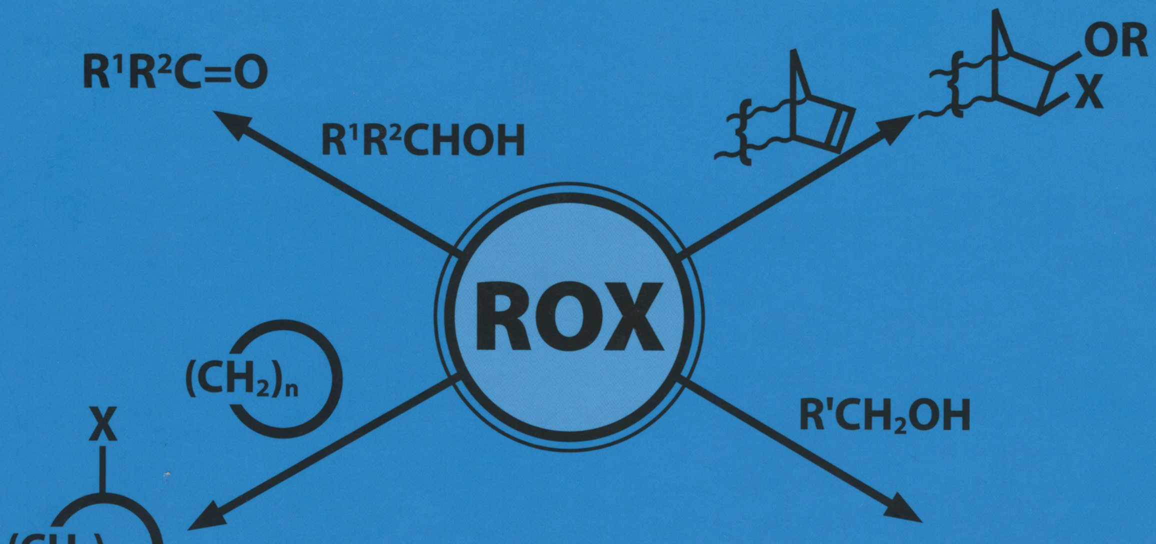
Р. И. ХУСНУТДИНОВ
А. Р. БАЙГУЗИНА
У. М. ДЖЕМИЛЕВ

Органические и неорганические ГИПОГАЛОГЕНИТЫ в органическом синтезе



НАУКА

ИНСТИТУТ НЕФТЕХИМИИ И КАТАЛИЗА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

Р. И. ХУСНУТДИНОВ
А. Р. БАЙГУЗИНА
У. М. ДЖЕМИЛЕВ

Органические и неорганические ГИПОГАЛОГЕНИТЫ в органическом синтезе

МОСКВА НАУКА 2016

УДК 546+547
ББК 24.4
Х98

*Издание осуществлено при финансовой поддержке
Российского фонда фундаментальных исследований
по проекту № 16-13-00072Д*

Издание РФФИ не подлежит продаже

Рецензенты:
доктор химических наук *Г.Ю. Ишмуратов,*
доктор химических наук *В.В. Зорин*

Хуснутдинов Р.И., Байгузина А.Р., Джемилев У.М.
Органические и неорганические гипогалогениты в органическом синтезе / Р.И. Хуснутдинов, А.Р. Байгузина, У.М. Джемилев ; Институт нефтехимии и катализа РАН. – М. : Наука, 2016. – 279 с. – ISBN 978-5-02-039977-8.

Монография знакомит читателя с достижениями отечественных и зарубежных исследователей в области применения органических и неорганических гипогалогенитов в органическом синтезе. Представлены сведения о методах синтеза и физико-химических свойствах гипогалогенитов и типах реакций алкилгипогалогенитов (ROX) с различными классами органических соединений. Основными реакциями являются галогенирование С–Н- и N–Н-связей, аминогидроксилирование, окисление и присоединение ROX к кратной связи. Особый интерес и перспективность представляет такое направление в химии алкилгипогалогенитов, как каталитическое генерирование ROX из нейтральных соединений – спиртов и галогенметанов под действием металлокомплексных катализаторов, и реакции с их участием. Рассмотрены реакции неорганических гипогалогенитов с углеводородами, олефинами и спиртами под действием марганец-, железо-, никель- и рутенийсодержащих металлокомплексных катализаторов.

Для научных работников, инженеров, преподавателей, аспирантов и студентов химических и химико-технологических вузов.

