

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Исследовательская школа химических и биомедицинских технологий
Направление подготовки 18.04.01 Химическая технология

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
Синтез, исследование структуры и реакционной способности азот - содержащих йодониевых солей

УДК 661.8'035

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
9ДМ91	Антонкин Никита Сергеевич		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Постников П.С.	К.Х.Н.		

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Якимова Т.Б.	К.Э.Н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель	Романова С.В.			

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП 18.04.01 Химическая технология	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Пестряков А.Н.	Д.Х.Н.		

Томск – 2021 г.

Планируемые результаты освоения ООП «Перспективные химические и биомедицинские технологии»

Код компетенции	Наименование компетенции
Общекультурные (универсальные) компетенции	
УК(У)-1	Способен осуществлять критический анализ проблемных ситуаций на основе системного подхода, выработать стратегию действий
УК(У)-2	Способен управлять проектом на всех этапах его жизненного цикла
УК(У)-3	Способен организовывать и руководить работой команды, выработывая командную стратегию для достижения поставленной цели
УК(У)-4	Способен применять современные коммуникативные технологии, в том числе на иностранном (-ых) языках (-ах), для академического и профессионального взаимодействия
УК(У)-5	Способен анализировать и учитывать разнообразие культур в процессе межкультурного взаимодействия
УК(У)-6	Способен определить и реализовывать приоритеты собственной деятельности и способы ее совершенствования на основе самооценки
Общепрофессиональные компетенции	
ОПК(У)-1	Готовность к коммуникации в устной и письменной формах на русском и иностранном языках для решения задач профессиональной деятельности;
ОПК(У)-2	Готовность руководить коллективом в сфере своей профессиональной деятельности, толерантно воспринимая социальные, этнические, конфессиональные и культурные различия;
ОПК(У)-3	Способность к профессиональной эксплуатации современного оборудования и приборов в соответствии с направлением и профилем подготовки
ОПК(У)-4	Готовность к использованию методов математического моделирования материалов и технологических процессов, к теоретическому анализу и экспериментальной проверке теоретических гипотез;
ОПК(У)-5	Готовность к защите объектов интеллектуальной собственности и коммерциализации прав на объекты интеллектуальной собственности
Профессиональные компетенции выпускников	
ПК(У)-1	Способность организовывать самостоятельную и коллективную научно-исследовательскую работу, разрабатывать планы и программы проведения научных исследований и технических разработок, разрабатывать задания для исполнителей
ПК(У)-2	Готовность к поиску, обработке, анализу и систематизации научно-технической информации по теме исследования, выбору методик и средств решения задачи
ПК(У)-3	Способность использовать современные приборы и методики, организовывать проведение экспериментов и испытаний, проводить их обработку и анализировать их результаты
ПК(У)-18	Способность и готовность к созданию новых экспериментальных установок для проведения лабораторных практикумов
ПК(У)-19	Готовность к разработке учебно-методической документации для реализации образовательных программ
ДПК(У)-1	Готовность к созданию химических соединений, материалов и изделий биомедицинского назначения и (или) их физико-химического анализа с учетом требований охраны здоровья и безопасности труда, защиты окружающей среды.

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Исследовательская школа химических и биомедицинских технологий
Направление подготовки 18.04.01 Химическая технология

УТВЕРЖДАЮ:
Руководитель ООП
18.04.01 Химическая технология
_____ А.Н. Пестряков
15.03.2021 г.

ЗАДАНИЕ
на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

магистерской диссертации

Студенту:

Группа	ФИО
9ДМ91	Антонкин Никита Сергеевич

Тема работы:

Синтез, исследование структуры и реакционной способности азот - содержащих йодониевых солей

Утверждена приказом директора (дата, номер)

103-24/с

Срок сдачи студентом выполненной работы:

11.06.2021 г.

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе

(наименование объекта исследования или проектирования; производительность или нагрузка; режим работы (непрерывный, периодический, циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к особенностям функционирования (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду, энергозатратам; экономический анализ и т. д.).

Циклические иодониевые соли являются хорошо изученным классом соединений, нашедшим синтетическое применение в получении различных гетероциклических систем. Несмотря на то, что имидазольный фрагмент является важным структурным мотивом как в биологически активных соединениях, так и в материалах для OLED, имидазол содержащие иодониевые соли остаются неизвестными, что делает исследования в данном направлении крайне актуальными для современной органической химии.

<p>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов</p> <p><i>(аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).</i></p>	<ol style="list-style-type: none"> 1. Литературный обзор 2. Результаты исследования 3. Экспериментальная часть 4. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение 5. Социальная ответственность 6. Заключение 7. Раздел на иностранном языке
<p>Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы <i>(с указанием разделов)</i></p>	
<p>Раздел</p>	<p>Консультант</p>
<p>Социальная ответственность</p>	<p>Романова С.В., старший преподаватель</p>
<p>Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение</p>	<p>Якимова Т.Б., доцент, к.э.н.</p>
<p>Раздел ВКР на иностранном языке</p>	<p>Кобзева Н.А., доцент, к.п.н.</p>
<p>Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:</p>	
<p>Разделы, написанные на русском языке: литературный обзор, исследовательская часть, экспериментальная часть, финансовый менеджмент ресурсоэффективность и ресурсосбережение, социальная ответственность</p>	
<p>Разделы, написанные на иностранном языке: литературный обзор</p>	

<p>Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику</p>	<p>15.03.2021 г.</p>
--	----------------------

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Постников П.С.	К.х.н.		15.03.2021 г.

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
9ДМ91	Антонкин Н.С.		15.03.2021 г.

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Исследовательская школа химических и биомедицинских технологий
Направление подготовки 18.04.01 Химическая технология
Уровень образования магистратура
Период выполнения весенний семестр 2020/2021 учебного года

Форма представления работы:

магистерская диссертация

**КАЛЕНДАРНЫЙ РЕЙТИНГ-ПЛАН
выполнения выпускной квалификационной работы**

Срок сдачи студентом выполненной работы: 11.06.2021 г.

Дата контроля	Название раздела (модуля) / вид работы (исследования)	Максимальный балл раздела (модуля)
22.03.2021 г.	Разработка раздела «Введение»	10
05.04.2021 г.	Разработка раздела «Литературный обзор»	10
19.04.2021 г.	Разработка раздела «Экспериментальная часть»	10
10.05.2021 г.	Разработка разделов «Результаты исследования».	10
24.05.2021 г.	Разработка разделов «Социальная ответственность» и «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»	10
04.06.2021 г.	Оформление ВКР	10
16.06.2021 г.	Представление ВКР	40

Составил преподаватель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Постников П.С.	К.х.н.		15.03.2021

СОГЛАСОВАНО:

Руководитель ООП 18.04.01 Химическая технология	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Пестряков А.Н.	д.х.н.		15.03.2021

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»

Студенту:

Группа	ФИО
9ДМ91	Антонкин Никита Сергеевич

Школа	ИШХБМТ	Отделение школы (НОЦ)	
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	18.04.01 Химическая технология

Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:

1. <i>Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих</i>	Стоимость выполняемых работ, материальных ресурсов, согласно применяемой техники и технологии, в соответствии с рыночными ценами. Оклады в соответствии с окладами сотрудников «НИ ТПУ».
2. <i>Нормы и нормативы расходования ресурсов</i>	- районный коэффициент- 1,3; - накладные расходы – 20%; - норма амортизации 11%.
3. <i>Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования</i>	- страховые взносы во внебюджетные фонды 30,2%.

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. <i>Оценка коммерческого и инновационного потенциала НТИ</i>	Анализ потенциальных потребителей результатов исследования, конкурентных технических решений, оценка готовности проекта к коммерциализации, проведение SWOT-анализа.
2. <i>Разработка устава научно-технического проекта</i>	Определение целей и результатов проекта, организационной структуры проекта.
3. <i>Планирование процесса управления НТИ: структура и график проведения, бюджет, риски и организация закупок</i>	Формирование плана и графика проекта: - определение структуры работ; - определение трудоемкости работ;- Формирование бюджета затрат проекта.
4. <i>Определение ресурсной, финансовой, экономической эффективности</i>	Расчет показателей сравнительной эффективности проекта

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):

1. *Оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений*
2. *Матрица SWOT*
3. *Диаграмма Ганта*
4. *Бюджет проекта*

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	15.02.2021
--	------------

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОСГН	Якимова Татьяна Борисовна	к.э.н		15.02.2021

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
9ДМ91	Антонкин Никита Сергеевич		15.02.2021

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

Группа	ФИО
9ДМ91	Антонкин Никита Сергеевич

Школа	химических и биомедицинских технологий	Отделение (НОЦ)	
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	18.04.01 Химическая технология

Тема ВКР:

Синтез, исследование структуры и реакционной способности азот - содержащих йодониевых солей	
Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:	
<p>1. Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика, рабочая зона) и области его применения</p>	<p><i>Объектами исследования являются циклические имидазол содержащие йодониевые соли.</i></p> <p><i>Рабочей зоной является химическая лаборатория (ауд.137)2 корпуса Томского политехнического университета.</i></p> <p><i>Область применения – медицина, тканевая инженерия и биотехнология.</i></p>
Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:	
<p>1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности:</p> <ul style="list-style-type: none"> – специальные (характерные при эксплуатации объекта исследования, проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства; – организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны. 	<p><i>«Трудовой кодекс Российской Федерации» от 30.12.2001 N197-ФЗ (ред. От 01.04.2021);</i></p>
<p>2. Производственная безопасность:</p> <p>2.1. Анализ выявленных вредных и опасных факторов</p> <p>2.2. Обоснование мероприятий по снижению воздействия</p>	<p><i>Вредные и опасные факторы:</i></p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Отклонение показателей микроклимата 2. Превышение уровня шума 3. Воздействие химических веществ, обладающих острой и хронической токсичностью по воздействию на организм 4. Опасные и вредные производственные факторы, связанные с электрическим током, вызываемым разницей электрических потенциалов, под действие которого попадает работающий.
<p>3. Экологическая безопасность:</p>	<p><i>Защита атмосферы;</i></p> <p><i>Защита гидросферы;</i></p> <p><i>Защита литосферы;</i></p>
<p>4. Безопасность в чрезвычайных ситуациях:</p>	<p><i>Возможные ЧС:</i></p>

	<p><i>ЧС, связанная с производственными авариями (пожары, взрывы, выбросы вредных веществ в окружающую среду);</i></p> <p><i>ЧС, связанная со стихийными бедствиями;</i></p>
--	--

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	15.03.2021
---	-------------------

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель	Романова С.В.	-		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
9ДМ91	Антонкин Никита Сергеевич		

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа 108 с., 3 рис., 26 табл., 104 источника, 2 прил.

Ключевые слова: соединения поливалентного иода, циклические иодониевые соли, реакции гетероциклизации, имидазол.

Объектом исследования являются имидазол-содержащие циклические иодониевые соли.

Цель работы – разработка метода синтеза имидазол-содержащих циклических иодониевых солей и исследование их реакционной способности в реакциях гетероциклизации.

В процессе исследования были разработаны методы синтеза имидазол-содержащих циклических иодониевых солей и исследована структура полученных соединений. Кроме того, проводились исследования реакционной способности полученных иодониевых солей в широком ряде реакций гетероциклизации, в ходе которых был разработан метод получения бензо[*d*]имидазо[1,5-*b*]тиазолов из имидазол-содержащих циклических иодониевых солей. Идентификация и исследование структуры полученных продуктов производилась методами ТСХ, ГХМС, ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{19}F , HRMS и РСА.

В результате исследования получен новый класс имидазол-содержащих циклических иодониевых солей и предложены пути их синтеза. Получены и охарактеризованы 44 новых соединения (циклические имидазол-содержащие иодониевые соли, бензо[*d*]имидазо[1,5-*b*]тиазолы, 1-арил-5-иодоимидазолы, арил(имидазолил)иодоний ацетаты). Предложены методы получения бензо[*d*]имидазо[1,5-*b*]тиазолов из имидазол-содержащих циклических иодониевых солей.

Область применения: Полученные циклические иодониевые соли имеют широкий спектр применения в органическом синтезе и получении новых органических веществ имидазольного ряда для применения в медицине и органической электронике.

Экономическая значимость работы определяется существенным вкладом в развитие технологии органического синтеза в соответствии с требованиями зеленой химии и концепции устойчивого развития за счет использования экологически безопасной и доступной системы Oxone/H₂SO₄ для получения иодониевых солей. Кроме того, разработанный методы получения производных бензтиазолов открывают новые направления в области создания новых медикаментов и биологически активных веществ.

Оглавление

Список сокращений и обозначений.....	13
Введение.....	15
1. Литературный обзор.....	17
1.1. Методы синтеза циклических иодониевых солей.....	17
1.2. Реакционная способность циклических иодониевых солей.....	22
1.2.1. Образование ациклических продуктов в реакциях циклических иодониевых солей..	23
1.2.2. Реакции циклических иодониевых солей с образованием карбоциклических соединений.....	30
1.2.3. Реакции циклических иодониевых солей с образованием гетероциклических продуктов.....	36
2. Экспериментальная часть.....	42
2.1. Марки приборов, сырье и материалы.....	42
2.2. Получение арил(имидазолил)иодоний ацетатов 1a-1q.....	42
2.3. Получение 1-арил-5-иодоимидазолов 2a-2q.....	45
2.4. Получение циклических иодониевых солей 3a-3q.....	45
2.5. Получение бенз[d]имидазо[5,1-b]тиазолов 4a-4k.....	47
3. Результаты исследования. Синтез новых имидазол-содержащих циклических иодониевых солей.....	48
3.1. Получение 1,5-замещенных имидазолов.....	48
3.2. Подбор метода окислительной циклизации 1-арил-5-иодоимидазолов.....	50
3.3. Получение имидазол-содержащих циклических иодониевых солей.....	53
3.4. Исследование реакционной способности гетероциклических иодониевых солей.....	57
4. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и энергосбережение.....	62
4.1. Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения.....	62
4.2. SWOT-анализ.....	64
4.3. Оценка готовности проекта к коммерциализации.....	66
4.4. Планирование научно-исследовательских работ.....	67
4.4.1. Структура работ в рамках научного исследования.....	67
4.4.2. Определение трудоемкости выполнения работ.....	70
4.4.3. Разработка графика проведения научно-исследовательской работы.....	71
4.5. Бюджет научного исследования.....	75
4.5.1. Сырье, материалы, покупные изделия (за вычетом отходов).....	75
4.5.2. Специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ.....	76
4.5.3. Расчет фонда заработной платы.....	77
4.6. Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования.....	81
5. Социальная ответственность.....	83
5.1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности.....	83

5.2. Производственная безопасность	84
5.2.1 Анализ вредных и опасных факторов производственной среды.....	85
5.3. Экологическая безопасность.....	91
5.4. Безопасность в ЧС.....	93
Заключение.....	96
Список публикаций	97
Список литературы	98
Приложение А.....	109
Приложение Б	122

Список сокращений и обозначений

Me – метил

Ph – фенил

Ac – ацетил

p-TsO - *p*-тозил

DCM – дихлорметан

*m*CPBA – *m*-хлоронадбензойная кислота

TfO – трифлил

Oxone – комплексная соль состава $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$, окислитель

Ar – арил (в случае заместителей)

Et – этил

THF – тетрагидрофуран

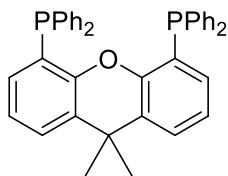
DMF – *N,N*-диметилформаид

PCu_3 – трициклогексилфосфин

DCE – 1,2-дихлорэтан

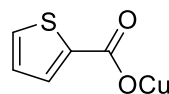
NMP – *N*-метил-2-пирролидон

dba – дибензилиденацетон



Xantphos – лиганд =

CuTc – 2-тиофен карбоксилат меди(I)



DMA – *N,N*-диметилацетамид

TBAI – тетрабутиламмоний иодид

t-Bu – третбутил

TBAB – тетрабутиламмоний бромид

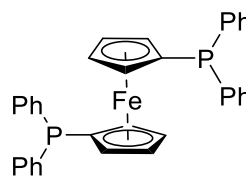
1,10-phen – 1,10-феннантролин

DMEDA – *N,N'*- диметилэтилендиамин

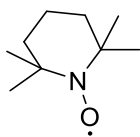
DIPEA – диизопропилэтиламин

HetAr – гетероарил

dppf – 1,1'-бис(дифенилфосфино)ферроцен



TEMPO -



hfir или HFIP – 1,1,1,3,3,3-гексафторпропан-2-ол

TFE – 2,2,2-трифторэтанол

MS – молекулярные сита

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

HRMS – масс-спектрометрия высокого разрешения

РСА – рентгеноструктурный анализ

Введение

Актуальность исследования. За последние двадцать лет химия диарилиодониевых солей вызвала большой интерес со стороны ученых-химиков по всему миру [1-4]. Данный интерес обусловлен высокой реакционной способностью в реакциях нуклеофильного замещения, в том числе в реакциях арилирования, что находит свое применение, например, в синтезе природных соединений [5].

Среди огромного разнообразия представителей данного класса соединений можно выделить циклические иодониевые соли. Данный класс веществ активно изучается на протяжении последних 10 лет и демонстрирует высокий потенциал в качестве прекурсора в реакциях получения гетероциклических систем и функциональных производных бифенилов [6, 7]. Также стоит отметить, что циклические иодониевые соли зарекомендовали себя в роли катализаторов за счет возможности образования галогенных связей [8, 9, 10]. Несмотря на распространенность циклических иодониевых солей в тонком органическом синтезе, они представлены преимущественно карбоциклическими производными. Лишь в последние годы внимание исследователей было направлено на изучение некоторых классов циклических иодониевых солей с гетероциклическими фрагментами в структуре, например, пиразольным [11], пиридиновым или хромоновыми фрагментами [12, 13], с явным преобладанием шестичленных гетероциклов. Несмотря на то, что имидазольный фрагмент является важным структурным элементом как в биологически активных соединениях [14,15], так и в материалах для OLED [16], имидазол содержащие соли остаются неизвестными, что делает исследования в данном направлении крайне актуальными.

Целью данного исследования является разработка метода синтеза имидазол-содержащих циклических иодониевых солей и исследование их синтетического применения в получении полигетероциклических соединений.

Научная новизна:

1) Разработан метод синтеза нового класса циклических иодониевых солей, содержащих имидазолильный фрагмент в структуре.

2) Показана высокая реакционная способность имидазолилзамещенных иодониевых солей в реакциях гетероциклизации с элементарной серой.

3) Получены и охарактеризованы новые циклические имидазолсодержащие иодониевые соли (17 соединений) и новые бензо[*d*]имидазо[1,5-*b*]тиазолы (11 соединений), а также новые 1-арил-5-иодоимидазолы (8 соединений) и арил(имидазолил)иодоний ацетаты (8 соединений).

Практическая значимость:

1) Разработан удобный и простой метод синтеза циклических иодониевых солей, содержащих имидазолильный фрагмент в своей структуре с использованием доступной и безопасной окислительной системы Oxone/H₂SO₄.

2) Разработан доступный метод синтеза бензо[*d*]имидазо[1,5-*b*]тиазолов с использованием элементарной серы в качестве реагента.

Апробация работы. Отдельные части работы докладывались и обсуждались на International conference «Chemistry of Organoelement Compounds and Polymers 2019» (г. Москва, 2019 год); XXI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (г. Томск, 2020 год); V Всероссийском конкурсе НИР студентов и аспирантов вузов России по техническим, естественным и гуманитарным наукам "Шаг в науку" (г. Томск, 2021 год).

1. Литературный обзор

Химия циклических иодониевых солей переживает бурное развитие в последние 10 лет. Данный литературный обзор будет посвящен методам получения данных соединений, а также реакционной способности циклических иодониевых солей, как в реакциях образования карбо- и гетероциклических соединений, так и в условиях раскрытия цикла с образованием ациклических продуктов.

1.1. Методы синтеза циклических иодониевых солей

Впервые синтез циклических иодониевых солей был представлен Mascarelli и Venati в 1909 году [17]. Иодониевая соль была получена посредством диазотирования 2,2'-диаминодифенила нитритом натрия в растворе соляной кислоты, с последующим добавлением иодида калия (Схема 1).

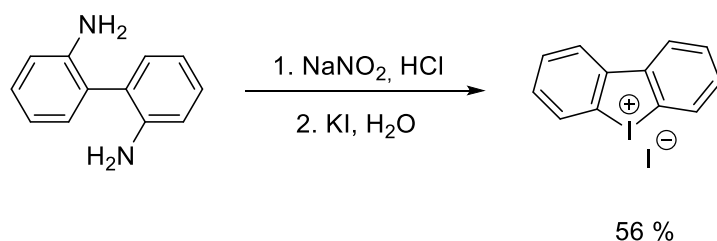


Схема 1

Последующие работы в данном направлении публиковались только со второй половины XX века. Так в 1956 году был опубликован метод получения циклических иодониевых солей посредством окисления 2-иодобифенила надуксусной кислотой с последующей обработкой концентрированной серной кислотой (Схема 2) [18]. Позднее, данный метод получил свое развитие в работах других авторов для синтеза циклических иодониевых солей различного строения [19-21]. Тем не менее, в литературе обнаруживаются лишь единичные примеры солей данного типа, а их синтез преследовал, в большей степени, академический интерес.

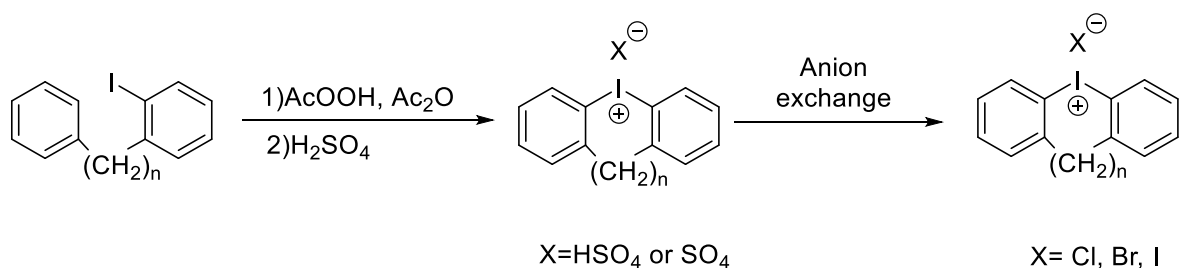


Схема 2

Годом позже группой Hwang был показан простой и эффективный метод получения циклических диарилиодониевых солей через взаимодействие диарил-производных с иодозил сульфатом, полученным взаимодействием иода с I_2O_5 или KIO_3 в серной кислоте (Схема 3) [22]. Одним из ограничений данного метода можно считать его применимость только для 4,4'-замещенных субстратов, из-за возможности протекания конкурирующих реакций электрофильного замещения. Реакция по углероду в *para*-положении закономерно приводит к получению ациклических производных.

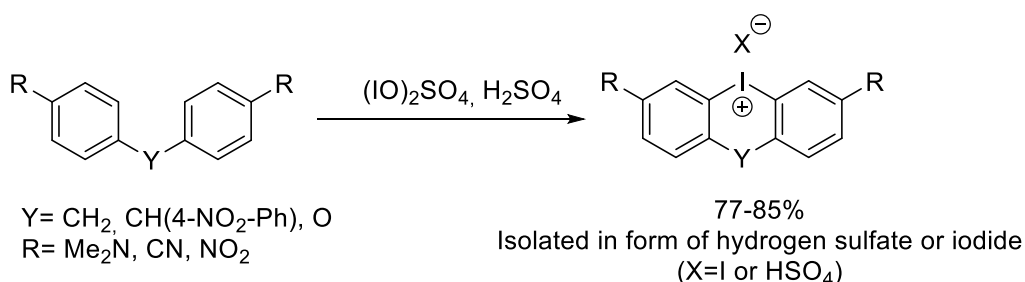


Схема 3

Позднее, в 1960-х годах, Beringer с коллегами разработали метод одностадийного окисления замещенных 2-арилиодидов с помощью $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ и концентрированной H_2SO_4 (Схема 4) [23]. Данный метод может быть применен и для получения солей, содержащих лабильные группы, например, ацетамидную, но с выходом, не превышающим 50 %.

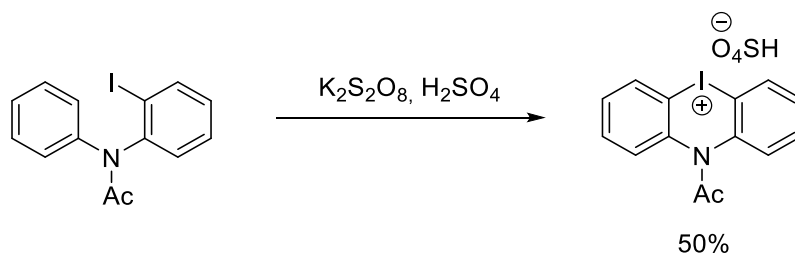


Схема 4

В 1968 году был представлен метод получения циклических иодониевых солей посредством диазотирования 2-амино-2'-иододифенила в растворе соляной кислоты с последующей заменой аниона на гексафторфосфат или диазотирования в растворе тетрафторборной кислоты с образованием тетрафторбората диазония. Дальнейшее кипячение обеих солей в бензоле приводило к образованию соответствующих иодониевых солей (Схема 5) [24]. Хотя данный метод схож с тем, что был предложен Mascarelli и Venati [17], данная процедура позволяет значительно повысить выход циклической иодониевой соли за счет отсутствия стадии *in situ* иодирования. В то же время стадия превращения соли диазония в циклический продукт предполагает нагревание суспензии в сухом органическом растворителе, что может стать ограничением для области применения данного метода.

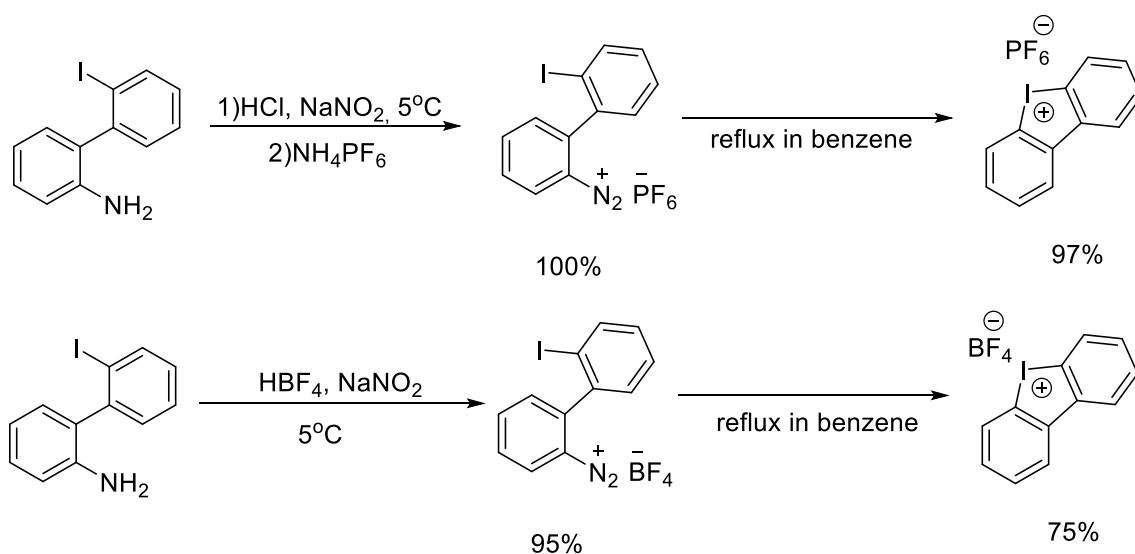


Схема 5

В 1980 году также был представлен метод получения циклических иодониевых солей посредством окисления 2-иододипенилов реагентом Козера (Схема 6) [25]. Условия окисления в данном синтетическом подходе являются более мягкими, однако выход продуктов являются неудовлетворительными в сравнении с ранее опубликованными методами.

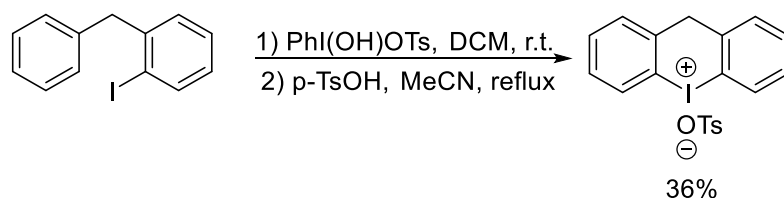


Схема 6

В последние годы стимулом для стремительного развития химии циклических иодониевых солей послужила публикация научной группы Olofsson общего и удобного метода для получения диарилиодониевых солей [26-29] с использованием окислительной системы *m*CPBA/TfOH [27-29]. Однако главным недостатком данного метода остается использование дорогостоящего органического окислителя, отличающегося низкой стабильностью и требующего дополнительных стадий очистки (Схема 7).

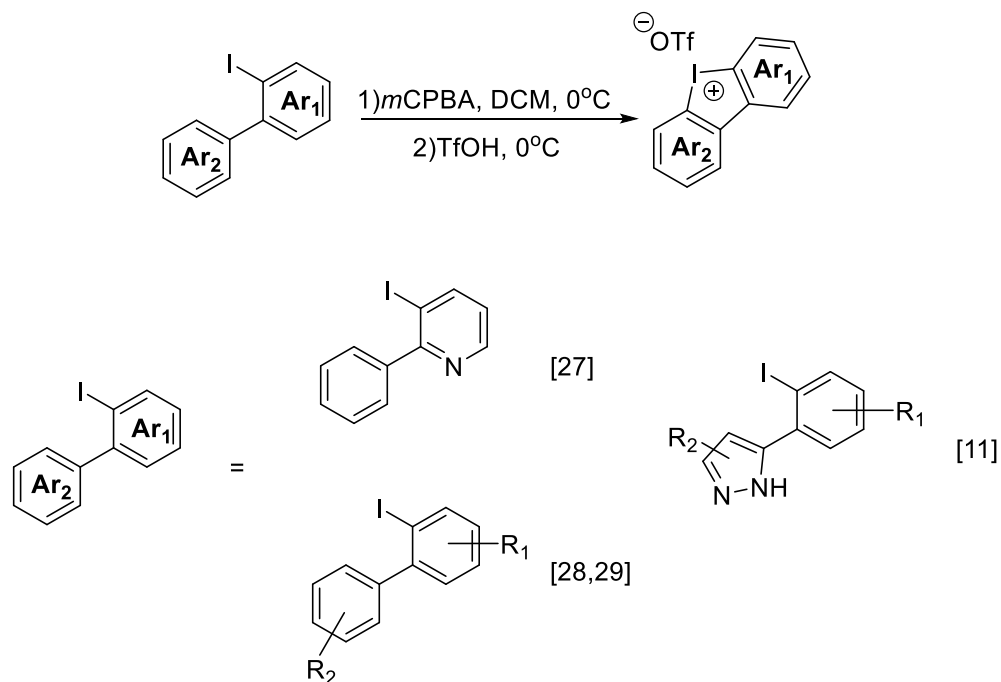


Схема 7

В дальнейшем, в 2015 году, была представлена окислительная система H₂SO₄/Охоне для получения циклических иодониевых солей из 2-иодобифенила. Преимуществами данного метода является использование недорогого и экологически безопасного Охоне в качестве окислителя, а также возможность получения широкого ряда производных посредством обмена анионов (Схема 8) [30].

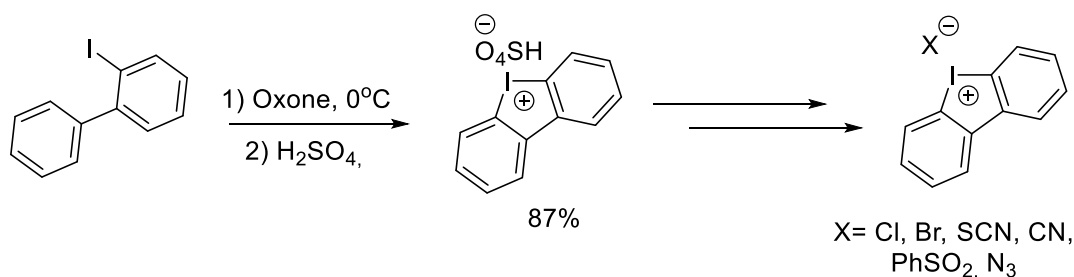


Схема 8

В 2020 году была опубликована интересная работа по конструированию шестичленных циклических иодониевых солей с использованием доступных 2-иодобензиловых спиртов и замещенных бензолов методом *one-pot*, т.е. последовательное получение исходного иодида и его окислительная циклизация без выделения. Представленный подход позволяет избежать получения в чистом виде *o*-бензилиодоаренов, что является удобным подходом для синтеза 6-членных циклических иодониевых солей. Кроме того, в работе рассмотрены конформеры подобного класса солей (Схема 9) [31].

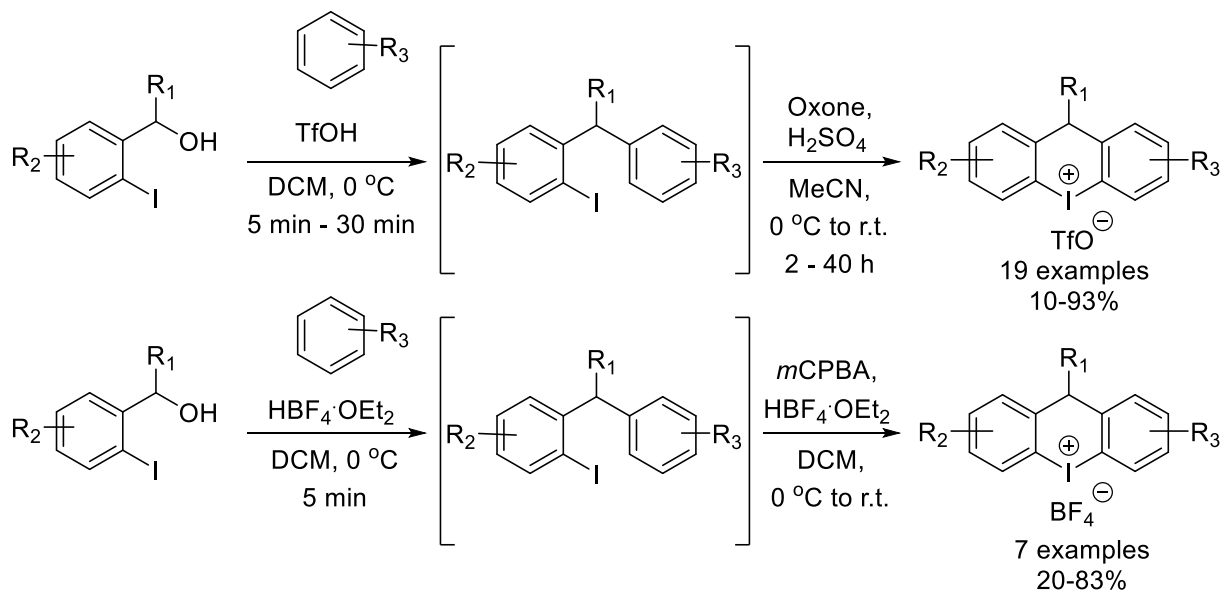


Схема 9

Развитие электрохимических методов в химии поливалентного иода [32] не обошло стороной и методы получения циклических иодониевых солей. Так в 2021 году опубликована работа по электрохимическому получению циклических иодониевых солей (Схема 10) [33]. Несмотря на то, что метод представляется весьма удобным для синтеза циклических солей, а также за счет возможности замены химических окислителей электрической энергией, однако он не лишен

ряда недостатков. К таковым можно отнести ограниченную возможность применения данного метода к лабильным субстратам из-за разрушения или полимеризации субстратов в следствие анодного окисления гетероциклов. В случае 2-метокси-2'-иодобифенила авторам также не удалось получить целевой продукт реакции.

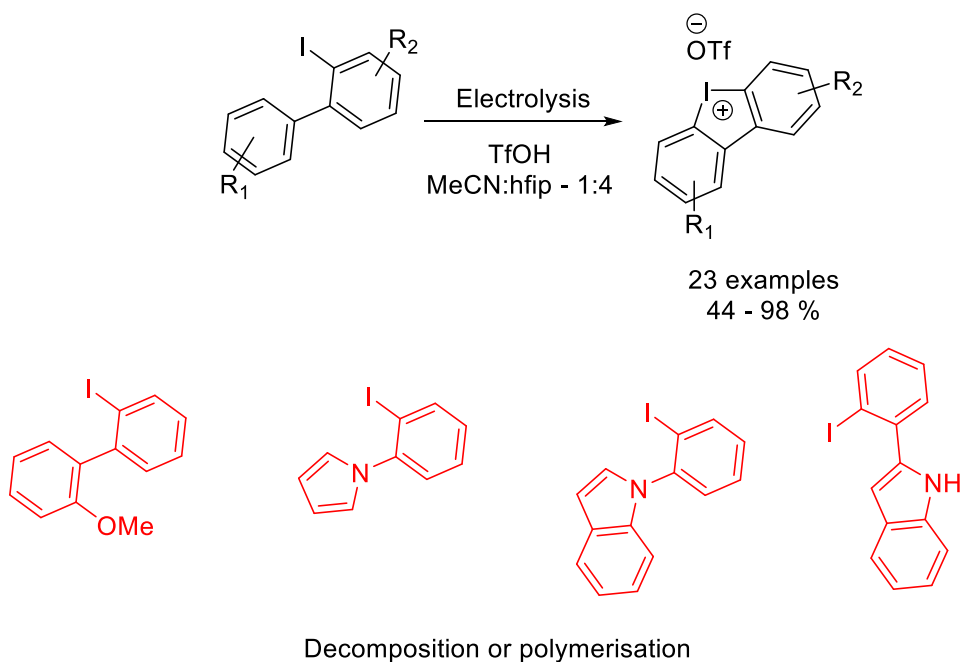


Схема 10

1.2. Реакционная способность циклических иодониевых солей

Особенность реакционной способности циклических иодониевых солей заключается в способности реагировать как с разрывом одной из связей C – I, так и разрывом обеих связей. Последнее обстоятельство и делает циклические иодониевые соли прекрасными субстратами для образования новых циклических продуктов в случае взаимодействия с бинуклеофилами (Схема 11, реакция I).

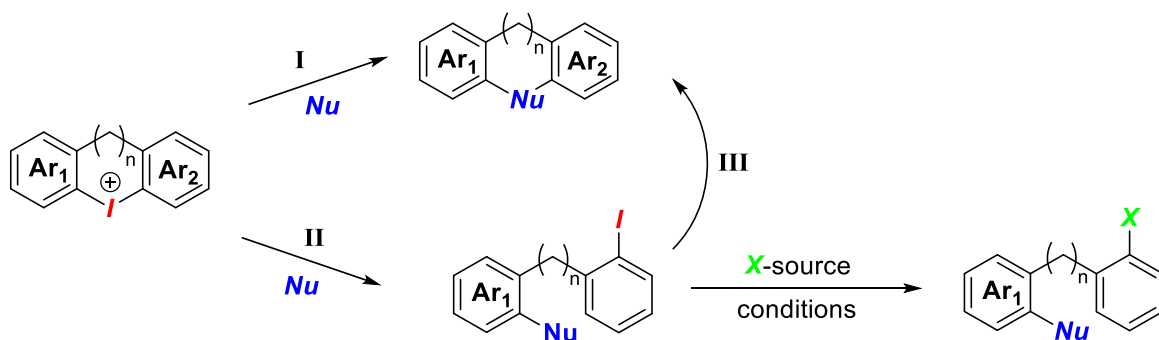


Схема 11

В реакциях с моноклеофилами циклические иодониевые соли также оказываются уникальными субстратами, т.к. после реакции атом иода восстанавливается и открывается возможность повторной модификации молекулы в реакциях по связи С-И (Схема 11, реакция II).

Обычно реакции циклизации идут последовательно и сначала разрывается одна из связей С-И, после чего интермедиат А по пути III реагирует с углеродом при второй связи С-И с образованием циклических продуктов.

Продукты циклизации, получающиеся по реакции II являются важными структурными единицами как для биологически активных веществ [14], так и для органической электроники [16].

Далее будут рассмотрены известные в литературе реакции циклических иодониевых солей с образованием как карбо- или гетероциклических соединений, так и ациклических продуктов.

1.2.1. Образование ациклических продуктов в реакциях циклических иодониевых солей

Несмотря на то, что бурное развитие химии циклических иодониевых солей пришлось на XXI век, заложенные ранее принципы реакционной способности данных солей во многом определили направления этого развития.

Так в 1974 году было опубликовано наиболее систематическое на тот момент исследование процессов разложения циклических иодониевых солей с образованием 2,2'-дигалогенобифенилов [21]. Данная работа не была первой [17, 24], в которой показана возможность разложения солей с получение дигалогенпроизводных, однако авторы системно подошли к этой проблеме и указали на возможные пути протекания реакции (Схема 12). Наилучшие результаты по получению 2,2'-дигалогенобифенилов были достигнуты при разложении соли без использования растворителя, однако эксперименты с использованием растворителей и анализ состава продуктов позволили определить, что «путь А» является наиболее вероятным механизмом протекания реакции (Схема 12).

