

Список литературы

1. Р. Шайбакова. Применение экстрактов коры осины. [Электронный ресурс]. – 2007. – Режим доступа: <http://www.shaybakova.com/chloksil.htm>, свободный. Загл. с экрана.
2. Болтарович З.Е. Народна медицина українців. – К.: Наук. Думка, 1990. – 230с.
3. Van Hoof J. Torre J. Corthout L.A. // *J. Nat. Prod.*, 1989. – Vol.2. – №4. – P.875–878.
4. Elena V. Stepanova, Maxim L. Belyanin, Victor D. Filimonov. *Synthesis of acyl derivatives of salicin, salirepin, and arbutin // Carbohydrate Research*, 2014. – Vol.388. – P.105–111.
5. Maxim L. Belyanin, Elena V. Stepanova, Vladimir D. Ogorodnikov. *First total chemical synthesis of natural acyl derivatives of some phenolglycosides of the family Salicaceae // Carbohydrate Research*, 2012. – Vol.363. – P.66–72.
6. E.V. Stepanova, M.L. Belyanin. *Natural Phenolglycoside Trichocarpin: Synthesis and Identification in Populus tremula bark // Siberian winter conference "Current topics in organic chemistry": Book of Abstracts. – N.N. Vorozhtsov Novosibirsk Institute of Organic Chemistry*, 2015. – P.195.

СИНТЕЗ НОВЫХ ДИАРИЛИОДОНИЕВЫХ СОЛЕЙ – ПРОИЗВОДНЫХ 4-ИОДБЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ

Е.Г. Сухорукова, Н.А. Щербакова

Научный руководитель – к.х.н., доцент О.С. Кукурина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, suhorikova.e.g@yandex.ru

Соединения поливалентного иода (СПИ) нашли широкое применение в качестве нетоксичных и селективных реагентов в органическом синтезе [1]. СПИ являются альтернативой токсичным окислителям на основе тяжелых металлов и дорогостоящим органо-металлическим катализаторам. Так же, соединения иода (III) с двумя углеродными лигандами обладают свойствами, сходными со свойствами комплексов Hg, Pb и Pd, и могут использоваться в реакциях, аналогичных реакциям катализируемым металлами [2]. Поскольку использование переходных металлов в органическом синтезе имеет ряд недостатков, таких как стоимость, токсичность и ограниченность в фармацевтических продуктах, интерес к реакциям с иодом (III) в последнее время значительно вырос [2].

Диарилиодониевые соли являются наиболее известными соединениями этого класса. Из-за высокой элеткродефицитности и способности к элиминированию диарилиодониевые соли выступают в качестве универсальных арилирующих агентов с различными нуклеофилами.

Диарилиодониевые соли – это устойчивые к воздуху и влаге вещества, известные с 1894 года [3]. Структура данных соединений состоит из двух арильных компонентов, положительно заряженного атома иода и аниона X (рисунок 1).

Диарилиодониевые соли с галогенидными

анионами мало растворимы во многих органических растворителях, тогда как соли трифлата и тетрафторбораты обладают лучшей растворимостью.

Способы синтеза диарилиодониевых солей обычно включают две или три стадии с начальным окислением арилодида до иода (III), далее – лиганд с ареном или металлоорганическим реагентом. Во многих случаях необходим последующий анионообменный этап.

Целью данной работы было получить новый класс диарилиодониевых солей – сульфосодержащих диарилиодониевых солей с использованием окислительной системы на основе Oxone® и серной кислоты, ниже представлена общая схема синтеза (рисунок 2).

