

Схема 1.

тами Льюиса) на активированный трёхчленный цикл приводила к образованию алкилизотиоцианата, который подвергался немедленной циклизации с образованием 3,5-дизамещенных пирролидин-2-тионов. Их можно рассматривать как продукты формального [3+2]-циклоприсоединения ДА циклопропанов к изотиоциановой кислоте. Предложенная методология была успешно продемонстрирована на широком круге ДА циклопропанов.

Разработанная процедура обладает потенциалом к масштабированию. Кроме того, было

продемонстрировано, что многократная (вплоть до 4 раз) регенерация протонных ионных жидкостей не оказывает существенного влияния на эффективность превращения. ПИЖ тройного назначения также нашли применение в рамках других реакций, приводящих к синтетически востребованным классам органических соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№21-73-10212).

Список литературы

1. Andreev I. A., Ratmanova N. K., Augustin A. U., Ivanova O. A., Levina I. I., Khrustalev V. N., Werz D. B., Trushkov I. V. // *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2021. – Vol. 60. – № 14. – P. 7927–7934.
2. Jacob A., Barkawitz P., Andreev I. A., Ratmanova N. K., Trushkov I. V., Werz D. B. // *Synlett.*, 2021. – Vol. 32. – № 9. – P. 901–904.

КАРБЕНЫ КАК АКЦЕПТОРЫ ГАЛОГЕННЫХ СВЯЗЕЙ

Н. С. Антонкин, Ю. А. Власенко

Научный руководитель – к.х.н., доцент П. С. Постников

ФГАОУ ВО Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, nsa14@tpu.ru

Карбены уже более 100 лет являются важными интермедиатами в органической химии [1]. Первый стабильный представитель данного класса производных – 1,3-бис(адамантил)имидазолин-2-илиден – был выделен в 1991 году [2]. Вместе с тем, несмотря на большие успехи в изучении данных соединений, на сегодняшний день известны лишь немногочисленные примеры карбенов, стабильными при обычных условиях, что затрудняет работу с ними.

Согласно ряду теоретических исследований, одной из перспективных возможностей стабилизации карбенов является их способность образовывать галогенные связи с гало-

ген производными [3–5]. Данному факту есть и экспериментальные подтверждения, например, синглетное состояние дифенилкарбена может быть стабилизировано *in situ* за счет галогенных связей с трифторметилиодидом [6]. Природой галогенных связей являются слабые взаимодействия между галогенами в составе молекул в качестве донора галогенной связи (за счет поляризации атома и образования области положительного потенциала – σ -дырки), а также донора электронной плотности в качестве акцептора галогенной связи. При всесторонней изученности галогенных связей известно лишь несколько примеров таких взаимодействий, где донора-

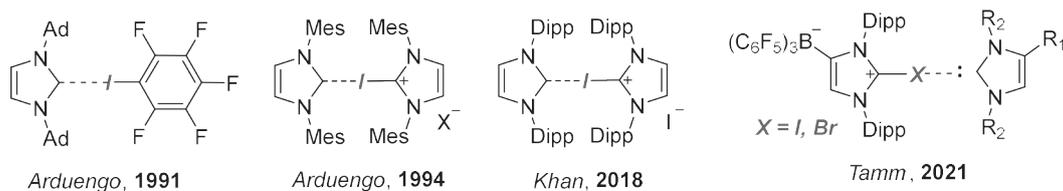


Рис. 1. Известные комплексы карбенов с акцепторами галогенных связей

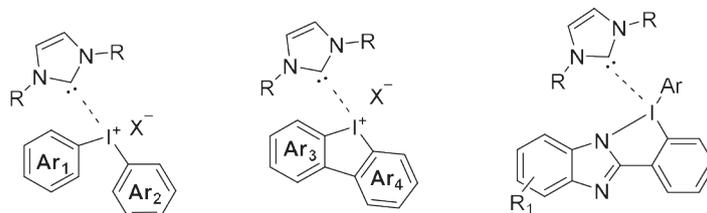


Рис. 2. Предполагаемая структура комплексов карбенов с соединениями иода (III)

ми электронной плотности являются карбены (Рис. 3). Принимая во внимание, что соединениями иода (III) показали себя одними из самых сильных доноров галогенных связей [7], направление исследований возможности стабилизации карбенов данным классом соединений является крайне актуальным с точки зрения влияния на стабильность и реакционную способность.

Таким образом, в данной работе мы представляем изучение структуры комплексов кар-

бенов с соединениями иода (III), образованных за счет галогенных связей (Рис. 2), исследование их стабильность и реакционной способности карбенов в реакциях с диарилиодониевыми солями.

Исследование поддержано Министерством науки и высшего образования Российской Федерации в рамках проекта «Мегагрант» (№ 075-15-2021-585).

Список литературы

1. Dumas J. B., Peligot E. M. *Mémoire sur l'esprit de bois et sur les divers composés étherés qui en proviennent.* – 1835. – V. 58 – P. 5–74.
2. Arduengo III A. J., Harlow R. L., Kline M. *A stable crystalline carbene* // *Journal of the American Chemical Society*, 1991. – V. 113. – № 1. – P. 361–363.
3. Pinter B., Nagels N., Herrebout W. A., De Proft F. *Halogen bonding from a hard and soft acids and bases perspective: investigation by using density functional theory reactivity indices* // *Chemistry—A European Journal*, 2013. – V. 19. – № 2. – P. 519–530.
4. Lv H., Zhuo H. Y., Li Q. Z., Yang X., Li W. Z., Cheng J. B. *Halogen bonds with N-heterocyclic carbenes as halogen acceptors: A partially covalent character* // *Molecular Physics*, 2014. – V. 112. – № 23. – P. 3024–3032.
5. Donoso-Tauda O., Jaque P., Elguero J., Alkorta I. *Traditional and ion-pair halogen-bonded complexes between chlorine and bromine derivatives and a nitrogen-heterocyclic carbene* // *The Journal of Physical Chemistry A.* – 2014. – V. 118. – № 40. – P. 9552–9560.
6. Henkel S., Costa P., Klute L., Sokkar P., Fernandez-Oliva M., Thiel W., Sanchez-Garcia E., Sander W. *Switching the spin state of diphenylcarbene via halogen bonding* // *Journal of the American Chemical Society*, 2016. – V. 138. – № 5. – P. 1689–1697.
7. Heinen F., Engelage E., Dreger A., Weiss R., Huber S. M. *Iodine (III) derivatives as halogen bonding organocatalysts* // *Angewandte Chemie International Edition*, 2018. – V. 57. – № 14. – P. 3830–3833.