

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ФІЗИКО-ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ ТА ВУГЛЕХІМІЇ
ім. Л.М. ЛИТВИНЕНКА

на правах рукопису

КАНІБОЛОЦЬКИЙ Олександр Леонідович

РЕАКЦІЇ ГАЛОГЕНІВ З КИСЕНЬ- ТА АЗОТНУКЛЕОФІЛАМИ

02.00.03

Органічна хімія

АВТОРЕФЕРАТ ДИСЕРТАЦІЇ
на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

Донецьк - 1995



00755164 (S)

Дисертація є рукописом

AB 33.998

Робота виконана в Інституті фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України.

Науковий керівник -

кандидат хімічних наук
Михайлов В.О.
доктор хімічних наук, професор
Савьолова В.А. (науковий
консультант)

Офіційні опоненти -

доктор хімічних наук, професор
Кутуля Л.А.

доктор хімічних наук, професор
Дуленко В.І.

Провідна організація -

Інститут органічної хімії НАН
України, м.Київ.

Захист відбудеться "18" січня 1996 року о ____ год.

в засіданні спеціалізованої вченої ради Д 06.10.01 в Інституті фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України / 340114, м. Донецьк, вул. Р. Люксембург, 70/.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Інституту фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л.М.Литвиненка НАН України.

Автореферат розісланий "18" січня 1995 р.

Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради, кандидат хімічних наук,
старший науковий співробітник

О.М.Шендрик

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

АКТУАЛЬНІСТЬ ПРОБЛЕМИ. До початку дисертаційної роботи вважалося, що N-оксиди піридинових сполук та третинні амідні карбонових кислот не вступають у реакції галогенування у м'яких умовах, хоча й здатні утворювати молекулярні комплекси у малополярних середовищах. Це явно суперечить загальним теоретичним засадам - сильні нуклеофіли не реагують з сильними електрофілами, - і, з одного боку, провокує на безпідставне використання діалкіламідів як інертних розчинників у реакціях галогенування, а з другого боку, стримує пошук нових реакцій та реагентів.

МЕТА РОБОТИ. Вивчення можливості утворення стійких індивідуальних сполук при взаємодії галогенів з кисневими та азотними нуклеофілами, дослідження будови таких речовин у твердому стані та стану в розчині, а також подальших реакцій і їх продуктів.

НАУКОВА НОВИЗНА. Вперше виявлена здатність N-оксидів піридинових основ та третинних амідів деяких карбонових кислот утворювати з галогенами тверді стійкі адукти, які мають всі ознаки індивідуальних речовин. За сумою непрямих доказів для цих речовин запропонована структура дигалогенгалогенатів біс(органоліганд)галогену. Знайдено, що у розчинах в ацетонітрилі координація галогена по кисневому нуклеофільному центру зберігається, але адукт існує переважно в формі молекулярного комплексу. Виявлені шляхи подальших перетворень комплексів "амід - бром" та "N-оксид - бром".

ПРАКТИЧНА ЦІННІСТЬ. Запропоновано використання вперше отриманих дибромброматів біс(органоліганд)водню як бромуючих агентів. Показано, що проведення реакцій галогенування в амідних розчинниках потребує надто м'яких умов для того, щоб запобігти істотному внеску реакції галогену з розчинником. Знайдено, що пряме галогенування неактивованих до електрофільної атаки N-оксидів піридинових сполук не може стати основою для препаративного методу синтезу бромзаміщених продуктів.

АПРОБАЦІЯ РОБОТИ. Основні результати роботи доповідались на аспірантських конференціях Інституту фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л.М.Литвиненка НАН України (м. Донецьк, 1993, 1994, 1995 р.р.), конференції професорсько-викладацького складу ДонДУ (хімія, біологія; Донецьк, 1995 р.), XVII Українській конференції з органічної хімії (1995 р.)

ПУБЛІКАЦІЇ. За матеріалами дисертації надруковано 2 статті та тези 3 доповідей на конференціях.

СТРУКТУРА І ОБСЯГ РОБОТИ. Дисертація викладена на 160 сторінках друкованого тексту і складається із вступу, шести розділів, висновків, переліку цитованої літератури із 197 найменувань, містить 14 таблиць та 10 рисунків.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ. Комплекси галогенів Φ N-окисами піридинових основ та N,N'-діацетилпіперазином, а також продукти подальших перетворень органічного субстрату при бромованні були охарактеризовані методами УФ-спектрофотометрії (Specord UV VIS, Specord M 40 та СФ-26), ІЧ-спектроскопії (UR-20) та ЯМР - спектрометрії на ядрах ^1H (Tesla BS 467, 60 МГц; Gemini 200, 200 МГц), ^{13}C (Gemini 200, 50.3 МГц), внутрішній стандарт - ТМС або ГМДС; ^{31}P (Bruker WP-200 SY, 80.5 МГц), зовнішній стандарт - 85%-ова H_3PO_4 ; ^{17}O (Varian VXR-300, 40.66 МГц), зовнішній стандарт - вода.

