СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНІСТЬ У РЕАКЦІЯХ ФЕНОЛІЗУ ЦИКЛІЧНИХ ФОСФАЗЕНІВ В УМОВАХ ТРАНСФАЗНОГО КАТАЛІЗУ

О. Є. Шумейко

Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України; вул. Харківське шосе 50, Київ 02160, Україна

Інститут органічної хімії НАН України; вул. Мурманська 5, Київ 02660, Україна

e-mail: ashumeiko@ukr.net

У реакції трансфазного фенолізу циклофосфазенів встановлено зв'язок між лімітуючою стадією реакції і місцем протікання хімічної взаємодії. Перехід від реакції фенолізу моноарилокси-заміщених циклофосфазенів в об'ємі органічної фази до реакції на межі поділу фаз призводить до зміни співвідношення її продуктів – цис- і транс-ізомерів біс- (арилокси-) циклотрифосфазенів. При цьому трансфазну реакцію можна описати в термінах єдиного механізму, на відміну від загальноприйнятого його поділу на екстракцію і фазовий перенос. Таким чином, варіюючи співвідношення ліпофільності і нуклеофільності реагентів, є можливим цілеспрямовано змінювати топологію хімічної взаємодії.

Ключові слова: циклофосфазени, трансфазний каталіз, феноліз, стереоселективність.

ВСТУП. Трансфазний каталіз як універсальний метод проведення реакції між неполярним субстратом та іонним реагентом, які локалізовані в різних фазах, набув широкого поширення в органічному синтезі [1]. Звісно, важливим є вивчення різних аспектів його механізму та з'ясування факторів, які так чи інакше впливають на швидкість і топологію хімічної взаємодії. Слід зазначити, що трансфазний каталіз відрізняється високою вибірковістю, в тому числі стереоселективністю, визначальна роль у прояві якої належить межі поділу фаз. Як об'єкт дослідження нами обрано реакцію фенолі-

зу циклічних фосфазенів, у результаті якої утворюються продукти, цікаві з точки зору отримання міцних і вогнестійких матеріалів, клеїв, герметиків тощо. Нижче наведено основні результати, отримані нами при вивченні механізму зазначеної реакції і, перш за все, її стереоселективності.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Циклічні фосфазени отримували за відомими методами [2], їхнє очищення проводили вакуумною дистиляцією. Органічні реактиви та розчинники виробництва фірми «Sigma-Aldrich» із чистотою не менше 99% використовували без додаткового

очищення. Швидкість реакції фенолізу циклофосфазенів (1) вимірювали в термостатованому (25 °C) реакторі, що містить рівні об'єми розчинів циклофосфазену в органічному розчиннику і суміші хлориду триетилбензиламонію з п-нітрофелом у стандартному боратному буфері, при перемішуванні суміші магнітною мішалкою (800 об/хв). Контроль за протіканням реакцій здійснювали спектрофотометрично з поглинанням 4-нітрофеніл-іона (вода, 25 °C, 400–410 нм) за допомогою спектрофотометра “Genesys 10 S UV-VIS” у процесі стандартного відбору проб через певні проміжки часу (співвідношення фазових обсягів не порушували). Розведення зразків у боратному буфері давало концентрацію п-нітрофеніл-іона, що підходить для проведення спектрофотометричних вимірювань. При розрахунку констант швидкості фенолізу (1) враховували внесок побічної реакції п-нітрофеніл-іона з хлороформом і сім-тетрахлоретаном, що не перевищувало 7–10%. У разі гексану швидкість фенолізу (1) вимірювали за накопиченням продукту реакції в органічній фазі (320 нм). Ці константи швидкості, знайдені на основі накопичення продуктів реакції в органічній фазі і зменшення п-нітрофенолят-іона у водній фазі, збігаються в межах похибки експерименту. Кінетичні умови проведення реакції фенолізу (1) (мольне співвідношення фосфазен-п-нітрофенол 4:1) включали виділення п-нітрофеноксипентахлорциклофосфазотриєну, що утворюється в процесі реакції. Вихід склав 90%, точка плавлення 93–95 °C (літературні дані [2] 95–97 °C).

