

На правах рукописи

**ТРУХИНА**

**Анастасия Александровна**

**АЦИЛИОДИДЫ В ОРГАНИЧЕСКОМ И  
ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ**

Специальность 02.00.08 – химия элементоорганических соединений

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук



Иркутск – 2006



## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Диссертационная работа посвящена поиску новых реагентов и синтонов для органического и элементоорганического синтеза. Органический и элементоорганический синтез являются наиболее важными и динамично развивающимися областями современной химии. Непрерывная разработка новых и совершенствование уже известных методов синтеза органических и элементоорганических соединений требуют использования доступных и эффективных реагентов. В этом и заключается актуальность работы, в которой качестве ацилирующих и деоксигенирующих реагентов были изучены простейшие ацилиодиды  $\text{RCOI}$  ( $\text{R}=\text{Me}$ ,  $\text{Ph}$ ). Обладающие высокой и специфической реакционной способностью ацилиодиды привлекли наше внимание в качестве эквивалента или даже альтернативы ранее широко исследованному М. Г. Воронковым менее доступному иодирующему и деоксигенирующему реагенту – триметилдиодсилану.

Несмотря на то, что бензоилиодид и ацетилюидид были впервые синтезированы еще в первой половине девятнадцатого века, за прошедшие полтора столетия они привлекли к себе на удивление мало внимания исследователей. К началу настоящей работы насчитывалось не более пятидесяти публикаций, касающихся ацилиодидов. Даже в монографии Патаи, специально посвященной химии ацилгалогенидов, к ацилиодидам относится лишь несколько ссылок. В подавляющем большинстве опубликованных данных освещены способы получения и физико-химические свойства ацилдиодидов, особенности их термического и фотохимического распада. Реакционная же способность этих соединений не только по отношению к элементоорганическим соединениям, но даже к простейшим классам органических соединений (спирты, карбоновые кислоты, сложные эфиры и т.д.) была практически не изучена.

*Цель работы* - исследование реакционной способности простейших ацилиодидов  $\text{RCOI}$  ( $\text{R}=\text{Me}$ ,  $\text{Ph}$ ) как потенциальных иодирующих, деоксигенирующих и ацилирующих реагентов по отношению к кислородсодержащим органическим соединениям (спирты, насыщенные ациклические и циклические эфиры, виниловые эфиры, карбоновые кислоты и их производные), а также к некоторым классам органических производных элементов 14 группы ( $\text{Si}$ ,  $\text{Ge}$ ,  $\text{Sn}$ ).

*Научная новизна.* В результате проведенных исследований установлено, что по своей реакционной способности ацилиодиды напоминают триметилдиодсилан и обладают свойствами, существенно отличающими их от остальных ацилгалогенидов  $\text{RCOX}$  ( $\text{X}=\text{F}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ). В частности, обнаружены реакции  $\text{RCOI}$ , протекающие в мягких условиях и отсутствии катализаторов, в которые их аналоги  $\text{RCOCl}$  не вступают или реагируют лишь в присутствии катализаторов. Взаимодействие  $\text{RCOI}$  со спиртами в зависимости от их кислотности может протекать в двух направлениях с образованием соответствующих органилиодидов или сложных эфиров. Они также легко расщепляют ациклические и циклические простые эфиры. Примечательно, что ацилиодиды в винилалкиловых эфирах неожиданно разрывают связь  $\text{O}-\text{Csp}^2$ . С расщеплением связи  $\text{O}-\text{C}$  ацилиодиды реагируют с карбоновыми кислотами и их эфирами.

Специфически ацилиодиды реагируют с аминокислотами как иодирующие и как ацилирующие агенты.

В отличие от триметилдосилана ацилиодиды расщепляют в алкил(алкокси)силанах ацилиодиды связь Si-O с образованием соответствующих иодпроизводных.

Столь же легко RCOI (R=Me, Ph) расщепляют группировку Si-O-Si в линейных и циклических олигосилоксанах. Они также разрывают связь Ge-Csp и Sn-Csp в триалкилэтильных производных германия и олова R'C≡CMR"<sub>3</sub> и R"<sub>3</sub>C≡CMR"<sub>3</sub>, где R'=H, Ph; R"=Me, Et; M=Ge, Sn с образованием соответствующих триалкилиодгерманов и -станнанов R'MI (M=Ge, Sn) и ацетиленовых кетонов RCOC≡CR'; RCOC≡CCOR. По отношению к триорганосиланам и германам - R<sub>3</sub>MH, где R'=Et, Ph; M=Si, Ge ацилиодиды выступают как иодирующие реагенты.

**Практическая ценность** проведенного исследования заключается в разработке новых простых и удобных методов синтеза ряда органических и элементоорганических соединений с использованием в качестве реagensов легко доступных ацилиодидов.

Взаимодействие ацилиодидов с оксациклоалканами оказалось простейшим методом синтеза иодакциловых эфиров карбоновых кислот. Очень удобным оказался метод синтеза винилиодида взаимодействием RCOI с винилалкиловыми эфирами.

Обменная реакция ацетилиодида с карбоновыми кислотами рекомендована как простейший препаративный метод синтеза иодангидридов непосредственно из самих кислот.

