

ХАРЛОВА ТАТЬЯНА СТАНИСЛАВОВНА

**НОВЫЕ ВЫСОКОЭЛЕКТРОФИЛЬНЫЕ ИОДИРУЮЩИЕ СИСТЕМЫ
НА ОСНОВЕ ХЛОРИСТОГО ИОДА И ТЕТРАИОДГЛИКОЛУРИЛА**

02.00.03 - органическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Томск – 2001

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

Научные руководители:

доктор химических наук, профессор Филимонов В.Д.

кандидат химических наук, доцент Чайковский В.К.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор Новиков А.Н.

доктор химических наук, профессор Сироткина Е.Е.

Ведущая организация: Институт органической химии
им. Н.Н. Ворожцова СО РАН г.Новосибирск

Защита состоится «26» декабря 2001г в 14 часов, на заседании
диссертационного совета Д 212.269.04. в Томском политехническом
университете по адресу: 634034, Томск, пр.Ленина 43,
2-й корпус ТПУ, Малая химическая аудитория

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Томского
политехнического университета.

Автореферат разослан «26» ноября 2001 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета

кандидат химических наук, доцент

Гиндуллина Т.М

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертации. Органические иодпроизводные находят применение в медицине в качестве рентгеноконтрастных веществ, синтетических гормонов щитовидной железы, противовирусных препаратов. Кроме того, эти соединения используются в реакциях введения в ароматическое кольцо различных функциональных групп посредством замещения атома иода, так как иод в арилиодидах обладает уникальной подвижностью по сравнению с хлором и бромом. Однако, иодирование аренов по многим причинам протекает значительно труднее, чем хлорирование и бромирование. Так, описано очень мало реагентов, способных эффективно иодировать сильно дезактивированные ароматические и гетероциклические соединения в мягких условиях. Почти неизвестны универсальные реагенты, которые можно использовать для иодирования как активированных, так и дезактивированных аренов. Многие из методов иодирования требуют использования окислителей, что резко ограничивает возможности их применения из-за побочного окисления субстратов.

Диссертация развивает традиционное для кафедры органической химии и технологии органического синтеза научное направление в области реакций иодирования и выполнялась по программам, поддержанным проектами Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 96-03-033054а и № 00-03-32812а), Международной Соросовской программой образования в области точных наук (ISSEP), а также в рамках госбюджетной темы Томского политехнического университета.

Цель работы.

1. Поиск новых сред для расширения иодирующих возможностей хлорида иода.
2. Создание новых неокислительных иодирующих реагентов и иодирующих систем с повышенной электрофильностью.

3. Изучение препаративных возможностей новых иодирующих систем и реагентов.

4. Исследование путей возникновения и структуры новых электрофильных форм иода.

Научная новизна. Предложены новые методы генерации суперэлектрофильных интермедиатов иода и иодирования дезактивированных ароматических соединений реагентами на основе хлорида иода и тетраиодгликолурила в серной кислоте. Открыты рекордные по активности новые иодирующие системы, которые в отличие от существующих методов, позволяют иодировать ароматические и гетероциклические соединения, содержащие электроноакцепторные заместители, даже при 0°C за сравнительно короткое время. Некоторые иодпроизводные с дезактивирующими группами в бензольном кольце были впервые получены методом прямого иодирования.

Впервые высказано предположение и дано обоснование путей возникновения и структуры суперактивных электрофильных интермедиатов иода, возникающих в серной кислоте при взаимодействии хлорида иода и сульфата серебра или растворении тетраиодгликолурила.

Практическая значимость. На основании результатов проведенных исследований созданы доступные иодирующие системы, позволяющие в мягких температурных условиях (0-20°C) легко вводить иод в различные дезактивированные ароматические и гетероциклические соединения, что существенно расширяет возможности лабораторного и промышленного синтеза иодированных соединений и их дальнейшего практического использования.

Апробация работы. Отдельные части работы докладывались и обсуждались на II и IV Российско-Корейском международном симпозиуме по науке и технологии «Korus» (Томск, 1998г.; Южная Корея, Ульсан, 2000г.); на международной научной конференции «Органический синтез и комбинаторная химия» (Москва, Звенигород, 1999г.); на региональной

научно – практической конференции «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий» (Томск, 2000).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 5 статей, 2 доклада, 2 тезиса доклада.

Объем и структура работы. Работа изложена на 138 страницах, содержит 15 рисунков и 42 таблицы. Состоит из введения, литературного обзора и двух глав, в которых излагаются и обсуждаются результаты собственных исследований. Диссертация завершается выводами и списком литературы из 208 наименований.