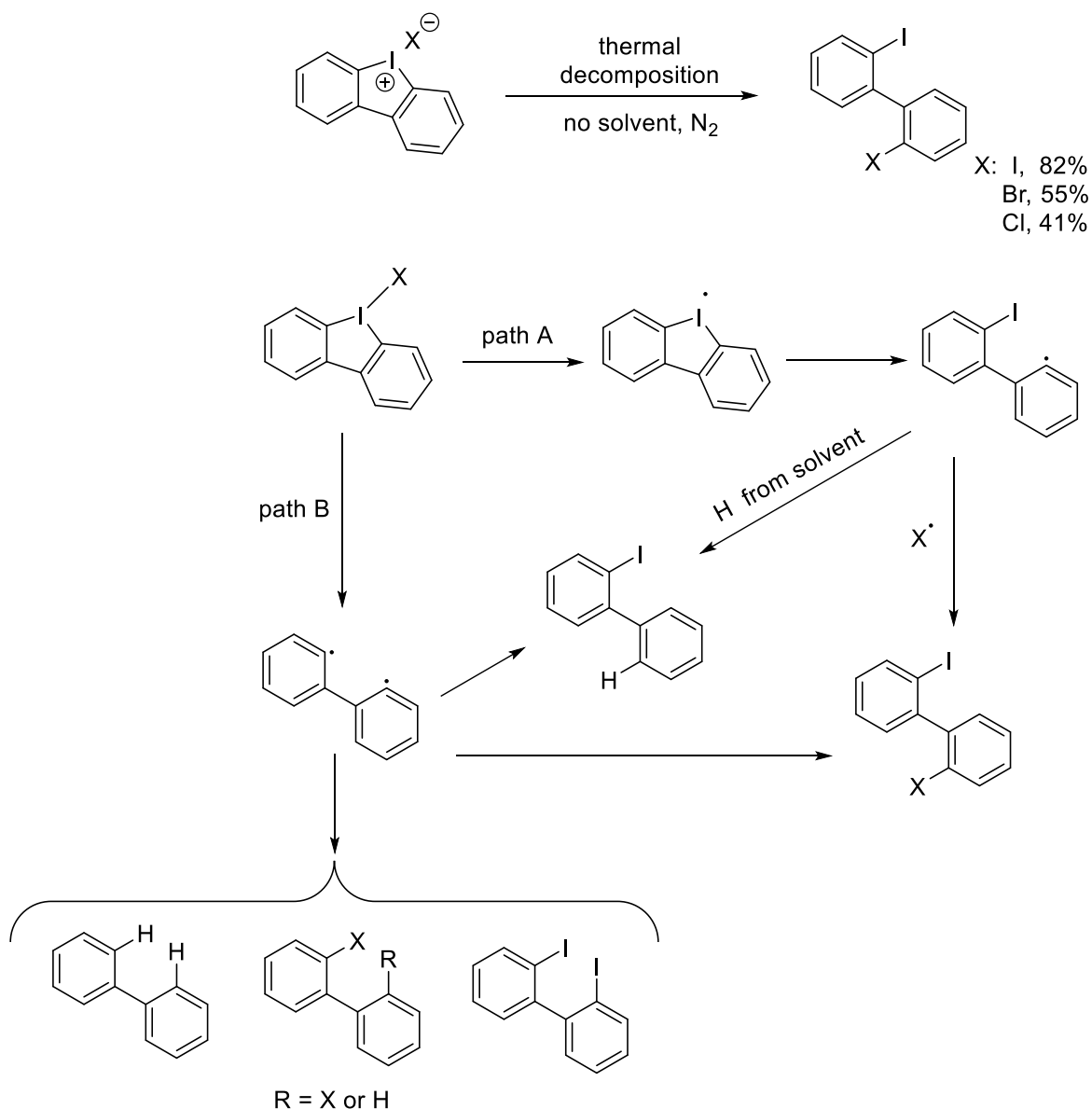


Схема 12

Радикальный или ионный пути реакции (S_NAr) могут происходить параллельно [34, 35] и для взаимодействия по ионному механизму необходима стадия псевдотворения [36], которая затруднена для случая пяти- и шестичленных циклических иодониевых солей, что и заставляет их вступать в радикальные реакции, описанные выше. Данные исследования были проведены в работах группы Tolstaya и Vanchikova [35, 37].

В 1998 году группой химиков из Китая было опубликовано сочетание по типу Хека, где вместо арилгалогенидов в качестве субстратов использовали шестичленные циклические иодониевые соли [38] (Схема 13). В данной работе показана принципиальная возможность использования иодониевой соли в

качестве субстрата для классического C-C сочетания по Хеку, при этом сохраняется атом иода в молекуле, который может быть использован для дальнейшей модификации.

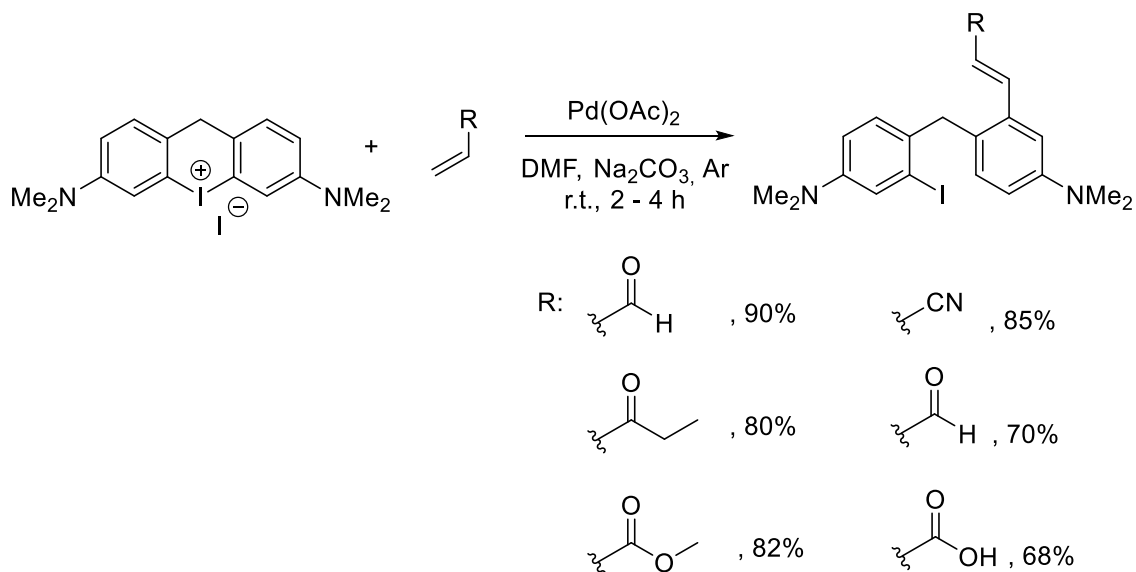


Схема 13

Данные исследования были продолжены лишь в XXI веке. Так, в 2015 группой Yoshikai было показано, что катализ соединениями меди(I) позволяет решить проблему низкой селективности радикальных реакций при взаимодействии циклических иодониевых солей с нуклеофилом, в данном случае с иодид-анионом. Данная реакция имеет высокий потенциал для дальнейшего конструирования различных гетероциклических систем, в том числе и используемых в качестве материалов в органической электронике (Схема 14) [39].

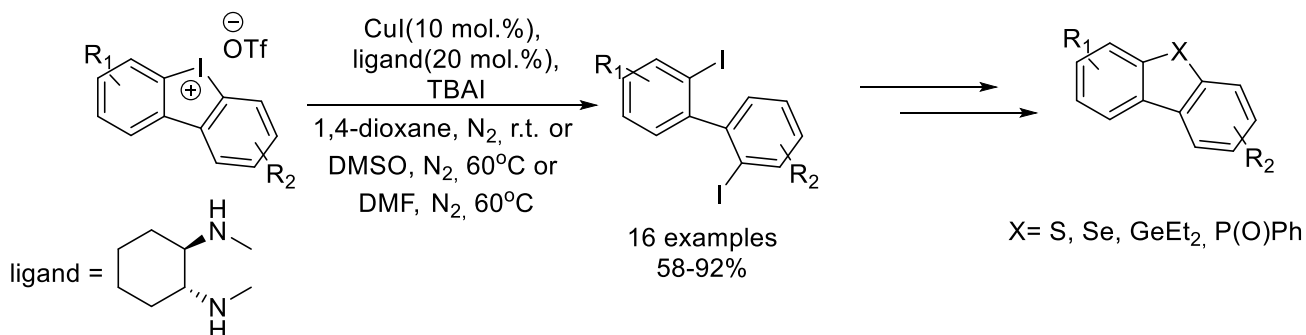


Схема 14

В том же году научной группой Wen был разработан синтез бензоксазолов в условиях тандемной Cu- и Pd-катализируемой реакции [40] через *one-pot*

алкенилирование/алкинилирование и циклизации. Высокие выходы, широкий ряд субстратов и региоселективность реакции при присоединении непердельного реагента являются достоинствами представленного метода (Схема 15).

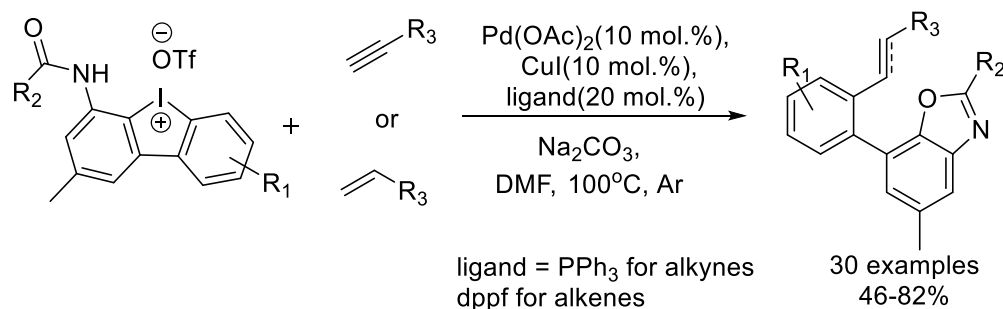


Схема 15

В 2016 году была представлена работа по двойному сочетанию Сузуки-Мияуры для циклических иодониевых солей (Схема 16) [41]. Помимо широкого ряда субстратов показана возможность образования тетрафенилена **3** с использованием 2,2'-дифенил дибороновой кислоты, однако выход составил лишь 21%.

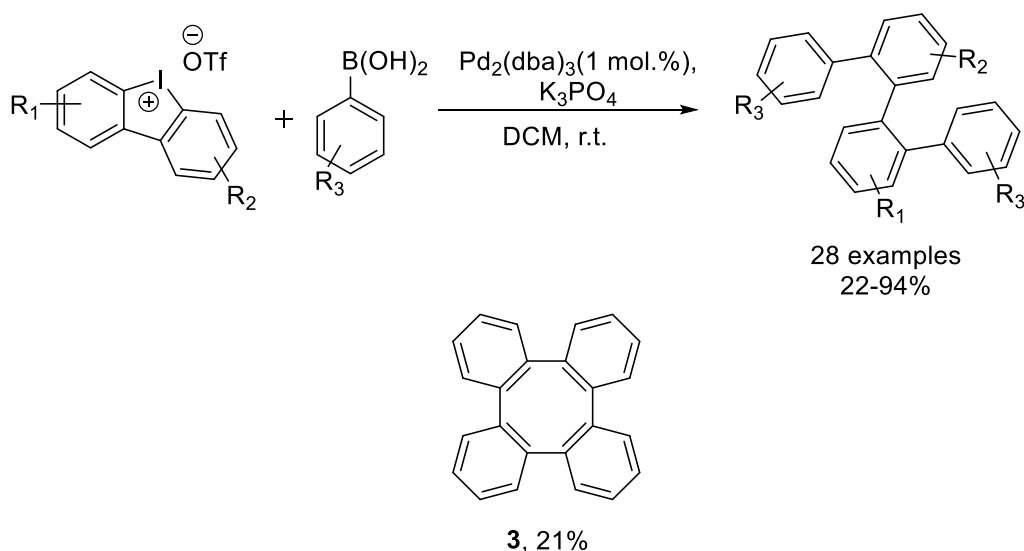


Схема 16

В 2017 году научная группа под руководством Zhang представила медь-катализируемое арилирование карбоксильных кислот с помощью циклических иодониевых солей (Схема 17) [42]. В работе показана широкая применимость метода как для ароматических, так и алифатических карбоновых кислот. Стоит

отметить, что реакция селективна относительно арилирования кислорода в карбоксильной группе при наличии в молекуле других возможных центров, таких как гидроксильные группы и аминогруппы.

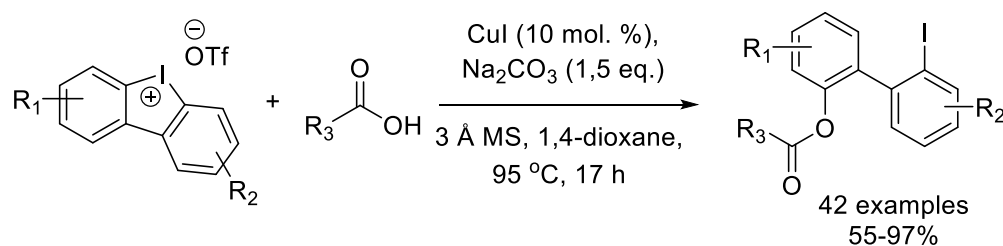


Схема 17

В этом же году данной группой показано *one-pot* аминирование-алкинилирование циклических иодониевых солей с последующей возможностью получения 10-членных гетероциклических соединений, содержащих триазольный фрагмент (Схема 18) [43]. Данная реакция отличается селективностью относительно арилирования O-нуклеофила в присутствии N-нуклеофила.

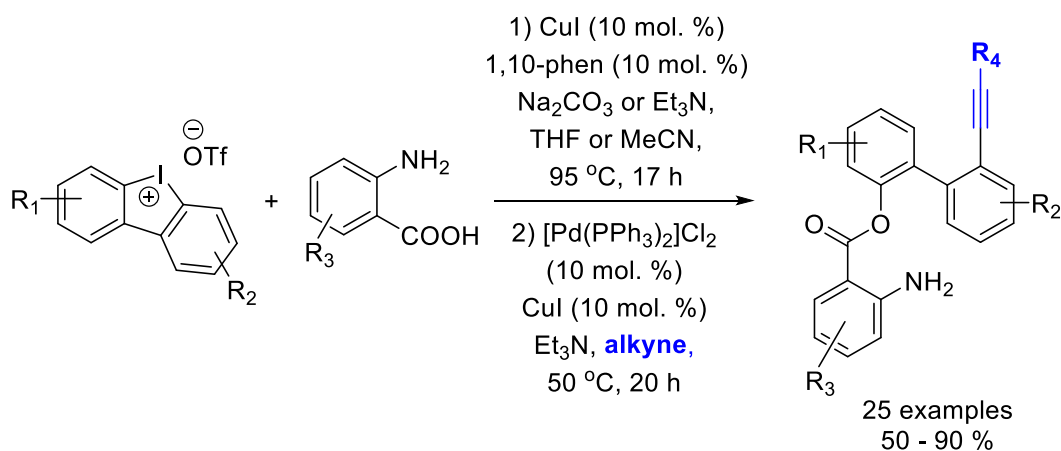


Схема 18

В 2018-2021 годах группой под руководством Gu была опубликована серия работ по энантиоселективному раскрытию пятичленных и шестичленных циклических иодониевых солей в присутствии N-[44-49], O- [50] и S-нуклеофилов [51, 52] (Схема 19). Примеры данных реакций представлены ниже, все они отличаются высокой энантиоселективностью при раскрытии цикла в связи с особенностями взаимодействия с катализатором (лиганд затрудняет подход другого конформера к металлоцентру).

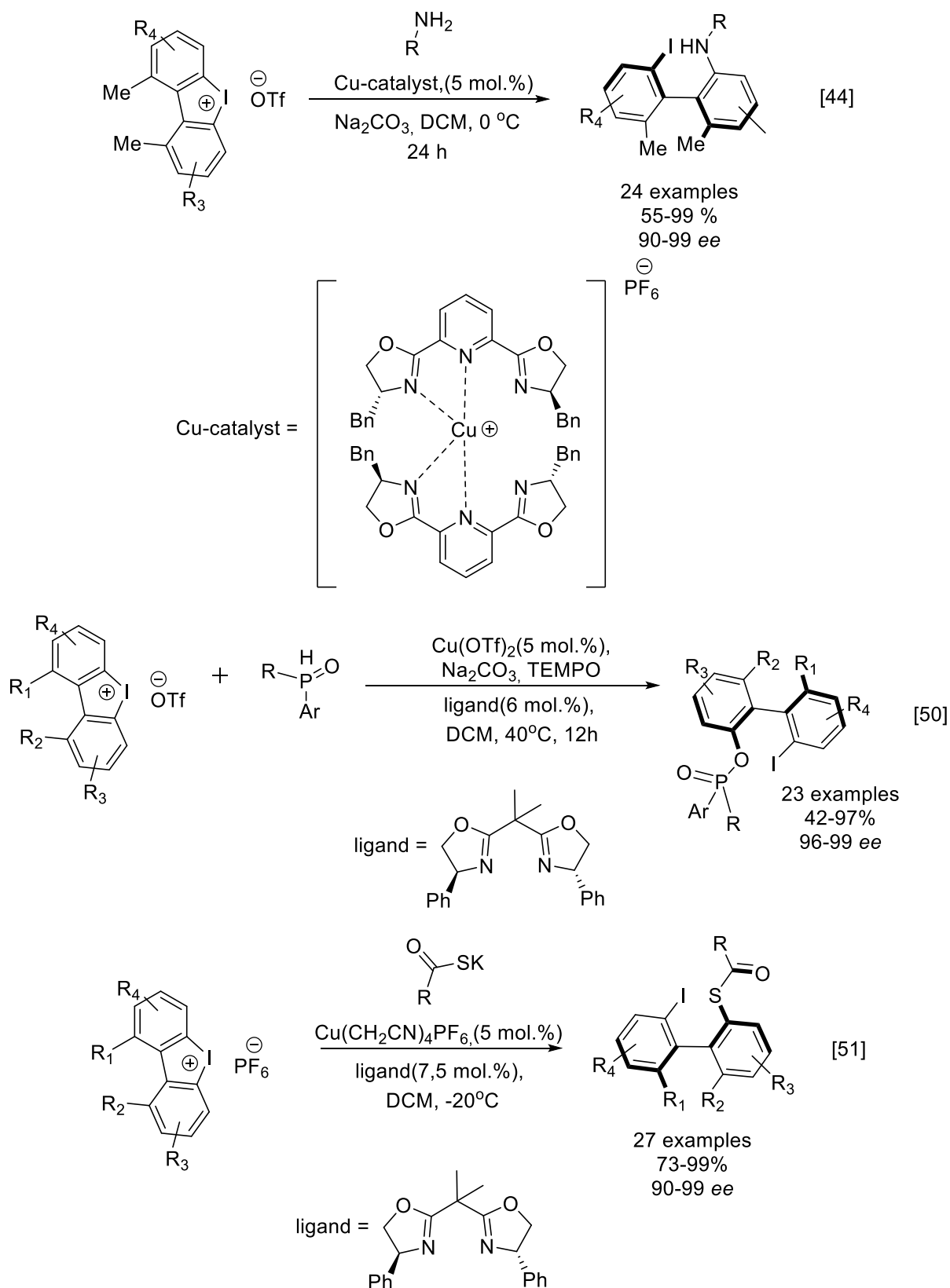


Схема 19

В упомянутом выше цикле работ хочется выделить O-ариллирование 1,2- и 1,4-диолюв (Схема 20) [53]. В данном случае метод обеспечивает не только

селективное раскрытие циклической соли, за счет взаимодействия с лигандом, но и региоселективность при арилировании диолов.

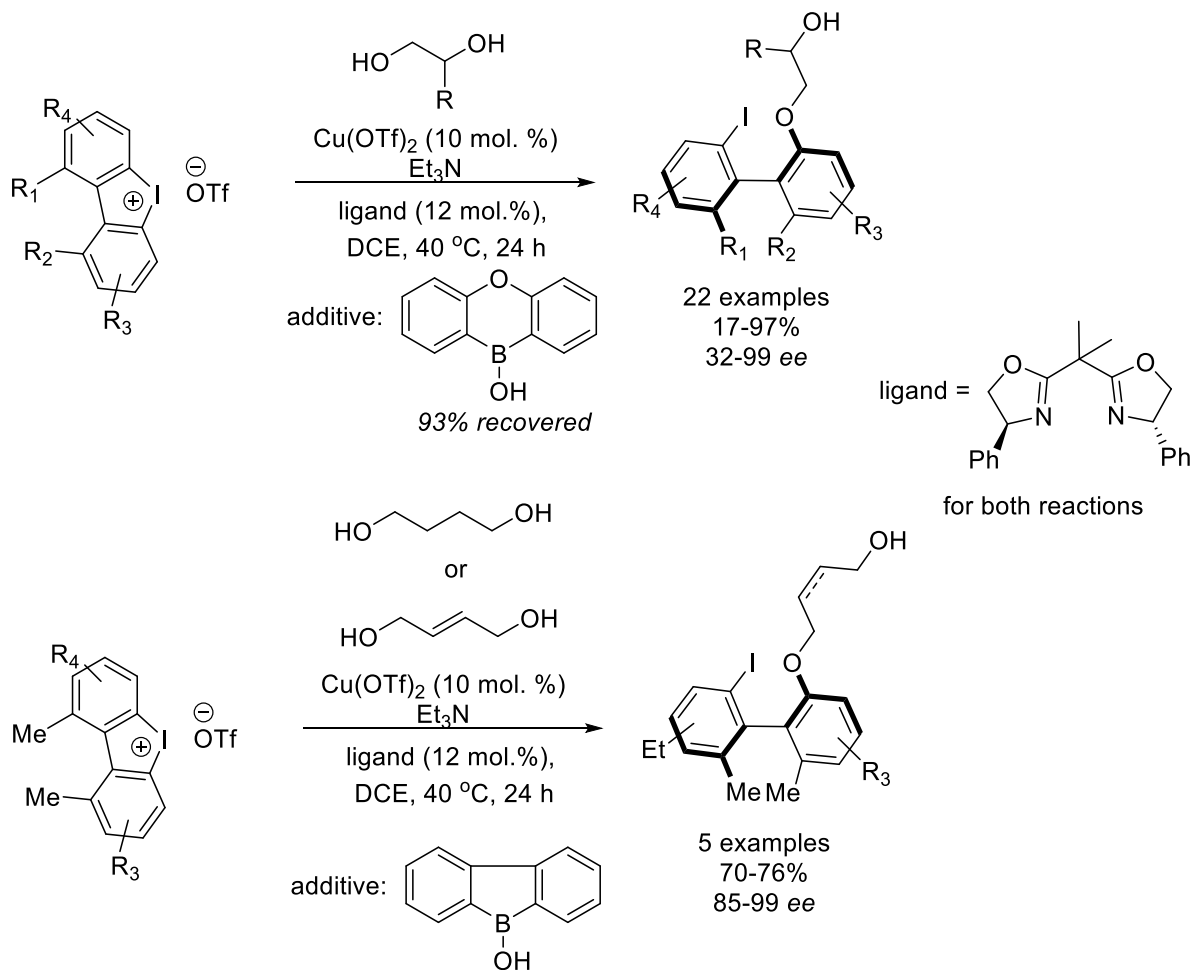


Схема 20

Также, в 2019 году была опубликована работа по энантиоселективному медь-катализируемому ацилоксилированию циклических иодониевых солей, в которой авторы решают проблемы низких выходов и низкой энантиоселективности за счет использования лиганда, который позволяет определённым образом ориентировать иодониевую соль при взаимодействии с катализатором. За счет более мягких условий значительно уменьшаются ограничения по субстратам (Схема 21) [54].

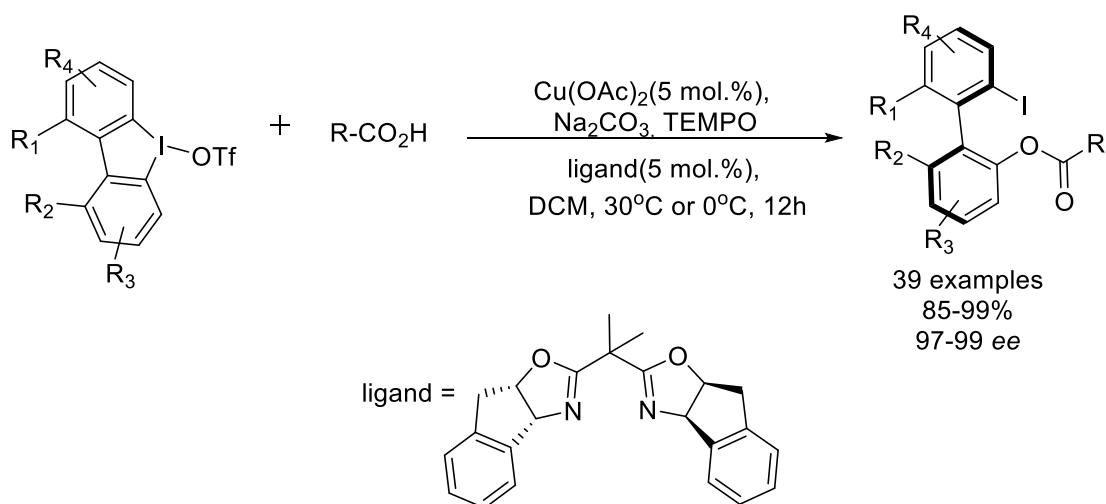


Схема 21

В 2020 году было обнаружено, что циклические иодониевые соли являются перспективным субстратом для получения 2,2'-дигалогенбиариллов (в том числе энантиочистых) в присутствии меди (Схема 22) [55].

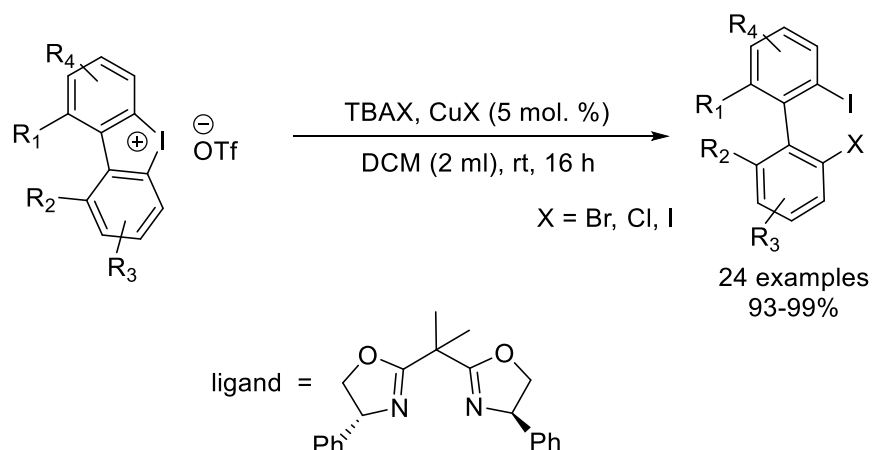


Схема 22

1.2.2. Реакции циклических иодониевых солей с образованием карбоциклических соединений

До конца XX века известными реакциями получения циклических продуктов из циклических иодониевых солей были реакции интрамолекулярного гомосочетания (Схема 23) [56], что в значительной степени ограничивало возможность конструирования циклических продуктов. Во-первых, это позволяло получать только карбоциклические с predetermined размерами цикла. Во-вторых, достаточно жесткие условия накладывают значительные ограничения на применимость метода к широкому ряду субстратов. И наконец,

для пятичленных циклических иодониевых солей необходимо применение медного катализа, что, однако, не приводит к существенному повышению выходов целевых продуктов.

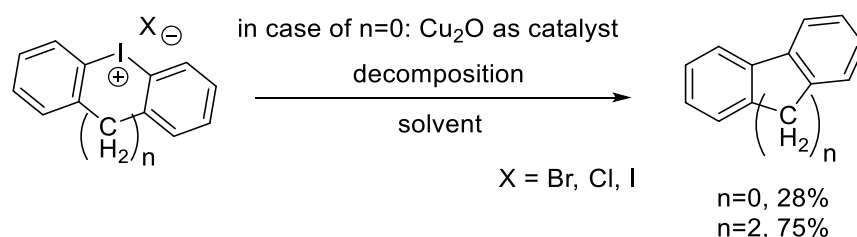


Схема 23

В 2004 году была опубликована работа, где циклические иодониевые соли использовались в качестве субстрата в реакциях образования циклических продуктов тандемного С-С-сочетания (Схема 24) [57]. Данная работа впервые продемонстрировала возможность последовательных меж- и внутримолекулярных реакций Хека.

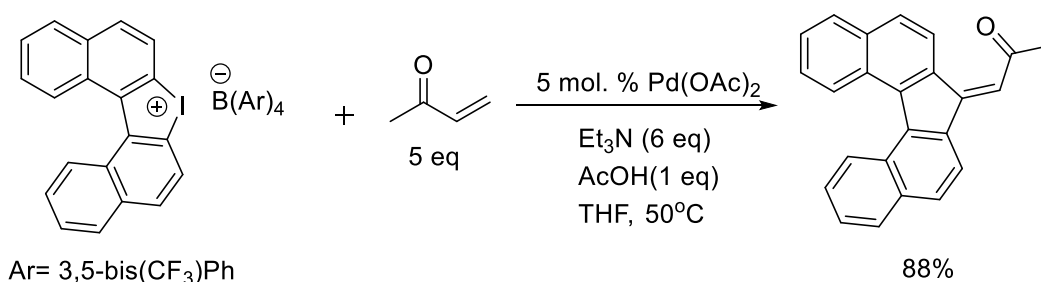


Схема 24

В 2014 году было показано, что Pd- и Cu-катализируемая трехкомпонентная реакция циклической диарилиодониевой соли с арилбороновыми кислотами и терминальными ацетиленами приводит к алкилиденфлуоренам (Схема 25) [58]. Данный метод позволяет просто получить как симметричные, так и несимметричные производные метилиденфлуорена, которые представляют интерес в силу их оптических свойств [59].

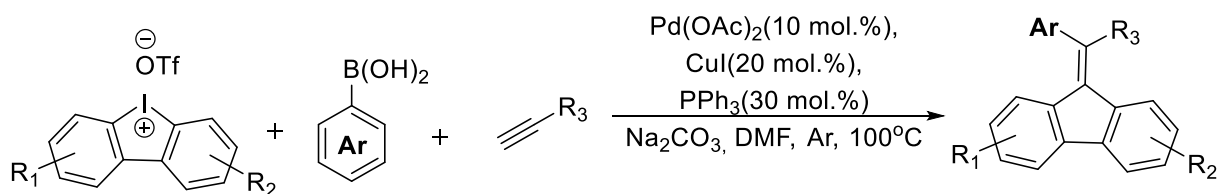


Схема 25

Стоит упомянуть последующие работы данной группы по разработке многокомпонентного каскадного метода получения флуоренов с использованием циклических диарилиодониевых солей и двух эквивалентов алкина в мягких условиях (Схема 26) [60]. Кроме того, в работе показано, что превращение можно производить поэтапно с двумя алкинами или же с алкином и алкеном, получая множество сложных флуоренов.

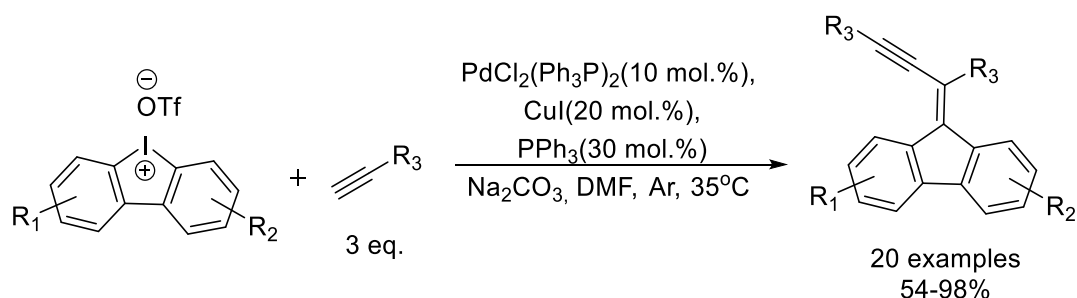


Схема 26

Также в 2014 году было опубликовано тандемное C2,C3-арилрование индолов в присутствии солей палладия (Схема 27) [61]. В данной работе представлено формирование полианнелированных соединений путем двойного C-C-сочетания циклических иодониевых солей с N-замещенными и незамещенными индолами. Ряд используемых субстратов в данной работе довольно сильно ограничен по циклическим иодониевым солям, что связано с тем, что авторы на момент публикации не решили проблему селективности арилирования и в следствие этого в реакцию вовлекались только симметричные циклические иодониевые соли.

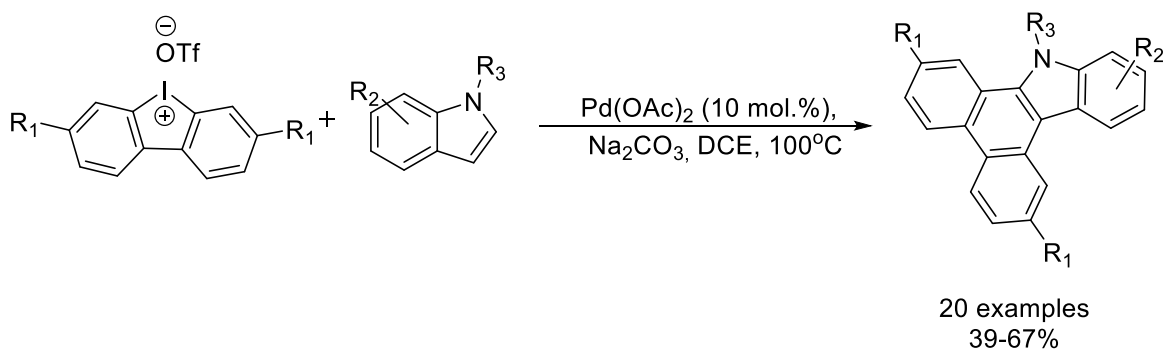


Схема 27

Годом позже был опубликован метод Pd-катализируемого получения полизамещенных фенантронов (Схема 28) [62]. Авторами показано

закономерное снижение выходов при наличии акцепторных заместителей и продемонстрировано, что акцепторные заместители в алкине в большей степени снижают выход, нежели в иодониевой соли.

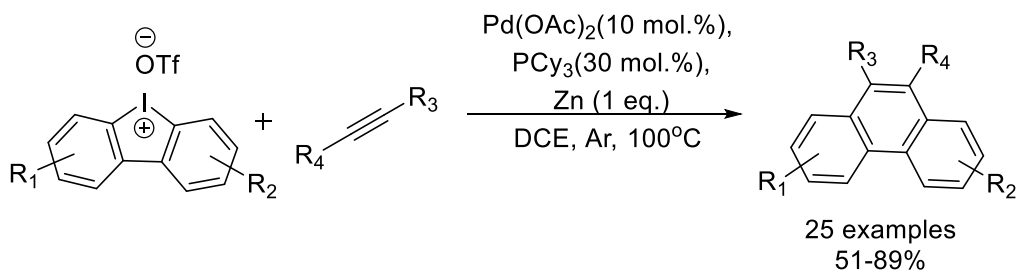


Схема 28

Работа, опубликованная в 2017 году, показывает возможность двойного арилирования 1,3-дикарбонильных соединений в присутствии солей палладия (II) (Схема 29) [63]. Данный метод позволяет получать 9,9-дизамещенные флуарены, за счет возможности двойного арилирования метиленового атома углерода в дикарбонильных соединениях.

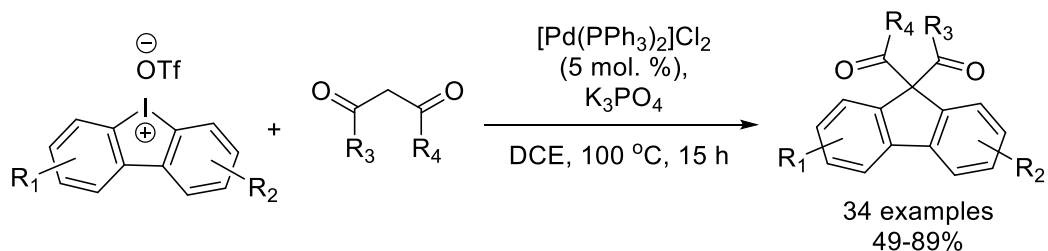


Схема 29

В 2018 году было опубликовано две работы по декарбоксилированию-арилированию различных карбоновых кислот циклическими иодониевыми солями (Схема 30) [64, 65]. В данных работах предлагается подход для синтеза трифениленов в условиях Pd-катализируемых реакций, которые отличаются от более ранних методов более мягкими условиями и значительно меньшими ограничениями по используемым субстратам.

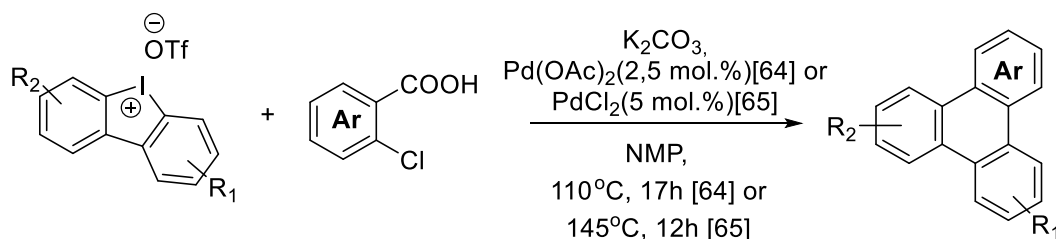


Схема 30

Уже в следующем году той же группой было показано, что подобное двойное арилирование возможно без галогена в *орто*-положении карбоксильной кислоты (Схема 31) [66], что открывает доступ к широкому ряду субстратов.

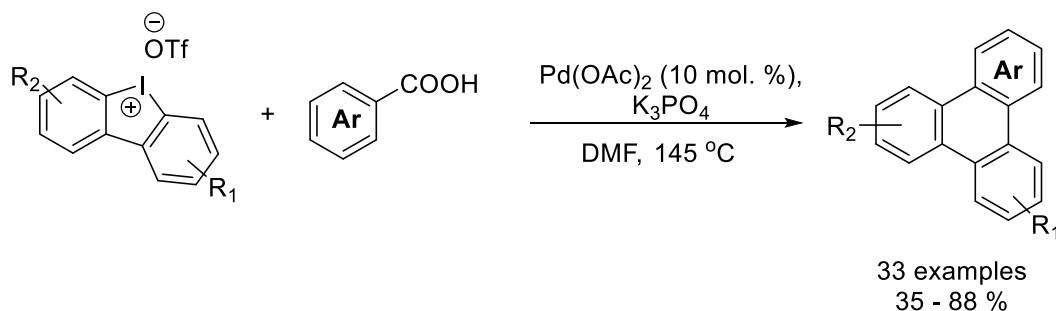


Схема 31

В 2019 году в работе группы Zhang показана возможность селективного N1,C2- или C2,C3-арилирования 2-индол карбоновой кислоты циклическими иодониевыми солями [67]. Отличительной особенностью данной работы является впервые показанная возможность простого управления региоселективностью арилирования индолов циклическими солями иодония посредством добавления лиганда (Схема 32).

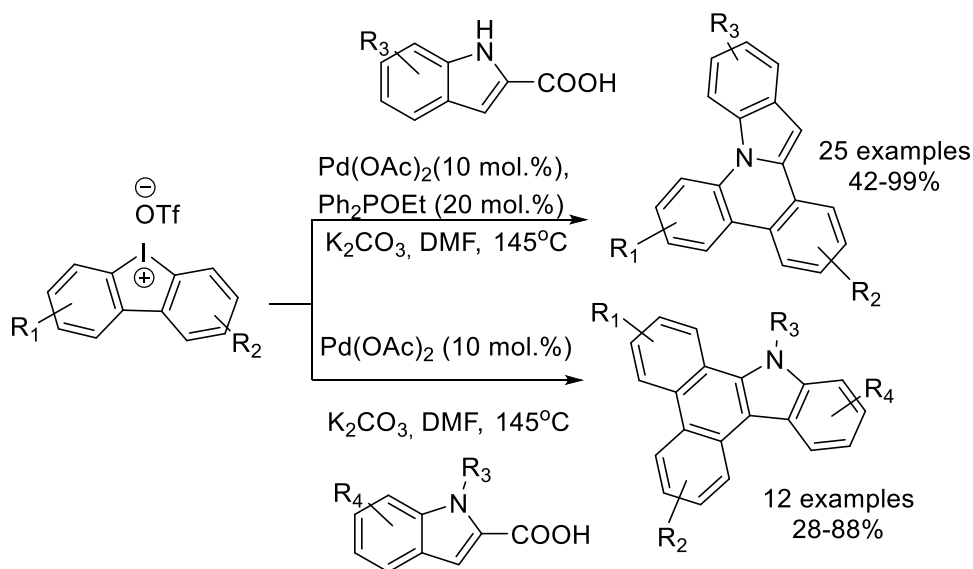


Схема 32

Уже в 2020 году был показан синтез гелиценов с использованием циклических иодониевых солей (Схема 33) [68], что позволяет получать гелицены в одну стадию, в отличие от общепринятого подхода к постадийной сборке данных молекул [69, 70]. Описанные соединения находят широкое

применение в супрамолекулярной химии [71], катализе и науке о материалах [72].

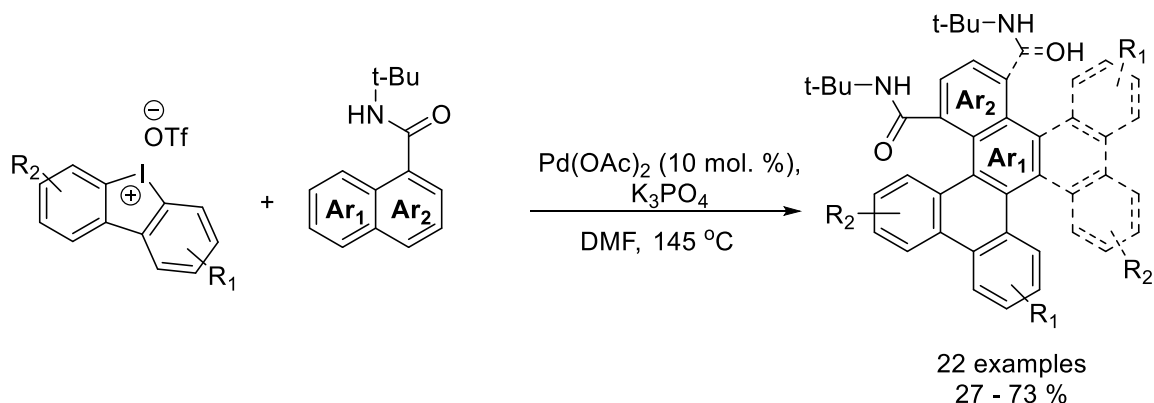


Схема 33

В 2021 году была опубликована работа по арилированию ангидридов 1,8-нафталиновых кислот в присутствии солей палладия. Реакция протекает с одновременным декарбосилированием/декарбонилированием (Схема 34) [73]. Преимуществом данной работы является использование доступного субстрата в виде ангидридов 1,8-нафталиновых кислот в отличие от значительно менее доступных 1,8-нафталин бороновых кислот.

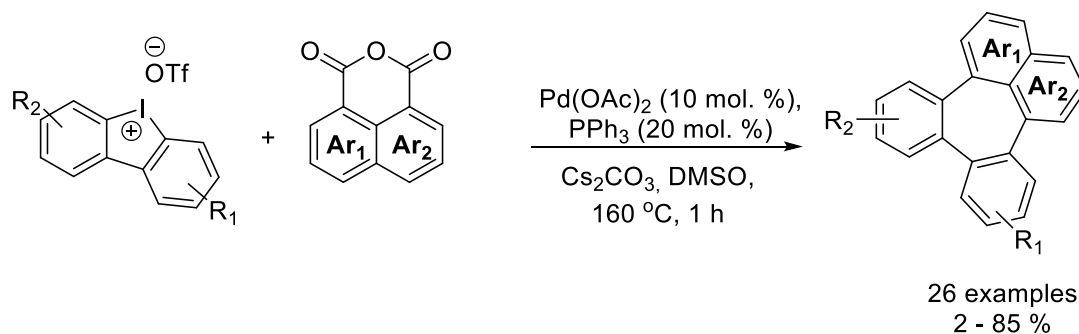


Схема 34

В этом же году коллегами из Китая было показано радикальное аннулирование циклических иодониевых солей, катализируемое аминами в качестве альтернативы тяжелым металлам (Схема 35) [74].

