

СИНТЕЗ ИОДПОЛИФТОРАРЕНОВ ИЗ ПОЛИФТОРАРЕНТИОЛОВ И КИО₃

© 2024 г. П. В. Никульшин^{1,2}, А. М. Максимов², А. С. Виноградов², В. Е. Платонов^{2,*}

¹ Институт элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова
Российской академии наук, Москва, 119334 Россия

² Новосибирский институт органической химии имени Н. Н. Ворожцова
Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: platonov@nioch.nsc.ru

Поступило в редакцию 25 июля 2024 г.

После доработки 30 августа 2024 г.

Принято к печати 2 сентября 2024 г.

Нагреванием полифторарентиолов с иодатом калия при 150–235°C в ампулах получен ряд иодполифтораренов в качестве основных продуктов наряду с диполифторарилсульфанами.

Ключевые слова: полифторарентиолы, иодполифторарены, диполифторарилсульфаны, термические превращения, иодат калия

DOI: 10.31857/S0044460X24050098, **EDN:** FJXCYX

ВВЕДЕНИЕ

Среди полифторароматических соединений определенный интерес представляют иодполифторарены. Эти соединения вступают в реакции Pd-катализируемого кросс-сочетания. Таким путем в реакциях алкинирования иодполифтораренов были получены производные в результате замены атомов иода на терминальные алкины [1–4]. При кросс-сочетании иодпентафторбензола **1** с триметилсилилпентафторфенилацетиленом синтезирован дипентафторфенилацетилен [1]. Из иодарена **1**, 2-(триметилсилил)фурана в присутствии Pd-катализатора и основания синтезирован 2-пентафторфенилфуран [5]. При взаимодействии 1,2-диодтетрафторбензола с Sn-производными тиофена в присутствии Pd-катализатора получены соответствующие бистиофеновые производные тетрафторбензола [6]. Иодполифторарены представляют интерес для получения сокристаллов [7], жидких кристаллов [8], органических полупроводниковых материалов [9], перовскитовых солнечных элементов [10, 11]. Среди методов синтеза иодполифтораренов

с участием иода известно получение соединения **1** и его некоторых производных. Так, электрофильным иодированием пентафторбензола **2** в 20%-ном олеуме получен иодарен **1** с выходом 71% [12]. В реакции 2,3,5,6-тетрафторфенола с I₂ в присутствии H₂SO₄ образуется 4-иод-2,3,5,6-тетрафторфенол (выход 26%) [13]. 1,2-Дииодтетрафторбензол получен взаимодействием 1,2,3,4-тетрафторбензола с иодом в 65% олеуме с выходом 82% [14]. Смесь I₂ и HIO₃ в диоксане была использована для введения атома иода в полифторанилины. Таким способом, например, из 2,3,5,6-тетрафторанилина, 2,3,5-трифтор-4-трифторметиланилина получены 4-иод-2,3,5,6-тетрафторанилин и 2-иод-3,5,6-трифтор-4-трифторметиланилин соответственно [2]. Соединение **1** синтезировано и при взаимодействии пентафторфенилмагнийхлорида с иодом [15]. Нагреванием пентафторбензоата серебра с иодом получен иодарен **1** с выходом 55% [16].

Ранее нами был разработан удобный метод введения атомов хлора и брома в полифторарены путем термической замены легко и селективно вводимой в полифторарен с помощью реакций

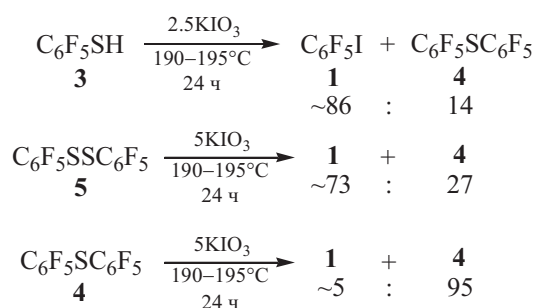
нуклеофильного замещения тиольной группы [17] на атом хлора и брома, заключающийся в нагревании полифторарентиолов при температуре 200–240°C с PCl_5 либо SO_2Cl_2 и с VBr_2 либо PBr_5 в ампулах [2, 18]. При изучении замены тиольной группы на атомы хлора было высказано соображение, что в процессе замещения происходит промежуточное образование полифтораренсульфенилхлоридов, которые, реагируя с атомом хлора, превращаются в полифтораренхлориды. Был предложен гомолитический механизм для этого процесса, как и для замещения тиольной группы на атом брома под действием VBr_2 либо PBr_5 в полифторарентиолах [2]. Замещение серосодержащего заместителя на атомы хлора и брома согласуется со сравнением данных по энергиям связи C–Cl (81 ккал), C–Br (68 ккал) и C–S (65 ккал) [19]. Менее прочная связь C–S превращается в более прочные связи C–Cl и C–Br. В то же время энергия связи C–I составляет 57 ккал [19], и возможность замены серосодержащего заместителя на атом иода гомолитически представляется менее вероятной по сравнению с заменой на атомы хлора и брома. Такому предположению не противоречат результаты реакций пентафторбензолтиола **3** и 4-замещенных тетрафторбензолтиолов с иодом и тетрафторэтиленом в проточной системе при 350–460°C, приводящих к получению перфтор-2,3-дигидробензо[*b*]тиофена через промежуточное образование под действием иода пентафторбензолтиильного радикала **A** и его производных [20]. Кроме того, в этом плане представляют интерес и результаты реакций замены атома иода в иодполифтораренах на атом серы. Так, при нагревании соединения **1** с серой при 230°C с выходом 70% получен декафтордифенилсульфан **4**. Аналогично, путем замены атомов иода на атомы серы в 2,2'-дииодоктафтордифениле при 320°C и в 1,2-дииодтетрафторбензоле при 250°C синтезированы октафтордифенилтиофен (выход 30%) и октафтортиоантрен (выход 60%) соответственно, вероятно, при участии радикалов [21]. В фотохимической реакции иодарена **1** с бистрифторметилдисульфидом атом иода был замещен на трифторметилсульфидную группу, возможно, при участии пентафторфенильного радикала [22]. Приведенные выше примеры замещения атома иода на серосодержащую функцию, происходящие, вероятно, при участии радикалов, а также замещение тиольных групп в полифторарентиолах на атомы хлора и брома по гомолитическому

механизму показывают, что замена тиольных групп в полифторарентиолах на атомы иода по гомолитическому механизму не является очевидной, хотя и полностью исключать такую возможность, видимо, нецелесообразно. Учитывая эти обстоятельства, представляло интерес исследовать возможность замены SH-группы в полифторарентиолах на атомы иода с помощью иодпроизводного, содержащего иод в окисленной форме. В этом случае повышается электрофильность иода [23]. При этом не исключено, что с помощью электрофильного иода увеличится вероятность его взаимодействия с атомом серы в полифторарентиолах. Это могло бы способствовать дальнейшим превращениям этих соединений. В этой связи нами впервые были изучены реакции полифторарентиолов с KIO_3 . При этом синтез полифторарентиолов [17] является частью исследований серосодержащих фторорганических соединений, представляющих постоянный интерес для химиков [24]. Недавно был найден новый и общий подход к получению фторированных дибензо-1,2,5,6-тетратиоцинов конденсацией полифторароматических 1,2-дисульфенилхлоридов под действием Cu . Этот метод открывает путь к неизученному классу фторированных гетероциклов, содержащих атомы серы [25].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Нагревание тиола **3** с KIO_3 при 190–195°C в течение 24 ч привело к получению реакционной смеси, содержащей преимущественно иодарен **1**, наряду с небольшим количеством сульфана **4**. В реакции декафтордифенилдисульфана **5** с KIO_3 в этих условиях также образуется иодарен **1** в качестве основного продукта наряду с сульфидом **4**. В отличие

Схема 1.