Взаимодействие ацилиодидов со сложными эфирами карбоновых кислот позволяет легко превращать их в соответствующие ангидриды и алкилиодиды.

Реакция ацетилиодида с аминокислотами явилась новым способом получения ацетуровой кислоты или лактамов.

Не лишено интереса использование ацилиодидов для синтеза триалкилиодстаннанов и германов (наряду с ацетиленовыми кетонами), а также линейных олигосилоксанов с ацетоксильными заместителями у атома кремния. Реакция RCOI с трифенилгерманом оказалась удобным методом синтеза трифенилиодгермана.

**Апробация работы и публикации.** По результатам исследования опубликованы 1 обзорная статья, 7 статей в Журнале органической химии и тезисы 3 докладов на Всероссийских конференциях. Полученные данные представлялись на Молодежной научной конференции по органической химии "Байкальские чтения-2000" (Иркутск, 2000 г.), Молодежной научной школе-конференции "Актуальные проблемы органической химии" (Новосибирск, 2001 г.), Всероссийском симпозиуме "Химия органических соединений кремния и серы" (Иркутск, 2001 г.).

**Объем и структура работы.** Диссертация изложена на 105 стр. машинописного текста, состоит из введения, 3 глав, выводов и списка цитируемой литературы (129 наименований).

Первая глава (обзор литературы) обобщает имеющиеся в литературе данные до 2004 года, посвященные синтезу, физико-химическим свойствам и химическим превращениям ацилиодидов.

Во второй главе (обсуждение результатов собственных исследований) описываются реакции ацилиодидов RCOI (R=Me, Ph) с различными классами органических и элементоорганических соединений.

Третья глава является экспериментальной частью диссертационной работы.

Работа выполнена в соответствии с планом НИР Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН по теме «Ацилиодиды в органическом и элементоорганическом синтезе», при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 05-03-32096) и Совета по грантам Президента Российской Федерации (грант № НШ-1129-2003.3).

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

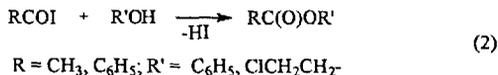
### 1. Реакции ацилиодидов со спиртами

Ацилиодиды RCOI (R=Me, Ph) в отличие от ацилхлоридов реагируют с алифатическими спиртами R'OH (R' = CH<sub>3</sub>nCH<sub>3-n</sub>, n = 0, 1, 2, 3; CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>; HC≡C-CH<sub>2</sub>; ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>). Реакция протекает подобно триметилиодсилану с образованием соответствующих гидрокарбилиодидов (схема 1).



При мольном соотношении реагентов 1:1 и 60-100°C эта реакция завершается за 1,5 - 2 часа. Избыток ацилиодидов не изменяет выход гидрокарбилиодидов, который составляет 30-90%.

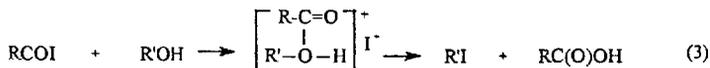
Напротив, реакция 2-хлорэтанола и фенола с ацилиодидами протекает аналогично реакциям соответствующих ацилхлоридов с образованием сложных эфиров (схема 2).



Взаимодействие метанола и этанола с RCOI осуществляется в обоих направлениях.

Такое поведение спиртов в реакции с ацилиодидами по-видимому обусловлено их кислотностью. Константы кислотности (pK<sub>a</sub>) спиртов R'OH с R' = Ph, ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, Me, Et равны 9,9, 11,2, 15,1, 15,9, а для изо-пропанола и трет-бутанола - 18,0 и 19,0 соответственно.

Можно предположить, что наблюдаемое нуклеофильное замещение в случае спиртов с низкой кислотностью (изо-пропанол, трет-бутанол, аллиловый и пропаргиловый спирты, а также, частично, метанол и этанол) протекает через промежуточное образование оксониевого комплекса (схема 3).



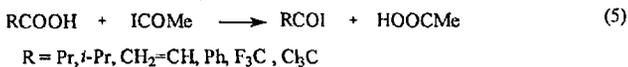
Образование же сложных эфиров, очевидно, может происходить через промежуточное четырехцентровое состояние, формирование которого в случае 2-хлорэтанола, фенола, а также частично метанола и этанола облегчено в результате повышенной полярности в них связи O-H и легкости образования водородной связи с нуклеофильным атомом иода (схема 4).



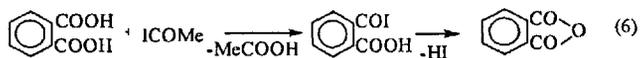
Шагун и Воронков<sup>1</sup> путем квантовохимического моделирования (B3LYP/LANL2DZ) изучили взаимодействие ацетилодида и ацтилхлорида с метанолом. Расчеты подтверждают двойственный характер реакции ацетилодида с метанолом. Это связано с близкими по величине активационными параметрами четырехцентрового механизма реакции, приводящего к образованию сложного эфира и  $S_N$  механизма. По термодинамической стабильности расчеты предсказывают более высокую стабильность продуктов  $S_N$  - реакции. При взаимодействии ацтилхлорида с метанолом энергия активации четырехцентрового механизма имеет существенно более низкое значение, чем энергия активации  $S_N$  механизма (81 и 178 кДж/моль соответственно). В результате реакция полностью сдвинута в сторону образования сложного эфира.

