

На правах рукописи

Лесина Юлия Александровна

**ГАЛОГЕНИРУЮЩАЯ И ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ СПОСОБНОСТЬ
НЕКОРЫХ ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫХ ИОД- И
КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ РЕАГЕНТОВ**

02.00.03 – органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Томск-2003

Работа выполнялась на кафедре органической химии и технологии органического синтеза Томского политехнического университета

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор Филимонов В.Д.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор Филимошкин А.Г.

доктор химических наук, профессор Полещук О.Х.

Ведущая организация: Институт химии нефти СО РАН г. Томск

Защита состоится « 21 » мая 2003 г. в 16.30 часов на заседании диссертационного совета Д 212.269.04 при Томском политехническом университете по адресу: 634050, Томск, пр. Ленина, 43, 2-й корпус ТПУ, Малая химическая аудитория

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Томского политехнического университета

Автореферат разослан « 18 » апреля 2003 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета

кандидат химических наук, доцент

Гиндуллина Т.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертации. Иодсодержащие органические соединения являются важными синтонами органического синтеза, а многие из них представляют самостоятельный интерес, например, для медицины в качестве рентгеноконтрастных диагностикумов, синтетических гормонов щитовидной железы, противовирусных и противомикробных препаратов. Благодаря уникальной подвижности иода в арилиодидах, сферы использования иодаренов для синтеза ароматических и гетероциклических структур более широки, чем даже солей диазония.

Таким образом, иодорганические соединения являются одними из наиболее востребованных соединений для современного органического синтеза, однако их использование сдерживается серьезными трудностями и нерешенными проблемами синтеза, а также далеко не ясными вопросами их реакционной способности.

Диссертация развивает традиционные для кафедры Органической химии и технологии органического синтеза научные направления в области исследования реакций иодирования и окисления. Работа выполнена по программам, поддержанным проектами Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 96-03-033054а и № 00-03-32812а), а также в рамках госбюджетной темы Томского политехнического университета. Спектральные и аналитические результаты получены в Аналитическом центре коллективного пользования СО РАН (грант ЦКП РФФИ № 00-03-40135).

Основной **целью работы** является разработка и исследование новых иодирующих систем для активированных полиароматических субстратов и π - избыточных гетероциклов.

В рамках поставленной цели решались следующие задачи:

- Поиск новых практичных подходов к получению иодаренов.
- Исследование окислительных возможностей диметилсульфоксида в процессах галогенирования и окисления.

- Экспериментальное и теоретическое изучение почти неизвестных реакций протодеиодирования и перегруппировок ароматических и гетероциклических соединений.

Научная новизна. Разработаны новые подходы к генерированию электрофильного иода в нейтральных и слабокислотных средах.

Впервые изучены реакции протодеиодирования иодкарбазолов и показано, что термодинамический контроль должен вносить заметный вклад в результаты реакций иодирования ароматических и гетероароматических субстратов в кислотных средах.

С помощью полуэмпирических квантово-химических расчетов впервые проведен термохимический анализ реакций иодирования аренов разных классов и впервые установлено, что для полициклических ароматических соединений термодинамически более вероятны обратные реакции протодеиодирования.

Установлено, что типичный иодирующий агент CF_3COOI преимущественно окисляет, но не иодирует антрацен. Диметилсульфоксид проявляет двойственный характер. С одной стороны, в присутствии галогенов и галогенидов он может выступать как активатор окислительного галогенирования антрацена и карбазола. Однако по отношению к бензгидролу, напротив, галогены и галогениды активируют способность ДМСО к окислению спирта. Впервые определен вклад в окисление спирта двух процессов – активации ДМСО электрофильными реагентами и активации электрофилами окисляемого спирта. Преобладающим является процесс активации диметилсульфоксида.

Практическая значимость. Полученные результаты представляют общий интерес для синтетической химии ароматических и гетероароматических иодпроизводных. Разработан практичный метод синтеза труднодоступных иодпроизводных конденсированных полициклических аренов, основанный на реакции иододебромирования, а также удобный метод селективного моно- и диiodирования карбазола.

Апробация работы. Отдельные части работы докладывались и обсуждались на II и VI Российско-корейских международных симпозиумах по науке и технологии «KORUS» (Томск, 1998 г., Новосибирск, 2002 г.); на II Всероссийской научной конференции «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий» (Томск, 2002 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 1 статья, 3 доклада, тезисы 2 докладов, 1 статья в печати.

