

УДК 547.539.4+547.341+541.128

РОЛЬ КИСЛОТЫ В РАСПАДЕ СМЕШАННОГО БЕНЗОИЛЗАМЕЩЕННОГО ФОСФОНИЕВО-ИОДОНИЕВОГО ИЛИДА

© 2019 г. Т. Д. Некипелова^{1, *}, Т. А. Подругина², Д. С. Виноградов²,
П. И. Демьянов², В. А. Кузьмин¹

¹ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, ул. Косыгина, 4, Москва, 119334, Россия

²ФГБОУ ВО Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва, 119991, Россия

*E-mail: nekip@sky.chph.ras.ru

Поступила в редакцию 18.05.2018 г.

После доработки 17.08.2018 г.

Принята к публикации 14.09.2018 г.

Смешанные фосфониево-иодониевые илиды позволяют синтезировать труднодоступные и новые гетероциклические соединения. Фотоиницируемые реакции фосфониево-иодониевых илидов с ацетиленами происходят с периодом индукции и катализируются кислотами, в том числе образующимися в реакции. Методами УФ-видимой спектрофотометрии исследованы кинетические особенности взаимодействия бензоилзамещенного фосфониево-иодониевого илида с трифторуксусной кислотой. Определены кинетические параметры реакции. Предложен механизм автокатализа кислотами, заключающийся в образовании протонированной формы исходного илида, активной в распаде на катион-радикалы. Более активный распад протонированной формы илида подтвержден теоретическими термодинамическими расчетами.

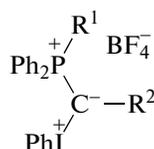
Ключевые слова: фосфониево-иодониевые илиды, кислотный катализ, радикальный распад, теоретический термодинамический анализ

DOI: 10.1134/S0453881119010118

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время смешанные фосфониево-иодониевые илиды, соединения с несколькими реакционными центрами, общая

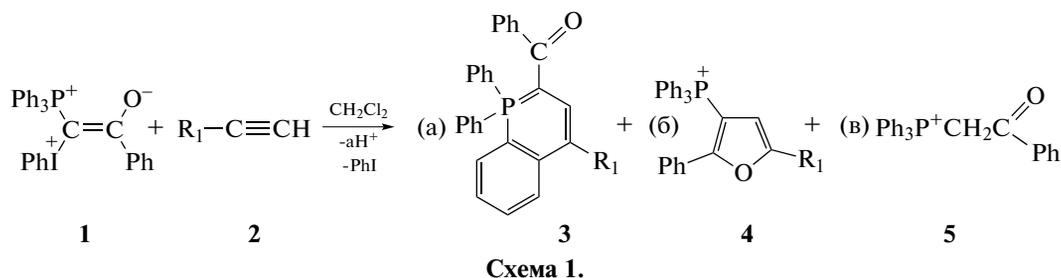
формула которых представлена ниже, исследуются с целью синтеза на их основе труднодоступных и новых гетероциклических соединений [1–3]:



где $\text{R}^1 = \text{Ph}$ или пятичленный ароматический гетероцикл, а $\text{R}^2 = \text{CO}(\text{Ph})$, $\text{CO}(\text{OMe})$, $\text{CO}(\text{OEt})$, CN , $\text{PO}(\text{OEt})_2$, $\text{S}(\text{O})_2(.n\text{-MeC}_6\text{H}_4)$

Фенилиодониевая группа в составе смешанных илидов определяет их способность к разложению под действием света с образованием активных ионных и ион-радикальных интермедиатов, как это наблюдали для диарилиодониевых солей [4, 5]. В последнее время открыты две новые фотохимические реакции смешанных фосфониево-иодониевых илидов с соединениями, содержащими тройную связь ($\text{C}\equiv\text{N}$ и $\text{C}\equiv\text{C}$), в ре-

зультате которых синтезируются замещенные оксазолы (с нитрилами) и фурановые производные и фосфорсодержащие гетероциклические соединения с ацетиленами. Реакция с ацетиленами является общей для фосфониево-иодониевых илидов различного строения [6–11] и приведена на схеме 1 для бензоилзамещенного илида **1** ($\text{R}^1 = \text{Ph}$, $\text{R}^2 = \text{CO}(\text{Ph})$), используемого в настоящем исследовании.



Основные продукты реакции – λ^5 -фосфинолин (3), производное фурана (4) и фосфониевая соль (5) (схема 1, в этой и последующих схемах

противоион BF_4^- опущен). Фотохимические реакции ацетиленов с фосфониево-иодониевым илидом **1** происходят только в хлористом метилена при концентрации илида, превышающей 0.01 моль/л, с периодом индукции [12, 13]. В процессе фотолиза илидов и их смесей с ацетиленами в CH_2Cl_2 образуется кислота, поэтому было предположено, что она может играть роль катализатора [13, 14]. В [13] было показано, что при добавлении сильных органических кислот (трифторуксусной кислоты и толуолсульфокислоты) период индукции в реакции илида **1** с фенилацетиленом сокращается, реакция переходит в термический режим, т.е. происходит без облучения. Важно заметить, что для получения в этих условиях целевого продукта **3** концентрация добавленной кислоты не должна превышать концентрацию илида.

Известно, что хлористый метилен подвергается фотоинициированным радикальным реакциям с образованием HCl и фосгена [15–17]. Поэтому была предложена схема распада исходного илида, включающая вовлечение растворителя (CH_2Cl_2) в радикальные реакции [14, 18]. Было сделано предположение, что образовавшийся хлористый водород может катализировать фотолиз и ускорять реакцию [14].

