

РАЗРАБОТКА РЕТРО-СИНТЕТИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ЗАМЕЩЕННЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ИОДОНИЕВЫХ СОЛЕЙ И ЕЕ РЕАЛИЗАЦИЯ

М.А. Медведев, К.А. Никифорова

Научный руководитель – д.х.н., директор ИШХБМТ М.Е. Трусова

Национальный Исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, Томск, проспект Ленина, 30, Maximich27@gmail.com

В настоящее время химию гипервалентных соединений можно рассматривать как одну из наиболее быстро развивающихся областей органической химии. Данные соединения являются незаменимыми субстратами для целого комплекса синтетических методов, обладают высокой реакционной способностью, и поэтому могут вступать в широкий спектр функционализаций [1].

Синтезированные нами иодониевые соли являются мало изученным классом соединений, особенностью которого является возможность двойной функционализации. Однако, доступ к прекурсорам данных иодониевых солей не является простым. Именно поэтому мы занялись

разработкой ретро-синтетической схемы их получения и ее реализацией [1, 2].

Одной из ключевых реакций ароматических солей диазония является реакция иодо-дедiazонирования, приводящая к образованию связи CAr-I [1]. Ниже представлена схема синтеза пара-замещенных дийодбифенилов на примере пара-нитроанилина с количественными выходами (рис. 2) [3, 4].

Более того, относительная простота процесса и возможность получения дийодбифенилов в мягких условиях могут расширить арсенал методов, а также стать основой для создания новых методов гетероциклизации, приводящих к образованию ценных гетероциклов.

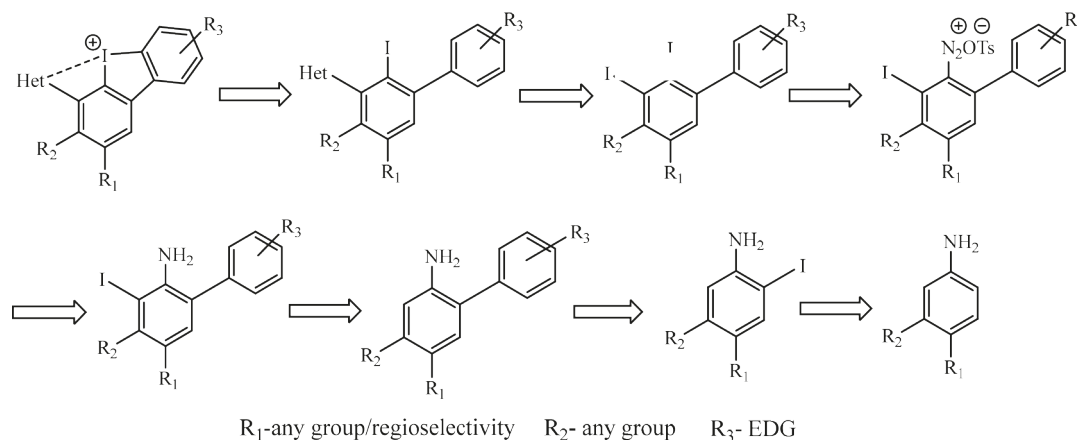


Рис. 1. Ретро-синтетическая схема получения замещенных гетероциклических иодониевых солей

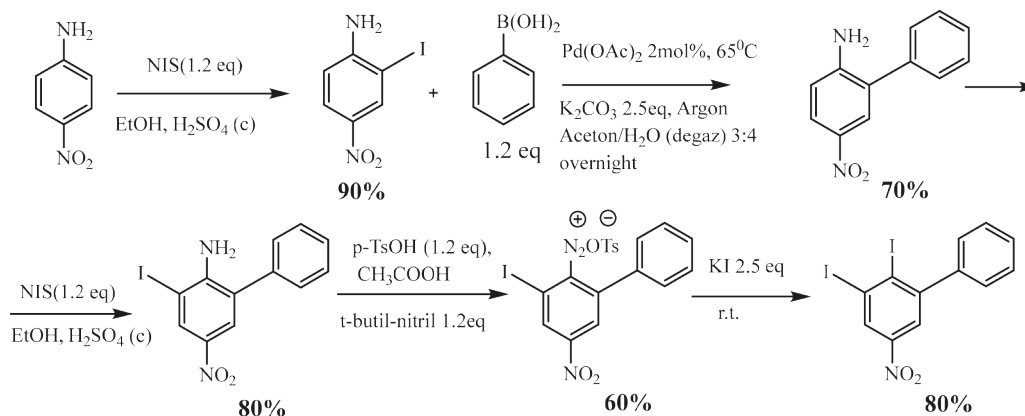


Рис. 2. Схема синтеза получения бифенилиодида с использованием арендиазоний тозилата

