

SYNTEZA ORAZ BADANIA SPEKTROSKOPOWE NIESYMETRYCZNYCH POCHODNYCH SOLI DIARYLOJODONIOWYCH

SYNTHESIS AND SPECTROSCOPIC STUDIES OF UNSYMMETRICAL DIARYLIODONIUM SALT

Ewelina Kiklica

Iwona Kamińska

Joanna Ortyl

Politechnika Krakowska

Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej

Katedra Biotechnologii i Chemii Fizycznej

ul. Warszawska 24

31-155 Kraków

e-mail: jortyl@chemia.pk.edu.pl

Abstract: In the last years the interest in organic compounds hypervalent iodine (III) increased significantly due to the fact that there was a rapid development of applications for hypervalent iodine (III) derivatives, in both organic and polymer chemistry. These compounds have a high potential as efficient photoinitiators of cationic polymerization processes. Such a wide range of applications of hypervalent iodine(II) derivatives as diaryliodonium salts encourages to search for new synthetic routes and extensive spectroscopic and photochemical developed derivatives. In order to obtain the diaryliodonium salt the coupling reactions of [hydroxy(tosyloxy)iodo]arene (HTIA) derivatives with aryl derivatives activated electron withdrawing substituents were carried out. The resulting diaryliodonium salt derivatives analyzed with the use of spectroscopic methods including e.g.: NMR spectroscopy and UV-Vis. The diaryliodonium salt was also studied to be used as photoinitiators. To perform this study the research of photolysis was used.

Keywords: diaryliodonium salts, hypervalent iodine(III) derivatives, cationic photoinitiators, photopolymerization.

Wprowadzenie

W okresie ostatnich lat zainteresowanie organicznymi związkami hiperwalencyjnego jodu(III) znacznie wzrosło co wynika z faktu iż nastąpił szybki rozwój zastosowań pochodnych jodu. Związki te posiadają duży potencjał jako łagodne utleniacze w syntezach organicznych, gdzie stosuje się je w utlenieniu olefin, dearomatyzacji fenoli i α -utleniania związków karbonylowych [1]. Ponieważ są to utleniacze nie zawierające metali ciężkich w związku z powyższym, nie posiadają wad chemii metaloorganicznej takich jak wysoki koszt syntezy, czy toksyczność.

Ponadto hiperwalencyjne związki jodu, oprócz wszechstronnego zastosowania w chemii organicznej, wykazują działanie biobójcze przeciw szerokiemu spektrum mikroorganizmów, takich jak bakterie, grzyby i drożdże. Ze względu na fakt iż są one bezpieczne dla środowiska i dlatego mają tendencję do zastępowania innych odczynników chemicznych (np. ołowiu, talu i innych metali ciężkich) stosowanych do zwalczania bakterii będących przyczyną chorób roślin m.in. *Pseudomonas syringa*, które powodują zmniejszenie wydajności plonów [2].

Wśród organicznych pochodnych hiperwalencyjnego jodu największe zastosowanie mają

sole diarylojodoniowe. W chemii polimerów sole diarylojodoniowe znalazły zastosowanie jako wysokowydajne fotoinicjatory procesów polimeryzacji kationowej monomerów winylowych i epoksydowych. Fotoinicjatory jodoniowe w wyniku absorpcji światła ulegają fotodysocjacji. Otrzymany na drodze fotodysocjacji soli jodoniowej kwas protonowy jest właściwym inicjatorem polimeryzacji kationowej, który w wyniku przyłączenia do monomeru rozpoczyna propagację łańcucha polimerowego. Ważnym aspektem z przemysłowego punktu widzenia jest rozpuszczalność fotoinicjatorów w niepolarnych monomerach. Również pod tym względem sole jodoniowe wykazują stosunkowo najlepsze właściwości spośród wszystkich opracowanych dotychczas układów. Jednak najbardziej istotnymi właściwościami soli jodoniowych, z punktu widzenia ich zastosowań w roli fotoinicjatorów polimeryzacji kationowej są ich właściwości optyczne to jest zakres i wielkość absorpcji światła. Dotychczas znane i aktualnie wykorzystywane komercyjne sole jodoniowe wykazują zbliżoną charakterystykę absorpcji, mieszczącą się w zakresie UV-C, czyli $\lambda_{\max}=220-280$ nm. Tak szerokie spektrum zastosowań pochodnych hiperwalencyjnego jodu(III) w postaci soli diarylojodoniowych skłania do poszukiwań nowych ścieżek syntetycznych a także do szeroko zakrojonych badań spektroskopowych i fotochemicznych opracowanych pochodnych. Obecnie prowadzone są na interdyscyplinarne badania dotyczące różnych właściwości pochodnych hiperwalencyjnego jodu(III), w szczególności zaś soli diarylojodoniowych. Do badanych właściwości należą głównie charakter wiązań, właściwości spektroskopowe, właściwości fotochemiczne i właściwości elektrochemiczne. W ramach niniejszej pracy przeprowadzono szereg syntez pochodnych hydroksytosyloksyjodoarenów (HTIA) zróżnicowanych pod względem strukturalnym. Przeprowadzono także syntezę soli diarylo-jodoniowych