Соотношение по данным ЯМР ^{19}F

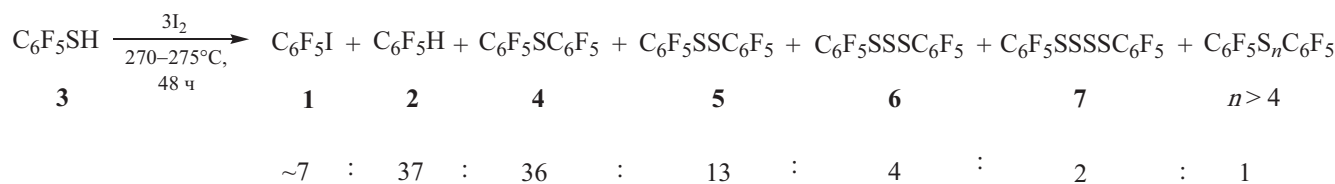
от этих превращений, из сульфана **4** с КЮ₃ в этих условиях образовывалось лишь очень небольшое количество соединения **1** (схема 1). Одним из путей образования сульфана **4** в реакции дисульфана **5** с КЮ₃, возможно, является термический распад соединения **5** на сульфан **4** и серу. Ранее нами было описано термическое превращение дисульфана **5**, в основном, в сульфан **4**, наряду с образованием элементарной серы [26]. Процесс происходил при нагревании дисульфана **5** при 310–320°C. При этом в меньших количествах по сравнению с сульфаном **4** образовывались декафтордифенилтрисульфан **6**, декафтордифенилтетрасульфан **7** и, вероятно, декафтордифенилполисульфаны [26].

Предложенный путь образования сульфана **4** в реакции дисульфана **5** с КЮ₃, по-видимому, не исключает и других превращений данного дисульфана в сульфан **4** с участием КЮ₃. Информация о механизмах образования иодарена **1** и сульфана **4** в реакциях тиола **3** и дисульфана **5** с КЮ₃ может быть получена после дальнейших исследований в этом направлении. Экспериментальным доводом в пользу обоснованности использования КЮ₃ в реакциях тиола **3** и дисульфана **5** для получения иодарена **1** являются результаты нагревания тиола **3** и дисульфана **5** с I₂ при температуре 270–275°C в течение 48 ч. В этих превращениях образуются смеси лишь с небольшим содержанием иодарена **1** (схема 2). Основными продуктами реакции тиола **3** с

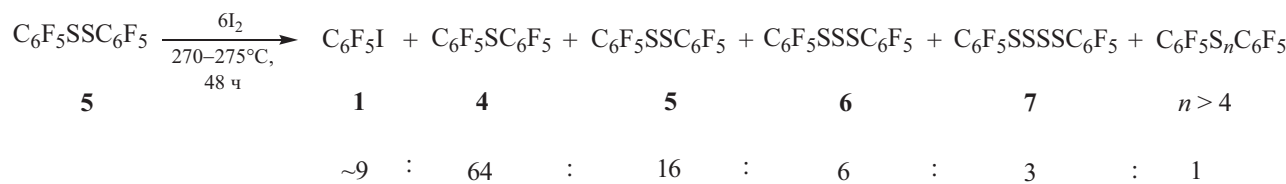
I₂ являются соединения **2** и **4**. Кроме того, образуется дисульфан **5**, а также три- и тетрасульфаны **6** и **7** и, вероятно, декафтордифенилполисульфаны (по данным ЯМР ¹⁹F). Спектры соединений **6**, **7** согласуются со спектрами этих аренов, образование которых ранее было установлено методом добавок стандартных образцов [26]. При взаимодействии дисульфана **5** с I₂ основным продуктом является сульфан **4**.

Можно предположить путь протекания этих реакций, включающий взаимодействие иода с тиолом **3** и генерацией радикала **A** аналогично описанному ранее процессу взаимодействия тиола **3** с иодом в присутствии тетрафторэтилена в проточной системе [20]. Образующийся в результате димеризации радикала **A** дисульфан **5** термически мог бы превращаться в сульфан **4** и серу. При взаимодействии серы с дисульфаном **5** можно было ожидать образования трисульфана **6**, а затем аналогично и тетрасульфана **7** (схема 3). Кроме этих путей, по-видимому, не исключено взаимодействие радикала **A** с серой, приводящее сначала к пентафторбензолдитиильному радикалу **B**, а затем к тетрасульфану **7** в результате димеризации радикала **B** (схема 3). Другой путь образования радикала **B** и схемы синтеза три- и тетрасульфанов **6** и **7** предложены в работе [26]. Вероятно, образование более высокомолекулярных декафтордифенилполисульфанов происходит аналогично приведенным выше превращениям.

Схема 2.



Соотношение по данным ЯМР ¹⁹F



Соотношение по данным ЯМР ¹⁹F

Схема 3.

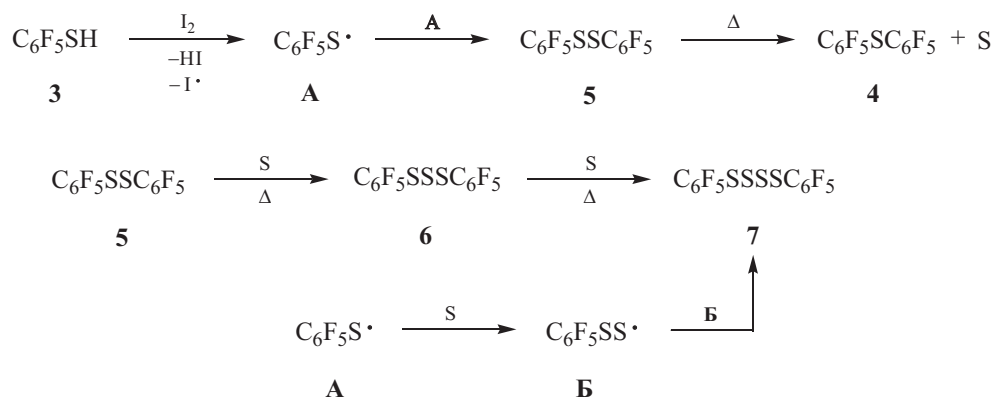
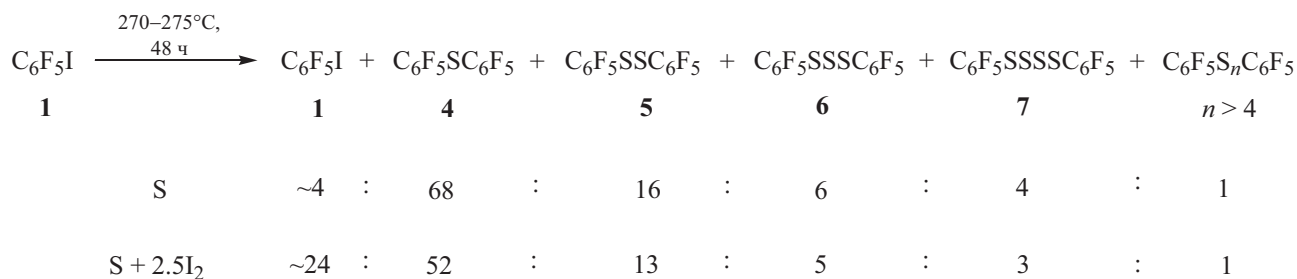


