

двойная связь, т.к. она наиболее электроноизбыточна. В молекуле фураноэремофила-14 β ,6 α -олида наиболее замещенной связью является тетразамещенная C7–C8-связь, атомы которой, как указано выше, несут положительные заряды (табл. 1). Однако она менее обогащена электронами из-за смещения электронной плотности в сторону атома кислорода с двумя электронными парами, вследствие чего положительный заряд на α -атоме (C8) в несколько раз больше заряда β -атома (C7). Напротив, связь C11–C12 обладает повышенной электронной плотностью благодаря электронодонорной метильной группе, что подтвердил анализ энергий делокализации.

С другой стороны, известно, что образование эпоксидного цикла подчиняется тем же

стереоэлектронным принципам, что и реакции присоединения к олефинам: процесс происходит стереоселективно, т. е. с наименее пространственно-загруженной стороны. Подход к упомянутой выше тетразамещенной C7–C8-связи экранирован связями C6–H и C9–H. Связь же C11–C12, наоборот, доступна для атаки электрофила.

Более короткая связь C11=C12 указывает на повышенную электронную плотность между атомами, что благоприятствует атаке надкислотой, и является дополнительным подтверждением рассмотрения этой связи как реакционного центра для электрофильной реакции.

Список литературы

1. Угай В.Л., Мантлер С.Н., Мухаметжанова Г.М., Адекенов С.М. Бузульник крупнолистный – перспективный источник терпеноидов / В сб. «Теоретическая и экспериментальная химия». – Караганда, 2023. – С. 340–343.
2. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. *Gaussian 16, Revision A.03*, Wallingford: CT, 2016.
3. Dennington R.D II, Keith T.A. and Millam J.M. *GaussView, Version 6.0*. Gaussian Inc, Wallingford: CT, 2016.

ИОДИДЫ И ПОЛИИОДИДЫ ДИАРИЛИОДОНИЯ: СИНТЕЗ И СТРУКТУРА

И. И. Федорова¹, В. В. Гак¹, Д. М. Иванов¹, Н. С. Солдатова², П. С. Постников²
Научный руководитель – д.х.н., профессор, академик РАН В. Ю. Кукушкин

¹Институт химии СПбГУ
199034, Россия, Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7–9
st061233@student.spbu.ru

²Исследовательская школа химических и биомедицинских технологий ТПУ
634034, Россия, Томск, пр. Ленина, д. 43А

Галогенная связь (ГС) – это притягивающее взаимодействие между нуклеофилом и областью низкой электронной плотности на поверхности атома галогена, которая характеризуется частичным положительным зарядом и называется σ -дыркой [1]. В опубликованном IUPAC перечне доноров ГС приведены соединения как иода(I), так и поливалентного иода, в частности, диарилиодониевые соли, которые были выбраны в качестве объектов проведенного исследования. Особенность данных соединений заключается в том, что они способны образовывать не одну, а две ГС с нуклеофилами одновременно, поскольку обладают двумя σ -дырками, расположенными напротив обоих ковалентных связей C–I. Проведенный литературный поиск показал,

что известны примеры различной супрамолекулярной организации в кристаллах солей диарилиодония, причём самыми распространёнными видами сборки являются полимерная и гетеротетрамерная. Противоионы в свою очередь имели разнообразную природу и могли быть галогенидными [2], псевдогалогенидными [3] или комплексными [4].

Данное научное исследование посвящено изучению ГС в различных иодидах и полииодидах диарилиодония. Было получено 8 соединений, включая 3 иодида, 3 трииодида, октаиодид и смешанный иодид-трииодид. ГС вида C–I...I были идентифицированы во всех случаях. Анализ супрамолекулярной организации в структурах показал, что для иодидов диарилиодония

характерен гетеротетрамерный тип сборки, а для полийодидов в том числе и полимерный тип. В дополнение, был детектировано двойное бифуркатное связывание в структуре одного из трийодидов (рис. 1), других примеров которого нам не удалось найти в литературе. Наличие ГС в изучаемых объектах, а также природа участников контактов были подтверждены квантово-химическими расчётами с периодическими граничными условиями, которые были проведе-

ны в двух расчётных схемах: PBE-D3/jorge-DZP-DKH и PBE-D3/DZVP-MOLOPT-SR-GTH.

Работа была выполнена при использовании оборудования ресурсных центров Санкт-Петербургского Университета, в частности, ресурсных центров «Рентгенодифракционные методы исследования», «Магнитно-резонансные методы исследования» и «Методы анализа состава вещества».

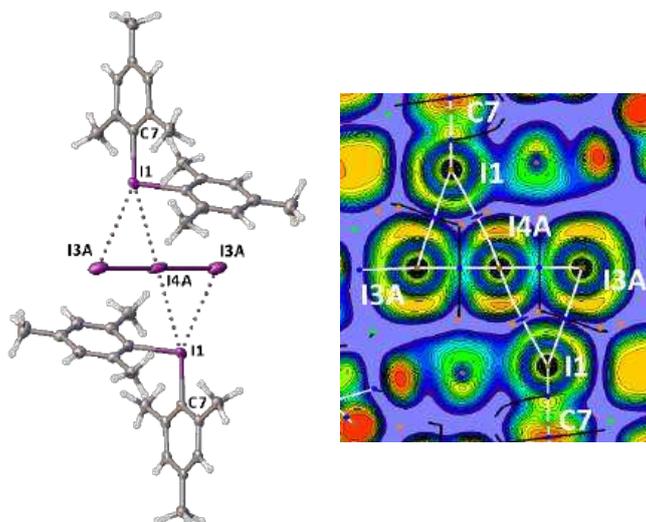


Рис. 1. Двойное бифуркатное связывание в трийодиде диметилиодония

Список литературы

1. Desiraju G.R., Shing Ho P., Kloo L., Legon A.C., Marquardt R., Metrangolo P., Politzer P., Resnati G., Rissanen K. // *Pure and Applied Chemistry*. – 2013. – Vol. 85. – № 8. – P. 1711–1713.
2. Yoshimura A., Shea M.T., Guselnikova O., Postnikov P.S., Rohde G., Saito A., Yusubov M.S., Nemykin V.V., Zhdankin V.V. // *Chemical Communications*. – 2018. – Vol. 54. – № 73. – P. 10363–10366.
3. Postnikov P.S., Guselnikova O.A., Yusubov M.S., Yoshimura A., Nemykin V.N., Zhdankin V.V. // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2015. – Vol. 80. – № 11. – P. 5783–5788.
4. Aliyarova I.S., Ivanov D.M., Soldatova N.S., Novikov A.S., Postnikov P.S., Yusubov M.S., Kukushkin V.Yu. // *Crystal Growth & Design*. – 2021. – Vol. 21. – № 2. – P. 1136–1147.