## 2. Взаимодействие ацетилодида с карбоновыми кислотами

На примере ацетилодида впервые установлено, что реакция ацилодидов с монокарбонвыми кислотами (трифтор- и трихлоруксусная, масляная, изомасляная, акриловая, бензойная) протекает исключительно как обменный процесс (схема 5).



Ацетилодид реагирует с этими кислотами в отсутствие растворителя и акцептора HI. Практически во всех случаях за исключением трифтор- и трихлоруксусной кислоты процесс сопровождается экзотермическим эффектом, особенно сильным в случае акриловой кислоты. Выходы образующихся ацилодидов составляют 80-90%. Несколько по иному реагирует с ацетилодидом *o*-фталевая кислота. Продуктами этой реакции являются фталевый ангидрид, уксусная кислота и HI, т.е. в обменную реакцию вступает лишь одна карбоксильная группа. Первоначально образующийся фталонилмоноидид затем претерпевает внутримолекулярное дегидроидирование (схема 6).



Сопоставление констант диссоциации исследованных кислот свидетельствует, что наиболее легко реагируют с ацетилодидом слабые кислоты с

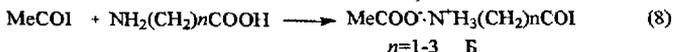
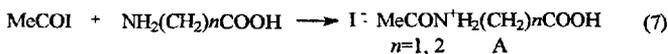
<sup>1</sup> Шагун В.А., Воронков М.Г. Ацилодиды в органическом синтезе III. Квантово-химическое исследование взаимодействия ацилодидов и ацилхлоридов с метанолом // ЖОрХ. - 2003. - Т.39, № 3. - С. 363-367.

$pK_a$  в пределах 4–5. Более сильные кислоты (трифтор- и трихлоруксусная) с  $pK_a$  0,2 и 0,7 соответственно реагируют с  $MeCOI$  медленнее. Это вызвано значительным электронно-акцепторным эффектом группы  $X_3C$  ( $X=F, Cl$ ), повышающим кислотность  $X_3CCOOH$  и понижающим нуклеофильность группы  $C=O$ .

Большим различием значений  $pK_1$  и  $pK_2$  *o*-фталевой кислоты (2,9 и 5,4 соответственно), очевидно и объясняется своеобразие ее реакции с ацетилиодидом, обусловленное разной скоростью его взаимодействия с карбоксильными группами. Реакция внутримолекулярного дегидрирования лабильного интермедиата фталоилмоноиодида протекает значительно быстрее, чем образование фталоилдиоида.

### 3. Взаимодействие ацетилиодида с аминоканкарбонными кислотами

Реакции ацетилиодида с глицином,  $\beta$ -аланином и  $\gamma$ -аминомасляной кислотой, осуществляемые в отсутствии растворителя, при комнатной температуре, приводят к кристаллическим продуктам, практически нерастворимые в органических растворителях, отвечающим брутто-формуле  $C_{3+n}H_{5+2n}NO_3I$  ( $n=1, n=2, n=3$ ). Эти продукты в случае глицина и  $\beta$ -аланина являются смесью гидроиодида их *N*-ацетильного производного -  $\Gamma MeCON^+H_2(CH_2)_nCOOH$  (А,  $n=1, 2$ ) и ацетата иодангидрида исходной аминокислоты  $MeCOO^-N^+H_3(CH_2)_nCOI$  (Б,  $n=1, 2$ ) (схемы 7, 8).

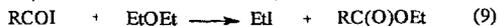


Единственным направлением реакции  $\gamma$ -аминомасляной кислоты с ацетилиодидом является обменный процесс иодирования с образованием ацетата  $\gamma$ -аминобутирилиодида  $MeCOO^-N^+H_3(CH_2)_3COI$ .

Таким образом, взаимодействие аминокислот с ацилиодидами протекает с участием обеих функциональных групп -  $H_2N$  и  $COOH$ . Превалирование того или иного направления реакции определяется главным образом кислотностью аминокислоты. С ее уменьшением обменный процесс иодирования начинает преобладать над процессом *N*-ацилирования. Так, если в случае глицина ( $pK_a$  2,4) основным направлением его взаимодействия с ацилиодидами является *N*-ацилирование, то для  $\gamma$ -аминомасляной кислоты ( $pK_a$  4,06) - обменный процесс иодирования.

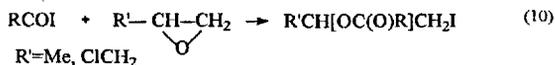
### 4. Реакции ацилиодидов с ациклическими и циклическими простыми эфирами

Ацилиодиды  $RCOI$  ( $R=Me, Ph$ ) расщепляют диэтиловый эфир уже при температуре кипения эфира ( $36^\circ C$ ), реакция завершается за 1,5-2 часа. При этом образуются этилиодид и этилацетат ( $R=Me$ ) или этилбензоат ( $R=Ph$ ) соответственно (схема 9).



