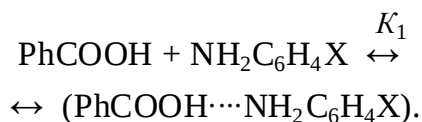
Рис. 4. Возможные изменения концентраций катализаторов, побочных продуктов окисления; констант скорости и равновесия при каталитическом амидировании как функции σ -констант: 1 – концентрация свободной формы бензойной кислоты [БК] при формировании активного катализатора РВВТ; 2 – концентрации координационного катализатора $[РВВТ]_0$ в начале процесса амидирования; 3 – реакционная способность замещенных анилинов $NH_2C_6H_4X$ (k_1 и k_2); 4 – доля имидной формы замещенных бензанилидов (K_7); 5 – концентрация координационного катализатора $[РВВТ]_t$ в момент времени t ; 6 – эффективность кислотного катализатора (кислотность комплексов РВВТ с BaX); 7 – концентрация кислотного катализатора $K_6 \cdot [РВВТ] \cdot [BaX]_t / (1 + K_7)$; 8 – склонность к окислению замещенных анилинов (величина $[P_1]_t$ и $[P_2]_t$).

Не исключено, что внедренные в цепь полититаната бензоатные лиганды могут играть роль нуклеофильных центров катализа. Ниже приведен пример фрагмента гипотетического каталитического комплекса (I), структура которого составлена по аналогии с комплексом для реакции анилина с бензойной кислотой, описанным в работе [13]. В нем возможна активация бензойной кислоты за счет координации ее карбонильной группы с двумя атомами титана.



R — PhCOO, BuO, OH, =O; $n = 1, 2, 5 \dots 10$.

Ранее [24] нами с помощью метода ПМР установлено, что бензойная кислота (БК) в *орто*-ксилоле существует как в свободном виде так и связанная с анилином, подобным образом, по-видимому, и с его замещенными АнХ в виде Н-комплекса (K_1).



В работе [21] получены сходные результаты по существованию Н-комплекса бензойной кислоты с анилином в толуоле. Показано также, что его образование не сопровождается выделением тепла, в отличие от связывания алифатических аминов с бензойной кислотой. Не исключено, что последняя связана в Н-комплекс с анилином только при комнатной температуре.

Тогда, в упрощенном виде распределение между этими двумя формами, в зависимости от начальной концентрации $[\text{БК}]_0$ и $[\text{АнХ}]_0$, при растворении исходных веществ в *орто*-ксилоле можно предста-

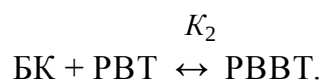
вить в виде:

$$\begin{aligned} [\text{БК}]_0 &= [\text{БК}] + \\ &+ K_1[\text{БК}][\text{АнХ}]_0; \\ [\text{БК}] &= [\text{БК}]_0 / (1 + \\ &+ K_1[\text{АнХ}]_0). \end{aligned}$$

Связывая различное количество бензойной кислоты, анилин способен выступать в качестве регулятора каталитической активности ТВТ и РВТ, а ее значение проходит через максимум в зависимости от концентрации анилина [13, 26].

Аналогично влиянию роста начальной концентрации анилина, по мере увеличения электронодонорных свойств заместителя X и уменьшения значений σ -констант, будет возрастать связывание бензойной кислоты в Н-комплекс и снижаться концентрация ее свободной формы (рис. 4, кривая 1).

Таким образом при добавлении РВТ в массу структура катализатора закрепляется *in situ* за счет взаимодействия с бензойной кислотой (K_2) и образования бутоксибензоатов титана (РВВТ), и это, судя по выделению бутилбензоата и бутанола, происходит в первые несколько минут, сразу же после приготовления реакционной массы в начале ее подогрева [6, 26].

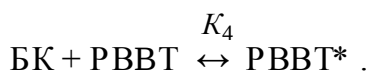


Если в ксилольном растворе присутствует очень мало свободной бензойной кислоты, то решающую роль может играть

взаимодействие РВТ с водой (K_3), приводящее к получению неактивных в катализе продуктов глубокого гидролиза (условно обозначены как TiO_2) [5, 23]



Процесс образования полимерных цепей катализатора носит необратимый характер и, в зависимости от мольного соотношения вода : РВТ и/или бензойная кислота : РВТ, реализуется как активация, так и дезактивация исходного РВТ [24, 25, 27]. Последняя возможна также за счет взаимодействия образовавшегося РВВТ с избытком бензойной кислоты (K_4), что приводит к образованию малоактивного в катализе, «сшитого» полимера РВВТ*, в котором затруднен доступ бензойной кислоты, реагирующей с AnX , к атомам титана [24]



Тогда баланс по начальной концентрации $[PVT]_0$ можно записать в виде:

$$[PVT]_0 = [PVT] + K_2[PVT][BK] + K_2K_4[PVT][BK]^2 + K_3[PVT][H_2O]_0.$$

При этом начальная концентрация образующегося активного катализатора $[PVB]_0$ определяется как:

$$\begin{aligned} [PVB]_0 &= K_2 \cdot [PVT] \cdot [BK] = \\ &= \frac{K_2 \cdot [PVT]_0 \cdot [BK]}{(1 + K_2[BK] + K_2K_4[BK]^2 + K_3[H_2O]_0)} = \\ &= \frac{K_2[PVT]_0[BK]_0(1 + K_1[AnX]_0)}{(1 + K_1[AnX]_0)^2(1 + K_3[H_2O]_0) + (1 + K_1[AnX]_0)K_2 \cdot [BK]_0 + K_2K_4 \cdot [BK]_0^2}. \end{aligned} \quad (6)$$

Если X является сильным акцептором, значение K_1 очень мало, $[BK]$ бли-

зка к $[BK]_0$, гидролиз РВТ фактически не протекает. Тогда может быть, что

$$K_2 \cdot [BK]_0 + K_2 \cdot K_4 \cdot [BK]_0^2 \gg 1 + K_3 \cdot [H_2O]_0,$$

а уравнение (6) имеет вид:

$$\begin{aligned} [PVB]_0 &= \frac{K_2[PVT]_0[BK]_0}{(K_2[BK]_0 + K_2K_4[BK]_0^2)} = \\ &= \frac{[PVT]_0}{1 + K_4[BK]_0}. \end{aligned} \quad (7)$$

Как видно из уравнения (7), $[PVB]_0$ при этом принимает минимальное значение.

Если X является сильным донором, значение K_1 очень велико, $[BK]$ очень мала, гидролиз РВТ протекает интенсивно. Тогда вероятно, что $1 + K_3[H_2O]_0 \gg K_2[BK]_0 + K_2K_4[BK]_0^2$, а уравнение (6) преобразуется:

$$[PVB]_0 = \frac{K_2[PVT]_0[BK]_0}{K_1[AnX]_0(1 + K_3[H_2O]_0)}. \quad (8)$$

Из уравнения (8) видно, что $[PVB]_0$ при этом также может принимать минимальное значение.