Було вивчено реакції фенолізу циклофосфазенів, що призводять до утворення моноарилоксидних похідних за надлишку

субстрату (1). Зацікавлення реакцією (1) продиктовано практичною цінністю продуктів реакції [2, 3], які легко утворюються в умовах трансфазного каталізу, а також тим фактом, що вивчені закономірності фенолізу можна поширювати на значний спектр трансфазних реакцій нуклеофільного заміщення [3]. Загальні закономірності трансфазної реакції (1) встановлено на прикладі взаємодії 4-нітрофенолу з тримером фосфонітрилхлориду ($n = 3$) в двофазній системі боратний буфер (pH 9,18) – органічний розчинник (співвідношення обсягів фаз становить 1:1) за присутності каталізатора – хлориду триетилбензиламонію ($Q = a$) [4].

$n = 3$	$n = 4$
$ArO^- = 4-NO_2PhO^-, \text{ I}$ $2,5-(NO_2)_2PhO^-, \text{ II}$ $2,4-(NO_2)_2PhO^-, \text{ III}$	$Q^+ = Et_3BzN^+, a$ Bu_4N^+, b $K^+ (18-crown-6), c$

За відсутності каталізатора трансфазного переносу арилат-іон не екстрагується в органічну фазу (хлороформ, сім-тетрахлоретан, о-дихлорбензол) і реакція фенолізу фосфазена практично не відбувається. Введення в реакційну систему солі четвертинного амонію призводить до появи арилату тетраалкіламонію в органічному середовищі, але при цьому розчинність

субстрату в боратному буферному розчині не збільшується. Спостережена константа швидкості трансфазної взаємодії $k_{\text{obs}}^{\text{PT}}$ є постійною в ході процесу. Залежність від змісту каталізатора у всіх випадках нелінійна (рис. 1) і прагне до граничного значення. У дослідженому інтервалі концентрацій каталізатора аналогічним чином змінюється рівноважний зміст реагенту **Ia** в органічній фазі, який оцінюється за ефективним ступенем перенесення арилат-іона (α_{ArO}) між водною (aq) і органічною (org) фазами, (рівн. 2). У результаті константа швидкості $k_2^{\text{PT}} = k_{\text{obs}}^{\text{PT}} / [(\text{PNC}_2)_3]_{\text{org}}$ лінійно залежить від α_{ArO} (рис. 2). Різний нахил кривих на рис. 2 свідчить про те, що на $k_{\text{obs}}^{\text{PT}}$ впливає як ступінь екстракції солі **Ia** в органічну фазу, так і полярність органічного розчинника:

$$\alpha_{\text{ArO}} = \frac{[\text{ArO}^-]_{\text{org}}}{[\text{ArO}^-]_{\text{aq}}} \quad (2)$$

Рис. 1 – Залежність спостережуваних констант швидкості фенолізу циклотрифосфазену від концентрації хлориду триетилбензиламонію в системі боратний буфер – органічний розчинник, 25°C. 1 – трихлорметан; 2 – сім-тетрахлоретан (нижня шкала, $[Q^+ Cl^-] \cdot 10^3$ моль л^{-1}); 3 – о-дихлорбензол

Отже, феноліз циклотрифосфазену протікає в обсязі органічної фази або в органічній частині шару, прилеглому до межі поділу [4]. У першому наближенні (без урахування зони реакції, тобто місця, де протікає реакція) феноліз циклотрифосфазену, можна описати у схемі за участю активованих форм реагенту – арилату тетраалкіламонію, який спочатку утворюється на першій рівноважній стадії:

Рис. 2 – Залежність констант швидкості фенолізу циклотрифосфазену від розподілу 4-нітрофенолят-аніона в двофазній системі боратний буфер – органічний розчинник, 25 °C. 1 – тетрахлорметан, 2 – сім-тетрахлоретан, 3 – о-дихлорбензол,

де k_{org} – константа швидкості фенолізу циклотрифосфазену в органічній фазі (або на межі поділу фаз); k_1 і k_{-1} – сумарні константи, що характеризують, відповідно, прямий і зворотний перенос реагенту між фазами, які визначають селективність іонного обміну:

$$K_{\text{ArO/Cl}}^{\text{sel}} = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{\alpha_{\text{ArO}}}{\alpha_{\text{Cl}}} = \frac{[\text{ArO}^- \text{Q}^+]_{\text{org}} [\text{Cl}^-]_{\text{aq}}}{[\text{ArO}^-]_{\text{aq}} [\text{Q}^+ \text{Cl}^-]_{\text{org}}} \quad (4)$$

