

УДК 547.539.04

АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ МЕТОДЫ ГЕНЕРАЦИИ ТРИИОД-КАТИОНА

В.К. Чайковский, А.А. Функ, В.Д. Филимонов, Т.В. Петренко*, Т.С. Кец**

Томский политехнический университет

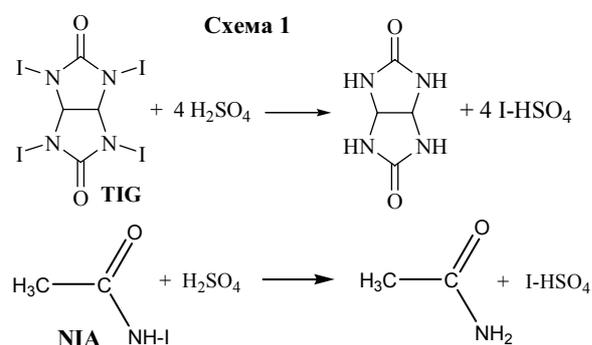
E-mail: clg@mail.ru

*Институт химии нефти СО РАН, г. Томск

**Томский государственный педагогический университет

При взаимодействии N,N,N,N-тетраиодгликолурилы или N-иодацетамида с молекулярным иодом в серной кислоте генерируется катион I₃⁺. Раствор трииод-катиона в H₂SO₄ при 0...3 °С за 30...80 мин легко иодирует дезактивированные ароматические субстраты с хорошими выходами продуктов.

Ранее было показано [1, 2], что при растворении N,N,N,N-тетраиодгликолурилы (TIG) или N-иодацетамида (NIA) в серной кислоте образуется электрофильный иод, который способен взаимодействовать с дезактивированными ароматическими субстратами при 0...20 °С за 30...90 мин. В дальнейшем установлено, что при растворении TIG или NIA все атомы иода быстро переходят в серную кислоту и уже затем осуществляется иодирование [2, 3]. Поэтому было выдвинуто предположение, что иодирование аренов в системах TIG(NIA)-H₂SO₄, вероятно, осуществляется посредством суперактивного иодгидросульфата (IHSO₄), образующегося при ацидолизе TIG или NIA в серной кислоте [2, 3] (схема 1).



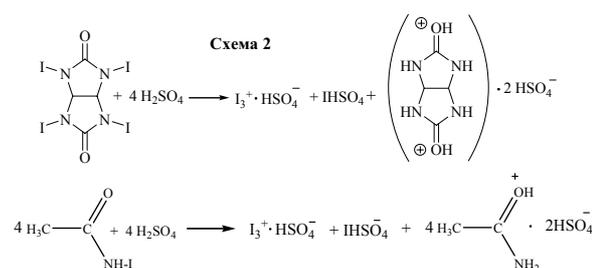
Однако, проведенные на тот момент исследования, не позволили выяснить:

- почему при иодировании реагентом, образующимся при взаимодействии соединений со связями N-I в H₂SO₄, для полной конверсии субстратов в моноиодированные продукты требуется не эквивалентное количество, а двукратный избыток активного иода TIG или NIA.
- почему сернокислотные растворы TIG и NIA имеют максимумы поглощения в области характерной для иона I₃⁺.

Изучение электронных спектров растворов TIG и NIA в H₂SO₄ показывает, что они поглощают при 453 и 291 нм. Согласно данным работ [4, 5], такие полосы поглощения имеет трииод-катион (I₃⁺). Поэтому было предположено, что при растворении TIG или NIA в серной кислоте кроме иодгидросульфата может образовываться некоторое количество трииод-катиона. Это в какой-то мере подтвердили квантово-химиче-

ские расчеты, полученные методом B3LYP/6-311G* в приближении DFT [6]. Исходя из расчетов легко прийти к заключению, что относительно малая энергия гомолитической диссоциации связей N-I в TIG (ΔH 153,64, ΔG 113,05 кДж/моль) и NIA (ΔH 181,67, ΔG 142,84 кДж/моль), а также O-I в иодгидросульфате (ΔH 139,54, ΔG 98,53 кДж/моль) способствует возникновению свободных радикалов иода и образованию молекулярного иода после их последующей рекомбинации [6]. Мы установили, что появление молекулярного иода всегда визуально фиксируется даже при легком нагревании сернокислотных растворов соединений со связями N-I. Термодинамические параметры процесса (без учета сольватации) не препятствуют тому, чтобы возникший молекулярный иод взаимодействовал с электрофильным иодом протонированных форм иодгидросульфата (ΔH 70,37, ΔG 77,91 кДж/моль), N,N,N,N-тетраиодгликолурилы (ΔH 47,86, ΔG 37,9 кДж/моль (на каждый иод) [6] или N-иодацетамида (ΔH 76,27, ΔG 57,36 кДж/моль), образуя равновесное количество трииод-катиона (I₃⁺) в реакционной среде.