Ідентифікація здобутих сполук проводилась методом ГРХ (хроматограф ЛХМ-8МД) та ВЕРХ (хроматограф ГПЦ).

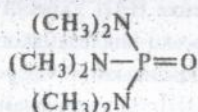
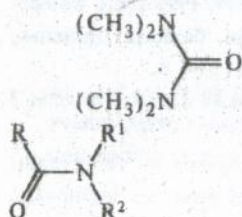
Кондуктометричні вимірювання проводились за допомогою RLCG-моста ВМ 559 ($f = 1$ кГц, $U = 0.45$ В) та трансформаторного моста зібраного по схемі з послідовним ввімкненням регульовного плеча ($f = 1$ кГц, $U < 1\text{В}$).

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ РОБОТИ

ВЗАЄМОДІЯ ГАЛОГЕНІВ З О- ТА N-НУКЛЕОФІЛАМИ У М'ЯКИХ УМОВАХ З УТВОРЕННЯМ КОМПЛЕКСНИХ ІНТЕРМЕДІАТІВ

Відомо, що реакція галогенів з деякими О- та N-нуклеофілами (наприклад діоксан, піридин) у м'яких умовах приводить до утворення відповідних комплексних адуктів. Незважаючи на те, що у наш час здобуто чимало порівняно стійких за нормальних умов комплексів галогенів з N-нуклеофілами, відносно їх будови немає одностайної думки. Дослідження структури подібних комплексних сполук та їх стану у розчині зробило б істотний внесок у розуміння механізму галогенування.

Нами було зроблено спробу синтезу стійких при кімнатній температурі комплексів галогенів з низкою третинних амідів та N-оксидів з метою вивчення їх фізико-хімічних властивостей та дослідження їх подальших перетворень. При цьому за електрофіл було обрано бром, за нуклеофіл - такі органічні субстрати:

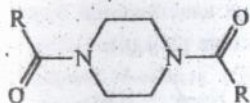


$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$; $\text{R} = \text{H}$, CH_3 , трет- C_4H_9 , C_6H_5

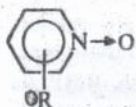
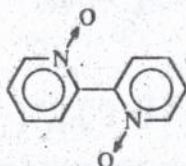
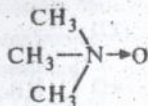
$\text{R}^1 = \text{CH}_3$; $\text{R}+\text{R}^2 = -(\text{CH}_2)_3-$

$\text{R} = \text{CH}_3$; $\text{R}^1+\text{R}^2 = -(\text{CH}_2)_5-$, $-\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4-$

$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R}^1+\text{R}^2 = -(\text{CH}_2)_5-$

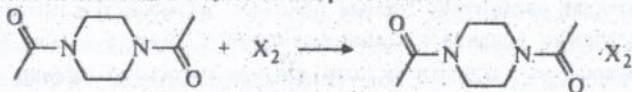


R = H, CH₃, C₂H₅, C₄H₉, C₆H₅, (CH₃)₂N



R = H, 2-CH₃, 3-Br, 4-CH₃, 4-(CH₃)₂N

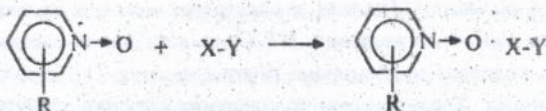
Було знайдено, що найбільш стійкі комплекси бром утворюються з діацетил-піперазином (1) та N-оксими піридинових основ (2), (3), (4), (5). Враховуючи цей факт, такі нуклеофіли були використані нами як органічні ліганди у синтезі подібних комплексів з йодом та інтергалогенами.



X = Br (6), I (7)



X = Cl (8), Br (9)



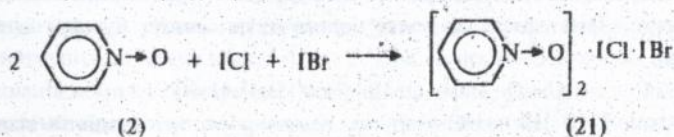
R = H (2), 2-CH₃ (3), 4-CH₃ (4), 3-Br (5)

X = Y = Br, R = H (10), 2-CH₃ (11), 4-CH₃ (12), 3-Br (13)

X = Br, Y = Cl, R = H (14)

X = I, Y = Cl, R = H (15), 2-CH₃ (16), 4-CH₃ (17), 3-Br (18)

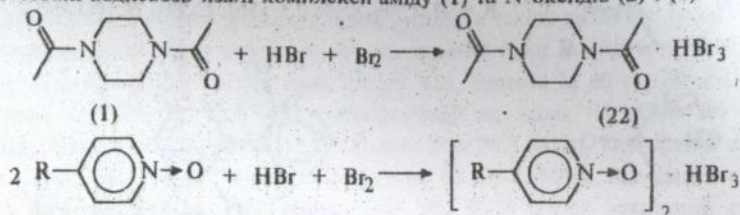
R = H, X = I, Y = Br (19), I (20)



(2)

(21)

Крім того, з метою порівняльного аналізу фізико-хімічних властивостей були синтезовані водневоз'язані комплекси аміду (1) та N-оксидів (2) і (4):

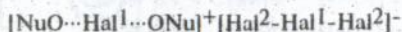


R = H (23), CH₃ (24).