Объем и структура работы. Работа изложена на 108 страницах, содержит 23 таблицы, 5 схем, 2 рисунка и состоит из введения, 4 глав, выводов и списка литературы. В главе 1 представлен обзор литературы по методам иодирования полициклических аренов и π - избыточных гетероциклов. В двух последующих главах обсуждаются результаты собственных исследований. Глава 4 включает экспериментальные данные по методам синтеза и исследований соединений, включенных в диссертационную работу. Библиография содержит литературные ссылки на 126 научных публикаций.

Для доказательства строения синтезированных соединений использованы физико-химические методы (ЯМР-, УФ-спектроскопия, хромато-масс-спектрометрия), квантово-химические расчеты, данные хроматографии и сопоставление характеристик полученных соединений с аутентичными образцами и данными расчетных ЯМР - спектров, полученных при использовании компьютерной программы ACD Labs.

На защиту выносятся следующие научные положения: способы генерации электрофильного иода в нейтральных и слабокислотных средах. Термохимический анализ реакций иодирования аренов различных классов и положение о том, что обратное протодеиодирование вносит тем больший вклад, чем более донорные свойства имеет органический субстрат. Методы синтеза моно- и диодпроизводных конденсированных полициклических аренов и карбазола. Использование реагентов на основе диметилсульфоксида для галогенирования и окисления. Вывод о том, что

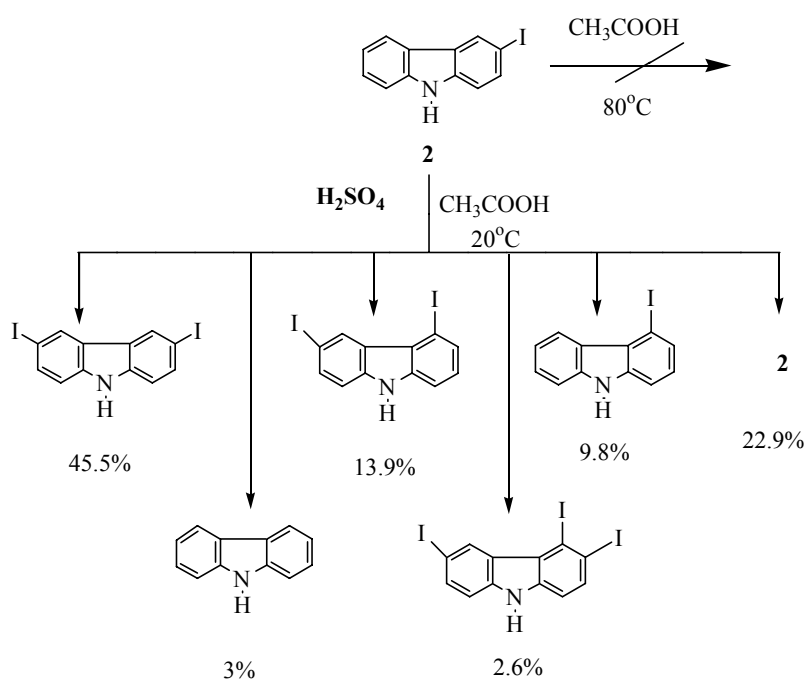
активация спиртов электрофильными реагентами может в некоторой степени способствовать их окислению действием ДМСО.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Изучение иодирования некоторых полициклических конденсированных аренов и карбазола

В литературе приведено немного примеров прямого иодирования полициклических аренов и π -избыточных гетероциклов, в которых иодпроизводные указанных субстратов получаются с высокими выходами. Часто повышение электрофильности иода достигается использованием сильнокислотных сред.

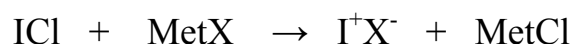
При изучении иодирования различных ароматических субстратов ранее было замечено, что некоторые иодарены с выраженными донорными свойствами ядра подвергаются перегруппировкам исключительно в кислотных средах. Однако количественно этот процесс почти не изучен и неизвестен для иодгетероциклических соединений. Мы впервые показали, что иодкарбазол (**2**) в уксусной кислоте и присутствии 15-кратного мольного избытка серной кислоты при 20° С за 6 ч подвергается деиодированию и повторному иодированию с образованием ряда продуктов, главным из которых является 3,6-дииодкарбазол (**3**):



Полученные результаты подтверждают, что протекание реакций протодеиодирования является одним из важных обстоятельств, осложняющих иодирование активированных аренов. Соотношение продуктов данной перегруппировки соответствует их относительной термодинамической устойчивости, вычисленной полуэмпирическим методом РМЗ.