На примере окиси пропилена и эпихлоргидрина установлено, что ацилиодиды очень легко расщепляют оксирановый цикл. Процесс носит

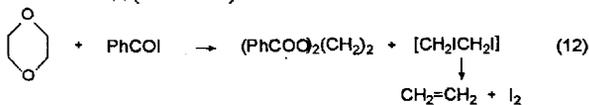
На примере окиси пропилена и эпихлоргидрина установлено, что ацилиодиды очень легко расщепляют оксирановый цикл. Процесс носит экзотермический характер, осуществляется за 1-1,5 часа и протекает, как и в случае  $\text{Me}_3\text{SiI}$  по правилу Красуского (схема 10).



Аналогично триметилиодсилану, исследованные ацилиодиды реагируют и с тетрагидрофураном при 100-110°C в течение 2 часов с расщеплением связи C-O и образованием 4-иодбутилацетата с выходом 73% (схема 11).



Реакцию 1,4-диоксана с бензоилиодидом удалось осуществить лишь при двойном избытке  $\text{PhCOI}$ . При этом образуется кристаллический 1,2-дибензоилоксиэтан (выход 23%). Другой продукт реакции - 1,2-дидиодэтан из-за его нестабильности выделить не удалось. Он распадается в процессе перегонки на этилен и элементный иод (схема 12).



При взаимодействии ацетилюдида с 2-этоксиэтанолом расщепляется связь Et-O с образованием  $\text{EtI}$  и 2-гидроксиэтилацетата. Примечательно, что даже при двойном избытке ацетилюдида гидроксильная группа остается незатронутой (схема 13).

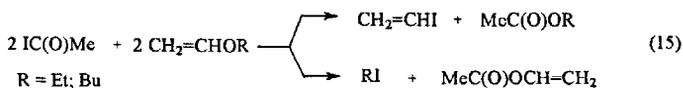


В случае фенолэтилового эфира ацетилюдилом расщепляется лишь связь O-Et, и конечными продуктами реакции являются фенолацетат и этилиодид (схема 14).

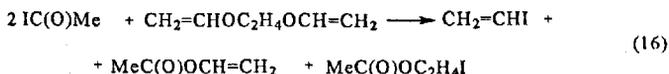


## 5. Взаимодействие ацилиодидов с виниловыми эфирами

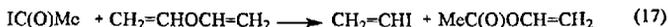
Изучено взаимодействие ацетилюдида с виниловыми эфирами этанола, бутанола, 1,2-этандиола, фенола и гидрохинона, а также с дивиниловым эфиром. Во всех случаях реакция проводилась в среде дихлорметана при 10°C и сопровождалась экзотермическим эффектом. При взаимодействии ацетилюдида с этилвиниловым и винилбутиловым эфиром наблюдается расщепление обеих эфирных связей O-C $\text{sp}^3$  и O-C $\text{sp}^2$ , что для последней необычно (схема 15).



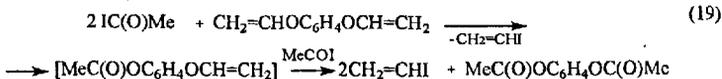
Реакция ацетилюдида с 1,2-дивинилоксиэтаном приводит к образованию наряду с 2-иодэтилацетатом винилиодида и винилацетата с практически равным выходом (40 и 43% соответственно). Это свидетельствует о примерно равной вероятности разрыва в нем связей O-Csp<sup>2</sup> и O-Csp<sup>3</sup> (схема 16).



Взаимодействие ацетилюдида с дивиниловым эфиром протекает гладко с разрывом только одной эфирной связи даже при избытке ацетилюдида. Выходы винилиодида и винилацетата превышают 80% (схема 17).



При взаимодействии ацетилюдида с 1-винилоксибензолом и 1,4-дивинилоксибензолом расщепляется лишь связь O-Vin, а связь O-Ar остается незатронутой. В первом случае продуктами реакции оказываются винилиодид и фенилацетат (схема 18), а во втором винилиодид и 1,4-диацетоксибензол (промежуточный продукт - 1-винилокси-4-ацетоксибензол не идентифицирован) (схема 19).

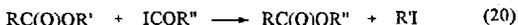


Такое течение реакции обусловлено необычайно высокой устойчивостью связи O-Ar, обусловленной *n*- $\pi$  сопряжением неподеленных электронов атома кислорода с  $\pi$ -электронной системой ароматического кольца.

## 6. Реакции ацилюдилов с эфирами карбоновых кислот

Изучены реакции ацилюдилов со сложными эфирами одно- и двухосновных насыщенных, непредельных и ароматических моно- и дикарбоновых кислот (уксусная, трифтор- и трихлоруксусные, акриловая, бензойная, шавелевая, малоновая, фумаровая и фталевая).

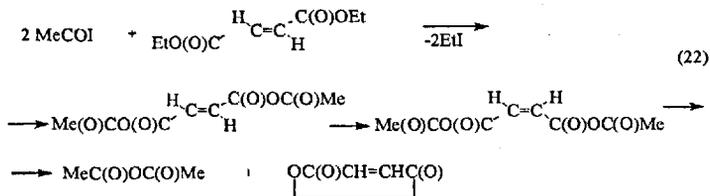
Эти реакции гладко протекают при 60-90°C в течение 1-8 часов в отсутствие катализатора и растворителя. Они сопровождаются разрывом эфирной связи O-R' и образованием соответствующих алкилюдилов и ангидридов (схема 20).