Здобуті комплексні сполуки були охарактеризовані результатами елементного аналізу, даними ІЧ- та УФ-спектроскопії, спектроскопії ЯМР на ядрах ¹H, ¹³C, ¹⁷O та кондуктометричними вимірюваннями. Результати йодометричного титрування і елементного аналізу підтверджують стехіометрію нуклеофіл : електрофіл 1:1 для всіх здобутих комплексних сполук, крім комплексів діацетилпіперазину (1) з бромистим та хлористим йодом. Для останніх на одну молекулу органічного ліганда припадає дві молекули інтергалогену. Найбільш слабкими виявились комплекси броду та йоду з амідом (1). При тривалому зберіганні у відкритому стані або при нагріванні (наприклад, при спробі визначити т.пл.) вони втрачають галоген, перетворюючись у вихідний амід. Інші комплексні сполуки значно стійкіші та мають певну т.пл. Комплекси інтергалогенів з діацетилпіперазином (1) мають значно меншу розчинність в органічних розчинниках у порівнянні з рештою здобутих комплексів.

ІЧ-спектри комплексів броду з діацетилпіперазином (6) та N-оксидами піридину (10) і 4-піколіну (12) схожі зі спектрами вихідних органічних субстратів, лише смуга валентних коливань N⁺-O⁻ зв'язку для N-оксидів (2), (4) та смуга валентних коливань карбонільної групи для аміду (1) зсунуті у бік менших хвильових чисел. Характер змін коливальних спектрів здобутих комплексів броду з N-оксидами піридину і 4-піколіну та діацетилпіперазином дозволяють стверджувати, що у кристалічному стані координація електрофільного центра відбувається по атому кисню.

Колір здобутих комплексних сполук різко відрізняється від кольору вихідних компонентів і є подібним до кольору відповідних тригалогенідвмісних речовин. Цей факт дозволяє припустити іонну будову здобутих комплексів.



Спектри ЯМР ¹H и ¹³C здобутих комплексних інтермедіатів відрізняються від відповідних спектрів вихідних органічних лігандів переважно зсувом

всіх сигналів у слабе поле. Крім того, для найбільш сильних комплексів піридин-N-оксиду з інтергалогенами виникає розщеплення сигналів протона в 4-ому положенні з сигналами протонів у 3-ому положенні. Сигнал ЯМР ^{17}O комплексу бром у піридин-1-оксидом у хлороформі (314 м.ч.) є змішеним у сильне поле в порівнянні з подібним спектром вихідного нуклеофілу у тому ж розчиннику, і ширина сигналу помітно збільшена (2260 Гц порівняно до 1380 Гц для піридин-1-оксиду у хлороформі).

Зсув сигналу ЯМР ^{17}O у сильне поле є наслідком докорінної перебудови електронної оболонки кисневого атома та зміни гібридизації його валентних орбіталей, що пов'язано з формуванням нового зв'язку при комплексоутворенні. Дані ЯМР-спектроскопії свідчать про збереження координації електрофільного центра по кисню також і у розчині.

В спектрах поглинання в УФ-області комплексів галогенів з діацетилпіперазином (I) присутня короткохвильова смуга поглинання $\sigma \rightarrow \sigma^*$ відповідного тригалогенід-аніону, а також зсунута у блакитну область спектру смуга поглинання вихідного галогену. Спектри поглинання комплексів галогенів з N-оксидом піридину є схожими зі спектрами вихідного органічного ліганду, але є і відмінні, що стверджують присутність у розчинах відповідних тригалогенід-аніонів безпосередньо після розчинення.

Комплекси галогенів з N-оксидами піридинових основ у кристалічному стані мають помітну електропровідність. Оцінка питомого опору для комплексу (10) складає 900 ом·см. Розчини здобутих комплексних сполук в ацетонітрилі, який не має відновлюючих домішок, також проводять електричний струм.

Для розчинів в ацетонітрилі еквівалентна електропровідність (Λ) комплексів хлористого йоду з N-оксидами 4-піколіну (17), піридину (15), 3-бромпіридину (18) практично не залежать від концентрації у концентраційному інтервалі від $2.5 \cdot 10^{-3}$ до $1.5 \cdot 10^{-2}$ моль/л. При концентрації меншій за $2.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л спостерігається тенденція до збільшення еквівалентної електропровідності при зменшенні концентрації. Характерний вигляд залежностей може бути пояснено присутністю в дослідженій системі іонної та молекулярної форми комплексу, що знаходяться між собою у рівновазі, а також дисоціацією комплексних іонів - носіїв заряду. При достатньо високих концентраціях домінуючою стає рівновага між іонним та донорно-акцепторним комплексом, що приводить до незалежності Λ від C . При малих концентраціях реалізується дисоціація комплексних аніона і катіона, що може приводити до підвищення еквівалентної електропровідності. Якщо припустити, що гранична електропровідність комплексної іонної форми дорівнює приблизно $190 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$,