Результаты работы, положения и выводы достоверно подтверждены современными физико-химическими методами исследования (хромато-масс-, ЯМР-, ИК-, УФ- спектроскопия), данными тонкослойной хроматографии, квантово-химическими расчетами и сравнением характеристик полученных соединений с аутентичными образцами.

На защиту выносятся следующие научные положения: Методы регулирования электрофильной активности хлорида иода и иодирование ароматических соединений системой хлорид иода – водные растворы серной кислоты. Способы генерации суперэлектрофильного иода. Новые суперактивные иодирующие системы и иодирование ими дезактивированных ароматических и гетероциклических соединений. Гипотеза о путях образования и структуре интермедиатов суперэлектрофильного иода.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Использование хлорида иода для иодирования ароматических соединений

Хлористый иод, известен как реагент иодирования уже более века, но его использование в основном было ограничено иодированием обогащенных электронами аренов, таких как ароматические амины, фенолы и их эфиры. Обычно в качестве среды для этой реакции использовали либо органические растворители, либо водные растворы соляной кислоты.

Нами в качестве среды для иодирования ароматических соединений были предложены водные растворы серной кислоты. Для выяснения, влияния концентрации серной кислоты на электрофильную активность хлорида иода, мы проследили на примере толуола, как изменяется соотношение *орто*- **1б** и *пара*- **1в** иодтолуолов в продуктах реакции. Соотношение изомерных иодтолуолов (**1б**, **в**) определяли по интегральным интенсивностям в спектрах ЯМР ^1H .

Было замечено, что при повышении концентрации H_2SO_4 до 30% содержание *о*-изомера **1б** в смеси продуктов повышается, что косвенно говорит о возрастающей активности электрофильного иода, одновременно повышается и выход смеси иодированных продуктов **1б**, **в**.

Таблица 1. Иодирование толуола **1а** системой $\text{ICl} - \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4^a$

Конц. H_2SO_4 , об %	Выход смеси о-, п- иодтолуолов 1б , в , %	Содержание орто-изомера 1б , %	Содержание пара-изомера 1в , %	Орто/пара отношение (α)
1	2	3	4	5
0	45	43.6	56.4	0.39
5	59	45.7	54.3	0.42
10	63	46.9	53.1	0.44
20	69	47.4	52.6	0.45
30	79	49	51	0.48
50	31	50	50	0.5
90	4	—	—	—

^a Время реакции 2 часа, $t_{\text{р-ции}} = 95-100^\circ\text{C}$, соотношение субстрат:реагент – 1.5:1.

При дальнейшем увеличении концентрации и общий выход веществ **1б**, **в**, и содержание изомера **1б** в продуктах довольно резко падают, вероятно, за счет побочных процессов сульфирования и осмоления (Табл. 1). Аналогичные результаты были получены в водных растворах фосфорной кислоты, но при большей ее концентрации. Регулируя концентрацию H_2SO_4 , удастся проиодировать алкилбензолы (**1а-7а**), эфиры фенолов (**8а-10а**), ариламины (**11а-14а**) (Табл. 2).

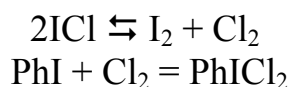
Было отмечено, что при иодировании алкилбензолов **1а-7а** в серной кислоте низкой концентрации образуются исключительно моноиодпроизвод-

ные, даже при использовании 2-х и 3-х кратного избытка хлористого иода.

Таблица 2. Иодирование ароматических соединений хлористым иодом в водных растворах H_2SO_4