В связи с этим в настоящей работе исследовано взаимодействие илида **1** с трифторуксусной кислотой (ТФК) и рассмотрен механизм автокатализа с участием кислот, включающий промежуточное образование протонированной формы илида, т.е. фосфониево-иодониевого дикатиона, активного в распаде на радикалы и катион-радикалы. Более легкий распад протонированной формы илида **1**, приводящий к образованию катион-радикалов, подтвержден теоретическими расчетами в рамках теории функционала плотности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Илид **1** получали согласно методике, предложенной в [1, 7, 8]. Илид тщательно отмывали эфиром от кислоты (HBF_4), которая используется в его синтезе. Хлористый метилен (Эталонный,

“Компонент реактив” Россия), не содержащий стабилизатора и HCl , и ацетонитрил (о.ч., “Компонент реактив”, Россия) применяли без дополнительной очистки.

Спектры поглощения измеряли на спектрофотометре UV3101 PC (“Shimadzu”, Япония) в кварцевых кюветках с длиной оптического пути 1.0 или 0.4 см. Растворы илида (1×10^{-4} моль/л) готовили в CH_2Cl_2 или ацетонитриле. Рассчитанное количество раствора ТФК ($[\text{ТФК}] = 1.35$ моль/л) в соответствующем растворителе (1 : 10), прикапывали микропипеткой в раствор илида, при этом добавка кислоты уменьшала концентрацию илида не более, чем на 1%. Далее по всему тексту указана окончательная концентрация ТФК в реакционной смеси. Все измерения проводили при комнатной температуре на воздухе.

Кинетику реакции илида **1** с ТФК в CH_2Cl_2 регистрировали на спектрофотометре UV3101 PC (“Shimadzu”, Япония) в кинетическом режиме на длине волны 270 нм в кварцевых кюветках с длиной оптического пути 1.0 см.

Масс-спектры были получены на масс-спектрометре 7T LTQ FT Ultra (“Thermo Finnigan”, Германия) с использованием прямого ввода проб и универсального источника ионизации Finnigan Ion MaxSource в режиме электроспрея (ESI) (см. детали в [14]). Спектрофотометрические исследования в УФ-видимой области и масс-спектрометрические исследования выполнены в Центре коллективного пользования ИБХФ РАН “Новые материалы и технологии”.

Для квантово-химических расчетов в рамках теории функционала плотности использовали программы GAMESS US [19] с применением функционала PBE0 [20], базисных наборов 6-311++G(d,p) (встроенных в программу GAMESS US) для атомов H, C, O и P, а также базисного набора aug-cc-pVDZ-pp с эффективным остоным потенциалом для атома I [21]. Оптимизацию геометрии илида **1**, его протонированной формы, всех других частиц, образующихся при распаде обеих форм исследуемого илида, проводили с учетом сольватации хлористым метиленом с использованием модели поляризованного континуума [22]. Все изученные системы оптимизировали без наложения каких-либо ограничений за исключением того, что рас-

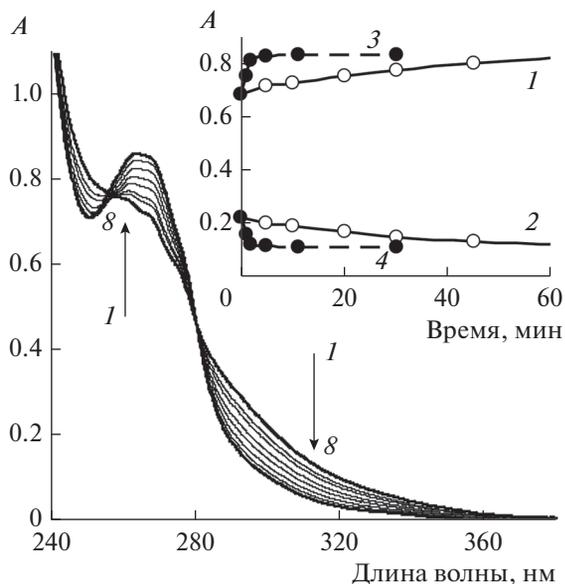


Рис. 1. Изменение спектров поглощения илида **1** ($[1] = 1 \times 10^{-4}$ моль/л) в присутствии ТФК ($[ТФК] = 5 \times 10^{-3}$ моль/л) в ацетонитриле; время, мин: 0 (**1**), 5 (**2**), 10 (**3**), 20 (**4**), 30 (**5**), 45 (**6**), 63 (**7**), 90 (**8**). Вставка: кинетика изменения поглощения в ацетонитриле (**1**, **2**) и CH_2Cl_2 (**3**, **4**); длина волны регистрации, нм: 270 (**1**, **3**) и 300 нм (**2**, **4**).

считывали только дублетные состояния частиц с неспаренным электроном.