charakteryzujących się obecnością w cząsteczce zróżnicowanego pod względem strukturalnym centrum anionowego oraz centrum kationowego. Otrzymane pochodne soli diarylojodoniowych analizowano przy wykorzystaniu szeregu metod spektroskopowych w tym m.in.: spektroskopii ^1H NMR oraz spektroskopii UV-Vis. W tym celu przeprowadzono badania spektroskopowe otrzymanych pochodnych diarylojodoniowych, które obejmowały w szczególności określenie wpływu budowy centrum kationowego oraz centrum anionowego na właściwości spektroskopowe soli jodoniowych(III).

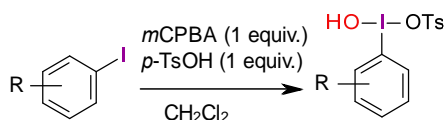
Material i metody

W celu otrzymania [hydroksy(tosyloksy)jodo]arenów (HTIA) zastosowano dwie ścieżki syntetyczne.

A: Ścieżka syntetyczna numer 1:

Synteza [hydroksy(tosyloksy)jodo]arenów w chloroformie (rys. 1).

W kolbie okrągłodennej o pojemności 50 ml umieszczano 1 g pochodnej iodoarylu, kwas *p*-toluenosulfonowy (*p*-TsO) (w ilości 1,1 mmol w stosunku do pochodnej iodoarylowej) oraz kwas *m*-chloronadbenzoesowy (*m*CPBA) (w ilości 1,1 mmol w stosunku do pochodnej iodoarylowej). Reakcję prowadzono w chloroformie w ilości 20 ml. Następnie całość mieszano na mieszadle magnetycznym, gdzie reakcja przebiegała w temperaturze pokojowej w chloroformie. Po upływie ok. 30 min tworzyła się biała zawiesina. Przebieg reakcji kontrolowany był z wykorzystaniem cienkowarstwowej chromatografii cieczowej (TLC). W celu wytrącenia produktu końcowego to jest [hydroksy(tosyloksy)jodo]arenów stosowano 10 ml eteru dietylowego. Wytrącony produkt odsączono pod zmniejszonym ciśnieniem z wykorzystaniem lejka Buchnera.



Rys. 1. Synteza HTIA w chloroformie.

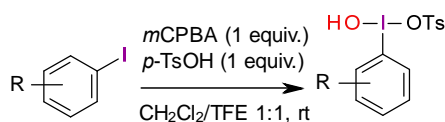
B: Ścieżka syntetyczna numer 2:

Synteza [hydroksy(tosyloksy)jodoarenów] przy wykorzystaniu TFE (rys. 2).

W kolbie okrągłodennej o pojemności 50 ml umieszczano pochodnej iodoarylu, kwas *p*-toluenosulfonowy (*p*-TsO), kwas *p*-tolueno-

sulfonowy (*p*-TsO) (w ilości 1,1 mmol w stosunku do pochodnej iodoarylowej) oraz kwas *m*-chloronadbenzoesowy (*m*CPBA) (w ilości 1,1 mmol w stosunku do pochodnej iodoarylowej). Reakcja przebiegała w mieszaninie chloroform: trifluoroetanol TFE (1:1) w objętości 20 ml w temperaturze 40°C pod chłodnicą zwrotną. Przebieg reakcji kontrolo-

wany był z wykorzystaniem cienkowarstwowej chromatografii cieczowej (TLC). W celu wytrącenia produktu końcowego to jest pochodnych [hydroksy(tosyloksy)jodo]arenów stosowano 10 ml eteru di etylowego. Wytrącony produkt odsączono pod zmniejszonym ciśnieniem z wykorzystaniem lejka Buchnera.