1.1. Новые реагенты на основе ICl для иодирования карбазола, антрацена, фенантрена и аценафтена.

Исследовано взаимодействие ICl с солями, катионы которых способны в той или иной степени связывать хлорид и выводить его из зоны реакции, освобождая электрофильный иод - трифторацетат серебра и ацетаты свинца и натрия в нейтральной (ацетонитрил) или слабокислотной средах (ацетонитрил – уксусная кислота (14 % об.)):

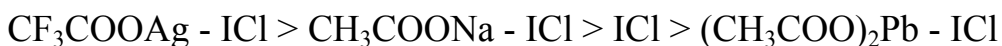


Априори можно полагать, что в изучаемых нами системах получающиеся активные иодсодержащие частицы I^+X^- являются ацилгипоиодитами. Однако изучение спектральных характеристик растворов, получающихся из ICl и указанных солей, сравнение их с таковым для иодирующих агентов, в которых ацилгипоиодиты заведомо получаться не могут (табл. 1), и анализ литературных данных указывают на то, что в изученных растворах содержится некоторое количество I_3^+ , возможно, наряду с ацилгипоиодитами.

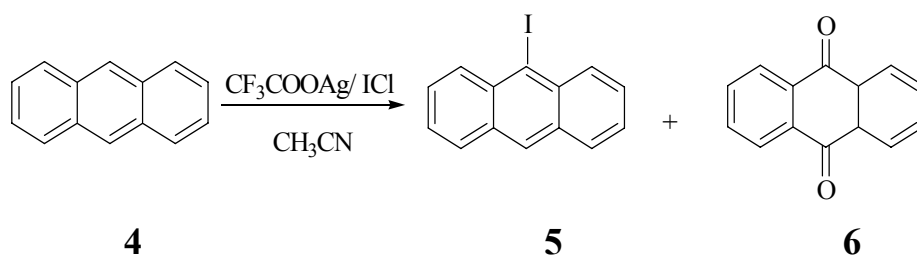
Таблица 1. *Максимумы поглощения в видимой области спектра растворов некоторых иодирующих реагентов*

№	Раствор реагента	λ_{max} , нм
1	N,N,N,N-Тетраиодгликолурил (H_2SO_4)	450
2	$\text{Ag}_2\text{SO}_4\text{-ICl}$ (H_2SO_4)	452
3	N-иодсукцинимид (H_2SO_4)	451
4	$\text{CF}_3\text{COOAg-ICl}$ (ацетонитрил)	459
5	ICl (ацетонитрил)	340
6	$\text{CH}_3\text{COONa-ICl}$ (ацетонитрил)	459, 340
7	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb-ICl}$ (ацетонитриле)	459, 340

иодирующей активности исследуемых реагентов уменьшается в следующем ряду:



Раствор, образующийся из трифторацетата серебра и хлорида иода в ацетонитриле, легко реагирует с антраценом (4), давая 9-иодантрацен (5) и неожиданно – 9,10-антрахинон (6):



Полная конверсия исходного субстрата наступала при использовании 4-кратного мольного избытка реагента в течение 1 часа (табл. 3). Как увеличение времени реакции до 4 часов, так и снижение температуры до 0° С обеспечило почти количественный препаративный выход антрахинона (6).

Проведение реакции в атмосфере азота позволило резко снизить количество продукта окисления (8%), однако и количество иодпроизводного практически не увеличилось. При полном отсутствии исходного соединения реакционная масса была загрязнена смолообразными продуктами. Данные результаты косвенно подтверждают участие в окислительном процессе кислорода воздуха, но и не исключают окислительное воздействие трифторацетилгипоиодита.

Таблица 3. *Результаты взаимодействия системы CF₃COOAg-ICl с антраценом в ацетонитриле*

№ п/п	Соотношение реагентов, моль			Т, ° С	Время, ч	Выход, %	
	4	ICl	CF ₃ COOAg			5	6
1	1	4	6	20	1	17	60
2 ^a	1	4	6	20	1	12	8
3 ^б	1	4	6	20	2.5	15	58
4	1	4	6.8	20	4	-	92.5
5	1	4	6.8	0	0.5	-	83

^a реакцию проводили в атмосфере азота, ^б в качестве растворителя использовался ДМСО

