

На правах рукописи

Кулманакова Юлия Юрьевна

**НИТРАТЫ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В СИНТЕЗАХ НЕКОТОРЫХ
НИТРО- И ГАЛОИДСОДЕРЖАЩИХ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

02.00.03-органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Томск 2002

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 Хлебников А. И.

доктор химических наук, профессор Филимошкин А. Г.

Ведущая организация: Институт химии нефти СО РАН г. Томск.

Защита состоится "29" мая 2002г. в 1430 часов на заседании диссертационного совета Д 212.269.04. при Томском политехническом университете по адресу 634034, г. Томск, пр. Ленина 30.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета, г. Томск, ул. Белинского, 55.

Автореферат разослан "24" мая 2002г.

Ученый секретарь

диссертационного совета

к.х.н., доцент Гиндуллина Т.М.

Выражаю глубокую благодарность и признательность своим научным руководителям профессору В.Д. Филимонову и профессору М. С. Юсубову за всестороннюю поддержку и внимание, благодаря которым стало возможным осуществление этой работы.

Отдельная благодарность И.А. Передериной за моральную поддержку, дружественную помощь и плодотворные дискуссии.

Введение

Актуальность темы диссертации

На кафедре органической химии и технологии органического синтеза Томского политехнического университета открыты ранее простые, малотоксичные и взрывобезопасные реагенты на основе смесей нитратов щелочных металлов с иодом или калий иодидом в уксусной кислоте. Эти реагенты показали высокую эффективность в синтезах иоднитроалкенов и активированных иодаренов. В тоже время, не были решены важные вопросы, касающиеся природы активных промежуточных частиц этих реакций, и их механизмов.

В развитии этих исследований представляется актуальным дальнейшее изучение подобных реагентов для расширения их препаративных возможностей и понимание механизма действия.

Диссертация выполнялась по программам, поддержанным проектами Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 96-03-33054а и 00-03-32812а), а также являлась составной частью госбюджетной темы Томского политехнического университета. ЯМР ^1H , ^{13}C и масс-спектры сняты в АЦКП СО РАН (грант РФФИ ЦКП № 00-03-40135).

Основными целями настоящей диссертации являются:

1. Расширение препаративных возможностей реагентов на основе галогенидов и нитратов щелочных металлов в уксусной кислоте в реакциях с алкинами, алкенами и некоторыми гетероциклическими соединениями.
2. Выяснение природы реакционных интермедиатов, образующихся из галогенидов и нитратов щелочных металлов в уксусной кислоте, и химизма их действия.

Научная новизна:

Впервые теоретически и экспериментально доказана возможность генерирования нитрилгалогенидов X-NO_2 ($\text{X}=\text{F}$, Cl , Br , I) как реакционно-

способных частиц в мягких условиях из нитратов и галогенидов щелочных металлов в уксусной кислоте.

Неэмпирическим квантовохимическим методом в базисе B3LYP/3-21G* проведена оценка относительной электрофильной активности нитрилгалогенидов $X\text{-NO}_2$ ($X=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) и определена вероятность их гомолитического и гетеролитического распада.

Обнаружен эффект сильной активации нитрующей способности нитратов щелочных металлов по отношению к олефинам под действием галогенидов.

Впервые показано, что системы KI/NaNO_3 и KBr/NaNO_3 в уксусной кислоте могут выступать как мягкие галогенирующие или нитрующие агенты по отношению к гетероциклам ряда карбазола, а регулятором их активности служит температура реакции. Дана интерпретация обнаруженного эффекта.

Впервые определено влияние электронной структуры алкинов и алкенов на направление реакции с системой $\text{KI}/\text{NaNO}_3/\text{AcOH}$.

Открыт эффект ускорения новой реакции гетероциклизации фенилацетилена до 3-бензоил-5-фенилизоксазола под действием нитрата натрия при добавлении галогенидов щелочных металлов.

Практическая значимость:

Разработаны и предложены для использования в органическом синтезе простые, удобные, малотоксичные и взрывобезопасные реагенты на основе галогенидов щелочных металлов и нитратов в уксусной кислоте для получения нитро- и галоидпроизводных ряда непредельных и гетероциклических соединений, являющихся ценными полупродуктами органического синтеза.

Апробация работы: результаты настоящей работы представлены на втором, четвертом и пятом Российско-Корейском интернациональном симпозиуме по науке и технологии "KORUS" (Томск, 1998г. и 2001г.,

Южная Корея, Ульсан, 2000г.); международной научной конференции “Органический синтез и комбинаторная химия” (Москва, Звенигород, 1999г.); на всероссийской научно-практической конференции “Прикладные аспекты совершенствования химических технологий и материалов” (Бийск, 1998г.) и на региональной научно-практической конференции “Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий” (Томск, 1999г.); 1-ой международной конференции “Химия и биологическая активность азотистых гетероциклов и алкалоидов” (Москва, 2001г.).