Если X обладает слабыми электронодонорными или электроноакцепторными свойствами, с учетом квадратичного значения K_1 в знаменателе уравнения (6), величина $[PVB]_0$ будет проходить через максимум [28] (рис. 4, кривая 2). Отметим, что его значение может еще более сильно меняться в зависимости от природы X , если учесть ассоциацию бензойной кислоты. По формулам, взятым из литературы и при-

веденным в работе [13], можно посчитать количе-

ство мономера бензойной кислоты при $[BK]_0$, равной 0.205 моль/л. При комнат-

ной температуре оно колеблется в пределах 0.011–0.012 мол/л, в зависимости от учета образования димера и тримера бензойной кислоты, что в 17–18 раз меньше значения $[BK]_0$.

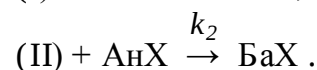
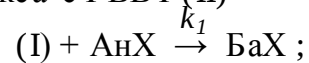
В работах школы академика Л.М. Литвиненко по ацилированию аминов производными карбоновых кислот в различных неполярных растворителях приводятся многочисленные примеры по димеризации бензойной кислоты и близкой к ней по кислотности уксусной кислоты [18, 29]. Только с учетом самоассоциации этих двух кислот, выступающих в роли бифункционального катализатора в синтезе амидов карбоновых кислот, авторам удается корректно объяснить полученные кинетические данные.

После образования РВВТ, подогрева реакционной массы до 145 °С, начала интенсивного кипения и отгонки воды начинается непосредственно процесс амидирования. При этом вся бензойная кислота постепенно участвует в реакции, а образующаяся вода отгоняется в неравновесном процессе и уже не влияет на активность катализатора [6].

На рис. 4 (кривая 3) показано изменение реакционной способности замещенных анилинов по отношению к бензойной кислоте, выведенное на основании приведенных выше данных по синтезу замещенных бензанилидов в различных каталитических и некаталитических реакциях.

Согласно данным работы [8] образование BaX (уравнение (1)) может протекать по двум маршрутам катализа, условно названным координационный (k_1) и кислотный (k_2). Первый реализуется за счет координации бензойной кислоты с атомом титана в комплексе (I), второй — по

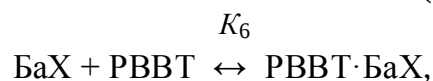
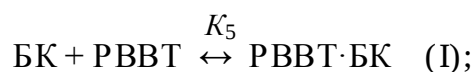
мере получения соответствующего BaX и его комплекса с РВВТ (II)

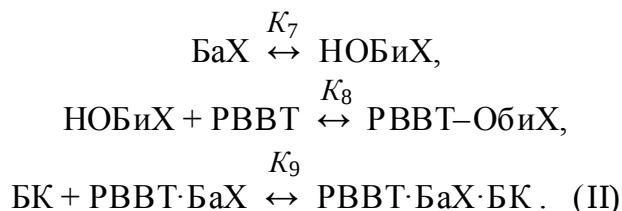


В таком комплексе один из атомов титана связан, в первую очередь, с BaX , что приводит к наличию у последнего относительно кислого атома водорода в NH -группе. При этом карбонильная группа бензойной кислоты может активироваться за счет взаимодействия как с одним атомом титана, так и посредством H -связи с кислым водородом NH -группы, что и соответствует маршруту кислотного катализа с константой скорости k_2 . Отличающиеся в комплексах (I) и (II) фрагменты выделены для полноты восприятия (схема выше).

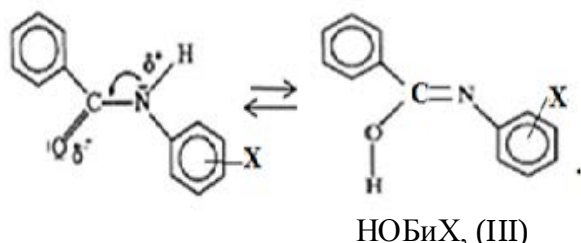
Замещенный анилин в комплексах (I) и (II) может активироваться одинаково, за счет образования H -связи водородов аминогруппы с нуклеофильными центрами катализа, в роли которых могут выступать кислородсодержащие лиганды, в том числе и бензоатные, например, как при катализе бензоатами олова в синтезе амидов карбоновых кислот [30].

В начале реакции происходят активация бензойной кислоты (K_5) в комплексе (I), затем получение BaX и кислотного катализатора (K_6), таутомерные превращения образовавшегося BaX из амидной в имидную форму ($HOBiX$) (K_7), взаимодействие последней с РВВТ (K_8) и активация бензойной кислоты (K_9) в комплексе (II):





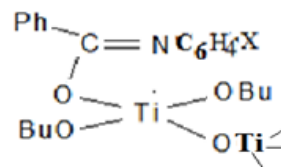
На рис. 4 (кривая 4) показано возможное изменение доли имидной формы (НОБиХ) БаХ в неполярном растворителе в зависимости от электронных свойств заместителя X, по данным работ [31, 32]:



Ранее [8], только с учетом амидо-имидной таутомерии, удалось объяснить наличие максимума константы скорости каталитического образования бензанилида в зависимости от величины σ -констант X при добавке замещенных бензанилидов $\text{XC}_6\text{H}_4\text{CONHC}_6\text{H}_5$.

Далее приведен фрагмент комплекса (РВВТ-ОБиХ), образовавшегося при реакции с РВВТ (K_8), который, как видно, не имеет кислого атома водорода у атома

азота, что приводит к уменьшению концентрации кислотного катализатора и ингибированию катализа:



РВВТ-ОБиХ

С учетом рассмотренных выше уравнений баланс по [РВВТ] в процессе реакции можно выразить следующим равенством:

$$\begin{aligned}
 [\text{РВВТ}]_0 &= [\text{РВВТ}] + K_5[\text{РВВТ}][\text{БК}]_t + \\
 &+ K_6[\text{РВВТ}][\text{БаХ}] + K_8[\text{РВВТ}][\text{НОБиХ}] + \\
 &+ K_9K_6[\text{РВВТ}][\text{БК}]_t[\text{БаХ}], \quad (9)
 \end{aligned}$$

где $[\text{БК}]_t$ — концентрация БК в момент времени t .