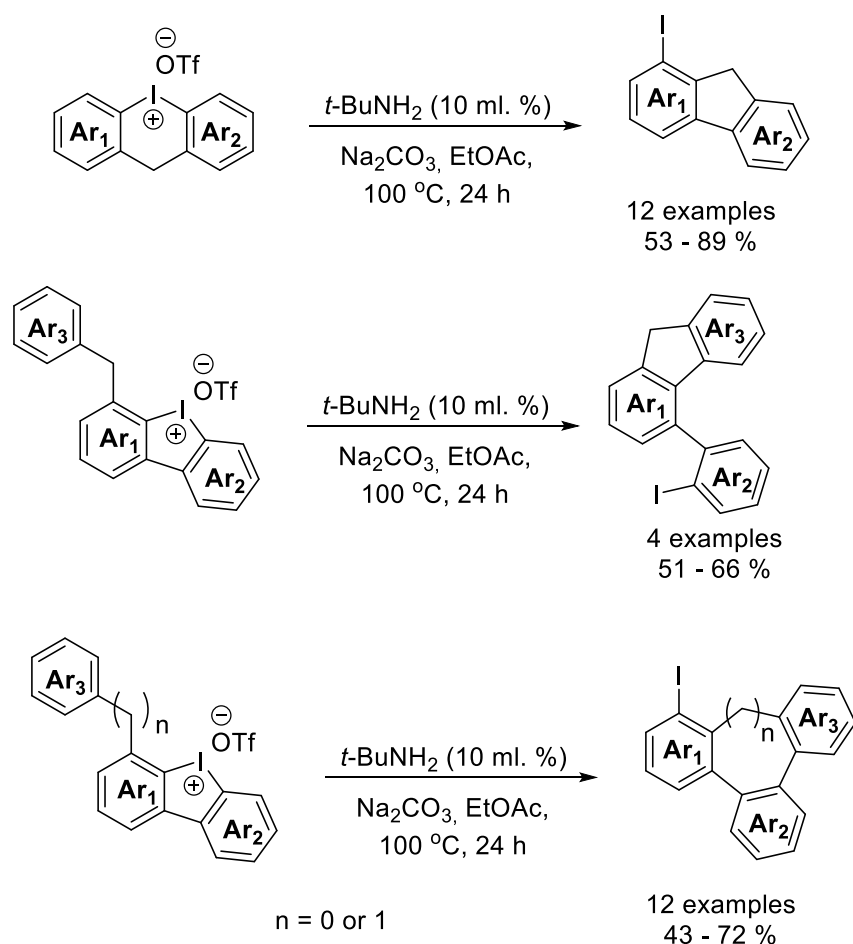


Схема 35

1.2.3. Реакции циклических иодониевых солей с образованием гетероциклических продуктов

Важным ответвлением в химии циклических иодониевых солей за последние годы стало конструирование различных гетероциклических соединений [6, 7]. В 2012 году опубликована работа, в которой показано двойное арилирование *n*-бутиламина в Pd-катализируемой реакции в присутствии циклической соли иодония (Схема 36) [75].

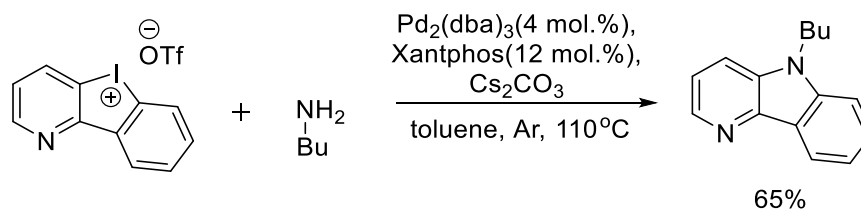


Схема 36

Позже, в 2013 году, в работе Nachtsheim и Riedmüller был показан более общий подход к данной реакции [76]. Представленный в работе метод синтеза карбазолов позволял получать карбазолы с электроно-дефицитными аминами, а также с алифатическими аминами, но с низкими выходами (Схема 37).

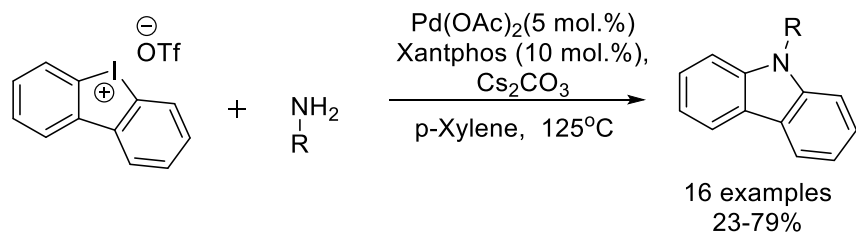


Схема 37

В том же году группа Wen разработала метод синтеза N-содержащих гетероциклических соединений из циклических иодониевых солей в присутствии солей Cu [77]. Отличительной особенностью данной работы является использование более доступного катализатора и дешевого 1,2-гликоля в качестве лиганда (Схема 38).

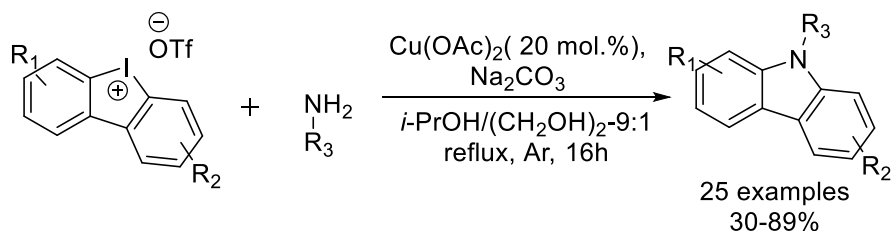


Схема 38

Годом позже было обнаружено, что циклические иодониевые соли способны вступать и в тандемные реакции синтеза триазол-содержащих гетероциклов в присутствии азиды натрия и терминальных ацетиленов (Схема 39) [78]. В данном случае работа интересна сочетанием реакции Соногаширы с клик-реакцией [3+2]-циклоприсоединения в *one-pot* методе получения полианнелированных триазолов. В работе показан широкий ряд субстратов (как ацетиленов так и циклических солей).

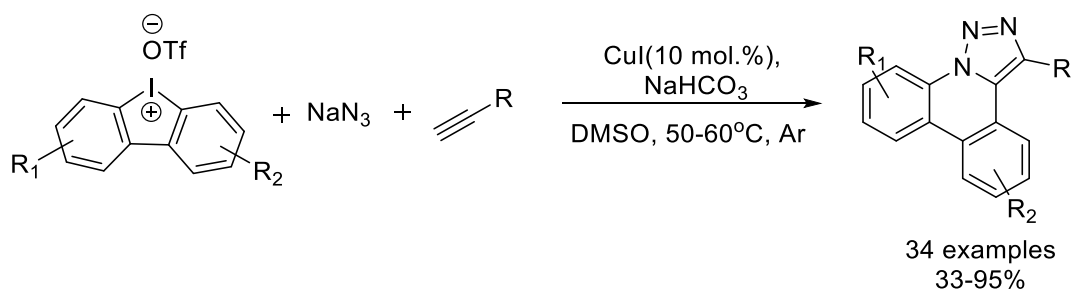


Схема 39

Стоит также отметить более позднюю работу Jiang, в которой показана возможность получения как карбазолов, по аналогии с более ранними работами [76, 77], так и конденсированных пиридинов, в присутствии азид натрия и медного катализатора (Схема 40) [79].

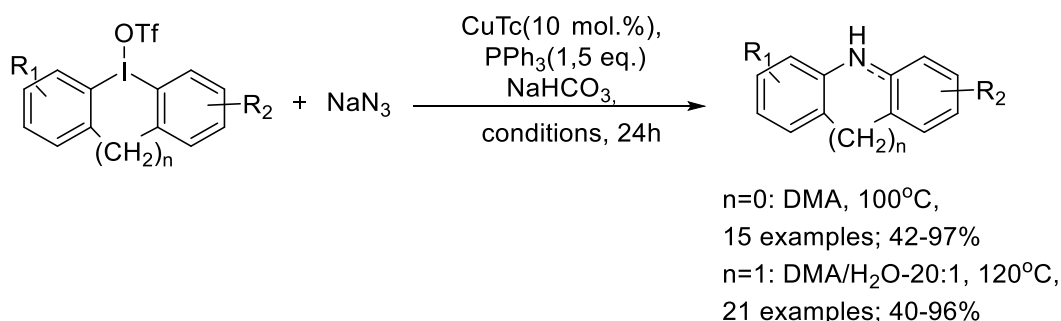


Схема 40

В 2016 году была опубликована первая работа по одностадийному получению S-содержащих гетероциклических соединений из циклических иодониевых солей действием тиоацетата калия в качестве источника серы в присутствии солей меди(II) (Схема 41) [80]. Данный метод позволяет получить как симметричные, так и несимметричные гетероциклы. Работы в данном направлении встречаются и позже, отличаясь лишь субстратами, источником серы и катализатором [81, 82].

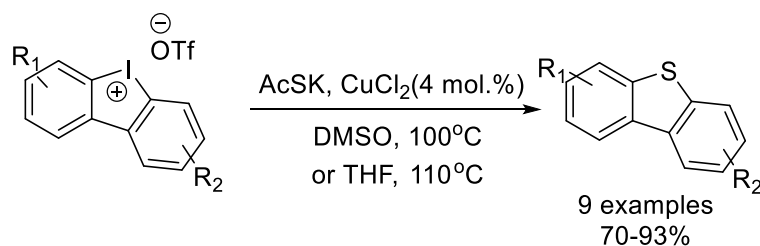


Схема 41

Выделяющейся работой является исследование, посвященное получению S-содержащих и Se-содержащих поликонденсированных соединений в отсутствие металлов (Схема 42) [83]. Авторам удалось получить широкий ряд гетероциклических производных с высокими выходами с использованием элементарных халькогенов.

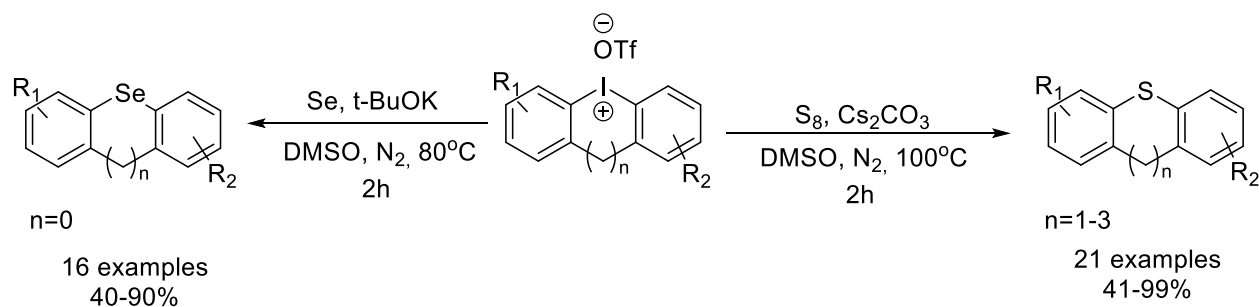


Схема 42

Данной научной группой было также проведено исследование по получению дибензосульфонов [84] из циклических иодониевых солей. Преимуществом данной работы также является использование $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ как безопасного и доступного источника SO_2 -группы (Схема 43).

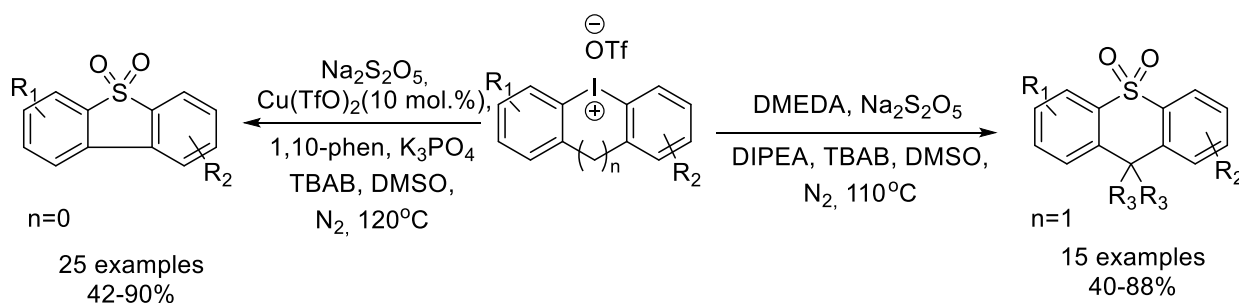


Схема 43

Интересно, что среди всех работ, перечисленных выше, практически не встречаются примеры использования гетероциклических производных иодониевых солей. В 2018 группой Wen была опубликована работа, в которой разработан метод получения O-содержащих гетероциклов из циклических солей, содержащих гетероциклический фрагмент, в присутствии солей меди, основания, 1,2-гликолей и воды, как источника кислорода (Схема 44) [85]. Аналогичный подход для карбоциклических иодониевых солей был опубликован в этом же году другой группой с использованием фенантролиновых

лигандов и медного катализа [86], а также расширен в 2019 году группой Wen для карбоциклических солей [87].

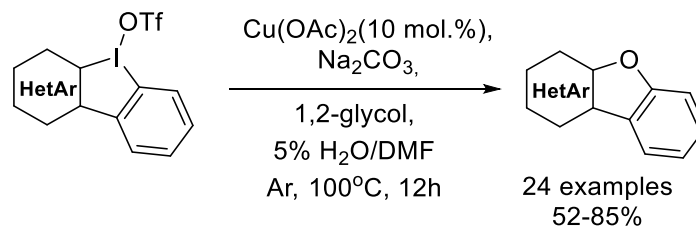


Схема 44

Годом позже научная группа Wen опубликовала работу, где представлена принципиальная возможность проведения широкого ряда гетероциклизаций для циклических иодониевых солей содержащих гетероциклический фрагмент (Схема 45) [88].

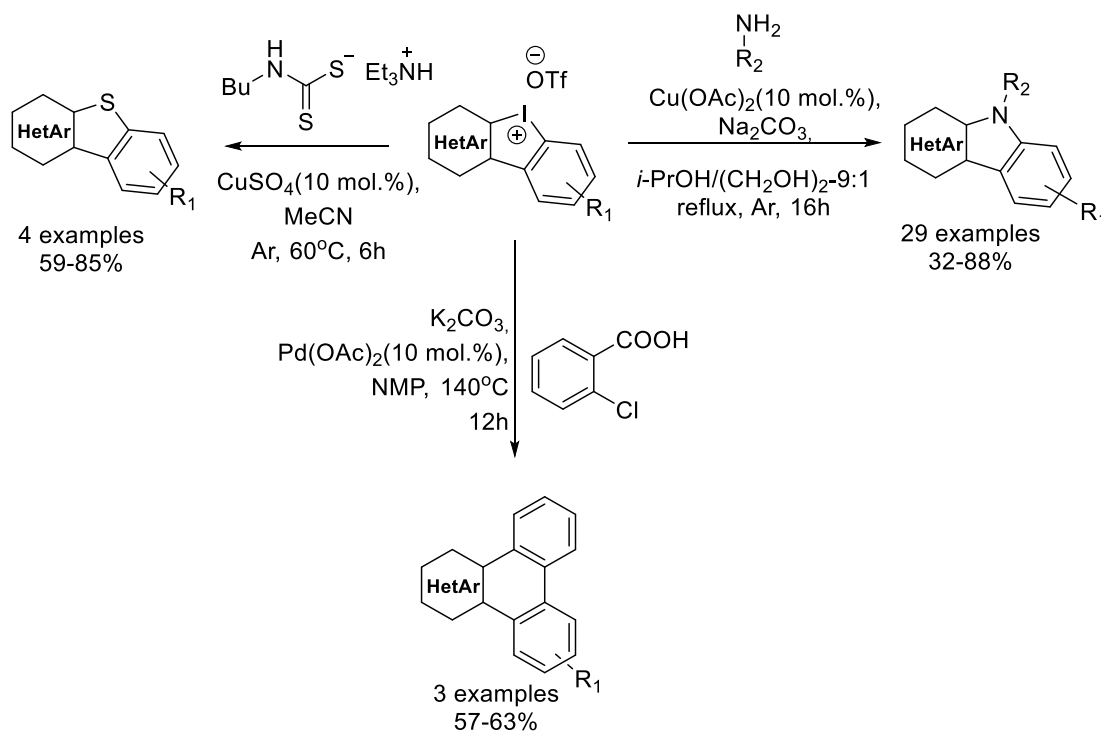


Схема 45

Уже в 2020 году опубликована работа по двойному арилированию циклическими иодониевыми солями, в которой научная группа под руководством Zhang продолжает изучение реакционной способности иодониевых солей в реакциях с карбоновыми кислотами [64, 65]. Данная работа посвящена образованию 7-членных азотсодержащих циклов (Схема 46) [89].

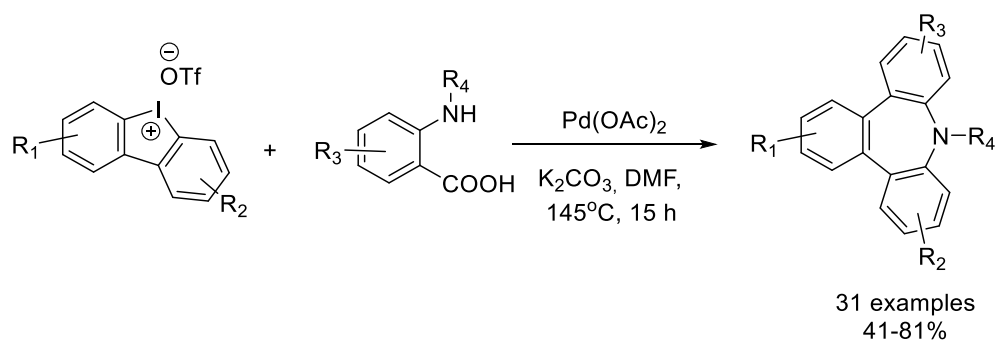


Схема 46

Также в 2020 году была опубликована работа по арилированию гидразидов фталевых кислот циклическими иодониевыми солями с получением соответствующих циннолинов (Схема 47) [90]. Метод одностадийного получения таких производных является важным с точки зрения получения биологически активных веществ.

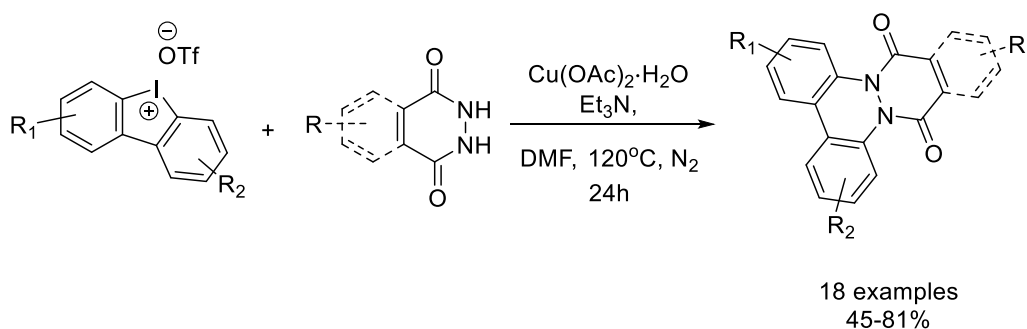


Схема 47

Проведенные изыскания лишь подтверждают растущий в последние десятилетия интерес к химии циклических иодониевых солей, особенно в направлении конструирования поликонденсированных систем через тандемные и последовательные реакции С-С- и С-Нет-сочетания. Однако стоит отметить, что данные подходы практически не распространены на гетероциклические иодониевые соли. Что делает исследования в направлении циклических иодониевых солей, содержащих гетероциклический фрагмент особенно актуальными.

2. Экспериментальная часть

2.1. Марки приборов, сырье и материалы

Спектры ЯМР ^1H записывали с использованием спектрометров Bruker AVANCE III HD (частоты регистрации спектров ЯМР 400 МГц). Химические сдвиги приведены в миллионных долях (мд), в качестве внутреннего стандарта – диметилсульфоксид (2,50 мд) и метанол (3,31 мд). Константы спин-спинового взаимодействия посчитаны в абсолютных величинах и выражены в Герцах (Гц). Спектры ЯМР ^{13}C и ^{19}F записывали с использованием спектрометров Bruker Avance 400 при частотах 100 и 376 МГц, соответственно. Контроль за ходом реакции и чистотой полученных продуктов проводили методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 и Merck, silica gel 60, F254. Детектирование пятен проводили УФ-светом при 254 нм. Анализ ГХ/МС проводили на газовом хроматографе TRACE DSQ (на базе системы Agilent 7890A) с квадрупольным масс-спектрометром в качестве детектора (ЭУ, 70 эВ), газ - носитель – гелий. Колоночную хроматографию проводили с использованием силикагеля (размер пор 60 Å, размер зерен 63-200 мкм). Масс-спектры высокого разрешения записывались на приборе maXis spectrometer и MicroTOF-Q (Bruker Daltonics) с ионизацией электроспреем (ESI) в положительном режиме и Agilent 7200 Accurate Mass Q-TOF GC/MS с ионизацией электронным ударом (EI). Данные рентгеновской дифракции на монокристалле были получены на дифрактометре BRUKER D8 VENTURE PHOTON 100 CMOS с облучением MoK_α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) используя φ и ω техники сканирования. Все растворители и реагенты фирмы Sigma Aldrich использовались без предварительной очистки. Описание спектров и характеристика полученных веществ представлены в **Приложении Б**.

2.2. Получение арил(имидазолил)иодоний ацетатов *1a-1q*

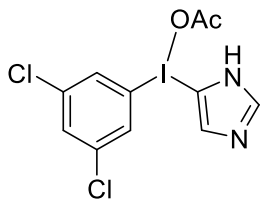
Диариллиодониевые соли 1a-1n, 1p, 1q были получены по слегка модифицированной опубликованной ранее методике [91]. Все реакции проводились в атмосфере аргона.

Общая процедура А (описано для 5 ммоль арилиодида): в круглодонную колбу на 50 мл были помещены NaIO_4 (1,05 экв., 5,25 ммоль, 1,12 г), NaOAc (2,2 экв., 11 ммоль, 0,902 г) и арилиодид (в случае твердых субстратов). Далее колба вакуумировалась и перезаполнялась аргоном (3 раза). Смесь AcOH (7,5 мл) и Ac_2O (0,75 мл) (и арилиодида в случае жидких субстратов) была добавлена через обратный холодильник после чего реакционная масса нагревалась и перемешивалась при 115-125 °С в течение 4 часов. Далее смесь охлаждалась до комнатной температуры и к ней было добавлено 30 мл воды. Водный слой экстрагировали DCM (4 × 30 мл). Объединенный органический слой был осушен безводным MgSO_4 . Растворитель был удален при пониженном давлении и к остатку был добавлен соответствующий растворитель (5 мл), после чего одной порцией был добавлен имидазол (10 ммоль). Реакционная масса перемешивалась в течение 16-17 часов в атмосфере воздуха. Далее растворитель был удален и целевой продукт был высежен смесью $\text{MeCN}/\text{Et}_2\text{O}$. Осадок был отфильтрован и промыт на фильтре MeCN (2 мл) и Et_2O (3 × 10 мл). Продукт был высушен под вакуумом.

Общая процедура В (описано для 5 ммоль арилиодида): в круглодонную колбу на 50 мл были помещены NaIO_4 (1,05 экв., 5,25 ммоль, 1,12 г), NaOAc (2,2 экв., 11 ммоль, 0,902 г) и арилиодид (в случае твердых субстратов). Далее колба вакуумировалась и перезаполнялась аргоном (3 раза). Смесь AcOH (7,5 мл) и Ac_2O (0,75 мл) (и арилиодида в случае жидких субстратов) была добавлена через обратный холодильник после чего реакционная масса нагревалась и перемешивалась при 115-125 °С в течение 4 часов. Далее смесь была охлаждалась до комнатной температуры и к ней было добавлено 30 мл воды. Водный слой экстрагировался DCM (4 × 30 мл). Объединенный органический слой был осушен безводным MgSO_4 . Растворитель был удален при пониженном давлении и к остатку был добавлен пентан. Колба находилась при 4 °С в течении 3 часов. Выпавший осадок (диацетоксиiodo)арена был отфильтрован и промыт пентаном. К полученному осадку был добавлен растворитель (5 мл), перемешивали в течение 10 минут при комнатной температуре после чего был

добавлен соответствующий имидазол (2 эквивалента) и смесь перемешивали при комнатной температуре в течение еще 16-17 часов. Далее растворитель был удален при пониженном давлении и целевой продукт был высажен смесью MeCN/Et₂O. Осадок был отфильтрован и промыт на фильтре MeCN (2 мл) и Et₂O (3 × 10 мл). Продукт был высушен под вакуумом.

Получение (3,5-дихлорофенил)(1H-имидазол-5-ил)иодоний ацетата *1o* [92]:



1o: 3,5-дихлоро-1-иодобензол (2 ммоль, 0,546 г) был растворен в смеси AcOH (18 мл) и TfOH (12 ммоль, 1,1 мл). После порциями в течение 30 минут был добавлен Na₃BO₃·4H₂O (20 ммоль, 3,077 г) под током аргона. Далее колба была закрыта крышкой, и реакционная масса нагревалась на масляной бане при 50 °C в течение 6 часов. После реакции к смеси было добавлено 40 мл воды и водный слой экстрагировали DCM (4 × 25 мл). Объединенный органический слой был осушен над безводным MgSO₄ и растворитель был отогнан при пониженном давлении. 3,5-дихлоро-1-(диацетоксиiodo)бензол (57%, 1.14 mmol, 0.445 g) был высажен добавлением пентана. Полученный (диацетоксиiodo)арен был растворен в MeOH (1,5 мл) и к раствору был добавлен имидазол (2,3 ммоль, 0,156 г). Реакционная масса перемешивалась при комнатной температуре в течение 16 часов после чего растворитель был отогнан и к остатку был добавлен MeCN (2 мл). Выпавший осадок был отфильтрован и промыт Et₂O несколько раз. Продукт (3,5-дихлорофенил)(1H-имидазол-5-ил)иодоний ацетат ***1o*** был высушен под вакуум, белый порошок, 0,355 г, выход 78%. T_{пл.} = 140-142 °C.

¹H ЯМР (400 МГц, MeOD-*d*₄) δ 8.11 (д, *J* = 1,6 Гц, 2H), 8.06 (с, 1H), 7.87 (с, 1H), 7.75 (т, *J* = 1,6 Гц, 1H), 1.89 (с, 3H). ¹³C ЯМР (100 МГц, MeOD-*d*₄) δ 179.9, 142.0, 138.0, 133.5, 133.3, 129.7, 117.8, 105.3, 23.9. HRMS (ESI) *m/z*: [M - OAc]⁺ Вычислено для C₉H₆Cl₂IN₂ 338.8947; Измерено 338.8931.

2.3. Получение 1-арил-5-иодоимидазолов 2a-2q

1-арил-5-иодоимидазолы 2a-2q были синтезированы по ранее опубликованной методике [91].

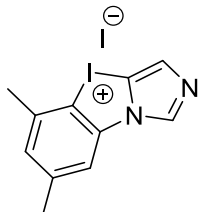
Общая процедура (описано для 2 ммоль субстрата). Cu(OTf)₂ (5 мол. %, 0,1 ммоль, 0,036 г), Cs₂CO₃ (1,5 экв., 3 ммоль, 0,978 г) и N-метилбензимидазол (20 мол. %, 0,4 ммоль, 0,053 г) были загружены в круглодонную колбу объемом 50 мл, туда же была помещена магнитная мешалка. HFIP (10 мл) был добавлен к смеси и реакционная масса перемешивалась при комнатной температуре 30 минут. Далее иодониевая соль **1** (2 ммоль) была добавлена к смеси, колба закрывалась, и реакция проводилась при нагревании на масляной бане до 50 °С в течение 16 часов. После окончания реакции растворитель был удален при пониженном давлении и продукт был выделен при помощи колоночной хроматографии, элюент гексан : EtOAc (10:1 → 3:2)).

2.4. Получение циклических иодониевых солей 3a-3q

Общая процедура (описана для 0,5 ммоль субстрата). В реакционный сосуд на 10 мл была добавлена концентрированная H₂SO₄ (0,8 мл) и была охлаждена до 0-5 °С. Далее измельченный 1-арил-5-иодоимидазол **2** (0,5 ммоль) был добавлен к кислоте, перемешивали в течение 20 минут при охлаждении. К раствору субстрата одной порцией был добавлен измельченный Oxone (1,3 экв., 0,325 ммоль, 0,2 г). Перемешивание продолжали при охлаждении в течение 1 часа после чего баню со льдом убирали и перемешивание продолжали в течение еще 1 часа при комнатной температуре. Для некоторых субстратов было необходимо добавление еще одной порции Oxone (0,325 ммоль, 0,2 г (если не указано иное)) и H₂SO₄ (0,8 мл) после 2 часов реакции (добавление осуществляли при охлаждении баней со льдом). После полной конверсии субстрата, которую контролировали с помощью ТСХ (гексан:EtOAc – 2:1) к реакционной массе добавляли лёд (1-2 г). Далее масса разбавлялась холодной водой до объема в 7 мл. 9M раствор NaOH по каплям был добавлен к реакционной массе при охлаждении до появления осадка (2-2,5 мл для 0,8 мл H₂SO₄), реакционная масса

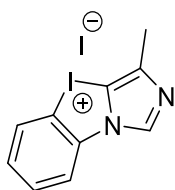
перемешивалась в течение часа. После этого выпавший осадок отфильтровывали и промывали холодной водой (2 × 3 мл), высушивали в вакууме.

Получение 5,7-диметилбензо[d]имидазо[5,1-b][1,3]иодазол-4-ий иодида 3p и 3-метилбензо[d]имидазо[5,1-b][1,3]иодазол-4-ий иодида 3q.



3p: Охоне (0,325 ммоль, 0,2 г) был добавлен при перемешивании и охлаждении до 0-5 °С к раствору 1-(3,5-dimethylphenyl)-5-iodoimidazole **2p** (0,5 ммоль, 0,149 г) в H₂SO₄ (0,8 мл). После полной конверсии субстрата реакционная масса была разбавлена льдом (1-2 г) и водой до объема 10 мл и частично нейтрализовалась 9М NaOH (1-1,5 мл). После этого реакционная масса была разбавлена водой до объема 50 мл и к ней был добавлен раствор KI (1,5 экв., 0,124 г) в 2 мл воды. Выпавший осадок был отфильтрован и промыт водой и ацетоном с получением 5,7-диметилбензо[d]имидазо[5,1-b][1,3]иодазол-4-ий иодида **3p** в виде желтого порошка, 0,134 г, выход: 63 %. T_{пл.} = 164-167 °С.

¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 9.15 (с, 1H), 7.95 (с, 1H), 7.55 (с, 1H), 7.14 (с, 1H), 2.51 (с, 3H), 2.40 (с, 3H). ¹³C ЯМР (100 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 141.9 139.3, 136.1, 134.4, 132.7, 129.9, 115.9, 114.6, 93.5, 22.9, 20.7. HRMS (ESI) m/z: [M-I]⁺ Вычислено для C₁₁H₁₀IN₂ 296.9883; Измерено 296.9883.



3q: Охоне (0,325 ммоль, 0,2 г) был добавлен при перемешивании и охлаждении до 0-5 °С к раствору 1-phenyl-4-метил-5-iodoimidazole **2q** (0,5 ммоль, 0,142 г) в H₂SO₄ (0,8 мл). После полной конверсии субстрата реакционная масса была разбавлена льдом (1-2 г) и водой до объема 10 мл и частично нейтрализовалась 9М NaOH (1-1,5 мл). После этого реакционная масса была разбавлена водой до объема 50 мл и к ней был добавлен

раствор KI (1,5 экв., 0,124 г) в 2 мл воды. Выпавший осадок был отфильтрован и промыт водой и ацетоном с получением 3-метилбензо[*d*]имидазо[5,1-*b*][1,3]иодазол-4-ий иодида **3q** в виде желтого порошка, 0,195 г, выход: 95 %. $T_{пл.} = 126-129\text{ }^{\circ}\text{C}$.

^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 9.02 (с, 1H), 8.49 (дд, $J = 8,4; 0,8$ Гц, 1H), 8.20 (дд, $J = 8,0; 1,6$ Гц, 1H), 7.81 – 7.77 (м, 1H), 7.50 (ддд, $J = 8,4; 7,2; 1,2$ Гц, 1H), 2.40 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 138.0, 134.7, 133.6, 132.2, 131.4, 128.1, 116.8, 110.0, 97.0, 13.9. HRMS (ESI) m/z : $[\text{M-I}]^+$ Вычислено для $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{IN}_2$ 282.9727; Измерено 282.9731.

2.5. Получение бенз[*d*]имидазо[5,1-*b*]тиазолов 4a-4k.

Общая процедура (описана для 0,25 ммоль субстрата): Реакции были проведены под атмосферой аргона. В колбу Шленка были помещены магнитная мешалка, циклическая иодониевая соль **3**, S_8 (0,125 ммоль, 0,032 г) and Cs_2CO_3 (1 ммоль, 0,326 г). После 3 циклов вакуумирования/перезаполнения аргоном был добавлен безводный ДМСО (2,5 мл) с помощью шприца, реакцию проводили при $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ на масляной бане в течение 4 часов. Далее реакционную массу охлаждали до комнатной температуры и разбавляли водой. Водной слой экстрагировали EtOAc. Объединенный органический слой сушили над безводным MgSO_4 и растворитель отгоняли при пониженном давлении. Технический продукт был очищен при помощи колоночной хроматографии, элюент гексан:EtOAc (10:1 \rightarrow 2:1).

3. Результаты исследования. Синтез новых имидазол-содержащих циклических иодониевых солей

Как было показано в литературном обзоре разработка синтетических подходов к получению циклических иодониевых солей, содержащих гетероциклический фрагменты, и изучение их реакционной способности являются актуальными задачами органической химии.

Структурно схожими с 2-иодобифенилами, классическими субстратами для получения циклических иодониевых солей (Схема 48, А), являются 1-арил-5-иодоимидазолы, получение которых рассмотрено в работе группы Shafir [91]. Данные имидазолы, предположительно, являются перспективными прекурсорами для получения имидазол содержащих иодониевых солей (Схема 48, В).

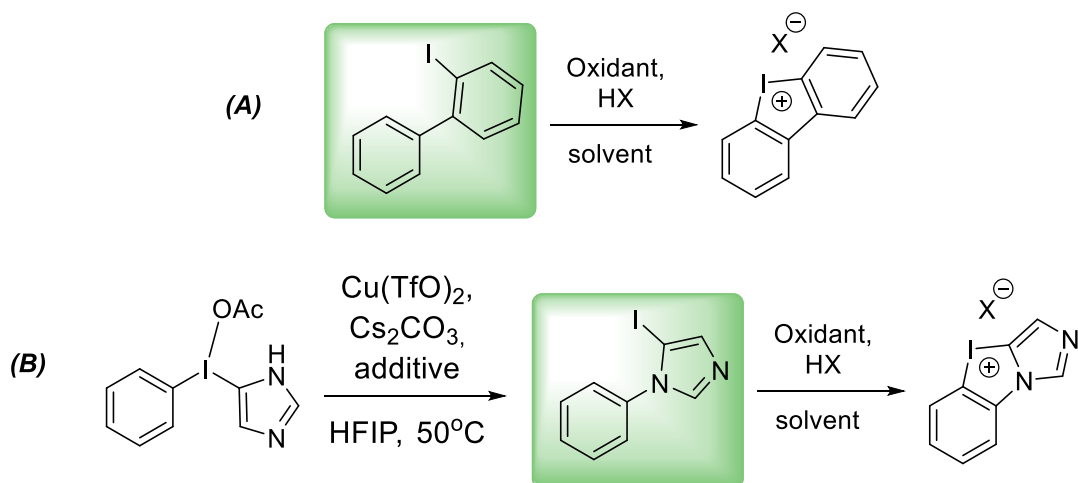


Схема 48

3.1. Получение 1,5-замещенных имидазолов

На первом этапе исследования мы получили ряд 1-арил-5-иодоимидазолов **2** по ранее опубликованному методу [91] через Cu-катализируемое перегруппировку соответствующих иодониевых солей (Схема 49).

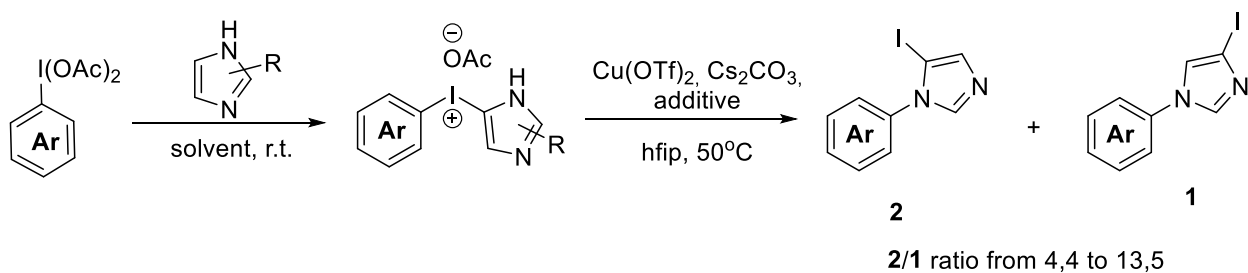


Схема 49

Нам удалось воспроизвести данную методику на широком ряде субстратов и получить как уже известные 1,5-замещенные имидазолы **2a**, **2d**, **2f**, **2g**, **2i**, **2j**, **2k**, **2m**, **2q**, так и новые примеры данных соединений **2b**, **2c**, **2e**, **2h**, **2l**, **2n**, **2o**, **2p** (Схема 50).

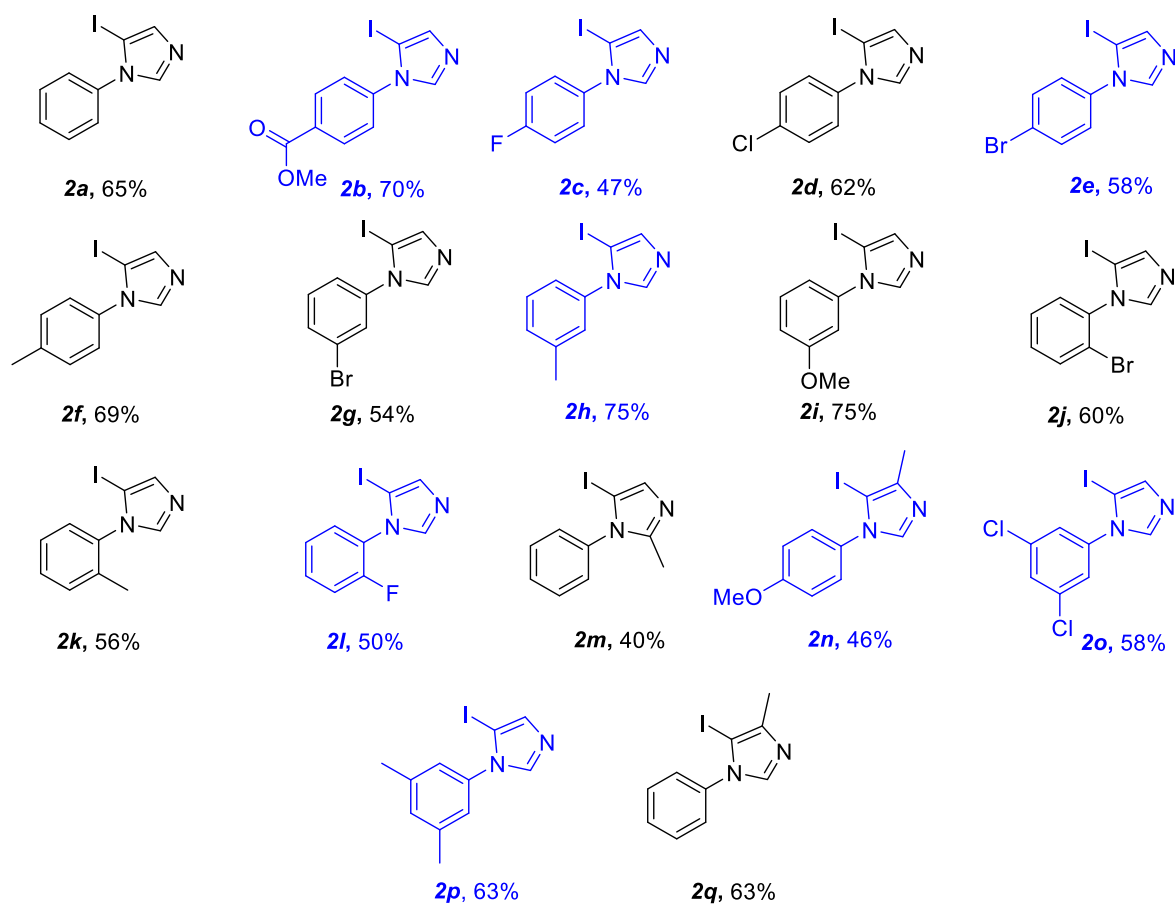
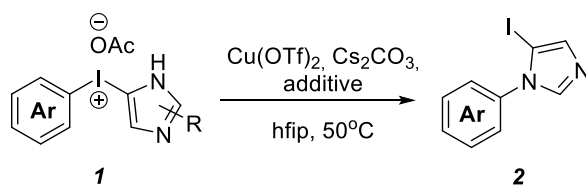


Схема 50

Таким образом, нами был наработан широкий ряд 1-арил-5-иодоимидазолов, являющихся перспективными субстратами для доступа к имидазолил-содержащим циклическим иодониевым солям. Помимо того, нами были расширены границы применимости метода получения 1,5-замещенных имидазолов [91].

3.2. Подбор метода окислительной циклизации 1-арил-5-иодоимидазолов

Мы начали наше исследование с подбора подходящего метода окислительной циклизации 1-арил-5-иодоимидазолов **2** и в качестве модельного субстрата был выбран 1-фенил-5-иодоимидазол **2a** (Схема 51). Апробированные подходы представлены в таблице 1.

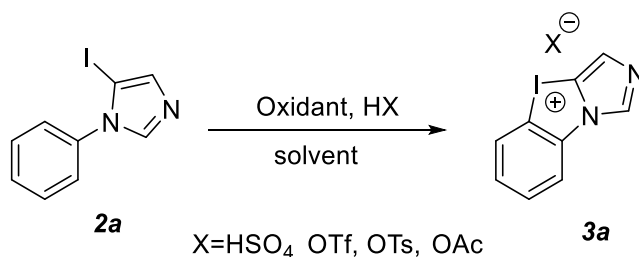


Схема 51

Таблица 1. Условия реакций окисления 1-фенил-5-иодоимидазола **2a**.