За умови стаціонарної концентрації арилату тетраалкіламонію при $[(\text{PNCl}_2)_3] \gg [\text{ArO}^-]$ і повільного обміну $\text{Q}^+ \text{Cl}^-_{\text{org}}$ на ArO^-_{aq} , а також швидкої реакції $\text{ArO}^- \text{Q}^+_{\text{org}}$ з Cl^-_{aq} і субстратом, отримуємо рівняння (6):

$$k_{\text{obs}}^{\text{if}} = \frac{k_{\text{org}} K_{\text{ArO/Cl}}^{\text{sel}} [\text{Q}^+ \text{Cl}^-]_{\text{org}} [(\text{PNCl}_2)_3]_{\text{org}}}{[\text{Cl}^-]_{\text{aq}} + k_{\text{org}} [(\text{PNCl}_2)_3]_{\text{org}} / k_{-1}} \quad (5)$$

Із рівняння (5) випливає, що характер впливу концентрації субстрату на $k_{\text{obs}}^{\text{PT}}$ залежить від вмісту каталізатора в двофазній системі. Таким чином, як при зменшенні загальної концентрації $[\text{Q}^+ \text{Cl}^-]$, так і при збільшенні концентрації $[(\text{PNCl}_2)_3]_{\text{org}}$ виконується умова, за якої $k_{\text{org}} [(\text{PNCl}_2)_3]_{\text{org}} / k_{-1} \gg [\text{Cl}^-]_{\text{aq}}$ і значення $k_{\text{obs}}^{\text{PT}}$ визначають транспортуванням реагенту між фазами:

$$k_2^{\text{if}} = k_{-1} \alpha_{\text{ArO}} [\text{Cl}^-]_{\text{aq}} \quad (6)$$

У цьому випадку залежність спостережуваних констант швидкості трансфазного фенолізу від концентрації циклотрифосфазену згладжується: що вища концентрація каталізатора фазового переносу в системі, то пізніше настає «насичення» (рис. 3, криві 1–3). За досить високих концентрацій $\text{Q}^+ \text{Cl}^-$ ($[\text{Cl}^-]_{\text{aq}} \gg k_{\text{org}} [(\text{PNCl}_2)_3]_{\text{org}} / k_{-1}$) реакція контролюється швидкістю самого фенолізу в органічній фазі, причому $k_{\text{obs}}^{\text{PT}}$ лінійно залежить від змісту циклотрифосфазену (рис. 3, крива 4):

$$k_{\text{obs}}^{\text{if}} = k_{\text{org}} \alpha_{\text{ArO}} [(\text{PNCl}_2)_3]_{\text{org}} \quad (7)$$

У цілому рівняння (6) задовільно описує

спостережувані закономірності трансфазного фенолізу циклотрифосфазенів, про що свідчить практична рівність значень k_{org} , розрахованих за даними рис. 1 і 3 з рівняння (5) і його модифікованої форми (8) за максимальних значень α_{ArO} (табл. 1). Аналогічні кінетичні закономірності [5] ми спостерігали і для випадку, коли арилат тетраалкіламонію є нуклеофілом, тобто $[\text{Cl}^-]_0 = 0$. І в цьому випадку на малих глибинах перетворення спостережувану константу швидкості псевдопершого порядку задовільно описують рівнянням (11).

Рис. 3 – Залежність констант швидкості фенолізу циклотрифосфазену від концентрації субстрату в системі боратний буфер – трихлорметан, 25°C. а – $[\text{Cl}^-]_{\text{aq}} = 3.65 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹, б – $[\text{Cl}^-]_{\text{aq}} = 2 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹, в – $[\text{Cl}^-]_{\text{aq}} = 2.9 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹, д – $[\text{Cl}^-]_{\text{aq}} = 5.0 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹

$$k_{\text{obs}}^{\text{if}} = \frac{k_1 k_2 [Q^+]_{\text{aq}} [(PNCI_2)_n]_{\text{org}}}{k_{-1} + k_2 [(PNCI_2)_n]_{\text{org}}} \quad (10)$$

Рівняння (10), як і рівняння (5), було отримано з припущення про квазістаціо-

нарну концентрацію арилат-іона. В цьому випадку спостережувана константа швидкості фенолізу лінійно залежить від вмісту арилат-іона в органічній фазі (рис. 4).

Таблиця 1

Константи швидкості реакції солі 1a з гексациклотрифосфазеном в органічній фазі

Органічна фаза	$k_{\text{org}}, \text{l} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$		
	Розрахована за рівнянням (5)	Розрахована за рівнянням (7)	Пряме вимірювання у відокремленій органічній фазі
Хлороформ	21.4 ± 1.0	21.9 ± 3.3	15.7 ± 0.6
сим-Тетрахлоретан	42.6 ± 4.1		40.0 ± 4.2
о-Дихлорбензол		141 ± 7.1	166 ± 15

Відповідні дані по реакційній здатності $\text{ArO}^- \text{Q}^+$ наведено в табл. 2.