Баланс по амидной и имидной формам замещенного бензанилида в первом приближении можно представить как

$$[\text{БаХ}]_t = [\text{БаХ}] + K_7 \cdot [\text{БаХ}],$$

$$[\text{БаХ}] = [\text{БаХ}]_t / (1 + K_7).$$

Тогда выражения для [РВВТ] и $W_{\text{кат}}$ будут иметь следующий вид:

$$\begin{aligned}
 [\text{РВВТ}] &= \frac{[\text{РВВТ}]_0}{(1 + K_5[\text{БК}]_t + K_6[\text{БаХ}] + K_8[\text{НОБиХ}] + K_6K_9[\text{БК}]_t[\text{БаХ}])} = \\
 &= \frac{(1 + K_7)[\text{РВВТ}]_0}{(1 + K_7 + K_5[\text{БК}]_t + K_5K_7[\text{БК}]_t + K_6[\text{БаХ}]_t + K_8K_7[\text{БаХ}]_t + K_6K_9[\text{БК}]_t[\text{БаХ}]_t)} = \\
 &= \frac{(1 + K_7)K_2[\text{РВТ}]_0[\text{БК}]_0(1 + K_1[\text{АнХ}]_0)}{(1 + K_7 + K_5[\text{БК}]_t + K_5K_7[\text{БК}]_t + K_6[\text{БаХ}]_t + K_8K_7[\text{БаХ}]_t + K_6K_9[\text{БК}]_t[\text{БаХ}]_t)} = \\
 &= \frac{1}{(1 + K_1[\text{АнХ}]_0)^2(1 + K_3[\text{H}_2\text{O}]_0) + (1 + K_1[\text{АнХ}]_0)K_2[\text{БК}]_0 + K_2K_4[\text{БК}]_0^2)}; \quad (10)
 \end{aligned}$$

$$W_{кат} = (k_1 K_5 + k_2 K_9 K_6 [BaX]) [PBVT] [BK]_t [AnX]_t =$$

$$= \frac{(k_1 K_5 + k_1 K_5 K_7 + k_2 K_9 K_6 [BaX]_t) [BK]_t [AnX]_t (1 + K_7) K_2 [PBT]_0 [BK]_0 (1 + K_1 [AnX]_0)}{(1 + K_7 + K_5 [BK]_t + K_5 K_7 [BK]_t + K_6 [BaX]_t + K_7 K_8 [BaX]_t + K_6 K_9 [BK]_t [BaX]_t)}$$

$$\cdot \frac{1}{(1 + K_1 [AnX]_0)^2 (1 + K_3 [H_2O]_0) + (1 + K_1 [AnX]_0) K_2 [BK]_0 + K_2 K_4 [BK]_0^2}, \quad (11)$$

где $[AnX]_t$ — концентрация AnX в момент времени t .

В момент времени $t = 0$, $[BaX]_t = 0$, маршрут кислотного катализа отсутствует, $[BK]_t$ близко к $[BK]_0$, уравнение (10) для концентрации координационного катализатора $[PBVT]$ можно преобразовать как

$$[PBVT] = \frac{[PBVT]_0}{(1 + K_5 [BK]_0)};$$

Уравнение (11) будет иметь вид

$$W_{кат.} = \frac{k_1 K_5 [BK]_0 [AnX]_0 [PBVT]_0}{(1 + K_5 [BK]_0)} =$$

$$= k_{кат} [BK]_0 [AnX]_0,$$

где $k_{кат.} = \frac{k_1 K_5 [PBVT]_0}{(1 + K_5 [BK]_0)}. \quad (12)$

Тогда, если X — сильный электроноакцептор, с учетом выражения $[PBVT]_0$ по уравнению (7), $k_{кат}$ (уравнение (12)) можно вычислить как

$$k_{кат} = \frac{k_1 K_5 [PBT]_0}{(1 + K_5 [BK]_0)(1 + K_4 [BK]_0)} =$$

$$= k_1 \cdot \text{const1}, \quad (13)$$

где $\text{const1} = \frac{K_5 [PBT]_0}{(1 + K_5 [BK]_0)(1 + K_4 [BK]_0)}.$

Такое выражение $k_{кат}$ прямо пропорционально k_1 и при изменении последнего, как в реакции (5), хорошо соответствует экспериментальной кривой (рис. 2, кривая A).

В случае, если X является сильным электронодонором, с учетом выражения $[PBVT]_0$ по уравнению (8), $k_{кат}$ (уравнение (12)) будет вычисляться как

$$k_{кат} = \frac{k_1 K_5 K_2 [PBT]_0 [BK]_0}{K_1 [AnX]_0 (1 + [H_2O]_0) (1 + K_5 [BK]_0)} =$$

$$= \frac{k_1 \text{const2}}{K_1},$$

где

$$\text{const2} = \frac{K_5 K_2 [PBT]_0 [BK]_0}{[AnX]_0 (1 + K_3 [H_2O]_0) (1 + K_5 [BK]_0)}.$$

При этом симбатное изменение k_1 и K_1 , обуславливает меньшее значение $|r|$ по сравнению с $|r|$ для сильных электроноакцепторов, что также хорошо соответствует экспериментальной кривой (рис. 2, кривая A).

Если X — слабый акцептор или слабый донор, с учетом выражения $[PBVT]_0$ по уравнению (6), $k_{кат}$ (уравнение (12)) будет вычисляться следующим образом:

$$k_{кат} = \frac{k_1 K_5 K_2 [PBT]_0 [BK]_0 (1 + K_1 [AnX]_0)}{Q}$$

$$\cdot \frac{1}{1 + K_5 [BK]_0}. \quad (14)$$

где $Q = (1 + K_1 [AnX]_0)^2 (1 + K_3 [H_2O]_0) +$

$$+ (1 + K_1 [AnX]_0) K_2 [BK]_0 + K_2 K_4 [BK]_0^2,$$

При этом, с учетом квадратичного значения K_1 в знаменателе Q уравнения (14), значение $k_{кат}$ может проходить через максимум [28].

По мере протекания реакции в момент времени t , если X — сильный электроноакцептор, $[BaX]_t$, K_6 , K_8 , K_9 — имеют низкие значения; $[BK]_t$ — велико и близко к $[BK]_0$, $k_{кат}$ будет меняться по уравнению (13). Тогда $[PBVT]$ будет близкой к $[PBVT]_0$, и она будет медленно уменьшаться по ходу реакции (рис. 4, кривая 5), что также соответствует преимущественному протеканию реакции по маршруту координационного катализа.

Когда X — электронодонор, по мере протекания реакции в момент времени t K_6 , $[BaX]_t$ — относительно велики, фактически весь $PBVT_t$ связан в комплекс с BaX (рис. 4, кривая 5), а концентрация координационного катализатора может иметь минимальное значение. При этом изменение его концентрации для относительно слабых электроноакцепторов может проходить более резко (рис. 4, кривая 5).

Как показано в работе [9], кислотность замещенных бензанилидов

$XC_6H_4CONHC_6H_5$ усиливается электроноакцепторными заместителями и подавляется электроно-донорными группами, и эта зависимость подчиняется уравнению Гаммета в координатах pK_a соответствующего замещенного бензанилида — σ .

Можно предположить, что кислотность комплексов BaX с $PBVT$ также будет меняться сходным образом (рис. 4, кривая 6).

Более сложные изменения может претерпевать по ходу процесса концентрация кислотного катализатора $K_6 \cdot [PBVT] \cdot [BaX]$

(рис. 4, кривая 7) при реализации катализа в комплексе (II).

Если X является сильным электроноакцептором, K_6 имеет низкое значение, $[BaX]_t$ также очень мало, соответственно мала и концентрация $[HOBiX]$, несмотря на высокое значение K_7 . Поэтому концентрация кислотного катализатора будет расти очень медленно.