Кроме того, согласно стехиометрии реакции (схема 2), при ацидолизе TIG и NIA, в сернокислотном растворе наряду с I₃⁺ может оставаться до 25 моль. % иодгидросульфата (IHSO₄).

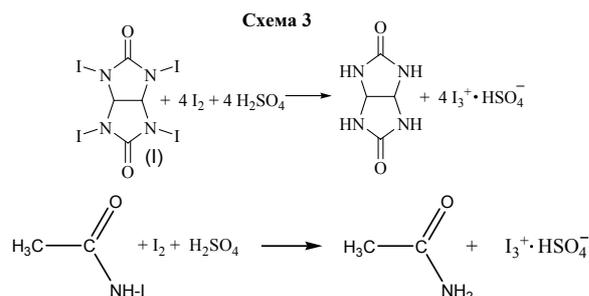


Эти процессы, предположительно, и объясняют тот факт, что при использовании N-иодреагентов в H₂SO₄ требуется их двукратный избыток. Но экспериментального подтверждения тому, что трииод-катион образуется при растворении N-иодимидов и N-иодамидов в серной кислоте до настоящего времени не было.

В середине прошлого столетия ряд способов генерации иона I₃⁺ при взаимодействии иода с окислителями в олеуме и серной кислоте был исследован Аротским и др. [4, 5]. Исследованы спектраль-

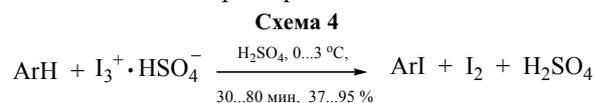
ные характеристики трииод-катиона [4]. Показано, что растворы трииод-катиона обладают повышенной электрофильностью и иодируют производные бензола с электрооакцепторными заместителями [7–9]. Например, нитробензол (**1a**) при 20 °С за 19,5 ч превращается в 3-иоднитробензол (**16**) с выходом 52 % [7]. Сравнительно продолжительное время реакции, вероятно, обусловлено низкой концентрацией трииод-катиона из-за медленного взаимодействия иода с окислителем.

Для подтверждения гипотезы об образовании трииод-катиона при растворении N-иодимидов и N-иодамидов в серной кислоте, мы попытались получить катион I_3^+ взаимодействием TIG и NIA с молекулярным иодом. В результате исследования нами найден новый альтернативный путь генерации иона I_3^+ . Оказалось, что раствор, содержащий катион I_3^+ , легко образуется путем постепенного добавления к перемешиваемой взвеси тонкорастертого иода в охлажденной до 0...3 °С серной кислоте (1,815...1,834 г/см³) TIG или NIA (схема 3). Мы полагаем, что при взаимодействии TIG или NIA и I_2 в H_2SO_4 проходит количественное образование суперактивного иодирующего интермедиата состава $I_3^+ \cdot HSO_4^-$.



Данный процесс позволяет быстро создать высокую концентрацию трииод-катиона. Такой раствор устойчив, имеет темно-коричневый цвет и поглощает при 453 и 291 нм, что согласуется с параметрами электронного спектра иона I_3^+ [4]. Полученный раствор-реагент легко при 0...3 °С, всего за 40...80 мин, иодирует нитробензол **1a** и другие дезактивированные ароматические соединения (**2a-11a**) с хорошими выходами иодпроизводных (таблица).

Взаимодействие реагента с ароматическим субстратом сопровождается значительным осветлением реакционной массы. Комплекс $I_3^+ \cdot HSO_4^-$ в процессе иодирования распадается с образованием молекулярного иода, который по мере протекания реакции полностью выпадает в осадок (схема 4), но затем может быть отфильтрован и вновь использован.



Контроль методом тонкослойной хроматографии показывает, что в этом случае происходит полная конверсия субстратов в продукты реакции.

Главным отличием процесса иодирования аренов посредством катиона I_3^+ , генерированного при взаимодействии TIG или NIA и I_2 в H_2SO_4 от иодирования реагентом, полученным при растворении этих соединений в H_2SO_4 в отсутствие молекулярного иода [1, 2], является то, что для полного превращения дезактивированных ароматических субстратов в иодарены не требуется двойного избытка активного иода TIG или NIA. Это приводит к двукратной экономии весьма дорогих N-I реагентов по сравнению с результатами приведенными в работах [1, 2].