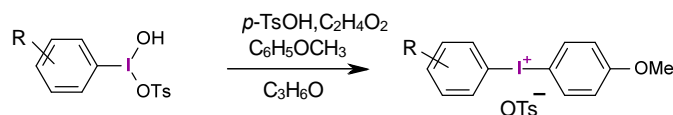


Rys. 2. Synteza HTIA w mieszaninie chloroform:TFE.

W celu otrzymania tosylianów diarylojodoniowych(III) wykorzystano następującą procedurę (rys. 3):

W kolbie okrągłodennej o pojemności 50 ml umieszczano 1 g [hydroksy(tosyloksy)jodo]aren (HTIA) oraz anizol (w ilości 1,1 mmol w stosunku do pochodnej [hydroksy(tosyloksy)jodo]arenu). Do reakcji stosowano dwa katalizatory, kwas *p*-toluenosulfonowy oraz kwas octowy lodowaty 99,8% (każdy w ilości 0,1 mmol w stosunku do pochodnej

[hydroksy(tosyloksy)jodo]arenu). Reakcje sprzęgania HTIA z anizolem prowadzone były w 20 ml dichlorometanu pod chłodnicą zwrotną w temperaturze 45°C. Przebieg reakcji kontrolowany był z wykorzystaniem cienko warstwowej chromatografii cieczowej (TLC). W celu wytrącenia produktu stosowano około 5-15 ml acetonu, a następnie prowadzono sączenie otrzymanego produktu pod zmniejszonym ciśnieniem przy wykorzystaniu lejka Buchnera.

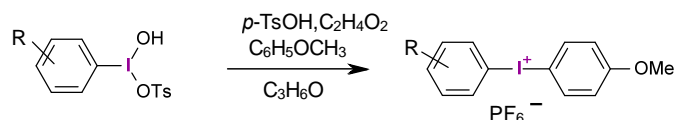


Rys. 3. Synteza soli diarylojodoniowych z anionem tosyliowym.

W celu otrzymania heksafluorofosforanów diarylojodoniowych(III) wykorzystano następującą procedurę (rys. 4):

W kolbie okrągłodennej o pojemności 50 ml umieszczano [hydroksyl(tosyloksy)jodo]aren (HTIA) oraz anizol (w ilości 1,1 mmol w stosunku do pochodnej [hydroksy(tosyloksy)jodo]arenu). Do reakcji stosowano dwa katalizatory, kwas *p*-toluenosulfonowy oraz kwas octowy lodowaty 99,8% (każdy w ilości 0,1 mmol w stosunku do pochodnej [hydroksy(tosyloksy)jodo]arenu). Reakcje sprzęgania HTIA z anizolem prowadzone były w 20 ml dichlorometanu pod chłodnicą zwrotną w temperaturze 45°C. Przebieg reakcji kontrolowany był z wykorzystaniem cienkowarstwowej

chromatografii cieczowej (TLC). Następnie po zakończonym etapie sprzęgania HTIA z anizolem prowadzono wymianę jonową *in situ*, w tym celu do mieszaniny reakcyjnej dodano heksafluorofosforan potasu (w ilości 1,1 mmol w stosunku do pochodnej [hydroksy(tosyloksy)jodo]arenu) rozpuszczony w acetonie (10 ml), po dodaniu którego obserwowano wytrącenie się białego osadu. Otrzymaną zawiesinę mieszało w temperaturze pokojowej przez około 2 h. Po tym czasie do mieszaniny reakcyjnej dodano 20 ml wody destylowanej. Warstwy rozdzielono, a z wydzieloną fazą organiczną odparowano i wytrącono biały osad za pomocą chloroformu.



Rys. 4. Synteza soli diarylojodoniowych z anionem heksafluorofosforanowym.

