

стерических и электронных эффектов на селективность.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (проект №17-73-20023).

Часть работы (синтез субстратов) выполнен в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

ПОЛУЧЕНИЕ ЦВИТТЕР-ИОННЫХ ФОРМ НОВЫХ ФЕНИЛ(2- И 3-ГИДРОКСИ-ФЕНИЛ)ИОДОНИЕВЫХ СОЛЕЙ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ

А. В. Люляев

Научный руководитель – Ph.D., профессор ИШХБМТ А. Йошимура

ФГАОУ ВО Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, lyulyaev.alexandr@mail.ru

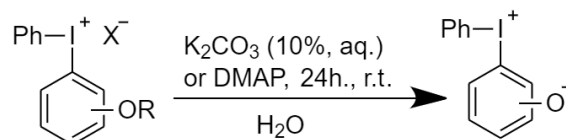
Диарилиодониевые (III) соли, также известные как лямбда-3-иоданы (λ^3 -iodane) по современным рекомендациям ИЮПАК, являются одними из наиболее популярных и зелёных реагентов в органической химии из-за их экологической безопасности и селективности в органическом синтезе. Сама же химия поливалентного иода испытывает беспрецедентное развитие – в основном, широкое применение соединений поливалентного иода обусловлено их схожими свойствами [1] в реакциях, которые традиционно требуют применения катализатора, состоящего из солей или комплексных соединений металлов [2], таких как ртуть, таллий, свинец, осмий, медь и хром, что, безусловно, способно упростить синтез ряда веществ и снизить их остаточную токсичность и стоимость [3]. Одной из таких реакций является палладий-промотируемое C–C сочетание, в котором, последовательно, применялись иодарены, диазониевые соли и иодониевые соли в связи с их высокой [4] реакционной способностью.

С целью развития химии поливалентного иода, научной группой ведётся исследование цвиттер-ионной формы рассмотренных ранее диарилиодониевых солей и способов их получения. Поскольку этот тип соединений поливалентного иода начали изучать сравнительно недавно, свойства иодониевых солей бетаинового типа практически неизвестны. Ожидается, что отсутствие влияния стабилизирующего противоиона и снижение силы мезомерного эффекта OH-группы скажется на реакционной способности рассматриваемых соединений в традиционных для соединений поливалентного иода реакциях.

Недавние работы Йошимуры и соавторов сообщили [5] об успехах в получении цвиттер-ионной фенил(4-оксифенил)иодониевой соли и её предшественника в различных условиях и определении их свойств. Так, например, с помощью рентгеноструктурного анализа, было зафиксировано образование димерного илида цвиттер-ионной соли с соединением-прекурсором, фенил(4-гидроксифенил)иодония бромидом. Изучение свойств изомеров полученной соли является закономерным продолжением работы.

В настоящей работе представлены результаты экспериментов по определению оптимальной методики синтеза цвиттер-ионных фенил(2- и 3-оксифенил)иодониевых солей и их предшественников, а также были определены их физико-химические свойства.

В ходе работы нами были успешно синтезированы целевые цвиттер-ионные иодониевые соли в ряде условий – как ранее известных [6], так и сравнительно новых – из различных прекурсоров (схема 1), а также изучены их физико-химические свойства. Таким образом, полученные экспериментальные данные демонстрируют потенциал рассмотренных цвиттер-ионных диарилиодониевых солей в органическом синтезе.



R = H, Me, Ac or Bn
X⁻ = Br⁻, ⁻OTf, BF₄⁻

Схема 1.

