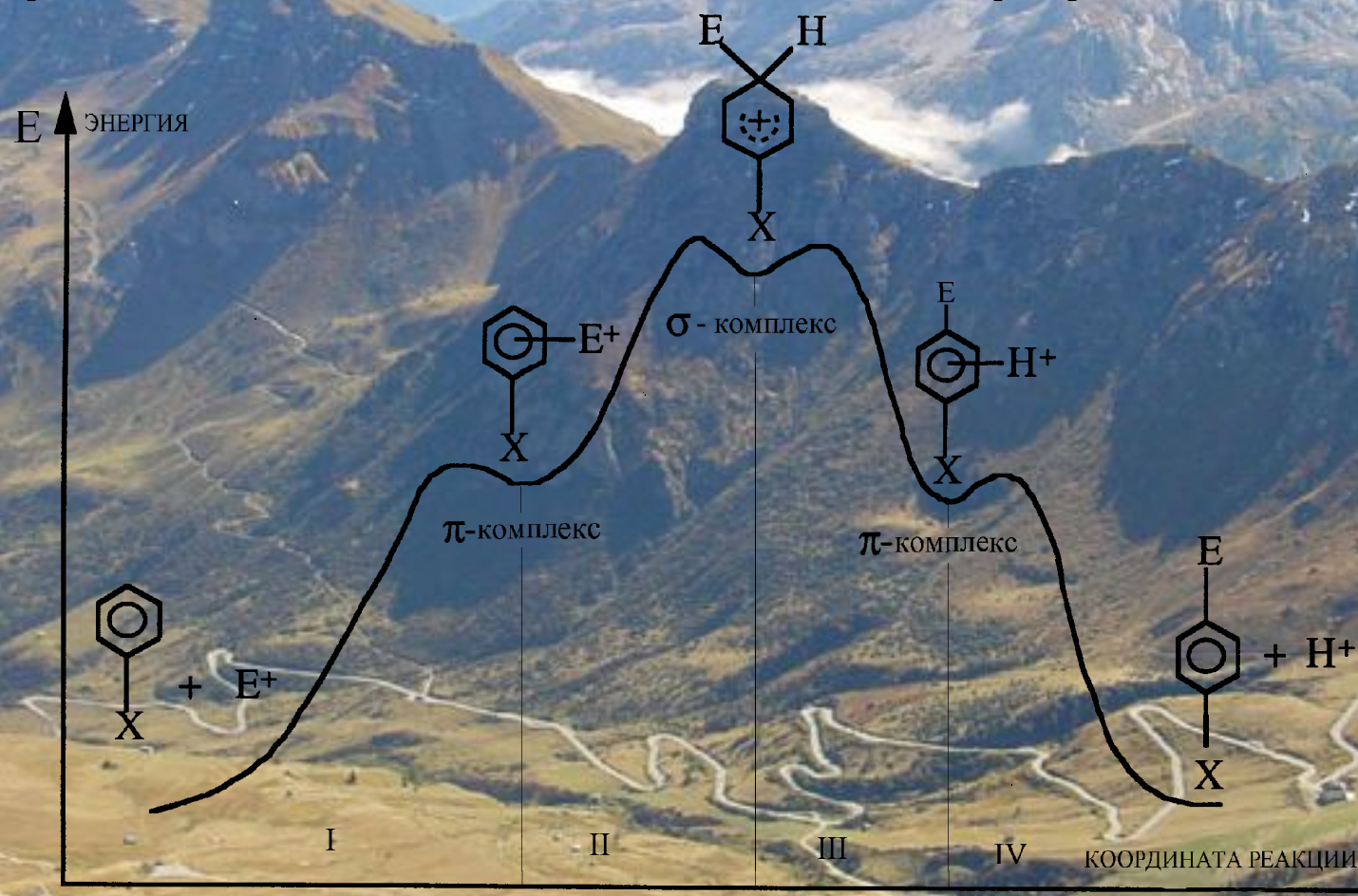


**Теоретическое изучение
реакций электрофильного
иодирования ароматических
углеводородов в газовой
фазе и растворах методом
DFT B3LYP/6-311G***

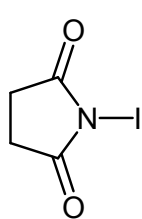
Проведение комплекса неэмпирических квантово-химических вычислений в высоких базисах для определения количественных параметров реакционной способности субстратов и реагентов, механизмов электрофильного иодирования в сопоставлении с хлорированием