Таблиця 2

Реакційна здатність арилатів тетралкіламонію в реакції фенолізу гексациклотрифосфазену у водонасичених органічних розчинниках

Розчинник	$\text{ArO}^- \text{Q}^{+a)}$	$k_2, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1 \text{ в})}$
PhCl	3a	1.0
PhCl	1b	500.0
PhCl	1a	430.0
CHCl_3	1a	9.3

а) При $[\text{ArO}^- \text{Q}^+]_0 = 1 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ і при $[(PNCI_2)_3]_0 / [\text{ArO}^- \text{Q}^+]_0 = 10-30$; б) $k_2 = (2,32 \pm 0,10) \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ для **3a**

Рівняння (10) зводиться до двох граничних випадків:

1) при $k_{-1} \gg k_2 [(PNCI_2)_n]_{\text{org}}$ воно набирає вигляду:

$$k_{\text{obs}}^{\text{PT}} = k_2 \alpha_{\text{ArO}} [(PNCI_2)_n]_{\text{org}} \quad (11)$$

У цьому випадку спостережувана константа швидкості фенолізу лінійно залежить від концентрації циклофосфазену (рис. 5, криві 1, 1', 4), при цьому хімічна взаємодія між арилат-іоном і субстратом є лімітуючим фактором;

2) при $k_{-1} \ll k_2 [(PNCI_2)_n]_{\text{org}}$ рівняння (10) спрощується до рівняння (13):

$$k_{\text{obs}}^{\text{PT}} = k_1 [Q^+]_{\text{aq}} \quad (12)$$

У цьому випадку спостережувана константа швидкості не залежить від вмісту субстрату в двофазній системі (рис. 5, криві 2', 3) і перенесення нуклеофілу є лімітуючою стадією. Надані тут дані дозволяють припустити, що трансфазну реакцію можна описати в термінах єдиного механізму, на відміну від загальноприйнятого його поділу на екстракцію і фазовий перенос [6, 7, 8]. Цей механізм представлено в табл. 3.

Таким чином, топологія трансфазної хімічної взаємодії схильна до впливу тих

самих чинників, що й лімітуюча стадія, і тому, варіюючи співвідношення ліпофільності і нуклеофільності трансфазного реагенту, можна цілеспрямовано змінювати місце його взаємодії з субстратом [9,10].

Рис. 4 – Залежність спостережуваної константи швидкості трансфазної реакції арилатів тетраалкіламонію з гексахлорциклотрифосфазеном від α_{ArO} в двофазній системі боратний бугер (рН 9,18) – хлорбензол, 25°C;

1 – 3 – а, 2 – 1б, 3 – 1а, 4 – 1а (трихлорметан).

Таблиця 3

Дані залежності місця протікання трансфазної реакції фенолізу циклофосфазенів від співвідношення констант швидкості

Місце протікання реакції	Співвідношення констант швидкості
Межа поділу фаз	при $k_1 \ll k_2 [(PNCl_2)_n]_{org}$
Трансфазний підшар	при $k_1 < k_2 [(PNCl_2)_n]_{org}$
Трансфазний підшар	при $k_1 = k_2 [(PNCl_2)_n]_{org}$
Органічна фаза	при $k_1 \gg k_2 [(PNCl_2)_n]_{org}$

Рис. 5 – Вплив концентрації субстрату на спостережувану константу швидкості фенолізу циклофосфазенів (k_{obs}^{PT}) у системі боратний бугер – органічний розчинник, 25°C;

1 – 3а, циклотрифосфазен, хлорбензол; 1' – 3б, циклотрифосфазен, хлорбензол; 2 – 1б, циклотетрафосфазен, хлорбензол; 2' – 1б, циклотрифосфазен, хлорбензол; 3 – 1а, циклотрифосфазен, хлорбензол; 4 – 1а, циклотрифосфазен, трихлорметан???