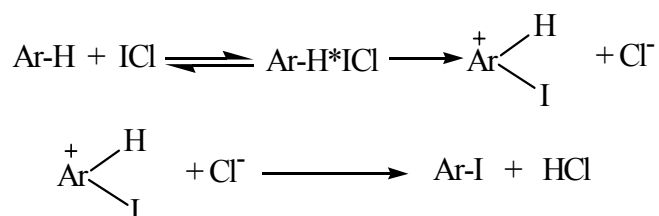
При иодировании аценафтена реагентом $\text{CF}_3\text{COOAg-ICl}$ в ацетонитриле (1 час, 20°C) в качестве основного продукта реакции был выделен 4-иодаценафтен (**9**) (50%), наряду с аценафтенхиноном (**10**) (40%), что вновь подтверждает окислительные свойства данного реагента. Реагент $\text{CF}_3\text{COOAg-ICl}$ в ацетонитриле, как оказалось, инертен по отношению к фенантреному (**7**).

Единственным продуктом взаимодействия реагентов на основе ICl и ацетатов натрия или свинца с антраценом оказывается смесь моно- и дихлорпроизводных, что может объясняться неполным связыванием хлорида иода данными солями.

1.2. Квантово-химический анализ термодинамики реакций электрофильного иодирования аренов

Полициклические конденсированные арены не подвергаются прямому иодированию (фенантрен) или дают продукты иодирования с низкими выходами (антрацен). Причины этого видят в образовании неактивных комплексов с переносом заряда (КПЗ) с иодом (Turner, O'Malley, Sardella, Barinelli, Kaul, 1994 г., Чайковский, Новиков В., Новиков А., Гарифуллина, 1985 г.) Хлорирование, но не иодирование антрацена хлоридом иода, как полагают, также связано с образованием КПЗ, распадающихся до катион-радикалов. Последние реагируют двояким образом - с хлорид-ионами дают 9-хлорантрацен, а с радикалами иода – 9-иодантрацен (Turner, O'Malley, Sardella, Barinelli, Kaul, 1994 г.).

Для обоснованного объяснения результатов иодирования мы впервые провели поэтапный термодинамический анализ этих процессов для бензола (**12**), нафталина (**13**), антрацена (**4**) и фенантрена (**7**) с использованием полуэмпирического метода AM1. В основу расчетов положена общая схема процесса электрофильного замещения, согласно которой должно проходить иодирование с помощью ICl :



Расчеты теплот образования (ΔH) реагентов (Ar-H и ICl) и "π-комплексов" ($\text{Ar-H}^*\text{ICl}$) показали, что в противоположность традиционным воззрениям, так называемые "π-комплексы" более стабильны, чем исходные соединения (во всех случаях теплоты образования $\text{Ar-H}^*\text{ICl}$ оказались ниже, чем у реагентов (табл. 4)). Из этого следует вывод принципиальной важности – истинный профиль изменений энтальпий реакций электрофильного замещения должен выражаться рисунком 1.

Таблица 4. Вычисленные по методу AM1 теплоты образования реагентов, "π-комплексов", σ-комплексов и продуктов реакции

Субстрат (ArH)	Теплота образования ΔH , кДж/моль			
	$\text{ArH} + \text{ICl}$	ArH^*ICl	$\text{ArHI}^+ + \text{Cl}^-$	$\text{ArI} + \text{HCl}$
Бензол (12)	547.248	70.518	796.263	55.849
Нафталин (13)	625.483	147.417	828.945	141.002
Фенантрен (7)	695.796	217.495	888.862	213.036
Антрацен (4)	718.757	240.602	865.474	244.001

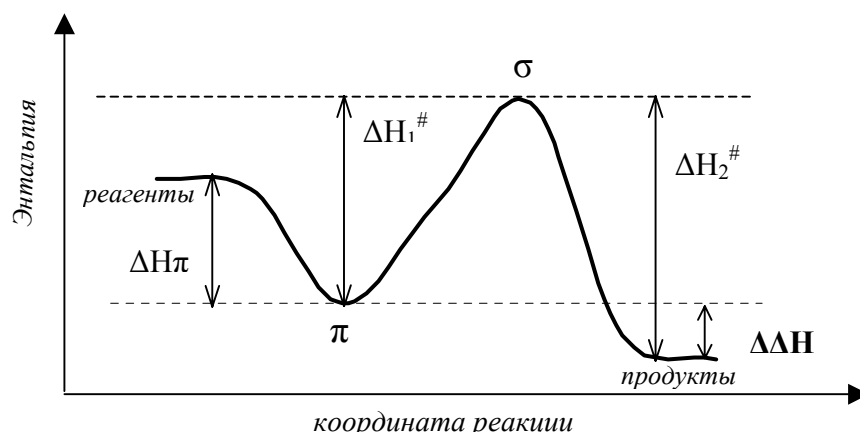


Рис.1. Профили изменений энтальпии реакций электрофильного замещения.