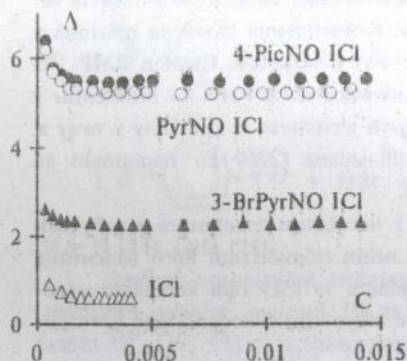


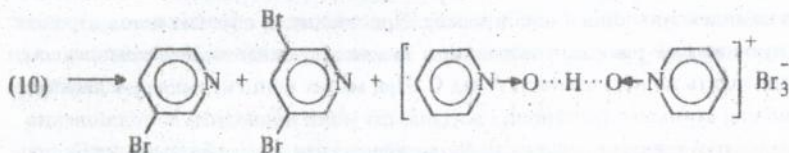
Рис.1. Концентраційні залежності еквівалентної електропровідності розчинів в ацетонітрилі хлористого йоду та комплексів (17), (15), (18). Величини еквівалентної електропровідності вказані у $\text{См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$, концентрація - у $\text{моль}\cdot\text{л}^{-1}$.

тобто величині, що, як правило, спостерігається для розчинів ектролітів в ацетонітрилі, то частку комплексної іонної форми для системи "піридин-1-оксид - хлористий йод - ацетонітрил" в інтервалі концентрацій більших за $3\cdot 10^{-3}$ моль/л можна різнити величиною 2 - 3%.

Таким чином, аналіз спектрів УФ здобутих гіпервалентних сполук, а також кондуктометричні вимірювання свідчать на користь існування у розчині іонної та молекулярної форми комплексу, а також вихідних компонентів, що знаходяться між собою у рівновазі.

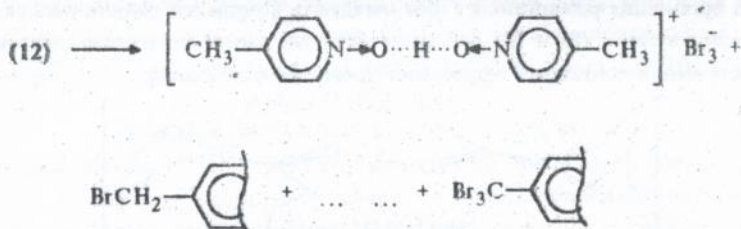
ПОДАЛЬШІ ПЕРЕТВОРЕННЯ КОМПЛЕКСІВ БРОМУ З N-ОКСИДАМИ ПІРИДИНУ І 4-ПІКОЛІНУ ТА ДІАЦЕТИЛПІПЕРАЗИНОМ РЕАКЦІЯ БРОМУ З N-ОКСИДАМИ ПІРИДИНУ ТА 4-ПІКОЛІНУ.

Комплекси N-оксидів з бромом не змінюють свій склад при зберіганні протягом декількох тижнів при температурі близькій до 0 °С. Проте при кімнатній температурі комплекс (10) поступово зріджується, перетворюючись в дибромбромат біс(піридин-1-оксид)водню (23) і 3,5-дибромпіридин (>90% і ~3% відносно вихідного комплексу (10)); в реакційній масі також виявлено методом ВЕРХ малу кількість 3-бромпіридина.



Вміст бромпіридинів в реакційній масі є надто малим для пояснення появи бромистого водню тільки шляхом заміщення протона в третьому положенні піридин-1-оксиду. Певно, в реакційній масі можуть також відбуватися процеси, що приводять до більш глибокої деструкції піридинового кільця, високого виходу Н-комплекса (23), та ускладнюють визначення інших продуктів. При нагріванні до 40-50 °С реакція закінчується через декілька годин.

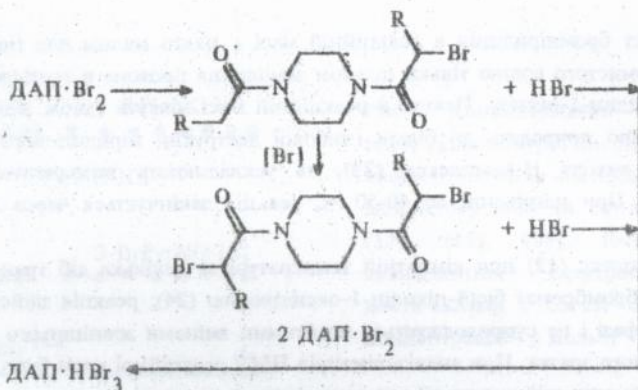
Комплекс (12) при кімнатній температурі за декілька діб трансформується у дибромбромат біс(4-піколін-1-оксид)водню (24); реакція здійснюється у твердій фазі і не супроводжується помітними змінами зовнішнього вигляду кристалічного зразка. При аналізі спектрів ПМР реакційної маси було знайдено, що найменш стійкою до дії галогену є метильна група.