Топологія модельної трансфазної реакції повинна враховувати такі зміни, і необхідною умовою для цього є висока швидкість відповідної гомогенної реакції і висока гідрофільність іонного агента. Цим умовам задовольняє реакція утворення цис- і трансізомерів біс-арилоксициклофосфазенів продуктів трансфазного фенолізу моноарилокси похідних тримера фосфазену (14), обрана для ролі модельної. За дворазового надлишку субстрату в реакції (14) утворюється суміш 1,3-заміщених цис- і трансізомерів (із домішкою ~ 3% продуктів 1,1-заміщення) з виходом 95%. Було встановлено, що в гомогенних умовах співвідношення цис / транс продуктів

становить 57:43 незалежно від структури реагенту і природи органічного розчинника. Незначний надлишок цис-ізомеру зазвичай пов'язують із міжпросторовою взаємодією між 2р-орбіталями кисню в арилокси-групі і 3d-орбітальною фосфору в субстраті [2]. Реакційна здатність моноарилзаміщених циклофосфазенів у реакції (14) у 2–3 рази нижча, ніж для гексациклотрифосфазена ($k_2 = 1000 \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$ для реакції **1a** з концентрацією $1 \cdot 10^{-4} \text{ моль л}^{-1}$ у водонасиченому хлорбензолі). Ступінь перенесення (α_{Aro}) з водної фази в хлорбензол становить $<1,0$ для арилату тетра-

алкіламонію **3b**, найбільш ліпофільного з вивчених нами сполук. У всіх інших випадках вона приблизно в 10^2 – 10^4 рази нижча [5]. Це свідчить про те, що лімітуючу стадію і, отже, зону реакції (14) можна легко змінити. Як свідчать наведені вище дані про реакції незаміщених гексахлорциклофосфазенів із сіллю **1a**, при використанні трихлорметану як розчинника реакція протікає в обсязі органічної фази, тоді як у разі хлорбензолу, з меншою сольватуючою здатністю стосовно арилату тетраалкіламонію, реакція протікає на поверхні поділу фаз.

Ar = 4-NO₂C₆H₄, 2,4-(NO₂)₂C₆H₃, Ph;

Ar' = Ph, 4-NO₂C₆H₄, 2,4-(NO₂)₂C₆H₃;

Q = Et₃NCH₂Ph, Bu₄N, Me₄N, Me₃NCH₂CH₂Cl, Na.

Дослідження реакції (14) між субстратом (Ar' = 4-NO₂C₆H₄) і реагентом **1a** ще раз підтверджує ці висновки. Встановлено, що у двофазній системі боратний буфер (рН 9,18) – тетрахлорметан, ступінь перенесення 4-нітрофеноляту триетиламонію в органічну фазу є досить високою ($\alpha_{\text{Aro}} = 3 \cdot 10^{-3}$ при $[\mathbf{1a}]_0 = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ моль л}^{-1}$) і в 10 разів більша, ніж у хлорбензолі. Водночас, швидкість реакції в водонасиченому трихлорметані (тобто в умовах, аналогічних таким в органічній фазі) в ~ 10 разів нижче, ніж у вологому хлорбензолі. Спостережувана швидкість реакції транс-

фазного перенесення лінійно збільшується з концентрацією циклофосфазену і залишається незмінною при швидкостях перемішування від 750 до 1400 об / хв. Отже, в цих умовах, реакція протікає переважно в органічній фазі. Навпаки, як повідомлялося [9], у двофазній системі боратний буфер (рН 9,18) – хлорбензол графік спостережуваних констант швидкості фенолізу залежно від концентрації субстрату є нелінійним. Енергія активації загальної реакції різна для різних ділянок кривої і знижується з $10,8 \pm 1,2 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ (для хімічної взаємодії) до $4,2 \pm 2,0 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$

(реакція, контрольована дифузією) [5]. Таблиця 4 ілюструє вплив зміни зони реакції на співвідношення продуктів цис / транс-ізомерів в реакції (14). Як і у випадку з незаміщеним субстратом, підвищена здатність до екстракції реагенту фазового переносу при переході від катіона триетилбензиламонія в хлорбензолі до більш ліпофільних катіонів тетрабутиламонію в тетрахлорметані викликає перенесення реакції в органічну фазу і, як наслідок, призводить до зниження її стереоселективності до значення, аналогічного знайденому в гомогенних умовах (табл. 3). Те ж саме є характерним для 5-кратного підвищення аналітичної концентрації як субстрату, так і реагенту при тому ж співвідношенні концентрацій, оскільки рівняння (13) у цьому випадку не працює і реакція знову переходить в органічну фазу (табл. 3). Крім цього, ми вивчили вплив гідрофільності каталізатора трансфазного переносу Q^+ на співвідношення цис- / трансізомерів, оскільки саме гідрофільні агенти трансфазного перенесення для арилат-іонів, викликають протікання реакції (14) переважно на межі поділу фаз, що призводить до збільшення її селективності. Всупереч очікуванню, посилення гідрофільних властивостей катіона Q^+ в порядку **1a**, **2d**, **2e** аж до такого слабкого каталізатора фазового переносу, як Na^+ , не дає змін у співвідношенні цис- / транспродуктів і, крім того, супроводжується зниженням каталітичної активності катіонів. Двофазні реакції проводили тільки до 10% конверсії (близько 100 годин), оскільки нітрофеноляти натрію не здатні перейти в хлорбензол.