Субстрат	Конц. H_2SO_4 , об %	Продукт иодирования	Выход, %
Толуол (1a)	30	<i>o</i> -, <i>n</i> -Иодтолуолы (1б, в)	79
Этилбензол (2a)	10	<i>o</i> -, <i>n</i> -Иодэтилбензолы (2б, в)	40
Изопропилбензол (3a)	20	<i>o</i> -, <i>n</i> -Иодизопропилбензолы (3б, в)	56
<i>m</i> -Ксилол (4a)	10	2,4-Диметилиодбензол (4б)	80
<i>n</i> -Ксилол (5a)	10	2,5-Диметилиодбензол (5б)	70
Мезитилен (6a)	5	2,4,6-Триметилиодбензол (6б)	95
6a	60	1,3-Дииод-2,4,6-триметилбензол (6в)	60
Дурол (7a)	10	2,3,5,6-Тетраметилиодбензол (7б)	76
7a	70	1,4-Дииод-2,3,5,6-тетраметилбензол (7в)	54
Анизол (8a)	5	4-Иоданизол (8б)	84
Дифениловый эфир (9a)	5	4,4 ¹ -Дииоддифениловый эфир (9б)	34
Дифениленоксид (10a)	5	3,3 ¹ -Дииоддифениленоксид (10б)	30
Ацетанилид (11a)	10	4-Иодацетанилид (11б)	75
<i>n</i> -Аминобензойная к-та (12a)	10	3-Иод-4-аминобензойная к-та (12б)	55
<i>n</i> - Нитроанилин (13a)	10	2-Иод-4-нитроанилин (13б)	81
13a	10	2,6-Дииод-4-нитроанилин (13в)	91
Анилин (14a)	0	4-Иоданилин (14б)	38

Мы предположили, что затруднения во введении второго атома иода возможны из-за образования в процессе реакции арилиодозодихлоридов $PhICl_2$, соединений, несущих сильный электроноакцепторный заместитель $-ICl_2$, который, может затруднять дальнейшее иодирование.



Действительно, было доказано, что фенилиодозодихлорид в водных растворах серной кислоты может как образовываться из ICl и C_6H_5I , так и

разлагаться до иодбензола. Эти процессы зависят от концентрации серной кислоты и температуры реакции (Табл. 3 и 4).

*Таблица 3. Образование фенилиодозодихлорида**

Конц. H ₂ SO ₄ , об %	Т. р-ции, °С	Выход PhICl ₂ , %
10	0 – 5	57
90	0 – 5	7
10	95 – 100	9
90	95 – 100	2,5

*Время реакции 1ч.

*Таблица 4. Разложение фенилиодозодихлорида**

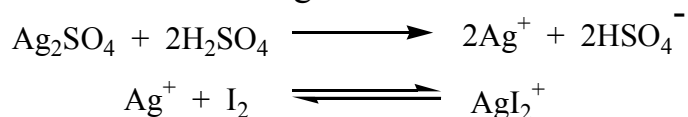
Конц. H ₂ SO ₄ , об %	Т. р-ции, °С	Остаток PhICl ₂ , %
10	95 – 100	67
90	95 – 100	11

*Время реакции 1ч.

Эти результаты показывают, что дезактивирующий эффект должен сниматься или проявляться в меньшей степени в растворах серной кислоты высокой концентрации. Действительно, оказалось, что количество вводимого иода в арены можно с успехом регулировать изменением концентрации серной кислоты. Мы установили, что диiodмезитилен **6в** образуется уже в 40%-ном растворе, но более высокий выход вещества **6в** достигается в 60%-ной H₂SO₄. Для синтеза диiodдуrola **7в** наиболее эффективна 70%-ная серная кислота (Табл. 2).

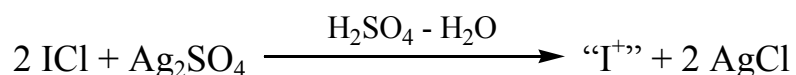
2. Иодирование дезактивированных ароматических соединений реагентом на основе хлорида иода и сульфата серебра

В литературе известно немного методов иодирования дезактивированных ароматических соединений. Один из них, с использованием системы I₂ - Ag₂SO₄ в 90%-ной H₂SO₄, позволяет иодировать некоторые дезактивированные арены и, в том числе нитробензол, при 100°С за 2-3ч с выходом 3-иоднитробензола 55% (Barker, Waters, 1952). Система предполагает использование ионов Ag⁺ в качестве кислоты Льюиса.



Под действием Ag^+ молекула иода поляризуется, но распада ее на ионы (образования осадка AgI) не происходит даже при длительном нагревании.

Совершенно иная картина наблюдается при замене I_2 на ICl . Нами найдено, что при взаимодействии двух эквивалентов хлорида иода и одного эквивалента сульфата серебра в 90% H_2SO_4 в течение 20-30 мин. до 90% от расчетного количества хлорида серебра осаждается при комнатной температуре в виде белого осадка. После удаления осадка фильтрованием остается гомогенный раствор темно-коричневого цвета, содержащий чрезвычайно активный электрофильный иод (реагент « I^+ »).



При смешении нитробензола **15a** с раствором реагента « I^+ » при $\sim 20^\circ\text{C}$ полная конверсия арена **15a** в 3-иоднитробензол **15б** происходит за 8-9 мин. При 0°C процесс заканчивается за 2,5ч. Для полного превращения веществ **15a** в **15б** необходимо использовать двухкратный мольный избыток реагента в расчете на ICl .