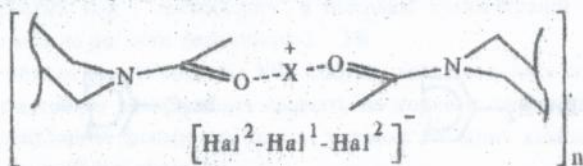
При аналізі шляхів подальших перетворень N-оксидів (2) і (4) стає зрозуміло даремність неодноразових спроб бромовання неактивованих до електрофільної атаки N-оксидів піридинових сполук у м'яких умовах. Оскільки бромовання приводить до виділення бромистого водню, який бере участь в утворенні водневозв'язаних комплексів, із сфери реакції виводяться як нуклеофіл, шляхом протонування, так і електрофіл, шляхом зв'язування бром у трибромід-аніон. Виділені Н-комплекси (23) и (24), що утворюються при бромованні N-оксидів (2) і (4), зберігаються невизначено довго без помітної зміни складу.

РЕАКЦІЯ БРОМУ З ДІАЦИЛПІПЕРАЗИНАМИ

В безводних умовах бромовання діацилпіперазинів (ДАП) приводить до утворення відповідних водневозв'язаних комплексів (ДАП·HBr₃) і α-бромзаміщених продуктів. У випадку реакції бром у амідом (1) обидва продукти були виділені та охарактеризовані результатами елементного аналізу, даними ПМР- та УФ-спектроскопії. Виділений Н-комплекс (22) є ідентичним зразку, отриманому при взаємодії амиду (1), бромистоводневої кислоти і бром у.



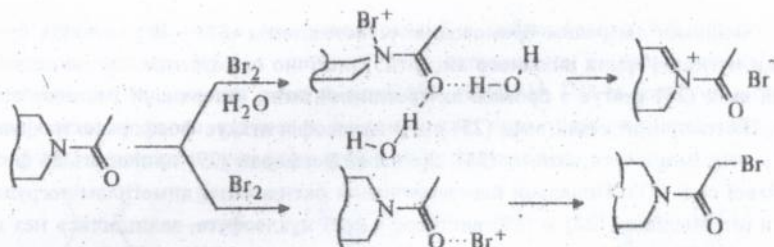
Водневозв'язані комплекси діацилпіперазинів не розчиняються у більшості органічних розчинників і цим нагадують комплекси діацетилпіперазину з інтергалогенами (8) и (9), що може бути ще одним непрямим доказом на користь іонної полімерної будови цих гіпервалентних сполук.



X= H, Hal¹= Hal²= Br (22); X= I, Hal¹= I, Hal²= Cl (8); Hal¹= I, Hal²= Br (9).

У присутності води виділити комплекс бром з діацетилпіперазиним (6) не вдається. При цьому метильні групи при бромованні не порушуються, і реакція приводить до деструкції піперазинового кільця. Відомо, що така поведінка органічного субстрату при бромованні має місце у реакції бром з N,N-диметилацетамідом. Це дозволяє говорити про аналогію між двома вказаними процесами та припустити утворення комплексу, аналогічного комплексу брома з діацетилпіперазиним (6), на ранніх стадіях бромовання диметилацетаміду в безводних умовах.

На підставі отриманих нами даних можна зробити висновок, що реакція діалкілкарбоксамідів з бромом може приводити або до заміщення по α-вуглецевому атому (відносно до карбонілу), або до окислення N-алкільних замісників. Перший напрям реалізується у безводних умовах і, цілком імовірно, іде з проміжним утворенням комплексного інтермедіату, в якому координація електрофільного центра відбувається по атому кисню. Другий стає домінуючим при добавленні води. Поясненням таких відмін може бути припущення про попереднє утворення комплексу діалкіламіду з бромом як електроноакцептором.



Координація галогену відбувається по атому кисню (у безводних умовах), або по атому азоту (якщо карбонільна група екранована за рахунок комплексоутворення з водою).

У зв'язку з цим набуває значення проблема вивчення реакцій бромів з діалкіламідами, що не містять α -метильної, α -метиленової або α -метінової групи, за умов відсутності вологи. Подібні процеси були досліджені нами на прикладі реакції бромів з гексаметаполем і N,N-диметилкарбамоїлхлоридом.

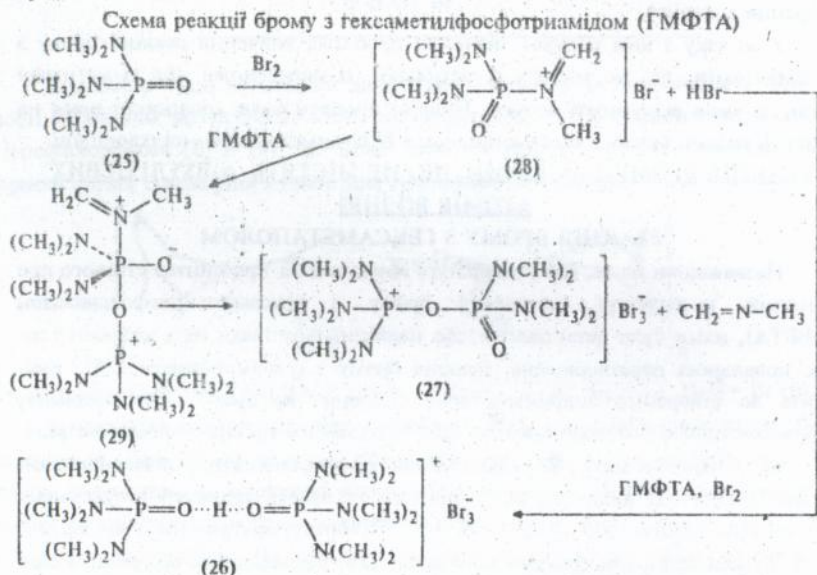
РЕАКЦІЯ БРОМУ З АМІДАМИ, ЩО НЕ МІСТЯТЬ α -ВУГЛЕЦЕВИХ АТОМІВ ВОДНЮ.