Список литературы

1. Trusova M.E. Thesis, *Synthesis of arendiazonium salts of alkylbenzenesulfonic acids study of their structure and reactivity in major organic transformations*, Tomsk, 2016.
2. Daniela Sustac Roman, Yoko Takahashi, André B. Charette. Potassium tert-Butoxide Promoted Intramolecular Arylation via a Radical Pathway. *Org. Lett.* 2011. 12: 3242–3245. DOI:10.1021/ol201160s.
3. Shulei Pan, Hang Jiang, Yu Zhang, Dushen Chen, Yanghui Zhang. Synthesis of Triphenylenes Starting from 2-Iodobiphenyls and Iodobenzenes via Palladium-Catalyzed Dual C–H Activation and Double C–C Bond Formation. *Org. Lett.*, 2016. 18: 5192–5195. DOI:10.1021/acs.orglett.6b02071.
4. Jernej Iskra*, Stojan Stavber, Marko Zupan. Nonmetal-Catalyzed Iodination of Arenes with Iodide and Hydrogen Peroxide. *Synthesis*, 2004. 11:1869-1873. DOI:10.1055/s-2004-829136.

СОЕДИНЕНИЯ ПОЛИВАЛЕНТНОГО ИОДА В
БИОМИМЕТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

И.А. Миронова, А.С. Шагиева, Е.В. Подрезова

Научный руководитель – д.х.н., проректор по науке М.С. Юсубов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, Томск, пр. Ленина, 30, iam6@tpu.ru

Как известно, L-тироксин резко влияет на метаболические окислительные процессы катализируемые цитохромом P450 [1–2]. В тоже время в литературе отсутствуют сведения о химизме действия L-тироксина в сочетании с P450 на биологически важные соединения *in vivo*. Никто еще не ставил задачу выяснить, почему именно атомы иода так важны в структуре данной аминокислоты [3], почему необходимо как минимум три атома иода? В какой конкретной форме участвует L-тироксин в сочетании с P450 в биомиметических превращениях органических веществ?

Для химии поливалентного иода проблема выяснения функции атомов иода в L-тироксине на сегодняшний день не решена. Почему именно атомы иода являются необходимым условием зарождения интеллекта на планете Земля и именно в составе аминокислоты, содержащей гидроксильную или дифенилэфирную группы? С этой точки зрения актуальными являются исследования, которые могут ответить на эти вопросы. Решение этой проблемы позволит по-иному взглянуть на соединения поливалентного иода (СПИ), которые в основном используются в качестве альтернативы переходным металлам в тонком органическом синтезе.

Мы впервые провели систематические исследования окислительных процессов атомов иода не только в иодсодержащих аминокислотах, но и в их простых фенольных аналогах (рисунк 1). В качестве окислителя были исполь-

зованы надкислоты, диацетоксиидобензол, Selectfluor®, перборат натрия, диметилдиоксипран (ДМДО), Охоне, циклические органические перекиси и KIO_3 .

Нами было показано, что поливалентные производные Tyr-1-Huper, Tyr-2-Huper, T3-Huper и T4-Huper не устойчивы и претерпевают процесс восстановления с изменением структуры. Так, например, в случае T3-Huper наблюдается образование T2 и, вероятно, T4. Окисление Tyr-1 циклической перекисью дизамещенной молочной кислоты приводит к продуктам оксигенации с образованием диоксипроизводных, а в присутствии Гема процесс оксигенирования ускоряется.

Также нами было показано, что иодсодержащие 4,4'-замещенные дифениловые эфиры через поливалентные состояния претерпевают процессы деиодирования, переиодирования, оксигенации. Иодсодержащие L-аминокислоты в сочетании с порфиринами усиливают окислительный потенциал окисленных форм кислорода *in vitro* через поливалентное состояние и тем самым выполняют защитную функцию. Эта система с генерацией поливалентного иода является одним из самых сильных оксигенирующих реагентов. Роль порфиринов, по всей видимости, заключается в активации кислорода для трансформации I^+ в I^{3+} и в дальнейшем в усилении окислительного потенциала I^{3+} в целом.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект №21-73-20031).