

Л.Я.Штейнберг, В.М.Диброва, С.М.Шейн

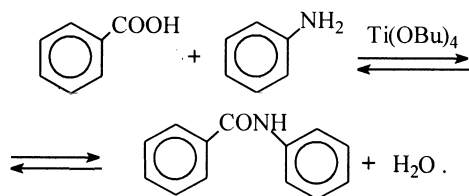
**ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ АНИЛИНА НА СКОРОСТЬ КАТАЛИЗИРУЕМОЙ ТЕТРАБУТОКСИТИТАНОМ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ БЕНЗАНИЛИДА**

Установлено, что при увеличении концентрации анилина константа скорости его взаимодействия с бензойной кислотой, катализируемого тетрабутоксититаном, возрастает, а затем снижается. Такое изменение константы скорости каталитической реакции, вероятно, обусловлено связыванием бензойной кислоты с анилином в Н-комплекс, что препятствует ее доступу к тетрабутоксититану и снижает тем самым возможность выступать в роли регулятора каталитической активности. Методом ПМР-спектроскопии показано, что сам анилин слабо взаимодействует с тетрабутоксититаном и не защищает его от гидролиза водой, приводящего к полной потере каталитической активности.

**ВВЕДЕНИЕ.** Известно [1–3], что тетрахлорид, алкоголяты, различные хелатные соединения титана (4+) широко используются в синтезе амидов карбоновых кислот, лактамов реакции карбоновых кислот с аминами, самоконденсацией аминокислот.

Ранее [4, 5] было установлено, что тетрабутоксититан (ТБТ) — эффективный катализатор синтеза бензанилида ацилированием анилина бензойной кислотой — при предварительном взаимодействии с последней образует комплексы, устойчивые к гидролизу и имеющие различную каталитическую активность в зависимости от мольного соотношения бензойная кислота : ТБТ. При увеличении концентрации бензойной кислоты начальная скорость образования бензанилида проходит через максимум, а сама кислота является регулятором каталитической активности ТБТ, способствуя образованию полибутоксититанов различного строения. Собственно, последние и являются истинными катализаторами амидирования [6].

Цель настоящей работы — изучение влияния концентрации анилина на скорость катализируемого ТБТ образования бензанилида:



**ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** Установлено, что предварительная вы-

держка ТБТ с анилином при комнатной температуре или при кипении в *орто*-ксилоле уже через несколько часов приводит к выпадению хлопьевидного белого осадка. Катализатор при этом теряет свою активность в синтезе бензанилида.

ИК-спектры образцов высушенного осадка похожи на спектры продуктов мягкого гидролиза, образующихся при хранении ТБТ в *орто*-ксилоле [4]. В них отсутствуют пики, характерные для анилина, но имеются полосы в области 600—900  $\text{cm}^{-1}$  (Ti—O—Ti), 1375—1450 и 2850—2950  $\text{cm}^{-1}$  (алкильные группы) [7], что позволяет отнести их к полибутоксититанатам.

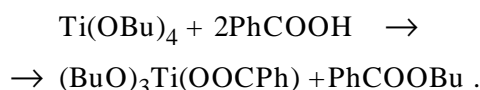
В работе [4] было показано, что ТБТ, взятый в относительно высокой концентрации (0.058 моль/л), содержащий добавку анилина, при кипячении в *орто*-ксилоле быстро взаимодействует с вносимой извне водой.

По-видимому, небольшие количества катализатора в присутствии анилина гидролизуются даже следами воды, находящейся в растворителе. Ранее установлено [8], что содержание влаги в *орто*-ксилоле после перегонки над натрием составляло 0.026 % мас., что приблизительно в 5.7 раза превышает количество ТБТ (в моль) при загрузке для каталитического ацилирования. Последнее близко к результатам искусственного гидролиза ТБТ в *орто*-ксилоле во влажной камере [9], когда добавление ~2 моль воды на 1 моль ТБТ уже вызывало почти полную дезактивацию катализатора.