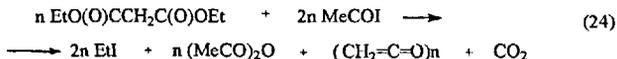
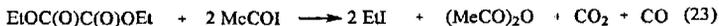
В отличие от этого взаимодействие ацетилюрида с дибутилфталатом приводит к бутилиюриду, уксусному и фталевому ангидридам. Последние образуются в результате диспропорционирования смешанного ангидрида уксусной и фталевой кислот (схема 20). Как известно, смешанные ангидриды слабых карбоновых кислот всегда диспропорционируются подобным образом (схема 21).



Примечательно, что реакция ацетилюрида с диэтилфумаратом сопровождается цис-транс изомеризацией и приводит к этилиюриду, уксусному и малеиновому ангидридам (схема 22).



При взаимодействии ацетилюрида с диэтиловыми эфирами щавелевой и малоновой кислот основными продуктами реакции оказываются этилиюрид и уксусный ангидрид. Соответствующие циклические ангидриды при этом не образуются. В случае ангидридов щавелевой и малоновой кислот это обусловлено их термодинамической неустойчивостью. В случае диэтилоксалата кроме вышеуказанных соединений образуются моно- и диоксид углерода (схема 23), а диэтилмалоната - поликетен и CO<sub>2</sub> (схема 24).

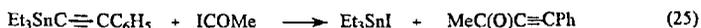


В отличие от вышеуказанных сложных эфиров этиловые эфиры трифтор- и трихлоруксусной кислоты с ацетилюридом в изученных условиях не реагируют, по-видимому, из-за пониженной нуклеофильности карбонильного атома кислорода в этих тригалогенацетатах. Это подтверждается спектроскопическими данными. Значения  $\nu(\text{C}=\text{O})$  в спектрах RCOOEt с R=CH<sub>3</sub>, Cl<sub>3</sub>C, F<sub>3</sub>C соответственно равны 1735 см<sup>-1</sup>, 1760 см<sup>-1</sup>, 1780 см<sup>-1</sup>, что указывает на повышение порядка связи C=O и понижение электронной плотности на карбонильном атоме кислорода.

## 7. Реакции ацилиодидов с триалкил(этинил) производными Si, Ge, Sn

Изучено взаимодействие ацилиодидов RCOI (R=Me, Ph) с ацетиленовыми производными элементов 4 группы (Si, Ge, Sn), содержащими два реакционноспособных центра – связи M-C и C≡C - триметил(этинил)силаном, бис(триэтилсилил)этином, триэтил(этинил)германом, бис(триэтилгермил)этином, триэтил(фенилэтинил)станнаном и бис(триэтилстаннил)этином.

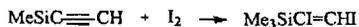
Ацетилиодид легко и экзотермически расщепляет связь Sn-C<sub>sp</sub> в триэтил(фенилэтинил)станнана уже при комнатной температуре с образованием триэтилодстаннана с выходом 67% и ацетиленового кетона MeCOC≡CPh с выходом 24%. (схема 25).



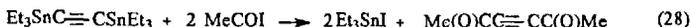
Связь Ge-C<sub>sp</sub> в триэтил(этинил)германе расщепляется ацетилиодидом при 80°C в течение 1 ч и выходы триэтилодгермана и метил(этинил)кетона составляют 70 и 72% соответственно (схема 26).



При взаимодействии ацетилиодида с триметил(этинил)силаном связь Si-C<sub>sp</sub> не разрывается. В этом случае образуется лишь небольшое количество (≈10%) триметил(1,2-диодвинил)силана. Попытка увеличить выход этого продукта путем УФ облучения реакционной смеси успехом не увенчалась. Выход триметил(1,2-диодвинил)силана в этом случае не превышает 3-5 %, что свидетельствует о гетеролитическом характере процесса иодирования с участием элементного иода. Последний выделяется в результате гомолитического распада ацетилиодида, что подтверждает наблюдаемое образование диацетила (схема 27).



Взаимодействие ацетилиодида с бис(триэтилстаннил)этином так же, как и в случае триэтил(фенилэтинил)станнана, протекает экзотермично с расщеплением обеих связей Sn-C<sub>sp</sub> и образованием триэтилодстаннана и гекс-3-ни-2,5-диона с выходом 79 и 71% соответственно (схема 28).



При взаимодействии ацетилиодида с бис(триэтилгермил)этином также расщепляются обе связи Ge-C<sub>sp</sub>, но лишь при 80°C (схема 29).

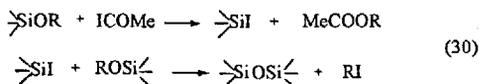


Бис(триметилсилил)этин с ацетилиодидом в изученных условиях не реагирует.

Таким образом, реакционная способность связи M-Csp падает с уменьшением атомного номера элемента M, т.е. в ряду Sn>Ge>>Si. Это обусловлено как понижением полярности связи M-Csp, так и усилением резонансного взаимодействия этильной группы с атомом M в указанном порядке.