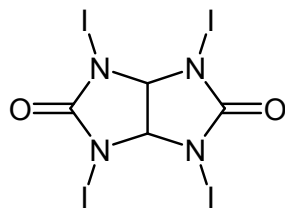
Теоретическое изучение электронного строения и реакционной способности иодирующих агентов

ICI, HOI, MeOI, CH₃COOI,

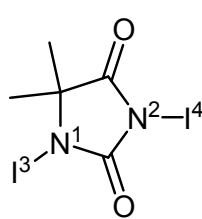
CF₃COOI, CF₃SO₂OI, HOSO₂OI,



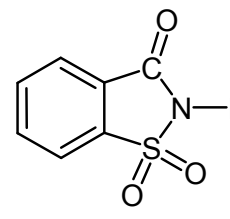
NIS



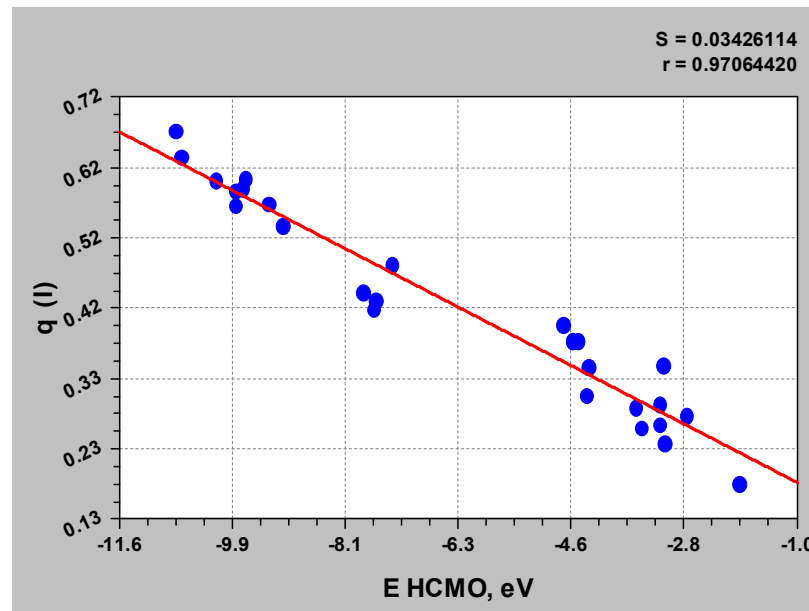
TIG



DIH



NISAC



CF₃SO₂OI

HOSO₂OI

NISAC

CF₃COOI

DIH

CH₃COOI

NIS

TIG

HOI

CH₃OI

I-Cl

H₂O⁺I

CH₃OH⁺I ~ CF₃SO₂⁺HOI

IOSO₂OH₂⁺

CF₃CO⁺HOI

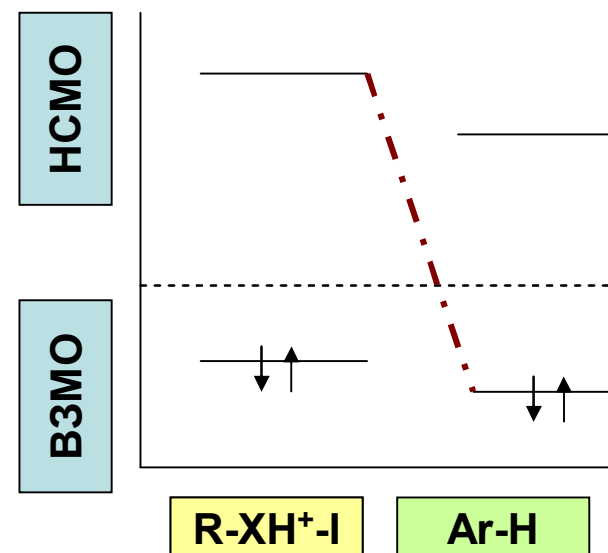
CH₃CO⁺HOI

ICI⁺H

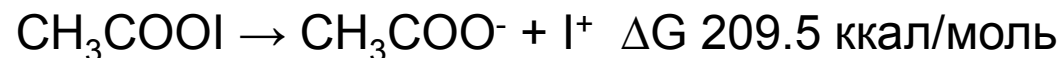
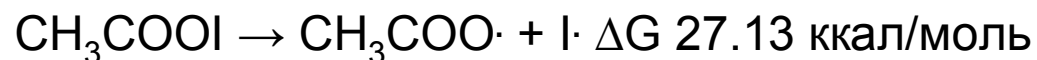
NISAC-H⁺