РЕАКЦІЯ БРОМУ З ГЕКСАМЕТАПОЛОМ

Незважаючи на те, що у літературі існують дані про синтез стійкого при кімнатній температурі комплексу бромів з гексаметилфосфотриамідом (ГМФТА), нами було встановлено, що подібний комплекс не є стійким і зазнає подальших перетворень. Реакція бромів з гексаметаполем (25) приводить до утворення принаймні двох основних продуктів: дибромбромату біс(гексаметилфосфотриамід)водню (26), звичайного продукту подібних реакцій, та дибромбромату біс(диметиламінофосфорілокси)тріс(диметиламіно)фосфонію (27). Ці продукти були виділені та охарактеризовані результатами елементного аналізу, УФ, ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{31}P -спектрометричними дослідженнями. Будова водневозв'язаного комплексу (26) підтверджена зустрічним синтезом. Структура фосфонієвої солі визначена методом рентгеноструктурного аналізу. Максимальний вихід здобутого трибромиду біс(диметиламінофосфорілокси)тріс(диметиламіно)фосфонію дорівнює 40-50% і досягається витриманням реакційної маси на протязі тижня при кімнатній температурі або проведенням реакції при температурі приблизно 100 $^{\circ}\text{C}$ протягом 3-4 годин.

Із спектра ПМР реакційної маси було встановлено, що вміст Н-комплексу (26) є однаковим із вмістом фосфонієвої солі (27). Загальна інтегральна інтенсивність їх сигналів дорівнює 80% від загальної інтенсивності сигналів всіх протонів. Враховуючи будову основних продуктів, а також їх виходи, була запропонована така схема перетворень ГМФТА при бромованні (см схему).

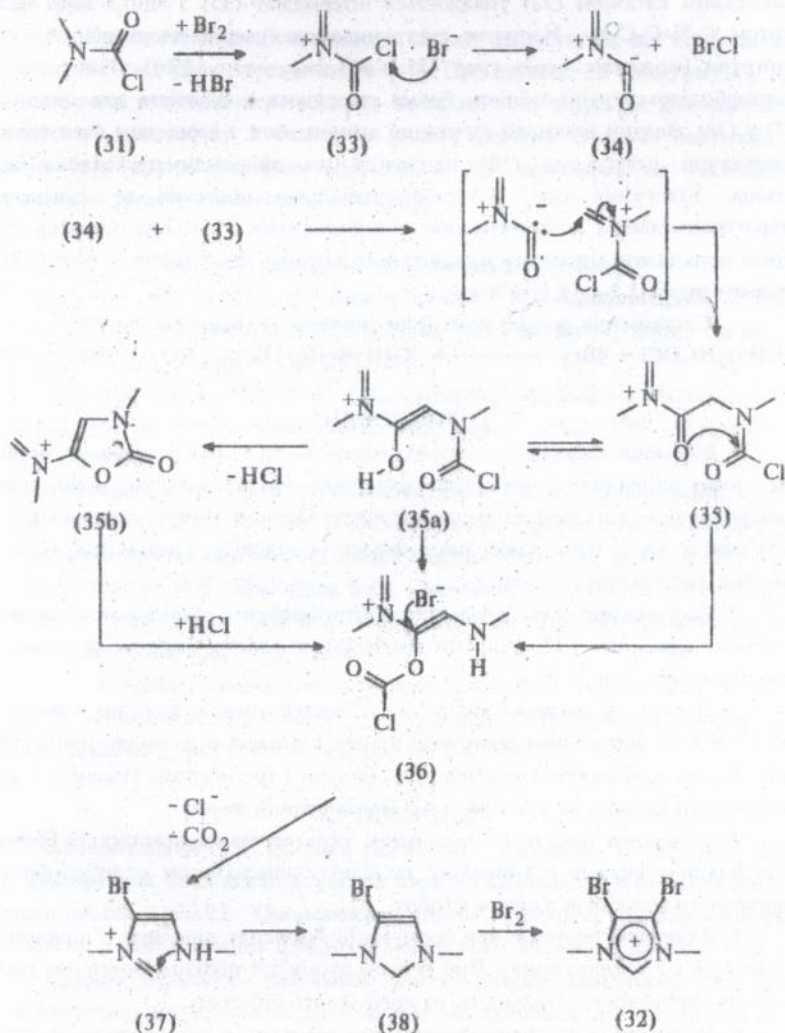
Оскільки джерелом бромоводню у системі амід (25) - Br_2 можуть бути тільки метильні групи вихідного аміду (25), логічно припустити, що на першій стадії амід (25) реагує з бромом як третинний амін, утворюючи іонієву сіль (28). На наступній стадії амід (25) як O-нуклеофіл атакує фосфорелектрофільний центр іонієвого катіону (28), що через фосфоран (29) приводить до фосфонієвої солі (27). Подальші перетворювання оксидованої диметиламіногрупи, яка в інтермедіатах (28) и (29) виступає у ролі нуклеофуга, залишились нез'ясованими. Немає сумніву, що можливий продукт відщеплення γ -2-азапропен (30) - зазнає подальших перетворювань у такому високоелектрофільному середовищі.