По материалам диссертации опубликовано: 1 статья, 2 доклада и 5 тезисов доклада.

Объем и структура работы: Работа изложена на 97 страницах машинописного текста, включая 20 таблиц, 4 схемы, 5 рисунков и состоит из введения, литературного обзора, посвященного методам образования и использования нитрилгалогенидов в органическом синтезе, двух глав, в которых обсуждаются результаты собственных исследований и условия экспериментов. Диссертация завершается выводами и списком литературы из 97 наименований.

Для доказательства строения синтезированных соединений использованы методы ИК, ЯМР ^1H и ^{13}C -спектроскопии, хроматомасс-спектрометрии, элементного анализа, современные квантово-химические расчеты, а также данные хроматографии и сопоставления характеристик полученных соединений с аутентичными образцами.

Основное содержание работы

1. Нитрилгалогениды как галогенирующие и нитрующие агенты в реакциях с ароматическими и гетероциклическими соединениями

1.1 Экспериментальное и теоретическое доказательство образования нитрилгалогенидов

В данном разделе мы попытались экспериментально и теоретически оценить возможность образования нитрилиодида из иода или KI, натрий

нитрата в уксусной кислоте, а также провести сравнительную оценку электронного строения и реакционной способности всего ряда нитрилгалогенидов XNO_2 , ($X=I, Br, Cl, F$).

Для ответа на вопрос, возможно ли образование нитрилгалогенидов как кинетически независимых частиц в реакционной массе, мы провели расчеты э.д.с. реакций их образования, а также полуэмпирические (PM3) и неэмпирические квантово-химические расчеты в базисе B3LYP/3-21G* с полной оптимизацией геометрии ряда нитрилгалогенидов.

Расчет э.д.с. окислительно-восстановительных реакций $MetX/NaNO_3$ в уксусной кислоте ($MetX=KI, KBr, KCl, NaF$) позволил оценить термодинамические тенденции их протекания по величине изменения изобарно-изотермического потенциала ΔG и константе равновесия K_p . Из полученных расчетов следует, что термодинамически вероятно образование в реакционной массе из I_2 или KI и $NaNO_3$ в уксусной кислоте следующих частиц: I^+ ; I_2 ; NO ; NO_2^+ ; NO_2 , а в случае $KBr/NaNO_3/AcOH$: Br^+ ; NO_2^+ . Окислительно-восстановительные реакции, между KCl или NaF и $NaNO_3$ в кислой среде теоретически не протекают.

Экспериментально показано, что из раствора $NaNO_3$ в ледяной уксусной кислоте выделяется NO_2 и его количество сильно зависит от природы добавленных галогенидов (KI, KBr, KCl, NaF).

Рисунок 1. Количество выделившегося NO_2 за 1 или 5 часов из раствора $NaNO_3$ в уксусной кислоте в присутствии и отсутствии иода или галогенидов щелочных металлов

A – без добавок галогенсодержащих компонентов;
B – I_2 ; **C** – KI ; **D** – KBr ;
E – KCl ; **F** – NaF ;
J – максимально возможное количество NO_2 .

Оказалось, что количество выделяющегося NO_2 при использовании в качестве добавок I_2 , KI или KBr значительно больше, чем при использовании KCl и NaF (рис.1). Причиной этого является ионное связывание галогенида и нитроний-катиона с образованием нитрилгалогенидов $\text{X}^- + \text{NO}_2^+ \rightleftharpoons \text{XNO}_2$, которые для Cl-NO_2 и F-NO_2 являются стабильными, а для Br-NO_2 и I-NO_2 существуют в равновесии с Br_2 или I_2 и NO_2 [Белецкая И.П. и др. 1987г].

Для оценки свойств ряда нитрилгалогенидов XNO_2 ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), проведен неэмпирический квантово-химический расчет в базисе B3LYP/3-21G* с полной оптимизацией их геометрии. В табл. 1 приведены полученные при этом длины связей X-NO_2 , заряды на атомах галогена и азота, дипольные моменты и поляризация связей X-NO_2 , а также индексы Виберга ($W_{\text{N-X}}$)

Таблица 1. Результаты неэмпирических квантово-химических расчетов нитрилгалогенидов X-NO_2 в базисе B3LYP/3-21G*

X	r X- NO ₂ , нм	q X	q N	Δq	μ X-N, D	Поляризация связи X-N, %	W _{N-X}
F	1.507	-0.167	0.575	0.742	1.012	N→F; 55	0.719
Cl	1.935	-0.026	0.398	0.424	0.510	N←Cl; 58	0.664
Br	2.032	0.076	0.345	0.269	1.180	N←Br; 62	0.680
I	2.244	0.155	0.289	0.134	2.320	N←I; 66	0.648

Расчеты показывают, что дефицит электронной плотности на атомах галогенов в нитрилгалогенидах растет при переходе от фтора к иоду, параллельно с этим снижаются заряды на атомах азота нитрогруппы. В результате, различия в электронных плотностях (Δq) атомов галогенов и азота изменяются в ряду $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$. Максимальная кажущаяся полярность и поляризация связи I-N в нитрилиодиде определяются, прежде всего, ее наибольшей длиной. В то же время, индекс Виберга ($W_{\text{N-X}}$), являющийся истинной мерой разделения зарядов, для нитрилиодида наименьший. Т.о., в ряду нитрилгалогенидов связь галогена с нитрогруппой поляризована в наименьшей степени у INO_2 и, следовательно, электронные факторы должны в большей мере способствовать ее гомолитическому распаду.