При переходе к слабым электроноакцепторам X происходит постепенный рост $[BaX]_t$, K_6 и, соответственно, концентрации кислотного катализатора (первый подъем на кривой 7) по мере уменьшения σ -констант.

Хотя константа равновесия (K_7) образования имидной формы замещенного бензанилида уменьшается, ее концентрация все еще растет пропорционально увеличению $[BaX]_t$. Поэтому возможно наличие «плато» на кривой 7 и запаздывание роста концентрации кислотного катализатора. При этом суммарная концентрация катализаторов $K_6 \cdot [PBVT] \cdot [BaX]$ и $\cdot [PBVT]$ на этом участке снижается, что и может быть причиной положительного значения ρ .

При переходе к электронодонорным заместителям X и снижении доли имидной формы замещенного бензанилида (III) концентрация кислотного катализатора опять начинает расти быстро, затем эта зависимость может опять переходить на плато, когда уже весь $PBVT$ связан в комплекс с BaX (рис. 4, кривая 7). Тогда K_7 , K_8 и K_9 становятся малы, а K_6 — велико;

$$k_2 K_9 K_6 \cdot [BaX]_t >> k_1 K_5 + k_1 K_5 K_7;$$

$$K_6 [BaX]_t >> 1 + K_7 + K_5 [BK]_t + K_5 K_7 [BK]_t + K_8 K_7 [BaX]_t + K_9 K_6 [BK]_t [BaX]_t;$$

а уравнение (11), с учетом уравнения (9), может принять следующий вид:

$$\begin{aligned}
 W_{кат} &= \\
 &= \frac{k_2 K_9 K_6 [BaX]_t [BK]_t [AnX]_t K_2 [BK]_0 [PBT]_0}{(K_1 [AnX]_0 (1 + K_3 [H_2O]_0) + K_2 [BK]_0) K_6 [BaX]_t} = \\
 &= \frac{k_2 K_9 [BK]_t [AnX]_t K_2 [BK]_0 [PBT]_0}{(K_1 [AnX]_0 (1 + K_3 [H_2O]_0) + K_2 [BK]_0)} = \\
 &= k_{кат} \cdot [BK]_t \cdot [AnX]_t, \quad (15)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{где } k_{кат} &= \frac{k_2 K_9 K_2 [BK]_0 [PBT]_0}{(K_1 [AnX]_0 (1 + K_3 [H_2O]_0) + K_2 [BK]_0)} = \\
 &= \frac{k_2 K_9 \cdot \text{const3}}{K_1 \cdot \text{const4} + \text{const5}},
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{а} \quad \text{const3} &= K_2 [BK]_0 [PBT]_0, \\
 \text{const4} &= [AnX]_0 (1 + K_3 [H_2O]), \\
 \text{const5} &= K_2 [BK]_0.
 \end{aligned}$$

Из этого выражения видно, что даже при переходе от координационного маршрута к маршруту кислотного катализа и глубокой степени превращения скорость каталитической реакции может меняться по уравнению второго порядка. При этом симбатное изменение k_1 и K_1 и антибатное изменение K_9 , в зависимости от значений σ -констант, обуславливает меньшую величину $|r|$ по сравнению с $|r|$ для сильных электроноакцепторов.

Для относительно слабых электроноакцепторов X в момент времени t величина $k_{кат}$, с учетом возможных изменений концентрации катализаторов и протекания реакции по маршрутам координационного и кислотного катализа (уравнение (11)), может меняться сложным образом, проходя через максимум и минимум.

Отметим также отсутствие выражен-

ного «орто-эффекта»: значения логарифмических констант скорости для всех орто-замещенных анилинов ($X = 2\text{-OCH}_3$, 2-CH_3 , $2,5\text{-Cl}_2$, $2,3\text{-C}_4\text{H}_4$) попадают на общую кривую для мета- и пара-заместителей X . Последнее можно объяснить тем, что в каталитических комплексах (I), (II) AnX , по-видимому, способен активироваться за счет периферийных нуклеофильных центров катализа, но не взаимодействует непосредственно с атомами Ti , координированными с карбонильной группой бензойной кислоты, и таким образом не создает стерических препятствий для координации последней.

С точки зрения практики важны закономерности протекания реакции (уравнение (1)) в воздушной атмосфере. Установлено, что каталитическое взаимодействие бензойной кислоты с AnX в этом случае имеет свои особенности. Для анилина и AnX (X — электроноакцептор) значения констант скоростей образования бензанилида, BaX и вид кривой B совпадают с таковыми для реакции в инертной атмосфере и кривой A (рис. 2). Определение выхода замещенных бензанилидов путем потенциометрического неводного титрования и выделения конечного продукта по описанным выше методикам дает близкие результаты. Ранее на примере взаимодействия анилина с бензойной кислотой показано [6], что даже барботаж воздуха через реакционную массу в течение всего времени протекания реакции не приводит к уменьшению выхода бензанилида.

При каталитическом ацилировании бензойной кислотой AnX (X — электронодонор) наблюдается потемнение реак-

ционной массы, БаХ образуются с относительно низким выходом (по сравнению с реакцией, проводимой в инертной атмосфере) и большим количеством побочных продуктов и смол (данные ТСХ).

Установлено, что методика потенциометрического титрования дает при этом плохо воспроизводимые результаты: титруются еще какие-то кислые примеси, кроме бензойной кислоты, и общее содержание последней оказывается завышенным.

Каталитическое ацилирование замещенных анилинов $\text{XN}_2\text{C}_6\text{NH}_2$ бензойной кислотой в воздушной атмосфере

X	Время, ч	Выход, %	$k_{\text{набл}}, \text{л} \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$
4-NH ₂	3	42.0	0.338
2-ОСН ₃	2	40.0	0.478
4-ОСН ₃	1	29.0	0.706
4-ОСН ₂ СН ₃	1	37.0	0.910
4-СН ₃	1	43.0	1.045
2-СН ₃	1	43.0	1.045

С учетом этих особенностей значения констант скоростей каталитической реакции определяли по выходу БаХ (таблица) за разные промежутки времени по формулам (3), (4). На их основании строили ветвь кривой *Б* (рис. 2) и рассчитывали ρ . Как видно из рис. 2, влияние на скорость каталитического ацилирования электронодонорных заместителей X ($\rho = 0.99$, $r = 0.95$ — приблизительная корреляция), противоположно таковому для реакции в инертной атмосфере, что, по-видимому, может быть связано с окислением AnX .

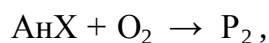
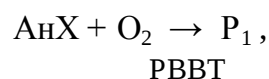
Известны корреляции по Гаммету для различных процессов окисления за-

мещенных анилинов с отрицательными значениями ρ от -0.23 до -6.0 [33, 34], что видно на рис. 4, кривая 8.

Падение значений выхода и скорости каталитического образования замещенных бензанилидов в реакции (1) могут иметь разные причины.