Независимым подтверждением данного вывода служат недавние результаты по экспериментальному наблюдению метастабильных π-комплексов в реакциях бромирования, нитрования и нитрозирования аренов (Rosokha, Kochi, 2002 г.).

В таблице 5 даны вычисленные значения разницы теплот образования между компонентами реакций ароматических субстратов с хлоридом иода (обозначения см. рис. 1б).

Как и следовало ожидать, с усилением донорного характера в ряду бензол- нафталин- фенантрен- антрацен наблюдается снижение энтальпии активации прямой реакции иодирования (уменьшаются величины $\Delta H_1^\#$), что хорошо согласуется с известным порядком увеличения реакционной способности тех же субстратов в реакциях электрофильного замещения.

Таблица 5. Разница теплот образования между компонентами реакций ароматических субстратов с ICl

Субстрат (ArH)	Разница теплот образования, кДж/моль			
	ΔH_π	$\Delta H_1^\#$	$\Delta H_2^\#$	$\Delta \Delta H$
Бензол (12)	-476.730	725.745	740.419	-14.669
Нафталин (13)	-478.066	681.528	687.944	-6.415
Фенантрен (7)	-478.301	671.368	675.826	-4.458
Антрацен (4)	-478.155	624.871	621.473	3.398

Однако в том же ряду происходит и уменьшение $\Delta H_2^\#$, что означает падение энтальпии активации обратной реакции – протодеиодирования. Особенно показательно в этом отношении сопоставление величин $\Delta \Delta H$, которые наглядно показывают рост термодинамической вероятности обратной реакции в приведенном ряду субстратов. Для антрацена теплота образования продуктов реакции оказывается даже больше теплоты образования соответствующего π -комплекса с ICl (табл. 4), и значение $\Delta \Delta H$ становится положительным. Следовательно, для антрацена более вероятна реакция протодеидирования, чем иодирования.

Таким образом, мы впервые количественно показали, что причины известных затруднений иодирования антрацена в кислотных средах лежат вовсе не в образовании комплексов, но имеют термодинамическую основу.

Абсолютные значения вычисленных теплот образования (ΔH) выглядят завышенными, что является следствием ограничений полуэмпирических

квантово-химических методов. Однако величины $\Delta\Delta H$ достаточно реалистичны, что, в частности, подтверждается наличием хороших корреляций с $E_{\text{ВЗМО}}$, а, следовательно, и с потенциалами ионизации или редокс-потенциалами изученных аренов.

Для дополнительного подтверждения данного вывода мы провели по приведенной схеме расчеты реакций антрацена с иодом и хлором:



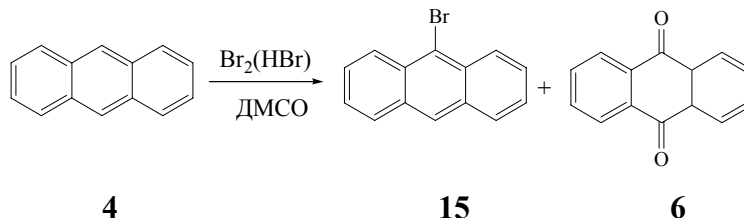
Результаты расчетов прекрасно согласуются с известными экспериментальными данными о легкости хлорирования и невозможности прямого иодирования антрацена иодом, предсказывая, что хлорирование, в отличие от иодирования - термодинамически вероятный процесс ($\Delta\Delta H$ равны соответственно -60.998 и 35.033 кДж/моль).

Таким образом, нами впервые дано теоретическое описание термохимии реакций электрофильного иодирования ароматических углеводородов. С точки зрения выдвинутых положений, полициклические конденсированные арены вовсе не инертны в реакциях иодирования, как традиционно полагают. Отрицательные результаты иодирования связаны с обратимостью реакции в кислотных средах, т.е. с высокой скоростью протодеиодирования промежуточно образующихся иодаренов. Предложенный механизм явления дает основу поиска путей преодоления «инертности» этих субстратов.

