

Некоторые особенности реакционной способности арилиодоксолов в реакциях нуклеофильного замещения

Д.Ю. Свитич

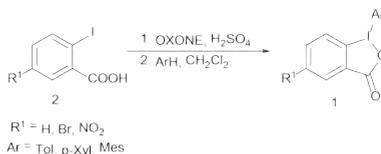
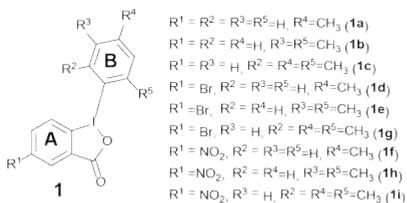
Научный руководитель – д.х.н., профессор М.С. Юсубов

Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, dyus@tpu.ru

Иодониевые соли, как представители соединений поливалентного иода приобрели особую популярность в последние годы в связи с возможностью их использования как прекурсоров в синтезе трейсеров для ПЭТ [1–4].

Нами была поставлена цель выявить влияние электронных и стерических (орто-эффекта) эффектов заместителей в циклах А и В на реакционную способность арилиодоксолов. Для этих целей мы синтезировали арилиодоксолы 1 из соответствующих 2-иодбензойных кислот 2 с выходами 56–92%.



На следующем этапе мы исследовали реакционную способность арилиодоксолов в реакции азидирования. В одинаковых условиях в ампуле для ЯМР к арилиодоксолам 1a-i в ДМСО-d₆ добавляли NaN₃ и нагревали до 80 °С. Для оценки степени конверсии исходных арилиодоксолов была использована ¹H ЯМР спектроскопия. Было установлено, что в случае 1a-g при нагревании от 20 °С до 45 °С в течение 5 мин конверсия составила менее 1%, в то время в случае 1f-i в этих же условиях конверсия была более 96% и не зависела от положения метильных групп в кольце В (схема 2). Таким образом, электронный эффект заместителя в кольце А является важным фактором в реакции восстановительного элиминирования арилиодоксолов в присутствии нуклеофила и протекает с образованием азид-нитробензойной кислоты и соответствующего арилиодида.

Дальнейшее нагревание арилиодоксолов 1a-g при 80 °С в течении



Схема 2. Схема реакции азидирования арилидоксолов 1f-i

500 мин показало, что арилидоксолы 1d-g с умеренной электроноакцепторной группой (Br) претерпевают реакцию восстановительного элиминирования с конверсией до 91% (схема 3). В случае арилидоксола 1a-c в этих же условиях конверсия не превышала 47% (схема 3).

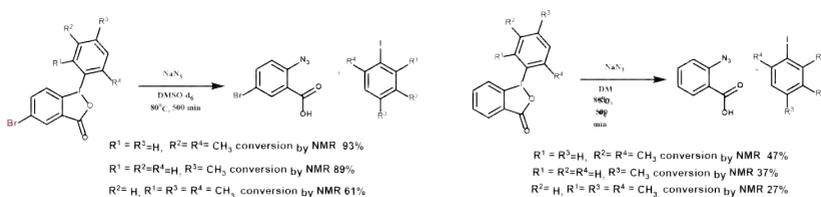


Схема 3. Схема азидирования арилидоксола 1a-g

Таким образом, скорость реакции восстановительного элиминирования арилидоксолов в присутствии азиды натрия подчиняется в первую очередь влиянию электронных эффектов заместителей в кольце А, а наличие метильных групп в орто-положении кольца В снижает скорость восстановительного элиминирования и протекания ароматического нуклеофильного замещения.

Список литературы

1. Zhdankin, V.V. Hypervalent Iodine Chemistry: Preparation, Structure and Synthetic Applications of Polyvalent Iodine Compounds. John Wiley & Sons: Chichester, 2013.– P.468.
2. Yusubov, M.S.; Svitich, D.Yu.; Larkina, M.S.; Zhdankin, V.V. Applications of iodonium salts and iodonium ylides as precursors for nucleophilic fluorination in Positron Emission Tomography. ARKIVOC 2013, (i), 364–395.
3. Yusubov, M.S.; MaskaeV, A.V.; Zhdankin, V.V. Iodonium salts in organic synthesis. ARKIVOC 2011, (i), 370–409.
4. E.A. Merritt, B. Olofsson. Diaryliodonium Salts: A Journey from Obscurity to Fame // Angew. Chem. Int. Ed., 2009.– 48.– 9052–9070.