Расчеты термодинамики процессов гомолитической и гетеролитической диссоциации нитрилгалогенидов $X\text{-NO}_2$, проведены полуэмпирическим-квантово химическим методом PM3 (табл.2).

Таблица 2. Энтальпии образования нитрилгалогенидов $X\text{NO}_2$, ионных и радикальных продуктов их распада и теплоты соответствующих реакций диссоциации, вычисленные методом PM3

X	$\Delta H_{\text{обр.}}$, ккал/ммоль	$\Delta H_{\text{обр.}}$, продуктов распада ккал/ммоль	ΔH реакций, ккал/ммоль	
			$X\text{NO}_2 \rightarrow X^\cdot + \text{NO}_2^\cdot$	$X\text{NO}_2 \rightarrow X^+ + \text{NO}_2^-$
F	-25.66	F $^\cdot$ 18.87 F $^+$ 410.71	43.05	393.40
Cl	-13.01	Cl $^\cdot$ 28.99 Cl $^+$ 282.68	41.00	252.72
Br	-10.04	Br $^\cdot$ 26.74 Br $^+$ 300.73	35.79	267.81
I	8.61	I $^\cdot$ 25.51 I $^+$ 283.73	15.91	232.15

Т.о., расчеты основного электронного состояния нитрилгалогенидов $X\text{NO}_2$ и учет термодинамики процессов их диссоциации одинаково приводят к выводу, что электрофильная галогенирующая активность увеличивается в ряду нитрилгалогенидов $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I} > \text{F}$, а свободно-радикальная реакционная способность – возрастает от FNO_2 к INO_2 .

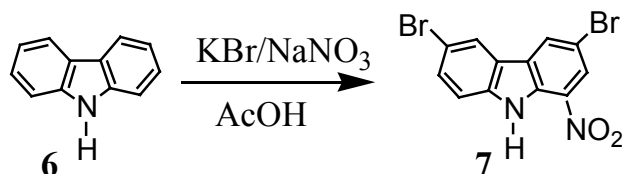
Полученные расчетные и экспериментальные данные подтверждают образование нитрилгалогенидов в системах $\text{MetX}/\text{NaNO}_3/\text{AcOH}$ и позволяют прогнозировать поведение промежуточных NO_2X в реакциях с некоторыми органическими соединениями.

1.2 Нитрование и галогенирование карбазола и 9-метилкарбазола

Мы изучили действие систем NaNO_3 в уксусной кислоте в присутствии KI, KBr, KCl, NaF на карбазол и 9-метилкарбазол как типичные π -избыточные гетероциклы, обладающие повышенной активностью в реакциях электрофильного замещения. Результаты реакции KI/ NaNO_3 в уксусной кислоте с 9-метилкарбазолом при различных температурах приведены в табл.3. Наиболее неожиданным оказалось то, что субстрат остается инертным при различных соотношениях реагентов и

При низких температурах преимущественно происходит процесс бромирования, с повышением температуры возрастает доля нитрокарбазолов.

В реакции карбазола (**6**) с KBr/NaNO₃ при 25⁰С образуется 3,6-дибром-1-нитрокарбазол (**7**) с выходом 76%



Т.о. установлено, что бромид калия в смеси с NaNO₃ проявляет как выраженную бромирующую, так и слабую нитрующую способность, но KI в тех же условиях, выступает как очень слабый иодирующий реагент. Наиболее важными являются принципиальные отличия в поведении систем I₂/NaNO₃ и KI/NaNO₃: первая из них обладает достаточно сильной электрофильной иодирующей активностью, а вторая – нет. Следовательно, в системе KI/NaNO₃ в заметной мере электрофильный иод не генерируется.

Тогда рациональное объяснение отсутствия иодирующей активности смеси KI/NaNO₃ заключается в следующем: в условиях высокой концентрации иодид-иона становится важным вклад его прямого взаимодействия с нитроний-катионом с образованием нитрилиодида INO₂, а последний сам по себе не проявляет выраженной электрофильной активности, как следует из проведенных квантово-химических расчетов (раздел 2.1).