1.3. ДМСО как потенциальный агент окислительного бромирования и иодирования полициклических конденсированных аренов

Иод обладает сравнительно низкой электрофильностью по сравнению с другими галогенами. Эта проблема часто решается использованием окислителей, переводящих иод или иодид-ион в более электрофильные формы. Однако использование обычных окислителей (KMnO_4 , оксиды азота, хрома и т.п.) по понятным причинам неприемлемо в случае полициклических

аренов аценового строения. Известно, что ДМСО может проявлять окислительную активность при генерировании молекулярного брома из HBr. Мы исследовали действие галогенидов и галогенов в присутствии ДМСО на антрацен (**4**) (табл. 6) и карбазол (**1**).



Во всех случаях наблюдалась низкая конверсия исходного субстрата, а в качестве продуктов реакции были выделены смесь монобромантрацена (**15**) и антрахинона (**6**) (табл. 6). Интересно отметить, что каталитические количества H_2SO_4 в реакционной массе позволяют получать производное **15** в мягких условиях (20°C , 8 ч).

Низкая конверсия антрацена наблюдалась и при использовании иода в ДМСО (табл. 6). Однако карбазол в этих же условиях проявил большую активность (выход 3,6-дииодкарбазола составил 70%).

Таблица 6. Исследование галогенирующей и окислительной активности ДМСО в реакции галоидирования антрацена (**4**) Br_2 и HBr и I_2 (соотношение антрацен: галоген 1:1)

№	Реагент	Т, °С	Время, ч	Состав смеси, %	
				15	6
1	ДМСО	110	5.0	0	0
2	HBr/ДМСО	85-87	9.5	41	10
3	Br_2 , ДМСО	70-75	17	следы	5
5	Br_2 , ДМСО ¹	70-75	17	55	15.5
6	Br_2 , H_2SO_4 /ДМСО	20	8	48	5
7	I_2 /ДМСО	55	5.5	14	следы

¹ соотношение антрацен: бром 1:2

Таким образом, на примере антрацена и карбазола показано, что ДМСО может являться мягким окислителем галогенов в реакциях электрофильного замещения ароматических соединений. Однако галогенирующая активность ДМСО по-разному проявляется в зависимости от строения органического субстрата. Если карбазол хорошо и бромруется, и иодируется, то для

антрацена галоидирование затруднено и осложняется побочными окислительными процессами.

Обнаруженная способность ДМСО выступать как активатором галогенирования, так и окислителем заставляет более детально исследовать соотношение этих двух процессов на примере субстратов, способных и к иодированию, и к окислению. В качестве такого субстрата был выбран бензгидрол (**16**).

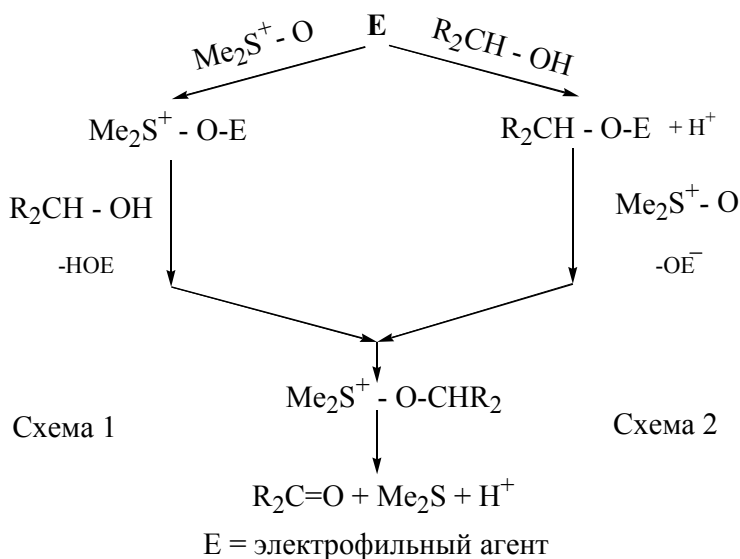
Оказалось, что в ДМСО при 150° С за 7 ч бензгидрол (**16**) не претерпевал никаких изменений (табл. 7). Использование систем HBr/ДМСО, HI/ДМСО, Br₂/ДМСО (110° С, 11 ч) привело только к окислению гидроксильного фрагмента субстрата, но не к галоидированию, при этом конверсия исходного соединения была неполной.

Таким образом, проведенные эксперименты показали, что в случае, когда органический субстрат может как галоидироваться, так и окисляться, ДМСО преимущественно проявляет свою окислительную, а не галогенирующую активность. В связи с этим важно добавить, что бензгидрол (**16**) при взаимодействии с ICl-CF₃COOAg в ацетонитриле как иодировался, так и окислялся, но иодирование преобладало над окислением (выход бензофенона составил 5.4%).