РЕАКЦІЯ БРОМУ З N,N-ДИМЕТИЛКАРБАМОІЛХЛОРИДОМ

Враховуючи низьку основність N,N-диметилкарбамоїлхлориду, не викликає сумніву неможливість існування стійкого комплексу цього органічного ліганду з бромом. Більш того, N,N-диметилкарбамоїлхлорид надто повільно реагує з бромом при температурі до 100°C , підвищити ж температуру реакційної маси у відкритій системі не вдається через відносну леткість бромів. З метою підвищення температури проведення реакції та зведення до мінімуму побічних процесів гідролізу суміш диметилкарбамоїлхлориду і бромів нагрівають в запаяній ампулі в металевій гільзі.

Єдиним виділеним продуктом реакції є дибромбромат 4,5-дибром-1,3-диметилімідазолію. Будова продукту була встановлена за результатами елементного аналізу, даними спектроскопії УФ, ЯМР ^1H , ^{13}C та доведена зустрічним синтезом цього катіона з імідазолу (як солі з диброміодат-аніоном). Найбільш імовірно уявляється така низка перетворень:



На першій стадії (або в результаті декількох послідовних реакцій) утворюється імонієва сіль (33). Як вже було вказано вище, утворення подібного інтермедіату припускається в реакціях бромів з амідами (1) і (25). Сіль (33) в результаті хлорофільної атаки перетворюється в ілід (34). При взаємній іліду (34) з імонієвим катіоном (33) утворюється інтермедіат (35) з ациклическим фрагментом C-N-C-C-N-. Наступне внутрішньомолекулярне хлоркарбонілування кетогрупи (можливо, через енол (35a) або оксазолон (35b)) та витиснення хлоркарбонілоксигрупи аніоном бромів створюють можливість для циклізації (37) у (38) завдяки взаємодії вторинної аміногрупи з імонієвим фрагментом. Бромівання імідазоліну (38) приводить до дибромдиметилімідазолієвого катіона. Утворення саме 4,5-дибромпохідного імідазолію не суперечить літературним даним по броміванню метилімідазолів. Розглянута реакція є ще одним прикладом утворення імідазолієвого кільця з фрагментів C-N і C-N-C з формуванням 1,2- і 4,5-зв'язків.

Стехіометрія реакції може бути вираженою таким рівнянням:
$$2(\text{CH}_3)_2\text{NCOCi} + 4\text{Br}_2 \longrightarrow \text{C}_5\text{H}_7\text{Br}_2\text{N}_2^+\text{Br}_3^- + \text{CO}_2 + 2\text{HCl} + 3\text{HBr}$$

ВИСНОВКИ

1. Взаємодія галогенів з незарядженими O- та N-нуклеофілами у безводних умовах здійснюється через проміжне утворення комплексних інтермедіатів з координацією електрофіла по гетероатому. Останні можуть бути достатньо стійкими за нормальних умов, що дозволяє їх виділити з реакційної маси як цілком індивідуальні сполуки.

2. Координація електрофільного центру здобутих комплексів галогенів з діацетилпіперазином і N-оксидами відбувається по атому кисню як в твердій фазі, так і у розчині.

3. Подібність фізико-хімічних властивостей уперше здобутих комплексних сполук та відповідних водневозв'язаних комплексів дозволяє припустити іонну будову комплексів галогенів з N-оксидами і третинними амідами. У розчині останні існують як у іонній, так і молекулярній формі.

4. Основним продуктом подальших перетворень комплексів бромів з N-оксидами піридину і 4-піколіну та діацетилпіперазином є дибромбромат відповідного водневозв'язаного катіону.

5. Джерелом протонів при броміванні N-оксиду піридину є піридинове кільце (3-е і 5-е положення). При реакції бромів з 4-піколін-1-оксидом таким джерелом протонів є метильна група органічного субстрату.

6. Бромівання діацетилпіперазинів дає продукти з ковалентним зв'язком C-Br лише у безводних умовах. Такими продуктами є α -бромзаміщені аміді.

7. Реакція бромиду з діацетилпіперазином у присутності води відбувається з деструкцією піперазинового кільця (імовірно, з проміжним утворенням імонієвого катіону).