Następnie za pomocą metod spektroskopowych (^1H NMR, UV-Vis) scharakteryzowano produkty. W tym celu wykorzystano następującą aparaturę: spektrometr NMR – Bruker Avance II 300,13 MHz (stosowany głównie do identyfikacji soli diarylojodoniowych) Próbki związków analizowane były w postaci roztworów w rozpuszczalnikach deuterowanych (d_6 -DMSO); w odniesieniu do TMS. Widma ^1H NMR opracowywano za pomocą programu MestReNova. Miniaturowy Spektrometr UV-Vis-EPP2000C (StellarNet, Inc., USA). Spektrometr ten stosowano zarówno do badań charakterystyki absorpcji światła przez badane fotoinicjatory, jak i do pomiarów zmian absorbancji w trakcie monitorowania przebiegu naświetlania roztworów fotoinicjatora w roztworze acetonitrylu.

Pomiary widm absorbcyjnych UV-Vis wykonywano w metanolu (Sigma Aldrich, cz.d.a.) w kuwecie kwarcowej o długości drogi optycznej 1 cm. Do pomiarów stosowano miniaturowy spektrometr EPP2000C, o zakresie widmowym 190–850 nm, natomiast jako źródło światła stosowano lampę deuterowo-halogenową.

Pomiary widm UV-Vis w czasie *on-line* wykonywano w metanolu (Sigma Aldrich, cz.d.a.) w kuwecie kwarcowej o długości drogi optycznej 1 cm. Do pomiarów stosowano miniaturowy spektrometr EPP2000C, o zakresie widmowym 190–850 nm, natomiast w roli źródła światła stosowano lampę deuterowo-halogenową. Jako źródło światła wzbudzenia stosowano lampę UV (254 nm).

Chromatografia cienkowarstwowa. Analizy wykonywano stosując płytki z naniesioną warstwą silikażelu na podłożu aluminiowe. Rozwijanie chromatogramów przeprowadzano w komorze nasyconej parami eluentu o następującym składzie objętościowym: metanol – chloroform 1:3. Do wizualizacji chromatogramów stosowano lampę UV (254 nm).

Wyniki i dyskusja

Korzystając z danych literaturowych wykorzystano dwie metody wytwarzania [hydro-

ksy(tosyloksy)jodo]arenu. Pierwsza metoda, w której reakcja przebiegała w chloroformie, zachodziła w temperaturze pokojowej. Druga w mieszaninie (1:1) chloroform: TFE w temperaturze 40°C. W syntezie [hydroksyl(tosyloksy)jodo]arenów w większości przypadków stosowano pochodne iodobenzenu z podstawnikami elektronodonorowymi (aktywującymi pierścieniami aromatycznymi) i elektrono-akceptorowymi.

Otrzymane [hydroksyl(tosyloksy)jodo]areny wykorzystano następnie w syntezie soli diarylojodoniowych przez zastosowanie reakcji sprzęgania z anizolem. W niemal we wszystkich przypadkach reakcja zachodziła z większą wydajnością w przypadku otrzymywanych tosylianów diarylojodoniowych niż w przypadku heksafluoroantymonianów. Reakcja sprzęgania pozwoliła uzyskać produkty z wydajnościami ok. 50–60%. Wynika to niewątpliwie z faktu, iż sól jodoniowa w postaci tosylianu jest produktem pośrednim w tworzeniu soli diarylojodoniowej skoordynowanej z anionem heksafluorofosforanowym.

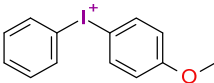
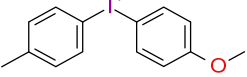
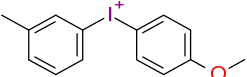
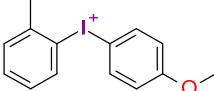
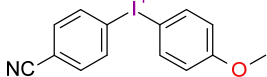
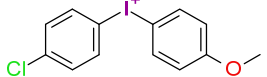
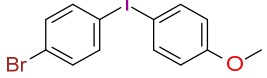
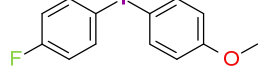
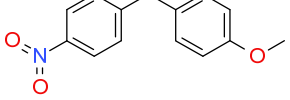
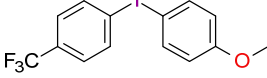
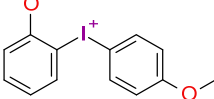
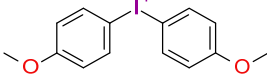
Wyniki reakcji sprzęgania pochodnych HTIA z anizolem zestawiono w tabeli 1.