В присутствии KCl и NaF не протекает галогенирование 9-метилкарбазола (**1**) поскольку, в данной системе невозможно окисление хлорида и фторида. С другой стороны, KCl и NaF заметно ускоряют реакции нитрования (табл.3), что может быть связано со следующими обстоятельствами, как следует из рисунка 1, добавки KCl и NaF резко снижают количество NO₂, переходящего из раствора в газовую фазу, т.е. повышается действующая концентрация нитрующих агентов в растворе. Нитрование может происходить как за счет NO₂⁺, образующегося в

результате диссоциации XNO_2 ($X=Cl, F$), так и в результате прямого действия XNO_2 , что особенно вероятно для нитрилиодида (табл.1). Важно при этом отметить, что селективность и продолжительность нитрования 9-метилкарбазола (**1**) с $NaNO_3$ в уксусной кислоте в присутствии и отсутствии в системе KCl или NaF резко отличается.

2. Реакции нитратов щелочных металлов с непредельными соединениями

2.1 Взаимодействие алкенов и виниловых эфиров с нитратами щелочных металлов, иодом или галогенидами в уксусной кислоте

Ранее в реакции стирола и стильбена с системой $I_2/NaNO_3/AcOH$ получали соответствующие нитроолефины [Передерина И.А. и др. 1998г.]. Эти результаты носили сугубо предварительный характер и требуют дальнейшего изучения, так как данная реакция представляет значительный интерес для органического синтеза.

Мы изучили действие $NaNO_3$ в уксусной кислоте в присутствии KI , KBr , KCl , NaF на стильбен (**8**). Оказалось, что в реакциях образуется сложная смесь продуктов, из которых удалось выделить в качестве основных *E/Z*-изомеры нитростильбенов (**9**), препаративный выход которых указан табл.4.

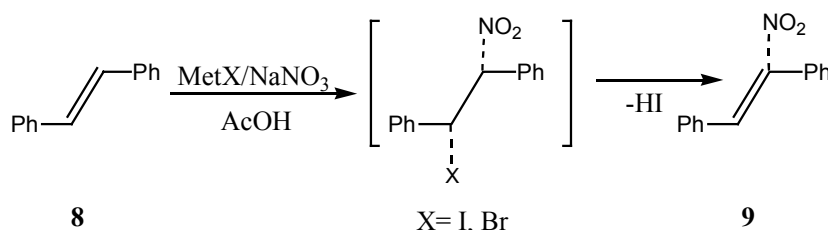


Таблица 4. Общий выход *E/Z*-изомеров нитростильбенов (**9**) в реакции стильбена с системой, содержащей $MetX/NaNO_3/AcOH$ при $85^\circ C$

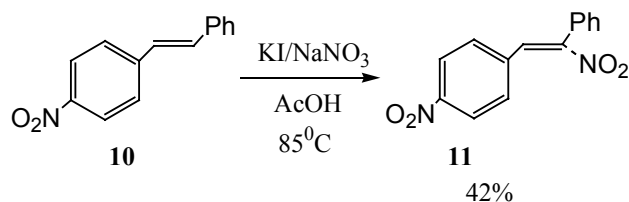
MetX	KI	KBr	KCl	NaF	I ₂	-
Время, ч	20	15	20	40	15 ^a	10 ^б
Выход 9 % (<i>E:Z</i>)	18 (20:80) ^{б,г}	24 (19:81) ^б	21 (20:80) ^б	30 (25:75) ^б	28 ^a (-:100)	1 ^б

Соотношение реагентов: стильбен (**8**) : MetX : $NaNO_3$ - 1:1:2. ^a данные работы [42].

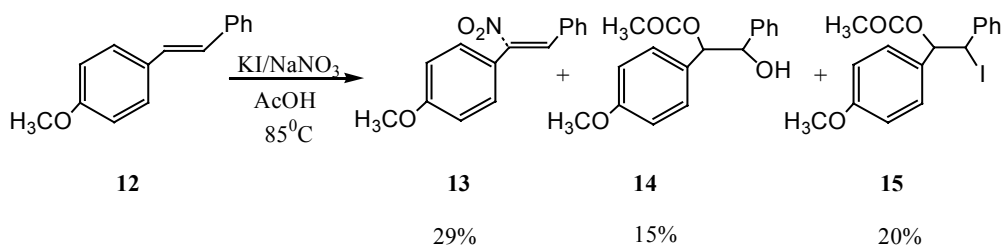
^б выход продукта **9** по данным масс спектров. ^в изомеры разделены перекристаллизацией из гексана. ^г соотношение изомеров определено на основании данных ПМР.

Оказалось, что I_2 и галогениды щелочных металлов повышают реакционную способность системы $NaNO_3$ в уксусной кислоте и заметно увеличивают выход нитrostильбена (**9**) (табл. 4).