Дезактивация, однако, отсутствует, если к анилину в *орто*-ксилоле вначале добавить бензойную кислоту и лишь затем ТБТ (мольное соот-

ношение анилин : бензойная кислота : ТБТ = 100:50:1) и выдерживать смесь при комнатной температуре, даже в течение двух недель. При этом не выпадают в осадок продукты гидролиза ТБТ, а выход бензанилида (47 % за 6 ч) при проведении реакции в кипящем *орто*-ксилоле близок к выходу в реакции, проводимой в сопоставимых условиях без предварительной выдержки катализатора с анилином и бензойной кислотой.

Отсутствие снижения активности только при выдержке катализатора в тройной системе ТБТ—анилин—бензойная кислота позволяет предположить, что последняя связывается с ТБТ, образуя комплексы, устойчивые к гидролизу и в присутствии анилина. Косвенно это подтверждается образованием бутилбензоата при взаимодействии бензойной кислоты с ТБТ в присутствии анилина [4]:



Изучена кинетика каталитической реакции с варьированием концентрации анилина. При этом степень превращения бензойной кислоты не превышала 60—70 %.

При равных концентрациях бензойной кислоты и анилина анаморфозы кинетических кривых ( $k_{\text{набл}} \cdot t$ ) вычисляли по формуле [10]:

$$(k_{\text{набл}} \cdot t) = \frac{x}{[\text{PhCOOH}]([\text{PhCOOH}] - x)},$$

а при неравных — по формуле [11]:

$$(k_{\text{набл}} \cdot t) = \frac{1}{([\text{PhNH}_2]_0 - [\text{PhCOOH}]_0)} \cdot \ln \frac{[\text{PhCOOH}]_0 \cdot ([\text{PhNH}_2]_0 - x)}{[\text{PhNH}_2]_0 \cdot ([\text{PhCOOH}]_0 - x)},$$

где  $k_{\text{набл}}$  — наблюдаемая константа скорости псевдovторого порядка;  $t$  — время протекания реакции;  $x$  — текущая концентрация бензанилида.

Линейный характер анаморфоз кинетических кривых в координатах ( $k_{\text{набл}} \cdot t$ )— $t$  во всем временном интервале (рис. 1) свидетельствует о том, что этот процесс формально является реакцией второго порядка (первого по анилину и бензойной кислоте). По тангенсу угла наклона анаморфоз были рассчитаны наблюдаемые кон-

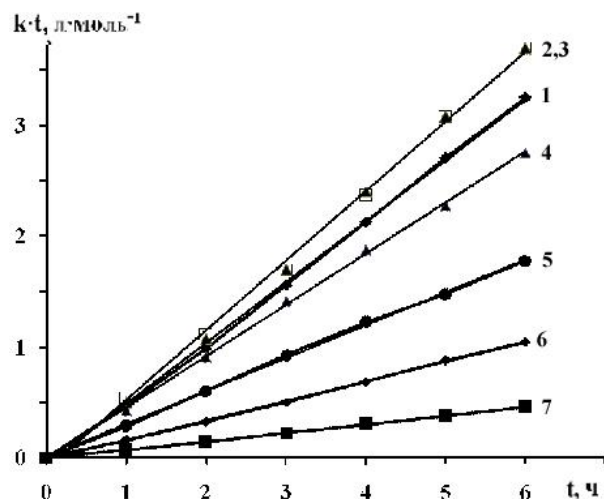


Рис. 1. Анаморфозы кинетических кривых ацилирования анилина бензойной кислотой в присутствии тетрабутоксититана в зависимости от мольного соотношения  $[\text{PhNH}_2]_0/[\text{PhCOOH}]_0$  (моль/моль): 1 — 1.0; 2 — 2.0; 3 — 3.0; 4 — 4.0; 5 — 6.0; 6 — 8.0; 7 — 10.0.  $[\text{PhCOOH}]_0 = 0.1025$ ;  $[\text{ТБТ}]_0 = 0.0021$  моль/л.

станты скорости реакции.