NIS-H⁺

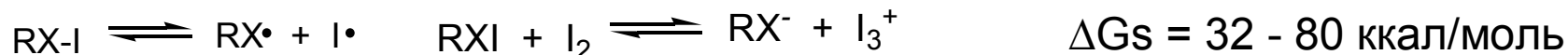
TIG-H⁺ ~ DIH-H⁺



Теоретическое изучение электронного строения и реакционной способности иодирующих агентов



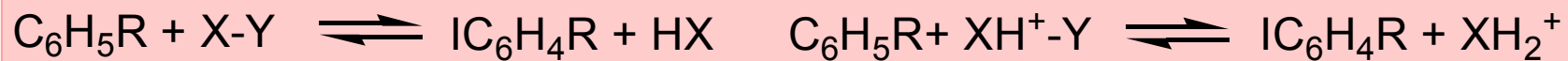
В нейтральных средах реагенты RX-I не могут быть источником I⁺, а потому сами являются истинными иодирующими реагентами



Истинными иодирующими реагентами в кислотных средах являются протонированные формы RXIH⁺ и I₃⁺

Благодаря термодинамически вероятным процессам образования I₃⁺ и иодного обмена реагентов X-I с гидроксилсодержащими растворителями, реакционная способность большинства иодирующих агентов должна определяться не единственной структурой, а набором существующих в растворах электрофильных иодирующих частиц, соотношение которых должно зависеть от концентрации реагента и природы используемого растворителя

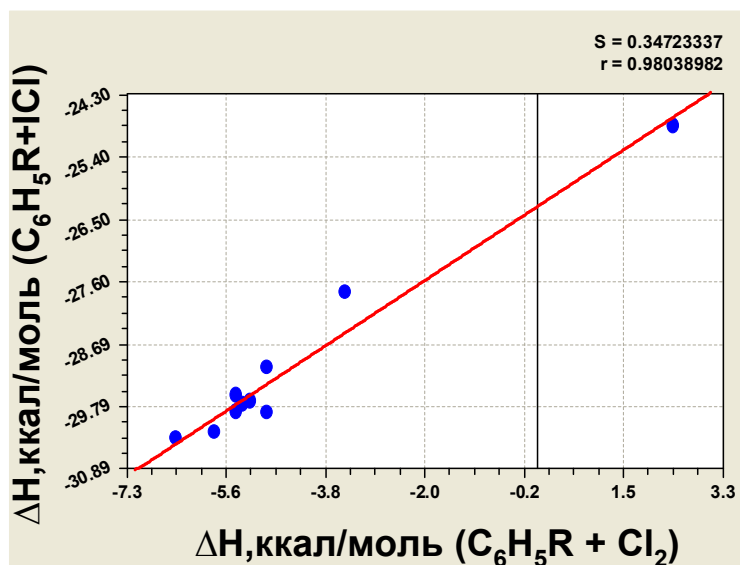
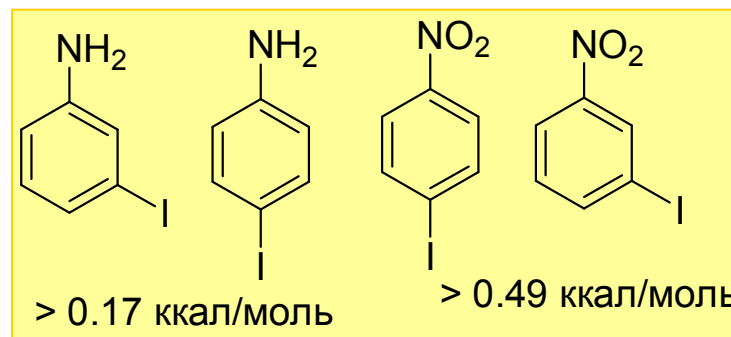
Термодинамические характеристики иодирования и хлорирования