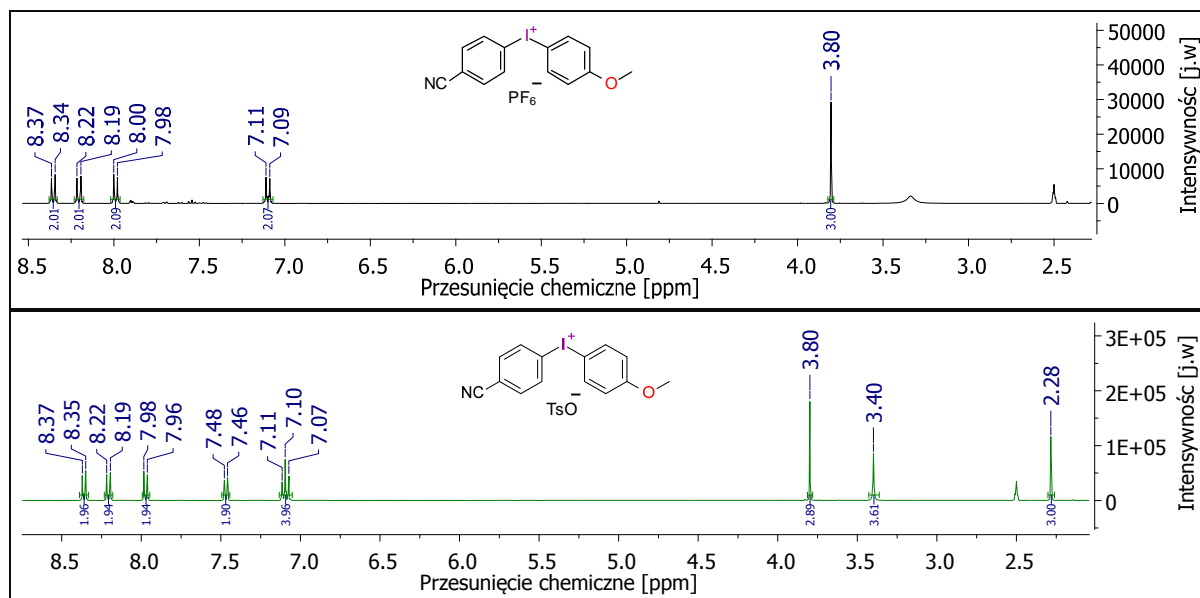
Wytworzenie soli diarylojodoniowej ze skoordynowanym anionem heksafluorofosforanowym wymaga zastosowania dodatkowego etapu reakcji w ramach, której zachodzi wymiana jonowa pomiędzy anionem tosylianowym a anionem heksafluorofosforanowym wprowadzonym do mieszaniny reakcyjnej w postaci soli nieorganicznej przykładowo w postaci soli heksafluorofosforanu potasu lub sodu.

Na rys. 5 przedstawiono porównanie widm analizy ^1H NMR dla soli diarylojodoniowych w zależności od posiadanego anionu. Wykresy przedstawiają sole (4-cyjanofenilo)-(4-metoksyfenilo)jodonowe skoordynowane z anionem tosylianowym oraz anionem heksafluorofosforanowym.