Колебательный анализ, выполненный также с учетом сольватации хлористым метиленом, подтвердил, что всем оптимизированным системам соответствуют реальные минимумы на поверхности потенциальной энергии. Термохимический анализ для всех теоретически изученных систем проводили при 298.15 К (25°C). Изменения свободных энергий Гиббса (ΔG_{298}) при 25°C, соответствующих распаду илида **1** и его протонированной формы, оценивали как разность между суммой свободных энергий продуктов распада и свободной энергией исходного илида. Для моделирования вертикальных возбуждений **1** и его протонированной формы в их соответствующие синглетные состояния применяли метод нестационарной теории функционала плотности (TD-DFT-метод [23]) в сочетании с РСМ-моделированием сольватации хлористым метиленом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

*Взаимодействие илида **1** с трифторуксусной кислотой*

При добавлении избытка ТФК (5×10^{-3} моль/л) в раствор илида **1** (1×10^{-4} моль/л) в CH_2Cl_2 или ацетонитриле без облучения образуется продукт со спектром поглощения, близким к наблюдаемому спектру промежуточного продукта при фотолизе раствора илида **1** такой же концентрации в

CH_2Cl_2 (ср. рис. 1 с рис. 1А в [14]) При этом в отсутствие облучения скорость реакции с ТФК в CH_2Cl_2 более чем на порядок выше, чем в ацетонитриле (рис. 1, вставка). Следует отметить, что при фотолизе илида в ацетонитриле в присутствии кислоты не обнаружено производного оксазола, который является основным продуктом в реакции фотогетероциклизации **1** с ацетонитрилом в отсутствие кислоты [10]. Продукт, образующийся при разложении **1** в кислых растворах, устойчив без облучения, но при облучении реакционной смеси светом с длиной волны $\lambda_{irr} < 365$ нм фотолизуется с образованием соли **5**. Спектральные изменения при фотолизе **1** и в реакциях **1** с ТФК в отсутствие облучения аналогичны: наблюдается увеличение поглощения в области длин волн 260–290 нм и уменьшение поглощения в области длин волн >290 нм. Однако масс-спектрометрический анализ фотолизата **1** в CH_2Cl_2 после окончания фотолиза [14] и растворов, полученных в реакциях **1** с ТФК в CH_2Cl_2 и ацетонитриле без облучения, показал, что в этих реакциях продукты различаются. В обоих случаях основными являются продукты взаимодействия илида с кислотами: HCl при фотолизе и ТФК при добавлении кислоты.

Основной продукт реакции **1** с ТФК, которому в масс-спектре соответствует ион с $m/z = 493.12$ Да ($(1 + ТФК-PhI)^+$, – это, по-видимому, соединение **8b**, образующееся в результате превращений, показанных на схеме 2. При масс-спектрометрическом анализе продуктов взаимодействия **1** с ТФК в CH_2Cl_2 был обнаружен также молекулярный ион с $m/z = 721.15$ Да, который не был идентифицирован. В следовых количествах в обоих растворителях присутствует молекулярный ион с $m/z = 697.04$ Да ($(1 + ТФК)^+$, содержащий фрагмент PhI в своем составе. Этот ион относится к продукту присоединения ТФК к илиду **1** (**7b**). Соединение **7b** при анализе методом ESI-MS может путем выброса PhI также давать молекулярный ион с $m/z = 493.12$ Да. Следует сказать, что при проведении реакции илида **1** с ТФК в CH_2Cl_2 не образуются хлорсодержащие соединения **7a** и **8a**, хотя эти соединения были идентифицированы при фотолизе разбавленных растворов илида **1** в CH_2Cl_2 [14].

На основании экспериментальных данных настоящей работы по темновому взаимодействию **1** с ТФК и результатов, полученных ранее при фотолизе **1** в CH_2Cl_2 [14], предложена следующая схема (схема 2) взаимодействия кислот (НА) с илидом **1**:

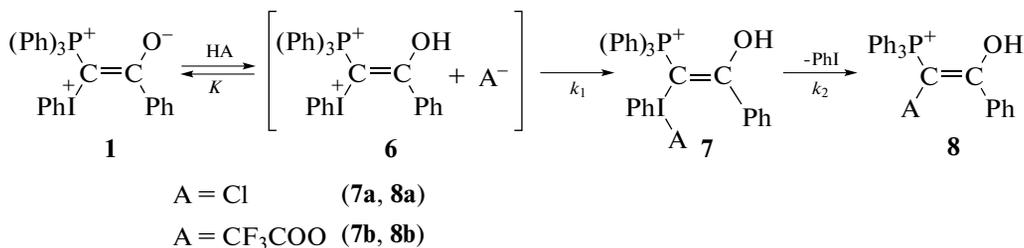


Схема 2.

Фосфониево-иодониевый дикатион **6** является продуктом обратимого присоединения протона к илиду **1**. Дикатион в ионной паре [**6** + A⁻] вступает в реакцию с анионом кислоты с образованием соединения **7**. Об этом свидетельствует наличие в масс-спектрах реакционных смесей следовых количеств молекулярного иона с $m/z = 619.10$ Да (**1** + HCl)⁺ при фотолизе **1** в CH₂Cl₂ [14] (соединение **7a**), и следовых количеств молекулярного иона с $m/z = 697.04$ Да (**1** + ТФК)⁺ (соединение **7b**) в реакции **1** с трифторуксусной кислотой. Из наших исследований следует, что при анализе фенилиодониевых соединений методом ESI-MS в основном регистрируются ионы, образующиеся в результате отщепления PhI. Соединения **8** представляют собой продукты дальнейшего превращения **7**. Образование соединений, подобных **7** и **8**, было предложено в [24] при изучении S_N2 замещения в алкилвинил(фенил)иодониевых солях. В настоящей работе мы показали, что продукт присоединения аниона (A⁻) к иодониевой группе **7**, неустойчив, выбрасывает PhI и быстро превращается в **8**. На основании этого мы полагаем, что лимитирующей стадией процесса превращения дикатиона **6** в конечный продукт **8** является реакция дикатиона **6** с анионом кислоты с образованием **7**.