№	Окислитель	Добавки/растворитель	Температура	Время, ч	Выход, %
1	<i>m</i> CPBA	<i>p</i> -TsOH, TFE	r.t.	24	0
2	<i>m</i> CPBA	TfOH, TFE	r.t.	24	0
3	<i>m</i> CPBA	TfOH, DCE	50 °C	65	0
4	<i>m</i> CPBA	AcOH	r.t.	24	0
5	NaOCl	AcOH	r.t.	24	0
6	NaIO ₄	NaOAc, Ac ₂ O, AcOH	125 °C	2	0
7	NaBO ₃	AcOH	50 °C	24	0
8	Oxone	H ₂ SO ₄	0 °C to r.t.	2	50
9	Oxone	H ₂ SO ₄	0 °C to r.t.	2	84*

*Оптимизированные условия выделения.

Наиболее распространенным окислителем для получения иодониевых солей, в том числе и циклических, является *m*CPBA [26-28]. К сожалению, различные вариации условий реакции с использованием данного окислителя не приводили к желаемому продукту **3a**. Так в случае добавления органических сульфокислот, таких как *p*-TsOH и TfOH, был выделен только протонированный исходный иодид **2a**, причем как в случае проведения реакции при комнатной температуре (№ 1, 2, Табл. 1), так и в случае повышенной температуры и более продолжительного времени реакции (№ 3, Табл.1). При использовании более слабой уксусной кислоты был выделен иодид **2a** в свободной форме (№ 4, Табл.1). Другие распространенные окислители, такие как NaIO₄, NaOCl и NaBO₃ также не приводили к необходимому продукту окисления (№ 5, 6, 7, Табл.1). Тогда нами был апробирован подход, разработанный нашей научной группой в 2015 году, для окисления 2-иодобифенила с использованием в качестве окислительной системы доступного и безопасного Oxone и H₂SO₄ [30]. Данная методика оказалась применима не только к синтезу карбоциклических иодониевых солей, но и для окислительной циклизации 1-фенил-5-иодоимидазола **2a**, и позволяла получить соответствующий гидросульфат с выходом 50% при полной конверсии субстрата (№ 8, Табл.1). Низкий выход мы ассоциировали, в первую очередь, с высокой растворимостью в воде образующегося гидросульфата, что влекло за собой снижение выхода продукта. Подщелачивание реакционной массы и выделение соли в виде соответствующего гидроксида **3a'** с выходом 89% явилось подтверждением наших предположений о высокой растворимости циклических иодониевых гидросульфатов на основе 1-арил-5-иодоимидазола **2a** (Схема 52).

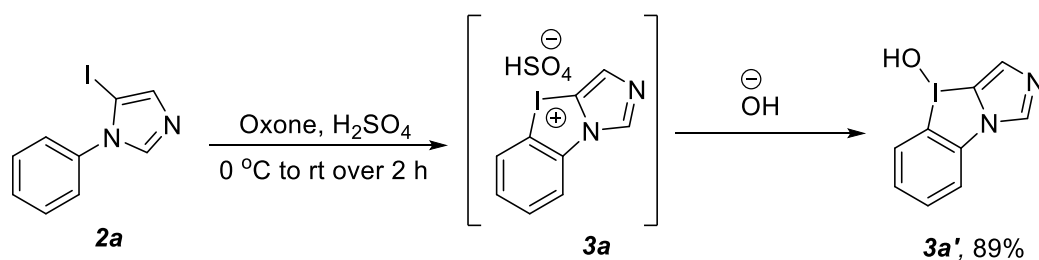
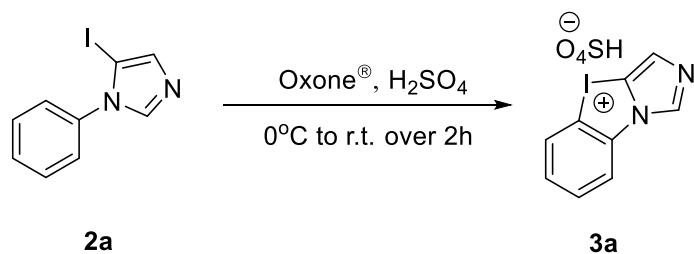


Схема 52

Поскольку гидроксиды данных циклических иоданов имеют низкую растворимость не только в воде, но и в органических растворителях, то несмотря на столь высокий выход гидроксида **3a** анализ и подтверждение его структуры классическими методами органической химии не представлялось возможным. Именно поэтому гидросульфаты являются значительно более удобными в работе и при анализе из-за их более высокой растворимости. В связи с чем перед нами встала задача оптимизации выделения циклических солей именно в форме гидросульфата.

Оптимизация проводилась на 1-фенил-5-иодоимидазоле **2a**. После проведения реакции и полной конверсии исходного иодида **2a** реакционная масса разбавлялась льдом и водой в 40 раз относительно изначального объема кислоты, на этой стадии нами было уменьшено количество воды и льда до разбавления в 14 раз в связи с частичной растворимостью продукта в воде. Что позволило повысить выход с 50 до 70%. При дальнейшем уменьшении количества воды для разбавления реакционной массы выход превышал 100% и в продукте обнаруживались примеси неорганических веществ после сжигания. Замена кристаллического K_2CO_3 на 9M раствор NaOH на следующей стадии выделения позволила повысить выход соли **3a** до 84% (№ 9, Табл.1) и избавиться от примесей неорганического происхождения, что было подтверждено по ЯМР с внутренним стандартом. В качестве внутреннего стандарта использовался 1,2-дибромэтан (Схема 53, рис.1).



Unoptimized conditions of isolation: 50%
 Optimized conditions of isolation: 84%

Схема 53

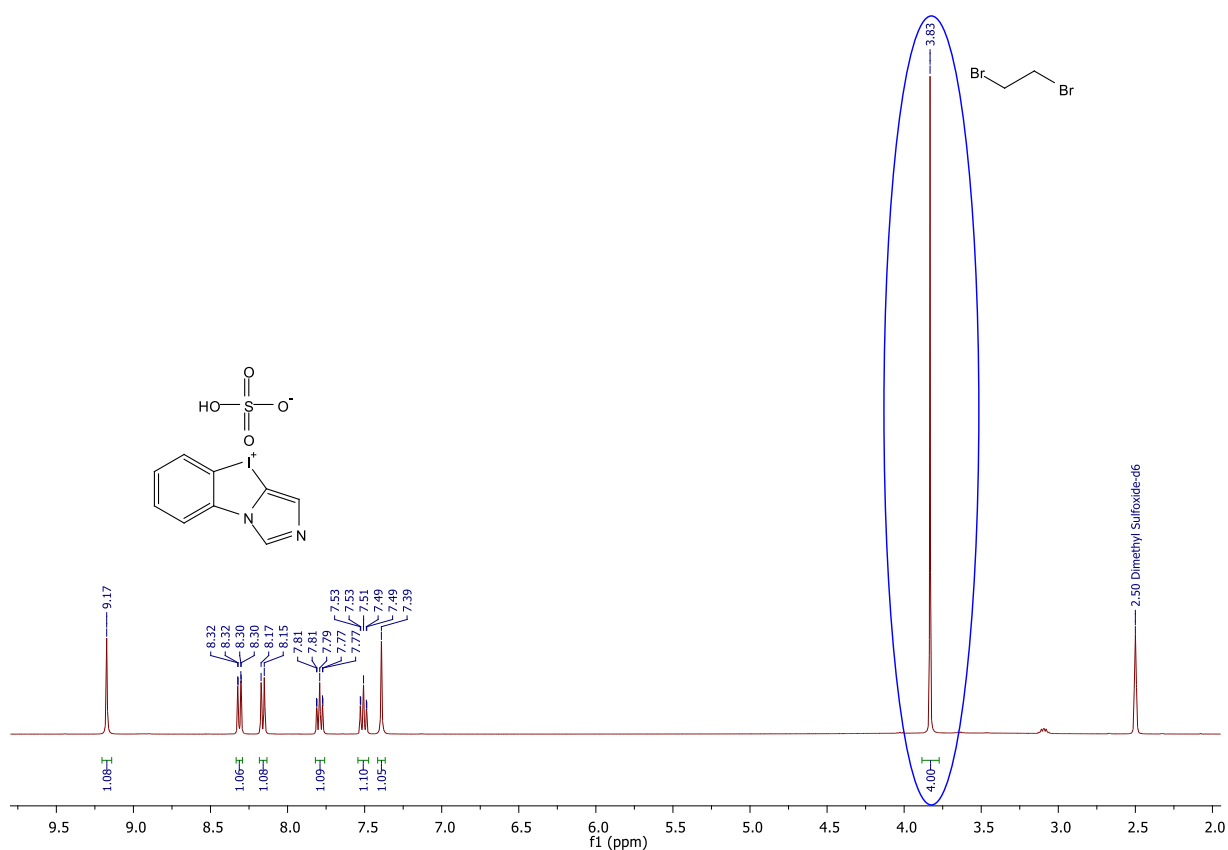


Рисунок 1. Спектр ЯМР ^1H бензимидазидолий гидросульфата с внутренним стандартом в ДМСО- d_6 .

3.3. Получение имидазол-содержащих циклических иодониевых солей

Успешная оптимизация процедуры выделения (см. раздел **3.2. Подбор метода окислительной циклизации 1-арил-5-иодоимидазолов**) позволила нам получить циклическую иодониевую соль **3a** в виде гидросульфата с выходом 84%. После чего мы перешли к изучению возможности применения данного метода на широком ряде 2-арил-5-иодоимидазолов **2** (Схема 54).

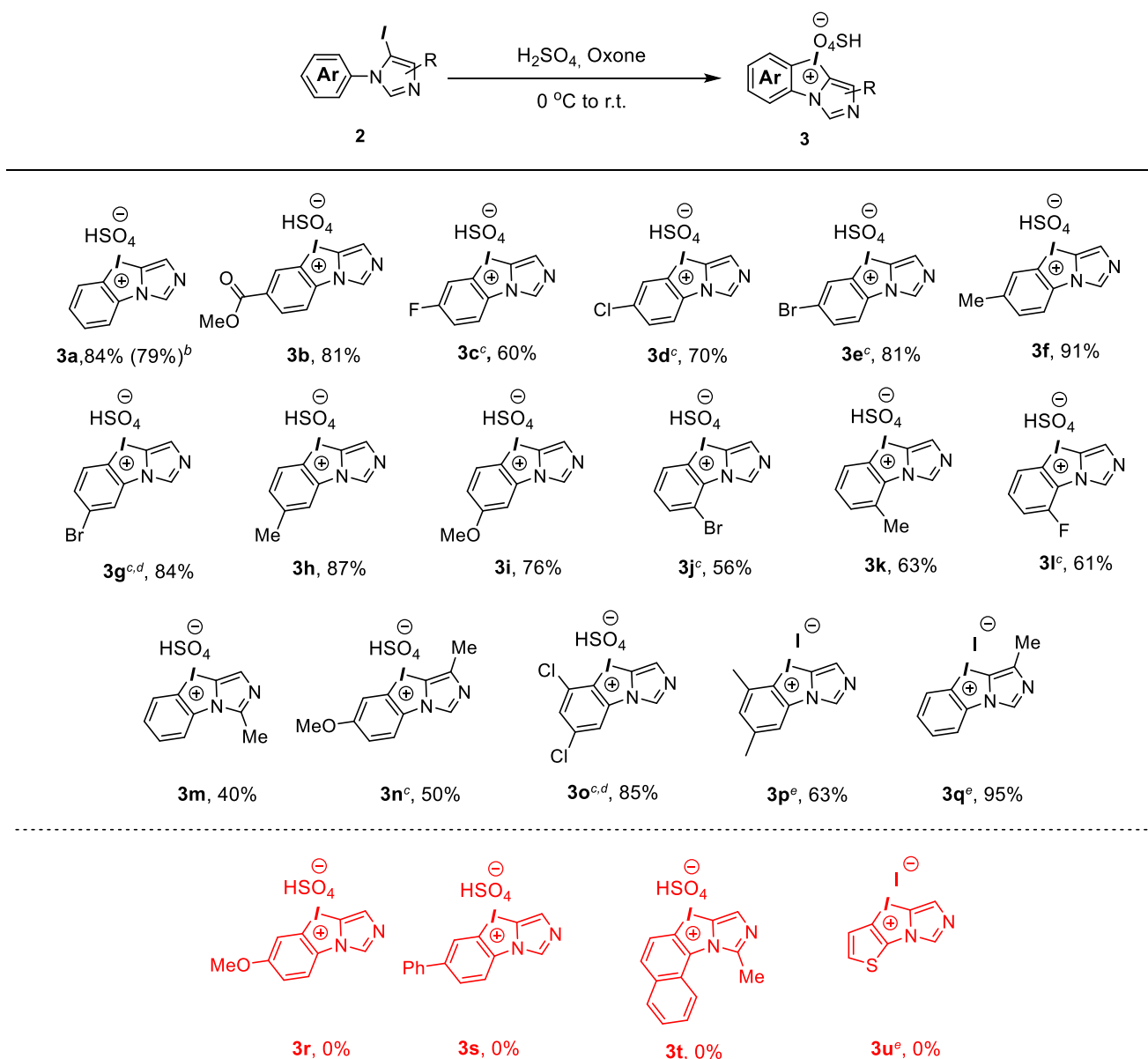


Схема 54

Для субстратов с электронно-донорными заместителями в фенильном кольце окисление по оптимизированной методике обычно проходило без образования значительного количества побочных продуктов и позволяло выделить целевые иодониевые соли **3f**, **3h** и **3i** с высокими выходами. В то же время, для субстратов с электронно-акцепторными заместителями в бензольном кольце требуется использование большего количества окислителя для достижения полной конверсии исходного иодида (см. раздел **2.3.**), что может быть связано с затруднениями при окислении иода. Также стоит заметить, что для субстратов с *орто*-заместителями в фенильном кольце выходы циклических солей **3j** – **3l** оказывались не слишком высокими вне зависимости от электронных

эффектов, что наталкивает на предположение о стерических затруднениях при циклизации. Несмотря на то, что для субстратов **2g** – **2i** возможно образование двух изомеров, содержание второго изомера по данным ЯМР с реакционной массы не превышает 2% (Схема 55). Данный факт может быть связан с двумя аспектами. Во-первых, наличие стерических затруднений в случае образования второго изомера может приводит к более легкой атаке нуклеофила по альтернативному положению. Во-вторых, направление атаки является *para*-положением по отношению к заместителю **X**, которое является предпочтительным при механизме S_EAr .

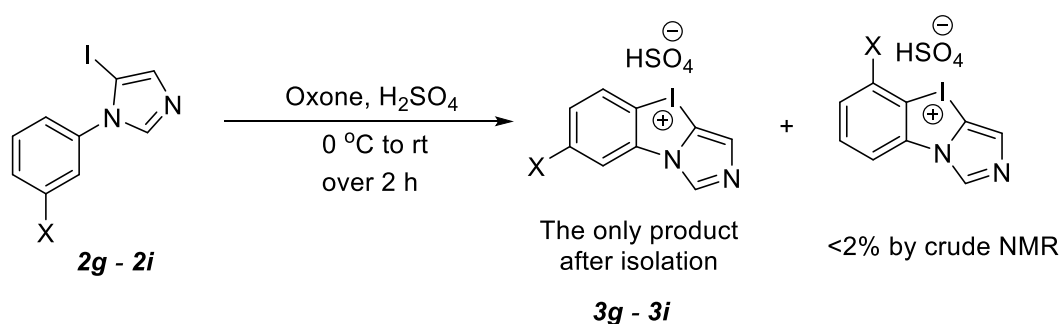


Схема 55

Необходимость выделения веществ **3p** и **3q** в виде иодидов обусловлена разными факторами. Так в случае соединения **3p** вещество удавалось выделить в виде гидросульфата, однако он обладал крайне низкой растворимостью не только в водных средах, но и в распространенных органических растворителях, таких как ДМСО, MeOH, MeCN, ацетон. Соответствующий иодид же имея всё еще низкую растворимость в воде, что способствовало выделению, тем не менее значительно лучше растворялся в органических растворителях. В случае **3q** напротив, растворимость соответствующего гидросульфата оказался слишком высокой для выделения высаживанием из раствора. Добавление KI для получения иодида позволило выделить циклическую соль **3q** с выходом 95%.

Очевидно, что данная окислительная система имеет и свои ограничения, так соли **3r** – **3u** не были выделены в чистом виде, несмотря на полную конверсию субстрата. Окисление данных субстратов приводило к образованию большого количества побочных продуктов не идентифицируемой природы.

Структура данных соединений была подтверждена методами спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{19}F (при наличии фтора) и масс-спектрометрии высокого разрешения. Для солей **3c** (рис. 2) и **3j** (рис. 3) были получены данные рентгеноструктурного анализа.

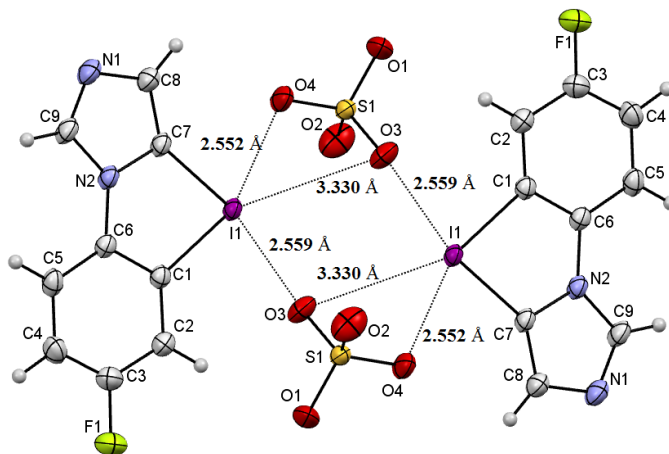


Рисунок 2. Структура иодониевой соли **3c** полученная с помощью РСА. Избранные углы и длины связи: C1– I1 = 2.122(2) Å, C7– I1 = 2.077(2) Å, C1– C6 = 1.394(2) Å, C6 – N2 = 1.408(3) Å, C7– N2= 1.388(2) Å, $\angle\text{C1-I1-C7} = 80.25(8)^\circ$, $\angle\text{I1-C7-C8-N8} = -5.0^\circ$.

Соль **3c** кристаллизовалась в виде димерной структуры образованной взаимодействиями между атомами иода и атомами кислорода в сульфатном анионе (I1 – O3 (2.559 Å and 3.330 Å)). Кроме того, атом иода в катионе взаимодействует с другим атомом кислорода O4 в структуре сульфат-аниона (I1 – O4 (2.552 Å)). Данное взаимодействие может быть определено как еще один пример бифуркатной двуцентровой галогенной связи [93]. В целом кристаллическая структура соли **3c** хорошо соотносится с опубликованными данными для циклических и ациклических иодониевых солей [30, 93, 94].

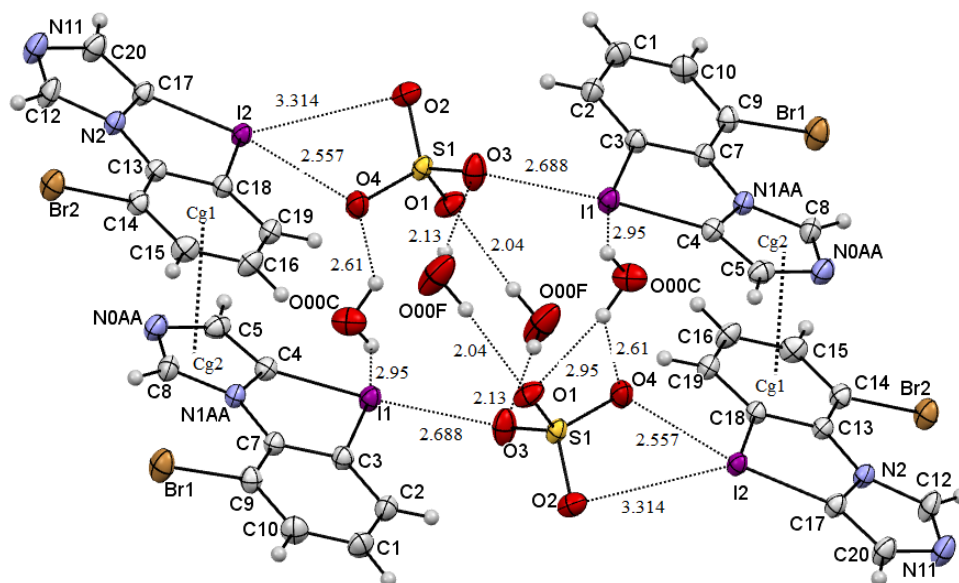


Рисунок 3. Структура иодониевой соли **3j** полученная с помощью РСА. Избранные углы и длины связи: I1–C3 = 2.105(2) Å, I1–C4 = 2.058(2) Å, C3–C7 = 1.400(3) Å, C4–N1AA = 1.389(3) Å, C7–N1AA = 1.418(3) Å, \angle C3–I1–C4 = 80.23(8)°, \angle I1–C4–C5–N5 = 4.5°. I2–C17 = 2.078(2) Å, I2–C18 = 2.118(2) Å, Расстояние между центроидами Cg1–Cg2 = 3.550 Å.

Иодониевая соль **3j** образует более сложную структуру в связи с внедрением воды и наличием дополнительного π -стэкинга между бензольным и имидазольным фрагментами с расстоянием между центроидами Cg1 (имидазольное кольцо) и Cg2 (бензольное кольцо) 3.550 Å. Таким образом иодониевые катионы образуют цепочки, соединенные сульфат-аниона за счет взаимодействий атомов иода и атомов кислорода (I1 – O3 (2.668 Å); I1 – O2 (3.314 Å); I1 – O4 (2.557 Å)).

3.4. Исследование реакционной способности гетероциклических иодониевых солей

Важность создания новых синтетических путей к поликонденсированным тиазолам сложно переоценить в связи с их использованием в качестве противораковых агентов [95], а также соединений с противомикробной [96] и противовирусной активностью [97].

Наиболее удобными методами для получения бензо[*d*]имидазотиазолов являются реакции конденсации, опубликованные в 2015 и 2016 годах. В первой работе исходными субстратами являются бензотиазолы, которые вступают в

реакцию присоединения по второму положению с изоцианидами с последующей циклизацией с образованием соответствующего гетероциклического соединения [98] (Схема 56). В работе 2016 года показана реакция конденсации *o*-бromoарилизоотиоцианата с изоцианидами в присутствии солей меди с образованием бензо[1,5-*d*]имидазотиазолов [99] (Схема 57). Данные методы имеют ряд недостатков, к примеру, невозможность получения производных, замещенных по 2-ому положению в имидазольном кольце, а также использование в качестве катализаторов солей тяжелых металлов.

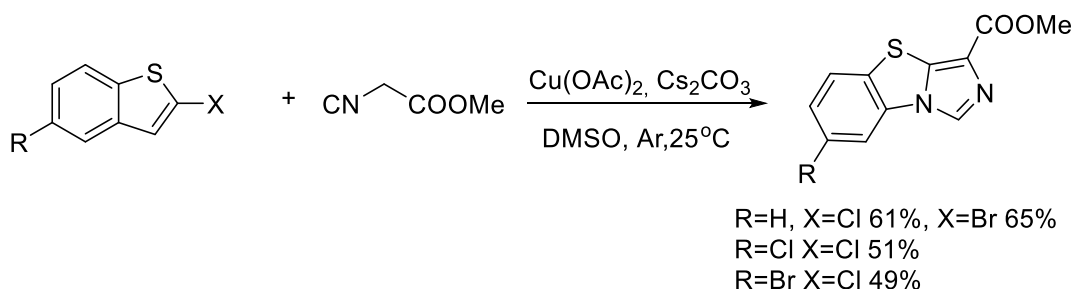


Схема 56

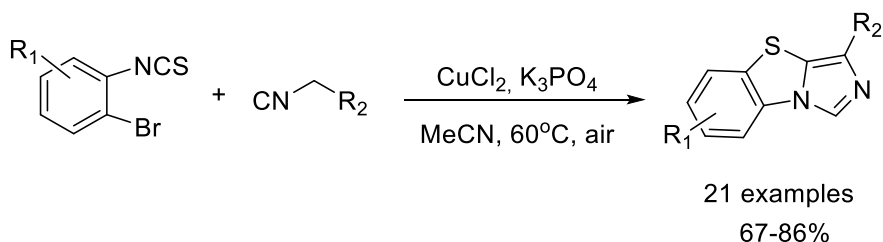


Схема 57

В свою очередь, циклические иодониевые соли зарекомендовали себя в качестве универсальных субстратов для конструирования различных гетероциклических систем, в том числе и *S*-содержащих. Циклические соли, содержащие в своем составе имидазольный фрагмент, могли бы стать отличным прекурсором для трансформации в различные полианнелированные тиазолы.

Именно поэтому, закономерным шагом, после разработки метода получения нового класса имидазол-содержащих циклических солей с использованием дешевой и экологически безопасной системы Oxone[®]/H₂SO₄, мы приступили к изучению реакционной способности данных соединений, в частности, в реакциях получения бензо[*d*]имидазо[1,5-*b*]тиазолов.

Полученные ранее соли **3a** - **3q** были вовлечены нами в превращение в присутствии элементарной серы и основания для получения полициклических триазолов **4a** - **4k** [83] (Схема 58). Данный метод получения S-содержащих гетероциклических соединений был выбран нами в силу его простоты и удобства относительно других методов, которые кроме инертной атмосферы включают в себя дорогие или токсичные реагенты, в том числе соли тяжелых металлов.

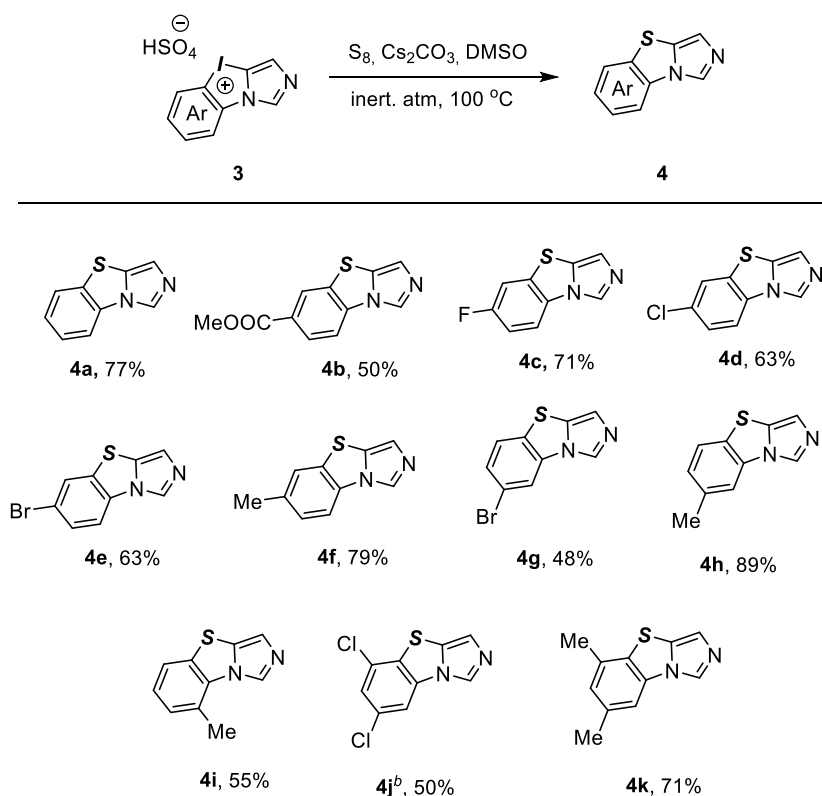


Схема 58

Выходы целевых продуктов практически не меняются в зависимости от заместителей в бензольном кольце, что показывает хорошую толерантность данного метода к различным функциональным группам. Соли **3m**, **3n** и **3q**, имеющие заместитель в имидазольном кольце в условиях данного превращения восстанавливались до соответствующих иодидов **2**. В то же время, соли **3i**, **3j** и **3l** хотя и приводили к желаемым продуктам гетероциклизации, однако в данных случаях по данным ГХ-МС также детектировалось образование иодидов **2** и в ходе выделения нам так и не удалось получить чистые целевые продукты реакции.

В ходе дальнейшего исследования реакционной способности в реакциях образования гетеро- и карбоциклических продуктов было показано, что металл-катализируемые реакции не приводят в необходимым продуктам реакции.

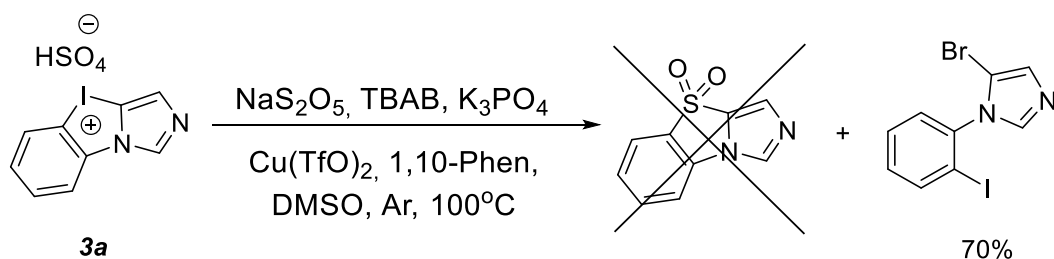


Схема 59

Так в случае попытки получения сульфонов по известной для карбоциклических иодониевых солей методике [84] единственным продуктом оказался 1-(2-иодофенил)-5-бромимидазол с выходом в 70% (Схема 59), однако при проведении реакции без TBAB, который предположительно являлся источником данной побочной реакции происходило восстановление соли до исходного иодида **3a** (Схема 60).

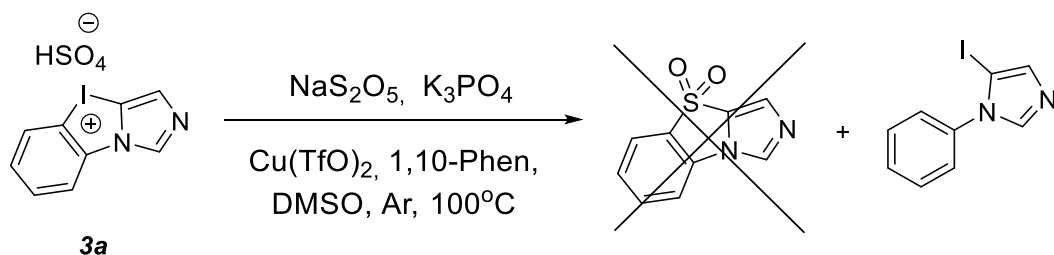


Схема 59

Единственным продуктом, который удалось зафиксировать в реакции получения карбазолов (Схема 60) [77] и арилирования индола (Схема 61) [61] был продукт восстановления соли **3a** - соответствующий иодид **2a**. Данный эффект возможен из-за образования карбена в основных условиях, что ведет к дезактивации катализатора и восстановлению соли.

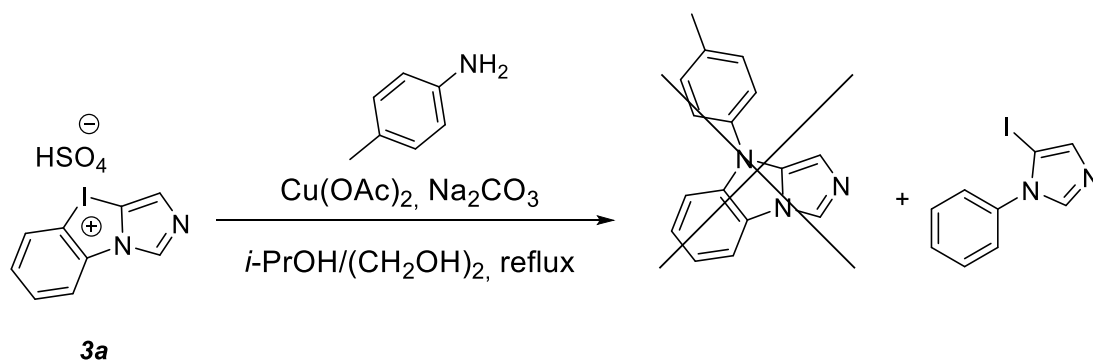


Схема 60

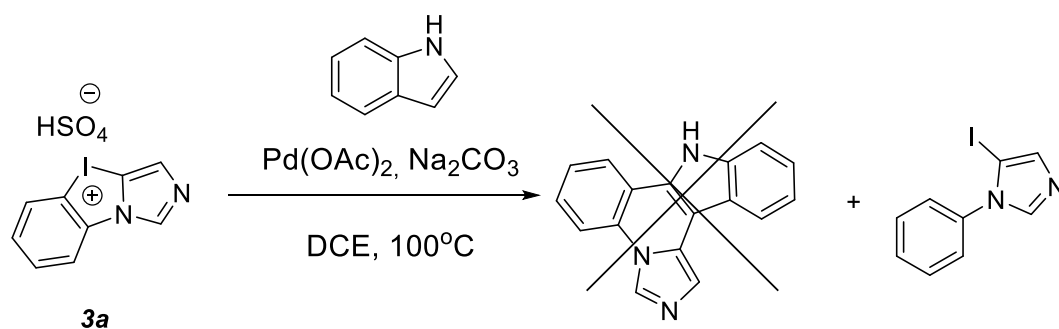


Схема 61

Таким образом нами предложен метод синтеза новых имидазол-содержащих циклических иодониевых солей с использованием доступной и безопасной системы Oxone/ H_2SO_4 и продемонстрирована их реакционная способность в реакциях гетероциклизации в присутствии серы и основания с получением соответствующих бензо[*d*]имидазо[1,5-*b*]тиазолов.

4. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и энергосбережение

Иодониевые находят широкое применение в тонком органическом синтезе, в том числе и в полном синтезе природных соединений и лекарственных субстанций. Особым классом данной группы соединений являются циклические иодониевые соли, показавшие себя за последние 10 лет как прекрасные исходные соединения для конструирования поликонденсированных молекул, которые в свою очередь являются важными структурными компонентами различных лекарственных субстанций и материалов для органической электроники. Однако, распространенность гетероциклических циклических иодониевых солей значительно ниже, чем их карбоциклических аналогов, что и подвигло нас разработать метод получения циклических иодониевых солей, содержащих имидазольный фрагмент.

Потенциальными потребителями имидазол-содержащих иодониевых солей являются научно-исследовательские лаборатории и предприятия тонкого органического синтеза.

4.1. Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения

В настоящее время неизвестны методы получения циклических иодониевых солей с имидазольным фрагментом и как было показано нами в ходе исследования классические методы в данном случае не дают необходимого результата [26]. Однако, это не мешает нам сравнить наш метод получения с уже известными подходами для других классов солей, например, часто используемый подход к получению циклических иодониевых солей включает использование *m*CPBA и TfOH в органических растворителях. Для сравнительного анализа были выбраны следующие критерии.

Доступность исходных продуктов – включает в себя знание о цене исходных веществ, а также стоимости и сроках их поставки.

Сложность выделения – значения критерия устанавливается исходя из набора физико-химических методов, необходимых для выделения и очистки

готового продукта, таких как колоночная хроматография, перекристаллизация, фильтрация и др.

Выход продукта реакции – по данному критерию можно судить об эффективности процесса.

Экологичность – методики, связанные, например, с использованием больших количеств органических растворителей, практически все из которых являются токсичными и опасными для окружающей среды вещества, будут иметь меньшее значение данного критерия.

Стоимость оборудования – позволяет определить необходимость применения дополнительного или уникального оборудования для получения продукта.

Условия синтеза – позволяют оценить степень отклонения условий протекания реакции от нормальных (температура, давление, наличие инертной атмосферы). Также включает в себя время синтеза.

Таблица 4.1 – Оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений (разработок)

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы		Конкурентоспособность	
		Б _ф	Б _{к1}	К _ф	К _{к1}
1	2	3	4	6	7
Химические критерии оценки ресурсоэффективности					
1. Доступность исходных продуктов	0,1	9	5	0,9	0,5
2. Сложность выделения	0,2	6	8	1,2	1,6
3. Выход продукта реакции	0,2	8	8	1,6	1,6
4. Экологичность	0,2	7	4	1,4	0,8
5. Стоимость оборудования	0,1	6	6	0,6	0,6
6. Условия синтеза	0,2	8	9	1,6	1,8
Итого	1	47	42	7,3	6,9

Б_ф – продукт проведенной исследовательской работы;

Б_{к1} – продукт, получаемый по методике с использованием *m*CPBA;

Анализ конкурентных технических решений проводится по формуле:

$$K = \sum B_i \cdot B_i$$

Где K – конкурентоспособность научной разработки или конкурента;

B_i – вес показателя (в долях единицы); B_i – балл i -го показателя.

Расчет коэффициента конкурентоспособности:

$$K = \frac{K_{\phi}}{K_{к1}} = \frac{7,3}{6,9} = 1,06$$

Коэффициент конкурентоспособности больше 1, то есть проект является конкурентоспособным. Это обусловлено большей доступностью исходных реагентов, т.к. может быть использована дешевая серная кислота и в качестве реагента, и в качестве растворителя, а также более доступный окислитель Охоне взамен более дорогой и менее устойчивой при хранении *mCPBA*. Другим важным фактором является отсутствие большого количества органических отходов в связи с использованием неорганического окислителя и отсутствие органических растворителей в реакции.

4.2. SWOT-анализ

Комплексный анализ для исследования внешней и внутренней среды научно-исследовательского проекта был проведён на основе SWOT-анализа. При этом были выявлены сильные и слабые стороны проекта, а также его угрозы и возможности, которые приведены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Матрица SWOT-анализа

	Сильные стороны научно-исследовательского проекта:	Слабые стороны научно-исследовательского проекта:
	S1. Простой метод выделения (высаживание раствором щелочи).	W1. Ограниченность метода лабильными к окислению субстратами
	S2. Широкий ряд полученных соединений	W2. Возможные трудности при масштабировании методики
	S3. Показана реакционная	

	<p>способность в реакциях гетероциклизации</p> <p>S4. Доступность и безопасность окислительной системы.</p>	
<p>Возможности:</p> <p>O1. Разработка новых превращений данных солей.</p> <p>O2. Расширение ряда возможных субстратов</p> <p>O3. Возможность применения в качестве катализаторов.</p>	<p>Создание простого и удобного метода получения иодониевых солей, содержащих имидазольный фрагмент. Возможность получения новых биологически активных молекул за счет изучения свойств солей, а также разработка новых катализаторов.</p>	<p>Возможно, модификация методики позволит еще больше расширить ряд субстратов на те соединения, которые не могут быть получены по оригинальной методике.</p>
<p>Угрозы:</p> <p>T1. Возможность разработки более простых методов получения иодониевых солей.</p> <p>T2. Сложность предсказания химических свойств, получаемых соединений</p>	<p>Простое выделение может позволить обходиться меньшим набором оборудования, а широкий ряд производных позволяет более системно изучить свойства данного класса соединений.</p>	<p>Распределение работ с лабораториями-партнерами повысит скорость исследований и позволит с помощью большего массива данных увеличить точность предсказания хим. свойств.</p>

Анализируя данные SWOT-матрицы, можно сделать вывод о том, что проект подвержен значительным рискам, так как невозможно заранее точно

предсказать свойства веществ, а также увеличить материально-техническую базу. Однако, часто данные проблемы можно решить в совместных работах с биологами или материаловедами, которые могут подсказать или провести исследования о возможном применении полученных соединений.

4.3. Оценка готовности проекта к коммерциализации

При разработке проекта на любой стадии жизненного цикла необходимо оценить степень готовности к коммерциализации, однако данная оценка затруднена в случае менее прикладных исследований.

Для проведения оценки необходимо заполнить специальную форму оценки степени готовности научного проекта к коммерциализации. В таблице 4.3 представлен перечень вопросов, по которым необходимо произвести оценку.

Оценка степени готовности научного проекта к коммерциализации определяется по формуле:

$$B_{\text{СУМ}} = \sum B_i,$$

где $B_{\text{СУМ}}$ – суммарное количество баллов по каждому направлению;

B_i – балл по i -му показателю.

Таблица 4.3. – Бланк оценки степени готовности научного проекта к коммерциализации

№ п/п	Наименование	Степень проработанности научного проекта	Уровень имеющихся знаний у разработчика
1.	Определен имеющийся научно-технический задел	4	4
2.	Определены перспективные направления коммерциализации научно-технического задела	1	1
3.	Определены отрасли и технологии (товары, услуги) для предложения на рынке	2	4
4.	Определена товарная форма научно-технического задела для представления на рынок	1	1
5.	Определены авторы и осуществлена охрана их прав	1	1

6.	Проведена оценка стоимости интеллектуальной собственности	1	1
7.	Проведены маркетинговые исследования рынков сбыта	1	1
8.	Разработан бизнес-план коммерциализации научной разработки	1	1
9.	Определены пути продвижения научной разработки на рынок	1	1
10.	Разработана стратегия (форма) реализации научной разработки	1	1
11.	Проработаны вопросы международного сотрудничества и выхода на зарубежный рынок	1	1
12.	Проработаны вопросы использования услуг инфраструктуры поддержки, получения льгот	1	1
13.	Проработаны вопросы финансирования коммерциализации научной разработки	2	1
14.	Имеется команда для коммерциализации научной разработки	4	4
15.	Проработан механизм реализации научного проекта	5	5
ИТОГО БАЛЛОВ		27	28

На основе данной таблице понятно, что данная разработка не готова к коммерциализации. Основной причиной этого является то, что работа носит в основе своей фундаментальный характер для тонкого органического синтеза и показывает лишь широту применимости разрабатываемого метода синтеза иодониевых солей, что в свою очередь лишь расширяет возможности при разработке, к примеру, полных цепочек синтеза лекарственных препаратов, т.е. само по себе разработка не может быть коммерциализирована даже потенциально.

4.4. Планирование научно-исследовательских работ

4.4.1. Структура работ в рамках научного исследования

Для выполнения любой научной работы следует определить рабочую группу проекта и составить план проекта. Состав рабочей группы указан в таблице 4.4. План проекта представлен в таблице 4.5.

Таблица 4.4 – Рабочая группа проекта

№ п/п	Фамилия И.О. место работы, должность	Функции в проекте	Основные обязанности
1	Постников П.С., к.х.н., доцент	Руководитель проекта	Осуществление детальное планирование проекта; Контроль сроков выполнения работ по проекту; Консультации по разделам «Литературный обзор» и «Экспериментальная часть»
2	Антонкин Н.С., инженер	Исполнитель проекта	Выполнение проекта
3	Якимова Т.Б. к.э.н., доцент, консультант раздела «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»	Консультант	Оказание методической помощи при работе над разделом «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»
4	Романова С.В., ст. преподаватель, консультант раздела «Социальная ответственность»	Консультант	Оказание методической помощи при работе над разделом «Социальная ответственность»

Таблица 4.5 – Перечень этапов, работ и их распределение

Основные этапы	№ раб	Содержание работ	Должность ответственного исполнителя
1	2	3	4
Разработка технического задания	1	Составление и утверждение технического задания	Руководитель проекта, Инженер

Выбор направления исследований	2	Выбор направления исследований	Руководитель проекта, Инженер
	3	Обзор литературы	Инженер
	4	Календарное планирование работ по теме	Руководитель проекта, Инженер
Теоретические и экспериментальные исследования	5	Проведение теоретических расчетов и обоснований	Инженер
	6	Проведение экспериментов	Инженер
	7	Сопоставление результатов экспериментов с теоретическими исследованиями	Инженер
Обобщение и оценка результатов	8	Оценка эффективности полученных результатов	Руководитель проекта, Инженер
	9	Определение целесообразности проведения ВКР	Руководитель проекта, Инженер
Проведение ВКР			
Разработка технической документации и проектирование	10	Сбор данных для выполнения раздела «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»	Инженер
	11	Оформление экономической части ВКР	Инженер

	12	Сбор данных для выполнения раздела «Социальная ответственность»	Инженер
	13	Оформление раздела по социальной ответственности	Инженер
Оформление отчета по НИР, комплектация документации по ВКР	14	Составление пояснительной записки	Инженер
	15	Предзащита ВКР	Инженер
	16	Защита ВКР	Инженер

4.4.2. Определение трудоемкости выполнения работ

Основной источник финансовый затрат зачастую – трудовые затраты, поэтому необходимо определить трудоемкость работ для каждого участника проекта.