ISBN 978-5-02-039977-8

© Хуснутдинов Р.И., Байгузина А.Р., Джемилев У.М., 2016
© Институт нефтехимии и катализа РАН, 2016
© ФГУП Издательство «Наука», редакционно-издательское оформление, 2016

ŋqdqɏeɎ bɆ dədɆbɎɜə d ɕɔɑbɔɏ Ɉqdqɏqɏè

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 5
Литература 6

Глава 1

МЕТОДЫ СИНТЕЗА АЛКИЛГИПОГАЛОГЕНИТОВ ROCl, ROBr И ROI 7
Литература 13

Глава 2

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКИЛГИПОГАЛОГЕНИТОВ 16
Литература 37

Глава 3

ПРИМЕНЕНИЕ АЛКИЛГИПОГАЛОГЕНИТОВ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ 40
3.1. ROCl, ROBr и ROI в галогенировании органических соединений 40
3.1.1. Галогенирование по sp^3CH-связи 40
3.1.2. Галогенирование ароматических соединений 45
3.2. Реакции алкилгипогалогенитов с ненасыщенными соединениями 53
3.2.1. Реакции ROX с олефинами 53
3.2.2. Присоединение алкилгипогалогенитов к ацетиленам 69
3.2.3. Реакции алкилгипогалогенитов с 1,3-диенами 71
3.3. Алкилгипогалогениты в окислительных реакциях 76
3.3.1. Окисление спиртов 76
3.3.2. Окисление альдегидов и простых эфиров 84
Литература 86

Глава 4

РЕАКЦИИ АЛКИЛГИПОГАЛОГЕНИТОВ С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ 91
4.1. Взаимодействие ROX с аммиаком и первичными аминами 91
4.2. Реакции ROX с вторичными аминами 96
4.3. Алкилгипогалогениты в синтезе азотгетероциклов 106
4.4. Аминогидроксилирование по Шарплессу 117
4.5. Взаимодействие ROX с диазосоединениями 134
4.6. Реакции ROX с гидроксиламинами, оксимами и нитрилами 136
4.7. Алкилгипогалогениты в реакциях с участием S- и Se-органических соединений 137
4.8. Реакции ROX с соединениями фосфора 144
Литература 146

Глава 5

ГЕНЕРИРОВАНИЕ АЛКИЛГИПОИОДИТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ СПИРТОВ С I_2 В ПРИСУТСТВИИ СОЕДИНЕНИЙ РТУТИ, СЕРЕБРА И РЕАКЦИИ С ИХ УЧАСТИЕМ 150
Литература 155

ŋqdqɏeɎ bɆ dədɆbɎɜə d ɕɔɑbɔɏ Ɉqdqɏqɏè

ŋqdbȺeɎ bɆ dədɆbɎɜə d ɕɔɑbɔȺ Ɉqddɏqɐè

Глава 6
НЕОБЫЧНЫЕ РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ АЛКИЛГИПОГАЛОГЕНИТОВ 156
Литература 162

Глава 7
КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГЕНЕРИРОВАНИЕ АЛКИЛГИПОГАЛОГЕНИТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ СПИРТОВ С ГАЛОГЕНМЕТАНАМИ И РЕАКЦИИ С ИХ УЧАСТИЕМ 164
Литература 174

Глава 8
СИСТЕМЫ CX_4–ROH–КАТАЛИЗАТОР В СИНТЕЗЕ ХИНОЛИНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ 176
Литература 180

Глава 9
СИСТЕМЫ CX_4–ROH–КАТАЛИЗАТОР В СИНТЕЗЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ 181
Литература 186

Глава 10
НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ГИПОГАЛОГЕНИТЫ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ 188
10.1. Окислительные реакции с участием неорганических гипогалогенитов 188
10.2. Реакции неорганических гипогалогенитов с соединениями, содержащими первичную и вторичную аминогруппы 197
10.3. Системы $NaOCl–CH_3COOH$ и $Ca(OCl)_2–CH_3COOH$ в реакциях окисления и хлорирования 204
Литература 212

Глава 11
ТЕМРО В КАТАЛИЗЕ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ С УЧАСТИЕМ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ГИПОГАЛОГЕНИТОВ 214
Литература 223

Глава 12
ОКИСЛЕНИЕ И ХЛОРИРОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ГИПОГАЛОГЕНИТАМИ В ПРИСУТСТВИИ МЕЖФАЗНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ 225
Литература 235