Спектрофотометрическое исследование кинетики взаимодействия илида **1** с избытком ТФК (регистрация при 270 нм) (рис. 2а) показало, что кривые изменения поглощения хорошо аппроксимируются экспоненциальными зависимостями, при этом константа скорости образования продуктов реакции ($k_{\text{набл}}$) линейно зависит от концентрации ТФК (рис. 2б) и бимолекулярная эффективная константа скорости образования продуктов реакции илида **1** с ТФК ($k_{\text{эфф}}$) равна 1.5 ± 0.1 л моль⁻¹ с⁻¹. В рамках предложенного механизма взаимодействия смешанного фосфониево-иодониевого илида **1** с кислотами (схема 2) линейная зависимость константы скорости от концентрации кислоты означает, что $K[\text{HA}] \ll 1$, а определенная экспериментально $k_{\text{эфф}} = k_1 K$. Максимальная использованная концентрация кислоты в наших экспериментах [ТФК] = 0.014 моль/л,

т.е. $K \ll 70$ л моль⁻¹. Низкое значение константы равновесия означает, что равновесные концентрации дикатиона **6** в смеси незначительны. Действительно, если принять, что $K = 5$ л моль⁻¹, то равновесная концентрация **6** будет $\sim 5 \times 10^{-6}$ моль/л при [1] = 1×10^{-4} моль/л и [ТФК] = 1×10^{-2} моль/л, т.е. только 5% от исходной концентрации илида **1**. Это связано, по-видимому, с тем, что вместо катиона **1** образуется дикатион **6** с двойным положительным зарядом. Можно ожидать, что устойчивость такого дикатиона не должна быть очень высокой. Возможно, поэтому **6** либо вновь превращается в **1**, либо распадается на **10** и PhI⁺ (см. далее, реакция (II)) или стабилизируется путем превращения в **7**, несущем меньший (+1) положительный заряд.

Сложный характер реакции илида **1** с кислотой и последующих превращений подтверждается зависимостью спектров поглощения смеси илида с ТФК от концентрации ТФК (рис. 3). Если в нулевой момент времени в исследуемой смеси концентрация кислоты не превышает концентрацию илида, спектр поглощения практически не изменяется в течение 15 мин, что подтверждает низкую концентрацию образовавшегося дикатиона **6**. Дальнейшее увеличение концентрации кислоты приводит к росту поглощения в области 260–286 нм. При этом в области длин волн $\lambda > 286$ нм повышение концентрации кислоты до десятикратного избытка по сравнению с концентрацией илида практически не изменяет поглощение раствора в течение нескольких минут (рис. 3а). В течение 15 мин спектр поглощения меняется в зависимости от концентрации ТФК: при возрастании концентрации ТФК поглощение при $\lambda > 286$ нм уменьшается аналогично тому, как это происходит во времени после добавления большего избытка кислоты (ср. рис. 3б и рис. 1). При увеличении времени наблюдения происходит смещение изобестических точек (рис. 3а и 3б), что также указывает на сложный характер взаимодействия илида **1** с кислотой.

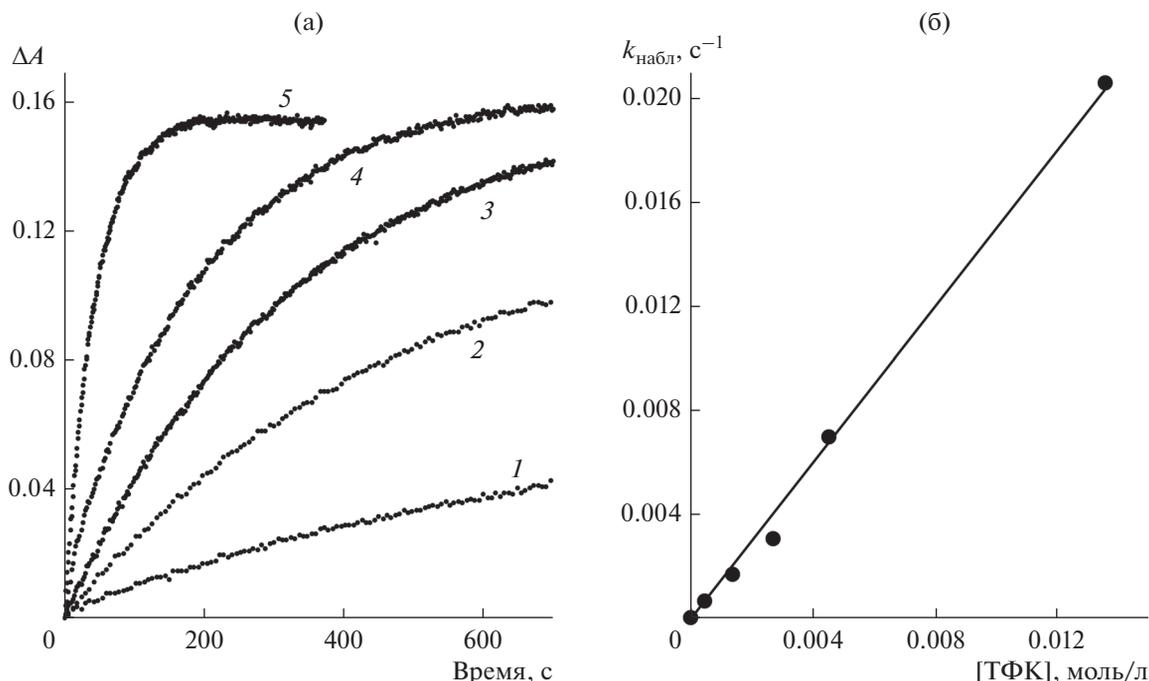
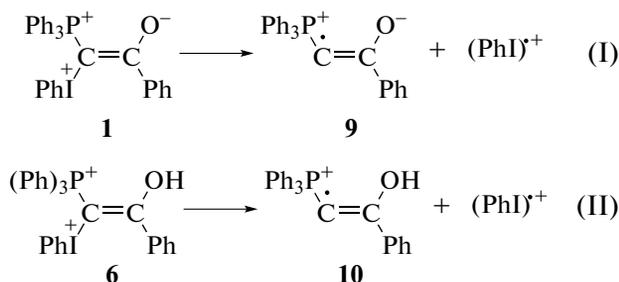