Поскольку некаталитическое ацилирование анилина бензойной кислотой при 160 °С, то есть температуре, близкой к температуре реакции в *орто*-ксилоле (145 °С), протекает как реакция второго порядка [12], можно допустить, что некаталитическое амидирование в *орто*-ксилоле также является процессом второго порядка, и вычислить  $k_{\text{некат}}$  можно по уравнению:

$$W_{\text{некат}} = k_{\text{некат}} ([\text{PhNH}_2]_0 - c_t) \cdot ([\text{PhCOOH}]_0 - c_t),$$

где  $c_t$  — концентрация бензанилида (моль·л<sup>-1</sup>) в момент времени  $t$  (ч).

При этом  $W_{\text{некат}}$  рассчитывали как среднюю скорость для выхода в 7 % бензанилида за 6 ч и начальной концентрации анилина 1.025 моль/л по формуле [10]:

$$W_{\text{некат}} = \frac{c_t - c_0}{t},$$

где  $c_0$  — начальная концентрация бензанилида, равная нулю.

Исходя из этих данных,  $k_{\text{некат}}$  имеет значение 0.0077 л·мол<sup>-1</sup>·ч<sup>-1</sup>. Подобным образом рассчитывали  $k_{\text{набл}}$  для  $n = 0.5$  по выходу бензанилида 15 % за 6 ч.

Согласно полученным уравнениям, наблюдаемую константу скорости  $k_{\text{набл}}$  можно выразить через константы скорости каталитической ( $k_{\text{кат}}$ ) и некаталитической ( $k_{\text{некат}}$ ) реакций:

$$k_{\text{набл}} = k_{\text{некат}} + k_{\text{кат}} \cdot$$

На рис. 2 представлена кривая зависимости констант скорости каталитической реакции  $k_{\text{кат}}$  от начальной концентрации анилина ( $k_{\text{набл}}$  мало чем от нее отличается, поскольку значение  $k_{\text{некат}}$  относительно невелико), которая имеет “колоколообразную” форму с четко выраженным максимумом.

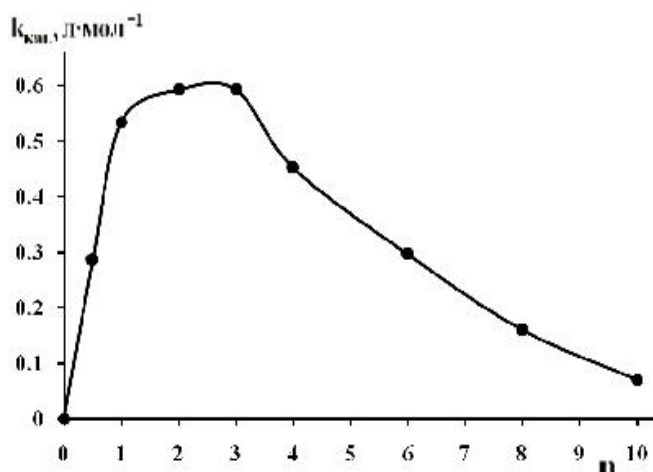
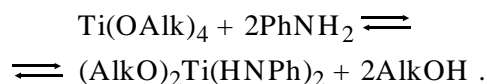


Рис. 2. Зависимость константы скорости каталитической реакции образования бензанилида (моль/(л·ч)) от мольного соотношения  $n$  ( $[\text{PhNH}_2]_0/[\text{PhCOOH}]_0$ , моль/моль).

Учитывая то, что в отдельных сериях экспериментов при постоянной начальной концентрации анилина скорость реакции изменяется строго по уравнению второго порядка, можно предположить, что наличие максимума по значениям  $k_{\text{кат}}$  обусловлено влиянием концентрации анилина на первоначальной стадии формирования активного катализатора. В начальный момент времени в реакционной среде всегда присутствуют три вещества (бензойная кислота, анилин, вода), способные влиять на изменение активности ТБТ. Особенно сильное возмущающее действие оказывают бензойная кислота и вода [4, 9], которые легко обмениваются с бутадионными группами ТБТ и входят в координационную сферу титана.