Глава 13
СОЕДИНЕНИЯ РУТЕНИЯ В КАТАЛИЗЕ РЕАКЦИЙ С УЧАСТИЕМ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ГИПОГАЛОГЕНИТОВ 236
13.1. Окисление олефинов 237
13.2. Окисление эфиров 240
13.3. Окисление спиртов 243
Литература 246

Глава 14
КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ Mn И Fe В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ С УЧАСТИЕМ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ГИПОГАЛОГЕНИТОВ 248
Литература 267

Глава 15
НИКЕЛЕВЫЕ КОМПЛЕКСЫ В КАТАЛИЗЕ РЕАКЦИЙ ОКИСЛЕНИЯ И ГАЛОГЕНИРОВАНИЯ С УЧАСТИЕМ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ГИПОГАЛОГЕНИТОВ 269
Литература 277

ŋqdbȺeɎ bɆ dədɆbɎɜə d ɕɔɑbɔȺ Ɉqddɏqɐè

ŋqdqɐeʏ bɆ dədɆbʏɜə b ɕɔɑɡɔʏ Ɉqdqʏqɐè

Литература

1. *Querci C., Strologo S., Ricci M.* // Tetrahedron Let. 1990. V. 31, № 45. P. 6577.
2. *O'Connor K.J., Burrows C.* // J. Org. Chem. 1991. V. 56, № 3. P. 1344.
3. *Yamazaki S.* // Synth. Com. 1999. V. 29, № 13. P. 2211.
4. Пат. 11322716 Япония (1999); C.A. 1999. V. 132. 3318.
5. *Yoon H., Burrows C.* // J. Am. Chem. Soc. 1988. V. 110. P. 4087.
6. *Yamazaki S., Yamazaki Y.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1991. V. 64. P. 3185.
7. *Yoon H., Wagler T.R., O'Connor K.J., Burrows C.* // J. Am. Chem. Soc. 1990. V. 112. P. 4568.
8. *Wagler T.R., Fang Y., Burrows C.J.* // J. Org. Chem. 1989. V. 54. P. 1584.
9. *Kureshly R.I., Khan N.H., Abdi S.H.R., Patel S.T., Iyer P., Suresh E., Dastidar P.* // J. Mol. Catal. A: Chem. 2000. V. 160. P. 217.
10. *Kureshy R.I., Khan N.H., Abdi S.H., Iyer P., Bhatt A*.K. // J. Mol. Catal. A.: Chem. 1998. V. 130. P. 41.
11. *Xia Q.-H., Ge H.-Q., Ye C.-P., Liu Z.-M., Su K.-X.* // Chem. Rev. 2005. V. 105, № 5. P. 1603.
12. *Rispens M., Gelling O., de Vries A., Meetsma A., Bolhuis F., Feringa B.* // Tetrahedron. 1996. V. 52. № 10. P. 3521.
13. *Oyama S.T. et al.* Catalytic selective oxidation // Principles and new approaches in selective catalytic homogeneous oxidation. Washington, DC: ACS, 1993. Ch. 6. P. 67.

ŋqdqɐeʏ bɆ dədɆbʏɜə b ɕɔɑɡɔʏ Ɉqdqʏqɐè

Научное издание

Хуснутдинов Равил Исмагилович
Байгузина Альфия Руслановна
Джемилев Усеин Меметович

ОРГАНИЧЕСКИЕ И НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ГИПОГАЛОГЕНИТЫ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

Утверждено к печати
Ученым советом
Института нефтехимии и катализа РАН

Редакторы *М.В. Грачева, Л.В. Филиппова*
Художник *В.Ю. Яковлев*
Корректоры *А.Б. Васильев,*
Р.В. Молоканова, Т.И. Шеповалова

ŋqdqɏeɎ bɆ dədɆbɎɜə d ȿɔɑbɔɏ Ɉqddɏqɏè

Подписано к печати 25.09.2016
Формат 60 × $84^1/_8$. Гарнитура Newton
Печать офсетная. Усл.печ.л. 32,6.
Усл.кр.-отт. 33,0. Уч.-изд.л. 22,0
Тираж 300 экз. Тип. зак.

ФГУП Издательство «Наука»
117997, Москва, Профсоюзная ул., 90

E-mail: secret@naukaran.com
www.naukaran.com

ФГУП Издательство «Наука»
(Типография «Наука»)
121099, Москва, Шубинский пер., 6

ŋqdqɏeɎ bɆ dədɆbɎɜə d ȿɔɑbɔɏ Ɉqddɏqɏè