На первой стадии производилось введение сульфо-группы в субстрат – иодбензол посредством сульфирования концентрированной серной кислотой при 60 °С. Полученная 4-иодбензолсульфокислота (ИБСК) подвергалась окислению реагентом Oxone® в среде серной

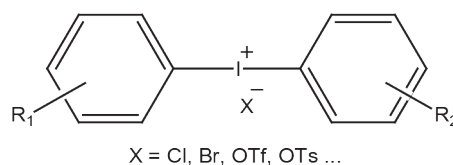


Рис. 1. Общая структурная формула диарилиодониевых солей

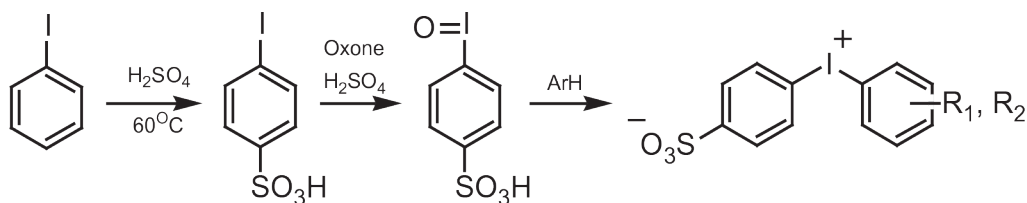


Рис. 2. Общая схема синтеза

кислоты до иодозильного продукта (продукта иода (III)). Далее добавляли арильный реагент для проведения реакции сочетания. Продуктами реакции являлись диарилиодониевые соли, содержащие в своем составе сульфогруппу.

Синтезированы следующие продукты:

| | |
|--|--|
| $R_1 = \text{H}; R_2 = \text{Cl}$ (выход 97%) | $R_1 = \text{H}; R_2 = \text{CH}_3$ (выход 55%) |
| $R_1 = \text{H}; R_2 = \text{Br}$ (выход 84%) | $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$ (выход 60%) |
| $R_1 = \text{H}; R_2 = \text{H}$ (выход 58%) | |

Структура полученных продуктов подтверждена спектроскопией ЯМР ^1H .

Данный синтез проводили в одном объеме без выделения промежуточных продуктов, а конечный целевой продукт выделяли добавлением воды в реакционную массу. Полученные сульфопроизводные диарилиодониевых солей выгодно отличаются от уже известных солей тем, что имеют уникальную полимераналогичную структуру и будут обладать новыми физико-химическими свойствами. Однако, необходимо проведение дополнительного исследования данных соединений с целью установления их структуры и химических свойств.

Список литературы

1. Wirth T. // *Angew. Chem.*, 2005.– P.117.– 3722.
2. Stang P.J. // *J. Org. Chem.*, 2003.– P.68.– 2997.
3. Hartmann C., Meyer V. // *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1894.– P.27.– 426.

ЭФФЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ АРИЛБОРОНОВЫХ КИСЛОТ

В.А. Федорова, А.Ж. Касанова

Научный руководитель – д.х.н., профессор В.Д. Филимонов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, Fedorvalya1006@mail.ru

В последнее время растет интерес к соединениям бороновой кислоты [1]. За последние два десятилетия они нашли широкое применение в синтетической химии [2], химической биологии [3], в медицине [4]. Всё это стимулирует разработку новых, мягких и эффективных методов получения арилбороновых кислот. Большинство методик получения [5] осложняет коммерческую доступность арилбороновых кислот. Недавно на кафедре биотехнологии и органической химии Томского политехнического университета был синтезирован ряд устойчивых, взрывобезопасных арендиазоний тритформетансульфонатов. Применяя их хорошую растворимость в неорганических растворителях, впервые было показано, что арилбороновые кислоты могут быть синтезированы при комнатной температуре в мягких, зеленых растворителях таких как вода и этанол (схема 1).

Как правило, реакция протекает быстро с бурным выделением газа, обеспечивая выходы целевых продуктов (табл. 1, табл. 2) от умеренных до высоких. Реакции показали, что электроноакцепторные заместители, находящиеся в пара положении, благоприятно влияют на выход продукта. Электронодонорные заместители не зависимо от положения в бензольном кольце неблагоприятно влияют на реакцию борелирования.

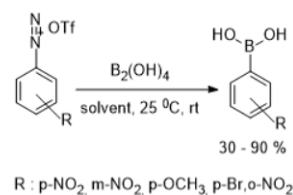


Схема 1. Реакция борелирования арендиазоний