Взаимодействие ТБТ с анилином потенци-

ально может реализоваться по двум маршрутам. Первый — это вытеснение бутилового спирта из координационной сферы титана с депротонированием анилина. Известны данные по таким процессам для различных алколюатов титана [13], хотя они и противоречивы — ряд авторов [14] полагает, что такая реакция необратимо сдвинута в сторону исходных продуктов:



Второй маршрут представляет собой координацию электронов аминогруппы анилина по свободным  $d$ -орбиталям титана.

Для проверки возможности существования таких комплексов изучено взаимодействие анилина с ТБТ в  $\text{CDCl}_3$  с помощью ЯМР<sup>1</sup>Н спектроскопии.

В спектре анилина (рис. 3, кривая 1) наблюдается пик  $A$  при 3.45—3.75 м.д., соответствующий протонам аминогруппы, и группа сигналов ароматических протонов  $B$  в области 6.6—7.25 м.д. [15]. В спектре ТБТ (рис. 3, кривая 2) имеются сигналы  $D$  метиленовых (1.1—1.7 м.д.) и  $E$  метильной (0.75—1.0 м.д.) групп. Протоны оксиметиленовой группы (4.0—4.5 м.д.) представлены уширенным пиком  $C$ . Ранее [9], при записи спектра ТБТ в более высокой концентрации в четыреххлористом углероде сигнал  $C$  оксиметиленовой группы представлял собой триплет, который превращался в уширенный пик после поглощения влаги из воздуха. По-видимому, при записи спектра в  $\text{CDCl}_3$  при более низкой концентрации ТБТ возможно его неконтролируемое взаимодействие с влагой из воздуха или растворителя, что приводит к уширению сигнала оксиметиленовой группы.

В спектре смеси ТБТ с анилином (рис. 3, кривая 3) присутствуют пики, соответствующие ТБТ (сигнал  $C$  оксиметиленовой группы при 4.1—4.5 м.д. и сигналы  $D+E$  метиленовых и метильной групп при 0.75—1.7 м.д.) и анилину (пик  $A$  в области 3.5—3.85 м.д. и группа сигналов  $B$  в области 6.6—7.25 м.д.). По мере увеличения концентрации анилина (рис. 3, кривая 4) положение всех сигналов остается без изменений, сигнал  $C$  протонов оксиметиленовой группы несколько расплывается, что свидетельствует о слабом взаимодействии ТБТ с анилином.