Схема 4.

Соотношение по данным ЯМР ^{19}F

Кроме рассмотренных реакций, вероятно, не исключаются также процессы взаимопревращения декафтордифенилполисульфанов, возможно, катализируемые молекулярным иодом [27]. Образование соединения **2** очевидно происходит при участии источников атома водорода. Таковыми могут явиться тиол **3**, а также иодистый водород, вероятно, образующийся при генерации пентафтортиильного радикала из тиола **3** и иода. Образование небольших количеств иодарена **1** в этих реакциях, видимо, происходит при замещении серосодержащей функции на атом иода. Возможность образования серы в реакциях соединений **3** и **5** с I_2 не исключало также взаимодействие серы с иодареном **1** в условиях этих реакций. Действительно, при нагревании иодарена **1** с ~ 1 эквивалентом серы образуется смесь, содержащая, в основном, сульфид **4** (схема 4). Этот результат согласуется с данными по реакции иодарена **1** с серой в работе [21]. Добавление ~ 2.5

эквивалента I_2 к этой смеси привело к увеличению содержания иодарена **1** в реакционной смеси, однако сульфид **4** оставался основным продуктом реакции (схема 4). Влияние иода в этой реакции может быть обусловлено его взаимодействием с серой за счет образования связей S–I при гомолитическом разрыве связи S–S в кольце S_8 с образованием бирадикалов. Добавка иода может стабилизировать систему [28] и, вероятно, уменьшить процесс замены атома иода в иодарене **1** на серу с образованием сульфида **4**.

Учитывая эти обстоятельства, мы продолжили изучение реакций полифторарентиолов с KIO_3 . Так, из *para*-производных тиола **3** и KIO_3 также были получены в качестве основных продуктов соответствующие иодполифторарены наряду с диполифторарилсульфанидами. На схеме 5 приведены превращения 2,3,5,6-тетрафторфенилтиола **8**, 2,3,5,6-тетрафтор-4-(трифторметил)фенилтиола **9** и нафтафтордифенил-4-тиола **10** в 1-иод-2,3,5,6-

Схема 5.

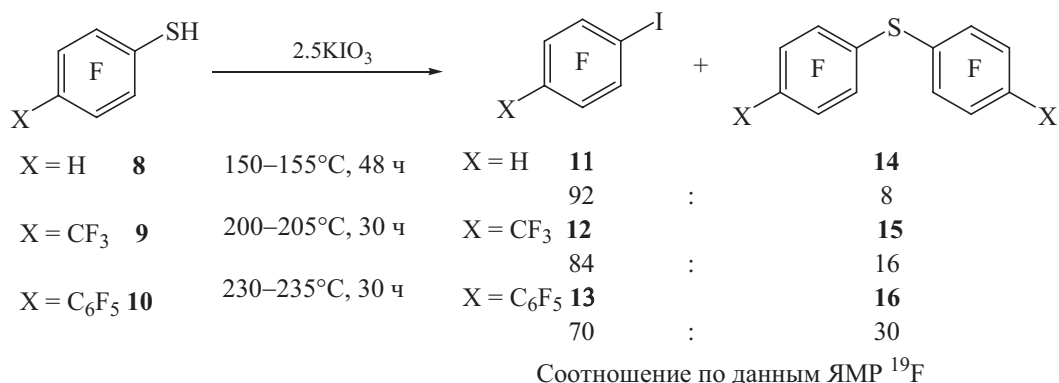
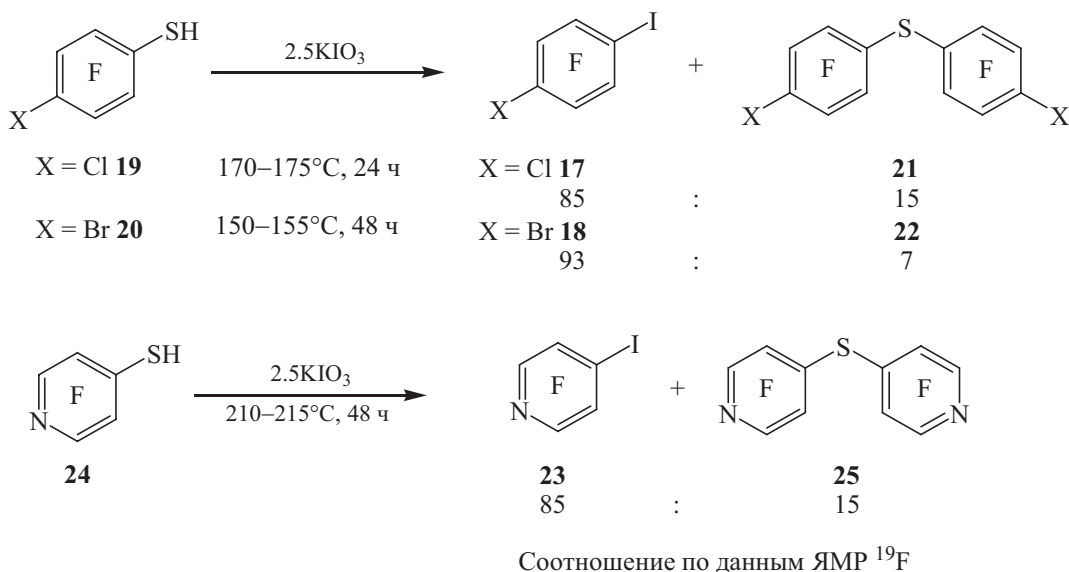


Схема 6.