Однак при цьому ж гідрофільному $Q^+ = Na^+$ підвищені гідрофобні властивості

як арилат-іону, так і субстрату, призводять до збільшення селективності реакції (табл. 4). Досить ймовірно, що межа поділу фаз викликає перехресну орієнтацію субстрату і реагенту відповідно до їхніх гідрофобно-гідрофільних характеристик. Відомо, що межа...поділу фаз структурно більш схожа на шар Штерна [1] в діапазоні від 5–6 Å до 8–12 Å, а не на мономолекулярний шар. Арилат-іон утримується гідрофільним катіоном на межі поділу фаз, що сприяє утворенню цис-заміщеного похідного. Якщо (як у випадку з монофеноксифосфазеном) субстрат містить менш гідрофобний Ag, то фосфазенове кільце стає досить ліпофільним [2], щоб сприяти транс-заміщенню (табл. 5). Описані тут особливості протікання реакції трансфазного перенесення можна поширити і на інші каталізатори, такі як бетаїни $C_{16}H_{33} (CH_3)_2 N^+ CH_2COO^-$ і $(CH_3)_3 N^+ CH_2COO^-$, аналоги яких використовували в трансфазно-каталітичних реакціях [10, 11]. Було показано, що перший має досить високу гідрофобність і здатний переносити 4-нітрофенолят-іон в органічну фазу, тому феноліз фосфазену ($Ag' = 4-NO_2C_6H_4$) протікає в обсязі органічної фази при співвідношенні продуктів цис- / трансізомерів – 56:44, тобто його стереоселективність аналогічна такій для гомогенних умов. Навпаки, другий бетаїн, як більш гідрофільну сполуку, зосереджено на межі поділу фаз через його карбоксильну частину і незважаючи на деяке зниження каталітичної активності, така реакція утворення біс- (4-нітрофенокси) циклотрифосфазену призводить до збільшення співвідношення цис- / трансізомерів до 69: 31.

Таблиця 4

Вплив умов трансфазного каталізу на ізомерний склад продуктів реакції циклотрифосфазену з 4-нітрофенолятами тетраалкіламонію, 25 °С. (Ar = OPh, Ar' = 4-NO₂C₆H₄)

ArO ⁻ Q ⁺	Розчинник	Місце протікання хімічної реакції	Співвідношення cis/trans-ізомерів
1a	CHCl ₃	Органічна фаза ^{a)}	55:45
1a	PhCl	Межа поділу фаз ^{a)}	65:35
1a	PhCl	Органічна фаза ^{b)}	57:43
1b	PhCl	Органічна фаза ^{a)}	58:42
		Гомогенні умови	57:43

а) [(PNCl₂)₃]₀ = 0.04 моль л⁻¹; [ArO⁻Q⁺]₀ = 0.02 моль л⁻¹. б) [(PNCl₂)₃]₀ = 0.008 моль л⁻¹; [ArO⁻Q⁺]₀ = 0.04 моль л⁻¹

Таблиця 5

Вплив структури реагенту і субстрату на стереоселективність трансфазно-каталітичного фенолізу моноариллоксипентахлорциклотрифосфазену в двофазній системі боратний буфер (рН 9,18) – хлорбензол, 25 °С

Субстрат	ArO ⁻ Q ⁺	Співвідношення cis-/trans ізомерів
Вплив катиону Q ⁺		
Ar' = 4-NO ₂ C ₆ H ₄	1e	62 : 38
Ar' = 4-NO ₂ C ₆ H ₄	1г	65 : 35
Ar' = 4-NO ₂ C ₆ H ₄	1д	63 : 37
Ar' = 4-NO ₂ C ₆ H ₄	1a	65 : 35
Вплив субстрату		
Ar' = 2,4-NO ₂ C ₆ H ₄	3e	75 : 25
Ar' = 4-NO ₂ C ₆ H ₄	3e	68 : 32
Ar' = Ph	3e	49 : 51
Вплив аніона ArO ⁻		
Ar' = 4-NO ₂ C ₆ H ₄	3e	68 : 32
Ar' = 4-NO ₂ C ₆ H ₄	1e	62 : 38
Ar' = Ph	3e	49 : 51
Ar' = Ph	1e	54 : 46
Ar' = Ph	4e^{a)}	58 : 42