ДМСО – давно известный окислитель спиртов. В этих процессах не сам ДМСО проявляет свои окислительные свойства, а его активированная различными электрофилами форма (схема 1): Ключевым интермедиатом собственно стадии окисления является сульфоксониевый ион Me₂S⁺O-E (**I**).

В то же время известно, что ДМСО является сильным O-нуклеофилом. Кроме того, многие из электрофильных агентов, например ангидриды или галогенангидриды, могут активировать не только ДМСО, но и окисляемые спирты, трансформируя их гидроксилы в хорошие уходящие группы OE⁻, способные замещаться ДМСО и образовывать промежуточные сульфоксониевые ионы **I**. Учитывая это, можно полагать, что в ходе окисления спиртов ДМСО в присутствии электрофильных активаторов в той

или иной мере может реализовываться и альтернативных маршрут реакции, представленный схемой 2:



Мы оценили возможности окисления спиртов на примере бензгидрола (16) путем его активации электрофильными агентами (табл. 7).

Таблица 7. Окисление бензгидрола(16) и его производных (18, 19) до бензофенона (17) реагентами на основе ДМСО

Субстрат	Условия реакции			Выход, %
	реагент	температура, ° C	время, ч	
16	ДМСО	150	7.0	0
16	ДМСО, NaHCO ₃	150	7.0	0
16	ДМСО, (CH ₃ CO) ₂ O	90	0.5	67
16	ДМСО, (CH ₃ CO) ₂ O, NaHCO ₃	90	0.75	75
18	ДМСО	90	0.75	0
18	ДМСО, NaHCO ₃	90	0.75	0
18	ДМСО	150	6.0	следы
18	ДМСО, (CH ₃ CO) ₂ O	90	0.5	0
19	ДМСО	120	10.0	36
19	ДМСО, NaHCO ₃	120	0.1	52
19	ДМСО	150	6.0	43 ¹

¹ выделено 6% дибензгидрилового эфира (20)

Ацетат бензгидрола (18) нагревался при 150° C в течение 6 ч, при этом наблюдалось образование бензофенона лишь в следовых количествах. В то же время сам бензгидрол легко превращался в бензофенон (17) с выходом

67% при нагревании в ДМСО в присутствии уксусного ангидрида, известного активатора ДМСО, уже за 30 мин при 90° С, а прибавление NaHCO_3 несколько увеличивало выход целевого кетона. Сопоставление данного эксперимента с предыдущим однозначно показывает, что возможное промежуточное ацилирование спиртов (схема 2) вносит пренебрежительно малый вклад в окисление.

В отличие от соединения **18** и **16** трифторацетат **19** начинает заметно окисляться в ДМСО уже при температурах выше 80° С, при этом побочно в количествах 5-6% выделен и дибензгидриловый эфир (**20**). Было также обнаружено, что добавки NaHCO_3 значительно ускоряют процесс окисления производного **19** – неоптимизированный выход кетона **17** достигает 52% при 120° С за 5 мин без побочного образования эфира **20**. Следовательно, ДМСО способен с успехом выступать в качестве О-нуклеофила, замещая трифторацетатную группу, а основание существенно ускоряет процесс элиминирования протона от образующегося интермедиата **I** (схема 2).

Таким образом, можно считать экспериментально установленным факт значительного преобладания пути активации ацилирующими электрофильными агентами при окислении спиртов именно ДМСО (схема 1), но не спирта. Но по мере падения нуклеофильности уходящих групп способность к окислению сложных эфиров спиртов возрастает, и трифторацетаты выглядят вполне приемлемыми синтетическими эквивалентами спиртов для препаративного окисления ДМСО. В ряде случаев окисление трифторацетатов представляется и более выгодным методом, т.к. в этом случае используется ДМСО марки «хч», а активный комплекс ДМСО-трифторуксусный ангидрид готовят при -60° С из очищенного и высушенного ДМСО, что является непростой препаративной процедурой.

2. Реакции иододебромирования – альтернативный путь в синтезах **иодпроизводных полициклических конденсированных аренов**

ДМСО в реакции иододобромирования возможно проведение селективного замещения только одного атома брома в молекуле субстрата.

Мы исследовали препаративные возможности предложенного метода на более широком круге ароматических субстратов и показали его эффективность по отношению к монобромпроизводным антрацена и фенантрена, 1,4-дибромнафталину и 3,6-дибромкарбазолу (табл. 9).