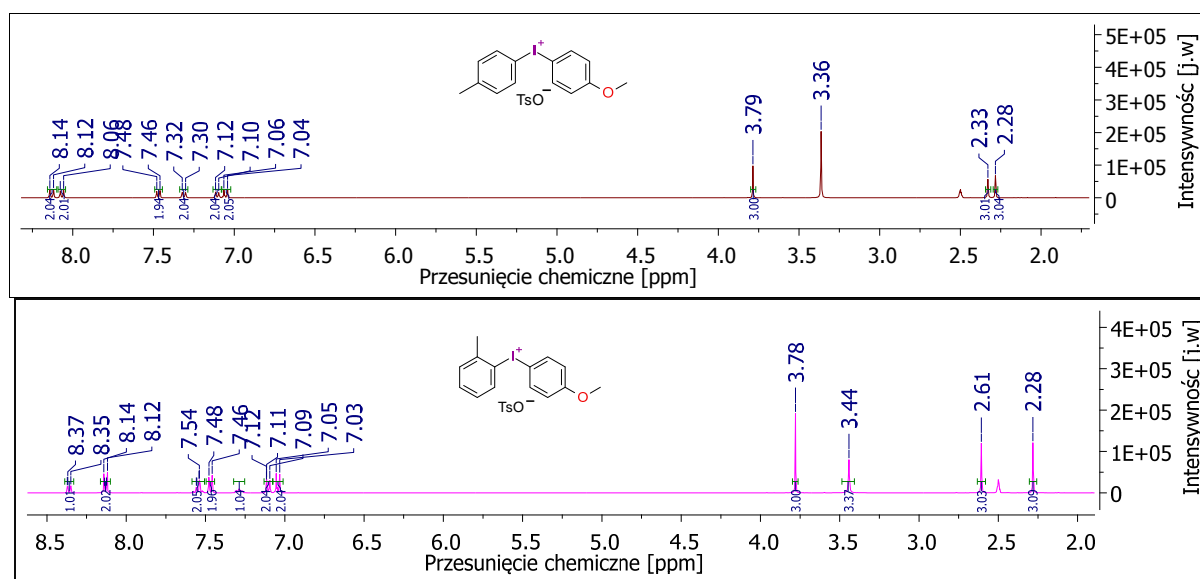
Rys. 6 przedstawia porównanie widm analizy ^1H NMR dla soli diarylojodoniowych posiadających anion tosylianowy, a różniących się centrum kationowym skoordynowanym z owym anionem.

Tabela 1. Wyniki reakcji sprzęgania pochodnych HTIA z anizolem w celu otrzymania soli diaryljodoniowych skoordynowanych z anionem tosyłanowym oraz heksafluorofosforanowym.

Lp.	Wzór strukturalny	Anion	Temperatura topnienia [°C]	Wydajność reakcji [%]
1.		PF ₆ ⁻	T _f =92-93°C	W=41%
		TsO ⁻	T _f =102-108°C	W=77%
2.		PF ₆ ⁻	T _f =130-132°C	W=62%
		TsO ⁻	T _f =148-155 °C	W=61%
3.		PF ₆ ⁻	T _f =120-128°C	W=21%
		TsO ⁻	T _f =140-145°C	W=44%
4.		PF ₆ ⁻	T _f =140-142 °C	W=7%
		TsO ⁻	T _f =140-142 °C	W=41%
5.		PF ₆ ⁻	T _f =145-155 °C	W=58%
		TsO ⁻	T _f =165-173 °C	W=71%
6.		PF ₆ ⁻	T _f =163-171 °C	W=64%
		TsO ⁻	T _f =148-152 °C	W=62%
7.		PF ₆ ⁻	T _f =169-174 °C	W=61%
		TsO ⁻	T _f = 186-191	W=76%
8.		PF ₆ ⁻	T _f =125-129 °C	W=62%
		TsO ⁻	T _f =130-135 °C	W=46%
9.		PF ₆ ⁻	T _f =164-166 °C	W=51%
		TsO ⁻	T _f =185-192 °C	W=51%
10.		PF ₆ ⁻	T _f =134-138 °C	W=52%
		TsO ⁻	T _f =170-175 °C	W=67%
11.		PF ₆ ⁻	Nie wydzielono produktu	
		TsO ⁻	T _f =146-156 °C	W=31%
12.		PF ₆ ⁻	T _f =168-180 °C	W=37%
		TsO ⁻	T _f =142-150 °C	W=36%



Rys. 5. Porównanie widm ¹H NMR dla soli (4-cyanofenyl)-(4-metoksyfenyl)jodowych w zależności od posiadanego anionu.