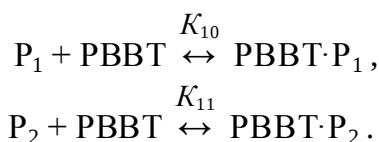
В воздушной среде в кипящем *орто*-ксилоле может протекать неконтролируемое окисление замещенных анилинов до различных продуктов за счет кислорода воздуха. Известно [35], что эти продукты могут быть соединениями, содержащими окси-, нитро-, азокси-, нитрозогруппы; сложные гетероциклы, способными к координации с атомами титана различных титансодержащих соединений, в том числе и с алкохолятами титана. При этом в реакционной массе появляются во все более возрастающем количестве вещества, способные выступать в роли ингибитора каталитической реакции [28], образуя каталитически неактивные комплексы с РВВТ.

Известно также, что соединения титана, в том числе его алкохоляты и ТВТ, а также продукты их гидролиза, могут быть катализаторами окисления разных органических соединений, включая анилин и другие амины, разными окислителями [36–38]. Тогда процессы окисления аминов кислородом воздуха, происходящие при амидировании (уравнение (1)), можно представить в виде некаталитической и каталитической реакций:



где P_1 и P_2 — это продукты окисления, а РВВТ, возможно, служит катализатором окисления. При этом ингибирование ка-

тализа амидирования за счет связывания РВВТ продуктами окисления представляется как



Текущую концентрацию АНХ при этом можно выразить в виде:

$$[\text{АНХ}]_t = [\text{АНХ}]_0 - [\text{БаХ}]_t - [P_1]_t - [P_2]_t.$$

Тогда уравнение (9) по балансу катализатора можно дополнить:

$$\begin{aligned} [\text{РВВТ}]_0 = & [\text{РВВТ}] + K_5[\text{РВВТ}][\text{БК}]_t + \\ & + K_6[\text{РВВТ}] \cdot \\ & [\text{БаХ}] + K_8[\text{РВВТ}][\text{НОБиХ}] + \\ & + K_9K_6[\text{РВВТ}] \cdot \\ & [\text{БК}]_t[\text{БаХ}] + K_{10}[P_1]_t[\text{РВВТ}] + \\ & + K_{11}[P_2]_t[\text{РВВТ}]. \end{aligned}$$

В случае, если Х является электронодонорным заместителем, [НОБиХ] очень мало, $[\text{БаХ}]_t \approx [\text{БаХ}]$, выражение для [РВВТ] (уравнение (10)) можно преобразовать к виду:

$$[\text{РВВТ}] = \frac{[\text{РВВТ}]_0}{Q},$$

$$\text{где } Q = (1 + K_5[\text{БК}]_t + K_6[\text{БаХ}]_t + K_6K_9[\text{БК}]_t[\text{БаХ}]_t + K_{10}[P_1]_t + K_{11}[P_2]_t),$$

а выражение для скорости реакции (уравнение (15)) как

$$\begin{aligned} W_{\text{кат}} = & \\ = & \frac{k_2 K_9 K_6 [\text{БаХ}]_t [\text{БК}]_t ([\text{АНХ}]_0 - [\text{БаХ}]_t - [P_1]_t - [P_2]_t) \cdot K_2 \cdot [\text{БК}]_0 \cdot [\text{РВВТ}]_0}{(K_1 [\text{АНХ}]_0 (1 + K_3 [\text{Н}_2\text{О}]_0) + K_2 [\text{БК}]_0) (K_6 [\text{БаХ}]_t + K_{10} \cdot [P_1]_t + K_{11} \cdot [P_2]_t)} \cdot \end{aligned}$$

Как видно из выражения для $W_{\text{кат}}$, по

мере уменьшения σ скорость реакции амидирования может снижаться как в результате уменьшения концентрации замещенного анилина так и за счет дополнительного ингибирования катализа продуктами окисления P_1 и P_2 .

В последнем случае возможна дезактивация за счет снижения заряда иона титана. Так, показано [39], что при синтезе амидов карбоновых кислот из этих кислот и алифатических аминов в присутствии тетрахлорида титана последний при повышенной температуре способствует окислению аминов, при этом сам претерпевает дезактивацию за счет снижения эффективного заряда Ti (IV).

Ранее подобный механизм ингибирования катализа ТВТ реакции бензойной кислоты с *орто*- и *пара*-аминофенолами за счет переноса электронов с ароматически связанной оксигруппы на атом титана, сопровождающегося снижением его эффективного заряда, предложен нами в работе [7].

По-видимому, для АНХ с электронодонорными Х процессы окисления играют существенную роль и значительно влияют на протекание каталитического амидирования. Вопрос механизма ингибирования катализа при ацилировании замещенных анилинов бензойной кислотой в воздушной атмосфере требует дальнейшего изучения.

Таким образом исследование катализируемой полибутоксититанатами реакции замещенных анилинов с бензойной кислотой в атмосфере азота показало сложную роль заместителей в ядре исходного амина. По-

следний, связывая в самом начале реакции различное количество бензойной кислоты в Н-комплекс, влияет на гидролитическую устойчивость, структуру и каталитическую активность образующихся полибутоксibenзоатов титана, являющихся истинным катализатором, обеспечивающим протекание реакции по маршруту координационного катализа.

Синтезируемый по ходу реакции замещенный бензанилид, образуя комплекс с полибутоксibenзоатами титана, не только ингибирует протекание реакции по маршруту координационного катализа, но и обеспечивает кислотный катализ за счет этого комплекса, являющегося в то же время и менее активным катализатором амидирования.

Концентрация такого кислотного катализатора может быть пропорциональна не общей концентрации замещенного бензанилида, а лишь концентрации его амидной формы. Имидная форма замещенного бензанилида, образующаяся в массе в результате таутомерных превращений, выступает в роли ингибитора катализа и не образует кислотный катализатор.

Такие сложные закономерности катализа отражает форма Гамметовской кривой корреляции констант скорости второго порядка тремя отрезками прямых для отдельных групп заместителей с ρ равным -0.86 (электронодоноры), 1.12 (слабые электроноакцепторы) и -2.83 (сильные электроноакцепторы).

В воздушной атмосфере закономерности каталитического ацилирования бензойной кислотой замещенных анилинов, содержащих электронодонорные заместители, меняются, включая смену отрицательного значения ρ в корреляционном ура-

внении Гаммета на положительное значение $\rho = 0.99$, что может быть связано с преобладающим влиянием на катализ процессов окисления соответствующих аминов.

На каталитическое ацилирование в сопоставимых условиях замещенных анилинов, содержащих электроноакцепторные заместители, процессы окисления за счет кислорода воздуха влияют мало. Поэтому практический синтез таких анилидов можно проводить в воздушной атмосфере.

Несмотря на то, что синтез замещенных бензанилидов (уравнение (5)) является широко изученным с точки зрения теории и практики процессом, полученные в настоящей работе закономерности по влиянию заместителей в ядре анилина на протекание каталитической реакции не имеют аналогов.