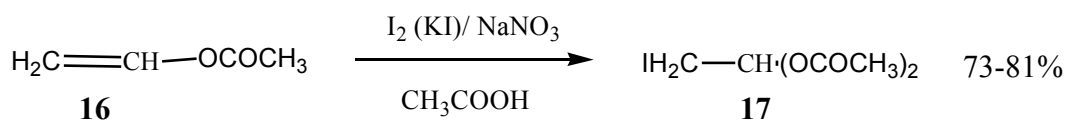
С целью определения природы реакционных интермедиатов (свободнорадикальные или ионные) системы $KI/NaNO_3$, мы исследовали реакцию по отношению к алкенам с электронодонорными и электроноакцепторными заместителями (п-нитrostильбен, п-метоксистильбен и винилацетат). Оказалось, что в реакции с 4-нитrostильбеном (**10**) основным продуктом является *E/Z*-1-нитро-2-(4-нитрофенил)-1-фенилэтен (**11**).



В то же время, в случае 4-метоксистильбена (**12**) препаративный выход нитроолефина (**13**) снижается (29%), сравнительно с 4-нитrostильбеном (**10**) (42%), но образуются продукты сопряженного ацетоксилирования (**14**) и (**15**), являющиеся результатом реакций электрофильного присоединения по двойной связи.

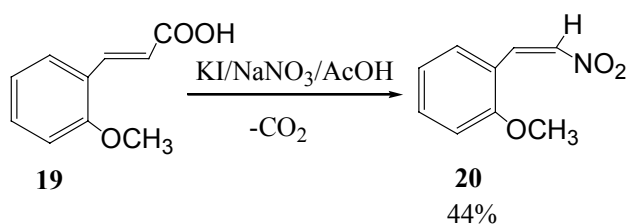


Винилацетат (**16**), как наиболее активный к электрофильному присоединению в изучаемом ряду образует иодацеталь (**17**) с высоким выходом. Сходным образом (**16**) с системой $KBr/NaNO_3/AcOH$ дает бромацеталь (**18**) с выходом 56%.

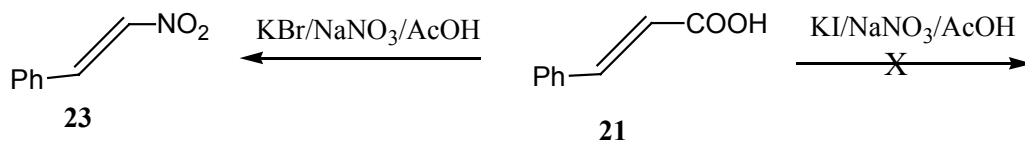


Приведенные результаты хорошо подтверждают выводы, сделанные в разделе 1.1. Действительно, как показано выше, нитрилиодид обладает слабым электрофильным характером. Поэтому он способен выступать как источник электрофильного иода только по отношению к сильно активированным алкенам, которым является винилацетат. В случае других менее активных олефинов (**8,10**) электрофильность INO_2 слишком мала для реакции с участием иода. Поэтому проявляется только его нитрующая способность за счет NO_2^- или NO_2^+ .

Совершенно по иному проходит реакция о-метоксикоричной кислоты (**19**) с системой $\text{KI}/\text{NaNO}_3/\text{AcOH}$. В этом случае происходит декарбоксилирование, и главным продуктом является о-метокси- β -нитростирол (**20**) с выходом 44%.



Сама коричная кислота (**21**) инертна к действию I_2 или KI/NaNO_3 в уксусной кислоте при $85\div 116^\circ\text{C}$, а ее метиловый эфир (**22**) подвергается только гидролизу. При замене I_2 или KI на KBr коричная кислота (**21**) реагирует с образованием β -нитростирола (**23**) с выходом 29%.



Влияние калий бромида на реакцию нитрования объясняется, на наш взгляд, большей электрофильной активностью брома, в отличие от иода, в нитрилгалогенидах, что не противоречит расчетным данным (раздел 2.1).

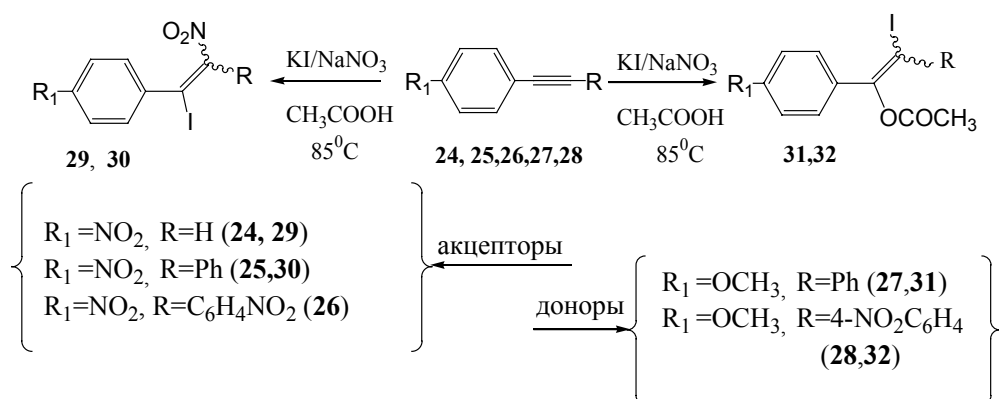
Эти результаты косвенно подтверждают образование нитрилгалогенидов, хотя остается невыясненным механизм образования β -нитропроизводных стирола (**20,23**).