R = H, Me, t-Bu, OH, NH₂, NO₂

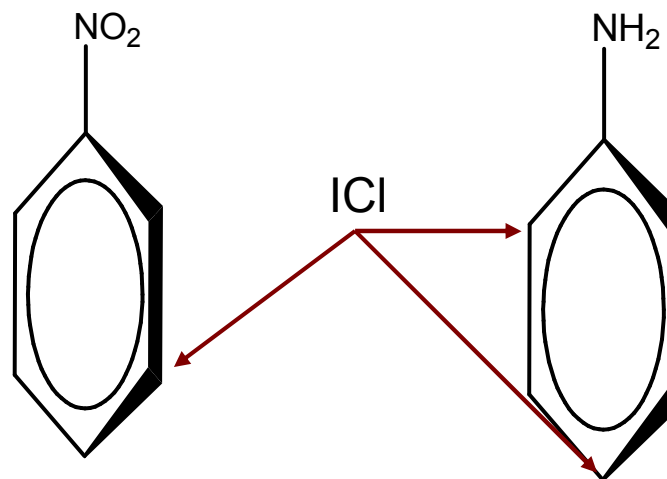
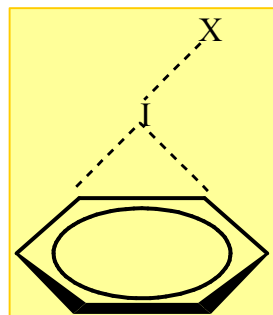
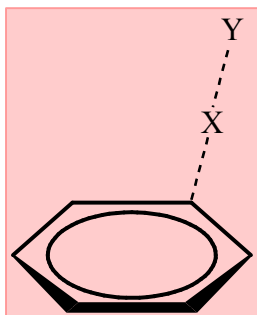
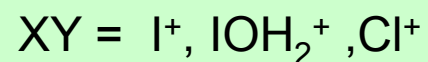
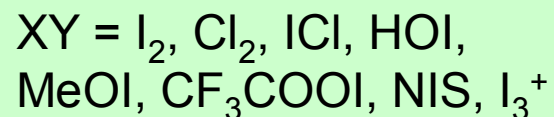
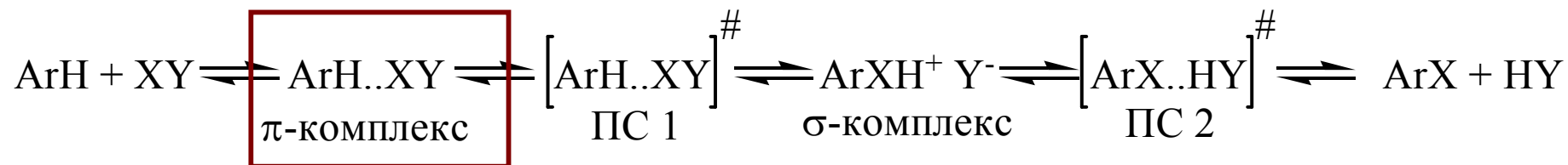
X-Y = Cl₂, ICl

1. Природа субстратов влияет на термодинамику иодирования малым и нерегулярным образом.
2. Реакции иодирования изученных бензолов не подчиняются термодинамическому контролю

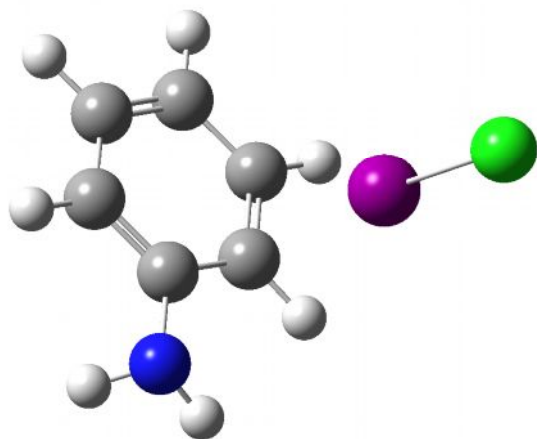


3. Отсутствуют специфические отличия между иодированием и хлорированием в газовой фазе

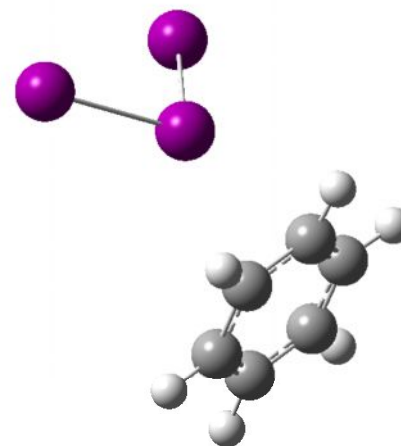
Строение и устойчивость π-комплексов



π-Комплексы являются истинными интермедиями галогенирования,
т.е. лежат на маршруте реакции