8. Утворення вказаної імонієвої солі має місце при реакціях галогенів з третинними амідами, що не містять α -метильної, α -метиленової або α -метилової груп.

9. Шляхи стабілізації імонієвого катіону залежать як від природи нуклеофілу, так і від умов проведення реакції. При проведенні бромовання у присутності води подальші перетворення імонієвої солі ведуть до дезалкілювання органічного нуклеофілу. У безводних умовах можлива атака на імонієвий катіон з боку другої молекули нуклеофілу, що приводить до ускладнення вуглецевого скелету органічного субстрату.

Матеріал дисертації опубліковано у роботах:

1. Реакция гексаметилафосфотриамида с бромом / А.Л.Каниболоцкий, Д.С.Юфит, В.А.Михайлов, Ю.Т.Стручков, В.А.Савелова // Журн. орган. химии, 1993, т.29, вып.6, стр.1105-1110.
2. Каниболоцкий А.Л., Михайлов В.А., Савелова В.А. Взаимодействие пиридин-N-оксидов с галогенами // Журн. орган. химии. -1994. -30, вып.7. - С.1053-1058.
3. Комплексы галогенов с диацетилпиперазином / А.Л.Каниболоцкий, В.А.Михайлов, В.А.Савелова, Г.Ю.Осиченко // Тезисы докладов конференции проф.-преподават. состава ДонГУ. Химия, биология. Донецк, 1995. С.47.
4. Каниболоцкий О.Л., Михайлов В.О., Савьолова В.А. Реакция галогенів з N-оксидами піридину // Тези доп. XVII Української конференції з органічної хімії. Част. 2. Харків, 1995. С.469.
5. Реакції галогенів з діацилпіперазинами / О.Л.Каниболоцкий, В.О.Михайлов, В.А.Савьолова, Г.Ю.Осиченко // Тези доп. XVII Української конференції з органічної хімії. Част. 2. Харків, 1995. С.474.

АННОТАЦІЯ

Каниболоцкий А.Л. Реакции галогенов с кислород- и азотнуклеофилами. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03. "Органическая химия", Институт физико-органической химии и углехимии им Л.М.Литвиненко НАН Украины, Донецк, 1995 г.

Впервые получены стабильные кристаллические комплексы галогенов с N,N'-диацетилпиперазином и N-оксидами пиридиновых оснований. На основании анализа их физико-химических свойств и изучения состояния в раство-

ре сделан вывод об их ионном строении в твердой фазе и сосуществовании молекулярных и ионных форм комплекса в растворе.

Изучены дальнейшие превращения комплексов брома с N-оксидами пиридина и 4-пиколина и N,N'-диацетилпиперазином, а также реакции брома с гексаметилфосфотриамидом и N,N'-диметилкарбамоилхлоридом.

Показано, что третичные амиды в зависимости от условий реакции и строения при бромировании могут вести себя либо как O-, либо как N-нуклеофилы. Реакция брома с третичными амидами карбоновых кислот в присутствии воды приводит к окислению N-алкильных групп, в безводных условиях - к замещению по α -углеродному атому ацильной части молекулы. Взаимодействие брома с диметиламидами фосфорной и хлоругольной кислот ведет к усложнению скелета органического субстрата.

SUMMARY

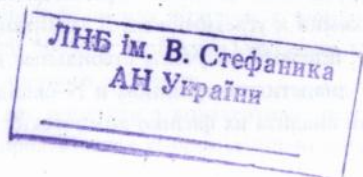
Kanibolotsky A.L. Reaction of the halogens with O- and N- nucleophiles. Thesis, Candidat of Science (Chemistry), speciality - Organic Chemistry, L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic & Coal Chemistry, 1995.

For the first time the stable crystalline complexes of halogens with N,N'-diacethylpiperazine and N-oxides of pyridine bases have been obtained. On the basis of their physico-chemical properties and the state of solution the conclusion about their ionic structure in the solid state and coexistence of molecular and ionic forms in solution has been made.

Further transformations of bromine complexes of pyridine-1-oxide, 4-picoline-1-oxide, N,N'-diacethylpiperazine and the reactions of bromine with hexamethylphosphorotriamide and N,N'-dimethylcarbamoylchloride were studied.

Depending on the reaction conditions and the structure of organic substrate the tertiary amides were shown to behave either as O- or as N-nucleophiles. Reaction of bromine with tertiary amides of carboxylic acids in the presence of water leads to the oxidation of N-alkylic group, in anhydrous conditions - to the substitution at the α -carbon atom of acylic moiety. The interaction of bromine with dimethylamides of phosphoric and chlorcarbonic acids leads to the complication of organic substrate.

Ключові слова: галогени, комплекси, гіпервалентні; N-оксид, N,N'-діалкілкарбоксамід, координація; бромовання.



Подписано к печати 14.12.95. Формат 60x84 1/16. Бумага писчая.
Офсетная печать. Услов.печ.л. 0,65. Учет.изд.л. 0,7. Тираж
100 экз. Зак. № 227.

Донецкий научно-исследовательский угольный институт
340048, Донецк, ул. Артема, 114.

AB 33.998

AB 33.998