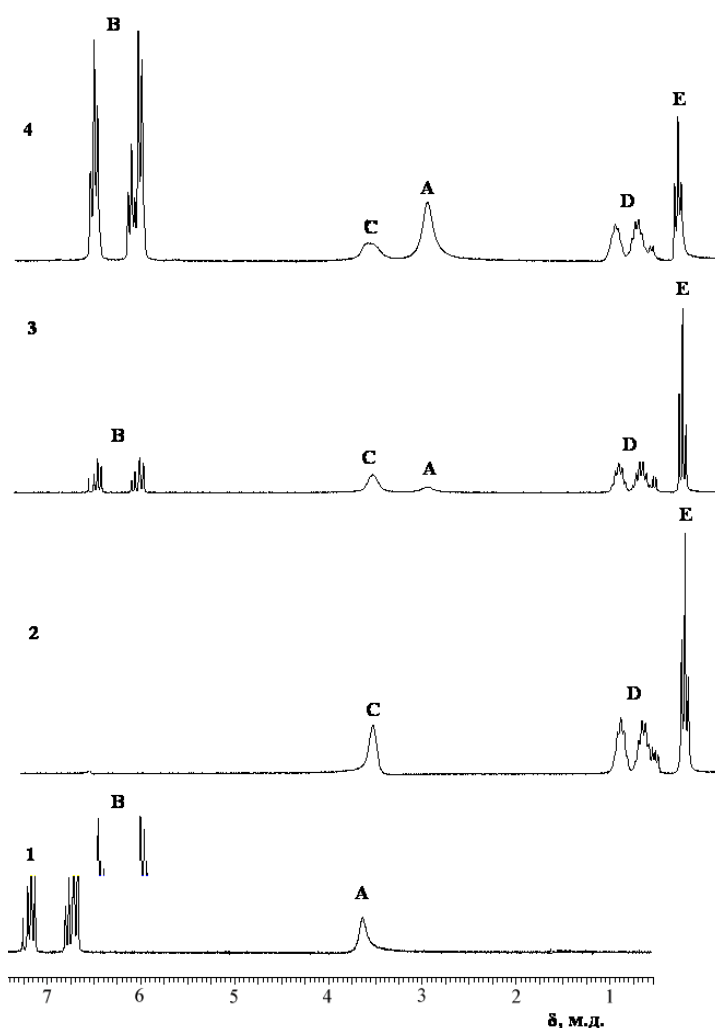


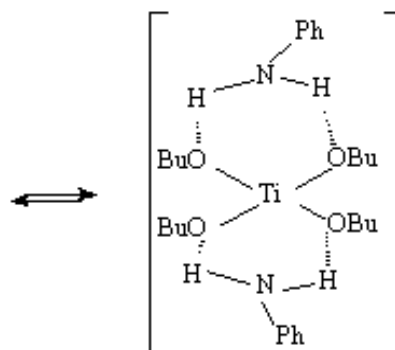
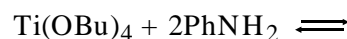
Рис. 3. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  растворов в  $\text{CDCl}_3$ : 1 – анилин (0.216 моль/л); 2 – ТБТ; 3 – анилин (0.036 моль/л) + ТБТ; 4 – анилин (0.216 моль/л) + ТБТ. Концентрация ТБТ 0.042 моль/л.

Правильность отнесения всех сигналов подтверждена постоянством отношения интегральных интенсивностей ( $S$ ) для  $(S_{D+E}/S_C)$  и  $(S_B/S_A)$  и соответствием теоретическому отношению  $(S_A/S_C)$  при каждой концентрации анилина.

Ранее установлено [9], что наличие бутанола в смеси с ТБТ сразу же приводит к уширению сигнала  $C$  со сдвигом в слабое поле и появлению острого пика оксигруппы. Судя по отсутствию таких изменений в спектре, анилин не вытесняет бутанол из координационной сферы титана и взаимодействие не протекает, как это было показано выше, по первому маршруту.

Известно [16], что метод ПМР-спектроскопии позволяет фиксировать наличие комплексов, образованных аминами с соединениями переходных металлов за счет координации электронов аминогруппы с центральным ионом металла, что обычно приводит к сдвигу сигнала протонов аминогруппы в слабое поле.

Отсутствие такого сдвига в изучаемой системе может указывать на слабое взаимодействие аминогруппы, скорее всего, не с ионом титана ТБТ (второй маршрут координации), а с кислородом оксиметиленовой группы, например, с участием двух молекул анилина:

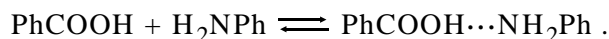


Последнее может быть связано с сильной ассоциацией ТБТ и продуктов его гидролиза при комнатной температуре [17], когда большая часть атомов титана просто малодоступна для прямого взаимодействия с аминогруппой анилина. Подобное комплексообразование протекает, по-видимому, и в *орто*-ксилоле.

Таким образом, анализ ПМР спектров показал, что анилин слабо взаимодействует с ТБТ и не может вытеснить бензойную кислоту из координационной сферы титана.

По-видимому, изменение активности катализатора при увеличении начальной концентрации анилина не связано с координацией последнего с ТБТ и протекает иным путем.