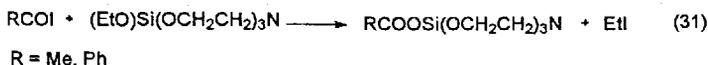
### 8. Взаимодействие ацилиодидов с соединениями, содержащими группировку Si-O-C

В отличие от RCOX с X=F, Cl, Br, ацилиодид MeCOI легко и экзотермично расщепляет связь Si-O в алкилалкоксисиланах R<sub>4-n</sub>SiOR'<sub>n</sub> с R, R'=Me, Et; n=1-4 (схема 30).



На первой стадии этого процесса образуются весьма реакционноспособные алкил(алкокси)иодсиланы, вторичные реакции которых с исходными алкил(алкокси)силанами приводят к олиго- и полисилоксанам. О разрыве связи Si-O, а не O-C свидетельствует отсутствие в продуктах реакции соответствующих ацетоксисиланов. Это отличает ацилиодид от триметилиодсилана, который расщепляет в алкилалкоксисиланах связь O-C.

В случае же 1-этоксисилатрана EtOSi(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N расщеплению ацилиодидами RCOI (R=Me, Ph) подвергается связь CO с образованием соответствующих 1-ацилоксисилатранов RCOOSi(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N и этилиодида (схема 31).



Реакция ацилиодида с 1-этоксисилатраном протекает экзотермично с образованием ацетоксисилатрана (выход 60%). При взаимодействии бензоилиодида с 1-этоксисилатраном экзотермического эффекта не наблюдается. Через сутки после смешения реагентов при комнатной температуре бензоилоксисилатран выпадает из реакционной смеси в виде кристаллов (выход 70%).

### 9. Взаимодействие ацилиодидов с соединениями, содержащими группировку Si-O-Si

На примере гексаэтилдисилоксана, октаметилтрисилоксана, октаметилциклотетрасилоксана, дивинил(тетраметил)дисилоксана установлено, что ацилиодиды способны расщеплять и дисилоксановую группировку Si-O-Si, но лишь при нагревании, в течение 3-7 часов.

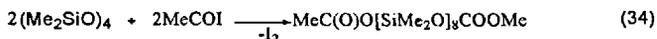
Взаимодействие ацилиодида с гексаэтилдисилоксаном приводит к триэтилацетоксисилану и триэтилиодсилану с выходами 40 и 50% соответственно (схема 32).



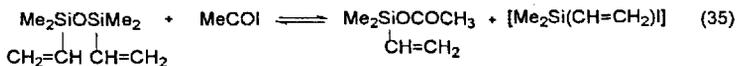
Аналогично гексаэтилдисилоксану с расщеплением Si-O реагирует с ацетилюидом и октаметилтрисилоксан. Продуктами этой реакции являются иод(триметил)силан и ацетокси(пентаметил)дисилоксан, образующиеся с выходом 75-80 % (схема 33).



Реакция ацетилюида с октаметилциклотетрасилоксаном протекает при незначительном нагревании, в отсутствие катализатора и растворителя с раскрытием тетрасилоксанового цикла и образованием линейного диацетоксигексадекамтилоктасилоксана с выходом 54% (схема 34).



Взаимодействие ацетилюида с дивинил(тетраметил)дисилоксаном в соотношении 1:1 приводит к трудноразделимой смеси исходного дисилоксана, ацетилюида и ацетокси(диметил)винилсилана, из которой выделен ацетокси(диметил)винилсилан с выходом 55%. Другой продукт реакции - винил(диметил)иодсилан не был ни выделен, ни идентифицирован в реакционной смеси. Это обусловлено, по-видимому, как обратимостью исследованного процесса, так высокой склонностью этого соединения, как и всех иодсиланов, к гидролизу (схема 35).



Попытка осуществить взаимодействие дивинил(тетраметил)дисилоксана с бензоилиодидом успехом не увенчалась. Идентифицировать какие-либо продукты реакции с помощью ГЖХ и ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{29}\text{Si}$  в реакционной смеси не удалось.

#### 10. Взаимодействие ацилюидов с соединениями, содержащими группировку MH (M=Si,Ge)

Реакция ацетилюида с триэтилсиланом, осуществляемая в отсутствие растворителя при 50-60°C в течение 14 часов, протекает как обменный процесс с образованием триэтилюидсилана и ацетальдегида (схема 36).



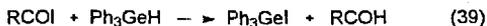
Однако выделить триэтилюидсилан из реакционной смеси не удалось. В конечном итоге он превращается в гексаэтилдисилоксан за счет взаимодействия с водой, обычно прочно адсорбированной стеклом реакционных сосудов (схема 37).



Гексаэтилдисилоксан в свою очередь расщепляется исходным ацетилюдидом с образованием триэтил(ацетокси)силана и триэтилюдсилана (схема 38).



В отличие от этого реакция ацилюдидов RCOI (R=Me, Ph) с трифенилгерманом в отсутствие растворителей при температуре 100-200°C в течение 4-6 часов приводит исключительно к образованию трифенилюдгермана (выход 91-98%) по схеме (39).