ВПЛИВ ЗАМІСНИКІВ НА ШВИДКІСТЬ РЕАКЦІЇ ЗАМІЩЕНИХ АНІЛІНІВ З БЕНЗОЙНОЮ КИСЛОТОЮ, ЩО КАТАЛІЗУЄТЬСЯ ПОЛІБУТОКСІТАНАТАМИ

Л.Я. Штейнберг*

Науково-технічна установа «Інститут хімічної технології та промислової екології»,
пл. Хіміків, 3, Рубіжне, Луганська обл.,
93009, Україна

* email: leon.shteynberg@gmail.com

Каталітичне отримання бензаніліда взаємодією бензойної кислоти з аніліном — важливий модельний процес прямого каталітичного амідування, що інтенсивно розвивається останнім часом в області концепції «зеленої хімії». Його вивчення є актуальним з наукової і практичної точки зору. Для вирішення цієї проблеми досліджено вплив замісників в ядрі аніліну на катализ полібутоксиганатами ацилювання заміщених анілінів бензойною кислоту.

Константи швидкості цієї реакції другого порядку (перший по аніліну і бензойної кислоти; киплячий *орто*-ксилол, 145 °С, струм азоту) добре корелюються з рівняння Гаммета трьома відрізками прямих для окремих груп замісників з $\rho = -0.86$ (електронодонори), 1.12 (слабкі електроноакцептори) і -2.83 (сильні електроноакцептори). Для пояснення такої залежності запропонований варіант механізму каталітичного амідування, що враховує формування в перші хвилини реакції бутоксibenзоатів титану — істинного каталізатора процесу; координаційного (поляризація карбонільного зв'язку при взаємодії з атомом титану каталізатора) і кислотного (поляризація карбонільного зв'язку при взаємодії з комплексом, що утворюється бутоксibenзоатами титану з заміщеним бензанілідом) маршруту каталізу.

Інгібування каталітичної реакції пов'язане з наявністю в масі води, відносного надлишку бензойної кислоти та можливою амідо-імідною таутомерією заміщених бензанілідів, що супроводжується взаємодією імідної форми останніх з бутоксibenзоатами титану, і не приводить до маршруту кислотного каталізу.

Константи швидкості каталітичного ацилювання бензойною кислотою заміщених анілінів, що містять електронодонорні замісники, в повітряній атмосфері корелюються з рівняння Гаммета відрізком прямої ($\rho = 0.99$), що пов'язано з переважним впливом процесів окиснення відповідних амінів.

На каталітичне ацилювання в порівняльних умовах заміщених анілінів, що містять електроноакцепторні замісники, процеси окиснення киснем повітря впливають мало.

К л ю ч о в і с л о в а: полібутоксипітанати, кінетика, константа швидкості реакції, бензойна кислота, заміщені аніліни, заміщені бензаніліди, рівняння Гаммета, каталіз.

INFLUENCE OF SUBSTITUTES ON THE RATE OF REACTION OF SUBSTITUTED ANILINES WITH A BENZOIC ACID, CATALYZED BY POLYBUTOXYTITANATES

L.Ya. Shteinberg*

The Scientific-technical institution «Institute of chemical technology and industrial ecology», 3, Sq. of Chemists, Rubezhnoye, Luhansk region, 93009, Ukraine

* e-mail: leon.shteynberg@gmail.com

The catalytic production of benzanilide by the interaction of benzoic acid with aniline is an important model process recently intensively developed in the field of the concept of «green chemistry», direct catalytic amidation, and its study is an urgent scientific and practical task. To solve this problem, the effect of substituents in the aniline core on the catalysis by polybutoxytitanates on acylation of substituted anilines by benzoic acid was studied.

The rate constants of this the second-order reaction (the first with respect to substituted aniline and benzoic acid; boiling *ortho*-xylene, 145 °C, nitrogen flow) are well correlated according to the Hammett equation with three straight lines for individual groups of substituents with $\rho = -0.86$ (electron donors), 1.12 (weak electron acceptors), -2.83 (strong electron acceptors).

To explain this dependence, a variant of the catalytic amidation mechanism is proposed, which takes into account the formation of titanium butoxybenzoates in the first minutes of the reaction — a true amidation catalyst; coordination (polarization of the carbonyl bond in the interaction with the catalyst titanium atom) and acid (polarization of the carbonyl bond in the interaction with the complex of the formed substituted benzanilide with the titanium butoxybenzoates) catalysis routes.

Inhibition of the catalytic reaction is asso-

ciated with the presence in the mass of water, relative excess of benzoic acid and a possible amide–imide tautomerism of substituted benzanilides, accompanied by the interaction of the imide form of the latter with titanium butoxybenzoates, which does not lead to the route of acid catalysis. The rate constants for catalytic acylation of substituted anilines, containing electron-donating substituents, with benzoic acid in the air are correlated according to the Hammett equation by a straight line segment with $\rho = 0.99$, which is associated with the predominant influence of the oxidation processes of the corresponding amines.

Catalytic acylation under comparable conditions of substituted anilines, containing electron-withdrawing substituents, oxidation processes due to atmospheric oxygen have little effect on.

Key words: polybutoxytitanates, kinetics, re-action rate constant, benzoic acid, substituted anilines, substituted benzanilides, Hammett equation, catalysis.

ЛИТЕРАТУРА

1. Leggio A., Bagala J., Belsito E. L. et al. Formation of amides: one-pot condensation of carboxylic acids and amines mediated by TiCl_4 // Chem. Cent. J. -2017. -**11**, № 1. -P. 87–98.
2. Lundberg H. Group (IV) metal-catalyzed direct amidation. Synthesis and mechanistic considerations. Stockholm University, Department of Organic Chemistry, 2015.
3. Lundberg H., Tinnis F., Selander N., Adolfsson H. Catalytic amide formation from non-activated carboxylic acids and amines // Chem. Soc. Rev. -2014. -**43**, № 8. -P. 2714–2742.
4. Штейнберг Л.Я., Кондратов С.А., Шейн С.М. Катализ тетрабутоксититаном в реакции замещенных анилинов с бензойной кислотой // Журн. орган. химии. -1989. -**25**, № 9. -С. 1945–1950.
5. Штейнберг Л.Я., Кондратов С.А., Шейн С.М. и др. Вода как регулятор каталитической активности тетрабутоксититана в реакции амидообразования // Кинетика и катализ. -1999. -**40**, № 4. -С. 566–571.
6. Штейнберг Л.Я., Кондратов С.А., Шейн С.М., Маршалова В.В. Влияние воды на кинетику каталитической реакции бензойной кислоты с анилином // Кинетика и катализ. -2007. -**48**, № 5. -С. 1–4.
7. Штейнберг Л.Я., Кондратов С.А., Шейн С.М. Металлокомплексный катализ при ацилировании анилина замещенными бензойными кислотами // Журн. орган. химии. -1988. -**24**, № 9. -С. 1968–1972.
8. Штейнберг Л.Я. Влияние добавки замещенных бензанилидов на скорость катализируемой тетрабутоксититаном и полибутоксититанатами реакции анилина с бензойной кислотой // Укр. хим. журн. -2019. -**85**, № 1. -С. 19–31.
9. Гальперн Г.М., Крешков А.П., Теплова В.В. и др. Определение анилидов карбоновых кислот методом потенциометрического титрования неводных растворов // Журн. аналитич. химии. -1977. -**32**, № 3. -С. 586–591.
10. Grimmel H.W., Guenther A., Morgan J.F. Phosphazo compounds and their use in preparing amides // J. Amer. Chem. Soc. -1946. -**68**, № 4. -P. 539–542.
11. Beilshtein handbuch der organischen chemie. Band 13. S. 469.
12. Beilshtein handbuch der organischen chemie. Band 12. S. 625.
13. Штейнберг Л.Я. Влияние концентрации анилина на скорость катализируемой продуктами гидролиза тетрабутоксититана реакции образования бензанилида // Укр. хим. журн. -2017. -**83**, № 12. -С. 1–12.
14. Панченков Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ. Учебное пособие для вузов. -М.: Химия, 1985.