Таким образом, мы нашли, что не только добавки галогенидов щелочных металлов влияют на ход реакции, но и сам субстрат определяет ее направление. Так, в реакциях с активированными субстратами: 4-метоксистильтбенем (12) и винилацетатом (16) основными продуктами реакции являются иодацетоксипроизводные (15,17,18), в случае же дезактивированных субстратов (10) образуются только продукты нитрования (11).

2.2 Реакции натрия нитрата в присутствии KI с производными толана и нитрофенилацетиленом

Ранее на кафедре органической химии ТПУ было показано, что ацетилены в ледяной уксусной кислоте в присутствии NaNO_3 , I_2 или KI дают 1-иод-2-нитроолефины с высокими выходами и предположено, что реакция иоднитрования протекает по свободнорадикальному механизму. В продолжение начатых исследований мы изучили действие реагента $\text{KI}/\text{NaNO}_3/\text{CH}_3\text{COOH}$ на некоторые арилзамещенные ацетилены. В качестве объектов исследования выбрали 4-нитрофенилацетилен (24), 4-нитротолан (25), 4,4'-динитротолан (26), 4-метокситолан (27), и 4-метокси-4'-нитротолан (28), отличающиеся донорным или акцепторным характером заместителя в фенильном ядре.

Схема 1



Анализ полученных результатов указывает на то, что образование двух типов продуктов - иоднитроалкенов (29,30) и иодацетоксиалкенов (31,32) определяется в полной мере строением субстратов. Толаны с

электронодонорной метоксильной группой (27,28) дают иодацетоксипроизводные (31,32) с выходами 38% и 48% соответственно, которые частично превращаются в соответствующие производные бензила, а нитротолан (25) и нитрофенилацетилен (24) образуют продукты иоднитрования тройной связи с выходом 29 47% и 30 55%.

Реакция иодацетоксилирования, безусловно, относится к процессам электрофильного присоединения Ad_E , это подтверждается тем, что она реализуется только с толанами, имеющими активирующие электронодонорные заместители, но не проходит с субстратами с дезактивирующими электроноакцепторными группами. Следовательно, эти результаты служат веским аргументом в пользу ранее высказанного предположения о том, что реакция иоднитрования ацетиленов носит свободнорадикальный характер.

2.3. Исследование новой реакции образования 3-бензоил-5-фенилизоксазола из фенилацетилена и нитратов в присутствии галогенидов щелочных металлов*

Как отмечалось ранее, основным продуктом реакции фенилацетилена с $NaNO_3$ в присутствии I_2 или KI в уксусной кислоте является 1-иод-2-нитростирол. При замене KI на KCl мы неожиданно обнаружили, что реакция протекает в совершенно ином направлении – с образованием 3-бензоил-5-фенилизоксазола (34).

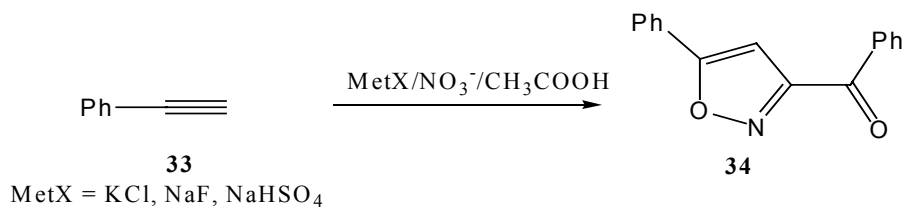


Таблица 5. Образование 3-бензоил-5-фенилизоксазола (34) из фенилацетилена (33) и $NaNO_3$ в присутствии MetX в AcOH

MetX, (ммоль)	Время, ч	T, °C	Выход %, 34
1	2	3	4
KCl, (1.0)	30	45	следы
KCl, (2.0)	30	45	10

* Данная часть работы выполнена совместно с к.х.н. Рогачевым В.О.

продолжение табл. 5.

1	2	3	4
KCl, (3.0)	30	45	14
KCl [*] , (2.0)	7	45	9
KCl, (1.0)	0,5	100	25
KCl ^{**} , (1.0)	0,5	100	30
KCl ^{***} , (1,0)	4	100	10
NaHSO ₄ , (1.0)	2	100	48
NaF, (1.0)	10	100	15

* - пропускание Ar; ** - порционное добавление фенилацетилена; *** - добавка воды.
соотношение реагентов: фенилацетилен (34) : NaNO₃ (1:2)

Мы изучили влияние условий реакции и природы солей на выход изоксазола (34) (табл.5). Было обнаружено, что увеличение количества KCl, повышение температуры, порционное внесение в реакционную массу фенилацетилена заметно увеличивает выход изоксазола (34). Добавки воды резко снижают выход продукта (34) и увеличивают время реакции. При исследовании влияния кислорода на данную реакцию, оказалось, что выходы (34) в среде аргона не отличаются от выходов в присутствии кислорода воздуха.