Таблица. Иодирование дезактивированных ароматических соединений при 0...3 °С раствором трииод-катиона, генерированным на основе TIG и NIA в серной кислоте

Субстрат	Время реакции, мин		Продукт	Выход, %	
	TIG	NIA		TIG	NIA
Нитробензол (1a)	40	40	3-Иоднитробензол (16)	82	76
4-Нитротолуол (2a)	45	50	2,6-Диод-4-нитротолуол (26)	42	45
2-Нитротолуол (3a)	60	60	4-Иод-2-нитротолуол (36)	44	40
2-Нитротолуол (3a)	80	80	4,6-Диод-2-нитротолуол (3в)	37	32
Бензальдегид (4a)	60	60	3-Иодбензальдегид (46)	66	55
Бензойная кислота (5a)	60	60	3-Иодбензойная кислота (56)	58	76
4-Фторбензойная кислота (6a)	60	60	3-Иод-4-фторбензойная кислота (66)	73	95
4-Метилбензойная кислота (7a)	50	45	3,5-Диод-4-метилбензойная кислота (76)	67	79
Иодбензол (8a)	30	30	1,2,4,6-Тетраиодбензол (86)	74	67
Бензофенон (9a)	60	60	3,3'-Диодбензофенон (96)	57	81
Бензил (10a)	45	40	3,3'-Диодбензил (106)	65	68
Флуоренон (11a)	45	45	2,7-Диодфлуоренон (116)	56	49

Также следует отметить, что несмотря на не менее благоприятные термодинамические параметры процесса образования трииод-катиона из иода и протонированной формы другого иодимида — N-иодсукцинимид (NIS) (ΔH 41,76 кДж/моль, ΔG 30,50 кДж/моль) [6], полного превращения NIS в трииод-катион в предлагаемых нами условиях, предположительно, не происходит, т. к. после иодирования полученным раствором нитробензола **1a**, взятого в качестве модельного соединения, непрореагировавшим остается до 25...30 % исходного субстрата **1a**. Вероятно это обусловлено двойственной активностью растворов NIS в H_2SO_4 . Ранее было найдено [10, 11], что в отличие от TIG и NIA растворы NIS в H_2SO_4 содержат несколько других типов интермедиатов, содержащих электрофильный иод различной активности.

Экспериментальная часть

Контроль за ходом реакции и чистотой полученных веществ осуществлялся методом тонкослойной хроматографии на пластинках Sorbfil при проявлении УФ светом. Спектры ЯМР ¹³C снимали на спектрометре Bruker AC-300. Электронные спектры регистрировали на приборе Uvikon-943 (толщина кюветы — 10 мм). Строение продуктов

иодирования определяли на основании их спектральных характеристик, аналитических данных и сопоставлений с аутентичными образцами. Пробы смешения полученных соединений с известными образцами депрессии температуры плавления не дают. Иод использовали марки «х.ч.», иодируемые субстраты «ч.д.а.». N,N,N,N-тетраиодгликолурил и N-иодацетамид готовили по методикам [12, 13].

Приготовление раствора I_3^+ . К охлажденной водой со льдом (0...3 °С) суспензии 1,016 г (4 ммоль) мелкорастертого иода в 30 мл H_2SO_4 (1,815 г/см³) при интенсивном перемешивании в четыре приема добавляли 0,646 г (1 ммоль) TIG или 0,564 г (4 ммоль) NIA и далее при температуре 20 °С смесь перемешивали около 30 мин до полного растворения молекулярного иода и получения гомогенного раствора темно-коричневого цвета. Разбавленный раствор I_3^+ (0,01 мл исходного раствора в 2 мл H_2SO_4) поглощает при 453 и 291 нм.

Общая методика иодирования соединений (1а-1а) раствором I_3^+ . К 30 мл предварительно приготовленного раствора I_3^+ при 0...3 °С добавляли 4 ммоль арена (1а-6а) и реакционную массу пере-

мешивали в течение 30...60 мин. Для синтеза ди-иодпроизводных (2б, 3в, 7б, 10б-11б) количество субстрата уменьшали в два раза. Для получения соединения (8б) загрузку вещества (8а) соответственно уменьшали в четыре раза. После реакции (время указано в таблице) смесь разбавляли водой и промывали 2 % раствором Na_2SO_3 . Продукты (2б-4б, 5б-11б) отфильтровывали и кристаллизовали. Легкоплавкие вещества (1б,4б) экстрагировали дихлорметаном, сушили $CaCl_2$, растворитель отгоняли, полученные иодсодержащие соединения по необходимости перекристаллизовывали. Выходы и растворитель для перекристаллизации приведены в таблице.