### Выводы

1. Систематически исследованы реакции ацилюдидов с некоторыми классами органических и элементоорганических соединений. При этом установлено, что в отличие от ацилгалогенидов RCOX (X=F, Cl, Br) многие реакции ацилюдидов (X=I) протекают в мягких условиях в отсутствие каких-либо катализаторов. При этом они функционируют как иодирующие, ацилирующие и деоксигенирующие агенты и могут быть использованы в органическом и элементоорганическом синтезе.
2. Ацилюдиды со спиртами реагируют и как иодирующие, и как ацилирующие агенты. Направление реакции определяется кислотностью спирта. Взаимодействие ацилюдидов со спиртами с низкой кислотностью ( $pK_a$  15.1-19.0 и более) приводит к нуклеофильному замещению гидроксильной группы на атом иода. В случае же фенола ( $pK_a$  9.0), 2-хлорэтанола ( $pK_a$  11.2), а также частично метанола ( $pK_a$  15.1) и этанола ( $pK_a$  15.9) наблюдается образование сложных эфиров. Процесс ацилирования этих спиртов облегчен повышенной полярностью в них связи О-Н.
3. В отличие от ацилхлоридов взаимодействие ацетилюдида с монокарбоновыми кислотами (трифтор- и трихлоруксусная, масляная, изомаляная, акриловая, бензойная) протекает исключительно как обменный процесс с образованием новых ацилюдидов. Наиболее легко в обмен вступают слабые кислоты, константы диссоциации которых лежат в пределах  $10^{-5}$ - $10^{-6}$ . Более сильные кислоты, такие как трифтор- и трихлоруксусная кислота, вовлекаются в этот процесс труднее.
4. Аминокислоты - глицин,  $\beta$ -аланин и  $\gamma$ -аминомасляная кислота реагируют с ацилюдидами с участием обеих функциональных групп -  $\text{H}_2\text{N}$  и  $\text{COOH}$ . Превалирование того или иного направления реакции определяется главным образом кислотностью аминокислоты. С ее уменьшением обменный процесс иодирования с участием группы  $-\text{COOH}$  начинает превалировать над процессом N-ацилирования. Так, для глицина ( $pK_a$  2.4) основное направление его взаимодействия - процесс N-ацилирования, а для  $\gamma$ -аминомасляной кислоты ( $pK_a$  4.1) единственное направление реакции - обменный процесс иодирования.

5. По своей реакционной способности по отношению к ациклическими и циклическими эфирам ( $\text{Et}_2\text{O}$ ,  $\text{MeCH}_2\text{CH}_2(\text{O})$ ,  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{O})$ , ТГФ,  $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ ,  $\text{EtOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{EtOCH}=\text{CH}_2$ ), ацилиодиды  $\text{RCOI}$  ( $\text{R}=\text{Me}$ ,  $\text{Ph}$ ) подобны триметилдиодсилану  $\text{Me}_3\text{SiI}$ . Они расщепляют одну, либо обе связи  $\text{C}-\text{O}$  в группировке  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  с образованием подсодержащих сложных эфиров, или индивидуальных органилиодидов и сложных эфиров.
6. При взаимодействии ацилиодидов с виниловыми эфирами этанола, бутанола, 1,2-этандиола, гидрохинона, дивиниловым эфиром и винилацетатом наряду с разрывом связи  $\text{O}-\text{Csp}^3$  наблюдается необычное расщепление связи  $\text{O}-\text{Csp}^2$  с образованием винилиодидов. В 1-винилоксибензоле и 1,4-дивинилоксибензоле ацилиодидом расщепляется лишь связь  $\text{O}-\text{Csp}^2$ , связь  $\text{O}-\text{Ar}$  в реакцию не вовлекается.
7. Реакции ацилиодидов  $\text{RCOI}$  ( $\text{R}=\text{Me}$ ,  $\text{Ph}$ ) со сложными эфирами одно- и двухосновных насыщенных, непредельных и ароматических карбоновых кислот (уксусная, акриловая, бензойная, щавелевая, малоновая, адипиновая, фумаровая, фталевая) протекают с разрывом эфирной связи  $\text{O}-\text{R}'$  и образованием соответствующих алкилиодидов и ангидридов. Этиловые эфиры трифтор- и трихлоруксусной кислоты, в которых нуклеофильность карбонильного атома кислорода понижена, с ацилиодидами в изученных условиях не реагируют.
8. Ацилиодиды  $\text{RCOI}$  ( $\text{R}=\text{Me}$ ,  $\text{Ph}$ ) реагируют с триалкилэтинильными производными германия и олова  $\text{R}'\text{C}\equiv\text{CMR}''_3$  и  $\text{R}''_3\text{MC}\equiv\text{CMR}''_3$ , где  $\text{R}' = \text{H}$ ,  $\text{Ph}$ ;  $\text{R}'' = \text{Me}$ ,  $\text{Et}$ ;  $\text{M}=\text{Ge}$ ,  $\text{Sn}$  с расщеплением связи  $\text{M}-\text{Csp}$  и образованием триалкилиодгерманов, -станнанов  $\text{R}''_3\text{MI}$  ( $\text{M}=\text{Ge}$ ,  $\text{Sn}$ ) и ацетиленовых кетонов  $\text{RCOC}\equiv\text{CR}'$ ,  $\text{RCOC}\equiv\text{CCOR}$ . В отличие от этого взаимодействие ацилиодидов с триметил(этинил)силаном сопровождается лишь незначительным иодированием этинильной группы с образованием небольшого количества 1,2-дииндивинил(триметил)силана. Бис(триметилсиллил)этин в реакцию с ацилиодидом вовлечь не удалось. Наблюдаемое изменение реакционной способности обусловлено как понижением полярности связи  $\text{M}-\text{Csp}$  в ряду  $\text{Sn} > \text{Ge} > \text{Si}$ , так и усилением резонансного взаимодействия этинильной группы с атомом  $\text{M}$  в указанном порядке.
9. Ацилиодиды  $\text{RCOI}$  ( $\text{R}=\text{Me}$ ,  $\text{Ph}$ ) легко и экзотермично расщепляют связь  $\text{Si}-\text{O}$  в алкил(алкокси)силанах  $\text{R}_{4-n}\text{Si}(\text{OR}')_n$ , с  $\text{R}$ ,  $\text{R}' = \text{Me}$ ,  $\text{Et}$ ;  $n=1-4$  с образованием олиго- и полисилоксанов. Промежуточными продуктами этой реакции являются алкил(алкокси)иодсиланы. В отличие от этого взаимодействие ацилиодидов  $\text{RCOI}$  ( $\text{R}=\text{Me}$ ,  $\text{Ph}$ ) с 1-этоксисилатраном  $(\text{EtO})\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$  осуществляется с разрывом связи  $\text{C}-\text{O}$  в этокси-группе и является удобным методом синтеза 1-ацилоксисилатранов  $\text{RCOOSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ .
10. Расщепление ацилиодидом группировки  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  в ациклических и циклических олигосилоксанах протекает в отличие от алкоксисиланов лишь при нагревании и приводит к ацетоксизамещенным силанам и олигосилоксанам.
11. Взаимодействие ацилиодидов  $\text{RCOI}$  ( $\text{R}=\text{Me}$ ,  $\text{Ph}$ ) с триэтилсиланом, осуществляемое без растворителя, сопровождается рядом побочных процессов, приводящих в конечном итоге к соответствующим альдегидам, гексаэтилдисилоксану и триэтил(ацилокси)силанам  $\text{Et}_3(\text{RCOO})\text{Si}$ . В отличие