Для иодирования дезактивированных ароматических соединений были разработаны два варианта метода. При иодировании сильно дезактивированных субстратов все количество раствора реагента и субстрата смешивалось одновременно (Метод А). Для более активных соединений, во избежание образования иодированных продуктов с разной степенью замещения, раствор реагента прибавляли к перемешиваемому раствору или суспензии субстрата в H_2SO_4 по каплям при 0° (Метод Б). Метод оказался эффективен для иодирования большого числа дезактивированных ароматических субстратов **15a - 31a** (Табл. 5).

Для иодирования соединений с двумя электроноакцепторными заместителями **22a-26a** необходимо нагревание до $100-170^\circ\text{C}$ и 4-6-кратный избыток реагента.

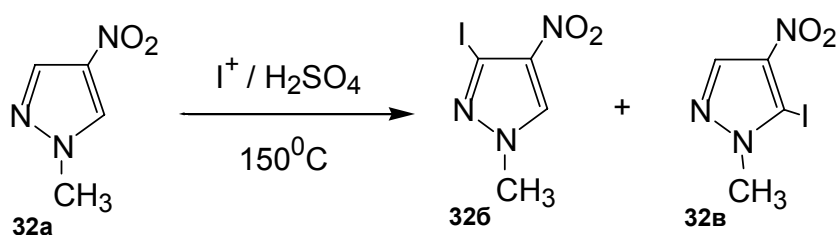
Таблица 5. Иодирование дезактивированных ароматических соединений реагентом на основе ICl и Ag₂SO₄.

Субстрат	Ме- тод	Время мин [*]	T, °C	Продукт	Вы- ход, %
Нитробензол (15a)	А	10	20	3-Иоднитробензол (15б)	74
15a	А	150	0	15б	64
1-Иод-4-нитробензол (16a)	А	240	20	1,2-Диiod-4-нитробензол (16б)	43
16a	А	30	10 0	1,2,3-Трииод-4-нитробензол (16в)	36
1-Бром-4-нитробензол (17a)	А	120	20	2-Иод-4-нитро- бромбензол (17б)	53
1-Хлор-4-нитробензол (18a)	А	60	20	2-Иод-4-нитрохлор- бензол (18б)	67
4-Нитротолуол (19a)	Б	50(40)	0	2-Иод-4-нитротолуол (19б)	65
19a	А	60	20	2,6-Диiod-4-нитротолуол (19в)	41
2-Нитротолуол (20a)	А	90(80)	0	4-Иод-2-нитротолуол (20б)	45
20a	Б	120 (60)	0	4,6-Диiod-2-нитротолуол (20в)	34
1-Нитронафталин (21a)	Б	90(60)	0	1-Иод-5-нитро- нафталин (21б)	35
2,4-Динитротолуол (22a)	А	390	10 0	6-Иод-2,4-динитро- толуол (22б)	47
1,3-Динитробензол (23a)		150 (20)	17 0	5-Иод-1,3-динитро бензол (23б)	37
2,4-Динитроанизол (24a)	А	60	10 0	6-Иод-2,4-динитроанизол (24б)	32
3-Нитро-бензальдегид (25a)	А	60	12 0	6-Иод-3-нитро бензальдегид (25б)	48
3-Нитробензойная к- та (26a)	А	60	12 0	6-Иод-3-нитро-бензойная к-та (26б)	45
Бензонитрил (27a)	Б	60(40)	0	3-Иодбензонитрил (27б)	52
Бензил (28a)	Б	60(30)	0	3,3 ¹ -Диiodбензил (28б)	77
1,4-бис(фенилгли- оксалоил)бензол (29a)	Б	75(30)	0	1,4-бис(3-iodфенилгли- оксалоил)бензол (29б)	45
Бензойная к-та (30a)	Б	60(40)	0	3-Иодбензойная к-та (30б)	57
Бензальдегид (31a)	Б	50(40)	0	3-Иодбензальдегид (31б)	61

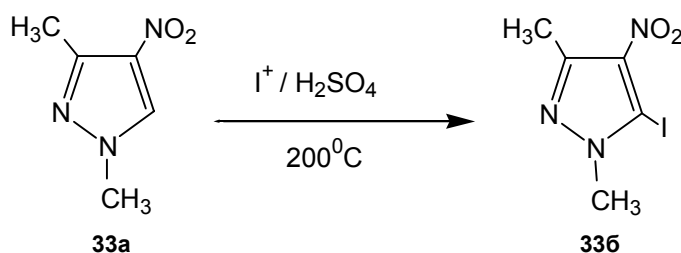
*В скобках указано время прибавления реагента.