Таблица 9. Получение иодпроизводных ароматических полициклических соединений по реакции иододобромирования в ДМФА за 6 часов

Субстрат	Соотношение реагентов, моль			Продукт	Выход, %
	субст-рат	CuI	KI		
9-бромантрацен	1	5	10.6	9-иодантрацен	80
9-бромфенантрен ¹	1	5	10.6	9-иодфенантрен	42
1,4-дибромнафталин	1	10	21.2	1,4-дииоднафталин	68
3,6-дибромкарбазол	1	10	21.2	3,6-дииодкарбазол	60

¹ время реакции 4 часа

Таким образом, предлагаемый нами синтетический протокол, обладая рядом практических преимуществ по сравнению с ранее используемым методом Сузуки (более дешевый и доступный растворитель, пониженное количество солей меди, исключение инертной атмосферы), позволяет синтезировать труднодоступные иодпроизводные ряда активированных аренов. Кроме того, нами впервые найдены подходы к получению продуктов селективного замещения только одного атома брома на иод в дибромпроизводных ароматических соединений.

Выводы

1. Показано, что при взаимодействии хлорида иода с солями CF_3COOAg , CH_3COONa , $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ в ацетонитриле и уксусной кислоте происходит связывание хлорида катионами металлов и генерирование электрофильного иода. На примере карбазола установлен ряд активности предлагаемых реагентов и определена региоселективность процесса.

2. Впервые экспериментально и теоретически установлено, что для активированных ароматических и гетероциклических соединений термодинамически более вероятны обратные реакции протодеиодирования, вклад которых зависит от электронодонорных свойств субстратов.
3. Предложен практичный метод синтеза труднодоступных иодпроизводных полициклических аренов на основе реакций иододебромирования и разработан удобный метод селективного моно- и диiodирования карбазола.
4. Изучена галогенирующая и окислительная активность ДМСО. Установлено, что диметилсульфоксид может являться мягким окислительным агентом галогенов в реакциях бромирования и иодирования. Однако в случае легкоокисляемых субстратов галогены, напротив, усиливают окислительную способность ДМСО.
5. Впервые определен вклад в окисление спирта диметилсульфоксидом двух процессов – активации ДМСО электрофильными реагентами и активации электрофилами окисляемого спирта. Преобладающим является процесс активации ДМСО.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Филимонов В.Д., Краснокутская Е.А., Юсубов М.С., Кузнецова (Лесина) Ю.А. Окисление спиртов диметилсульфоксидом. Сравнение путей активации окислителя и субстрата // ЖОрХ. – 1998. – Т.34., Вып. 1. – С. 43-45.
2. Филимонов В.Д., Краснокутская Е.А., Лесина Ю.А. Генерирование электрофильного иода из хлорида иода в нейтральных средах. Иодирование и протодеиодирование карбазола // ЖОрХ. – 2003. – в печати.
3. Krasnokutskaja E.A., Kuznetsova (Lesina) Y.A.. First successful examples of oxidation of anthracene and acenaphthene with using reagents on base of dimethylsulfoxide // Proceedings of the II Russian-Korean interational symposium on science and technology. KORUS'98. – Tomsk. – 1998. – P. 126.

4. Krasnokutskaja E.A., Lesina Y.A., Filimonov V.D., Diakonova E.N. New methods of generation of electrophilic iodine in neutral and weakly acidic mediums // Proceedings of the VI Russian-Korean interational symposium on science and technology. KORUS 2002. – Novosibirsk. – 2002. – Vol.1. – P. 314-316.
5. Лесина Ю.А., Краснокутская Е.А., Демидко Е.В. Удобный вариант синтеза иодаренов из соответствующих бромпроизводных в присутствии солей меди // Материалы II Всероссийской научной конф. «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий». – Томск. – 2002. – Т. 1. – С. 245-246.
6. Лесина Ю.А., Краснокутская Е.А., Дьяконова Е.Н. Перегруппировки в ряду иодкарбазолов в сильноокислотных средах // Материалы II Всероссийской научной конференции «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий». – Томск. – 2002. – Т. 1. – С. 246-249.
7. Филимонов В.Д., Краснокутская Е.А., Лесина Ю.А. Синтез и практическое использование новых полимерных материалов, содержащих ацилгипоидитные функциональные группы // Материалы II Всероссийской научной конференции «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий». – Томск. – 2002. – Т. 1. – С. 316.