Для определения ожидаемого (среднего) значения трудоемкости $t_{ожі}$ используется формула:

$$t_{ожі} = \frac{3t_{\min i} + 2t_{\max i}}{5},$$

где $t_{ожі}$ – ожидаемая трудоемкость выполнения i – ой работы, чел.–дн.; $t_{\min i}$ – минимально возможная трудоемкость выполнения заданной i –ой работы, чел.–дн.; $t_{\max i}$ – максимально возможная трудоемкость выполнения заданной i –ой работы (пессимистическая оценка: в предположении наиболее неблагоприятного стечения обстоятельств), чел.–дн.

Исходя из ожидаемой трудоемкости работ, определяется продолжительность каждой работы в рабочих днях T_p , учитывающая параллельность выполнения работ несколькими исполнителями:

$$T_{pi} = \frac{t_{ожі}}{Ч_i},$$

где T_{pi} – продолжительность одной работы, раб. дн.; $t_{ож i}$ – ожидаемая трудоемкость выполнения одной работы, чел.-дн; $Ч_i$ – численность исполнителей, выполняющих одновременно одну и ту же работу на данном этапе, чел. Результаты представлены в таблице 4.5.

4.4.3. Разработка графика проведения научно-исследовательской работы

Довольно наглядным является ленточный график выполнения работ в форме диаграммы Гантта (Рис.4.1).

Для удобства построения графика, длительность каждого из этапов работ из рабочих дней переводят в календарные дни. При этом используют следующую формулу:

$$T_{ki} = T_{pi} * k_{\text{кал}} ,$$

где T_{ki} – продолжительность выполнения i -й работы в календарных днях; T_{pi} – продолжительность выполнения i -й работы в рабочих днях; $k_{\text{кал}}$ – коэффициент календарности. Коэффициент календарности определяется по формуле:

$$k_{\text{кал}} = \frac{T_{\text{кал}}}{T_{\text{кал}} - T_{\text{вых}} - T_{\text{пр}}} = \frac{365}{365 - 52 - 14} = 1,22 ,$$

где $T_{\text{кал}}$ – количество календарных дней в году; $T_{\text{вых}}$ – количество выходных дней в году; $T_{\text{пр}}$ – количество праздничных дней в году. Рассчитанные значения в календарных днях по каждой работе T_{ki} округляются до целого числа. Результаты расчетов сведены в таблице 4.6.

Таблица 4.6 – Временные показатели проведения НИР

№	Название работ	Трудоемкость работ			Исполнители	T_{pi} , раб.д н.	T_{ki} , кал.дн.
		t_{min} , чел-дн.	t_{max} , чел-дн.	$t_{\text{ож}}$, чел-дн.			
№	1	2	3	4	5	6	7
1	Составление технического задания	0,2	1	0,52	Р	0,26	0,32
		0,2	1	0,52	И	0,26	0,32
2		0,5	2	1,1	Р	0,55	0,67

	Выбор направления исследований	0,5	2	1,1	И	0,55	0,67	
3	Обзор литературы	5	7	5,8	И	5,8	7	
4	Календарное планирование работ по теме	1	2	1,4	Р	0,7	0,85	
		1	2	1,4	И	0,7	0,85	
5	Проведение теоретических расчетов и обоснований	3	5	3,8	И	3,8	4,6	
6	Проведение экспериментов	5	8	6,2	И	6,2	7,56	
7	Сопоставление результатов с теоретическими исследованиями	3	5	3,8	И	3,8	4,6	
8	Оценка эффективности результатов	0,9	1,5	0,6	Р	0,3	0,37	
		5	6	5,4	И	2,7	3,3	
9	Определение целесообразности проведения ВКР	0,5	2	1	Р	0,5	0,6	
		5	7	5,8	И	2,9	3,54	
10	Сбор данных для выполнения раздела «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»	7	10	8,2	И	4,1	5	
11	Оформление экономической части ВКР	7	10	8,2	И	4,1	5	
12	Сбор данных для выполнения раздела «Социальная ответственность»	7	10	8,2	И	4,1	5	
13	Оформление раздела по социальной ответственности	5	7	5,8	И	2,9	3,54	
14	Составление пояснительной записки	13	16	14	И	14	17	
15	Предзащита ВКР	1	1	1	И	1	1,22	
16	Защита ВКР	1	1	1	И	1	1,22	
	Итого	Руководитель					2,31	2,81

		Инженер	57,91	70,42
--	--	---------	-------	-------

Р – руководитель;

И - инженер;

Таблица 4.7 – Календарный план-график проведения НИР по теме

№ Раб.	Вид работ	Исполнитель и	T_{ki} , кал.дн	Продолжительность выполнения работ														
				Февр.		Март			Апр.			Май			Июнь			
				2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2		
1.	Составление технического задания	Руководитель Инженер	0,32	■														
			0,32	□														
2.	Выбор направления исследований	Руководитель Инженер	0,67	■														
			0,67	□														
3.	Обзор литературы	Инженер	7															
4.	Календарное планирование работ по теме	Руководитель Инженер	0,85			■												
			0,85			□												
5.	Проведение теоретических расчетов и обоснований	Инженер	4,6				□											
6.	Проведение экспериментов	Инженер	7,56					□										

4-хлороиодобензол	25 г	2 г	5854	468
4-фтороиодобензол	5 г	2 г	2688	1075
4-бромоиодобензол	5 г	2 г	3329	1332
4-иодотолуол	25 г	2 г	4516	361
3-бромоиодобензол	5 г	2 г	3844	1538
3-иодотолуол	25 г	2 г	7023	562
3-метоксиiodобензол	5 г	2 г	3786	1514
2-бромоиодобензол	5 г	2 г	5098	2039
2-иодотолуол	5 г	2 г	3377	1350
2-фтороиодобензол	25 г	2 г	6064	485
3,5-дихлороиодобензол	5 г	2 г	5597	2239
4-иодоанизол	25 г	2 г	4604	368
Охоне	1 кг	0,05 кг	6003	300
Серная кислота	1 кг	0,1 кг	5292	529
Сера	10 г	1 г	3949	395
ДМСО безводный	100 мл	30 мл	9138	274
Всего за материалы				34071
Транспортно-заготовительные расходы (5%)				1704
Итого по статье С _м				35775

4.5.2. Специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ

В данную статью включаются все затраты, связанные с приобретением специального оборудования. Определение стоимости спецоборудования производится по действующим прейскурантам. Стоимость оборудования, имеющегося в научно-технической организации, учитывается в калькуляции в виде амортизационных отчислений. Все расчеты по стоимости оборудования, имеющегося в организации, представлены в таблице 4.9.

Сумма амортизационных отчислений определяются по формуле:

$$E_{ам} = (\sum K_{об} * N_{ам} * T_{об}) / (365 * 100),$$

где $K_{об}$ —стоимость единицы прибора или оборудования, руб.; $N_{ам}$ —норма амортизации прибора или оборудования, %; $T_{об}$ —время использования оборудования, дни.

Расчет суммы затрат на электроэнергию определяется по формуле:

$$E_э = \sum N_i * T_э * Ц_э ,$$

где N_i - мощность электроприборов по паспорту, кВт; T_3 - время использования электрооборудования, час; C_3 - цена одного кВт*ч, руб. $C_3 = 5,8$ руб/ кВт*ч.

Таблица 4.9 – Расчет затрат на спецоборудование

Наименование оборудования	$K_{обі}$, руб.	$T_{обі}$, дни	$N_{амі}$, %	N_i , кВт	$E_{ам}$, руб.	$E_э$, руб
Хромато-масс спектрометр Agilent 5975C	4700000	3	11	2,45	4249,32	1023,12
Весы аналитические HTR-120CEShinko	-	5	-	0,03	-	20,88
Испаритель ротационный типа RV-06ML1-ВІКА	149250	5	11	1,03	224,90	716,88
Магнитное перемешивающее устройство Heidolph MR Hei-ТесPackage	-	30	-	0,6	-	2505,6
Итого					4474,22	4266,48

4.5.3. Расчет фонда заработной платы

Основная заработная плата

В данном заголовке включены основная заработная плата научных и инженерно-технических работников, которые участвуют в выполнении работы по магистерской теме. Расходы по заработной плате определяется исходя из трудоемкости выполняемых работ и действующей системы окладов и тарифных ставок в НИ ТПУ.

Зарплата:

$$C_{зп} = Z_{осн} + Z_{доп}$$

где $Z_{осн}$ – основная заработная плата; $Z_{доп}$ – дополнительная заработная плата.

Основная заработная плата ($Z_{осн}$):

$$Z_{осн} = Z_{дн} \cdot T_{раб}$$

где T_p – продолжительность работ, выполняемых научно-техническим работником, раб. дн. (таблица 4.5); $Z_{дн}$ – среднедневная заработная плата работника, руб.

Среднедневная заработная плата:

$$Z_{\text{дн}} = \frac{Z_{\text{м}} \cdot M}{F_{\text{д}}}$$

где $Z_{\text{м}}$ – месячный должностной оклад работника, руб.; M – количество месяцев работы без отпуска в течение года: при отпуске в 28 раб. дня $M = 11,1$ месяца, 5-дневная неделя; при отпуске в 54 раб. дней $M = 10,2$ месяца, 6-дневная неделя; $F_{\text{д}}$ – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала, раб. дн. (таблица 4.10).

Таблица 4.10 – Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Инженер
Календарное число дней	365	365
Количество нерабочих дней (выходные + праздничные дни)	67	67
Потери рабочего времени		
- отпуск	54	28
- невыходы по болезни	0	0
Действительный годовой фонд рабочего времени	247	270

Месячный должностной оклад работника:

$$Z_{\text{м}} = Z_{\text{тс}} \cdot (1 + k_{\text{пр}} + k_{\text{д}}) \cdot k_{\text{р}},$$

где $Z_{\text{тс}}$ – заработная плата по тарифной ставке, руб.

$k_{\text{пр}}$ – премиальный коэффициент, равный 0,3;

$k_{\text{д}}$ – коэффициент доплат и надбавок (0,2 – 0,5);

$k_{\text{р}}$ – районный коэффициент, равный 1,3 (для Томска).

Таблица 4.11 – Расчёт основной заработной платы

Исполнители	$Z_{\text{б}}$, руб.	$k_{\text{пр}}$	$k_{\text{д}}$	$k_{\text{р}}$	$Z_{\text{м}}$, руб.	$Z_{\text{дн}}$, руб.	$T_{\text{р}}$, раб. дн.	$Z_{\text{осн}}$, руб.
Руководитель	35120	0,3	0,4	1,3	77615,2	3205,2	2,31	7403,9
Инженер	16140	0	0	1,3	20928	860,4	57,91	49824,2
Итого $Z_{\text{осн}}$								57228,1

Дополнительная заработная плата научно-производственного персонала

В данную статью включается сумма выплат, предусмотренных законодательством о труде (в среднем – 13 % от суммы основной заработной платы).

$$Z_{\text{доп}} = k_{\text{доп}} \cdot Z_{\text{осн}}$$

где $Z_{\text{доп}}$ – дополнительная заработная плата, руб.; $k_{\text{доп}}$ – коэффициент дополнительной зарплаты; $Z_{\text{осн}}$ – основная заработная плата, руб.

Таблица 4.12 – Дополнительная заработная плата исполнителей НИР

Заработная плата	Руководитель	Инженер
Основная зарплата	7403,9	49824,2
Дополнительная зарплата	962,5	6477,1
Итого по статье С_{зп}	64667,7	

Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления)

В данной статье расходов отражаются обязательные отчисления, установленные законодательством Российской Федерации.

$$Z_{\text{внеб}} = k_{\text{внеб}} \cdot (Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}})$$

где $k_{\text{внеб}}$ – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды (пенсионный фонд, фонд обязательного медицинского страхования и пр.).

На 2019 г. в соответствии с НК РФ (часть вторая), ст. 425 и ст.427 установлен размер страховых взносов равный 30,2 % для учреждений, осуществляющих научные исследования и разработки.

Таблица 4.13 – Отчисления во внебюджетные фонды

Налогоплательщик	Основная заработная плата, руб.	Дополнительная заработная плата, руб.	Отчисления во внебюджетные фонды, руб.
Руководитель	7403,9	962,5	2526,7

Инженер	49824,2	6477,1	17003,0
		ИТОГО	19529,7

Научные и производственные командировки

В эту статью включаются расходы по командировкам научного и производственного персонала, связанного с непосредственным выполнением конкретного проекта, величина которых принимается в размере 10% от основной и дополнительной заработной платы всего персонала, занятого на выполнении данной темы:

$$Z_{\text{ком}} = 0,1 \cdot (Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}) = 0,1 \cdot 64667,7 = 6466,8 \text{ руб.}$$

Оплата работ, выполняемых сторонними организациями и предприятиями

На эту статью относится стоимость контрагентных работ, т.е. работ, выполненных сторонними организациями и предприятиями по заказу данной научно-технической организации, результаты которых используются в конкретной НИР. Величина этих расходов определяется по договорным условиям.

Использование ЯМР спектрометра (Bruker AVANCE III HD 400 MHz) на базе НИ ТГУ предполагает расходы, приведенные в таблице 4.13

Таблица 4.14 – Расходы на проведение ЯМР-спектроскопии

Анализ	Цена за единицу, руб.	Количество	Общая стоимость, руб.
ЯМР 1H	500	62	31000
ЯМР 13C	800	62	49600
ЯМР 19F	500	7	3500
ИТОГО			84100

Накладные расходы

В эту статью включаются затраты на управление и хозяйственное обслуживание: содержание, эксплуатация и ремонт оборудования, производственного инструмента и инвентаря, зданий и т.д.

$$C_{\text{накл}} = k_{\text{накл}}(Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}) = 0,2 * (64667,7) = 12933,6 \text{ руб.}$$

где $k_{\text{накл}}$ – коэффициент накладных расходов (20%).

Таблица 4.15 – Итоговые затраты на проект

Статьи	Сумма, руб.
Сырье и материалы	35775
Специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ	4266,48
Основная заработная плата	57228,1
Дополнительная заработная плата НПП	7439,6
Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления)	19529,7
Научные и производственные командировки	6466,8
Оплата работ, выполняемых сторонними организациями и предприятиями	84100
Накладные расходы	12933,6
Итого плановая себестоимость, руб.	227739,3

4.6. Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования

Определение эффективности происходит на основе расчета интегрального показателя эффективности научного исследования. Расчет интегрального показателя ресурсоэффективности проводился в форме таблицы.

Интегральный финансовый показатель разработки определяется как:

$$I_{\text{финр}}^{\text{исп.}i} = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{\text{max}}},$$

где $I_{\text{финр}}^{\text{исп.}i}$ – интегральный финансовый показатель разработки; Φ_{pi} – стоимость i -го варианта исполнения; Φ_{max} – максимальная стоимость исполнения научно-исследовательского проекта (в т.ч. аналоги).

Полученная величина интегрального финансового показателя разработки отражает соответствующее численное увеличение бюджета затрат разработки в

размах (значение больше единицы), либо соответствующее численное удешевление стоимости разработки в размах (значение меньше единицы, но больше нуля).

Расчет данного показателя не проводится, т.к. сложно оценить стоимость работы при использовании иного метода получения целевых продуктов (Аналог 1, таблица 4.16).

Таблица 4.16 – Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта

Критерии	Весовой коэффициент параметра	Синтез с <i>m</i> CPBA и TfOH Аналог 1	Синтез с использованием Oxone и H ₂ SO ₄ Разработка
1.Повышение экологичности	0,25	3	5
2.Ресурсосбережение	0,25	3	4
3. Энергосбережение	0,25	5	5
ИТОГО	1	3,75	4,25

Расчет интегрального показателя ресурсоэффективности:

$$I_m^p \text{аналог 1} = 3 * 0,25 + 3 * 0,25 + 5 * 0,25 = 2,75$$

$$I_m^{a1} \text{разработка} = 5 * 0,25 + 4 * 0,25 + 5 * 0,25 = 3,5$$

Анализ показывает, что разработанный нами модифицированный метод является более предпочтительной с точки зрения ресурсной эффективности.

В результате работы над разделом “Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение” были определены перспективы для НИП, существующие для него угрозы и возможности, а также рассчитана себестоимость исполнения работы.

5. Социальная ответственность

Целью данной ВКР является разработка метода синтеза циклических иодониевых солей, содержащих в своей структуре имидазольный фрагмент и исследование их структуры и реакционной способности. В рамках заявленной цели были поставлены следующие задачи:

- Получить исходные соединения – 1-арил-5-иодоимидазолы и синтез из них циклических иодониевых солей;
- оценить реакционную способность полученных соединений в различных реакциях гетероциклизации, а также в реакциях нуклеофильного замещения.

Областью применения данных соединений является тонкий органический синтез, а непосредственными пользователями – химики-синтетики.

Рабочим местом для выполнения данной работы является химическая лаборатория, находящаяся во втором корпусе ТПУ. Во время работы в лаборатории необходимо соблюдать чистоту, порядок и правила техники безопасности во избежание тяжелых последствий (порчи оборудования и иного имущества, травм и увечий). Лица, нарушающие правила безопасности, привлекаются администрацией к ответственности.

В ходе работы использовалось как общелабораторное оборудование, такое как магнитные мешалки с нагревом, роторные испарители и др., так и более специфическое оборудование, например, газовый хроматограф и прибор для определения температуры плавления.

В данном разделе необходимо разработать комплекс мероприятий, направленных на минимизацию негативных последствий, возникающих в процессе проведения научно-исследовательской работы.

5.1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности

К работе в лаборатории не допускаются лица, не достигшие возраста 18 лет, не прошедшие инструктаж по охране труда, медицинский осмотр и/или имеющие противопоказания по состоянию здоровья [100]. Лица, которые были

допущены к работе, обязаны соблюдать правила внутреннего распорядка лаборатории и технику безопасности, иначе они могут быть отстранены от работы.

Работа в лаборатории недопустима без использования спецодежды и средств индивидуальной защиты: халата, резиновых перчаток, защитных очков, респираторов и противогазов. В лаборатории всегда должен присутствовать набор необходимый медикаментов и перевязочных средств, которые хранятся в аптечке.

При организации работы за компьютером необходимо соблюдать все меры, предписанные СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 и ГОСТ 12.2.032-78, в том числе соблюдая эргономические требования к мебели, расстоянию от работника до экрана компьютера и т.д.

5.2. Производственная безопасность

Ниже в таблице 6.1 приведен перечень вредных и опасных факторов, характерных для работы, выполняемой в лаборатории (2 корпус ТПУ, ауд.137) согласно ГОСТ 12.0.003-2015.

Таблица 5.1 – Возможные вредные и опасные факторы при выполнении работы.

Факторы (ГОСТ 12.0.003-2015)	Этапы работы			Нормативные документы
	Подготовка лабораторной посуды и оборудования	Синтез исходных веществ	Получение целевых веществ	
1.Отклонение показателей микроклимата	+	+	+	СанПиН 2.2.4.548-96"Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений"

2. Превышение уровня шума	+	+	+	ГОСТ 12.1.003-2014
3. Воздействие химических веществ, обладающих острой и хронической токсичностью по воздействию на организм	-	+	+	СанПиН 1.2.3685-21 "Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания",
4. Опасные и вредные производственные факторы, связанные с электрическим током, вызываемым разницей электрических потенциалов, под действие которого попадает работающий.	+	+	+	ГОСТ 12.1.038-82 ССБТ. Электробезопасность. Предельно допустимые значения напряжений прикосновения и токов (Переиздание (июнь 2001 г.) с изменением №1), 2001 г.

5.2.1 Анализ вредных и опасных факторов производственной среды

Отклонение показателей микроклимата

Показателями, характеризующими микроклимат в производственных помещениях, являются[2]:

- температура воздуха;
- температура поверхностей;
- относительная влажность воздуха;
- скорость движения воздуха;
- интенсивность теплового облучения.

Для категории работ Ib [101] указаны следующие показатели для микроклимата на рабочем месте (таблица 6.2).

Таблица 5.2 – Оптимальные и допустимые показатели микроклимата производственного помещения для категории работ Ib

Показатель	В теплое время года	В холодное время года (допустимые)
Оптимальная (допустимая) температура воздуха, °С	22 – 24 (20-28)	21 – 23 (19-24)
Оптимальная (допустимая) температура поверхностей, °С	21 – 25 (19-29)	20 – 24 (18-25)
Оптимальная (допустимая) относительная влажность воздуха, %	40-60 (15-75)	40 – 60 (15-75)
Скорость движения воздуха,	0,1	0,1
Интенсивность теплового излучения при облучении не более 25% тела, Вт/м ²	100	100

При отклонении от оптимальных и допустимых значений микроклимата на рабочем месте наблюдается снижение производительности труда, например, при повышении температуры в диапазоне от 20 до 30°С работоспособность снижается на 2 – 4% на каждый градус (при температуре выше 30°С – на 4 – 6%), а также это негативно сказывается на здоровье работника, к примеру, в виде повышенной утомляемости и/или хронической усталости, то ниже будут приведены меры по обеспечению поддержания показателей микроклимата рабочей зоны в пределах, указанных в табл. 5.2.

Для обеспечения благоприятного микроклимата рекомендуются следующие мероприятия:

- рациональное размещение источников тепла (нагревательные приборы, иное оборудование, отопительные элементы и т.д.) на рабочем месте;

- Правильная, с точки зрения теплоизоляции и герметизации, эксплуатация и сборка установок;
- Использование приборов отопления и вентиляции, а также кондиционирования в соответствии с СП 60.13330.2016 «Отопление, вентиляция и кондиционирование воздуха».

В качестве контроля за состоянием микроклимата на рабочем месте необходима организация проверок с привлечением профильных служб. Замеры должны проводиться в соответствии с СанПиНом 1.2.3685-21 "Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания" [102].

Превышение уровня шума

В химической лаборатории расположено большое количество оборудования, которое вызывает как постоянный шум (вытяжная вентиляция), так и является источником переменного (воздушные компрессоры, насосы ротационного испарителя, центрифуги и т.д.). Безусловно, на общий шумовой фон влияют не только оборудование, но и, например, коммуникация с коллегами, которые из-за наличия постоянного шума также вести беседу с большей громкостью.

Предупреждающие меры по контролю шумового воздействия на работника проводятся путем измерения (которое может включать прогнозирование и расчеты) уровня шума и сравнение его с гигиеническим нормативом. Процедура измерения описана в ГОСТ ISO 9612-2015. Нормированным показателем постоянного шума является уровень звукового давления [103]:

$$L = 20 \log P/P_0,$$

где P – среднеквадратичная величина звукового давления, Па; P_0 – опорное значение звукового давления в воздухе равное 2 мкПа.

Для определение шумовой нагрузки в течение рабочего дня определяют эквивалентный уровень звука за 8-часовой рабочий день, также считают

поправки на неточность измерения и некоторые другие явления, например, импульсный шум, тональный шум, т.е. шум в рамках одной октавы и т.д.

В соответствии с СН 2.2.42.1.8.562-96 предельно допустимым уровнем звука для работы в научно-исследовательской лаборатории установлены следующие значения, указанные в таблице 6.3.

Таблица 5.3 – Допустимые уровни шума при работе в лаборатории, где проводится экспериментальная работа.

Вид трудовой деятельности и рабочее место	Уровни звукового давления, дБ, в октавных полосах со среднегеометрическими частотами, Гц									Уровни звука и эквивалентные уровни звука (дБА)
	31,5	63	125	250	500	1000	2000	4000	8000	
Высококвалифицированная работа, требующая сосредоточенности, административноуправленческая деятельность, измерительные и аналитические работы в лаборатории; рабочие места в помещениях цехового управленческого аппарата, в рабочих комнатах конторских помещений, в лабораториях.	93	79	70	68	58	55	52	52	49	60

Ниже определим возможное звуковое давление в рабочей зоне при учете работы вакуумного насоса от роторного испарителя и насосной станции, которые находятся в непосредственной близости от рабочего места. Согласно документации от производителя уровень шума от каждого насоса составляется

$N_i = 45$ дБ. Для начала определяем эффективное звуковое давление для одного насоса:

$$P_i = 10^{(N_i/20)} * P_0 = 10^{(45/20)} * 2 * 10^{-3} = 0,356 \text{ Па}$$

Тогда общий уровень шума будет равен:

$$N_{\text{сум}} = 20 \lg(2P_i/P_0) = 20 \lg(2 * 0,356 / 2 * 10^{-3}) = 51 \text{ дБ.}$$

Таким образом общий уровень шума гигиенического значения из таблицы 6.3.

Средства и методы защиты от шума определены в ГОСТ 12.1.029–80 и в нашей лаборатории применяются и могут применяться следующие мероприятия:

- Использование средств индивидуальной защиты (противошумные наушники, закрывающие ушную раковину снаружи)
- Рациональное размещение технологического оборудования, машин и механизмов (оборудование отдельной комнаты с источниками шума, которые работают продолжительное время)
- Использование средства виброизоляции на насосах и компрессорах, что уменьшает вибрацию, а соответственно и шум.
- Использование защитных кожухов и коробов.

Воздействие химических веществ, обладающих острой и хронической токсичностью по воздействию на организм

На втором и третьем этапе экспериментальной части выполнения ВКР используются следующие химические вещества, представленные в таблице 5.4, для которых известны ПДК в воздухе рабочей зоны из СанПиН 1.2.3685-21 "Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания"[102], а также класс опасности, однако в государственные стандарты не могут вноситься все новые химические соединения, т.к. это невозможно в силу слишком быстрого развития химической науки и органического синтеза в частности. В связи с этим, для веществ, класс опасности для которых неизвестен необходимо с особой осторожностью соблюдать технику безопасности, а именно:

- Применение средств защиты: халата (кислото- и щелочестойкого (КЩС)), защитных перчаток и очков, а также средств защиты дыхательных путей: респираторов, в некоторых случаях противогазов.
- Взвешивание соединений осуществляется только в вытяжном шкафу, при этом скорость потока воздуха должна составлять не менее 0,5 м/с.
- Разлитые и(или) рассыпанные вещества должны быть своевременно убраны и нейтрализованы.

Это необходимо для минимизации взаимодействия с веществами, для которых неизвестны безопасные концентрации.

Таблица 5.4 – Характеристика опасных веществ [102]

Наименование вещества	Формула	Величина ПДК в воздухе рабочей зоны, мг/м ³	Класс опасности
1	2	3	4
Этоксигтан	C ₄ H ₁₀ O	300	4
Этанол	C ₂ H ₆ O	1000	4
1,3,5-Триметилбензол	C ₉ H ₁₂	10	3
Тиофуран	C ₄ H ₄ S	20	4
Метоксибензол	C ₇ H ₈ O	10	3
Гексан	C ₆ H ₁₄	300	4
Метанол*	CH ₄ O	5	3
Дихлорметан	CH ₂ Cl ₂	50	4
Ацетонитрил	C ₂ H ₃ N	10	3
Серная кислота*	H ₂ O ₄ S	1	2
Ацетон	C ₃ H ₆ O	200	4
Йод	I ₂	1	2
Толуол	C ₇ H ₈	50	4

* – соединения, при работе с которыми требуется специальная защита кожи и глаз

Опасные и вредные производственные факторы, связанные с электрическим током, вызываемым разницей электрических потенциалов, под действием которого попадает работающий

Химическая лаборатория является зоной опасности поражения электрическим током из-за наличия агрессивной среды, влияющей на изоляцию, а также наличия большого количества различных электроприборов (электроплитки, печи, ротационные испарители, холодильники для хранения веществ и т.д.). С целью обеспечения безопасности ответственным за лабораторию проводится инструктаж по технике работы с электрооборудованием и правилами эксплуатации электроприборов.

Все питание электрооборудования производится от щита с разделительными трансформаторами, подсоединенного к электрическому вводу через защитно-отключающее устройство, так называемые «автоматы». Другие меры по обеспечению электробезопасности, принятые в лаборатории [104]:

- При возникновении аварийной ситуации срабатывает защитное выключение.
- Все розетки, имеющиеся в лаборатории, имеют маркировку, согласно которой можно определить напряжение, подаваемое на нее.
- Согласно ГОСТ 12.1.030-81 для всех приборов, работающих при напряжении более 42 В выполняется защитное заземление металлических частей, на случай повреждения изоляции.

5.3. Экологическая безопасность

Защита атмосферы

В ходе выполнения данной научной работы используются вещества, находящиеся частично в виде паров и аэрозолей, при этом имеющих высокий класс опасности, поэтому необходимо осуществлять защиту воздушного бассейна лаборатории. Газообразные отходы в малых количествах не представляют опасности и выбрасываются в атмосферу через вытяжную систему.

С целью предотвращения попадания загрязняющих и опасных соединений в атмосферу должны применяться следующие меры безопасности:

- все процессы должны выполняться строго в вытяжных шкафах с соблюдением нормированной скорости воздушного потока;
- воздух, идущий для выброса в атмосферу, должен быть пропущен через систему поглощающих и обезвреживающих фильтров;
- все вещества, способные образовывать пары и аэрозоли, должны храниться в закупоренной герметичной таре;
- если в процессе реакции выделяются опасные вещества, то необходимо применять поглотительные системы, например, склянку Вульфа и др.

Защита гидросферы

Отходы в виде жидкостей, представляют наиболее распространенный класс отходов в химической лаборатории. Для их правильной утилизации и защиты тем самым гидросферы от попадания в нее различных загрязнений является важной задачей. Выбросы в гидросферу и содержание загрязняющих веществ в водных средах описано в СанПиН 1.2.3685-21 "Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания". Для предотвращения утечки опасных отходов из лаборатории предпринимаются следующие меры по защите гидросферы:

- категорически запрещается сливать любые отходы в канализацию;
- все отходы должны собираться в тары с соответствующей маркировкой (галогенсодержащие соединения, отходы тяжелых металлов и т.д.) и сдаваться на утилизацию или захоронение в ответственные службы.
- Растворы кислот, щелочей и других химических соединений, которые могут быть нейтрализованы и тем самым переведены в более безопасные для окружающей среды отходы должны быть соответствующим образом обработаны перед утилизацией;

- По возможности проводить регенерацию растворителей и других веществ, применяемых в работе;

Защита литосферы

Образующиеся твердые отходы составляют незначительную часть всех образующихся отходов, однако их также необходимо разделять по принципу контакта с химическими веществами. Бытовые отходы, образующиеся во время исследования, выбрасываются в урну и подлежат вывозу вместе с другими бытовыми отходами университета.

Некоторые твердые отходы, такие как силикагель, собираются в отдельную тару и могут быть регенерированы.

Твердые отходы, которые были в контакте с химией сначала моются от остатков химии (смыв сливается в соответствующие тары (см. ***раздел Защита гидросферы***)), а уже потом утилизируются или используются повторно, чтобы исключить загрязнение окружающей среды опасными химическими веществами.

5.4. Безопасность в ЧС

Готовность работников к ЧС способствует не только сохранению человеческих жизней, но и минимизации вреда здоровью и ущерба имуществу. Можно выделить следующие ЧС:

- Производственные аварии (пожары, взрывы, выброс вредных веществ);
- Стихийные бедствия (землетрясения, наводнения, ураганы, снежные бури, заносы, обвалы, эпидемии, лесные и торфяные пожары);
- Конфликты (вооруженное нападение, волнения в отдельных районах, вызванные выступлениями экстремистских групп, применения оружия массового поражения).

Пожаро- и взрывобезопасность

Химическая лаборатория является пожаро-взрывобезопасным помещением категории А, так как используются вещества с температурой вспышки менее 28°C. Кроме того, в лаборатории используются источники нагрева и электрического тока, а значит, потенциального короткого замыкания.

Для предотвращения ЧС необходимо следовать правилам безопасного обращения с ЛВЖ и ГЖ:

- нагрев и перегонку ЛВЖ и ГЖ следует проводить в вытяжном шкафу на предварительно нагретых банях, заполненных соответствующим теплоносителем;
- при перегонке ЛВЖ и ГЖ необходимо следить за работой холодильника; во избежание взрыва запрещается перегонять низкокипящие ЛВЖ досуха, обязательно в посуде должно оставаться небольшое количество жидкости (обычно около 1/3 от объема сосуда);
- сосуды, в которых проводились работы с ЛВЖ и ГЖ, после окончания работы, должны быть освобождены от оставшейся жидкости и промыты;
- запрещается выливать ЛВЖ и ГЖ в канализацию. Отработанные жидкости необходимо собирать, в соответствии с характером вещества, отдельно в специальную, герметично закрывающуюся посуду, в которой их в конце рабочего дня относят на холодный склад.
- многие ЛВЖ и ГЖ следует хранить в посуде из темного стекла, изолировано от других веществ в холодном помещении, т.к. при их хранении на свету образуется взрывчатое вещество (перекисное соединение). Перед началом работы с такими веществами следует проверить их на содержание перекисей пробой с иодидом калия.

Персонал, работающий в помещении лаборатории должен знать последовательность действий в случае пожара, а также уметь пользоваться ручными средствами пожаротушения. К первичным средствам тушения пожаров и загорания относятся огнетушители, асбестовое полотно, песок, а также водопроводная вода, последняя не используется при тушении ЛВЖ и ГЖ.

Стихийные бедствия

Стихийные бедствия возникают внезапно и характеризуются возможностью гибели людей, возможностью разрушения населенных пунктов и объектов народного хозяйства. В климатической зоне г. Томска возможны

ураганы, сильные грозы, паводки и ливни. Так как университет находится в отдаленной зоне от разлива реки, то паводок ему не грозит.

В результате порывов ветра могут быть обрывы линий электропитания, из-за чего возможны перебои в электроснабжении; перегрузки, которые могут стать причиной пожара. Для предотвращения подобных ситуаций необходима организация системы аварийного электропитания, по возможности проведение линии электроснабжения под землей.

В данном разделе рассмотрена работа в химической лаборатории при выполнении исследований в рамках магистерской диссертации. Проработана нормативная документация, проведена оценка влияния вредных и опасных факторов на организм человека и окружающую среду, в том числе посчитан уровень шума в рабочей зоне с учетом работы насосной станции и роторного испарителя, и предложен ряд мероприятий по профилактике и предотвращению вредных воздействий и чрезвычайных ситуаций.

Заключение

1) Показано, что окисление 1-фенил-5-иодоимидазола доступной и экологически безопасной системой Oxone/H₂SO₄ приводит к образованию аналогов циклических иодониевых солей, содержащих в своей структуре имидазольный фрагмент.

2) Предложен метод синтеза широкого ряда циклических иодониевых солей (17 примеров), который включает как производные замещенные по фенильному кольцу, так и по имидазольному фрагменту.

3) Получены и описаны кристаллические структуры иодониевых солей **3c** и **3j** с помощью рентгеноструктурного анализа монокристалла.

4) Продемонстрирована реакционная способность нового класса реагентов в реакциях гетероциклизации в присутствии серы с образованием бенз[*d*]имидазо[1,5-*b*]тиазолов, а также в некоторых других реакциях гетероциклизации, что однако не привело к желаемым результатам.

5) Предложен метод синтеза бенз[*d*]имидазо[1,5-*b*]тиазолов в отсутствие солей металлов. Получен ряд (11 примеров) соответствующих бенз[*d*]имидазо[1,5-*b*]тиазолов.

6) В результате работы над разделом “Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение” были определены перспективы для НИП, существующие для него угрозы и возможности, а также рассчитана себестоимость исполнения работы.

7) В рамках раздела «Социальная ответственность» проработана нормативная документация, проведена оценка влияния вредных и опасных факторов на организм человека и окружающую среду, в том числе посчитан уровень шума в рабочей зоне с учетом работы насосной станции и роторного испарителя, и предложен ряд мероприятий по профилактике и предотвращению вредных воздействий и чрезвычайных ситуаций.

Список публикаций

- 1) **Antonkin, N.**; Vlasenko, Y.; Yoshimura, A.; Smirnov, V.; Borodina, T.; Zhdankin, V.; Yusubov, M.; Shafir, A.; Postnikov, P., Preparation and Synthetic Applicability of Imidazole-Containing Cyclic Iodonium Salts // *J. Org. Chem.* **2021**, 86, 10, 7163–7178.

- 2) **Антонкин Н. С.**; Власенко Ю. А.; Постников П. С., Новые циклические имидазолсодержащие иодониевые соли – кратчайший путь к полианнелированным гетероциклическим системам // *Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых, Томск, 21-24 Сентября 2020.* - Томск: ТПУ, 2020 - С. 159-160

- 3) **Antonkin N. S.**; Vlasenko Y. A.; Yusubov M. S.; Shafir A.; Postnikov P. S., Preparation of fused heterocyclic compounds via iodine exchange // *International conference «Chemistry of Organoelement Compounds and Polymers 2019»: program and abstracts, 2019*, p.134.

Список литературы

- [1] Merritt, E. A.; Olofsson, B. Diaryliodonium salts: a journey from obscurity to fame // *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9052 – 9070.
- [2] Yusubov, M.S.; Maskaev, A.V.; Zhdankin, V.V., Iodonium salts in organic synthesis // *ARKIVOC* **2011**, (*i*), 370-409.
- [3] Yoshimura, A.; Zhdankin, V.V., Advances in synthetic applications of hypervalent iodine compounds // *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 5, 3328–3435.
- [4] Wang, M.; Chen, S.; Jiang, X., Atom-Economical Applications of Diaryliodonium Salts // *Chem. Asian J.* **2018**, *13*, 2195 –2207.
- [5] Silva Jr, L.F.; Olofsson, B., Hypervalent iodine reagents in the total synthesis of natural products // *Nat. Prod. Rep.* **2011**, *28*, 1722-1754.
- [6] Chatterjee, N.; Goswami, A., Synthesis and application of cyclic diaryliodonium salts: a platform for bifunctionalization in a single step // *European J. Org. Chem.* **2017**, 3023–3032.
- [7] Grelier, G.; Darses, B.; Dauban, P., Hypervalent organoiodine compounds: from reagents to valuable building blocks in synthesis // *Beilstein J. Org. Chem.* **2018**, *14*, 1508–1528.
- [8] Yunusova, S.N.; Novikov, A.S.; Soldatova, N.S.; Vovk, M.A.; Bolotin, D.S., Iodonium salts as efficient iodine (III)-based noncovalent organocatalysts for Knorr-type reactions // *RSC Adv.* **2021**, *11*, 4574-4583.
- [9] Heinen, F.; Reinhard, D.L.; Engelage, E.; Huber, S.M., A bidentate iodine (III)-based halogen-bond donor as a powerful organocatalyst // *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 5069–5073.
- [10] Reinhard, D.L.; Heinen, F.; Stoesser, J.; Engelage, E.; Huber, S.M., Tuning the Halogen Bonding Strength of Cyclic Diaryliodonium Salts // *Helv. Chim. Acta* **2021**, *104*, e2000221.
- [11] Boelke, A.; Kuczmera, T.J.; Caspers, L.D.; Lork, E.; Nachtsheim, B.J., Iodolopyrazolium salts: synthesis, derivatizations, and applications // *Org. Lett.* **2020**, *22*, 18, 7261–7266.

[12] Zhu, D.; Wu, Z.; Luo, B.; Du, Y.; Liu, P.; Chen, Y.; Hu, Y.; Huang, P.; Wen, S., Heterocyclic iodoniums for the assembly of oxygen-bridged polycyclic heteroarenes with water as the oxygen source // *Org. Lett.* **2018**, *20*, 4815–4818.

[13] Zhu, D.; Wu, Z.; Liang, L.; Sun, Y.; Luo, B.; Huang, P.; Wen, S., Heterocyclic iodoniums as versatile synthons to approach diversified polycyclic heteroarenes // *RSC Adv.* **2019**, *9*, 33170–33179.

[14] Chauhan, M; Kumar, R., A comprehensive review on bioactive fused heterocycles as purine-utilizing enzymes inhibitors // *Med. Chem. Res.* **2015**, *24*, 2259–2282.

[15] Kalaria, P.N.; Karad, S.C.; Raval, D.K., A review on diverse heterocyclic compounds as the privileged scaffolds in antimalarial drug discovery // *Eur. J. Med. Chem.* **2018**, *158*, 917–936.

[16] Dey, S., Recent Progress in Molecular Design of Fused Ring Electron Acceptors for Organic Solar Cells // *Small* **2019**, *15*, 1–38.

[17] Mascarelli, L.; Benati, G. Derivatives of Diphenylene Iodonium (a New Class of Heterocyclic Compounds Having Iodine within the Closed Chain) // *Gazzetta Chimica Italiana.* **1909**, *38*, 619–629.

[18] Collette, J.; McGreer, D.; Crawford, R.; Chubb, F.; Sandin, R. B., Synthesis of some cyclic iodonium salts // *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 3819.

[19] Beringer, F. M.; Kravetz, L.; Topliss, G. B., Iodonium Salts Containing Heterocyclic Iodine // *J. Org. Chem.* **1965**, *30*(4), 1141–1148.

[20] Beringer, F.M.; Ganis, P.; Avitabile, G.; Jaffe, H., Synthesis, structure, and reactions of a benziolium cation // *J. Org. Chem.* **1972**, *37*(6), 879-886.

[21] Sato, T.; Shimizu, K.; Moria, H., Thermal decomposition of dibenz[b,d]iodolium and 10H-dibenz[b,e]-iodinium halides. Evidence for a homolytic pathway from halogen scrambling, hydrogen transfer, and trapping // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1974**, 1537.

[22] Banks; D.F., Organic polyvalent iodine compounds // *Chem. Rev.* **1966**, *66*(3), 243-266.

[23] Beringer, F. M.; Kravetz, L.; Topliss, G. B., Iodonium Salts Containing Heterocyclic Iodine // *J. Org. Chem.* **1965**, *30*(4), 1141–1148.

[24] Heaney, H.; Lees, P., Aryne Chemistry—X: Approaches to the preparation of 2, 2'-dihalogenobiphenyls in which the two halogens are different and the synthesis of substituted triphenylenes from 2-chloro-2'-lithiobiphenyl // *Tetrahedron* **1968**, *24*, 3717–3723.

[25] Koser, G.; Wettach, R., New methodology in iodonium salt synthesis. Reactions of [hydroxy (tosyloxy) iodo] arenes with aryltrimethylsilanes // *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 1542-1543.

