

УДК 547

Синтез бис(иодониевых) катионов для кристаллохимического дизайнаЕ.В. Князева

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Н.С. Солдатова
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: evk115@tpu.ru

Synthesis of bis(iodonium) cations for crystal engineeringE.V. Knyazeva

Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Ph.D. N.S. Soldatova
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: evk115@tpu.ru

Abstract. *This work describes the syntheses of bis (iodonium) salts. As a result of the study, bis (iodonium) salts of various compositions with good and quantitative yields were obtained. The produced compounds were synthesized using 4 new approaches based on the solubility of the intermediate. The synthesis of an intermediate compound, the Koser reagent, by an oxidizer was also optimized.*

Key words: *halogen bond, crystal engineering, bis(iodonium) salts, synthesis, arylation*

Введение

Создание новых материалов, содержащий невалентные взаимодействия, в последнее время привлекает внимание ученых. Одним из типов невалентных взаимодействий является галогенная связь (ГС), формирующаяся между положительно заряженной областью на атоме галогена и основанием Льюиса. Данный тип взаимодействия, по сравнению с водородными связями, является направленным и сильным [1].

Поскольку галогенные и водородные связи обладают схожими свойствами, галогенные связи могут служить превосходной альтернативой водородным связям. В качестве примера можно отметить применение как водородных, так и галогенных связей в фоточувствительных рецепторах [2].

Моновалентные галогены образуют только одну галогенную связь из-за единственной σ -дырки, в то время как поливалентные, имея две σ -дырки, могут формировать две ГС, что делает их полезными для кристаллохимического дизайна материалов.

В настоящее время ученые проявляют возросший интерес к соединениям гипервалентного иода (СГИ) в сфере органического синтеза, рассматривая их как мягкие и высокоселективные реагенты. Эти соединения способны эффективно заменять тяжелые металлы или дорогостоящие металлоорганические катализаторы, что делает их весьма привлекательными для использования как в химической промышленности, так и в лабораторной практике [3]. Диарилиодониевые соли представляют собой особую категорию среди различных типов СГИ. Они не только демонстрируют уникальные реакционные свойства, но и используются в качестве тектонов для создания пористых материалов, что открывает новые перспективы в сфере материаловедения [4]. Среди различных иодониевых солей особое внимание заслуживают бис(иодониевые) производные. Это обусловлено их значительной ролью в катализаторах (в реакциях Михаэля или нитро-Михаэля, а также реакциях Дильса-Альдера [5]) и органическом синтезе (в арилировании по Миниши [6] или получению 2,2' – диодбиариллов [7] и м-бензина [8]).

Перспективным направлением исследований является использование бис(иодониевых) катионов как строительных элементов для создания супрамолекулярных структур, благодаря их способности формировать разнообразные взаимодействия.

Таким образом, целью данной работы является разработка и оптимизация подходов к синтезу бис(иодониевых) катионов для применения их в кристаллохимическом дизайне.

Экспериментальная часть

Для получения бис(иодониевых) солей различного состава нами были разработаны методы синтеза с использованием диодаренов как субстратов. Структура и чистота полученных соединений была доказана методами ЯМР-спектроскопии, рентгеноструктурным анализом.

Результаты

При анализе литературы выявлены два основных подхода к получению иодониевых солей: прямое окисление диодарена [9] и синтез соединений гипервалентного иода (III) с последующим арилированием [10]. При прямом окислении могут образовываться нежелательные примеси моно-производного, что снижает чистоту бис(иодониевых) солей. Использование реагента Козера позволяет лучше контролировать образование примесей и предотвращает недоокисление. Оптимизирован синтез реагентов Козера с двукратным избытком окислителя для повышения эффективности (рис. 1).