Полученный реагент с успехом был использован для прямого иодирования нитропиразолов **32a-34a***. В 4-нитро-1-метилпиразоле **32a** оба свободных положения сильно дезактивированы, поэтому ранее проиодировать его известными иодирующими системами не удавалось.

При 150°C за 1.5ч нам удалось получить два изомерных продукта 5-иод-4-нитропиразол **32б** и 3-иод-4-нитропиразол **32в** в примерно равном соотношении и с выходом 22 и 24 % соответственно.

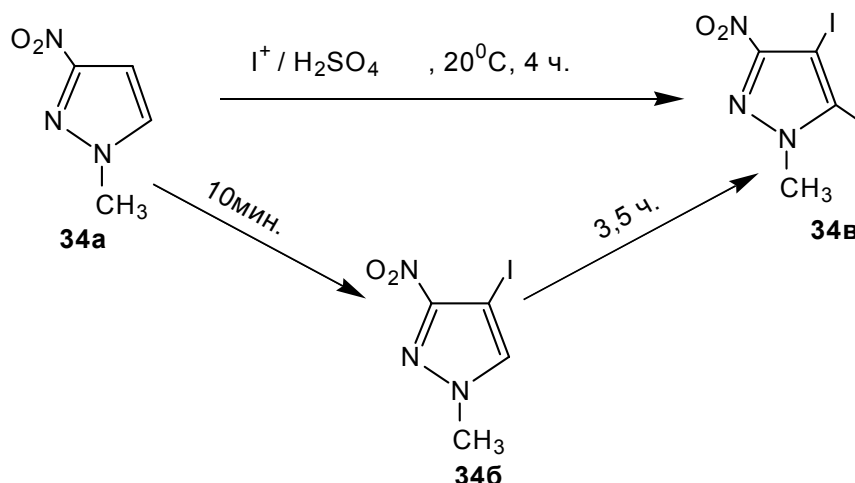


1,3-Диметил-4-нитропиразол **33a** еще более дезактивирован и только повышение температуры реакции до 200°C впервые позволило провести его прямое иодирование и получить 5-иод-1,3-диметил-4-нитропиразол **33б** с выходом 25%.



Эффективность предлагаемого реагента по сравнению с системой $I_2 - HIO_3 - H_2SO_4$ наглядно продемонстрирована на примере 3-нитро-1-метилпиразола **34a**. Так, при использовании системы $I_2 - HIO_3 - H_2SO_4$ в уксусной кислоте моноиодирование соединения **34a** при 80°C проходит за 1.5ч., а второй атом иода удастся ввести в этих условиях за 40ч. с 50% конверсией субстрата в 4.5-дииод-1-метил-3-нитропиразол **34б** (Василевский, Шварцберг, 1980). При использовании реагента « I^+ » моноиодирование **34a** проходит при комнатной температуре (20°C) менее чем за 10 мин с образованием 4-иод-1-метил-3-нитропиразола **34б**.

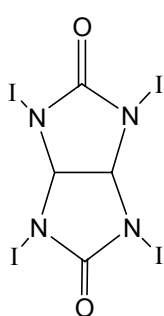
* Данный раздел работы был выполнен совместно с д.х.н. С.Ф.Василевским и к.х.н. Е.В.Третьяковым, институт химической кинетики и горения СО РАН.



При иодировании иодпиразола **34б** при $20^\circ C$ в течение 3.5ч. с выходом 82% образуется дииодзамещенный продукт **34в**. Для прямого получения этого вещества из исходного соединения **34а** требуется 4 ч.

3. Использование тетраиодгликолурила для иодирования дезактивированных ароматических соединений.

Наряду с суперэлектрофильным реагентом « I^+ », мы исследовали возможность использования представителя класса бициклических мочевины - 2,4,6,8-тетраиод-2,4,6,8-тетраазабицикло-[3.3.0]октан-3,7-диона (тетраиодгликолурила, ТИГ) в качестве реагента для иодирования ароматических соединений, содержащих дезактивирующие заместители.



Наши исследования показали, что при перемешивании ТИГ в 90%-ной H_2SO_4 при комнатной температуре ($\sim 20^\circ C$) в течение 20-30 мин. происходит постепенное растворение последнего, а раствор серной кислоты приобретает коричневую окраску.