15. Маслош В.З., Часнык О.Ф., Попов А.Ф. и др. Кинетика реакции бензойной кислоты с аминами в расплавах // Докл. АН УССР. Сер. «Б». Геологические, химические и биологические науки. -1982. -№ 4. -С. 37–39.
16. Жданов Ю.А., Минкин В.И. Корреляционный анализ в органической химии. –Ростов: Изд-во ростовского ун-та, 1966.
17. Пальм В.А. Основы количественной теории органических соединений. -Л.: Химия, 1977.
18. Литвиненко Л.М., Олейник Н.М. Органические катализаторы и гомогенный катализ. -Киев: Наук. Думка, 1981.
19. Davis M.M. Acid-base behavior in aprotic organic solvents. U.S. National Bureau of Standards, 1968.
20. Бендер М., Бергерсон Р., Комияма М. Биорганическая химия ферментативного катализа. -М.: Мир, 1987.
21. Charville H., Jackson D.A., Hodges G. et al. The direct amide formation reaction – mechanism studies and the key role of carboxylic acid H-bonding // Eur. J. Org. Chem. -2011. -№ 30. -P. 5981–5990.
22. Perreux L., Loupy A., Volatron F. Solvent-free preparation of amides from acids and primary amines under microwave irradiation // Tetrahedron. -2002. -**58**, № 11. -P. 2155–2162.
23. Штейнберг Л.Я., Шейн С.М., Мищенко С.Е. Влияние «старения» тетрабутоксититана на каталитическую активность в реакции ацилирования анилина бензойной кислотой // Журн. орган. химии. -1995. -**31**, № 2. -С. 233–236.
24. Штейнберг Л.Я., Маршалова В.В., Диброва В.М., Шейн С.М. Влияние добавки бензойной кислоты на каталитическую активность тетрабутоксититана в синтезе бензанилида // Журн. общей химии. -2011. -**81**, № 9. -С. 1506–1510.
25. Штейнберг Л.Я., Маршалова В.В., Шейн С.М. Влияние концентрации бензойной кислоты на скорость катализируемой тетрабутоксититаном реакции образования бензанилида // Там же. -2012. -**82**, № 5. -С. 798–806.
26. Штейнберг Л.Я., Маршалова В.В., Диброва В.М., Шейн С.М. Влияние компонентов реакционной смеси на гидролитическую устойчивость тетрабутоксититана — катализатора синтеза бензанилида // Там же. -2008. -**78**, № 9. -С. 1463–468.
27. Штейнберг Л.Я., Диброва В.М., Шейн С.М. Влияние концентрации анилина на скорость катализируемой тетрабутоксититаном реакции образования бензанилида // Укр. хим. журн. -2013. -**79**, № 7. -С. 55–60.
28. Шмид Р., Сапунов В.Н. Неформальная кинетика. В поисках путей химических реакций. -М.: Мир, 1985.
29. Савелова В.А., Олейник Н.М. Механизмы действия органических катализаторов. Бифункциональный и внутримолекулярный катализ. -Киев: Наук. Думка, 1990.
30. Литвиненко Л.М., Гаркуша-Божко И.П., Олейник Н.М. и др. Соединения олова (IV) — катализаторы реакции пептидообразования. Влияние структуры катализаторов // Журн. орган. химии. -1981. -**17**, № 2. -С. 307–311.
31. Chiu F.C.K., Lo C.M.Y. Observation of amide anions in solution by electrospray ionization mass spectrometry // J. Amer. Soc. Mass Spectrometry. -2000. -**11**, № 12. -P. 1061–1064.
32. Sivakumar K., Stalin T., Rajendiran N. Dual fluorescence of diphenyl carbazide and benzanilide: Effect of solvents and pH on electronic spectra // Spectrochimica Acta. Part A. Mol. Biomol. Spectroscopy. -2005. -**62**, № 4–5. -P. 991–999.
33. Aguilar C.A.H., Narayanan J., Singh N., Than-

- garasu P. Kinetics and mechanism for the oxidation of anilines by ClO_2 : a combined experimental and computational study // *J. Phys. Org. Chem.* -2014. -27. № 5. -P. 440–449.
34. Huang J., Dunford H.B. Oxidation of substituted anilines by horseradish peroxidase compound II // *Can. J. Chem.* -1990. -68. № 12. -P. 2159–2163.
35. Общая органическая химия / Под ред. Д. Бартона и У.Д. Оллиса. -Т. 3. -М.: Химия, 1982.
36. Холдеева О.А. Селективное жидкофазное окисление молекулярным кислородом и пероксидом водорода в присутствии катализаторов «ион металла в неорганической матрице». Дисс. докт. хим. наук. -Новосибирск, 2006.
37. Jagtap N., Ramaswamy V. Oxidation of aniline over titania pillared montmorillonite clays // *Applied Clay Science.* -2006. -33, № 2. -P. 89–98.
38. Толстиков Г.А. Реакции гидроперекисного окисления. -М.: Химия. 1976.
39. Wilson J., Weingarten H. Titanium tetrachloride promoted conversion of carboxylic acids to carboxamides // *Canadian J. Chem.* -1970. -48, № 6. -P. 983–986.
4. Shteinberg L.Ya., Kondratov S.A., Shein S.M. Catalysis by tetrabutoxytitanium in the reaction of substituted anilines with benzoic acid. *Zhurn. o-gan. khimii.* 1989. 25(9): 1945.
5. Shteinberg L.Ya., Kondratov S.A., Shein S.M., Mishchenko S.E., Dolmat V.M., Dibrova V.M. Water as a regulator of the catalytic activity of tetrabutoxytitanium in the reaction of amide formation. *Kinetics and Catalysis.* 1999. 40(4): 566.
6. Shteinberg L.Ya., Kondratov S.A., Shein S.M., Marshalova V.V. Effect of water on the kinetics of the catalytic reaction of benzoic acid with aniline. *Kinetics and catalysis.* 2007. 48(5): 14.
7. Shteinberg L.Ya., Kondratov S.A., Shein S.M. Metallocatalysis in the acylation of aniline with substituted benzoic acids. *Zhurn. organ. khimii.* 1988. 24(9): 1968.
8. Shteinberg L.Ya. Effect of the addition of substituted benzanilides on the rate of the reaction of aniline with benzoic acid, catalyzed by tetrabutoxytitanium and polybutoxytitanates. *Ukr. Khim. Zhurn.* 2019. 85(1): 19.
9. Galpern G.M., Kreshkov A.P., Teplova V.V., Sulpovar A.A., Seryanova S.Ye., Yanduganova N.P. Determination of carboxylic anilides by potentiometric titration of non-aqueous solutions. *Zhurn. analitich. khimii.* 1977. 32(3): 586.
10. Grimmel H.W., Guenther A., Morgan J.F. Phosphazo compounds and their use in preparing amides. *J. Amer. Chem. Soc.* 1946. 68(4): 539.
11. Beilstein handbuch der organischen chemie. Band 13. S. 469.
12. Beilstein handbuch der organischen chemie. Band 12. S. 625.
13. Shteinberg L.Ya. Influence of anilines concentration on speed of the benzanilides formation, catalyzed by hydrolysis products of tetrabutoxytitan. *Ukr. Khim. Zhurn.* 2017. 83(12): 1.
14. Panchenkov G.M., Lebedev V.P. Chemical kinetics and catalysis. Training for universities.