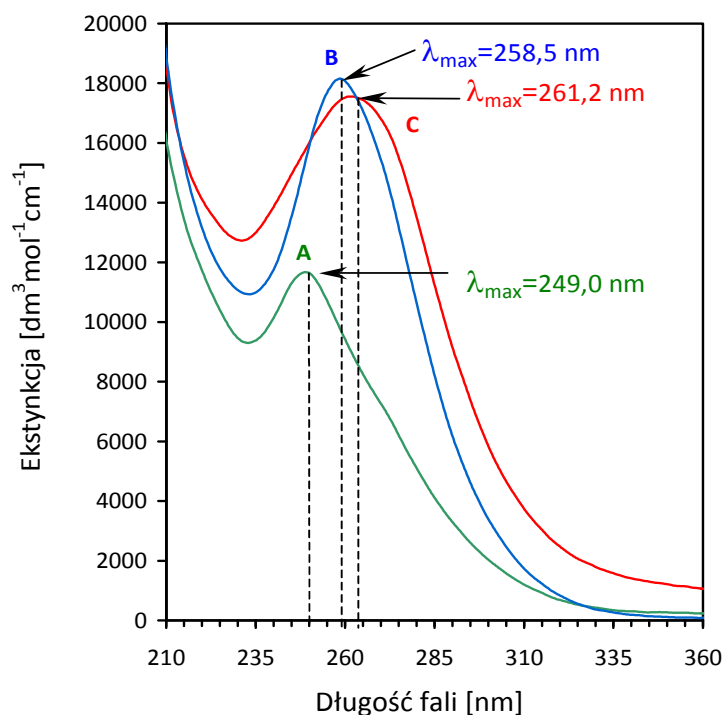


Rys. 6. Porównanie widm ¹H NMR dla tosylanów (4-metylofenyl)-(4-metoksyfenyl)jodowego oraz (2- metylofenyl)-(4-metoksyfenyl)jodowego.

Przedstawione wykresy na rys. 7 obrazują absorpcję w zależności od budowy centrum kationowego soli jodowej, które zróżnicowane było w zależności od podstawników zlokalizowanych w strukturze soli jodowych w pozycji *para* w stosunku do centrum kationowego jodu.

Na rys. 7 zestawiono trzy charakterystyki absorpcji porównując tym samym absorpcję

związków z podstawnikami elektroakceptorem odpowiednio dla związku heksafluorofosforanu (4-nitrofenyl)-(4-metoksyfenyl)jodowego) i elektronodonorowymi w pierścieniu arylowym dla heksafluorofosforanu (4-metoksyfenyl)-(4-metoksyfenyl)jodowego. Jako wzorcowy związek do porównań posłużył heksafluorofosforan fenyl(4-metoksyfenyl)jodowy.



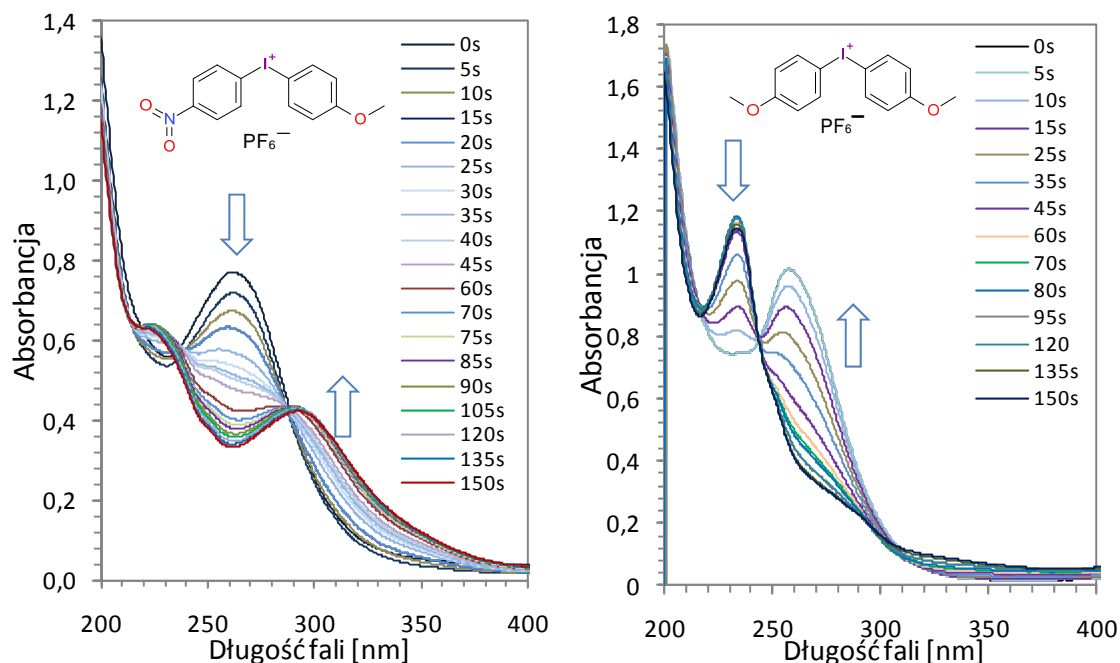
Rys. 7. Porównanie absorbancji dla heksafluorofosforanów A) fenylo(4-mekotsyfenylo)jodowego, B) (4- metoksyfenylo)-(4-metoksyfenylo)jodowego, C) (4- nitrofenylo)-(4-mekotsyfenylo)jodowego.