Как показано в работе [5], при растворении обоих реагирующих веществ в *орто*-ксилоле они образуют Н-комплекс:



Можно допустить, что связанная таким образом бензойная кислота не способна к обмену с бутоксигруппой ТБТ и, соответственно, мало влияет на изменение его каталитической активности. Тогда влияние изменения начальной концентрации анилина на величину  $k_{\text{кат}}$  качественно можно объяснить следующим образом.

С увеличением концентрации анилина (восходящая ветвь кривой на рис. 2) наблюдается рост количества бензойной кислоты, входящей в Н-комплекс, что может препятствовать образованию неактивных в катализе полититанатов.

По мере дальнейшего роста концентрации анилина все большее количество бензойной кислоты связывается в Н-комплекс, что может приводить к интенсивному гидролизу ТБТ влагой, входящей в состав *орто*-ксилола, и снижению его каталитической активности. Такая дезактивация ТБТ водой, как показано ранее [4–6, 8, 9], носит необратимый характер.

Таким образом, при катализируемом ТБТ взаимодействии в *орто*-ксилоле бензойной кислоты с анилином и увеличении начальной концентрации последнего  $k_{\text{кат}}$  изменяется “куполообразно”. Анилин, связывая бензойную кислоту в Н-комплекс, может подавлять или ускорять процесс формирования полититанатов, являющихся истинными катализаторами амидирования и обладающих различными каталитическими свойствами. Сам анилин, в отличие от бензойной кислоты, не является активатором ТБТ и не препятствует его гидролизу водой, сопровождающемуся потерей каталитической активности. Судя по данным рис. 2 и работы [6], с точки зрения синтетических возможностей и достижения максимального выхода бензанилида, оптимальное соотношение  $n$  близко к 1.

Результаты работ [4–6, 8, 9] и настоящего исследования показывают, что в процессе каталитического амидирования исходные вещества (замещенная бензойная кислота и ароматический амин), а также продукт реакции — вода, влияют на активность ТБТ. Для каждой пары карбоновая кислота—ароматический амин могут проявляться эффекты и ингибирования, и активации в зависимости от природы обоих реагентов, их мольного соотношения, концентрации, порядка загрузки, степени предварительного гидролиза ТБТ водой.

При проведении эксперимента бензойную

кислоту, анилин, *орто*-ксилол, ТБТ очищали и использовали, как в работах [4–6, 8, 9]. ИК-спектры записывали на приборе Specord UR-75 в таблетках КВг. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  регистрировали на спектрометре Varian Mercury VX-200 (200 МГц), в  $\text{CDCl}_3$  при 25 °С, в качестве внутреннего стандарта применяли тетраметилсилан.

Бензанилид получали следующим образом. В колбу, снабженную насадкой Дина–Старка, заполненной *орто*-ксилолом, с обратным холодильником, загружали различное количество анилина, 0.50 г (4,1 ммоль) бензойной кислоты, 40 см<sup>3</sup> *орто*-ксилола. Реакционную массу нагревали до полного растворения бензойной кислоты (30–35 °С), добавляли 0.028 г (0.082 ммоль) ТБТ и быстро нагревали массу до кипения (145 °С), выдерживали определенное время, интенсивно отгоняя азеотроп вода—*орто*-ксилол для сдвига равновесия в сторону продуктов реакции. Затем охлаждали реакционную массу до комнатной температуры и проводили определение концентрации непрореагировавшей бензойной кислоты потенциометрическим титрованием на иономере ЭВ-74 по методике, описанной в работе [6]. В качестве рабочего применяли стеклянный электрод ЭСЛ-43-07, электрода сравнения — хлорсеребряный. Точность измерений составляла  $\pm 1.5\%$  абсолютных.

Для изучения влияния добавки анилина на каталитическую активность ТБТ в колбу, снабженную обратным холодильником, загружали 3.05–6.10 г (32.8–65.6 ммоль) анилина, 320 см<sup>3</sup> *орто*-ксилола, 0.44 г (1.312 ммоль) ТБТ и выдерживали в течение 1–3 ч при комнатной температуре или (после подогрева) при кипении. Затем отфильтровывали выпавший осадок, промывали *орто*-ксилолом, сушили при 80 °С и проверяли высушенный продукт (условно принимая его по массе за ТБТ) в качестве катализатора синтеза бензанилида по описанной выше методике.