Рис. 2. а – Кинетика изменения поглощения $\Delta A = A_t - A_0$ при $\lambda_{\text{рег}} = 270$ нм в смеси илид **1** ($[I] = 1 \times 10^{-4}$ моль/л) и ТФК в CH_2Cl_2 в зависимости от концентрации ТФК (моль/л): 0.00045 (1), 0.00135 (2), 0.0027 (3), 0.0045 (4), 0.0135 (5); б – зависимость константы скорости изменения поглощения ($k_{\text{набл}}$) от концентрации ТФК.

Теоретический термодимический анализ распада илида 1 и его протонированной формы 6

Ранее было сделано предположение, что фосфониево-иодониевый дикатион **6**, представляющий собой протонированный илид **1**, активнее в распаде на радикальные интермедиаты, чем исходный илид [14] (здесь и далее мы пренебрегали влиянием противоионов BF_4^- на свойства **1** и дикатиона **6**), и его образование *in situ* при взаимодействии **1** с HCl (генерируемым из хлористого метилена как растворителя) или со специально добавленной кислотой ускоряет синтез конечных продуктов за счет возрастания скорости инициирования. Для подтверждения предположения о более легком по сравнению с илидом **1** распаде дикатиона **6** на радикальные и ион-радикальные частицы был проведен теоретический термодимический анализ реакций (I) и (II) с учетом сольватации хлористым метиленом с использованием модели поляризованного континуума.



Проведенные РВЕ0-расчеты показывают, что изменение свободной энергии Гиббса (ΔG^{298}) в реакциях (I) и (II) при 298 К (25°C) согласно термодимическому анализу составляет 42.6 ккал моль⁻¹ (178 кДж) и 21.2 ккал моль⁻¹ (89 кДж) соответственно. Энтальпия для реакций (I) и (II) при 25°C увеличивается на 58.1 ккал моль⁻¹ (244 кДж) и 38.5 ккал моль⁻¹ (161 кДж) соответственно. Таким образом, данные расчетов качественно подтверждают заметно меньшую устойчивость дикатиона **6** (реакция (II)) к распаду по сравнению с распадом исходного илида **1** (реакция (I)). Дополнительными свидетельствами в пользу большей склонности **6** к распаду (то есть к выбросу катион-радикала $(\text{PhI})^+$) является удлинение связи между атомом иода и атомом углерода (C2-I), связанным с PPh_3 -группой в **6**, от 2.063 Å в **1** до 2.094 Å в **6**, тогда как длина связи между атомом иода и атомом углерода фенильной группы в **6** короче (2.128 Å), чем в **1** (2.137 Å). Заряд (по Малликену) на атоме иода в **6** и **1** равен 0.594 и 0.606 соответственно. В $(\text{PhI})^+$ длина связи C-I составляет 2.038 Å, и заряд на атоме иода равен 0.578. Таким образом, расчеты показывают, что **6** более подготовлен к выбросу $(\text{PhI})^+$, чем **1**, с чем и связан, по-видимому, легкий распад протонированной формы **1** на два катион-радикала.

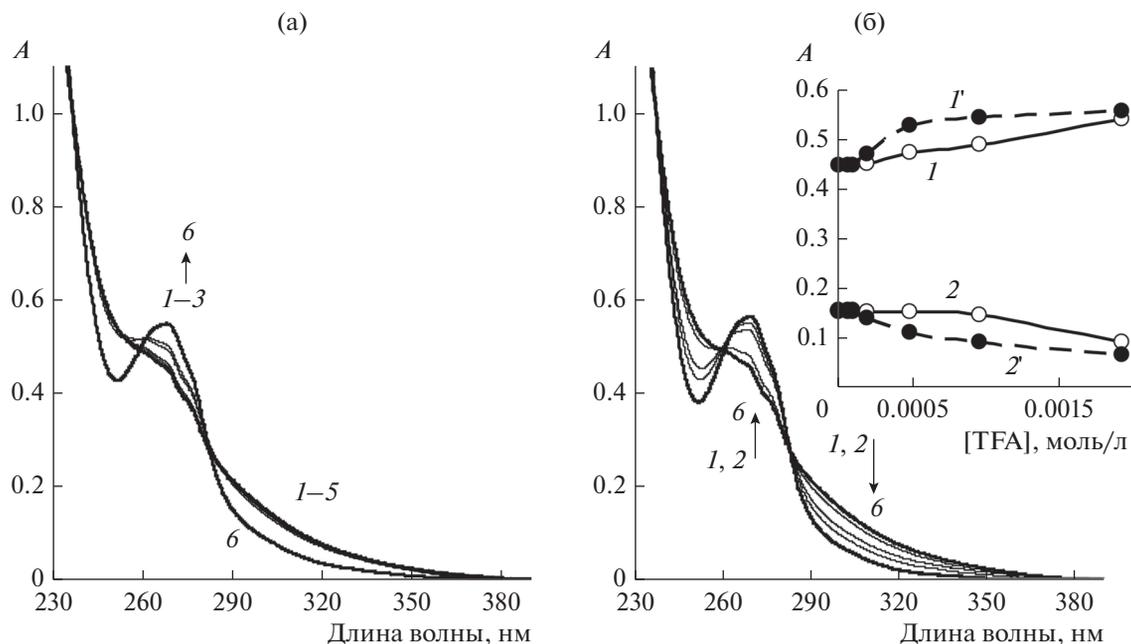


Рис. 3. Спектры поглощения илида **1** ($[1] = 1.0 \times 10^{-4}$ моль/л) через 1 (а) и 15 (б) мин после добавления ТФК в концентрации (10^4 , моль/л): 0 (1), 0.6 (2), 2.0 (3), 5.0 (4), 10 (5), 20 (6). Вставка: зависимость поглощения от концентрации ТФК на длинах волн (нм): 270 (1, 1'), 300 (2, 2') через 1 (1, 2) и 15 мин (1', 2'); растворитель – CH_2Cl_2 .