Zaobserwowano przesunięcie się maksimum absorpcji w stronę dłuższych długości fali dla zarówno podstawnika elektrono akceptorowego, czyli ugrupowania nitrowego jak i dla podstawnika elektrono donorowego czyli grupy metoksylowej. Tym samym wprowadzenie dodatkowych ugrupowań do centrum kationowego postaci fenylo(4-mekotsyfenylo)jodowego skutkuje przesunięciem batochromowym, przy czym dla podstawnika elektrono akceptorowego jest większe (wynosi $\Delta\lambda=12,2$ nm) niż dla podstawnika elektrono donorowego (gdzie $\Delta\lambda=9,5$ nm).

Przeprowadzono rozkład soli pod wpływem światła UV o długości 254 nm. W wyniku absorpcji światła sole ulegały fotodysocjacji. Na rys. 8 przedstawiono dwa wykresy fotolizy wybranych soli jodoniowych, które posiadały ten sam anion – heksafluorofosforanowy ale były zróżnicowane pod względem centrum kationowego. W tym celu wykorzystano

heksafluorofosforan (4-nitrofenylo)-(4-metoksyfenylo)jodoniowy będący niesymetryczną pochodną jodoniową z podstawnikiem elektrono akceptorowym zlokalizowanym w jednym z pierścieni aromatycznych.

Drugą pochodną stanowiła sól w postaci heksafluorofosforanu di(4-metoksyfenylo)jodoniowego, będącą symetryczną solą jodoniową z podstawnikami elektrono donorowymi zlokalizowanymi w pozycji para w stosunku do centrum kationowego jodu. Zaobserwowano, że maksimum absorpcji z czasem zmniejsza wartość absorpcji. W wyniku naświetlania absorpcja przy dłuższych długościach fali zwiększała się. Otrzymany na drodze fotodysocjacji soli jodoniowej produkt rozpadu charakteryzował się w obu przypadkach charakterystyką absorpcji przesuniętą w kierunku dłuższych długości fali.



Rys. 8. Monitorowanie widma absorpcji w trakcie rozkładu wybranych soli jodoniowych pod wpływem światła UV o długości 254 nm.

Podsumowanie

Z przeprowadzonych badań wynika, że na przesunięcia chemiczne w analizie ^1H NMR ma wpływ położenie podstawnika względem centrum kationowego, a nie rodzaj anionu w analizowanym związku.

Sole diarylojodoniowe ulegają fotorozkładowi zarówno gdy centrum kationowe stanowi podstawnik elektronodonorowy jak i elektronoakceptorowy. Zdolność ta może być skutecznie wykorzystywana w zastosowaniu tej klasy związków w roli fotoinicjatorów w polimeryzacji kationowej proekologicznych powłok fotoutwardzalnych.

Literatura

1. Meritt, E.A., Caineiro, V.M.T., Silva Jr. L.F. Olofsson, B., Facile Synthesis of Koser's Reagent and Derivatives from Iodine or Aryl Iodides, *J. Org. Chem.*, 2010, 75, pp. 7416-7419.
2. Menkissoglu-Spiroudi, M., Karamanoli, K., Spyroudis, S., Constantidou, A., Hypervalent Iodine Compounds as Potent Antibacterial Agents against Ice Nucleation Active (INA) *Pseudomonas Syringae*, *J. Agris. Food Chem.*, 2001, 49, pp. 3746-3752.

Praca współfinansowana w ramach projektów „Bioinżynier chemiczny (BINC)” w ramach POKL 4.1.2 „Zwiększenie liczby absolwentów kierunków o kluczowym znaczeniu dla gospodarki opartej na wiedzy” umowa nr POKL.04.01.02-00-217/11-00 oraz w ramach projektu SONATA Narodowego Centrum Nauki (UMO-2012/07/D/ST5/02300)