Раствором ТИГ в 90%-ной H_2SO_4 в мягких температурных условиях при $0- +3^\circ C$ за достаточно короткое время удалось успешно проиодировать ряд аренов, содержащих различные дезактивирующие заместители (Табл. 6).

Иодирование нитробензола **15а** этой иодирующей системой протекает даже быстрее, чем с использованием реагента « I^+ », всего за 80 мин. (Табл. 6), но первоначальная 50% конверсия нитроарена **15а** в иодированный продукт

156 при использовании обеих иодирующих систем проходит примерно за одно и то же время.

Таблица 6. Иодирование дезактивированных ароматических соединений тетраиодгликолурилом в серной кислоте при 0 - +3⁰C

Субстрат	Продукт	Время, мин.	Выход (%)
Нитробензол (15a)	3-Нитробензол (156)	90	75
4-Нитротолуол (19a)	2-Иод-4-нитротолуол (196)	60	68
2-Нитротолуол (20a)	2-Нитро-4-иодтолуол (206)	70	48
Бензил (28a)	3,3 ¹ -Дииодбензил (286)	30	71
1,4-Бис(фенилгли-оксалоил)бензол (29a)	1,4-Бис(3-иодфенил-глиоксалоил)бензол (296)	120	37
Бензойная кислота (30a)	3-Иодбензойная кислота (306)	45	52
Бензальдегид (31a)	3-Иодбензальдегид (316)	30	65
Метилбензоат (35a)	3-Иодметилбензоат (356)	60	79
4-Фторбензойная к-та (36a)	3-Иод-4-фторбензойная к-та (366)	60	82
Бромбензол (37a)	1-Бром-4-иодбензол (376)	15	40
Иодбензол (38a)	1,4-Дииодбензол (386)	15	45
38a	1,2,4,5-Тетраиодбензол (38в)	15	61
386	38в	90	58
Флуоренон (39a)	2,7-Дииодфлуоренон (396)	60	60
Фенантренхинон (40a)	2,7-Дииодфенантренхинон (406)	60	44

Для менее дезактивированных, чем нитробензол, соединений, таких как *o*- и *n*-нитротолуолы **19a** и **20a** время реакции сокращается соответственно до 70 и 60 мин. Для полной конверсии субстрата в продукты иодирования необходимо для введения одного атома иода использовать на 1моль ароматического соединения два эквивалента активного иода ТИГ (0.5моля).

4. Оценка региоселективности суперэлектрофильных иодирующих систем.

Для оценки селективности предполагаемых методов мы сравнили состав продуктов при иодировании *o*-нитротолуола **20a** ТИГ в серной

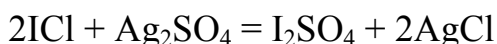
кислоте и реагентом “I⁺”. Реакцию в обоих случаях проводили при 0°C в течение часа, используя двухкратный избыток реагентов по сравнению со стехиометрическим. Следует отметить, что методика определения активности и региоселективности иодирующих систем по анализу продуктов иодирования *o*-нитротолуола **20a** приемлема только в случае действительно суперэлектрофильных систем, так как обычными, известными до настоящего времени методами, при 0°C нитротолуолы проиодировать невозможно.

Детальные исследования методом хромато-масс спектроскопии (ХМС) продуктов реакции *o*-нитротолуола **20a** с раствором ТИГ в серной кислоте показали, что кроме продуктов *пара*- и *орто*-замещения 4-иод-2-нитротолуола **21b** (65.8%) и 6-иод-2-нитротолуола (24.8%), в состав смеси входят изомерные дииоднитротолуолы 4.2%.

Смесь продуктов взаимодействия соединения **20a** с реагентом “I⁺” по данным ХМС содержала 72.5% 4-иод-2-нитротолуола, 15.9% 6-иод-2-нитротолуола и только ~0.3% 4,6-дииод-2-нитротолуола, но при наличии достаточно большой примеси хлорсодержащих веществ (до 9.6 %). Таким образом, при иодировании нитроарена **20a** большая селективность *пара*-иодирования наблюдалась при использовании реагента “I⁺”. *Орто* / *пара* отношение составило 0.22, при минимальном содержании дииодзамещенного продукта, в то время как при иодировании соединения **20a** раствором ТИГ в серной кислоте эта величина составляет 0.37.

5. Механизм образования и предполагаемая структура новых суперэлектрофильных иодирующих реагентов.