Список литературы

1. Kaiho T. *Iodine chemistry and applications*. – John Wiley & Sons, 2014.
2. Fañanás-Mastral M. *Copper-catalyzed arylation with diaryliodonium salts* // *Synthesis*, 2017. – V. 49. – № 09. – P. 1905–1930.
3. Yusubov M. S., Maskaev A. V., Zhdankin V. V. *Iodonium salts in organic synthesis* // *ARKIVOC: Online Journal of Organic Chemistry*, 2011.
4. Varvoglis A. *Hypervalent iodine in organic synthesis*. – Academic Press, 1996.
5. Yoshimura A. et al. *Preparation and structure of phenolic aryliodonium salts* // *Chemical Communications*, 2018. – V. 54. – № 73. – P. 10363–10366.
6. Prakash O., Kumar M., Kumar R. *A novel and convenient approach for tosyloxylation of aromatic ring of some ortho-substituted phenolic compounds using [hydroxy (tosyloxy) iodo] benzene* // *Tetrahedron*, 2010. – V. 66. – № 31. – P. 5827–5832.

КОМПЛЕКСЫ Ru (II) И Os (II) С 1,1-БИС(4-ИОЛОПИРАЗОЛ-1-ИЛ)МЕТАНОМ: СИНТЕЗ И СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ

В. В. Матвеевская

Научный руководитель – д.х.н., доцент А. С. Потапов

ФГБУН Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН (ИНХ СО РАН)
630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 3, matveevskayavv@mail.ru

Кристаллохимический дизайн является перспективным направлением как фундаментальных, так и прикладных исследований и играет ключевую роль в разработке новых функциональных материалов. Направленный синтез соединений с заданными свойствами требует глубокого понимания структурообразующих сил, участвующих в процессах их сборки. Важную роль в кристаллохимическом дизайне играют межмолекулярные нековалентные взаимодействия. В последнее время внимание привлекают не только классические водородные связи, но и неклассические взаимодействия, в частности галогенные связи (ГС).

В данной работе в качестве донора ГС нами был использован 1,1-бис(4-иодопиразол-1-ил)метан, который помимо образования направленных ГС представляет интерес также в качестве N-донорного лиганда. По реакции с димерами $[Me(p-cym)Cl_2]_2$ (где Me = Ru (II) и Os (II)) нами были получены координационные соединения, состава $[L(p-cym)MeCl]Cl$, в которых 1,1'-бис(4-иодопиразол-1-ил)метан (L) выступает в качестве N,N-бидентатного лиганда (схема 1).

Структура комплексов была подтверждена данными рентгеноструктурного анализа. По данным РСА соединения **1** и **2** имеют одинаковый структурный мотив и представляют собой

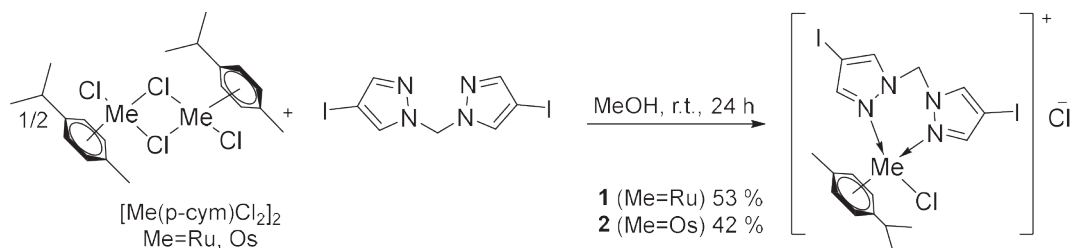


Схема 1. Синтез комплексов **1** и **2**

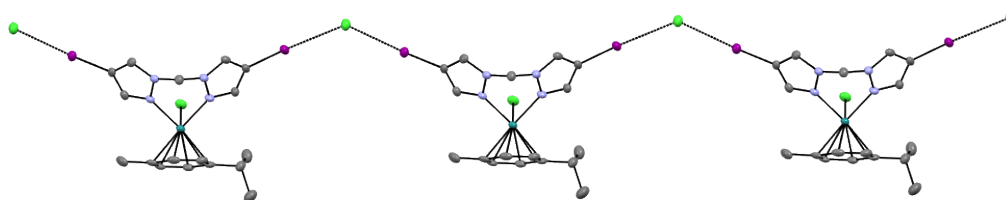


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса **1** (атомы водорода не показаны)