Механизм кислотного автокатализа при фотолизе илида **1**

Поскольку теоретический анализ распада илида **1** и образующегося из него дикатиона **6** проводили для термической реакции, то возникает вопрос, насколько эти данные могут быть применены к фотолитическому распаду илида **1**. Хорошо очищенный кристаллический илид **1** стабилен и сохраняется практически без изменений в течение нескольких месяцев. Однако, будучи растворенным в CH_2Cl_2 , илид **1** за одни или несколько

суток в темноте превращается в продукты, из которых основным является соль **5**. Темновой процесс такого превращения ускоряется следами кислоты, что соответствует расчетным данным для распада дикатиона **6**. При облучении раствора илида **1** (0.05 моль/л) полностью расходуется за 1 час, при этом основным продуктом, как и в темновом процессе, является соль **5**. Таким образом, разложение илида **1** при облучении и в темновых условиях происходит с промежуточным образованием радикальных интермедиатов (под радикальными интермедиатами имеются ввиду как нейтральные радикалы, так и катион-радикалы) и одинаковых конечных продуктов, но скорость их образования существенно выше при фотолизе.

Таблица 1. TD-DFT-моделирование оптического вертикального возбуждения илида **1** и его протонированной формы **6** в хлористом метиле в соответствующие синглетные состояния*

| Синглетное состояние | 1 | | | 6 | | |
|----------------------|----------------------------|----------------------|--------|----------------------------|----------------------|--------|
| | λ_{ex} , нм | E_{ex} , эВ | f | λ_{ex} , нм | E_{ex} , эВ | f |
| 1 | 355.25 | 3.4900 | 0.0038 | 363.71 | 3.4088 | 0.0067 |
| 2 | 316.45 | 3.9180 | 0.0159 | 354.65 | 3.4960 | 0.0094 |
| 3 | 293.94 | 4.2180 | 0.0861 | 338.58 | 3.6619 | 0.0166 |
| 4 | 292.09 | 4.2448 | 0.0029 | 330.69 | 3.7493 | 0.0944 |
| 5 | 276.50 | 4.4841 | 0.0136 | 290.32 | 4.2706 | 0.0012 |

* λ_{ex} – длина волны возбуждения, E_{ex} – энергия возбуждения, f – сила осциллятора.

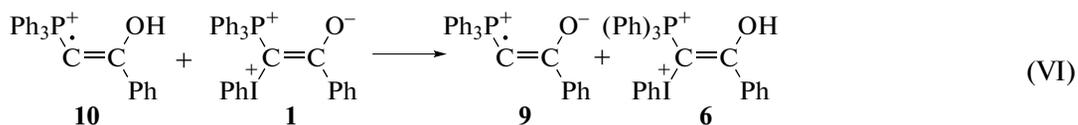
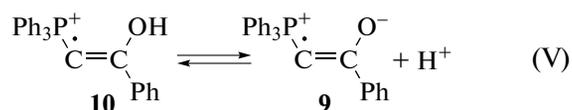
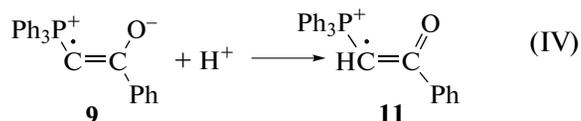
Распад **1** в присутствии следов кислоты ускоряется и при фотолизе. Фотолиз **1** и дикатиона **6** должен приводить к их возбуждению в синглетные состояния. TD DFT-моделирование оптического вертикального возбуждения илида **1** и дикатиона **6** в соответствующие синглетные состояния **1*** и **6*** в хлористом метиле показывает, что при довольно близких энергиях возбуждения **6** и **1** вероятность вертикального возбуждения **1** в первое синглетное состояние почти в два раза ниже по сравнению с таковой для **6** (табл. 1), и потому ожидаемо, что при облучении смеси **1** и **6** образование первого синглетно-возбужденного состояния **6** и его дальнейший распад будет более вероятным. Судя по величинам E_{ex} и f (табл. 1), возбуждение **6** в синглетные состояния 2–4 по

сравнению с аналогичным возбуждением **1** еще более вероятно.

Можно предположить, что, как и в случае темновых реакций (I) и (II), энергии Гиббса для превращения синглетов **6*** в $(\text{PhI})^+$ и катион-радикал **10** будут заметно меньше энергий Гиббса для превращения синглетов **1*** в $(\text{PhI})^+$ и **9**. Это означает, что и фотолитическое разложение **1** в хлористом метиле должно ускоряться кислотами, что подтверждается экспериментальными данными. Вполне разумно ожидать, что значения ΔG^{298} для синглетно-возбужденных состояний **6*** и **1*** будут значительно меньше ΔG^{298} для распада **6** и **1** в основном состоянии, то есть распад **1** при его фотолизе должен происходить заметно быстрее. Для подтверждения этих предположений необходимо провести дополнительное квантово-химическое изучение **6*** и **1*** и термодинамических параметров

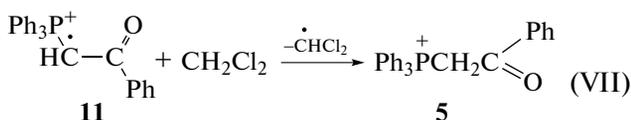
их распада, что представляет собой отдельную задачу.