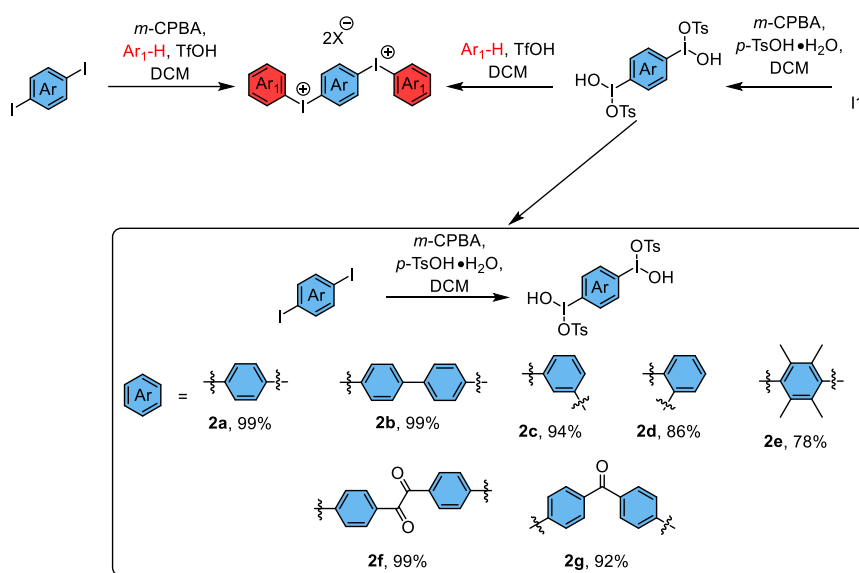


Рис. 1. Синтетическая схема получения иодониевых солей и реагентов Козера

Были разработаны 4 метода синтеза бис(иодониевых) солей. Метод А основан на высокой растворимости промежуточного продукта, что улучшает реакцию и обеспечивает чистоту и выход бис(соли). Однако при использовании хлорбензола и некоторых диодаренов возникает много моно-производного. Для устранения этой примеси применяется метод Б с добавлением кислоты для повышения растворимости.

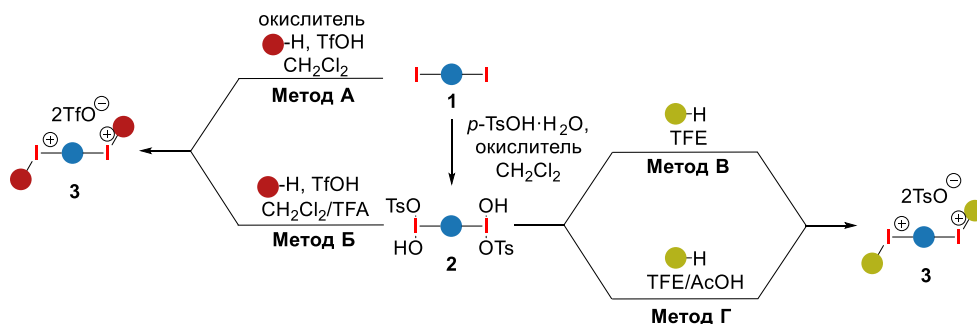


Рис. 2. Синтетическая схема получения бис(иодониевых) солей

Что касается богатых электронами реагентов, таких как 1,3,5-триметоксибензол или анизол, то для них требуется более мягкий подход. В связи с этим были разработаны методы В и Г. Метод В позволяет получать бис(иодониевые) соли непосредственным арилированием реагента Козера в трифторэтаноле. Однако, в случае метода Г, аналогично методу Б, необходима добавка кислоты для повышения растворимости интермедиата (рис. 2). Выходы продуктов составляют от 66 % до 99 %.

Заключение

В результате исследования были получены бис(иодониевые) соли различного состава с хорошими и количественными выходами. Эти соединения представляют собой интересные объекты для дальнейшего изучения, поскольку их уникальные структурные характеристики и свойства открывают новые горизонты в области химии.

Список литературы

1. Cavallo G. et al. The halogen bond // Chemical reviews. – 2016. – Vol. 116, № 4. – С. 2478–2601.
2. Kerckhoffs A., Moss I., Langton M.J. Photo-switchable anion binding and catalysis with a visible light responsive halogen bonding receptor // Chemical Communications. – 2023. – Vol. 59, № 1. – P. 51–54.
3. Merritt E.A., Olofsson B. Diaryliodonium salts: a journey from obscurity to fame // Angewandte Chemie International Edition. – 2009. – Vol. 48, № 48. – P. 9052–9070.
4. Soldatova N.S. et al. Zwitterionic iodonium species afford halogen bond-based porous organic frameworks // Chemical Science. – 2022. – Vol. 13, № 19. – С. 5650–5658.
5. Heinen F. et al. A bidentate iodine (III)-based halogen-bond donor as a powerful organocatalyst // Angewandte Chemie International Edition. – 2021. – Vol. 60, № 10. – С. 5069–5073.
6. Lee J.B. et al. Rapid access to polycyclic N-heteroarenes from unactivated, simple azines via a base-promoted Minisci-type annulation // Nature Communications. – 2022. – Vol. 13, № 1. – С. 2421.
7. Wu B., Yoshikai N. Conversion of 2-Iodobiaryls into 2, 2'-Diiodobiaryls via Oxidation-Iodination Sequences: A Versatile Route to Ladder-Type Heterofluorenes // Angewandte Chemie International Edition. – 2015. – Vol. 54, № 30. – С. 8736–8739.
8. Koyamada K., Miyamoto K., Uchiyama M. Room-temperature synthesis of m-benzyne // Nature Synthesis. – 2024. – Vol. 3, № 9. – С. 1083–1090.
9. Carreras V., Sandtorv A.H., Stuart D.R. Synthesis of aryl (2, 4, 6-trimethoxyphenyl) iodonium trifluoroacetate salts // The Journal of organic chemistry. – 2017. – Vol. 82, № 2. – С. 1279–1284.
10. Stang P.J., Zhdankin V.V., Zefirov N.S. 1, 4-Bis (iodosyl) benzene: an Efficient Reagent for the Preparation of (p-Phenylene) bisiodonium Salts // Mendeleev Communications. – 1992. – Vol. 2, № 4. – С. 159–160.