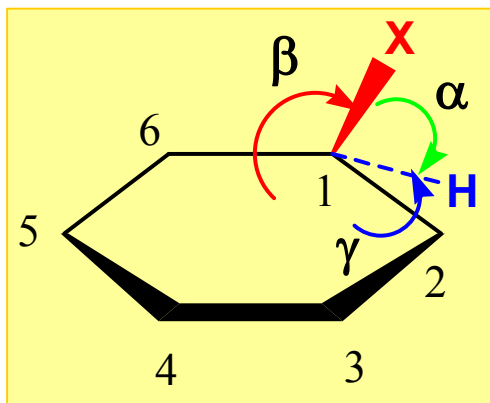
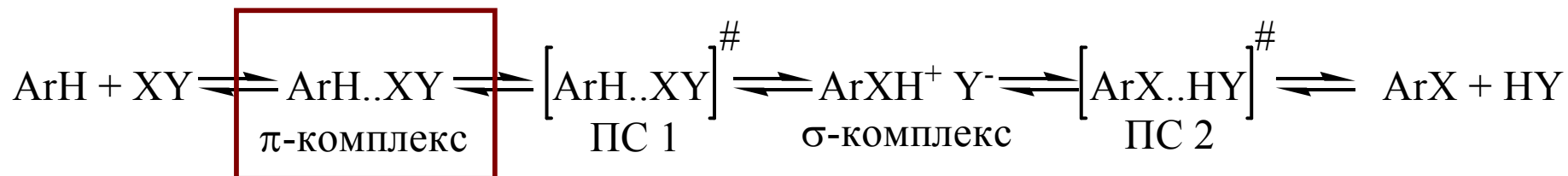
**Молекулярная модель π -комплекса
анилина и I-Cl с ориентацией
в о-положение**



**Молекулярная модель π -комплекса
бензола и I_3^+**

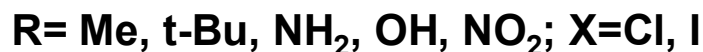
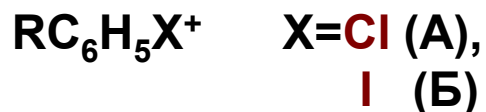


Строение и устойчивость σ -комплексов



σ -комплекс (А) в большей мере похож на продукты, чем комплекс (Б), т.е. имеет более «поздний» характер

наиболее устойчивыми оказались σ -комплексы, отвечающие правилам электрофильного замещения

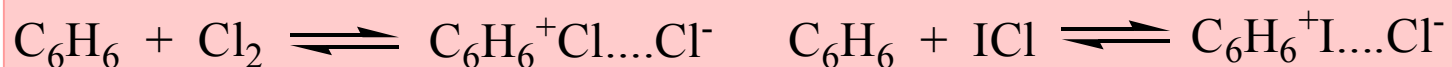
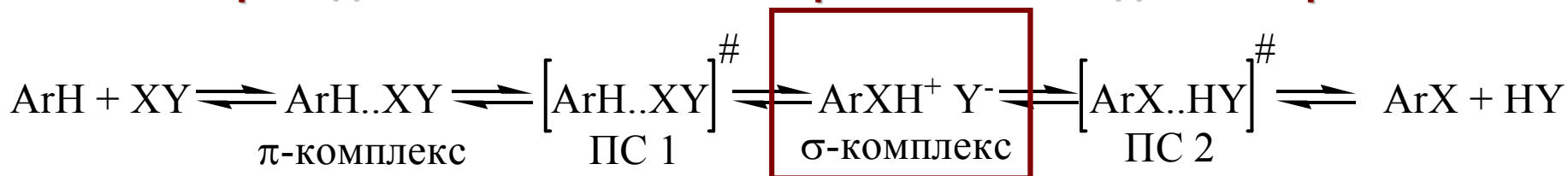


$$\Delta G^\sigma_s = 5.46 - (-33.87), \text{ккал/моль}$$

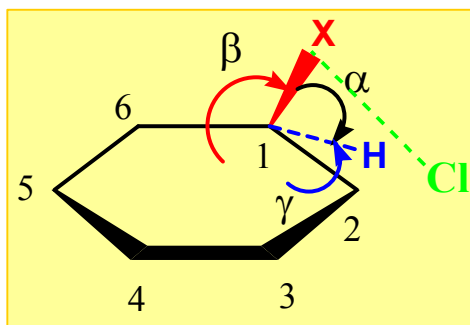
$$\Delta G^\sigma_s = 24.99 - (-19.39), \text{ккал/моль}$$