Дальнейшие превращения радикальных интермедиатов $(\text{PhI})^+$, **9** и **10** происходят по реакциям (III)–(VI):

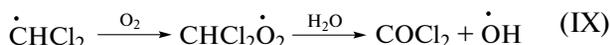
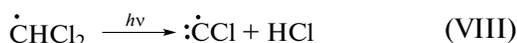


Результатом реакций (III)–(VI) является превращение промежуточных радикальных интермедиатов **9** и **10** в катион-радикал **11**. Как показывают РВЕ0-расчеты с учетом сольватации хлористым метилом, свободная энергия катион-радикала **11** при 25°C на 22.4 ккал моль⁻¹ (94 кДж) ниже, чем таковая для **10**. Другими словами, **11** на 22.4 ккал моль⁻¹ по сравнению с **10** термодинамически более предпочтителен.

Катион-радикал **11** действительно относительно стабилен, его строение было предложено на основании квантово-химического расчета возможной структуры катион-радикала, регистрируемого методом ЭПР при фотолизе илида **1** [18]. В реакции (VII) этого радикала с растворителем образуется фосфониевая соль **5**, основной продукт превращений илида [18], и радикал $\text{C}\cdot\text{HCl}_2$:



Автокатализ фотолиза илида **1** хлористым водородом может осуществляться, по-видимому, за счет фотолитических и темновых превращений радикала растворителя $\dot{\text{C}}\text{HCl}_2$ (образовавшегося в реакциях (III) и (VII)) по реакциям (VIII)–(X), в которых генерируется хлористый водород [15–17]:



Избыток добавленной кислоты выводит илид из реакции, поскольку способствует сдвигу равновесия (схема 2) в сторону дальнейшего превращения реакционно-способного дикатиона **6** в соединения **7** и **8**, которые не являются инициаторами радикальных реакций. Это связано с тем, что превращение **6** в **7** происходит в бимолекулярной реакции с анионом кислоты. Увеличение концентрации кислоты повышает концентрацию последнего и, соответственно, ускоряет эту реакцию. Это объясняет экспериментальное наблюдение, что при избытке кислоты не происходит образования целевых гетероциклов **3** и **4** в присутствии ацетиленов [13]. Подробно закономерности реакции смешанных фосфониево-иодониевых илидов с ацетиленами будут рассмотрены в следующих публикациях.

При использовании идеально чистого илида **1** триггером реакции теоретически должен быть распад самого илида, который запускает последовательность реакций (I)–(X). Однако нельзя исключить, что инициирование реакции при облучении и без него в основном обусловлено именно радикальным распадом дикатиона **6**, а не исходного илида **1**. Об этом свидетельствует зависимость начальной скорости фотолиза от степени очистки различных фосфониево-иодониевых илидов от следов HBF_4 , которая применяется для их получения. В синтезированном илиде **1** даже после очень тщательной отмывки эфиром от HBF_4 могут содержаться следы протонированно-

го илида, дикатиона **6**, на котором происходит первичное иницирование за счет образования катион-радикалов $(\text{PhI})^{+\cdot}$ и **10**. В реакции (III) катион-радикал $(\text{PhI})^{+\cdot}$ и в реакции (V) катион-радикал **10** генерируют новые протоны, которые способствуют появлению дикатиона **6**, а далее процесс развивается в автокаталитическом режиме за счет образующегося из растворителя хлористого водорода в реакциях (III), (VIII), (X). Добавление основания $(\text{Et})_3\text{N}$ в раствор илида **1** ингибирует его фотолитические и темновые реакции, что также подтверждает роль кислот в иницировании реакции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментальное спектрофотометрическое исследование взаимодействия бензоилзамещенного смешанного фосфониево-иодониевого илида **1** с трифторуксусной кислотой и теоретические термодинамические расчеты показали, что фосфониево-иодониевый дикатион существенно более активен в распаде на катион-радикалы, чем исходный илид. Автокаталитический характер фотолитического разложения фосфониево-иодониевого илида обусловлен образованием хлористого водорода в сопряженной радикальной реакции хлористого метилена. При взаимодействии хлористого водорода с исходным илидом образуется более реакционно-способный фосфониево-иодониевый дикатион **6**, что приводит к увеличению скорости образования катион-радикалов, активных в дальнейших превращениях илида и одновременно индуцирующих радикальные реакции растворителя, приводящие к появлению HCl . Закономерности, выявленные для фотолитического разложения **1**, по-видимому, приложимы и к разложению других смешанных фосфониево-иодониевых илидов.

Показано, что протонированная форма илида **1**, образующаяся при его взаимодействии с кислотой, в присутствии избытка последней превращается в соединение **8**, не участвующее в дальнейших реакциях илида. Предложен механизм взаимодействия кислот со смешанными илидами, охарактеризованы продукты взаимодействия и оценены кинетические параметры реакции превращения илида **1** в соединение **8**.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках Гос. задания, тема № 1201253303.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Матвеева Е.Д., Подругина Т.А., Гришин Ю.К., Ткачев В.В., Жданкин В.В., Алдошин С.М., Зефиоров Н.С. // Журн. Орг. Химии. 2003. Т. 39. № 4. С. 572.