[26] Bielawski, M.; Olofsson, B., High-yielding one-pot synthesis of diaryliodonium triflates from arenes and iodine or aryl iodides // *Chem. Commun.* **2007**, *2*, 2521–2523.

[27] Letessier, J.; Detert, H., First Synthesis of Benzopyridoiodonium Salts and Twofold Buchwald-Hartwig Amination for the Total Synthesis of Quindoline // *Synthesis (Stuttg.)*. **2012**, *44*, 290–296.

[28] Riedmüller, S.; Nachtsheim, B. J., Palladium-catalyzed synthesis of N-arylated carbazoles using anilines and cyclic diaryliodonium salts // *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, *9*, 1202–1209.

[29] Zhu, D.; Liu, Q.; Luo, B.; Chen, M.; Pi, R; Huang, P.; Wen, S., Synthesis of Carbazoles via One-Pot Copper-Catalyzed Amine Insertion into Cyclic Diphenyleneiodoniums as a Strategy to Generate a Drug-Like Chemical Library // *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 2172–2178.

[30] Postnikov, P. S.; Guselnikova, O. A.; Yusubov, M. S.; Yoshimura, A.; Nemykin, V. N.; Zhdankin, V. V., Preparation and X-ray structural study of dibenziiodonium derivatives // *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 5783–5788.

[31] Caspers, L. D.; Spils, J.; Damrath, M.; Lork, E.; Nachtsheim, B. J., One-Pot Synthesis and Conformational Analysis of Six-Membered Cyclic Iodonium Salts // *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 14, 9161–9178.

[32] Zu, B.; Ke, J.; Guo, Y.; He, C., Synthesis of Diverse Aryliodine (III) Reagents by Anodic Oxidation // *Chin. J. Chem.* **2021**, *39*, 627 - 632.

[33] Elsherbini, M.; Moran, W., Scalable electrochemical synthesis of diaryliodonium salts // *Org. Biomol. Chem.* **2021**, *Advance Article*.

[34] Moriarty, R.M.; Prakash, O.; Vaid, R.K.; Zhao, L., A novel intramolecular cyclopropanation using iodonium ylides // *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*(16), 6443-6444.

[35] Vanchikov, A.N.; Bobyleva, M.S.; Komissarova, E.E.; Kulikov, N.S.; Tolstaya, T.P., Nucleophilic substitution in dibenz [b, d] iodolium and 11, 12-dihydro-10H-dibenz [b, g] iodocinium cations // *Chem. Heterocycl. Compd.* **1998**, *34*(3), 371-377.

[36] Tanner, D.D.; Reed, D.W.; Setiloane, B.P., Polar radicals. 17. On the mechanism of iodine atom transfer. A 9-I-2 intermediate // *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 14, 3917–3923.

[37] Tolstaya, T.P.; Sukhomlinova, L.I.; Vanchikov, A.N.; Bumagin, N.A., Nucleophilic substitution in the 10, 11-dihydrodibenz [b, f] iodepinium cation // *Chem. Heterocycl. Compd.* **1999**, *35*(1), 106-111.

[38] Liang, Y.; Jing, H.; Liu, C.; Wu, X.; Yongxiang, M., Stereoselective palladium-catalyzed coupling of 3, 7-bis (N, N-dimethylamino)-10H-dibenz [b, e] iodonium iodide with α , β -unsaturated carbonyl compounds // *Tetrahedron lett.* **1998**, *39*, 7143-7146.

[39] Wu, B.; Yoshikai, N., Conversion of 2-Iodobiaryls into 2, 2'-Diiodobiaryls via Oxidation-Iodination Sequences: A Versatile Route to Ladder-Type Heterofluorenes // *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2015**, *54*, 8736–8739.

[40] Zhu, D.; Liu, P.; Lu, W.; Wang, H.; Luo, B.; Hu, Y.; Huang, P.; Wen, S., Relayed Regioselective Alkynylation/Olefination of Unsymmetrical Cyclic Diaryliodonium Species Catalyzed by Cu and Pd: Affording Fluorescent Cytotoxic Benzoxazoles // *Chem. - A Eur. J.* **2015**, *21*, 18915–18920.

[41] Zhang, Y.; Han, J.; Z. J. Liu., Palladium-catalyzed double-Suzuki–Miyaura reactions using cyclic dibenziodoniums: synthesis of o-tetraaryls // *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 1317–1323.

[42] Xie, H.; Yang, S.; Zhang, C.; Ding, M.; Liu, M.; Guo, J.; Zhang, F., Copper-Catalyzed Selective Diphenylation of Carboxylic Acids with Cyclic Diaryliodonium Salts // *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 5250–5262.

[43] Xie, H.; Ding, M.; Liu, M.; Hu, T.; Zhang, F., Synthesis of functionalized biaryls and poly (hetero) aryl containing medium-sized lactones with cyclic diaryliodonium salts // *Org. Lett.* **2017**, *19*, 2600–2603.

[44] Zhao, K.; Duan, L.; Xu, S.; Jiang, J.; Fu, Y.; Gu, Z., Enhanced reactivity by torsional strain of cyclic diaryliodonium in Cu-catalyzed enantioselective ring-opening reaction // *Chem.* **2018**, *4*(3), 599–612.

[45] Xu, S.; Zhao, K.; Gu, Z., Copper-Catalyzed Asymmetric Ring-Opening of Cyclic Diaryliodonium with Benzylic and Aliphatic Amines // *Adv. Synth. Catal.* **2018**, *360*, 3877 – 3883.

[46] Li, B.; Chao, Z.; Li, C.; Gu, Z., Cu-catalyzed enantioselective ring opening of cyclic diaryliodoniums toward the synthesis of chiral diarylmethanes // *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 9400–9403.

[47] Li, Q.; Zhang, M.; Zhan, S.; Gu, Z., Copper-catalyzed enantioselective ring-opening of cyclic diaryliodoniums and O-alkylhydroxylamines // *Org. Lett.* **2019**, *21*, 6374–6377.

[48] Zhang, X.; Zhao, K.; Li, N.; Yu, J.; Gong, L.Z.; Gu, Z., Atroposelective Ring Opening of Cyclic Diaryliodonium Salts with Bulky Anilines Controlled by a Chiral Cobalt (III) Anion // *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 19899 –19904.

[49] Peng, X.; Sun, Z.; Kuang, P.; Li, L.; Chen, J.; Chen, J., Copper-Catalyzed Selective Arylation of Nitriles with Cyclic Diaryl Iodonium Salts: Direct Access to Structurally Diversified Diarylmethane Amides with Potential Neuroprotective and Anticancer Activities // *Org. Lett.* **2020**, *22*, 5789–5795.

[50] Duan, L.; Zhao, K.; Wang, Z.; Zhang, F.L.; Gu, Z., Enantioselective Ring-Opening/Oxidative Phosphorylation and P-Transfer Reaction of Cyclic Diaryliodoniums // *ACS Catal.* **2019**, *9*, 9852–9858.

[51] Hou, M.; Deng, R.; Gu, Z., Cu-Catalyzed Enantioselective Atropisomer Synthesis via Thiolative Ring Opening of Five-Membered Cyclic Diaryliodoniums // *Org. Lett.* **2018**, *20*, 5779–5783.

[52] Zhu, K.; Wang, Y.; Fang, Q.; Song, Z.; Zhang, F., Enantioselective Synthesis of Axially Chiral Biaryls via Copper-Catalyzed Thiolation of Cyclic Diaryliodonium Salts // *Org. Lett.* **2020**, *22*, 1709–1713.

[53] Zhao, K.; Yang, S.; Gong, Q.; Duan, L.; Gu, Z., Diols Activation by Cu/Boronic Acids Synergistic Catalysis in Atroposelective Ring-Opening of Cyclic Diaryliodoniums // *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 5788–5793.

[54] Zhu, K.; Xu, K.; Fang, Q.; Wang, Y.; Tang, B.; Zhang, F., Enantioselective synthesis of axially chiral biaryls via Cu-catalyzed acyloxylation of cyclic diaryliodonium salts // *ACS Catal.* **2019**, *9*, 4951–4957.

[55] Zhu, K.; Song, Z.; Wang, Y.; Zhang, F., Synthesis of 2, 2'-Dihalobiaryls via Cu-Catalyzed Halogenation of Cyclic Diaryliodonium Salts // *Org. Lett.* **2020**, *22*, 9356–9359.

[56] Grushin, V.V., Cyclic diaryliodonium ions: old mysteries solved and new applications envisaged // *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 315–324.

[57] Kina, A.; Miki, H.; Cho, Y.H.; Hayashi, T., Palladium-Catalyzed Heck and Carbonylation Reactions of a Dinaphthaleneiodonium Salt Forming Functionalized 2-Iodo-1, 1'-binaphthyls // *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 1728–1732.

[58] Zhu, D.; Wu, Y.; Wu, B.; Luo, B.; Ganesan, A.; Wu, F.H.; Pi, R.; Huang, P.; Wen, S., Three-component Pd/Cu-catalyzed cascade reactions of cyclic iodoniums, alkynes, and boronic acids: an approach to methylidenefluorenes // *Org. Lett.* **2014**, *16*, 2350–2353.

[59] Gu, X.; Yao, J.; Zhang, G.; Yan, Y.; Zhang, C.; Peng, Q.; Liao, Q.; Wu, Y.; Xu, Z.; Zhao, Y.; Fu, H.; Zhang, D., Polymorphism-Dependent Emission for Di(p-methoxyphenyl)dibenzofulvene and Analogues: Optical Waveguide/Amplified Spontaneous Emission Behaviors // *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 4862.

[60] Liu, Z.; Luo, B.; Liu, X.; Hu, Y.; Wu, B.; Huang, P.; Wen, S., Cu/Pd-Catalyzed Cascade Reactions of Cyclic Diaryliodoniums and Alkynes—Access to Fluorenes with Conjugate Enynes/Dienes // *European J. Org. Chem.* **2016**, 1110–1118.

[61] Wu, Y.; Peng, X.; Luo, B.; Wu, F.; Liu, B.; Song, F.; Huang, P.; Wen, S., Palladium catalyzed dual C–H functionalization of indoles with cyclic diaryliodoniums, an approach to ring fused carbazole derivatives // *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 9777-9780.

[62] Wu, Y.; Wu, F.; Zhu, D.; Luo, B.; Wang, H.; Hu, Y.; Wen, S.; Huang, P., Pd catalyzed insertion of alkynes into cyclic diaryliodoniums: a direct access to multi-substituted phenanthrenes // *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13*, 10386-10391.

[63] Peng, X.; Luo, H.; Wu, F.; Zhu, D.; Ganesan, A.; Huang, P.; Wen, S., Synthesis of Fluorenes with an All-Carbon Quaternary Center via Palladium-Catalyzed Dual Arylation using Cyclic Diaryliodonium Triflates // *Adv. Synth. Catal.* **2017**, *359*, 1152 – 1156.

[64] Yang, S.; Wang, F.; Wu, Y.; Hua, W.; Zhang, F., Synthesis of Functionalized Triphenylenes via a Traceless Directing Group Strategy // *Org. Lett.* **2018**, *20*, 1491–1495.

[65] Yang, S.; Hua, W.; Wu, Y.; Hu, T.; Wang, F.; Zhang, X.; Zhang, F., Site-selective synthesis of functionalized dibenzo[f,h]quinolines and their derivatives involving cyclic diaryliodonium salts via a decarboxylative annulation strategy // *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 3239–3242.

[66] Hu, T.; Xu, K.; Ye, Z.; Zhu, K.; Wu, Y.; Zhang, F., Two-in-One Strategy for the Pd (II)-Catalyzed Tandem C–H Arylation/Decarboxylative Annulation Involved with Cyclic Diaryliodonium Salts // *Org. Lett.* **2019**, *21*, 7233–7237.

[67] Ye, Z.; Li, Y.; Xu, K.; Chen, N.; Zhang, F., Cascade π -extended decarboxylative annulation involving cyclic diaryliodonium salts: site-selective synthesis of phenanthridines and benzocarbazoles via a traceless directing group strategy // *Org. Lett.* **2019**, *21*, 9869–9873.

[68] Wang, M.; Zhang, M.; Luo, Y.; Liu, Z.; Yang, C.; Lan, J.; Wu, D.; You, J., Pd (II)-Catalyzed Regioselective Multiple C–H Arylations of 1-Naphthamides with

Cyclic Diaryliodonium Salts: One-Step Access to [4]-and [5] Carbohelicenes // *Org. Lett.* **2020**, *22*, 135–139.

[69] Gingras, M. One Hundred Years of Helicene Chemistry. Part 1: Non-Stereoselective Syntheses of Carbohelicenes // *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 968–1006.

[70] Gingras, M.; Felix, G.; Peresutti, R., One Hundred Years of Helicene Chemistry. Part 2: Stereoselective Syntheses and Chiral Separations of Carbohelicenes // *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1007–1050.

[71] Kiel, G. R.; Patel, S. C.; Smith, P. W.; Levine, D. S.; Tilley, T. D. Expanded Helicenes: A General Synthetic Strategy and Remarkable Supramolecular and Solid-State Behavior // *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 18456–18459.

[72] Gingras, M. One Hundred Years of Helicene Chemistry. Part 3: Applications and Properties of Carbohelicenes // *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1051–1095.

[73] Kantarod, K.; Worakul, T.; Soorukram, D.; Kuhakarn, C.; Reutrakul, V.; Surawatanawong, P.; Wattanathana, W.; Leowanawat, P., Dibenzopleiadiene-embedded polyaromatics via [4+ 3] annulative decarbonylation/decarboxylation // *Org. Chem. Front.* **2021**, *8*, 522 – 530.

[74] Zhu, D.; Peng, H.; Sun, Y.; Wu, Z.; Wang, Y.; Luo, B.; Yu, T.; Hu, Y.; Huang, P.; Wen, S., Modular metal-free catalytic radical annulation of cyclic diaryliodoniums to access π -extended arenes // *Green Chem.* **2021**, *23*, 1972–1977.

[75] Letessier, J.; Detert, H., First Synthesis of Benzopyridoiodonium Salts and Twofold Buchwald-Hartwig Amination for the Total Synthesis of Quindoline // *Synthesis (Stuttg.)* **2012**, *44*, 290–296.

[76] Riedmüller, S.; Nachtsheim, B.J., Palladium-catalyzed synthesis of N-arylated carbazoles using anilines and cyclic diaryliodonium salts // *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, *9*, 1202–1209.

[77] Zhu, D.; Liu, Q.; Luo, B.; Chen, M.; Pi, R.; Huang, P.; Wen, S., Synthesis of Carbazoles via One-Pot Copper-Catalyzed Amine Insertion into Cyclic Diphenyleneiodoniums as a Strategy to Generate a Drug-Like Chemical Library // *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 2172–2178.

[78] Liu, Z.; Zhu, D.; Luo, B.; Zhang, N.; Liu, Q.; Hu, Y.; Pi, R.; Huang, P.; Wen, S., Mild Cu (I)-catalyzed cascade reaction of cyclic diaryliodoniums, sodium azide, and alkynes: efficient synthesis of triazolophenanthridines // *Org. Lett.* **2014**, *16*, 21, 5600–5603.

[79] Wang, M.; Fan, Q.; Jiang, X., Nitrogen–Iodine Exchange of Diaryliodonium Salts: Access to Acridine and Carbazole // *Org. Lett.* **2018**, *20*, 216–219.

[80] M. Shimizu, M.; Ogawa, M.; Tamagawa, T.; Shigitani, R.; Nakatani, M.; Nakano, Y., Copper-Catalyzed Double S-Arylation of Potassium Thioacetate with Dibenziodolium Triflates: Facile Synthesis of Unsymmetrical Dibenzothiophenes // *European J. Org. Chem.* **2016**, 2785–2788.

[81] Wang, M.; Wei, J.; Fan, Q.; Jiang, X., Cu (II)-catalyzed sulfide construction: both aryl groups utilization of intermolecular and intramolecular diaryliodonium salt // *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 2918–2921.

[82] Luo, B.; Cui, Q.; Luo, H.; Hu, Y.; Huang, P.; Wen, S., N-Benzylthiocarbamate Salts as Sulfur Sources to Access Tricyclic Thioheterocycles Mediated by Copper Species // *Adv. Synth. Catal.* **2016**, *358*, 2733–2738.

[83] Wang, M.; Fan, Q.; Jiang, X., Transition-metal-free diarylannulated sulfide and selenide construction via radical/anion-mediated sulfur–iodine and selenium–iodine exchange // *Org. Lett.* **2016**, *18*, 5756–5759.

[84] Wang, M.; Chen, S.; Jiang, X., Construction of functionalized annulated sulfone via SO₂/I exchange of cyclic diaryliodonium salts // *Org. Lett.* **2017**, *19*, 4916–4919.

[85] Zhu, D.; Wu, Z.; Luo, B.; Du, Y.; Liu, P.; Chen, Y.; Hu, Y.; Huang, P.; Wen, S., Heterocyclic iodoniums for the assembly of oxygen-bridged polycyclic heteroarenes with water as the oxygen source // *Org. Lett.* **2018**, *20*, 4815–4818.

[86] Li, J.; Xu, Q.N.; Wang, Z.B.; Li, Y.; Liu, L., Synthesis of Dibenzofurans from Cyclic Diaryliodonium Triflates and Water via Oxygen–Iodine Exchange Approach // *ACS Omega* **2018**, *3*, 12923–12929.

[87] Zhu, D.; Li, M.; Wu, Z.; Du, Y.; Luo, B.; Huang, P.; Wen, S., Copper-Catalyzed One-Pot Synthesis of Dibenzofurans, Xanthenes, and Xanthenes from Cyclic Diphenyl Iodonium // *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 4566–4571.

[88] Zhu, D.; Wu, Z.; Liang, L.; Sun, Y.; Luo, B.; Huang, P.; Wen, S., Heterocyclic iodonium salts as versatile synthons to approach diversified polycyclic heteroarenes // *RSC Adv.* **2019**, 9, 33170–33179.

[89] Hu, T.; Ye, Z.; Zhu, K.; Xu, K.; Wu, Y.; Zhang, F., Synthesis of tribenzo[b, d, f]azepines via cascade π -extended decarboxylative annulation involving cyclic diaryliodonium salts // *Org. Lett.* **2020**, 22, 505–509.

[90] Xie, R.; Lv, H.; Ye, X.; Kong, X.; Li, S., Cu-Catalyzed tandem N-arylation of phthalhydrazides with cyclic iodonium salts to yield dihydrobenzo [c] cinnolines // *Org. Biomol. Chem.* **2020**, 18, 4824–4830.

[91] Wu, Y.; Izquierdo, S.; Vidossich, P.; Lledós, A.; Shafir, A., NH-Heterocyclic Aryliodonium Salts and their Selective Conversion into N1-Aryl-5-iodoimidazoles // *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2016**, 55, 7152–7156.

[92] Hossain, M. D.; Kitamura, T., Unexpected, Drastic Effect of Triflic Acid on Oxidative Diacetoxylation of Iodoarenes by Sodium Perborate. A Facile and Efficient One-Pot Synthesis of (Diacetoxyiodo)arenes // *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 6984–6986.

[93] Aliyarova, I. S.; Ivanov, D. M.; Soldatova, N. S.; Novikov, A. S.; Postnikov, P. S.; Yusubov, M. S.; Kukushkin, V. Y. Bifurcated Halogen Bonding Involving Diaryliodonium Cations as Iodine (III)-Based Double- σ -Hole Donors // *Cryst. Growth Des.* **2021**, 21 (2), 1136–1147.

[94] Kepski, K.; Rice, C. R.; Moran, W. J. Cyclic vinyl (aryl) iodonium salts: synthesis and reactivity // *Org. Lett.* **2019**, 21 (17), 6936–6939.

[95] Sharma, P. C.; Bansal, K. K.; Sharma, A.; Sharma, D.; Deep, A., Thiazole-containing compounds as therapeutic targets for cancer therapy // *Eur. J. Med. Chem.* **2020**, 188, 112016.

[96] Mishra, I.; Mishra, R.; Mujwar, S.; Chandra, P.; Sachan, N., A retrospect on antimicrobial potential of thiazole scaffold // *J. Heterocycl. Chem.* **2020**, 1–26.

[97] Singh, I. P.; Gupta, S.; Kumar, S., Thiazole compounds as antiviral agents: An update // *Med. Chem.* **2020**, *16*, 4–23.

[98] Wang, J., Li, J.; Zhu, Q., Copper-Promoted Cycloaddition of α -Methylenyl Isocyanides with Benzothiazoles: Tunable Access to Benzo[d]imidazothiazoles // *Org. Lett.* **2015**, *17*, 5336–5339.

[99] Yan, K.; Yang, D.; Wei, W.; Sun, P.; Lu, Y.; Wang, H., A copper-catalyzed cascade reaction of o-bromoarylisothiocyanates with isocyanides leading to benzo [d] imidazo [5, 1-b] thiazoles under ligand-free conditions // *Org. Chem. Front.* **2016**, *3*, 556–560.

[100] "Трудовой кодекс Российской Федерации" от 30.12.2001 N 197- ФЗ (ред. от 01.04.2019)

[101] СанПиН 2.2.4.548-96 "Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений", 1996 г.

[102] СанПиН 1.2.3685-21 "Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания", 2021 г.

[103] ГОСТ 12.1.003-2014 "Система стандартов безопасности труда. Шум. Общие требования безопасности", 2014 г.

[104] ГОСТ 12.1.038-82 ССБТ. Электробезопасность. Предельно допустимые значения напряжений прикосновения и токов (Переиздание (июнь 2001 г.) с изменением №1), 2001 г.

Приложение А
(справочное)

1. Literature review

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
9ДМ91	Антонкин Н.С.		

Руководитель ВКР

Должность	ФИО	Подпись	Дата
Доцент	Постников П.С.		

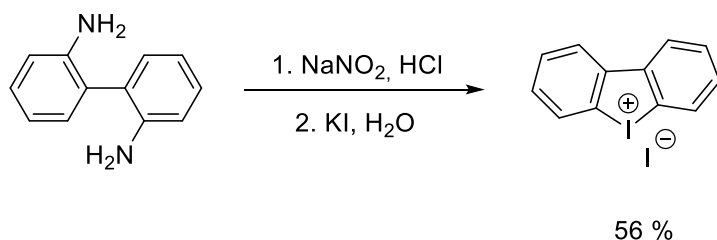
Консультант-лингвист отделения иностранных языков ШБИП

Должность	ФИО	Подпись	Дата
Доцент	Кобзева Н.А.		

A chemistry of cyclic iodonium salts have been rapidly developing for the last 10 years. Current literature review is dedicated to the preparation of cyclic iodonium salts and their reactivity in ring-opening reactions and both carbo- and heterocyclizations.

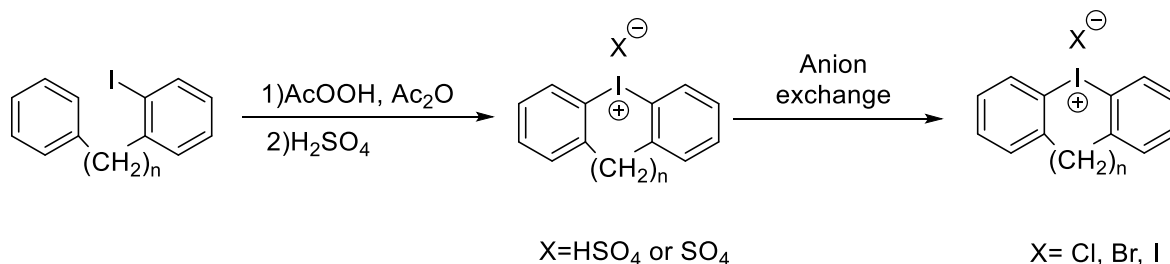
1.1. Preparation of cyclic iodonium salts

The first example of cyclic iodonium salt was prepared by Mascarelli and Benati in 1909 [17] via diazotation of 2,2'-diaminobiphenyl in a solution of hydrochloric acid with sodium nitrite and following addition of potassium iodide (Scheme 1).



Scheme 1

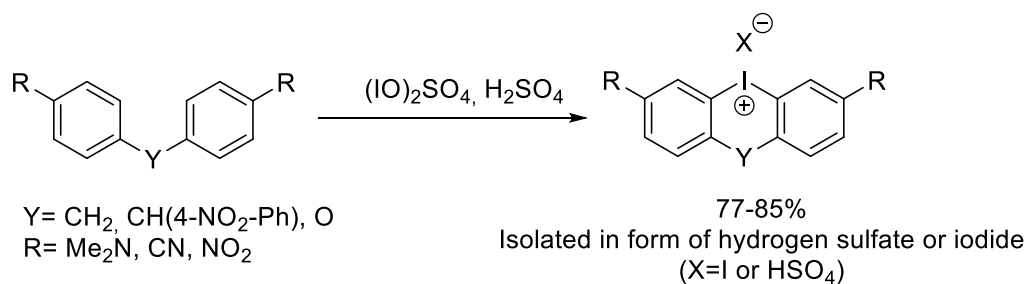
Further investigations took place only in the second part of the XX century. In 1956 a method for preparation of cyclic iodonium salts by oxidation of 2-iodobiphenyl with peracetic acid with sequential addition of concentrated sulfuric acid was published (Scheme 2) [18]. Later on, that method was developed by a several research groups for a synthesis of cyclic iodonium salts with different structures [19-21]. Nevertheless, we were able to find only a limited number of these salts in the literature and their synthesis had been pursuing academic purpose rather than any kind of synthetic applicability.



Scheme 2

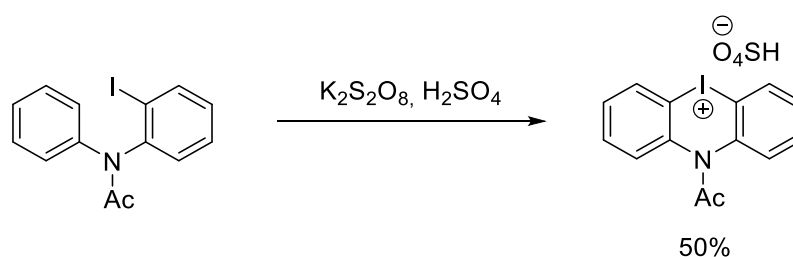
A year later a simple and efficient method for synthesis of cyclic diaryliodonium salts via reaction of biaryl-derivatives with iodosyl sulfate (prepared by interaction of I₂O₅ with KIO₃ in sulfuric acid) was demonstrated by Hwang's group (Scheme 3) [22].

One of the limitations of the method is applicability only for 4,4'-substituted substrates since competitive reactions occur.



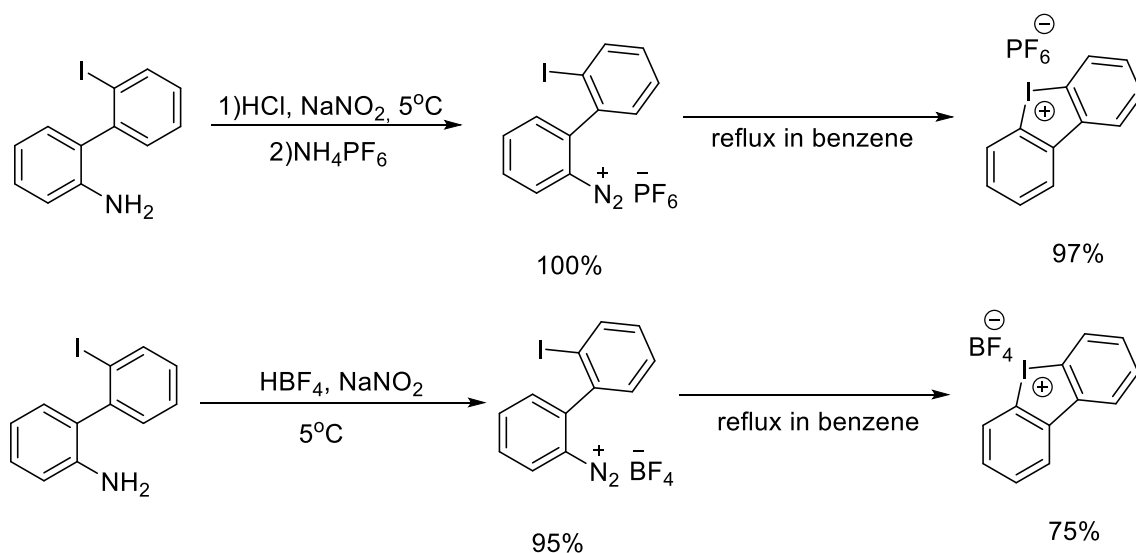
Scheme 3

Later, in 1960s, Beringer *et al.* developed a method of one-step oxidation of 2-aryliodides with K₂S₂O₈ in concentrated H₂SO₄ (Scheme 4) [23]. This method can be applied for substrates with sensitive groups as acetamide but only with 50 % yield.



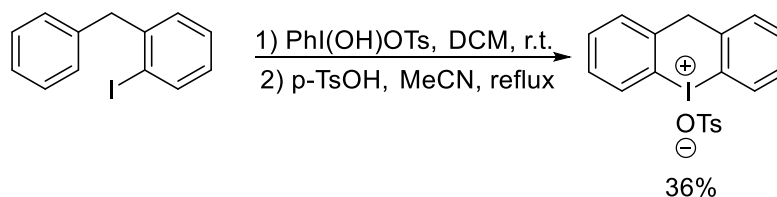
Scheme 4

A method of preparation of cyclic iodonium salts by means of either diazotation of 2-amino-2'-iodobiphenyl in a hydrochloric acid solution followed by anion exchange for hexafluorophosphate or diazotation in a tetrafluoroboric acid solution with formation of diazonium tetrafluoroborate. Further boiling of both salts in benzene afforded corresponding iodonium salts. (Scheme 5) [24]. Despite, this method is similar with the Mascarelli and Benati's one, the latter one allowed to prepare cyclic iodonium salt in much better yield because no *in situ* iodination was proceeding. From the other hand, the second stage requests heating of diazonium salt in dry organic solvent which could limit an applicability of developed method.



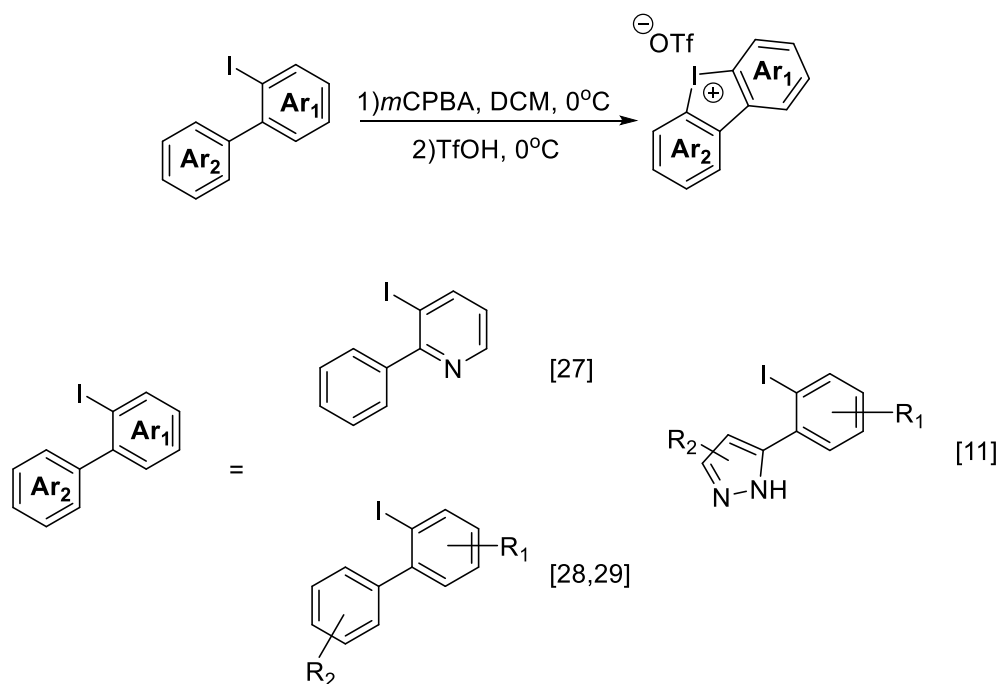
Scheme 5

In 1980 an approach for synthesis of iodonium salt via oxidation of 2-iodobiaryls by Koser's reagent (Scheme 6) [25]. Presented synthetic pathway allows a mild oxidation but the yields are unsatisfactory in comparison with known approaches.



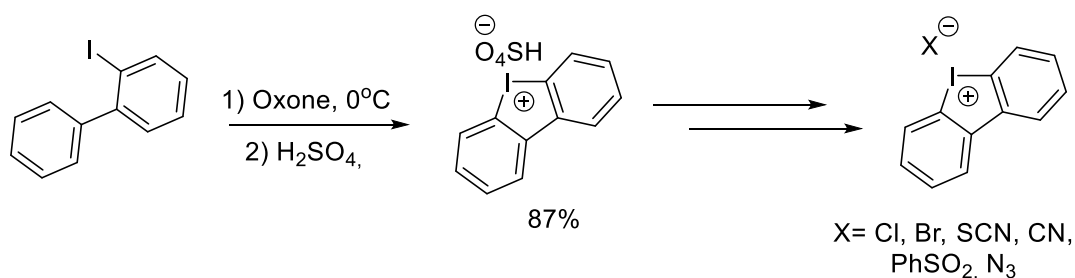
Scheme 6

Recently, a general and convenient method for diaryliodonium salt preparation developed by the Olofsson's research group [26-29] became a stimulus for a rapid growth of the chemistry of cyclic iodonium salts. However, the main drawback of this method is still an expensive and unstable oxidant which also require an additional purification step (Scheme 7).



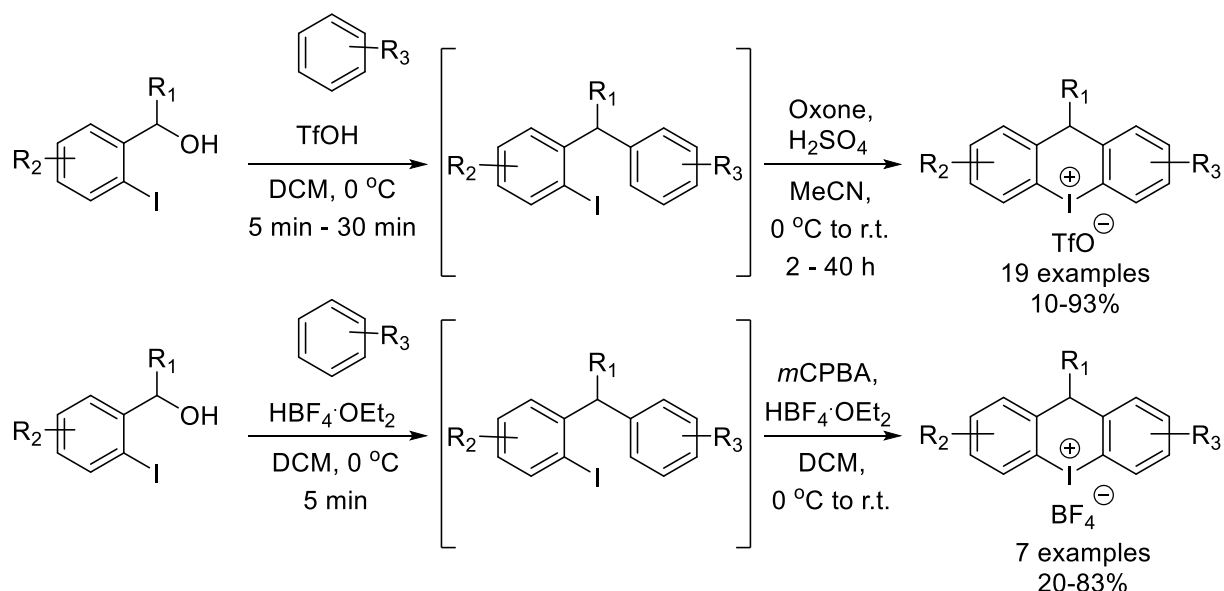
Scheme 7

In 2015 an oxidative system $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Oxone}$ was presented for a preparation of cyclic iodonium salts starting from 2-iodobiphenyl. Inexpensive and eco-friendly Oxone as oxidant and broad scope of derivatives by simple anion exchange are advantages of the method (Scheme 8) [30].



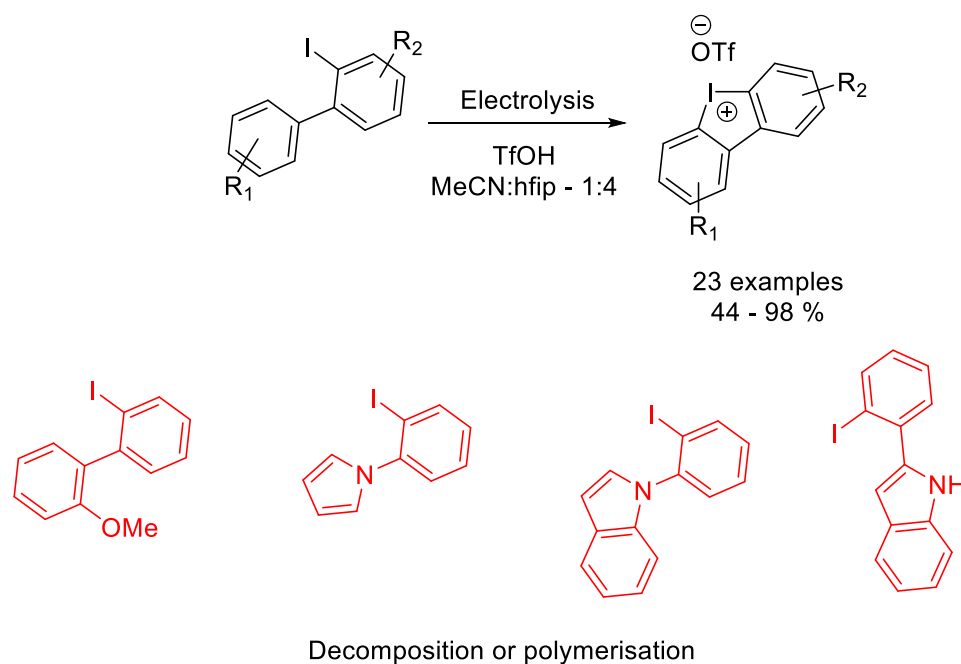
Scheme 8

In 2020 an interesting work on preparation of 6-membered cyclic iodonium salts with available 2-iodobenzilic alcohols and substituted benzenes in *one-pot* method which means subsequent preparation of starting iodide followed by oxidative cyclization without isolation. This route avoids the preparation of *o*-benzylidoarenes which is very convenient for the synthesis of 6-membered cyclic iodonium salts. Moreover, the conformers of such compounds were discussed in the paper (Scheme 9) [31].



Scheme 9

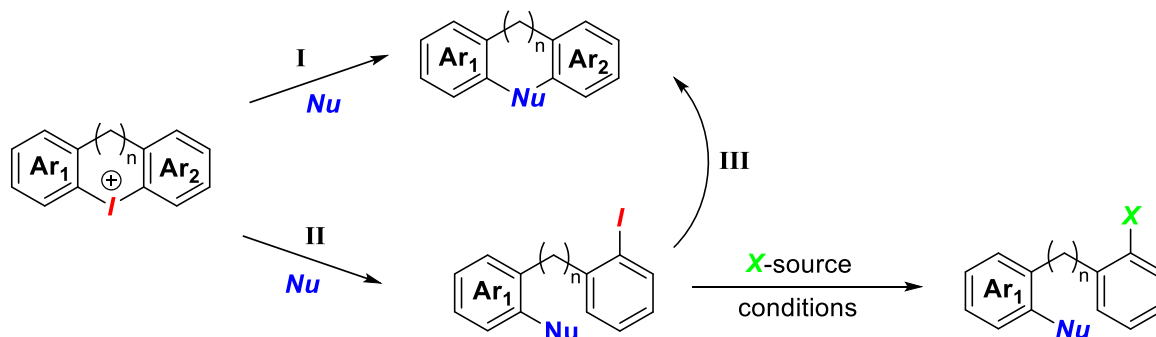
Development of electrochemical methods in chemistry of hypervalent iodine compounds [32] also did not spare the preparation of cyclic iodonium salts. Thus, in 2021 a paper on electrochemical preparation of cyclic iodonium salts was published (Scheme 10) [33]. Despite the fact that the method is quite convenient for the synthesis of cyclic salts and allows to substitute a chemical oxidant on electricity it has several disadvantages, *e.g.* substrates sensitive to anodic oxidation. In case of 2-methoxy -2'-iodobiphenyl the desired product was not prepared.



Scheme 10

1.2. Reactivity of cyclic iodonium salts

The possibility to react with breaking one of C-I bond or both of them is a characteristic reactivity pattern for cyclic iodonium salts. The latter fact makes cyclic salts a great precursors for the formation of novel cyclic product in reactions with binucleophiles (Scheme 11, reaction I).



Scheme 11

In reactions with mononucleophiles cyclic iodonium salts are also unique substrates because after the reaction the reduced iodine atom opens opportunities for subsequent modification of the molecule with C-I bond (Scheme 11, reaction II).

Usually, cyclization proceeds step-by-step with breaking of one C-I bond following by reaction III of intermediate A with carbon atom in the second C-I bond with cyclic compound formation.

Cyclization products prepared by reaction II are crucial structural motifs in biologically active compounds [14] and organic electronics [16].