REFERENCES

- (Moscow: Chimiya, 1985). [in Russian].
15. Maslosh V.Z., Chasnyk O.F., Popov A.F., Kudukov Yu.P., Svechkareva V.N. Kinetics of the reaction of benzoic acid with amines in melts. *Dokl. AN Ukrainian SSR. Series «B». Geological, chemical and biological sciences.* 1982. (4): 37.
 16. Zhdanov Yu.A., Minkin V.I. Correlation analysis in organic chemistry. (Rostov: Publishing house of Rostov University, 1966). [in Russian].
 17. Palm V.A. Fundamentals of the quantitative theory of organic compounds. (Leningrad: Chemistry, 1977). [in Russian].
 18. Litvinenko L.M., Oleinik N.M. Organic catalysts and homogeneous catalysis. (Kiev: Science. Dumka, 1981). [in Russian].
 19. Davis M.M. Acid-base behavior in aprotic organic solvents. U.S. National Bureau of Standards, 1968.
 20. Bender M., Bergerson R., Komiyama M. Bioorganic chemistry of enzymatic catalysis. (Moscow: Mir, 1987). [in Russian].
 21. Charville H., Jackson D.A., Hodges G., Whiting A., Wilson M.R. The Uncatalyzed direct amide formation reaction – mechanism studies and the key role of carboxylic acid H-bonding. *Eur. J. Org. Chem.* 2011. (30): 5981.
 22. Perreux L., Loupy A., Volatron F. Solvent-free preparation of amides from acids and primary amines under microwave irradiation. *Tetrahedron.* 2002. **58**(11): 2155.
 23. Shteinberg L.Ya., Shein S.M., Mishenko S.Ye. Influence of tetrabutoxytitan «aging» on catalytic activity in the acylation reaction of aniline by benzoic acid. *Zhurn. organ. khimii.* 1995. **31**(2): 233.
 24. Shteinberg L.Ya., Marshalova V.V., Dibrova V.M., Shein S.M. Influence of addition of benzoic acid on catalytic activity of tetrabutoxytitan in the synthesis of benzanilide. *Zhurn. obshch. khimii.* 2011. **81**(9): 1506.
 25. Shteinberg L.Ya., Marshalova V.V., Shein S.M. The effect of the benzoic acid concentration on the rate of the tetrabutoxytitanium-catalyzed reaction of the benzanilide formation. *Zhurn. obshch. khimii.* 2012. **82**(5): 798.
 26. Shteinberg L.Ya., Marshalova V.V., Dibrova V.M., Shein S.M. The influence of the components of the reaction mixture on the hydrolytic stability of tetrabutoxytitanium, a catalyst for the synthesis of benzanilide. *Zhurn. obshch. khimii.* 2008. **78**(9): 1463.
 27. Shteinberg L.Ya., Dibrova V.M., Shein S.M. Influence of anilines concentration on the speed of the tetrabutoxytitan catalyzed reaction of the benzanilides production. *Ukr. Khim. Zhurn.* 2013. **79**(4): 55.
 28. Shmid R., Sapuov V.N. *Non-formal kinetics. In search of ways of chemical reactions.* (Moscow: Mir, 1985). [in Russian].
 29. Savelova V.A., Oleinik N.M. *Mechanisms of action of organic catalysts. Bifunctional and intra-molecular catalysis.* (Kiev: Naukova Dumka, 1990). [in Russian].
 30. Litvinenko L.M., Garkusha-Bozhko I.P., Oleinik N.M., Klebanov M.S., Nesterenko Yu.A. Compounds of tin (IV) — catalysts for the reaction of peptide formation. Influence of the structure of catalysts. *Zhurn. organ. khimii.* 1981. **17**(2): 307.
 31. Chiu F.C.K., Lo C.M.Y. Observation of amide anions in solution by electrospray ionization mass spectrometry. *J. Amer. Soc. Mass Spectrometry.* 2000. **11**(12): 1061.
 32. Sivakumar K., Stalin T., Rajendiran N. Dual fluorescence of diphenyl carbazide and benzanilide: Effect of solvents and pH on electronic spectra. *Spectrochimica Acta. Part A. Mol. Biomol. Spectroscopy.* 2005. **62**(4-5): 991.

33. Aguilar C.A.H., Narayanan J., Singh N., Thangarasu P. Kinetics and mechanism for the oxidation of anilines by ClO_2 : a combined experimental and computational study. *J. Phys. Org. Chem.* 2014. **27**(5): 440.
34. Huang J., Dunford H.B. Oxidation of substituted anilines by horseradish peroxidase compound II. *Can. J. Chem.* 1990. **68**(12): 2159.
35. *Comprehensive organic chemistry*. Ed. Barton D. and Ollis W.D. V .3. (Moscow: Khimiya, 1982). [in Russian].
36. Holdeeva O.A. Selective liquid-phase oxidation with molecular oxygen and hydrogen peroxide in the presence of catalysts «metal ion in an inorganic matrix». *Dis. Dr. chemical sciences*. Novosibirsk. 2006.
37. Jagtap N., Ramaswamy V. Oxidation of aniline over titania pillared montmorillonite clays. *Applied Clay Science*. 2006. **33**(2): 89.
38. Tolstikov G.A. *Hydroperoxidation reactions*. (Moscow: Khimiya, 1976). [in Russian].
39. Wilson J., Weingarten H. Titanium tetrachloride promoted conversion of carboxylic acids to carboxamides. *Canadian J. Chem.* 1970. **48**(6): 983.

Поступила 17.09.2019