В целом σ -комплексы $\text{RC}_6\text{H}_5\text{Cl}^+$ более устойчивы, чем их иодсодержащие аналоги $\text{RC}_6\text{H}_5\text{I}^+$, что соответствует большим относительным скоростям электрофильного хлорирования аренов

Переходные состояния и поверхности свободных энергий



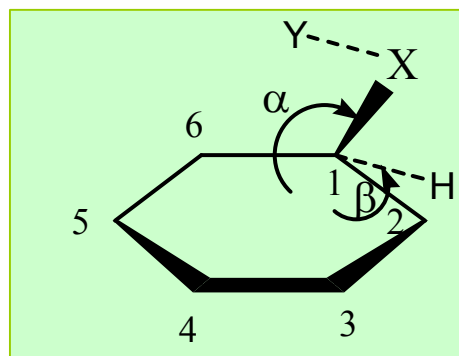
$\Delta H^\sigma = 37.13$; $\Delta G^\sigma = 45.08$;
 $\Delta G_{\text{solv}}^\sigma = 24.24$ ккал/мол



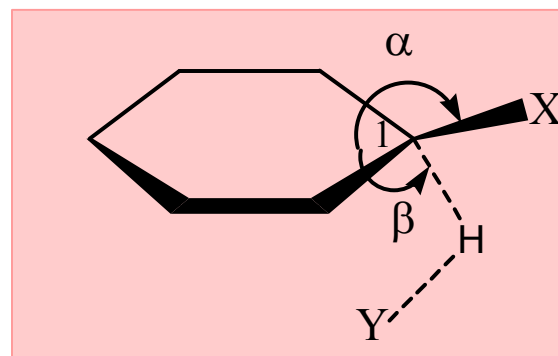
$\Delta H^\sigma = 49.57$; $\Delta G^\sigma = 58.52$;
 $\Delta G_{\text{solv}}^\sigma = 36.51$ ккал/мол