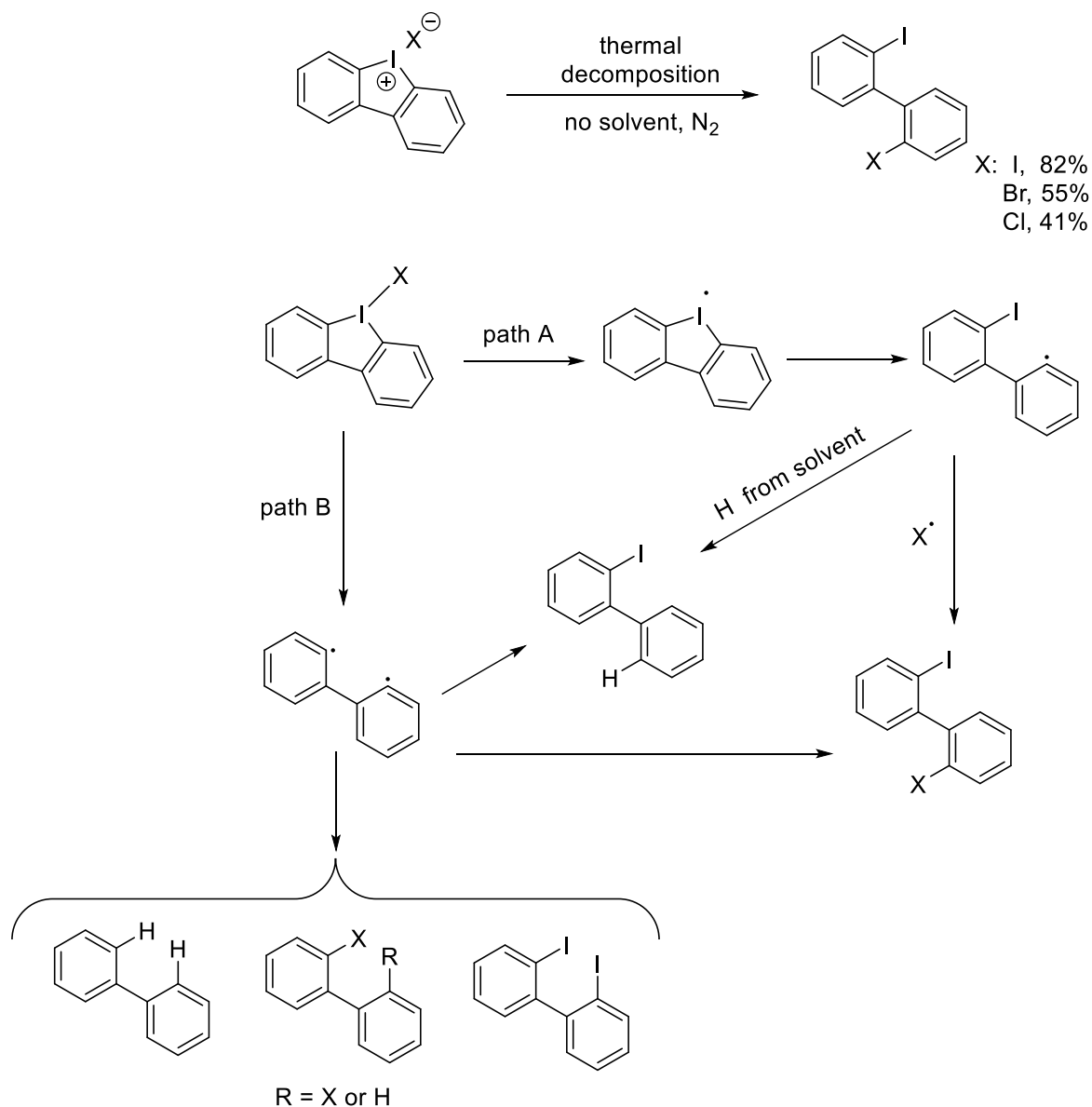
A review below is dedicated to known reactions of cyclic iodonium salts which lead to acyclic, carbo- and heterocyclic products.

1.2.1. Formation of acyclic products in the reactions of cyclic iodonium salts.

Despite the rapid development of cyclic iodonium salts chemistry took place in the XXI century some basic principles of reactivity which were postulated earlier lay in a foundation of this development.

In 1974 the most systematic investigation on decomposition of cyclic iodonium salts with formation of 2,2'-dihalobiphenyls was presented [21]. That paper was not the first one on this problem [17, 24] but authors pointed our possible pathways of the reactions (Scheme 12). The best result was achieved by solvent-free decomposition of the salt. Additionally, experiments with solvents and analysis of the products mixtures

allowed to determine that “pathway A” is the most likely reaction’s mechanism (Scheme 12).

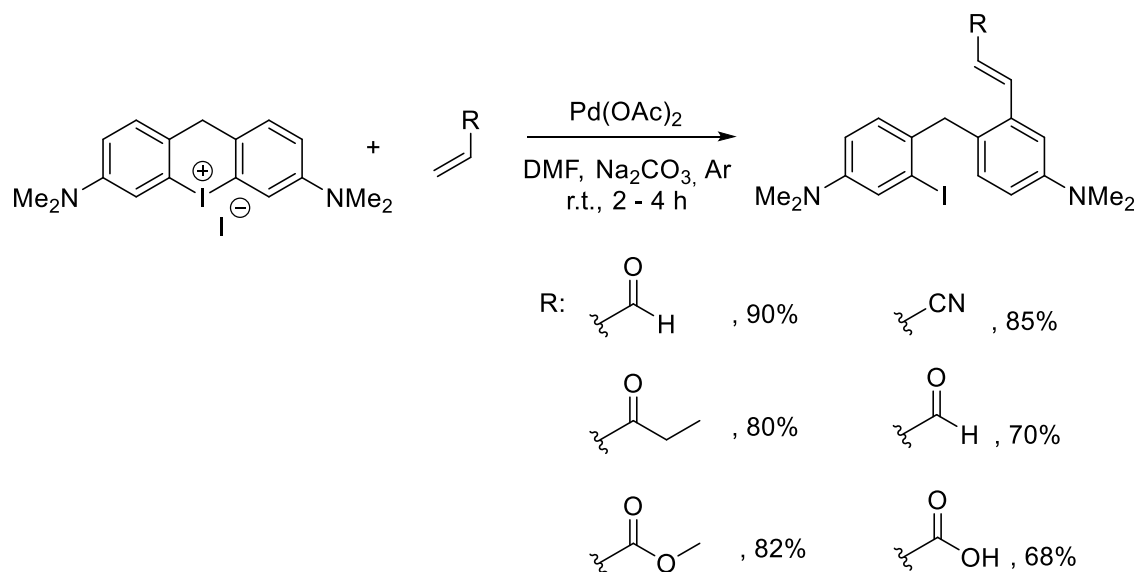


Scheme 12

Radical and ionic (S_NAr) mechanisms of the reaction can proceed simultaneously [34, 35] and for S_NAr pathway a pseudo rotation stage is required [36], which is hindered in case of 5- and 6-membered iodonium salts. This fact forces them to be involved in radical reaction described above. These results were presented in the works of Tolstaya and Vanchikov [35, 37].

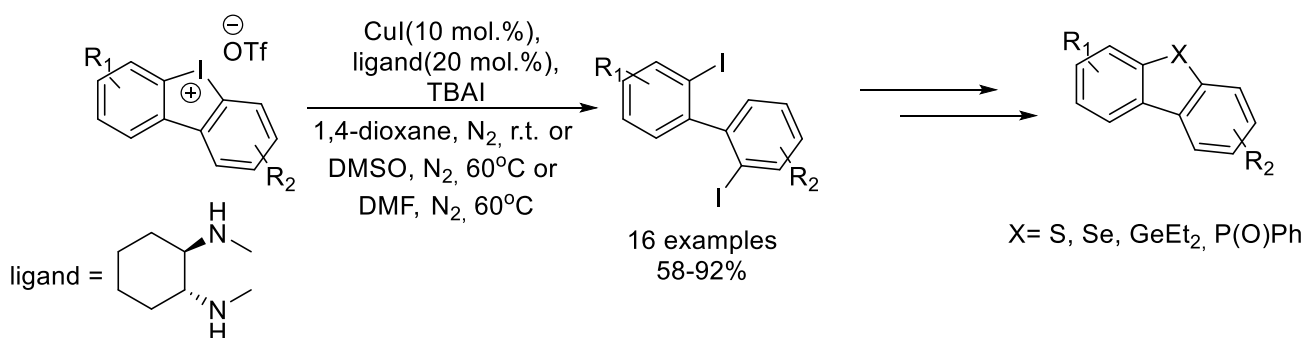
A Heck-type reaction was demonstrated by Chinese chemists in 1998. Six-membered cyclic iodonium salts were used as substrates instead of arylhalogenides (Scheme 13) [38]. A general possibility to use iodonium salts as substrates in classical

Heck coupling, moreover iodine atom was still in the structure and could be used for further modification.



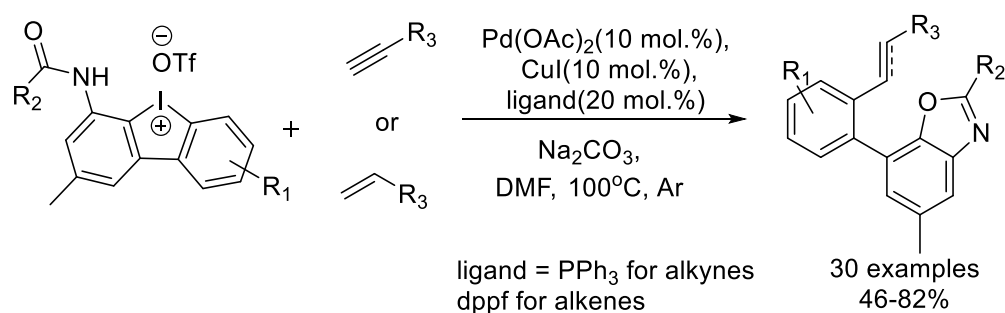
Scheme 13

These investigations were continued only in the XXI century. Thus, Yoshikai's group demonstrated that copper(I)-catalyzed reactions could solve the problem of low selectivity of radical reactions in case of iodonium salts' interactions with nucleophiles – iodide-anion in this case. This reaction has a high potential for further construction of a diversity of heterocyclic systems which a widely applicable in organic electronics (Scheme 14) [39].



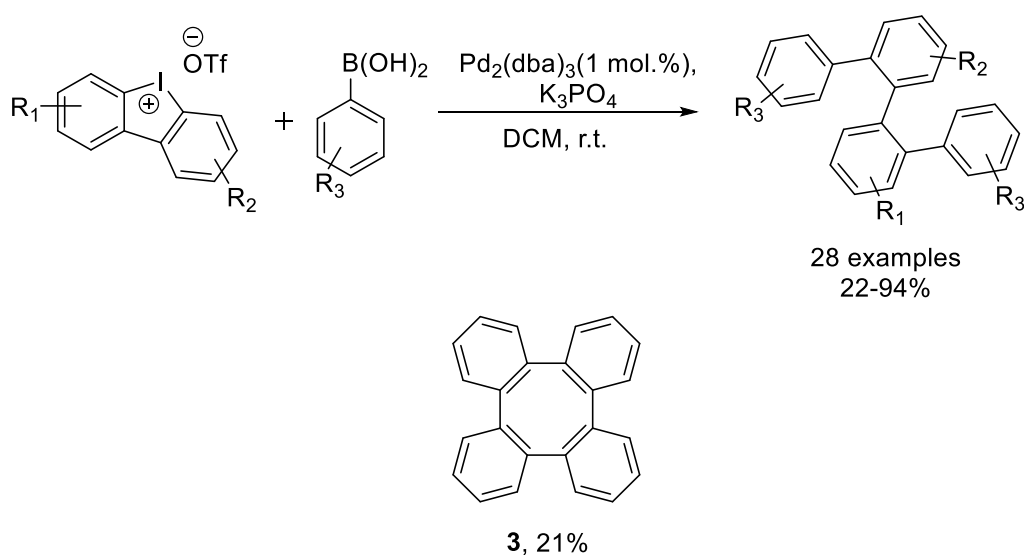
Scheme 14

A tandem Cu- and Pd-catalyzed reaction afforded benzoxazoles was reported the same year by Wen's research group [40]. The transformation proceeds via *one-pot* alkenylation/alkynylation and cyclization. High yields, broad substrate scope and regioselective addition of unsaturated component are main advantages of the method (Scheme 15).



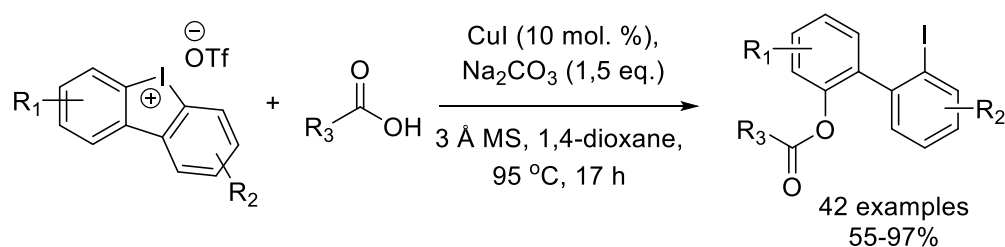
Scheme 15

A method for double Suzuki-type coupling with cyclic iodonium salt as substrate was presented in 2016 (Scheme 16) [41]. Along with broad substrate scope a possibility of formation of teraphenylene **3** was demonstrated but only in 21 % yield.



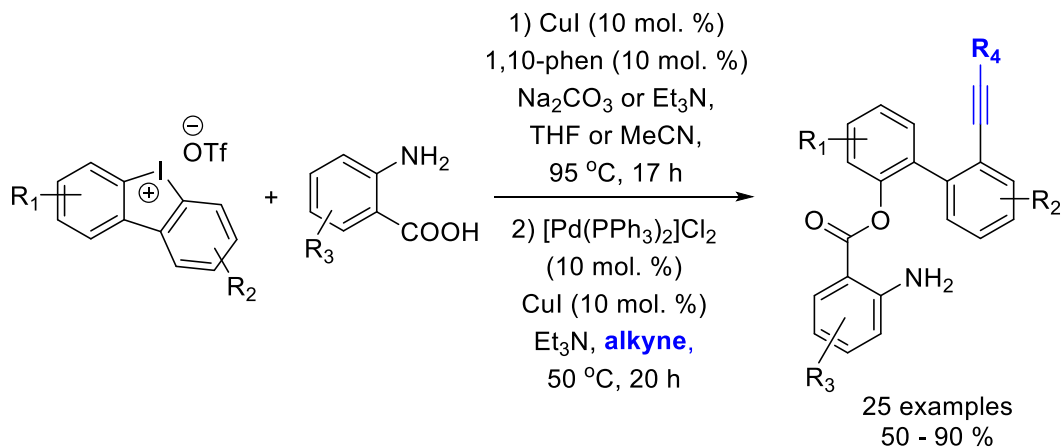
Scheme 16

Copper-catalyzed arylation of carboxylic compounds with cyclic iodonium salts was demonstrated by Zhang *et al.* in 2017 (Scheme 17) [42]. It was shown that the method is applicable both for aliphatic and aromatic carboxylic acids. It is noteworthy that the arylation is selective about carboxylic groups even in presence of other reaction centers like hydroxyl- and aminogroups.



Scheme 17

The same year the Zhang's group also developed a method for *one-pot* amination-alkynylation of cyclic iodonium salts with further possibility of preparation of 10-membered triazole-flanked heterocyclic compounds (Scheme 18) [43]. Presented reaction is also selective about O-arylation in presence of N-nucleophile.

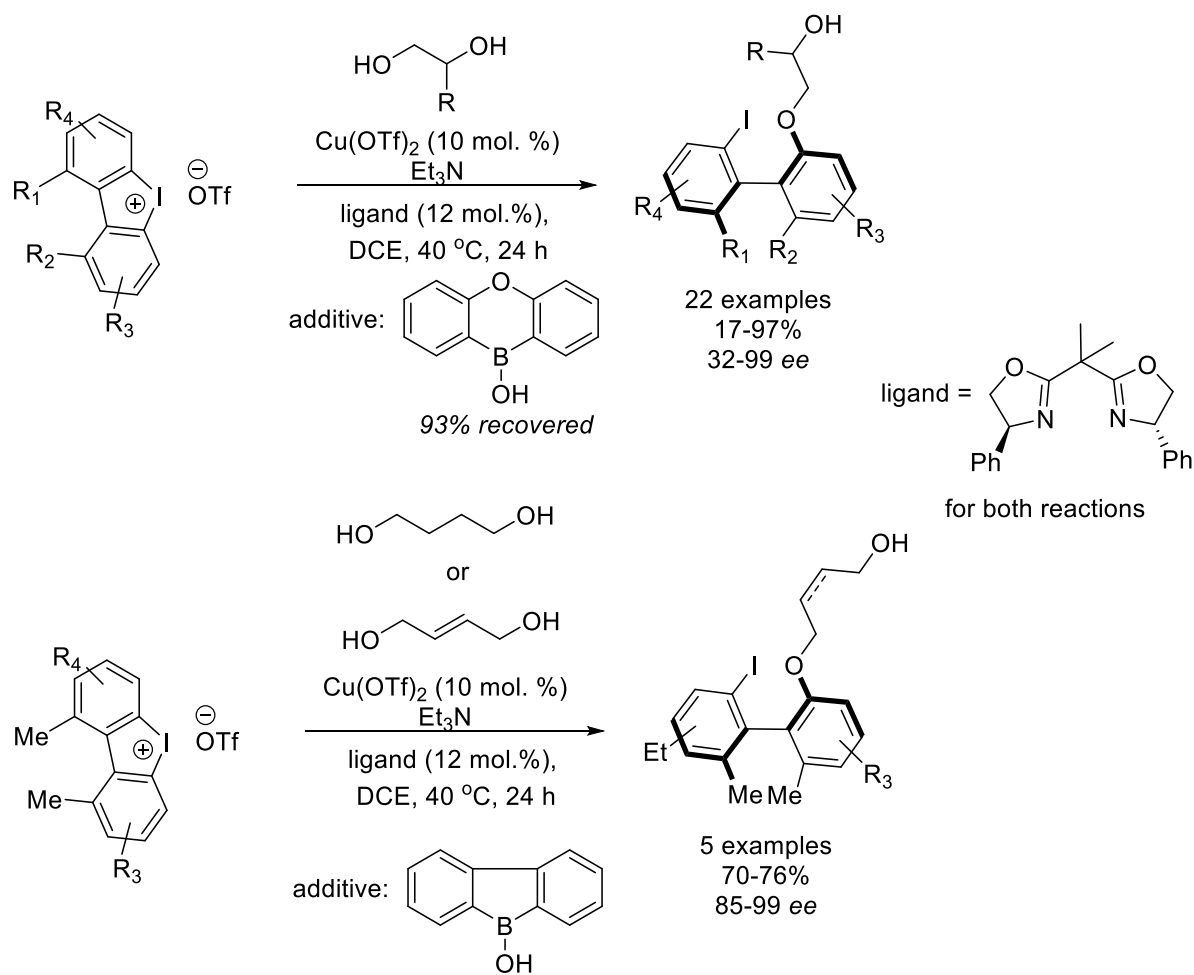


Scheme 18

In 2018-2021 the Gu's group demonstrated in series of work enantioselective ring-opening reactions of five- and six-membered cyclic iodonium salts in presence of N- [44-49], O- [50], and S-nucleophiles [51, 52] (Scheme 19). Examples of these reactions are represented below, all of them a remarkably enantioselective due to specific interaction with catalyst (The interaction of the second conformer with metal center is hindered by ligand).

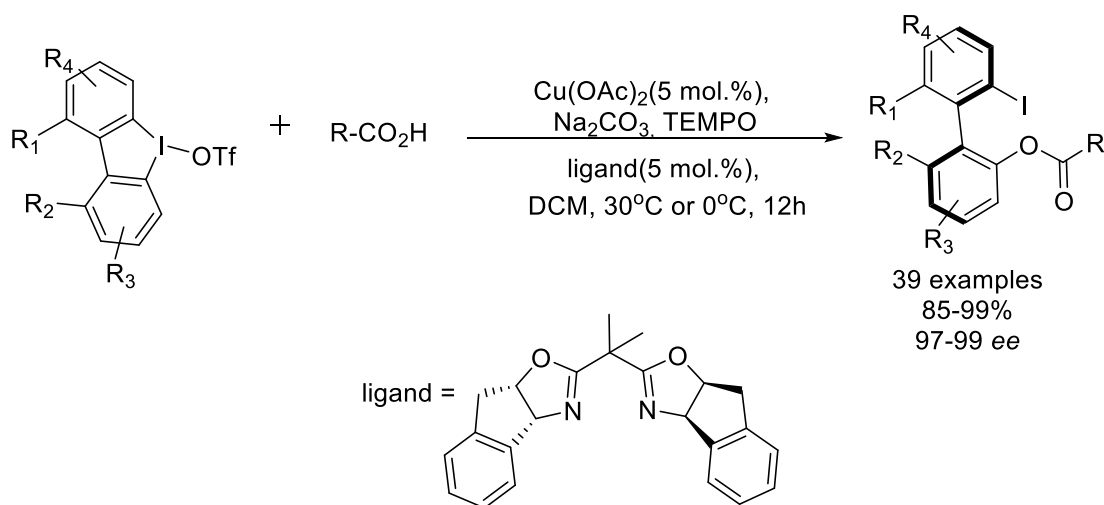
Scheme 19

An O-arylation of 1,2- and 1,4-diols outstands in above mentioned series of works (Scheme 20) [53]. In that case the method allowed not only enantioselectivity but also mostly regioselective arylation of one of the hydroxy-groups.



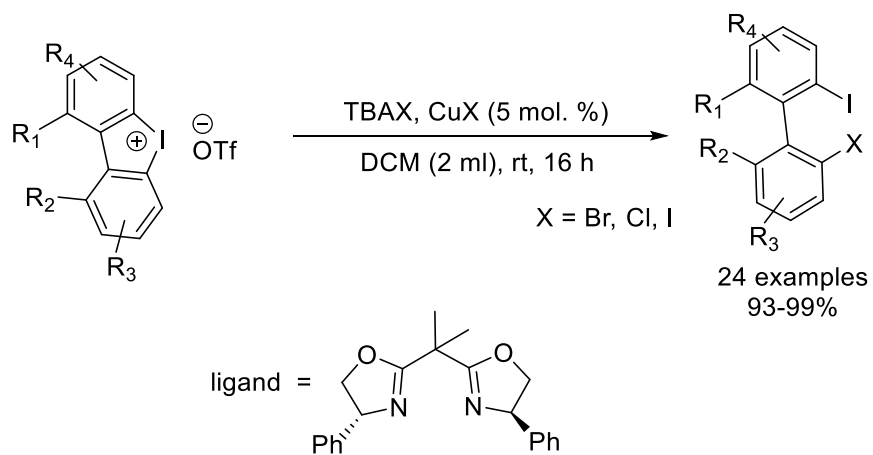
Scheme 20

A paper on enantioselective copper-catalyzed acyloxylation of cyclic iodonium salt was published in 2019. Authors was able to overcome a challenge with low enantioselectivity by using the ligand which specifically interacted with a substrate. Mild conditions favored less substrate limitations (Scheme 21) [54].



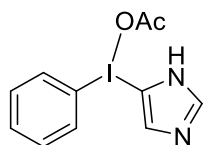
Scheme 21

It was found in 2020 that cyclic iodonium salts are promising substrates for copper-catalyzed preparation of 2,2'-dihalobiaryls including enantiopure (Scheme 22) [55].



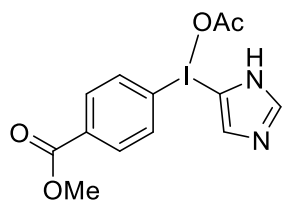
Scheme 22

Приложение Б



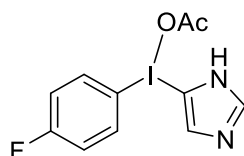
1a: Реакция (диацетоксиидо)бензола (5 ммоль, 1,611 г) и имидазола (10 ммоль, 0,681 г) в MeOH согласно *общей процедуре В* приводила к получению (1*H*-имидазол-5-ил)(фенил)иодоний ацетата **1a** в виде белого порошка, 1,35 г, выход 82%.

¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-*d*₆) (ЯМР спектры соответствуют литературным данным [91]) δ 7.93-7.90 (м, 2H), 7.69 (д, *J* = 0,8 Гц, 1H), 7.56-7.52 (м, 1H), 7.50 (д, *J* = 0,8 Гц, 1H), 7.46-7.42 (м, 2H), 1.77 (с, 3H). ¹³C ЯМР (100 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 173.3, 144.8, 133.3, 132.6, 131.2, 130.8, 118.1, 101.6, 23.1.



1b: Реакция метил 4-иодобензоата (5 ммоль, 1,31 г) и имидазола (10 ммоль, 0,681 г) в MeOH согласно *общей процедуре А* приводила к получению (1*H*-имидазол-5-ил)(4-(метоксикарбонил)фенил)иодоний ацетата **1b** в виде белого порошка, 0,892 г, выход 46%. *T*_{пл.} = 135-136 °С.

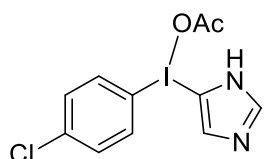
¹H ЯМР (400 МГц, MeOD-*d*₄) δ 8.18 – 8.14 (м, 2H), 8.09 – 8.06 (м, 3H), 7.85 (д, *J* = 1,2 Гц, 1H), 3.92 (с, 3H), 1.89 (с, 3H). ¹³C ЯМР (100 МГц, MeOD-*d*₄) δ 179.8, 166.8, 142.1, 135.5, 134.7, 133.3, 129.8, 121.8, 104.2, 53.2, 23.9. HRMS (ESI) *m/z*: [M - OAc]⁺ Вычислено для C₁₁H₁₀IN₂O₂ 328.9781; измерено 328.9784.



1c: Реакция 1-иодо-4-фторбензола (5 ммоль, 1,11 г) и NaIO₄ (5,25 ммоль, 1,12 г) согласно *общей процедуре, В* приводила к получению (диацетоксиидо)арена в виде белых кристаллов (1,425 г, 84%). Реакция (диацетоксиидо)арена (3,82 ммоль, 1,3 г) и имидазола (2 экв., 7,64 ммоль, 0,52 г) в MeOH (4 мл) приводила к получению (1*H*-имидазол-5-ил)(4-

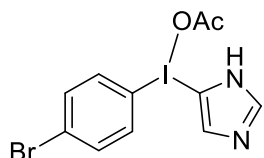
фторфенил)иодоний ацетата **1c** в виде белого порошка, 0,957 г, выход 72%. $T_{пл.} = 118-122\text{ }^{\circ}\text{C}$.

^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 7.94-7.91 (м, 2H), 7.59 (д, $J = 0,8$ Гц, 1H), 7.43 (д, $J = 0,4$ Гц, 1H), 7.34-7.30 (м, 2H), 1.81 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 172.9, 163.3 (д, $J = 247$ Гц), 145.3, 135.7 (д, $J = 8$ Гц), 133.0, 118.3 (д, $J = 23$ Гц), 112.2, 101.4, 22.6. ^{19}F ЯМР (376 МГц, ДМСО- d_6) δ -110.2 – -109.0 (м). HRMS (ESI) m/z : $[\text{M} - \text{OAc}]^+$ Вычислено для $\text{C}_9\text{H}_7\text{FIN}_2$ 288.9632; Измерено 288.9651.



1d: Реакция 1-иодо-4-хлоробензола (5 ммоль, 1,19 г) и имидазола (10 ммоль, 0,681 г) в MeOH согласно *общей процедуре А* приводила к получению (1H-имидазол-5-ил)(4-хлорофенил)иодоний ацетата **1d** в виде белого порошка, 0,980 г, выход 54%. $T_{пл.} = 135-137\text{ }^{\circ}\text{C}$.

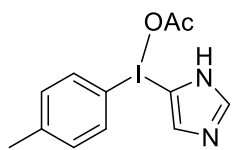
^1H ЯМР (400 МГц, MeOD- d_4) δ 8.06 – 8.02 (м, 3H), 7.85 (д, $J = 0,8$ Гц, 1H), 7.54 – 7.50 (м, 2H), 1.89 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, MeOD- d_4) δ 180.2, 143.1, 139.7, 136.9, 132.9, 130.8, 114.9, 103.4, 24.2. HRMS (ESI) m/z : $[\text{M} - \text{OAc}]^+$ Вычислено для $\text{C}_9\text{H}_7\text{ClIN}_2$ 304.9337; Измерено 304.9328.



1e: Реакция 1-бromo-4-иодобензола (5 ммоль, 1,42 г) и NaIO_4 (5,25 ммоль, 1,12 г) согласно *общей процедуре, В* приводила к получению (диацетоксиiodo)арена в виде белых кристаллов (1,263 г, 63%). Реакция (диацетоксиiodo)арена (2,5 ммоль, 1,003 г) и имидазола (2 экв., 5 ммоль, 0,34 г) в MeOH (2,5 мл) приводила к получению (1H-имидазол-5-ил)(4-бромфенил)иодоний ацетата **1e** в виде белого порошка, 0,940 г, выход 92%. $T_{пл.} = 134-136\text{ }^{\circ}\text{C}$.

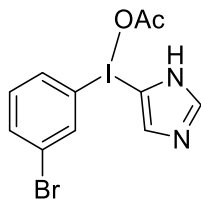
^1H ЯМР (400 МГц, MeOD- d_4) δ 8.04 (д, $J = 1,2$ Гц, 1H), 7.98 – 7.94 (м, 2H), 7.84 (д, $J = 1,2$ Гц, 1H), 7.69 – 7.65 (м, 2H), 1.89 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, MeOD-

d_4) δ 180.1, 142.2, 137.1, 135.9, 129.8, 128.0, 115.7, 104.2, 24.1. HRMS (ESI) m/z : $[M - OAc]^+$ Вычислено для $C_9H_7BrIN_2$ 348.8832; Измерено 348.8822.



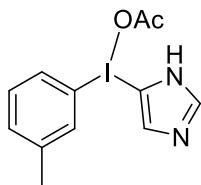
1f: Реакция 1-иодо-4-метилбензола (5 ммоль, 1,09 г) и имидазола (10 ммоль, 0,681 г) в MeOH согласно *общей процедуре А* приводила к получению (1*H*-имидазол-5-ил)(4-метилфенил)иодоний ацетата **1d** в виде белого порошка, 0,866 г, выход 50%.

1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) (ЯМР спектры соответствуют литературным данным [91]) δ 7.79 (д, $J = 8,4$ Гц, 2H), 7.67 (с, 1H), 7.50 (с, 1H), 7.25 (д, $J = 8,0$ Гц, 2H), 2.30 (с, 3H), 1.78 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 173.2, 144.6, 141.0, 133.3, 132.2, 131.7, 114.4, 101.8, 23.0, 20.7.



1g: Реакция 1-бromo-3-иодобензола (5 ммоль, 1,42 г) и $NaIO_4$ (5,25 ммоль, 1,12 г) согласно *общей процедуре В* приводила к получению (диацетоксиидо)арена в виде белых кристаллов (1,335 г, 67%). Реакция (диацетоксиидо)арена (2,5 ммоль, 1,003 г) и имидазола (2 экв., 5 ммоль, 0,34 г) в MeOH (2,5 мл) приводила к получению (1*H*-имидазол-5-ил)(3-бромфенил)иодоний ацетата **1g** в виде белого порошка, 0,736 г, выход 72%.

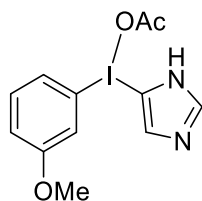
1H ЯМР (400 МГц, MeOD- d_4) (ЯМР спектры соответствуют литературным данным [91]) δ 8.29 (с, 1H), 8.05-8.03 (м, 2H), 7.85(с, 1H), 7.81 (д, $J = 8,0$ Гц, 1H), 7.42 (т, $J = 8,0$ Гц, 1H), 1.89 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, MeOD- d_4) δ 179.9, 142.1, 137.6, 136.4, 134.2, 134.1, 129.7, 125.1, 117.6, 104.5, 23.9.



1h: Реакция 1-иодо-3-метилбензола (5 ммоль, 1,09 г) и имидазола (10 ммоль, 0,681 г) в MeOH согласно *общей процедуре А* приводила

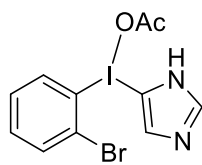
к получению (1*H*-имидазол-5-ил)(3-метилфенил)иодоний ацетата **1h** в виде белого порошка, 0,807 г, выход 47%. $T_{пл.} = 145-146\text{ }^{\circ}\text{C}$.

^1H ЯМР (400 МГц, MeOD- d_4) δ 8.03 (д, $J = 1,2$ Гц, 1H), 7.92 (с, 1H), 7.86-7.84 (м, 2H), 7.47 (д, $J = 7,6$ Гц, 1H), 7.37 (т, $J = 8,0$ Гц, 1H), 2.39 (с, 3H), 1.89 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, MeOD- d_4) δ 180.0, 143.8, 141.6, 135.7, 134.0, 132.5, 132.5, 129.1, 117.2, 104.3, 24.0, 21.3. HRMS (ESI) m/z : $[\text{M} - \text{OAc}]^+$ Вычислено для $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{IN}_2$ 284.9883, Измерено: 284.9866.



1i: Реакция 1-иодо-3-метоксифенила (5 ммоль, 1,17 г) и имидазола (10 ммоль, 0,681 г) в MeOH согласно *общей процедуре А* приводила к получению (1*H*-имидазол-5-ил)(3-метоксифенил)иодоний ацетата **1i** в виде белого порошка, 0,828 г, выход 46%.

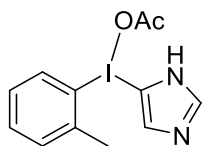
^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) (ЯМР спектры соответствуют литературным данным [91]) δ 7.70 (д, $J = 0,8$ Гц, 1H), 7.54 – 7.52 (м, 2H), 7.43 (ддд, $J = 8,0; 1,6; 0,8$ Гц, 1H), 7.35 (т, $J = 8,0$ Гц, 1H), 7.10 (ддд, $J = 8,4; 2,4; 0,8$ Гц, 1H), 3.75 (с, 3H), 1.77 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 173.3, 160.2, 144.7, 132.7, 131.8, 125.1, 118.8, 118.2, 116.5, 101.6, 55.7, 23.1.



1j: Реакция 1-бromo-2-иодобензола (5 ммоль, 1,42 г) и NaIO_4 (5,25 ммоль, 1,12 г) согласно *общей процедуре В* приводила к получению (диацетоксиидо)арена в виде белых кристаллов (1,051 г, 52%). Реакция (диацетоксиидо)арена (2,52 ммоль, 1,011 г) и имидазола (2 экв., 5,04 ммоль, 0,343 г) в MeOH (2,5 мл) приводила к получению (1*H*-имидазол-5-ил)(2-бромфенил)иодоний ацетата **1j** в виде белого порошка, 0,742 г, выход 72%.

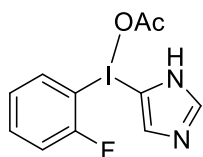
^1H ЯМР (400 МГц, MeOD- d_4) (ЯМР спектры соответствуют литературным данным [91]) δ 8.26 (дд, $J = 8,0; 1,6$ Гц, 1H), 8.07 (д, $J = 0,8$ Гц, 1H), 7.91 (дд, $J = 8,0; 1,6$ Гц, 1H), 7.83 (д, $J = 1,2$ Гц, 1H), 7.56 (тд, $J = 7,6; 1,6$ Гц, 1H), 7.46 (тд, $J =$

7,6; 1,6 Гц, 1H), 1.89 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, MeOD- d_4) δ 179.9, 141.7, 139.4, 135.4, 134.9, 131.5, 129.5, 127.8, 123.2, 105.1, 23.9.



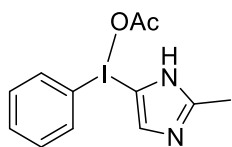
Iк: Реакция 1-иодо-2-метилбензола (5 ммоль, 1,09 г) и имидазола (10 ммоль, 0,681 г) в MeOH согласно *общей процедуре А* приводила к получению (1H-имидазол-5-ил)(2-метилфенил)иодоний ацетата **Iк** в виде белого порошка, 0,985 г, выход 57%.

^1H ЯМР (400 МГц, MeOD- d_4) (ЯМР спектры соответствуют литературным данным [91]) δ 8.21 (д, $J = 8,0$ Гц, 1H), 8.02 (д, $J = 0,4$ Гц, 1H), 7.81 (д, $J = 0,4$ Гц, 1H), 7.58 – 7.53 (м, 2H), 7.29 – 7.25 (м, 1H), 2.73 (с, 3H), 1.88 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, MeOD- d_4) δ 180.0, 142.1, 141.4, 138.0, 134.2, 132.7, 130.4, 128.7, 122.4, 104.0, 25.5, 24.0.



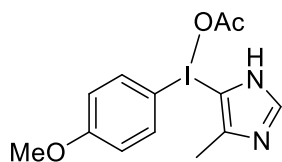
II: Реакция 1-иодо-2-фторбензола (5 ммоль, 1,11 г) и NaIO_4 (5,25 ммоль, 1,12 г) согласно *общей процедуре, В* приводила к получению (диацетоксиано)арена в виде белых кристаллов (0,903 г, 53%). Реакция (диацетоксиано)арена (2,4 ммоль, 0,822 г) и имидазола (2 экв., 4,8 ммоль, 0,326 г) в MeOH (2,5 мл) приводила к получению (1H-имидазол-5-ил)(2-фторфенил)иодоний ацетата **II** в виде белого порошка, 0,652 г, выход 78%. $T_{\text{пл.}} = 152\text{-}152$ °С.

^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 8.10 (ддд, $J = 7,6; 6,0; 1,6$ Гц, 1H), 7.64 (д, $J = 0,8$ Гц, 1H), 7.63 – 7.57 (м, 1H), 7.45 (тд, $J = 8,0; 1,2$ Гц, 2H), 7.24 (тд, $J = 7,6; 1,2$ Гц, 1H), 1,74 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 173.5, 159.3 (д, $J = 246$ Гц), 143.3, 136.6, 134.1 (д, $J = 7$ Гц), 130.8, 126.9 (д, $J = 3$ Гц), 116.3 (д, $J = 23$ Гц), 106.9 (д, $J = 24$ Гц), 103.9, 23.1. ^{19}F ЯМР (376 МГц, ДМСО- d_6) δ -99.1- -99.0 (м). HRMS (ESI) m/z : $[\text{M} - \text{OAc}]^+$ Вычислено для $\text{C}_9\text{H}_7\text{FIN}_2$ 288.9632; Измерено 288.9640.



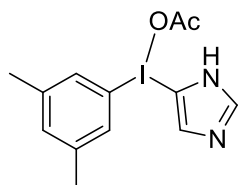
Im: Реакция (диацетоксиидо)бензола (5 ммоль, 1,611 г) и 2-метилимидазола (10 ммоль, 0,82 г) в MeOH согласно *общей процедуре В* приводила к получению (2-метил-1*H*-имидазол-5-ил)(фенил)иодоний ацетата **Im** в виде белого порошка, 0,999 г, выход 58%.

^1H ЯМР (400 МГц, MeOD- d_4) (ЯМР спектры соответствуют литературным данным [91]) δ 8.08 – 8.05 (м, 2H), 7.93 (с, 1H), 7.68 – 7.63 (м, 1H), 7.54 - 7.48 (м, 2H), 2.42 (с, 3H), 1.89 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, MeOD- d_4) δ 180.1, 140.8, 138.5, 135.3, 133.2, 132.9, 117.2, 104.3, 24.1, 10.8.



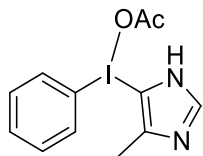
In: Реакция 1-иодо-4-метоксибензола (5 ммоль, 1,17 г) и NaIO₄ (5,25 ммоль, 1,12 г) согласно *общей процедуре, В* приводила к получению (диацетоксиидо)арена в виде белых кристаллов (1,128 г, 64%). Реакция (диацетоксиидо)арена (3,16 ммоль, 1,111 г) и 4-метилимидазола (2 экв., 6,32 ммоль, 0,518 г) в MeOH (3 мл) приводила к получению (4-метил-1*H*-имидазол-5-ил)(4-метоксифенил)иодоний ацетата **In** в виде белого порошка, 0,447 г, выход 38%. $T_{\text{пл.}} = 134\text{-}135\text{ }^\circ\text{C}$.

^1H ЯМР (400 МГц, MeOD- d_4) δ 7.96 (д, $J = 9,2$ Гц, 2H), 7.77 (с, 1H), 7.03 (д, $J = 9,2$ Гц, 2H), 3.83 (с, 3H), 2.49 (с, 3H), 1.88 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, MeOD- d_4) δ 180.0, 164.2, 140.4, 137.7, 137.5, 118.5, 105.9, 105.0, 56.3, 24.1, 10.8. HRMS (ESI) m/z : [M - OAc]⁺ Вычислено для C₁₁H₁₂IN₂O 314.9989; Измерено 314.9989.



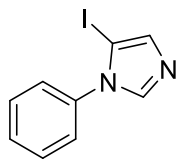
Ip: Реакция 3,5-диметил-1-иодо-бензола (5 ммоль, 1,16 г) и имидазола (10 ммоль, 0,681 г) в MeOH согласно *общей процедуре А* приводила к получению (1*H*-имидазол-5-ил)(3,5-диметилфенил)иодоний ацетата **Ip** в виде белого порошка, 1,026 г, выход 57%. $T_{\text{пл.}} = 135\text{-}136\text{ }^\circ\text{C}$.

^1H ЯМР (400 МГц, MeOD- d_4) δ 8.02 (д, $J = 0,8$ Гц, 1H), 7.83 (д, $J = 0,8$ Гц, 1H), 7.70 (с, 2H), 7.29 (с, 1H), 2.34 (с, 6H), 1.89 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, MeOD- d_4) δ 180.1, 143.4, 141.7, 134.8, 132.8, 129.2, 117.0, 104.0, 24.1, 21.2. HRMS (ESI) m/z : $[\text{M} - \text{OAc}]^+$ Вычислено для $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{IN}_2$ 299.0040; Измерено 299.0040.



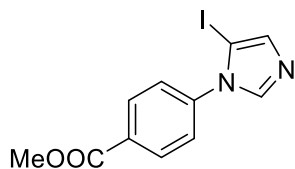
1q: Реакция (диацетокси)иодобензола (5 ммоль, 1,611 г) и 4-метилимидазола (10 ммоль, 0,82 г) в MeOH согласно *общей процедуре В* приводила к получению (4-метил-1H-имидазол-5-ил)(фенил)иодоний ацетата **1q** в виде белого порошка, 1,007 г, выход 59%.

^1H ЯМР (400 МГц, MeOD- d_4) (ЯМР спектры соответствуют литературным данным [91]) δ 8.05 – 8.02 (м, 2H), 7.79 (с, 1H), 7.67 – 7.63 (м, 1H), 7.53 – 7.48 (м, 2H), 2.50 (с, 3H), 1.89 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, MeOD- d_4) δ 180.1, 151.4, 135.5, 133.2, 132.9, 128.9, 117.4, 103.0, 24.1, 13.7.



2a: Реакция ацетата **1a** (2 ммоль, 0,66 г) в растворе HFIP согласно *общей процедуре* позволяла получить 1-фенил-5-иодоимидазол **2a** в виде бежевого порошка, 0,352 г, выход 65 %.

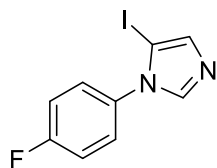
^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) (ЯМР спектры соответствуют литературным данным [91]) δ 8.05 (с, 1H), 7.59 – 7.51 (м, 3H), 7.44-7.42 (м, 2H), 7.19 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 140.5, 136.9, 136.7, 129.4, 128.9, 126.7, 74.1.



2b: Реакция ацетата **1b** (2 ммоль, 0,776 г) в растворе HFIP согласно *общей процедуре* позволяла получить метил 4-(5-иодоимидазол-1-ил)бензоат **2b** в виде белого порошка, 0,459 г, выход 70 %. $T_{\text{пл.}} = 125-127$ °С.