тетрафторбензол **11**, 1-иод-2,3,5,6-тетрафтор-4-(трифторметил)бензол **12** и 4-иоднафтордифенил **13** соответственно. При этом также образуются соответствующие сульфаны: 2,2',3,3',5,5',6,6'-октафтордифенилсульфан **14**, 4,4'-бис(трифторметил)-2,2',3,3',5,5',6,6'-октафтордифенилсульфан **15** и бис(4,4'-нонафтордифенил)сульфан **16**. Можно отметить более низкую температуру для реакции тиола **8** по сравнению с превращениями тиолов **9** и **10**. Возможно, это связано с более легким воздействием КЮ₃ как электрофильного реагента для иодирования менее акцепторного тиола **8**.

Следует отметить, что образование 1-иод-2,3,5,6-тетрафтор-4-хлорбензола **17** и 1-бром-4-иод-2,3,5,6-тетрафторбензола **18** из 4-хлор-2,3,5,6-тетрафторбензолтиола **19** и 4-бром-2,3,5,6-тетрафторбензолтиола **20** с КЮ₃, происходит при более низких температурах (схема 6), чем в аналогичных реакциях соединений **3**, **9** и **10**. При этом также получают 2,2',3,3',5,5',6,6'-октафтор-4,4'-дихлордифенилсульфан **21** и 4,4'-дибром-2,2',3,3',5,5',6,6'-октафтордифенилсульфан **22**. С целью распространения данной реакции на пентафторпиридин осуществлен синтез 4-иод-2,3,5,6-тетрафторпиридина **23** из 4-тиол-2,3,5,6-тетрафторпиридина

Схема 7.

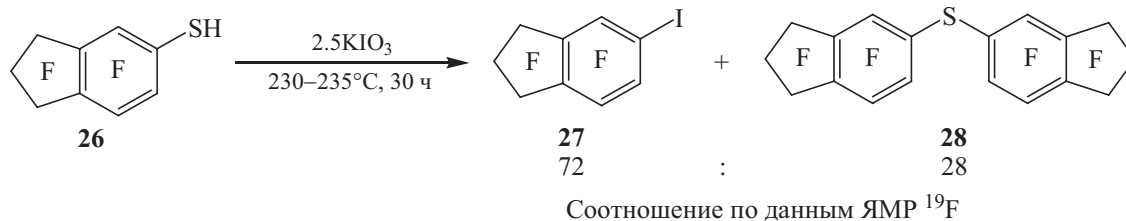
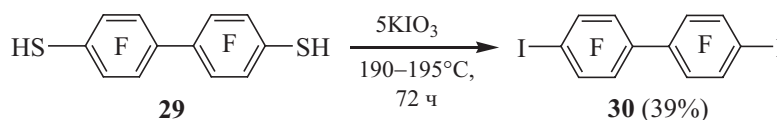


Схема 8.



24 и KIO_3 (схема 6). В реакции также образуется и (2,2',3,3',5,5',6,6'-октафтордипиридин-4,4'-ил)сульфан **25** (схема 6).

При нагревании нафталин-5-тиола **26** с KIO_3 были получены 5-иодонафталин **27** и бис(нафталин-5-ил)сульфан **28** (схема 7).

На примере реакции октафтордифенил-4,4'-дитиола **29** с KIO_3 осуществлена замена двух тиольных групп в полифторароматическом соединении на атомы иода, приводящая к 4,4'-дииодоктафтордифенилу **30** (схема 8). Наличие двух тиольных групп в соединении **29**, видимо, влияет на смягчение условий реакции этого соединения с KIO_3 по сравнению с условиями превращения тиола **10**.

Индивидуальные соединения, указанные в схемах 4–7, выделены из смесей продуктов возгонкой в вакууме. Состав и строение полученных соединений подтверждены данными элементного анализа, масс-спектрометрии, ИК и ЯМР спектроскопии.

ВЫВОДЫ

Таким образом, при исследовании реакции полифторарентиолов с KIO_3 , а также реакции с иодом показано, что превращения с KIO_3 приводят к получению иодполифтораренов в качестве основных продуктов наряду с диполифторарилсульфанами. Реакция тиола **3** с иодом оказалась малоэффективной для получения иодарена **1**.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК и УФ спектры получены на приборах Bruker Vector 22 IR и Agilent Cary 5000 соответственно. Спектры ЯМР ^{13}C записаны на приборах Bruker AV-400 (100.6 МГц) и Bruker DRX500 (125.8 МГц) в CDCl_3 . Внутренний стандарт – CDCl_3 . Спектры ЯМР ^{19}F записаны на приборе Bruker AV-300 (282.4 МГц) в CDCl_3 . Химические сдвиги приведены относительно CCl_3F (внутренний стандарт C_6F_6). Масс-спектры высокого разрешения получены на приборе Thermo Electron Corporation DFS (номинальная энергия ионизации – 70 эВ). ГХ-Анализ проводили на приборе ЛХМ-72, снабженном набивной колонкой длиной 2 м и внутренним диаметром 4 мм; колонка заполнена твердым инертным носителем типа Chromosorb W-AW-DMCS, пропитанным жидкой неподвижной фазой (диметилполисилоксан ВС-1 либо диметилтрифторпропилполисилоксан СКТФТ-50) в количестве 15% от массы носителя и детектором по теплопроводности (ДТП). Газ-носитель – гелий, 60 мл/мин. Температура испарителя – 280°C, детектора ДТП – 280°C, начальная температура колонки – 50°C (1 мин), нагрев со скоростью 10 град/мин до 280°C, затем изотерма при 280°C до выхода всех компонентов пробы.

Образование соединений **1** [29], **2** [29], **6** [26], **7** [26], **11** [13, 30], **12** [31], **13** [32], **14** [26], **15** [26], **21** [26], **24** [7], **25** [33], **30** [34] подтверждено сравнени-

ем химических сдвигов и констант спин-спинового взаимодействия спектров ЯМР ^{19}F этих соединений с литературными данными.

Сравнительные реакции пентафторбензолтиола 3, декафтордифенилдисульфана 5 и декафтордифенилсульфана 4 с KIO_3 . а. В металлическом кожухе нагревали запаянную ампулу со смесью тиола **3** (0.212 г, 1.06 ммоль) и KIO_3 (0.576 г, 2.69 ммоль) при 190–195°C в течение 24 ч. По окончании выдержки ампулу охлаждали, вскрывали, содержимое экстрагировали ~2 мл CHCl_3 . Согласно данным ЯМР ^{19}F , смесь содержала соединения **1** и **4** в соотношении 86:14.

б. Аналогичным способом из дисульфана **5** (0.211 г, 0.53 ммоль) и KIO_3 (0.576 г, 2.69 ммоль) получили смесь, содержащую, по данным ЯМР ^{19}F , соединения **1** и **4** в соотношении 73:27. Из сульфана **4** (0.181 г, 0.49 ммоль) и KIO_3 (0.539 г, 2.52 ммоль) получили смесь, содержащую, по данным ЯМР ^{19}F , соединения **1** и **4** в соотношении 5:95.