Система KBr/NaNO₃/CH₃COOH проявляет только бромлирующую активность по отношению к фенилацетилену (33), давая 1,2-дибромстирол.

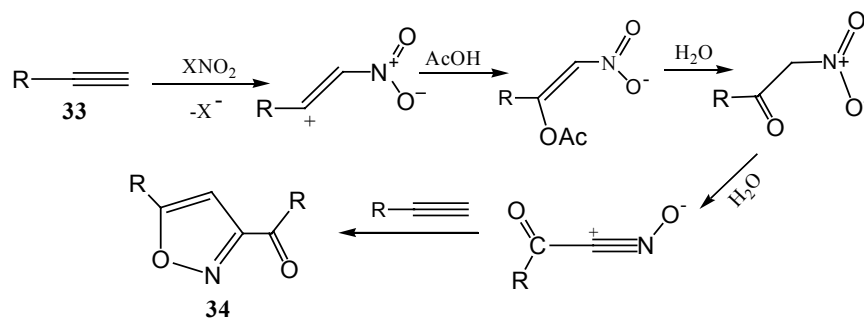
Наиболее активной добавкой, обеспечивающей наибольший выход изоксазола (34) является NaHSO₄.

Важно отметить, что только указанные соли (KCl, NaF, NaHSO₄) обеспечивают образование изоксазола (34), так как реакция фенилацетилена с нитратом натрия в отсутствии указанных добавок приводит к образованию в качестве главного продукта бензойной кислоты (выход 43%).

Мы полагаем, что механизм образования производных изоксазола в данной реакции включает в себя стадию образования нитрилоксида, который, в свою очередь, вступает в реакцию циклоприсоединения со следующей молекулой ацетилена. По всей вероятности нитрилоксид образуется из фенилацетилена и нитроний-катиона источником, которого,

могут являться реакционноспособные частицы ClNO_2 или FNO_2 . Образование ClNO_2 косвенно подтверждается наличием α -хлор- β -нитростирола (**35**) (~1%) в реакционной массе, зафиксированным методом ГЖХ/МС.

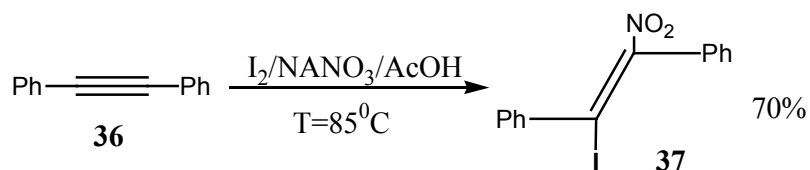
Схема 2



Обнаруженная реакция фенилацетилена с натрий нитратом и добавками солей (KCl , NaF , NaHSO_4) в уксусной кислоте является простым подходом к синтезу изоксазола (**34**).

2.4 Экспериментальные доказательства образования NO_2 в реакции иода с нитратами в уксусной кислоте в присутствии и отсутствии субстрата

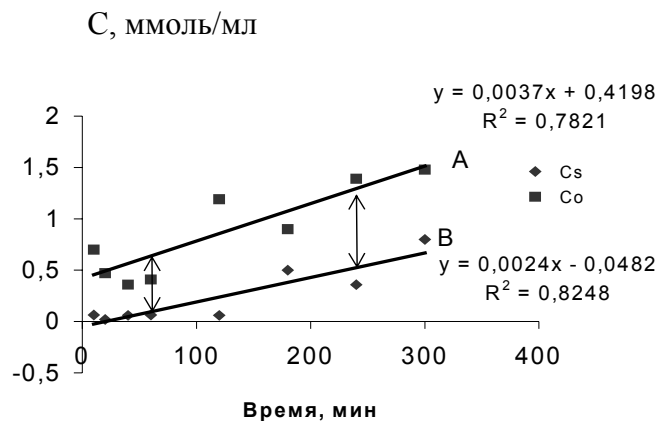
Мы изучили динамику образования и расходования NO_2 в реакции иоднитрования толана (**36**) под действием I_2/NaNO_3 в уксусной кислоте в разных временных интервалах.



Для этого использовали стандартную методику улавливания NO_2 пленочным хемосорбентом, помещенным в сорбционные трубки СТ212 по ГУ25-1110-039-82. Фотоэлектроколориметрическим методом с помощью калибровочного графика нашли количество выделившегося NO_2 в реакционной смеси в присутствии и отсутствии толана (**36**). Оказалось, что концентрация выделившегося NO_2 в реакции $\text{I}_2/\text{NaNO}_3/\text{CH}_3\text{COOH}$ с толаном меньше (В), чем в реакции образования NO_2 в отсутствии

субстрата (A). Это дополнительно доказывает, что диоксид азота участвует в образовании иоднитrostильбена (**37**) (рис.2).