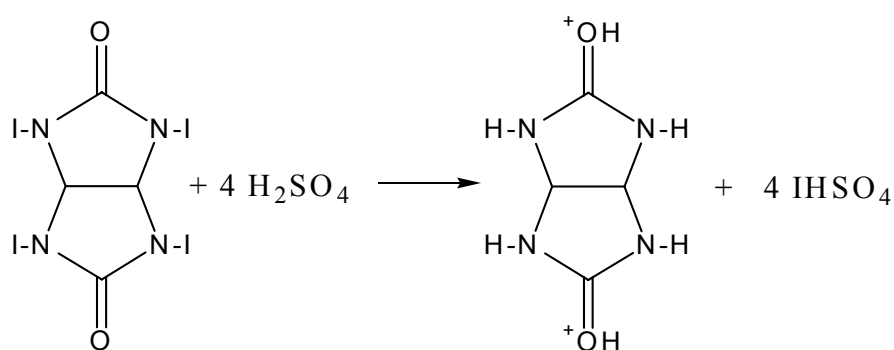
При взаимодействии двух эквивалентов хлорида иода и одного эквивалента сульфата серебра, исходя из стехиометрии реакции получения реагента “I⁺” и химизма процесса, можно предположить, что кроме осадка AgCl, вторым продуктом взаимодействия этих реагирующих веществ может быть сульфат иода I₂SO₄.



Который в сильноокислой среде неизбежно должен протонироваться, что в свою очередь приведет к диспропорционированию и образованию кислого иодсульфата - IHSO_4 .



Мы сравнили методы генерации электрофильного иода при взаимодействии хлорида иода и сульфата серебра, а также растворении ТИГ в серной кислоте. Если в случае с ICl , очевидно, что после реакции с сульфатом серебра некая электрофильная иодирующая субстанция, уже не связанная ни с хлоридом иода, ни с анионом хлора, переходит непосредственно в раствор серной кислоты и в дальнейшем осуществляет иодирование, то поведение ТИГ в серной кислоте представлялось более сложным. Чтобы ответить на вопрос – осуществляется ли иодирование путем непосредственного переноса иода от молекулы тетраиодгликолурила к ароматическому субстрату или ТИГ служит переносчиком иода в раствор кислоты с образованием там одной из форм электрофильного иода, мы исследовали спектры ЯМР ^{13}C тетраиодгликолурила и гликолурила в H_2SO_4 . Оказалось, что сразу после растворения ТИГ в концентрированной H_2SO_4 при 20°C спектр ЯМР ^{13}C показывает наличие только протонированной формы гликолурила (химические сдвиги CO и CH групп при 165.9 и 71.5).

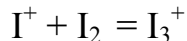
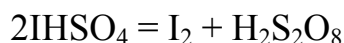


Данные сигналы полностью идентичны соответствующим сигналам в спектре гликолурила в H_2SO_4 . Это свидетельствует о том, что все атомы иода ТИГ переходят в серную кислоту, причем этот процесс протекает достаточно быстро, так как в спектрах не фиксируются промежуточные формы гликолурила, содержащие от трех до одного атомов иода. Таким образом

можно утверждать, что ТИГ служит только переносчиком иода в раствор серной кислоты.

Из литературных источников известно, что голубые или синие растворы которые поглощают при 640, 500, 410 нм, содержат ионы I^+ , а темно-коричневые, поглощающие при 460 и 290 нм, и обладающие повышенной электрофильностью, относят к содержащим I_3^+ .

Анализ электронных спектров, полученных нами растворов суперактивного иода указывает на большое сходство их спектральных характеристик между собой. Сернокислотный раствор реагента « I^+ » имеет темно-коричневый цвет и максимумы поглощения при 452, 289 и 240 нм. Раствор ТИГ также темно-коричневого цвета и поглощает при 448, 288, 251, 209 нм. Это может говорить в пользу образования I_3^+ . Возможно, диспропорционирование диодсульфата не ограничивается образованием только гидросульфата иода - $IHSO_4$, а происходит с образованием I_3^+ :



В пользу образования I_3^+ также говорит необходимость использования в реакциях иодирования удвоенного, а иногда и значительно большего количества реагентов, по сравнению с расчетным. Более высокая активность полученных нами иодирующих систем по сравнению с системой иод-олеум может быть объяснена созданием в них значительно более высокой концентрации электрофильного иода чем в системе $I_2 - SO_3$, обусловленной более совершенным способом его генерации.