а) Нам не вдалося провести аналогічну реакцію солі **4e** з фосфазеном (Ar' - 4-NO₂C₆H₄) через значний внесок обміну між фенокси- і 4-нітрофеноксигрупами в субстраті....???

ВИСНОВКИ. Показано, що феноліз циклотрифосфазенів протікає в обсязі органічної фази або, альтернативно, в органічному підшарі, прилеглому до межі поділу фаз. Надані дані дозволили припустити, що трансфазну реакцію можна описати в термінах єдиного механізму, на відміну від загальноприйнятого його поділу на екстракцію і фазовий перенос. Таким чином, топологія трансфазної хімічної взаємодії схильна до впливу тих самих чинників, що й лімітуюча стадія, і тому, варіюючи співвідношення ліпофільності і нуклеофільності трансфазних реагентів, можна цілеспрямовано змінювати зону їхньої взаємодії з субстратом. При цьому потрібно враховувати швидкість відповідної гомогенної реакції і гідрофільність іонного агента. Описані тут особливості протікання реакції трансфазного перенесення можна поширити і на інші каталізатори, такі як бетаїни, аналоги яких використовували в різних реакціях подібного типу.

Роботу було проведено в Інституті фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України у рамках виконання відомчої тематики, № держреєстрації: 0120U100084.

STEREOSELECTIVITY IN THE REACTIONS OF PHENOLYSIS OF CYCLIC PHOSPHASENES UNDER CONDITIONS OF TRANSPHASE CATALYSIS

A.E. Shumeiko

L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic Chemistry & Coal Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine; 50 Kharkivske shosse str., 02160 Kyiv, Ukraine.

*Institute of Organic Chemistry & Coal Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine; 5 Murmanska str., 02660 Kyiv, Ukraine
e-mail: ashumeiko@ukr.net*

The reactions of phenolysis of cyclophosphazenes, leading to the formation of monoaryl oxide derivatives with an excess of the substrate, were studied. The interest in this reaction is dictated by the practical value of the reaction products, which are easily formed under the conditions of transphase catalysis, and also by the fact that the studied regularities of phenolysis can extend to a significant spectrum of transphase nucleophilic substitution reactions. The general regularities of the transphase reaction of phosphazenes phenolysis were established by the example of the interaction of 4-nitrophenol with a phosphoritrile chloride trimer in a two-phase system. It was shown that the topology of the transphase chemical interaction is influenced by the same factors as the limiting stage, and therefore, by varying the ratio of lipophilicity and nucleophilicity of the transphase reagent, one can purposefully change the place of its interaction with the substrate. It was shown that the phenolysis of

cyclotriphosphazenes occurs in the bulk of the organic phase or, alternatively, in the organic sublayer adjacent to the phase separation boundary. The presented data suggested that the transphase reaction can be described in terms of a single mechanism, in contrast to the generally accepted division into extraction and phase transfer. Thus, the topology of the transphase chemical interaction is influenced by the same factors as the limiting stage, and therefore, by varying the ratio of lipophilicity and nucleophilicity of transphase reagents, one can purposefully change the zone of their interaction with the substrate. In this case, the rate of the homogeneous response and the hydrophilicity of the ionic agent must be taken into account. The features of the transphase reaction described here can be extended to other catalysts, such as betaines, the analogs of which have been used in various reactions of a similar type.

Keywords: cyclophosphazenes, transphase catalysis, phenolysis, stereoselectivity.