**РЕЗЮМЕ.** Встановлено, що при збільшенні концентрації аніліну константа швидкості його взаємодії з бензойною кислотою, каталізованої тетрабутокситаном, зростає, а потім знижується. Така зміна константи швидкості каталітичної реакції, вірогідно, обумовлена зв'язуванням бензойної кислоти з аніліном в Н-комплекс, що перешкоджає її доступу до тетрабутокситану і тим самим знижує можливість

виступати в ролі регулятора каталітичної активності. Методом ПМР-спектроскопії показано, що сам анілін слабо взаємодіє з тетрабутоксититаном і не захищає його від гідролізу водою, що приводить до повної втрати каталітичної активності.

SUMMARY. With the increasing of the anilines concentration the rate constant of the interaction of the latter with benzoic acid, catalysed by tetrabutoxytitan, is increased and then decreased. Such change of the rate constant of the catalytic reaction may be caused by the binding of the benzoic acid with the aniline in H-complex, that prevents its accessibility to tetrabutoxytitan and reduces the ability to act in a role of regulator of the catalytic activity. It was shown by the method of  $H^1$  NMR spectroscopy that the aniline weakly interacts with the tetrabutoxytitan and does not protect its from the waters hydrolysis, resulting in the complete loss of the catalytic activity.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Wilson I.P., Weingarten H. // Can. J. Chem. -1970. -**48**, № 6. -P. 983—986.
2. Mader M., Helquist P. // Tetr. Lett. -1988. -**29**, № 25. -P. 3049—3052.
3. Гонтарь С.С., Смоленский И.Н., Марков В.И., Мокрый Е.Н. // Вопросы химии и хим. технол. -1986. -№ 80. -С. 63—67.
4. Штейнберг Л.Я., Маршалова В.В., Диброва В.М., Шейн С.М. // Журн. общ. химии. -2008. -**78**, № 9. -С. 1463—1468.
5. Штейнберг Л.Я., Маршалова В.В., Диброва В.М., Шейн С.М. // Там же. -2011. -**81**, № 9. -С. 1506—1510.
6. Штейнберг Л.Я., Маршалова В.В., Шейн С.М. // Там же. -2012. -**82**, № 5. -С. 798—806.
7. Беллами Л. Инфракрасные спектры молекул. -М.: Изд-во иностр. лит., 1957.
8. Штейнберг Л.Я., Шейн С.М., Мищенко С.Е. // Журн. орган. химии. -1995. -**31**, № 2. -С. 233—236.
9. Штейнберг Л.Я., Кондратов С.А., Шейн С.М. и др. // Кинетика и катализ. -1999. -**40**, № 4. -С. 566—571.
10. Панченков Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ. Учебное пособие для вузов. -М.: Химия, 1985.
11. Шмид Р., Сапунов В.Н. Неформальная кинетика. -М.: Мир, 1985.
12. Маслош В.З., Часнык О.Ф., Кудюков Ю.П., Игнаткина Т.Р. // Изв. вузов. Химия и хим. технол. -1983. -**26**, № 7. -С. 794—798.
13. Филд Р., Коув П. Органическая химия титана. -М.: Мир, 1969.
14. Bradley D.C., Thomas I.M. // J. Chem. Soc. -1960. -№ 10. -P. 3857—3861.
15. Ионин Б.И., Ершов Б.А., Кольцов А.И. ЯМР-спектроскопия в органической химии. -Л.: Химия, 1988.
16. Маров И.Н., Костромина Н.А. ЭПР и ЯМР в химии координационных соединений. -М.: Наука, 1979.
17. Неорганические полимеры / Под ред. Ф.Стоуна, В.М.Грехема.-М.: Мир, 1965.

Институт химической технологии  
и промышленной экологии, Рубежное

Поступила 15.01.2013