X=Cl, I

Электрофилы: Cl₂, ICl

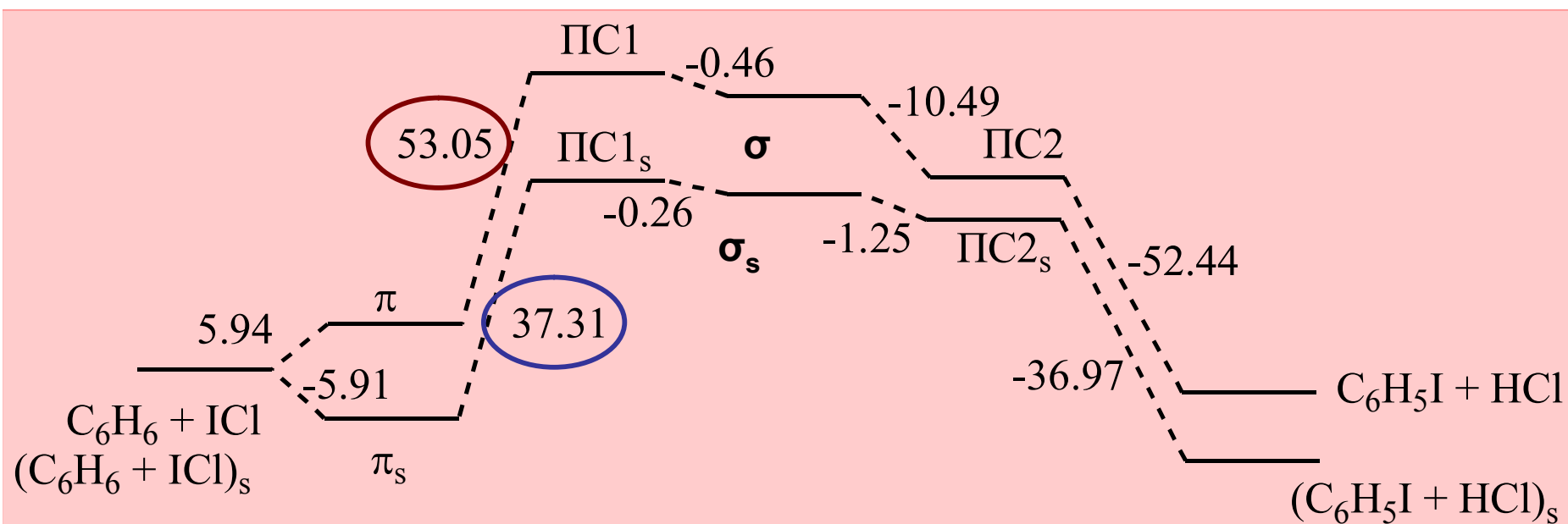
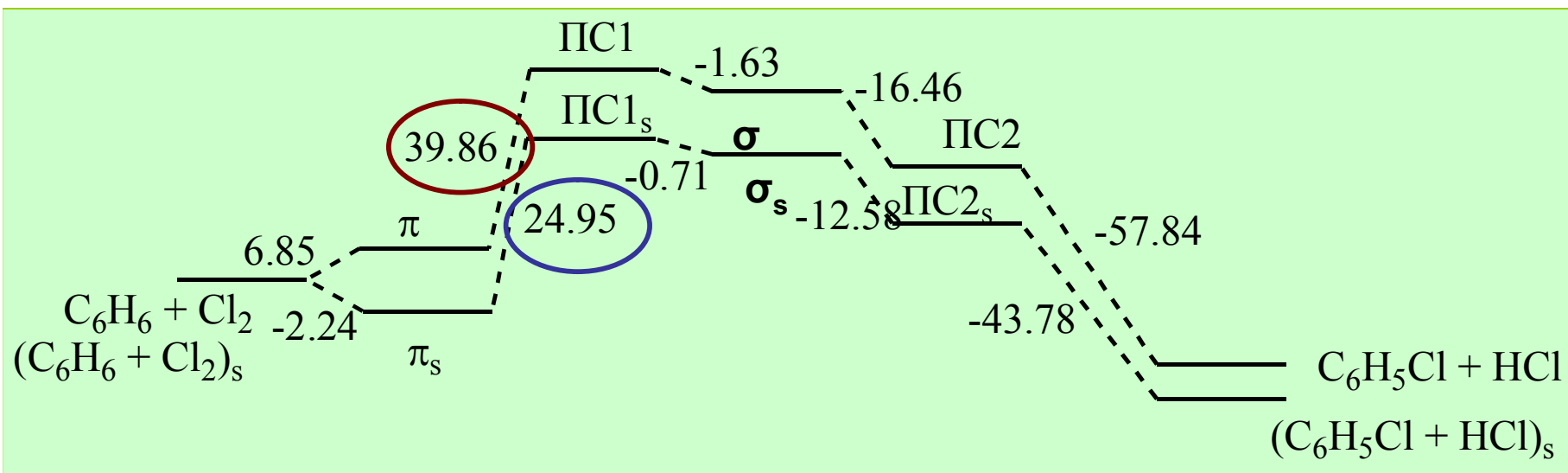


ПС1

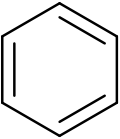
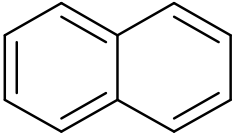
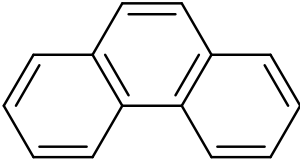
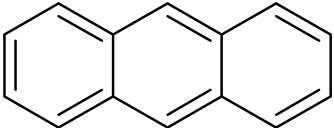


ПС2

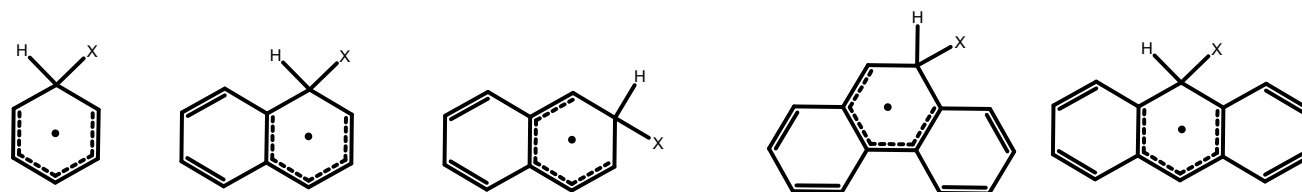
Профиль поверхности свободных энергий реакции бензола с Cl₂ и ICl