Реакции пентафторбензолтиола 3 и декафтордифенилдисульфана 5 с I_2 . В металлическом кожухе нагревали запаянную ампулу со смесью тиола **3** (0.111 г, 0.56 ммоль) и I_2 (0.437 г, 1.72 ммоль) при 270–275°C в течение 48 ч. По окончании выдержки ампулу охлаждали, вскрывали, содержимое экстрагировали ~2 мл CHCl_3 . Согласно данным ЯМР ^{19}F , смесь содержала соединения **1**, **2**, **4–7** и предполагаемые полисульфаны ($\text{C}_6\text{F}_5\text{S}_n\text{C}_6\text{F}_5$, $n > 4$) в соотношении ~7:37:36:13:4:2:1 соответственно. Аналогично из дисульфана **5** (0.091 г, 0.23 ммоль) и I_2 (0.364 г, 1.43 ммоль) получили смесь, содержащую соединения **1**, **4–7** и предполагаемые полисульфаны ($\text{C}_6\text{F}_5\text{S}_n\text{C}_6\text{F}_5$, $n > 4$) в соотношении ~9:64:16:6:3:1 соответственно.

Реакции иодпентафторбензола 1 с серой, а также с серой и иодом. Нагревали запаянную ампулу со смесью иодарена **1** (0.146 г, 0.50 ммоль) с серой (0.016 г, 0.50 ммоль) при 270–275°C в течение 48 ч. По окончании выдержки ампулу охлаждали, вскрывали, содержимое экстрагировали ~2 мл CHCl_3 . Согласно данным ЯМР ^{19}F , смесь содержала соединения **1**, **4**, **5** в соотношении ~4:68:16 наряду с предполагаемыми сульфанами **6**, **7** и полисульфанами ($\text{C}_6\text{F}_5\text{S}_n\text{C}_6\text{F}_5$, $n > 4$) в соотношении ~6:4:1 соответственно. В тех же условиях из смеси иодарена **1** (0.146 г, 0.50 ммоль), серы (0.016 г, 0.50 ммоль) и I_2 (0.320 г, 1.26 ммоль) в растворе CHCl_3 , по данным ЯМР ^{19}F , получили смесь

продуктов **1**, **4–7** и предполагаемые полисульфаны ($\text{C}_6\text{F}_5\text{S}_n\text{C}_6\text{F}_5$, $n > 4$) в соотношении ~24:52:13:5:3:1 соответственно.

Реакции полифторарентиолов с KIO_3 (общая методика). В ампулу помещали полифторароматический тиол (в случае твердых соединений их расплавляли), добавляли порциями KIO_3 , по окончании выделения газа ампулу запаивали, помещали в металлический кожух, затем нагревали. По окончании реакции ампулу охлаждали, вскрывали, содержимое переносили в колбу с водой (~50 мл), остаток KIO_3 отмывали Na_2SO_3 , органический продукт экстрагировали CH_2Cl_2 (3×15 мл), сушили CaCl_2 , растворитель отгоняли на ротационном испарителе и далее продукты выделяли возгонкой в вакууме.

Из пентафторбензолтиола 3 (1.59 г, 7.94 ммоль) и KIO_3 (4.31 г, 20.14 ммоль) при 190–195°C в течение 24 ч получили смесь, содержащую, согласно данным ЯМР ^{19}F , соединения **1** и **4** в соотношении 82:18, из которой возгонкой при 70°C (~12 мм рт. ст.) получили 1.48 г иодарена **1** (ГХ – 94.4%, выход 60%) и при 120°C (~12 мм рт. ст.) 0.17 г соединения **4** (выход 11%).

Из 2,3,5,6-тетрафторфенилтиола 8 (1.15 г, 6.31 ммоль) и KIO_3 (3.21 г, 15.00 ммоль) при 150–155°C в течение 48 ч получили смесь, содержащую, согласно данным ЯМР ^{19}F , соединения **11** и **14** в соотношении 92:8, из которой возгонкой при 70°C (~12 мм рт. ст.) получили 0.88 г соединения **11** (ГХ – 97.5%, выход 49%) и при 120°C (~12 мм рт. ст.) 0.08 г соединения **14** (выход 8%).

Из 2,3,5,6-тетрафтор-4-(трифторметил)фенилтиола 9 (2.65 г, 10.59 ммоль) и KIO_3 (5.69 г, 26.59 ммоль) при 200–205°C в течение 30 ч получили смесь, которая, согласно данным ЯМР ^{19}F , содержала соединения **12** и **15** в соотношении 84:16. Из этой смеси возгонкой при 70°C (~12 мм рт. ст.) получили 2.22 г соединения **12** (ГХ – 97.2%, выход 59%) и при 120°C (~12 мм рт. ст.) 0.24 г соединения **15** (выход 10%).

Из нонафтордифенил-4-тиола 10 (1.56 г, 4.48 ммоль) и KIO_3 (2.42 г, 11.31 ммоль) при 230–235°C в течение 30 ч получили смесь, которая, согласно данным ЯМР ^{19}F , содержала соединения **13** и **16** в соотношении 70:30. Из этой смеси возгонкой при 120°C (~12 мм рт. ст.) получили 0.71 г соеди-

нения **13** (ГХ – 98.8 %, выход 36%) и при 180°C (~2 мм рт. ст.) 0.41 г соединения **16** (выход 28%).

Бис(4-нонафтордифенил)сульфан (16). Т. пл. 116–118°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1657, 1641, 1529, 1504, 1475, 1383, 1369, 1259, 1126, 1036, 1001, 964, 864, 725, 619. УФ спектр (гексан), λ_{max} , нм (lg ϵ): 219 (4.39), 232 (4.40), 262 (4.35), 277 (4.35). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 107.8 м, 108.1 т ($^2J_{\text{CF}} \sim 17.5$ Гц), 113.1 т ($^2J_{\text{CF}} \sim 20.0$ Гц), 137.9 д. м ($^1J_{\text{CF}} \sim 252.5$ Гц), 142.7 д. т. т ($^1J_{\text{CF}} \sim 259$, $^2J_{\text{CF}} = 13$, $^3J_{\text{CF}}$ означает $J_{\text{F}^4\text{F}^3(5)} = J_{\text{F}^4\text{F}^3(5')} = 5.0$ Гц), 144.2 д. м ($^1J_{\text{CF}} \sim 255.0$ Гц), 144.4 д. м ($^1J_{\text{CF}} \sim 257.0$ Гц), 147.0 д. м ($^1J_{\text{CF}} \sim 250.5$ Гц). Спектр ЯМР ^{19}F (CDCl_3), δ_{F} , м. д.: –161.2 м, –150.4 т. т ($\text{F}^{4,4'}$, $J_{\text{F}^4\text{F}^3(5)} = J_{\text{F}^4\text{F}^3(5')} = 21.0$, $J_{\text{F}^4\text{F}^2(6)} = J_{\text{F}^4\text{F}^2(6')} = 3.0$ Гц), –138.0 м, –137.4 м, –132.8 м. Масс-спектр, m/z : 661.9425 [M] $^+$. Найдено, %: С 43.20; S 4.95. $\text{C}_{24}\text{F}_{18}\text{S}$. Вычислено, %: С 43.52; S 4.84. M 661.9428.