2. Матвеева Е.Д., Подругина Т.А., Гришин Ю.К., Павлова А.С., Зефиоров Н.С. // Журн. Орг. Химии. 2007. Т. 43. № 2. С. 209.
3. Матвеева Е.Д., Подругина Т.А., Павлова А.С., Миронов А.В., Зефиоров Н.С. // Изв. АН. Сер. хим. 2008. № 2. С. 391.
4. Dektar J.L., Hacker N.P. // J. Org. Chem. 1990. V. 55. P. 639.
5. Narewska J., Strzelczyk R., Podsiadły R. // J. Photochem. Photobiol. A. 2010. V. 212. P. 68.
6. Матвеева Е.Д., Подругина Т.А., Павлова А.С., Миронов А.В., Зефиоров Н.С. // Изв. АН. Сер. хим. 2008. № 10. С. 2195.
7. Matveeva E.D., Podrugina T.A., Pavlova A.S., Mironov A.V., Gleiter R., Zefirov N.S. // Eur. J. Org. Chem. 2009. № 14. P. 2323.
8. Matveeva E.D., Podrugina T.A., Pavlova A.S., Mironov A.V., Borisenko A.A., Gleiter R., Zefirov N.S. // J. Org. Chem. 2009. V. 74. P. 9428.
9. Matveeva E.D., Podrugina T.A., Taranova M.A., Borisenko A.A., Mironov A.V., Gleiter R., Zefirov N.S. // J. Org. Chem. 2011. V. 76. P. 566.
10. Nekipelova T.D., Kuzmin V.A., Matveeva E.D., Gleiter R., Zefirov N.S. // J. Phys. Org. Chem. 2013. V. 26. P. 137.
11. Matveeva E.D., Vinogradov D.S., Podrugina T.A., Nekipelova T.D., Mironov A.V., Gleiter R., Zefirov N.S. // Eur. J. Org. Chem. 2015. P. 7324.
12. Некипелова Т.Д., Таранова М.А., Матвеева Е.Д., Подругина Т.А., Кузьмин В.А., Зефиоров Н.С. // Докл. АН. 2012. Т. 447. № 3. С. 296.
13. Некипелова Т.Д., Таранова М.А., Матвеева Е.Д., Кузьмин В.А., Зефиоров Н.С. // Кинетика и катализ. 2015. Т. 56. С. 411.
14. Levina I.I., Klimovich O.N., Bormotov D.S., Vinogradov D.S., Kononikhin A.S., Dement'eva O.V., Senchikhin I.N., Podrugina T.A., Nikolaev E.N., Kuzmin V.A., Nekipelova T.D. // J. Phys. Org. Chem. 2018. V. 31. P. e3844. doi 10.1002/poc.3844
15. Symons J.P., Yarwood A.J. // Trans. Faraday Soc. 1963. V. 59. P. 90.
16. Михеев Ю.А., Пустошный В.П., Топтыгин Д.Я. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1976. № 9. С. 2094.
17. Park H.-R., Jeong Y.-T., Kim M.-S., Woo H.-G., Nam H.-S. // Bull. Korean Chem. Soc. 1997. V. 18. P. 287.
18. Некипелова Т.Д., Каспаров В.В., Коварский А.Л., Воробьев А.Х., Подругина Т.А., Виноградов Д.С., Кузьмин В.А., Зефиоров Н.С. // Докл. АН. 2017. Т. 474. № 6. С. 707.
19. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A., Jr. // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. P. 1347.
20. Adamo C., Barone V. // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. P. 6158.
21. Schuchardt K.L., Didier B.T., Elsethagen T., Sun L., Gurunoorathi V., Chase J., Li J., Windus T.L. // J. Chem. Inf. Model. 2007. V. 47. P. 1045.
22. Mennucci B. // WIREs Comput. Mol. Sci. 2012. V. 2. P. 386.
23. Casida M.E., Huix-Rotllant M. // Annu. Rev. Phys. Chem. 2012. V. 63. P. 287.
24. Okuyama T., Takino T., Sato K., Ochiai M. // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. P. 2275.

The Role of an Acid in the Decomposition of Mixed Benzoyl-Substituted Phosphonium-Iodonium Ylide

T. D. Nekipelova^{a,*}, T. A. Podrugina^b, D. S. Vinogradov^b, P. I. Dem'yanov^b, and V. A. Kuzmin^a

^a*Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences, ul. Kosygina, 4, Moscow, 119334, Russia*

^b*Lomonosov Moscow State University, Chemical Faculty, Lenin Hills, 1, bild. 3, Moscow, 119991 Russia*

**e-mail: nekip@sky.chph.ras.ru*

Received May 18, 2018

Abstract—Mixed phosphonium-iodonium ylides allow the synthesis of not easily accessible and novel heterocyclic compounds. Photoinitiated reactions of phosphonium-iodonium ylides with acetylenes proceed with induction time and are catalyzed by acids, the acids formed in the reaction among them. The kinetic peculiarities of the reaction between the benzoyl-substituted phosphonium-iodonium ylide and trifluoroacetic acid were studied by UV-visible spectrophotometry. The kinetic parameters of the reaction were determined. The mechanism of the autocatalysis by acids has been proposed, which involves the formation of a protonated form of the ylide active in the decomposition into radical cations. The more active decomposition of the protonated ylide is confirmed by theoretical thermochemical calculations.

Keywords: phosphonium-iodonium ylides, acid catalysis, radical decomposition, theoretical thermochemical analysis