Теоретический анализ реакций галогенирования полициклических аренов

					
		нафталин	фенантрен	антрацен	
$\text{Ar-H} + \text{ICl} \rightarrow \text{Ar-I} + \text{HCl}$	-4.41	-2.86	-2.44	-0.79	ΔG , ккал/моль
$\text{Ar-H} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Ar-Cl} + \text{HCl}$	-29	-28.1	-27.8	-27	

Термодинамическая
вероятность иодирования

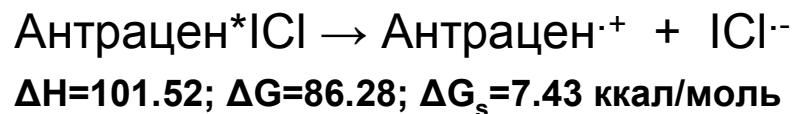
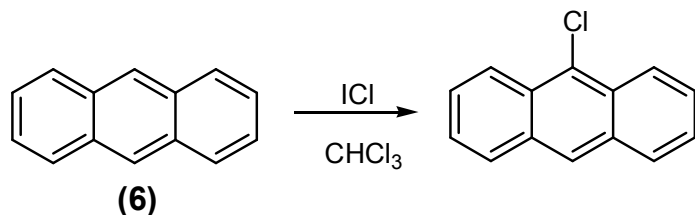


Снижение ΔH^σ , ΔG^σ

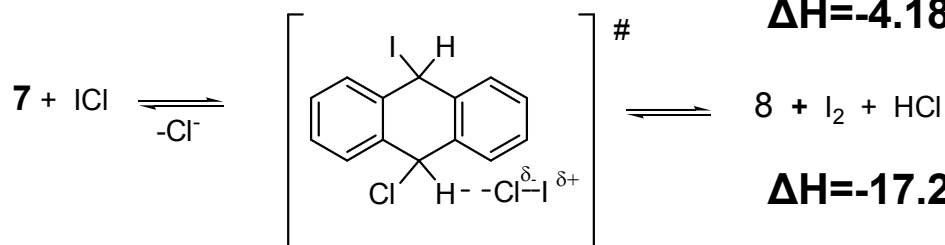
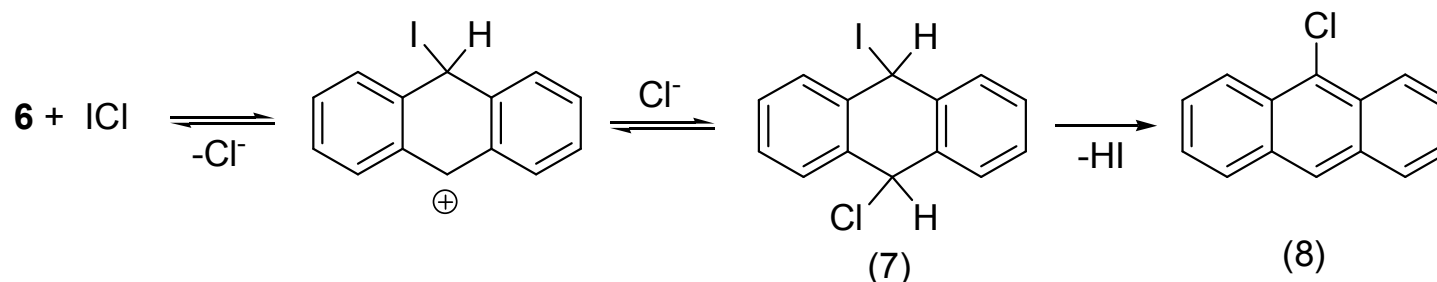
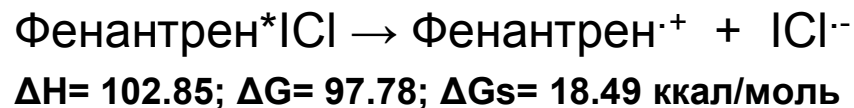


Повышенная кинетическая активность фенантрена и антрацена должна бы проявляться при иодировании без аномалий

Теоретический анализ реакций галогенирования полициклических аренов



Turner D. E. et.al. *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 24, 7335.



Реакции иодирования высокодонорных полициклических аренов в значительной мере контролируются термодинамическими факторами. Хлорирование антрацена и фенантрена ICl с наибольшей вероятностью протекает через стадии электрофильного иодирования-дегидроиодирования