Из 4-хлортетрафторбензолтиола 19 (2.09 г, 9.65 ммоль) и KIO_3 (5.17 г, 24.16 ммоль) при 170–175°C в течение 24 ч получили смесь, которая, согласно данным ЯМР ^{19}F , содержала соединения **17** и **21** в соотношении 85:15. Из данной смеси возгонкой при 70°C (~12 мм рт. ст.) получили 2.01 г соединения **17** (ГХ – 99.9%, выход 67%) и при 120°C (~12 мм рт. ст.) 0.31 г соединения **21** (выход 16%).

1-Иод-2,3,5,6-тетрафтор-4-хлорбензол (17). Т. пл. 49–50°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1483, 1454, 1398, 1360, 1236, 989, 957, 931, 785, 586. УФ спектр (гексан), λ_{max} , нм (lg ϵ): 211 пл (3.83), 232 пл (4.23), 238 (4.30), 272 (3.07). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 70.7 т ($^2J_{\text{CF}} 28.0$ Гц), 113.0 т. т ($^2J_{\text{CF}} \sim 19.0$, $^3J_{\text{CF}} 2.0$ Гц), 143.5 д. м ($^1J_{\text{CF}} \sim 253.0$ Гц), 147.2 д. м ($^1J_{\text{CF}} \sim 246.5$ Гц). Спектр ЯМР ^{19}F (CDCl_3), δ_{F} , м. д.: –139.7 м ($\text{F}^{3,5}$), –119.9 м ($\text{F}^{2,6}$) [34]. Масс-спектр, m/z : 309.8665 [M] $^+$. Найдено, %: С 23.46; F 24.48. $\text{C}_6\text{ClF}_4\text{I}$. Вычислено, %: С 23.22; F 24.48. M 309.8664.

Из 4-бромтетрафторбензолтиола 20 (2.34 г, 8.96 ммоль) и KIO_3 (4.82 г, 22.52 ммоль) при 145–150°C в течение 48 ч получили смесь, которая, согласно данным ЯМР ^{19}F , содержала соединения **18** и **22** в соотношении 93:7. Из этой смеси возгонкой при 90°C (~12 мм рт. ст.) получили 1.91 г соединения **18** (ГХ – 99.5%, выход 60%) и при 120°C (~12 мм рт. ст.) 0.15 г соединения **22** (выход 7%).

1-Бром-4-иод-2,3,5,6-тетрафторбензол (18). Т. пл. 85–86°C (т. пл. 87–88°C [34]). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1475, 1441, 1392, 1358, 1225, 1155, 987, 980, 953,

899, 773, 575. УФ спектр (гексан), λ_{max} , нм (lg ϵ): 214 (3.89), 233 (4.23), 240 (4.30), 270 (3.17). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 71.6 т ($^2J_{\text{CF}} 28.0$ Гц), 100.6 т ($^2J_{\text{CF}} 22.5$ Гц), 144.3 д. м ($^1J_{\text{CF}} \sim 252.0$ Гц), 147.3 д. м ($^1J_{\text{CF}} \sim 247.5$ Гц). Спектр ЯМР ^{19}F (CDCl_3), δ_{F} , м. д.: –132.0 м ($\text{F}^{2,6}$), –119.5 м ($\text{F}^{3,5}$) [35]. Масс-спектр, m/z : 353.8161 [M] $^+$. Найдено, %: С 20.80; Br 22.47. $\text{C}_6\text{BrF}_4\text{I}$. Вычислено, %: С 20.31; Br 22.52. M 353.8159.

4,4'-Дибром-2,2',3,3',5,5',6,6'-октафтордифенил-сульфан (22). Т. пл. 105–107°C (т. пл. 96.5–98°C [36]). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1470, 1387, 1375, 1263, 1248, 1240, 1022, 991, 595, 796, 732, 623, 595, 515. УФ спектр (гексан), λ_{max} , нм (lg ϵ): 224 (4.31), 245 (4.14), 255 (4.15), 272 (4.11). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 102.5 т ($^2J_{\text{CF}} 22.5$ Гц), 110.2 т ($^2J_{\text{CF}} 20.5$ Гц), 145.0 д. м ($^1J_{\text{CF}} \sim 246$ Гц), 146.7 д. м ($^1J_{\text{CF}} \sim 251.0$ Гц). Спектр ЯМР ^{19}F (CDCl_3), δ_{F} , м. д.: –132.6 м, –132.2 м. Масс-спектр, m/z : 485.7958 [M] $^+$. Найдено, %: С 29.40; Br 32.72; F 31.45; S 6.69. $\text{C}_{12}\text{Br}_2\text{F}_8\text{S}$. Вычислено, %: С 29.54; Br 32.75; F 31.15, S 6.57. M 485.7954.

Из тетрафторпиридин-4-тиола 24 (1.82 г, 9.94 ммоль) и KIO_3 (5.34 г, 24.95 ммоль) при 210–215°C в течение 48 ч получили смесь, которая, согласно данным ЯМР ^{19}F , содержала соединения **23** и **25** в соотношении 85:15. Из этой смеси возгонкой при 70°C (~12 мм рт. ст.) получили 0.75 г соединения **23** (ГХ – 93.8%, выход 26%) и при 120°C (~12 мм рт. ст.) 0.10 г соединения **25** (выход 6%).

Из нафториндан-5-тиола 26 (2.02 г, 6.47 ммоль) и KIO_3 (3.50 г, 16.35 ммоль) при 230–235°C в течение 30 ч получили смесь, содержащую, согласно данным ЯМР ^{19}F , соединения **27** и **28** в соотношении 72:28, из которой возгонкой при 120°C (~12 мм рт. ст.) получили 0.51 г соединения **27** (ГХ – ~100%, выход 19%) и при 180°C (~2 мм рт. ст.) 0.38 г соединения **28** (выход 20%).

5-Иоднафториндан (27). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1635, 1624, 1616, 1487, 1542, 1385, 1327, 1308, 1302, 1255, 1246, 1207, 1157, 1130, 1086, 1020, 947, 893, 845, 812, 735, 688, 677, 652, 604, 581, 557, 486, 463, 424. УФ спектр, λ_{max} , нм (lg ϵ): 217 (3.94), 247 (4.00), 271 (3.34), 281 (3.31). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 81.6 т (C^5 , $^2J_{\text{CF}} \sim 28.0$ Гц), 112.4 т. квинтетов (2-CF_2 , $^1J_{\text{CF}} 276.0$, $^2J_{\text{CF}} 25.0$ Гц), 113.2 т. т. м [(1(3)- CF_2 , $^1J_{\text{CF}} \sim 261.0$, $^2J_{\text{CF}} \sim 25.0$ Гц)], 113.6 т. т. м [(1(3)- CF_2 , $^1J_{\text{CF}} \sim 261.5$, $^2J_{\text{CF}} \sim 25.5$)], 115.5 м, 122.2 м, 153.4 д. д. д (C^7 , $^1J_{\text{CF}} 265.5$, $^2J_{\text{CF}} 17.0$, $^4J_{\text{CF}} \sim 4.5$ Гц), 154.6 д. д. д. т