Выводы

1. На примере иодирования толуола системой $ICl - H_2SO_4 - H_2O$ определена относительная селективность и активность хлорида иода в серной кислоте различной концентрации. Показано, что электрофильность хлорида иода можно успешно регулировать, изменяя концентрацию кислоты.

2. Впервые системой $\text{ICl} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ проиодированы алкилбензолы, ариламины, эфиры фенолов.
3. Взаимодействием хлорида иода и сульфата серебра в серной кислоте получен новый иодирующий реагент обладающий суперэлектрофильными свойствами.
4. Суперэлектрофильным реагентом на основе ICl и Ag_2SO_4 при $0 - 20^\circ\text{C}$ проиодированы нитротолуолы, нитробензол, галогеннитробензолы, различные ароматические карбонильные соединения. При $100-170^\circ\text{C}$ реагент успешно иодирует производные бензола с двумя нитрогруппами.
5. Впервые осуществлено прямое иодирование сильнодезактивированных 4-нитропиразолов. Показано, что реагент основе ICl и Ag_2SO_4 в серной кислоте иодирует 4-нитропиразолы при $150-200^\circ\text{C}$, а 3-нитропиразол при комнатной температуре ($\sim 20^\circ\text{C}$).
6. Растворением 2,4,6,8-тетраиод-2,4,6,8-тетраазабицикло [3.3.0] октан-3,7-диона (тетраиодгликолурила) в серной кислоте генерирован новый неизвестный ранее интермедиат суперэлектрофильного иода. Полученный сернокислотный раствор легко при 0°C иодирует ароматические соединения с дезактивирующими группами.
7. Впервые высказано предположение и дано обоснование путей возникновения и структуры новых суперактивных иодирующих реагентов, возникающих в серной кислоте при взаимодействии хлорида иода и сульфата серебра, а также растворении тетраиодгликолурила. На основании экспериментальных результатов и спектральных данных сделан вывод об идентичности полученных интермедиатов суперэлектрофильного иода, генерированных в H_2SO_4 .

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Chaikovski V.K., Kharlova T.S., Filimonov V.D., Saryucheva T.A., Superactive Iodination Reagent on a Base of Iodine Chloride and Silver Sulfate // Synthesis.- 1999.- N 5.- p.748-750.

2. Чайковский В.К., Харлова Т.С., Филимонов В.Д. Иодирование ароматических нитросоединений суперактивным реагентом на основе хлорида йода // Известия РАН, сер. хим.- 1999.- № 7.- с.1303-1306.
3. Чайковский В.К., Филимонов В.Д., Харлова Т.С., Чернова Т.Н., Шарапова Е.С. Изучение иодирования ароматических соединений хлористым иодом в водных растворах серной кислоты // ЖОрХ.- 2000.- Т.36., Вып. 5.- с.693-697.
4. Чайковский В.К., Харлова Т.С., Третьяков Е.В., Василевский С.Ф., Филимонов В.Д. Прямое иодирование 3- и 4- нитропиразолов реагентом на основе хлорида йода и сульфата серебра // Известия РАН, сер. хим.- 2000.- №8.- с.1482-1484.
5. Chaikovski V.K., Filimonov V.D., Yagovkin A.Yu., Kharlova T.S. 2,4,6,8-Tetraiodoglycoluril in sulfuric acid as a new powerful reagent for iodination of deactivated arenes // Tetrahedron Lett.- 2000.-v.41, № 47.- p.9101-9104.
6. Chaikovskii V.K., Kharlova T.S. and Filimonov V.D., Superactive and economical Reagent for Iodination of arenes.// Abstracts of Second Russian-Korean international symposium on science and technology Korus-98.- Tomsk. TPU. Russia.- 1998.- p.109-110.
7. Чайковский В.К., Харлова Т.С., Филимонов В.Д. Новый суперэлектрофильный иодирующий реагент // Тез.докл. Международной конф. «Органический синтез и комбинаторная химия». Москва. Звенигород.- 1999.- П.164.
8. Chaikovski V.K., Filimonov V.D., Kharlova T.S. N-Iodoimines into H_2SO_4 as the most powerfull iodination agents for deactivated arenes // Proceedings of the 4th Korea- Russia international symposium on science and technology. Korus-2000.- Korea, University of Ulsan.- 2000.- p.192-195.
9. Харлова Т.С., Чайковский В.К., Филимонов В.Д. Иодирование ароматических дезактивированных соединений реагентом на основе хлорида йода // Материалы науч.-практ. конф. «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий»- Томск. ТПУ.-2000.- Т. 2.- с.136-138.