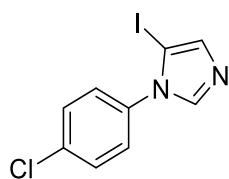
^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 8.14 – 8.12 (м, 3H), 7.63 (д, $J = 7,6$ Гц, 2H), 7.24 (с, 1H), 3.90 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 165.5, 140.6, 140.4, 137.6,

130.3, 129.7, 126.8, 73.4, 52.5. HRMS (EI) m/z: [M]⁺ Вычислено для C₁₁H₉IN₂O₂ 327.9703; Измерено 327.9703.



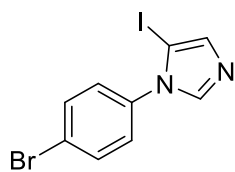
2c: Реакция ацетата **1c** (2 ммоль, 0,696 г) в растворе HFIP согласно *общей процедуре* позволяла получить 1-(4-фторофенил)-5-иодоимидазол **2c** в виде белого порошка, 0,271 г, выход 47 %. T_{пл.} = 93-95 °C.

¹H ЯМР (400 МГц, MeOD-*d*₄) δ 7.99 (д, *J* = 0,8 Гц, 1H), 7.46-7.43 (м, 2H), 7.33-7.29 (м, 2H), 7.20 (д, *J* = 0,8 Гц, 1H). ¹³C ЯМР (100 МГц, MeOD-*d*₄) δ 164.3 (д, *J* = 249,5 Гц), 141.6, 137.6, 134.3(д, *J* = 3 Гц), 130.3(д, *J* = 9,1 Гц), 117.3 (д, *J* = 24,2 Гц), 74.2. ¹⁹F ЯМР (376 МГц, MeOD-*d*₄) δ -113.7 – -113.6 (м). HRMS (EI) m/z: [M]⁺ Вычислено для C₉H₆FIN₂ 287.9554; Измерено 287.9553.



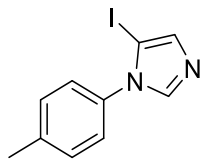
2d: Реакция ацетата **1d** (2 ммоль, 0,729 г) в растворе HFIP согласно *общей процедуре* позволяла получить 1-(4-хлорофенил)-5-иодоимидазол **2d** в виде бежевого порошка, 0,377 г, выход 62 %.

¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-*d*₆) (ЯМР спектры соответствуют литературным данным [91]) δ 8.06 (д, *J* = 0,4 Гц, 1H), 7.65 (д, *J* = 8,4 Гц, 2H), 7.48 (д, *J* = 8,4 Гц, 2H), 7.20 (д, *J* = 0,4 Гц, 1H). ¹³C ЯМР (100 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 140.6, 137.1, 135.5, 133.6, 129.4, 128.6, 74.1.



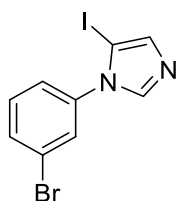
2e: Реакция ацетата **1e** (2 ммоль, 0,818 г) в растворе HFIP согласно *общей процедуре* позволяла получить 1-(4-бромфенил)-5-иодоимидазол **2e** в виде светло-коричневого порошка, 0,401 г, выход 58 %. T_{пл.} = 119-120 °C.

^1H ЯМР (400 МГц, MeOD- d_4) δ 8.01 (д, $J = 1,2$ Гц, 1H), 7.75 – 7.72 (м, 2H), 7.37 – 7.35 (м, 2H), 7.21 (д, $J = 0,8$ Гц, 1H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, MeOD- d_4) δ 141.5, 137.9, 137.3, 133.8, 129.9, 124.4, 73.6. HRMS (ESI) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ Вычислено для $\text{C}_9\text{H}_7\text{BrIN}_2$ 348.8832; Измерено 348.8860.



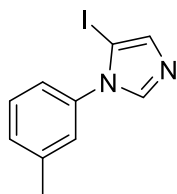
2f: Реакция ацетата **1f** (2 ммоль, 0,688 г) в растворе HFIP согласно *общей процедуре* позволяла получить 1-(4-метилфенил)-5-иодоимидазол **2f** в виде бежевого порошка, 0,392 г, выход 69 %.

^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) (ЯМР спектры соответствуют литературным данным [91]) δ 8.00 (д, $J = 0,8$ Гц, 1H), 7.36 (д, $J = 8,4$ Гц, 2H), 7.29 (д, $J = 8,4$ Гц, 2H), 7.17 (д, $J = 0,8$ Гц, 1H), 2.39 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 140.5, 138.6, 136.8, 134.2, 129.8, 126.5, 74.3, 20.7.



2g: Реакция ацетата **1g** (2 ммоль, 0,818 г) в растворе HFIP согласно *общей процедуре* позволяла получить 1-(3-бромфенил)-5-иодоимидазол **2g** в виде бежевого порошка, 0,377 г, выход 54 %.

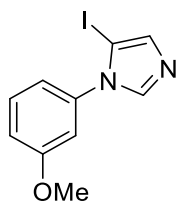
^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) (ЯМР спектры соответствуют литературным данным [91]) δ 8.10 (с, 1H), 7.76-7.73 (м, 2H), 7.55 – 7.47 (м, 2H), 7.20 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 140.7, 138.0, 137.1, 131.8, 131.2, 129.4, 126.0, 121.8, 74.0.



2h: Реакция ацетата **1h** (2 ммоль, 0,688 г) в растворе HFIP согласно *общей процедуре* позволяла получить 1-(3-метилфенил)-5-иодоимидазол **2h** в виде бежевого порошка, 0,426 г, выход 75 %. $T_{\text{пл.}} = 61-62$ °С.

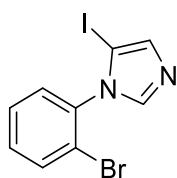
^1H ЯМР (400 МГц, MeOD- d_4) δ 7.95 (с, 1H), 7.43 (т, $J = 7,6$ Гц, 1H), 7.36 (д, $J = 7,6$ Гц, 1H), 7.22 (с, 1H), 7.19-7.17 (м, 2H), 2.44 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (100 МГц,

MeOD- d_4) δ 141.4, 141.1, 138.0, 137.6, 131.2, 130.3, 128.5, 125.0, 73.7, 21.2. HRMS (ESI) m/z : $[M+H]^+$ Вычислено для $C_{10}H_{10}IN_2$ 284.9883; Измерено 284.9874.



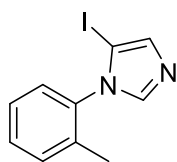
2i: Реакция ацетата **1i** (2 ммоль, 0,72 г) в растворе HFIP согласно *общей процедуре* позволяла получить 1-(3-меткоксифенил)-5-иодоимидазол **2i** в виде бежевого порошка, 0,452 г, выход 75 %.

1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) (ЯМР спектры соответствуют литературным данным [91]) δ 8.04 (с, 1H), 7.47 (т, $J = 8,0$ Гц, 1H), 7.18 (с, 1H), 7.10 (дд, $J = 8,4, 2,4$ Гц, 1H), 7.01-6.98 (м, 2H), 3.82 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 159.7, 140.5, 137.6, 136.9, 130.2, 118.6, 114.6, 112.3, 73.8, 55.5.



2j: Реакция ацетата **1j** (2 ммоль, 0,818 г) в растворе HFIP согласно *общей процедуре* позволяла получить 1-(2-бромифенил)-5-иодоимидазол **2j** в виде белого порошка, 0,420 г, выход 60 %.

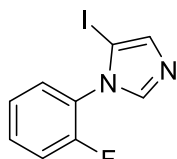
1H ЯМР (400 МГц, MeOD- d_4) (ЯМР спектры соответствуют литературным данным [91]) δ 7.95 (д, $J = 1,2$ Гц, 1H), 7.83 (дд, $J = 8,0, 1,2$ Гц, 1H), 7.57 (тд, $J = 7,6, 1,6$ Гц, 1H), 7.53-7.48 (м, 1H), 7.44 (дд, $J = 7,6; 1,6$ Гц, 1H), 7.22 (д, $J = 1,2$ Гц, 1H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, MeOD- d_4) δ 141.6, 137.5, 137.0, 134.7, 132.9, 131.6, 129.8, 123.9, 74.9.



2k: Реакция ацетата **1k** (2 ммоль, 0,688 г) в растворе HFIP согласно *общей процедуре* позволяла получить 1-(2-метилфенил)-5-иодоимидазол **2k** в виде светло желтого масла, 0,318 г, выход 56 %.

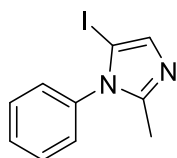
1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) (ЯМР спектры соответствуют литературным данным [91]) δ 7.96 (д, $J = 0,8$ Гц, 1H), 7.49 – 7.44 (м, 2H), 7.40 – 7.36 (м, 1H), 7.24

(д, $J = 7,2$ Гц, 1H), 7.21 (д, $J = 0,8$ Гц, 1H), 1.95 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 140.5, 136.1, 136.1, 135.6, 130.9, 129.8, 128.5, 127.0, 75.2, 17.2.



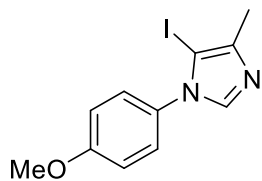
2l: Реакция ацетата **1l** (2 ммоль, 0,696 г) в растворе HFIP согласно *общей процедуре* позволяла получить 1-(2-фторофенил)-5-йодоимидазол **2l** в виде белого порошка, 0,288 г, выход 50 %. $T_{\text{пл.}} = 60\text{-}62$ °С.

^1H ЯМР (400 МГц, MeOD- d_4) δ 7.99 (с, 1H), 7.64 – 7.58 (м, 1H), 7.45-7.36 (м, 3H), 7.23 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, MeOD- d_4) δ 158.7 (д, $J = 250$ Гц), 142.2, 137.4, 133.1 (д, $J = 8$ Гц), 131.0, 126.2 (д, $J = 4$ Гц), 125.9 (д, $J = 13$ Гц), 117.8 (д, $J = 20$ Гц), 74.8. ^{19}F ЯМР (376 МГц, MeOD- d_4) δ -123.2 - -123.1 (м). HRMS (EI) m/z : $[\text{M}]^+$ Вычислено для $\text{C}_9\text{H}_6\text{FIN}_2$ 287.9554; Измерено 287.9554.



2m: Реакция ацетата **1m** (2 ммоль, 0,688 г) в растворе HFIP согласно *общей процедуре* позволяла получить 1-фенил-2-метил-5-йодоимидазол **2m** в виде бежевого порошка, 0,230 г, выход 40 %.

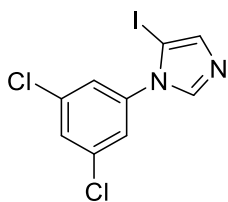
^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) (ЯМР спектры соответствуют литературным данным [91]) δ 7.60–7.52 (м, 3H), 7.34 – 7.32 (м, 2H), 7.04 (с, 1H), 2.19 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 147.2, 137.1, 134.4, 129.5, 129.3, 128.2, 73.5, 14.5.



2n: Реакция ацетата **1n** (2 ммоль, 0,748 г) в растворе HFIP согласно *общей процедуре* позволяла получить 1-(4-метоксифенил)-4-метил-5-йодоимидазол **2n** в виде желтоватого порошка, 0,289 г, выход 46 %. $T_{\text{пл.}} = 83\text{-}85$ °С.

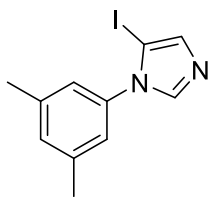
^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 7.93 (с, 1H), 7.32 – 7.28 (м, 2H), 7.10 – 7.06 (м, 2H), 3.82 (с, 3H), 2.16 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 159.3, 142.2,

140.1, 130.1, 128.1, 114.4, 74.3, 55.6, 14.6. HRMS (EI) m/z: [M]⁺ Вычислено для C₁₁H₁₁IN₂O 313.9911; Измерено 313.9911.



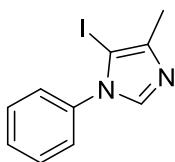
2o: Реакция ацетата **1o** (0,875 ммоль, 0,349 г) в растворе HFIP согласно *общей процедуре* позволяла получить 1-(3,5-дихлорофенил)-5-йодоимидазол **2o** в виде бежевого порошка, 0,171 г, выход 58 %. T_{пл.} = 127-131 °С.

¹H ЯМР (400 МГц, MeOD-*d*₄) δ 8.06 (д, *J* = 0,8 Гц, 1H), 7.69-7.68 (м, 1H), 7.51 (д, *J* = 2 Гц, 2H), 7.23 (д, *J* = 0,8 Гц, 1H). ¹³C ЯМР (100 МГц, MeOD-*d*₄) δ 141.7, 140.0, 138.3, 136.8, 130.5, 127.1, 73.3. HRMS (ESI) m/z: [M+H]⁺ Вычислено для C₉H₆Cl₂IN₂ 338.8947; Измерено 338.8966.



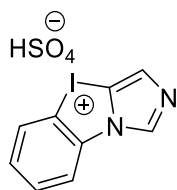
2p: Реакция ацетата **1p** (2 ммоль, 0,716 г) в растворе HFIP согласно *общей процедуре* позволяла получить 1-(3,5-диметилфенил)-5-йодоимидазол **2p** в виде бежевого порошка, 0,375 г, выход 63 %. T_{пл.} = 132-134 °С.

¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 7.99 (с, 1H), 7.17 (с, 2H), 7.03 (с, 2H), 2.35 (с, 6H). ¹³C ЯМР (100 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 140.4, 138.8, 136.8, 136.5, 130.2, 124.2, 74.0, 20.7. HRMS (EI) m/z: [M]⁺ Вычислено для C₁₁H₁₁IN₂ 297.9961; Измерено 297.9961.



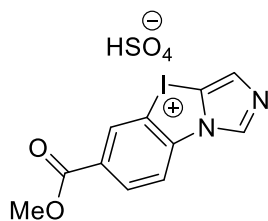
2q: Реакция ацетата **1q** (2 ммоль, 0,688 г) в растворе HFIP согласно *общей процедуре* позволяла получить 1-фенил-4-метил-5-йодоимидазол **2q** в виде бежевого порошка, 0,484 г, выход 87 %.

^1H ЯМР (400 МГц, MeOD- d_4) (ЯМР спектры соответствуют литературным данным [91]) δ 7.95 (с, 1H), 7.58 – 7.53 (м, 3H), 7.39-7.37 (м, 2H), 2.27 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, MeOD- d_4) δ 144.0, 140.9, 138.6, 130.5, 130.4, 128.0, 73.0, 14.4.



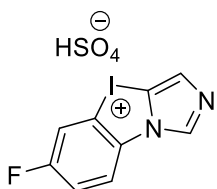
3a: Реакция 1-фенил-5-иодоимидазол **2a** (0,5 ммоль, 0,135 г) с одной порцией Охоне в H_2SO_4 согласно *общей процедуре* приводила к бензо[*d*]имидазо[5,1-*b*][1,3]иодазол-4-ий гидросульфата **3a** в виде белого порошка, 0,154 г, выход: 84 %. $T_{\text{пл.}} = 201\text{-}203$ °С.

^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 9.19 (с, 1H), 8.33 (д, $J = 7,6$ Гц, 1H), 8.13 (д, $J = 8,0$ Гц, 1H), 7.81 (т, $J = 7,6$ Гц, 1H), 7.53 (т, $J = 7,6$ Гц, 1H), 7.41 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 135.7, 134.8, 131.9, 131.50, 131.3, 128.6, 117.3, 112.2, 97.9. HRMS (ESI) m/z : $[\text{M-HSO}_4]^+$ Вычислено для $\text{C}_9\text{H}_6\text{IN}_2$ 268.9570; Измерено 268.9580.



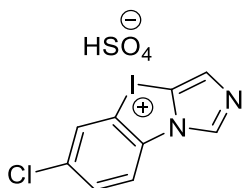
3b: Реакция 4-(5-иодоимидазол-1-ил)бензоата **2b** (0,5 ммоль, 0,164 г) с дополнительной порцией Охоне (0,2 г и 0,3 г соответственно для первой и второй порции окислителя) в H_2SO_4 (0,8 мл для каждой порции) согласно *общей процедуре* приводила к 6-(метоксикарбонил)бензо[*d*]имидазо[5,1-*b*][1,3]иодазол-4-ий гидросульфата **3b** в виде бежевого порошка, 0,212 г, выход: 81 %. $T_{\text{пл.}} = 248\text{-}249$ °С.

^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 9.28 (с, 1H), 8.67 (д, $J = 1,6$ Гц, 1H), 8.43 (д, $J = 8,4$ Гц, 1H), 8.35 (дд, $J = 8,4; 2$ Гц, 1H), 7.45 (с, 1H), 3.92 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 164.4, 138.3, 136.4, 132.9, 132.3, 131.9, 129.1, 117.2, 113.1, 98.9, 52.9. HRMS (ESI) m/z : $[\text{M-HSO}_4]^+$ Вычислено для $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{IN}_2\text{O}_2$ 326.9625; Измерено 326.9625.



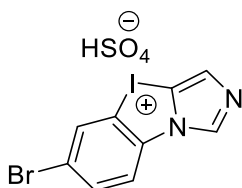
3c: Реакция 1-(4-фторофенил)-5-иодоимдазол **2c** (0,5 ммоль, 0,144 г) с дополнительной порцией Охоне в H_2SO_4 согласно *общей процедуре* приводила к 6-фторобензо[*d*]имидазо[5,1-*b*][1,3]иодазол-4-ий гидросульфата **3c** в виде бежевого порошка, 0,115 г, выход: 60 %. $T_{\text{пл.}} = 224\text{-}227$ °С.

^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 9.16 (с, 1H), 8.38 (дд, $J = 9,2; 4,4$ Гц, 1H), 7.91 (дд, $J = 7,6; 2,8$ Гц, 1H), 7.78 (тд, $J = 8,8; 2,8$ Гц, 1H), 7.41 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 159.9 (д, $J = 247$ Гц), 135.7, 132.1 (д, $J = 2$ Гц), 131.6, 119.4 (д, $J = 24$ Гц), 118.3 (д, $J = 18$ Гц), 118.1, 113.1 (д, $J = 10$ Гц), 98.6. ^{19}F ЯМР (376 МГц, ДМСО- d_6) δ 111.8-111.7 (м). HRMS (ESI) m/z : $[\text{M-HSO}_4]^+$ Вычислено для $\text{C}_9\text{H}_5\text{FIN}_2$ 286.9476; Измерено 286.9462.



3d: Реакция 1-(4-хлорофенил)-5-иодоимдазол **2d** (0,5 ммоль, 0,153 г) с дополнительной порцией Охоне в H_2SO_4 согласно *общей процедуре* приводила к 6-хлоробензо[*d*]имидазо[5,1-*b*][1,3]иодазол-4-ий гидросульфата **3d** в виде бежевого порошка, 0,140 г, выход: 70 %. $T_{\text{пл.}} = 243\text{-}245$ °С.

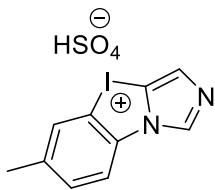
^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 9.06 (с, 1H), 8.38 (с, 1H), 8.24 (д, $J = 8,8$ Гц, 1H), 7.81 (д, $J = 8,4$ Гц, 1H), 7.32 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 135.9, 134.3, 132.0, 131.6, 131.5, 130.4, 118.2, 113.5, 98.6. HRMS (ESI) m/z : $[\text{M-HSO}_4]^+$ Вычислено для $\text{C}_9\text{H}_5\text{ClIN}_2$ 302.9180; Измерено 302,9165.



3e: Реакция 1-(4-бромофенил)-5-иодоимдазол **2e** (0,5 ммоль, 0,175 г) с дополнительной порцией Охоне в H_2SO_4 согласно *общей*

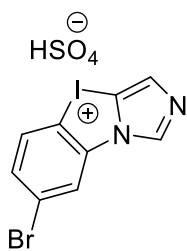
процедуре приводила к 6-бромобензо[*d*]имидазо[5,1-*b*][1,3]иодазол-4-ий гидросульфата **3e** в виде бежевого порошка, 0,180 г, выход: 81 %. $T_{пл.} = 255-258$ °С.

^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 9.20 (с, 1H), 8.29 (д, $J = 8,4$ Гц, 1H), 8.20 (д, $J = 2,0$ Гц, 1H), 8.06 (дд, $J = 8,8; 2,0$ Гц, 1H), 7.41 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 136.0, 134.8, 134.6, 133.1, 131.6, 119.4, 118.7, 113.8, 98.5. HRMS (ESI) m/z : $[\text{M}-\text{HSO}_4]^+$ Вычислено для $\text{C}_9\text{H}_5\text{BrIN}_2$ 346.8675; Измерено 346.8701.



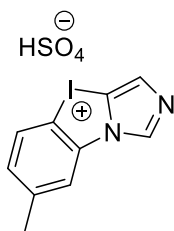
3f: Реакция 1-(4-метилфенил)-5-иодоимидазол **2f** (0,5 ммоль, 0,175 г) с одной порцией Охоне в H_2SO_4 согласно *общей процедуре* приводила к 6-метилбензо[*d*]имидазо[5,1-*b*][1,3]иодазол-4-ий гидросульфата **3f** в виде бежевого порошка, 0,173 г, выход: 91 %. $T_{пл.} = 231-233$ °С.

^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 9.14 (с, 1H), 8.21 (д, $J = 8,0$ Гц, 1H), 7.89 (с, 1H), 7.62 (д, $J = 8,4$ Гц, 1H), 7.39 (с, 1H), 2.44 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 138.7, 135.4, 132.6, 132.5, 131.4, 130.8, 116.8, 112.0, 97.6, 20.8. HRMS (ESI) m/z : $[\text{M}-\text{HSO}_4]^+$ Вычислено для $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{IN}_2$ 282.9727; Измерено 282.9713.



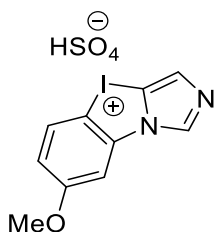
3g: Реакция 1-(3-бромифенил)-5-иодоимидазол **2g** (0,39 ммоль, 0,137 г) с дополнительной порцией Охоне в H_2SO_4 согласно *общей процедуре* приводила к 7-бромобензо[*d*]имидазо[5,1-*b*][1,3]иодазол-4-ий гидросульфата **3g** в виде бежевого порошка, 0,145 г, выход: 84 %. $T_{пл.} = 244-247$ °С.

^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 9.20 (с, 1H), 8.69 (д, $J = 2,0$ Гц, 1H), 8.01 (д, $J = 8,8$ Гц, 1H), 7.71 (дд, $J = 8,8; 2,0$ Гц, 1H), 7.40 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 136.3, 136.0, 132.8, 131.6, 131.1, 125.1, 120.1, 111.5, 98.6. HRMS (ESI) m/z : $[\text{M}-\text{HSO}_4]^+$ Вычислено для $\text{C}_9\text{H}_5\text{BrIN}_2$ 346.8675; Измерено 346.8678.



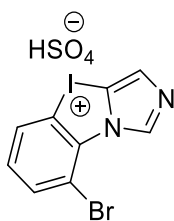
3h: Реакция 1-(3-метилфенил)-5-иодоимидазол **2h** (0,5 ммоль, 0,142 г) с одной порцией Охоне в H_2SO_4 согласно *общей процедуре* приводила к 7-метилбензо[*d*]имидазо[5,1-*b*][1,3]иодазол-4-ий гидросульфата **3h** в виде белого порошка, 0,165 г, выход: 87 %. $T_{\text{пл.}} = 245\text{-}246\text{ }^\circ\text{C}$.

^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 9.10 (s, 1H), 8.18 (d, $J = 0.8$ Гц, 1H), 8.05 (d, $J = 8.4$ Гц, 1H), 7.37 (s, 1H), 7.2-7.30 (m, 1H), 2.47 (s, 3H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 142.3, 135.3, 134.8, 131.5, 131.1, 129.2, 117.4, 108.8, 99.0, 20.8. HRMS (ESI) m/z : $[\text{M-HSO}_4]^+$ Вычислено для $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{IN}_2$ 282.9727; Измерено 282.9726.



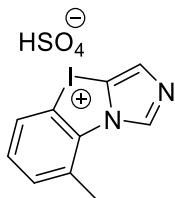
3i: Реакция 1-(3-метоксифенил)-5-иодоимидазол **2i** (0,5 ммоль, 0,150 г) с одной порцией Охоне в H_2SO_4 согласно *общей процедуре* приводила к 7-метоксибензо[*d*]имидазо[5,1-*b*][1,3]иодазол-4-ий гидросульфата **3i** в виде бежевого порошка, 0,150 г, выход: 76 %. $T_{\text{пл.}} = 251\text{-}253\text{ }^\circ\text{C}$.

^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 9.19 (с, 1H), 7.98 (д, $J = 2,8$ Гц, 1H), 7.96 (д, $J = 9,2$ Гц, 1H), 7.38 (с, 1H), 7.12 (дд, $J = 9,2; 2,8$ Гц, 1H), 3.91 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 162.4, 135.9, 135.7, 131.8, 131.6, 115.2, 102.9, 100.8, 98.1, 56.4. HRMS (ESI) m/z : $[\text{M-HSO}_4]^+$ Вычислено для $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{IN}_2\text{O}$ 298.9676; Измерено 298.9665.



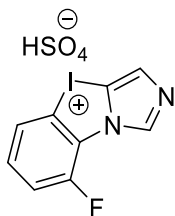
3j: Реакция 1-(2-бромфенил)-5-иодоимидазол **2j** (0,5 ммоль, 0,175 г) с дополнительной порцией Охоне в H_2SO_4 согласно *общей процедуре* приводила к 8-бромобензо[*d*]имидазо[5,1-*b*][1,3]иодазол-4-ий гидросульфата **3j** в виде бежевого порошка, 0,125 г, выход: 56 %. $T_{\text{пл.}} = 179\text{-}181\text{ }^\circ\text{C}$.

^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 9.59 (с, 1H), 8.18 (д, $J = 8,4$ Гц, 1H), 8.10 (д, $J = 8,0$ Гц, 1H), 7.52 (с, 1H), 7.44 (т, $J = 8,0$ Гц, 1H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 137.6, 137.1, 133.7, 131.4, 130.8, 128.9, 114.5, 110.1, 99.0. HRMS (ESI) m/z : $[\text{M}-\text{HSO}_4]^+$ Вычислено для $\text{C}_9\text{H}_5\text{BrIN}_2$ 346.8675; Измерено 346.8676.



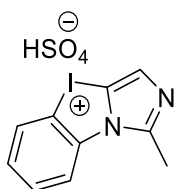
3k: Реакция 1-(2-метилфенил)-5-йодоимидазол **2k** (0,5 ммоль, 0,150 г) с одной порцией Охоне в H_2SO_4 согласно *общей процедуре* приводила к 8-метилбензо[d]имидазо[5,1- b][1,3]иодазол-4-ий гидросульфата **3k** в виде бежевого порошка, 0,119 г, выход: 63 %. $T_{\text{пл.}} = 215-217$ °С.

^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 9.01 (с, 1H), 8.01 (д, $J = 8,4$ Гц, 1H), 7.66 (д, $J = 7,2$ Гц, 1H), 7.49 (с, 1H), 7.44 (т, $J = 8,0$ Гц, 1H), 2.79 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 138.1, 134.8, 134.1, 131.2, 129.0, 128.9, 127.8, 112.3, 97.7, 21.4. HRMS (ESI) m/z : $[\text{M}-\text{HSO}_4]^+$ Вычислено для $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{IN}_2$ 282.9727; Измерено 282.9731.



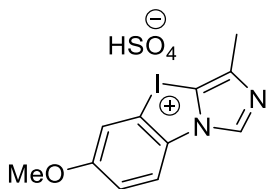
3l: Реакция 1-(2-фторофенил)-5-йодоимидазол **2l** (0,5 ммоль, 0,145 г) с дополнительной порцией Охоне в H_2SO_4 согласно *общей процедуре* приводила к 8-фторобензо[d]имидазо[5,1- b][1,3]иодазол-4-ий гидросульфата **3l** в виде бежевого порошка, 0,118 г, выход: 61 %. $T_{\text{пл.}} = 244-247$ °С.

^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 8.84 (д, $J = 2,0$ Гц, 1H), 7.97 (д, $J = 8,0$ Гц, 1H), 7.83 (дд, $J = 10,8; 8,4$ Гц, 1H), 7.56 (тд, $J = 8,4; 5,2$ Гц, 1H), 7.46 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 152.3 (д, $J = 252$ Гц), 137.4 (д, $J = 13$ Гц), 131.3, 128.7 (д, $J = 6$ Гц), 127.1 (д, $J = 3$ Гц), 124.3 (д, $J = 14$ Гц), 119.1 (д, $J = 18$ Гц), 113.8, 98.9. ^{19}F ЯМР (376 МГц, ДМСО- d_6) δ -120.2 - -120.1 (м). HRMS (ESI) m/z : $[\text{M}-\text{HSO}_4]^+$ Вычислено для $\text{C}_9\text{H}_5\text{FIN}_2$ 286.9476; Измерено 286.9473.



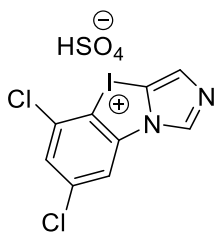
3m: Реакция 1-фенил-2-метил-5-иодоимидазол **2m** (0,5 ммоль, 0,142 г) с одной порцией Охоне в H_2SO_4 согласно *общей процедуре* приводила к 1-метилбензо[*d*]имидазо[5,1-*b*][1,3]иодазол-4-ий гидросульфата **3m** в виде бежевого порошка, 0,154 г, выход: 40 %. $T_{\text{пл.}} = 203\text{-}206\text{ }^\circ\text{C}$.

^1H ЯМР (400 МГц, $\text{DMCO-}d_6$) δ 8.16 (д, $J = 8,0$ Гц, 1H), 8.06 (д, $J = 8,0$ Гц, 1H), 7.80 (т, $J = 7,2$ Гц, 1H), 7.55 (т, $J = 7,6$ Гц, 1H), 7.26 (с, 1H), 2.87 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, $\text{DMCO-}d_6$) δ 145.7, 135.6, 131.9, 131.4, 130.3, 128.0, 118.3, 111.7, 96.4, 16.9. HRMS (ESI) m/z : $[\text{M-HSO}_4]^+$ Вычислено для $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{IN}_2$ 282.9727; Измерено 282.9751.



3n: Реакция 1-(4-метоксифенил)-4-метил-5-иодоимидазол **2n** (0,5 ммоль, 0,157 г) с дополнительной порцией Охоне (0,2 г и 0,3 г соответственно для первой и второй порции окислителя) в H_2SO_4 (0,8 мл для каждой порции) согласно *общей процедуре* приводила к 6-метокси-3-метилбензо[*d*]имидазо[5,1-*b*][1,3]иодазол-4-ий гидросульфата **3n** в виде светло коричневого порошка, 0,103 г, выход: 50 %. $T_{\text{пл.}} = 225\text{-}227\text{ }^\circ\text{C}$.

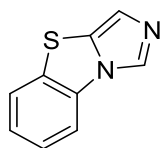
^1H ЯМР (400 МГц, $\text{DMCO-}d_6$) δ 8.11 (с, 1H), 7.82 (дд, $J = 8,8; 2,8$ Гц, 1H), 7.57 (д, $J = 8,8$ Гц, 1H), 7.16 (д, $J = 2,4$ Гц, 1H), 4.02 (с, 3H), 2.52 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, $\text{DMCO-}d_6$) δ 157.6, 148.9, 143.4, 138.4, 133.9, 128.2, 113.9, 106.6, 95.0, 57.9, 14.3. HRMS (ESI) m/z : $[\text{M-HSO}_4]^+$ Вычислено для $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{IN}_2\text{O}$ 312.9832; Измерено 312.9838.



3o: Реакция 1-(3,5-дихлорофенил)-5-иодоимидазол **2o** (0,3 ммоль, 0,102 г) с дополнительной порцией Охоне в H_2SO_4 (*количество*

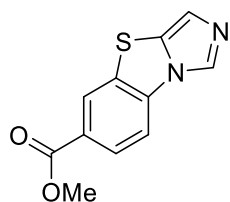
окислителя уменьшено эквивалентно загрузкам субстрата) согласно *общей процедуре* приводила к 5,7-дихлорбензо[*d*]имидазо[5,1-*b*][1,3]иодазол-4-ий гидросульфата **3o** в виде бежевого порошка, 0,11 г, выход: 85 %. $T_{пл.} = 205-208$ °С.

^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 9.18 (с, 1H), 8.45 (с, 1H), 7.80 (с, 1H), 7.56 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 137.3, 137.1, 136.7, 133.9, 133.3, 126.8, 115.8, 99.5, 95.8. HRMS (ESI) m/z : $[\text{M}-\text{HSO}_4]^+$ Вычислено для $\text{C}_9\text{H}_4\text{Cl}_2\text{IN}_2$ 336.8791; Измерено 336.8817.



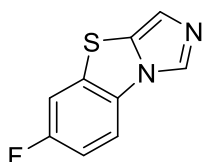
4a: Реакция иодониевой соли **3a** (0,25 ммоль, 0,0915 г) согласно *общей процедуре* приводила к бенз[*d*]имдазо[5,1-*b*]тиазолу **4a** в виде светло желтых кристаллов, 0,0335 г, выход: 77 %. $T_{пл.} = 99-101$ °С.

^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 8.78 (с, 1H), 8.10 (д, $J = 8,0$ Гц, 1H), 7.89 (д, $J = 8,0$ Гц, 1H), 7.51-7.48 (м, 1H), 7.42-7.38 (м, 1H), 7.14 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 132.6, 130.9, 128.2, 127.5, 126.3, 125.8, 124.9, 118.3, 113.8. HRMS (ESI) m/z : $[\text{M}+\text{Na}]^+$ Вычислено для $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}_2\text{SNa}$ 197.0144; Измерено 197.0145.



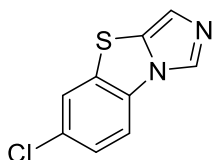
4b: Реакция иодониевой соли **3b** (0,25 ммоль, 0,096 г) согласно *общей процедуре* приводила к метил бенз[*d*]имдазо[5,1-*b*]тиазол-6-карбоксилату **4b** в виде масла, 0,029 г, выход: 50 %.

^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 8.92 (с, 1H), 8.55 (с, 1H), 8.22 (д, $J = 8,4$ Гц, 1H), 8.08 (д, $J = 8,4$ Гц, 1H), 7.22 (с, 1H), 3.89 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 165.4, 134.1, 133.6, 127.6, 127.0, 126.4, 113.8, 52.5. HRMS (EI) m/z : $[\text{M}]^+$ Вычислено для $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ 232.0301; Измерено 232.0301.



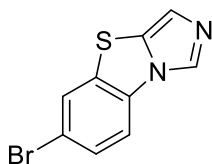
4c: Реакция иодониевой соли **3c** (0,25 ммоль, 0,096 г) согласно *общей процедуре* приводила к 6-фторобенз[*d*]имдазо[5,1-*b*]тиазолу **4c** в виде масла, 0,034 г, выход: 71 %.

^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 8.75 (с, 1H), 8.13 (дд, $J = 8,8$; 4,8 Гц, 1H), 7.88 (дд, $J = 9,2$; 2,4 Гц, 1H), 7.41 – 7.36 (м, 1H), 7.13 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 159.5(д, $J = 240$ Гц), 134.5 (д, $J = 10$ Гц), 127.9, 118.7, 114.8 (д, $J = 10$ Гц), 113.6 (д, $J = 24$ Гц), 111.9 (д, $J = 27$ Гц). ^{19}F ЯМР (376 МГц, ДМСО- d_6) δ -116.0 – -115.9 (м). HRMS (ESI) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ Вычислено для $\text{C}_9\text{H}_6\text{FN}_2\text{S}$ 193.0230; Измерено 193.0230.



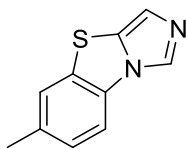
4d: Реакция иодониевой соли **3d** (0,25 ммоль, 0,1 г) согласно *общей процедуре* приводила к 6-хлоробенз[*d*]имдазо[5,1-*b*]тиазолу **4d** в виде светло желтого порошка, 0,039 г, выход: 63 %. $T_{\text{пл.}} = 165\text{-}168$ °С.

^1H ЯМР (400 МГц, MeOD- d_4) δ 8.61 (с, 1H), 7.89 (д, $J = 8,4$ Гц, 1H), 7.76 (д, $J = 2,0$ Гц, 1H), 7.42 (дд, $J = 8,8$; 2,0 Гц, 1H), 7.09 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, MeOD- d_4) δ 136.3, 132.6, 131.3, 130.1, 129.0, 127.5, 125.3, 118.8, 115.6. HRMS (ESI) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ Вычислено для $\text{C}_9\text{H}_6\text{ClN}_2\text{S}$ 208.9935; Измерено 208.9936.



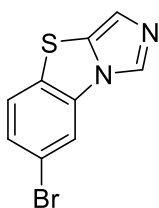
4e: Реакция иодониевой соли **3e** (0,25 ммоль, 0,111 г) согласно *общей процедуре* приводила к 6-бромобенз[*d*]имдазо[5,1-*b*]тиазолу **4e** в виде светло желтого порошка, 0,04 г, выход: 63%. $T_{\text{пл.}} = 186\text{-}188$ °С.

^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 8.78 (с, 1H), 8.21 (д, $J = 1,6$ Гц, 1H), 8.06 (д, $J = 8,4$ Гц, 1H), 7.69 (дд, $J = 8,4$; 2,0 Гц, 1H), 7.14 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 135.0, 130.3, 129.1, 128.5, 127.7, 127.3, 118.5, 117.5, 115.3. HRMS (ESI) m/z : $[\text{M}+\text{Na}]^+$ Вычислено для $\text{C}_9\text{H}_5\text{BrN}_2\text{SNa}$ 274.9249; Измерено 274.9248.



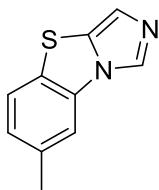
4f: Реакция иодониевой соли **3f** (0,25 ммоль, 0,095 г) согласно *общей процедуре* приводила к 6-метилбенз[*d*]имдазо[5,1-*b*]тиазолу **4f** в виде масла, 0,037 г, выход: 79 %.

^1H ЯМР (400 МГц, MeOD- d_4) δ 8.54 (с, 1H), 7.75 (д, $J = 8,4$ Гц, 1H), 7.47 (с, 1H), 7.22 (д, $J = 8,4$ Гц, 1H), 7.05 (с, 1H), 2.41 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, MeOD- d_4) δ 137.8, 134.4, 130.4, 130.0, 128.5, 128.2, 125.4, 118.3, 114.2, 21.3. HRMS (EI) m/z : $[\text{M}]^+$ Вычислено для $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}$ 188.0403; Измерено 188.0403.



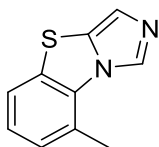
4g: Реакция иодониевой соли **3g** (0,25 ммоль, 0,111 г) согласно *общей процедуре* приводила к 7-бромобенз[*d*]имдазо[5,1-*b*]тиазолу **4g** в виде масла, 0,03 г, выход: 48 %.

^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 8.79 (с, 1H), 8.47 (д, $J = 2,0$ Гц, 1H), 7.86 (д, $J = 8,4$ Гц, 1H), 7.57 (дд, $J = 8,4$; $J = 2,0$ Гц, 1H), 7.13 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 132.2, 132.1, 128.6, 128.4, 128.1, 126.6, 118.5, 118.5, 116.9. HRMS (EI) m/z : $[\text{M}]^+$ Вычислено для $\text{C}_9\text{H}_5\text{BrN}_2\text{S}$ 251.9351; Измерено 251.9357.



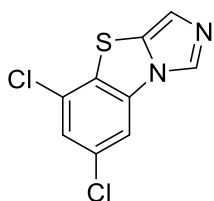
4h: Реакция иодониевой соли **3h** (0,25 ммоль, 0,095 г) согласно *общей процедуре* приводила к 7-метилбенз[*d*]имдазо[5,1-*b*]тиазолу **4h** в виде масла 0,042 г, выход: 89 %.

^1H ЯМР (400 МГц, MeOD- d_4) δ 8.57 (с, 1H), 7.74 (с, 1H), 7.53 (д, $J = 8,0$ Гц, 1H), 7.19 (д, $J = 8,0$ Гц, 1H), 7.06 (с, 1H), 2.46 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, MeOD- d_4) δ 138.1, 132.5, 131.1, 130.4, 128.4, 125.1, 118.3, 118.2, 115.1, 21.3. HRMS (EI) m/z : $[\text{M}]^+$ Вычислено для $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}$ 188.0403; Измерено 188.0403.



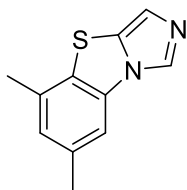
4i: Реакция иодониевой соли **3k** (0,25 ммоль, 0,095 г) согласно *общей процедуре* приводила к 8-метилбенз[*d*]имдазо[5,1-*b*]тиазолу **4i** в виде масла, 0,026 г, выход: 55 %.

^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 8.64 (с, 1H), 7.74 – 7.69 (м, 1H), 7.31 – 7.29 (м, 2H), 7.18 (с, 1H), 2.73 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 132.7, 130.6, 129.9, 128.2, 127.8, 125.5, 125.1, 122.2, 117.7, 19.5. HRMS (EI) m/z : $[\text{M}]^+$ Вычислено для $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}$ 188.0403; Измерено 188.0403.



4j: Реакция иодониевой соли **3o** (0,2 ммоль, 0,087 г) согласно *общей процедуре* (количество реагентов уменьшено эквивалентно загрузкам субстрата) приводила к 5,7-дихлоробенз[*d*]имдазо[5,1-*b*]тиазолу **4j** в виде масла, 0,0245 г, выход: 50 %.

^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 8.81 (с, 1H), 8.38 (д, $J = 2,0$ Гц, 1H), 7.76 (д, $J = 1,6$ Гц, 1H), 7.20 (д, $J = 1,2$ Гц, 1H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 132.6, 131.5, 131.3, 129.2, 128.0, 126.9, 125.0, 119.3, 113.3. HRMS (ESI) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ Вычислено для $\text{C}_9\text{H}_5\text{Cl}_2\text{N}_2\text{S}$ 242.9545; Измерено 242.9539.



4k: Реакция иодониевой соли **3p** (0,25 ммоль, 0,106 г) согласно *общей процедуре* приводила к 5,7-диметилбенз[*d*]имдазо[5,1-*b*]тиазолу **4k** в виде масла, 0,036 г, выход: 71 %.

^1H ЯМР (400 МГц, MeOD- d_4) δ 8.51 (с, 1H), 7.52 (с, 1H), 7.05 (с, 1H), 6.99 (с, 1H), 2.41 (с, 3H), 2.33 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, MeOD- d_4) δ 138.2, 134.8, 132.2, 130.7, 130.2, 128.8, 128.6, 118.3, 112.5, 21.3, 19.5. HRMS (ESI) m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$ Вычислено для $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{S}$ 203.0637; Измерено 203.0648.