(C⁶, ¹J_{CF} 258.0, ²J_{CF} 13.0, ³J_{CF} 4.5, ⁴J_{CF} ~1.5 Гц), 154.9 д. т (C⁴, ¹J_{CF} 258.0, ³J_{CF} 4.0 Гц). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ_F, м. д.: -140.4 д. т (F⁷, J_{F⁷F⁶} 22.0, J_{F⁷F⁴} 19.0, J_{F⁷-1-CF₂} 7.0 Гц), -130.7 квинтет (F², J_{F²-1,3-CF₂} 4.5 Гц), -108.6 м [1(3)-CF₂], -108.1 м [1(3)-CF₂], -101.4 д. т (F⁶, J_{F⁶F⁷} 22.0 Гц), -96.3 д. т (F⁴, J_{F⁴F⁷} 19.0, J_{F⁴-3-CF₂} ~7.5, J_{F⁴F⁶} 5.0 Гц). Масс-спектр, m/z: 405.8890 [M]⁺ (вычислено для C₉F₉I: 405.8896).

Бис(нонафториндан-5-ил)сульфан (28). Т. пл. 73–75°C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1697, 1637, 1491, 1460, 1387, 1325, 1309, 1248, 1203, 1153, 1132, 1090, 1020, 957, 910, 849, 773, 754, 715, 675, 604, 582, 563, 480, 465. УФ спектр, λ_{max}, нм (lgε), 219 (4.26), 257 (3.92), 280 (4.02). Спектр ЯМР ¹⁹F (CDCl₃), δ_F, м. д.: -139.2 т. т (F⁷, J_{F⁷F^{4,6}} 22.0, J_{F⁷-1-CF₂} 7.0 Гц), -130.9 квинтет (F², J_{F²-1,3-CF₂} 4.5 Гц), -114.2 д. т (F⁶, J_{F⁶F⁷} 21.0 Гц), -108.7 м [1(3)-CF₂], -108.6 д. т (F⁴, J_{F⁴F⁷} 21.0, J_{F⁴-3-CF₂} 7.0, J_{F⁴F⁶} 4.0 Гц), -108.0 м [1(3)-CF₂]. Масс-спектр, m/z: 589.9430 [M]⁺ (вычислено для C₁₈F₁₈S: 589.9428).

Из октафтордифенил-4,4'-дитиола 29 (1.52 г, 4.20 ммоль) и КЮ₃ (4.49 г, 21.00 ммоль) при 190–195°C в течение 72 ч получили после возгонки при 130°C (~2 мм рт. ст.) 0.96 г соединения **30** (ГХ – 94.5%, выход 39%).

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность Химическому исследовательскому центру коллективного пользования Сибирского отделения РАН за проведение спектральных и аналитических измерений

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Никульшин Павел Викторович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-3597-437X>

Максимов Александр Михайлович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-3666-1199>

Виноградов Андрей Сергеевич, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-7910-9062>

Платонов Вячеслав Евдокимович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-4827-3254>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Matsuo D., Yang X., Hamada A., Morimoto K., Kato T., Yahiro M., Otera J. // Chem. Lett. 2010. Vol. 39. P. 1300. doi. 10.1246/cl.2010.1300
2. Политанская Л.В., Селиванова Г.А., Пантелеева Е.В., Третьяков Е.В., Платонов В.Е., Никульшин П.В., Виноградов А.С., Зонов Я.В., Карпов В.М., Меженкова Т.В., Васильев А.В., Колдобский А.Б., Шилова О.С., Морозова С.М., Бургарт Я.В., Щегольков Е.В., Салютин В.И., Соколов В.Б., Аксиненко А.Ю., Ненайденко В.Г., Москалик М.Ю., Астахова В.В., Шаинян Б.А., Таболин А.А., Иоффе С.Л., Музалевский В.М., Баленкова Е.С., Шастин А.В., Тютюнов А.А., Бойко В.Э., Игумнов С.М., Дильман А.Д., Адонин Н.Ю., Бардин В.В., Масоуд С.М., Воробьева Д.В., Осипов С.Н., Носова Э.В., Липунова Г.Н., Чарушин В.Н., Прима Д.О., Макаров А.Г., Зибарев А.В., Трофимов Б.А., Собенина Л.Н., Беляева К.В., Сосновских В.Я., Обыденнов Д.Л., Усачев С.А. // Усп. хим. 2019. Т. 88. № 5. С. 425; *Politanskaya L.V., Selivanova G.A., Panteleeva E.V., Tretyakov E.V., Platonov V.E., Nikul'shin P.V., Vinogradov A.S., Zonov Ya.V., Karpov V.M., Mezhenkova T.V., Vasilyev A.V., Koldobskii A.B., Shilova O.S., Morozova S.M., Burgart Ya.V., Shchegolkov E.V., Saloutin V.I., Sokolov V.B., Aksinenko A.Yu., Nenajdenko V.G., Moskalik M.Yu., Astakhova V.V., Shainyan B.A., Tabolin A.A., Ioffe S.L., Muzalevskiy V.M., Balenkova E.S., Shastin A.V., Tyutyunov A.A., Boiko V.E., Igumnov S.M., Dilman A.D., Adonin N.Yu., Bardin V.V., Masoud S.M., Vorobyeva D.V., Osipov S.N., Nosova E.V., Lipunova G.N., Charushin V.N., Prima D.O., Makarov A.G., Zibarev A.V., Trofimov B.A., Sobenina L.N., Belyaeva K.V., Sosnovskikh V.Y., Obydenov D.L., Usachev S.A.* // Russ. Chem. Rev. 2019. Vol. 88. N 5. P. 425. doi 10.1070/RCR4871
3. Martin R.E., Wytko J.A., Diederich F., Boudon C., Gisselbrecht J.-P., Gross M. // Helv. Chim. Acta. 1999. Vol. 82. N 9. P.1470. doi 10.1002/(SICI)1522-2675(19990908)82:9<1470::AID-HLCA1470>3.0.CO;2-N
4. Lledo A., Restorp P., Rebeck J., Jr. // J. Am. Chem. Soc. 2009. Vol. 131. N 7. P. 2440. doi 10.1021/ja809224p
5. Matsuda Sh., Takahashi M., Monguchi D., Mori A. // Synlett. 2009. N 12. P. 1941. doi 10.1055/s-0029-1217537
6. Cho D.M., Parkin S.R., Watson M.D. // Org. Lett. 2005. Vol. 7. N 6. P. 1067. doi 10.1021/ol050019c
7. Schwabedissen J., Trapp P.C., Stammler H.-G., Neumann B., Lamm J.-H., Vishnevskiy Yu.V., Körte L.A., Mitzel N.W. // Chem. Eur. J. 2019. Vol. 25. N 30. P. 7339. doi 10.1002/chem.201900334
8. Jin B., Sano K., Aya S., Ishida Y., Gianneschi N., Luo Y., Li X. // Nat. Commun. 2019. Vol. 10. P. 1. doi 10.1038/s41467-019-10341-7