ЛІТЕРАТУРА

1. Phase Transfer Catalysis., Dehmloew E.V., Dehmloew S.S. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft, 1993. 499 P.
2. Phosphorus Nitrogen Compounds: Cyclic, Linear, and High Polymeric Systems., Allcock, H.R. New York: Academ. Press, 2012. 512 P.
3. Landini D., Maia A., Podda G., Secci D., Yan Y. Mechanism and anion activation in solid-liquid phase-transfer reactions catalysed by cyclophosphazenic polypodands. Comparison with cyclic analogue crown ethers // J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1992. pp. 1721–1724.
4. Афонькин А., Шумейко А., Попов А. Изменение топологии стадии химического взаимодействия как инструмент управления стереоселективностью в межфазном катализе // Изв. Академии наук, сер. химическая. 1995, № 11. С. 2102–2107.
5. Афонькин А., Шумейко А., Кострикин М., Попов А. Моделирование условий межфазного катализа – эффективный метод изучения его механизма // Рос. хим. журн. 1999. **XLIII**, № 1. С. 105–114.
6. Tamami B., Ghasemi S. Nucleophilic substitution reactions using polyacrylamide-based phase transfer catalyst in organic and aqueous media // J. of the Iranian Chem. Soc., 2008. 5. pp. 26–32.
7. Nogueira I., Pliego J., Josefredo R. Phenol alkylation under phase transfer catalysis conditions: Insights on the mechanism and kinetics from computations // Molecular Catalysis. 2021. **506**. Article 111566.
8. Xu D., Pan Z. Phase transfer catalysis of a new cationic gemini surfactant with ester groups for nucleophilic substitution reaction // Chinese Chem. Lett., 2014. **25**, N 8. pp. 1169–1173.
9. Nogueira I., Pliego J., Josefredo R. Theoretical study of the mechanism and regioselectivity of the alkylation reaction of the phenoxide ion in polar protic and aprotic solvents // Computational and theoretical chemistry, 2018. **1138**. pp. 117–122.
10. Pliego J., Riveros J. New insights on reaction pathway selectivity promoted by crown ether phase-transfer catalysis: Model ab initio calculations // J. of Molecular Catalysis. A – Chemical. 2012. **363**. pp. 489–494.
11. West C., O'Brien R., Salter E. Impact of sulfur heteroatoms on the activity of quaternary ammonium salts as phase transfer catalysts for nucleophilic displacement reactions // J. of Molecular Catalysis. A – Chemical, 2015. **398**. pp. 282–288.

REFERENCES

1. Phase Transfer Catalysis. Dehmlow E.V., Dehmlow S.S. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft, 1993.
2. Phosphorus Nitrogen Compounds: Cyclic, Linear, and High Polymeric Systems., Allcock, H.R. New York: Academ. Press, 2012.
3. Landini D., Maia A., Podda G., Secci D., Yan Y. Mechanism and anion activation in solid-liquid phase-transfer reactions catalysed by cyclophosphazenic polypodands. Comparison with cyclic analogue crown ethers. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*. 1992. 1721.
4. Afonkin A., Shumeiko A., Popov A. Change in the topology of the stage of chemical interaction as a tool for controlling stereoselectivity in phase-transfer catalysis. *Izv. Academy of Sciences, ser. chemical*. 1995. (11): 2102.
5. Afonkin A., Shumeiko A., Kostrikin M., Popov A. Modeling of conditions of phase transfer catalysis – an effective method for studying its mechanism *Russian Chemistry Journal*. 1999. **XLIII** (1): 105.
6. Tamami B., Ghasemi S. Nucleophilic substitution reactions using polyacrylamide-based phase transfer catalyst in organic and aqueous media. *Journal of the Iranian Chem. Soc.* 2008. **5**: 26.
7. Nogueira I., Pliego J., Josefredo R. Phenol alkylation under phase transfer catalysis conditions: Insights on the mechanism and kinetics from computations. *Molecular Catalysis*. 2021. **506**. Article 111566.
8. Xu D., Pan Z. Phase transfer catalysis of a new cationic gemini surfactant with ester groups for nucleophilic substitution reaction. *Chinese Chemistry Letters*. 2014. **25** (8): 1169.
9. Nogueira I., Pliego J., Josefredo R. Theoretical study of the mechanism and regioselectivity of the alkylation reaction of the phenoxide ion in polar protic and aprotic solvents. *Computational and theoretical chemistry*. 2018. **1138**: 117.
10. Pliego J., Riveros J. New insights on reaction pathway selectivity promoted by crown ether phase-transfer catalysis: Model ab initio calculations. *Journal of Molecular Catalysis. A – Chemical*. 2012. **363**: 489.
11. West C., O'Brien R., Salter E. Impact of sulfur heteroatoms on the activity of quarternary ammonium salts as phase transfer catalysts for nucleophilic displacement reactions. *Journal of Molecular Catalysis. A – Chemical*. 2015. **398**: 282.

Стаття надійшла 24.11.2021.