от этого проводимая в аналогичных условиях реакция ацилиодидов с трифенилгерманом приводит исключительно к трифенилиодгерману с выходом 91-98%.

**Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:**

1. Воронков М.Г., Власова Н.Н., Трухина А.А. Ацилиодиды в органическом синтезе / Сб. Современный органический синтез // М.: Химия.- 2003.-С. 9-47.
2. Воронков М.Г., Трухина А.А., Власова Н.Н. Ацилиодиды в органическом синтезе I. Взаимодействие со спиртами // ЖОрХ.-2002. - Т. 38, № 11.-С.1630-1632.
3. Воронков М.Г., Трухина А.А., Власова Н.Н. Ацилиодиды в органическом синтезе II. Взаимодействие с ациклическими и циклическими эфирами // ЖОрХ.-2002. - Т. 38, № 11.-С.1633-1635.
4. Воронков М.Г., Белоусова Л.И., Трухина А.А., Власова Н.Н. Ацилиодиды в органическом синтезе IV. Взаимодействие с карбоновыми кислотами // ЖОрХ.-2003. -Т. 39, № 12.-С.1774-1777.
5. Воронков М.Г., Трухина А.А., Власова Н.Н. Ацилиодиды в органическом синтезе V. Взаимодействие с эфирами карбоновых кислот // ЖОрХ. – 2004.- Т. 40, № 3.-С.387-389.
6. Воронков М.Г., Трухина А.А., Власова Н.Н. Ацилиодиды в органическом синтезе VI. Взаимодействие с виниловыми эфирами // ЖОрХ.- 2004.– Т. 40, № 4.- С.498-500.
7. Воронков М.Г., Трухина А.А., Власова Н.Н., Мирсков Р.Г., Ярош О.Г. Ацилиодиды в органическом синтезе VII. Взаимодействие с триалкилэтильными производными олова, германия и кремния // ЖОрХ.-2006.– Т. 42, № 1.- С. 32-34.
8. Воронков М.Г., Белоусова Л.И., Трухина А.А., Власова Н.Н. Ацилиодиды в органическом синтезе VIII. Взаимодействие с аминокислотами // ЖОрХ.-2006. -Т. 42, № 2.-С.189-191.
9. Трухина А.А. Взаимодействие ацетил- и бензоилиодидов со спиртами и простыми эфирами // Тезисы докл. Молодежной научной школы-конференции «Байкальские чтения 2000». Иркутск.-2000.-С. 59.
10. Трухина А.А., Власова Н.Н., Воронков М.Г. «Ацилиодиды – реагенты альтернативные триметилдиосилану» // Тезисы докл. Всероссийского симпозиума «Химия органических соединений кремния и серь». Иркутск.-2001.-С. 223.
11. Трухина А.А., Власова Н.Н., Воронков М.Г. «Ацилиодиды в реакциях с циклическими и ациклическими простыми и сложными эфирами» // Тезисы докл. Молодежной научной школы-конференции «Актуальные проблемы органической химии». Новосибирск.-2001.-С. 26.

---

Отпечатано в ООО «Фрактал»  
г. Иркутска, ул. Лермонтова, 126  
Тираж 100 экз.  
Заказ №