Пример. Иодирование раствором I_3^+ нитробензола (1а). К 30 мл предварительно приготовленного раствора I_3^+ при 0...3 °С добавляли 0,49 г (4 ммоль) нитробензола (1а) и перемешивали 40 мин. Смесь разбавляли водой, промывали 2 % раствором Na_2SO_3 , продукт 1б экстрагировали дихлорметаном. Вытяжки сушили $CaCl_2$ и растворитель отгоняли. Выход 3-иоднитробензола (1б) с т.пл. 36...37 °С 0,744...0,802 г (76...82 %).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chaikovskiy V.K., Filimonov V.D., Yagovkin A.Y., Kharlova T.S. 2,4,6,8-Tetraiodoglykoluril in sulfuric acid as a new available and powerful reagent for iodination of deactivated arenes // *Tetrahedron Lett.* – 2000. – V. 41. – № 47. – P. 9101–9104.
2. Чайковский В.К., Функ А.А., Мартынюк О.А., Филимонов В.Д., Кец Т.С. Исследование препаративных возможностей иодирующих систем на основе N-иодацетамида // *Известия Томского политехнического университета.* – 2007. – Т. 310. – № 3. – С. 96–98.
3. Чайковский В.К., Филимонов В.Д., Яговкин А.Ю., Огородников В.Д. 2,4,6,8-Тетраиод-2,4,6,8-тетраазаби-цикло[3.3.0]октан-3,7-дион как универсальный и мягкий реагент для иодирования ароматических соединений // *Известия РАН. Сер. Хим.* – 2001. – Т. 50. – № 12. – С. 2302–2306.
4. Arotsky J., Mishra H.C., Symons M.C.R. Unstable Intermediates. Part XIII. Iodine Cations in Solution // *J. Chem. Soc.* – 1961. – P. 12–18.
5. Arotsky J., Mishra H.C., Symons M.C.R. Unstable Intermediates. Part XV. Interaction between Strong Acids and Various Compounds Containing Iodine // *J. Chem. Soc.* – 1962. – P. 2582–2591.
6. Филимонов В.Д., Краснокутская Е.А., Полещук О.Х., Лесина Ю.А., Чайковский В.К. Изучение электронного строения и реакционной способности иодирующих агентов в газовой фазе и растворах методом функционала плотности // *Известия РАН. Сер. Хим.* – 2006. – № 8. – С. 1280–1288.
7. Arotsky J., Butler R., Darby A.C. The iodination of aromatic compounds with Iodine in 20 % Oleum // *Chem. Comm.* – 1966. – № 18. – P. 650–651.

8. Arotsky J., Butler R., Darby A.C. Iodination and iodo-compounds. Part III. Iodination of some Aromatic Nitro-compounds with Iodine in 20 % Oleum // *J. Chem. Soc.* – 1970. – № 10. – P. 1480–1485.
9. Arotsky J., Darby A.C., Hamilton B.A. Iodination and iodo-compounds. Part IV. The effect of substituents and solvent composition on the rate of aromatic iodination by means of the tri-iodine cation // *J. Chem. Soc. Perkin Trans II.* – 1973. – № 5. – P. 595–599.
10. Чайковский В.К., Филимонов В.Д., Скороходов В.И. Синтез и использование N-иодсукцинимидов в H_2SO_4 как эффективного реагента для иодирования дезактивированных ароматических соединений // *Журнал органической химии.* – 2001. – Т. 37. – Вып. 10. – С. 1572–1573.
11. Чайковский В.К., Филимонов В.Д., Скороходов В.И., Огородников В.Д. Суперактивная и двойственная реакционная способность системы N-иодсукцинимид – H_2SO_4 при иодировании дезактивированных ароматических соединений // *Журнал органической химии.* – 2007. – Т. 43. – Вып. 9. – С. 1572–1573.
12. Яговкин А.Ю., Бакибаев А.А., Быстрицкий Е.Л. Успешный синтез 2,4,6,8-тетраиод-2,4,6,8-тетраазабицикло [3.3.0]-октан-3,7-диона // *Химия гетероциклических соединений.* – 1995. – № 12. – С. 1695–1696.
13. Gottardi W. Über die Reaktion von N-Bromverbindungen mit Jod: eine einfache Synthesemethode für N-Jodverbindungen // *Monatsh. Chem.* – 1975. – Bd. 106. – № 4. – S. 1019–1025.

Поступила 17.03.2008 г.