Рисунок 3. Зависимость концентрации выделившегося NO_2 от времени реакции иоднитрования толана



Кроме того, исследованы зависимости выхода соединения **37** от времени реакции и количества выделившегося NO_2 . Показано, что выход иоднитrostильбена (**37**) определяется концентрацией выделившегося диоксида азота. Экспериментальное подтверждение образования NO_2 в системе I_2/NaNO_3 в уксусной кислоте и доказательство его участия в получении целевого иоднитrostильбена (**37**), еще раз подтверждает возможность генерирования нитрилиодида *in situ*.

Выводы

1. Впервые экспериментально и теоретически доказано образование нитрилгалогенидов из нитрата натрия и галогенидов щелочных металлов.
2. Установлено, что изучаемые реагенты на основе галогенидов и нитратов щелочных металлов обладают как галогенирующей, так и нитрующей способностью по отношению к карбазолам, арилацетиленам и арилэтиленам. То или иное направление реакции зависит от строения субстратов, природы галогенидов и температуры процесса.

3. Направление реакции нитрилиодида INO_2 - как интермедиата, получающегося из KI и NaNO_3 в уксусной кислоте, зависит от электронного строения субстратов. В случае субстратов с выраженным нуклеофильным характером (винилацетат, метокситолан, карбазолы, анизол) проявляется электрофильная природа нитрилиодида. С другой стороны, в случае непредельных соединений с сильными электроноакцепторными заместителями, такими как нитростильбен, нитротолан и нитрофенилацетилен протекает в основном реакция нитрования кратных связей, носящая, вероятно, свободнорадикальный характер.
4. Впервые изучена динамика образования и расходования NO_2 в реакции иоднитрования толана под действием KI/NaNO_3 и получены дополнительные доказательства образования нитрилиодида как интермедиата.
5. Показано, что реакция образования 3-бензоил-5-фенилизоксазола из фенилацетилена и NaNO_3 сильно ускоряется добавками некоторых солей (KCl , NaF , NaHSO_4).

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Юсубов М. С., Передерина И. А., Кулманакова Ю. Ю., Филимонов В. Д., Ки Ван Чи / Реакция алкинов с иодом и иодидом калия в присутствии нитратов в уксусной кислоте и простой синтез 1-иод-2-нитроалкенов // ЖОрХ. 1999. Т. 35. Вып. 9. С. 1296-1304.
2. Yusubov M.S., Perederina I. A., Kulmanakova J.J., Ki Whan Chi / Iodine and alkali metal Nitrates as new Convenient reagent for organic Syntesis // The Second Russian-Korean International Symposium on Science and Technology. Abstracts. Korus 1998. Tomsk. P. 147.
3. Филимонов В.Д., Юсубов М.С., Краснокутская Е.А., Кулманакова Ю.Ю., Передерина И.А., Рогачев В.О. / Новые методы функционализации алкенов, алкинов, вицинальных диолов, дигалогенидов, эпоксидов, аренов

// Международная конференция “Органический синтез и комбинаторная химия”. Москва. 1999. Л-19.

4. Рогачев В.О., Кулманакова Ю.Ю., Юсубов М.С., Филимонов В.Д., Бибик Е.С. / Новая реакция терминальных ацетиленов с нитратами как метод синтеза 3-ацил-5-арил (алкил)-производных изоксазола // Научно-практическая конференция “Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий”. Томск. Т. 2. 2000. С. 92-95.

5. Kulmanakova J.J., Perederina I. A., Yusubov M.S., Ki Whan Chi / A Facile Synthesis of nitroalkenes From Alkylalkenes using I_2/NO_3^- or KI/NO_3^- // 5th Russian-Korean International Symposium on Science and Technology. Proceedings. Korus 2001. Tomsk. Vol. 1. P. 189-191.

6. Kulmanakova J.J., Yusubov M.S., Perederina I. A., Ki Whan Chi / Halogenation and nitration of aromatics and unsaturated compounds by halogens and nitrates on alkali Metals // The 4th Russian-Korean International Symposium of Science and Technology. Proceedings. Korus 2000. Korea. Vol. 1. P. 222-227.

7. Юсубов М. С., Передерина И. А., Кулманакова Ю. Ю., Филимонов В Д. / Реакции алкенов и алкинов с иодом и иодидом калия в присутствии нитратов в уксусной кислоте. Простой синтез 1-иод-2-нитроалкенов // Прикладные аспекты совершенствования химических технологий и материалов. Материалы Всероссийской научно-практической конференции. Бийск. 1998. Т. 1. С. 61-63.

8. Рогачев В.О., Кулманакова Ю.Ю., Филимонов В.Д., Тимощенко Л.В., Юсубов М.С. / Новая реакция терминальных ацетиленов с нитратами щелочных металлов как удобный метод синтеза 3-ацил-5-арил-(алкил)-изоксазолов // Химия и биологическая активность азотистых гетероциклов и алкалоидов. Азотистые гетероциклы и алкалоиды. Материалы 1-ой Международной конференции. Москва. 2001. Т. 2. С. 252.