9. *Matsuo D., Yang X., Hamada A., Morimoto K., Kato T., Yahiro M., Adachi C., Orita A., Otera J.* // *Chem. Lett.* 2010. Vol. 39. N 12. P. 1300. doi 10.1246/cl.2010.1300
10. *Zhang L., Xu L., Li Q., Su J., Li J.* // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 2018. Vol. 186. P. 349. doi 10.1016/j.solmat.2018.07.011
11. *Zhang L., Wu B., Lin S., Li J.* // *Russ. J. Phys. Chem. (A).* 2019. Vol. 93. N 11. P. 2250. doi 10.1134/s00360244191110360
12. *Nield E., Stephens R., Tatlow J.C.* // *J. Chem. Soc.* 1959. P. 166. doi 10.1039/JR9590000166
13. *Будник А.Г., Калинин Н.В., Штейнгарц В.Д.* // *ЖОрХ.* 1974. Т. 10. Вып. 9. С. 1923.
14. *Hellmann M., Bilbo A.J., Pummer W.J.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1955. Vol. 77. N 13. P. 3650. doi 10.1021/ja01618a071
15. *Ворожцов-мл. Н.Н., Бархаш В.А., Иванова Н.Г., Аничкина С.А., Андреевская О.И.* // *Докл. АН СССР.* 1964. Т. 159. № 1. С. 125; *Vorozhtsov N.N., Jr., Barkhash V.A., Ivanova N.G., Anichkina S.A., Andreevskaya O.I.* // *Dokl. Akad. Nauk SSSR.* 1964. Vol. 159. P. 125; С. А. 1965.62. 4045а.
16. *Birchall J.M., Clarke T., Haszeldine R.N.* // *J. Chem. Soc.* 1962. P. 4977. doi 10.1039/JR9620004977
17. *Maksimov A.M., Platonov V.E.* // *Fluorine Notes.* 1999. N 4(5). Article no. 5-6.
18. *Никольшин П.В., Максимов А.М., Платонов В.Е.* // *ЖОХ.* 2021. Т. 91. № 7. С. 1049. doi 10.31857/S0044460X2107009X; *Nikul'shin P.V., Maksimov A.M., Platonov V.E.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2021. Vol. 91. P. 1316. doi 10.1134/S1070363221070097
19. *Шеннард У., Шартс К.* *Органическая химия фтора.* М. Мир. 1972.
20. *Platonov V.E., Maksimov A.M., Maslovsky P.I.* // *J. Fluor. Chem.* 1995. Vol. 75. N 1. P. 41. doi 10.1016/0022-1139(95)03294-N
21. *Cohen S.C., Reddy M.L.N., Massey A.G.* // *J. Organometal. Chem.* 1968. Vol. 11. P. 563. doi 10.1016/0022-328X(68)80084-1
22. *Haszeldine R.N., Rigby R.B., Tipping A.E.* // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1.* 1972. P. 2180. doi 10.1039/P19720002180
23. *Хиней Х.* В кн.: *Общая органическая химия / Под ред. Д. Бартона, У.Д. Оллиса.* М.: Химия, 1981. Т. 1. С. 381
24. *Hudlicky M., Pavlath A.E.* *Chemistry of Organic Fluorine Compounds II: A Critical Review.* Washington: American Chemical Society, 1995.
25. *Buravlev A.A., Makarov A.Yu., Salnikov G.E., Genaev A.M., Bagryanskaya I.Yu., Nikulshin P.V., Platonov V.E., Zibarev A.V.* // *New J. Chem.* 2024. Vol. 48. P. 12807 doi 10.1039/D4NJ02284J
26. *Никольшин П.В., Бредихин Р.А., Максимов А.М., Платонов В.Е.* // *ЖОрХ.* 2021. Т. 57. № 12. С. 1694; *Nikul'shin P.V., Bredikhin R.A., Maksimov A.M., Platonov V.E.* // *Russ. J. Org. Chem.* 2021. Vol. 57. N 12. P. 1921. doi 10.1134/S1070428021120046
27. *Steudel R.* // *Chem. Rev.* 2002. Vol. 102. N 11. P. 3905. doi 10.1021/cr010127m
28. *Коттон Ф., Уилкинсон Дж.* *Современная неорганическая химия.* М.: Мир, 1969. Ч. 2. С. 380.
29. *Пушкина Л.Н., Степанов А.П., Жуков В.С., Наумов А.Д.* // *ЖОрХ.* 1972. Т. 8. № 3 С. 586.
30. *Perry G.J.P., Quibell J.M., Panigrahi A., Larrosa I.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. Vol. 139. N 33. P. 11527. doi 10.1021/jacs.7b05155
31. *Bardin V.V., Pressman L.S., Rogoza L.N., Furin G.G.* // *J. Fluor. Chem.* 1991. Vol. 53. N 2. P. 213. doi 10.1016/S0022-1139(00)82342-8
32. *Ivushkin V.A., Sazonov P.K., Artamkina G.A., Beletskaya I.P.* // *J. Organomet. Chem.* 2000. Vol. 597. P. 77. doi 10.1016/S0022-328X(99)00598-7
33. *Coe P.L., Rees A.J., Whittaker J.* // *J. Fluor. Chem.* 2001. Vol. 107. N 1. P. 13. doi 10.1016/S0022-1139(00)00335-3
34. *Deacon G.B., Smith R.N.M.* // *Aust. J. Chem.* 1982. Vol. 35. N 8. P. 1587. doi 10.1071/CH9821587
35. *Yamada S., Morito M., Agou T., Kubota T., Ichikawa T., Konno T.* // *Org. Biomol. Chem.* 2018. Vol. 16. N 31. P. 5609. doi 10.1039/C8OB01497C
36. *Якобсон Г.Г., Фурин Г.Г., Терентьева Т.В.* // *ЖОрХ.* 1974. Т. 10. № 4. С. 799; *Yakobson G.G., Furin G.G., Terent'eva T.V.* // *J. Org. Chem. USSR.* 1974. Vol. 10. P. 802.

Synthesis of Polyfluoroiodoarenes from Polyfluoroarenethiols and KIO₃

P. V. Nikulshin^{1,2}, A. M. Maksimov², A. S. Vinogradov², and V. E. Platonov^{2,*}

¹ A. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the Russian Academy of Sciences,
Moscow, 119334 Russia

² N. N. Vorozhtsov Novosibirsk Institute of Organic Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
Novosibirsk, 630090 Russia

*e-mail: platonov@nioch.nsc.ru

Received July 25, 2024; revised August 30, 2024; accepted September 2, 2024

By heating polyfluoroarenethiols with potassium iodate at 150–235°C in ampoules, a number of iodopolyfluoroarenes were obtained as the main products along with dipolyfluoroarylsulfanes.

Keywords: polyfluoroarenethiols, polyfluoroiodoarenes, dipolyfluoroarylsulfanes, thermal transformations, potassium iodate