

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА БИС-ИОДОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

А. Д. Раджабов

Научный руководитель – к.х.н., доцент Н. С. Солдатова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, Томск, проспект Ленина, д. 30

В последние десятилетия интерес к области гипервалентного иодакратно вырос. Такой интерес связан с уникальными свойствами данного класса соединений. Одной из самых исследуемых классов соединений в области гипервалентного иода являются диарилиодониевые соли (ДАИС). Диарилиодониевые соли активно используются для арилирования широкого ряда субстратов [1], в органокатализе [2]. По сравнению с рутинно исследуемыми моновалентными соединениями иода, несущими одну сигма дырку, ДАИС обладают двумя сигма дырками в направлении двух C–I связей. Также, являясь легкополяризуемым, атом иода в виде катиона обладает большим сигма-дырочным потенциалом по сравнению с моновалентными аналогами. Перечисленные преимущества обуславливают интерес и использование ДАИС, как структурных элементов, в области кристаллохимического дизайна невалентно-связанных супрамолекулярных систем [3].

Основными стратегиями изменения и усложнения супрамолекулярных сборок на основе ДАИС является усложнение катионной и/или анионной части. Усложнение катионной части молекулы может значительно повлиять на характер супрамолекулярной сборки. С целью усложнения катионной части, в структуру ДАИС возможно введение дополнительных донорных центров связывания. Таким дополнительным центром связывания может выступать второй иодониевый центр. Такого рода соединения как бис-диарилиодониевые соли будут нести уже не

две сигма дырки в одном молекулярном объекте, а четыре, что может значительно усложнить картину супрамолекулярной сборки. Данную стратегию мы осуществили в настоящей работе, проведя синтез, характеризацию исследуя кристаллическую структуру бис-диарилиодониевых солей.

Для синтеза целевых молекул были использованы такие субстраты как 1,4-диодбензол и 4,4'-диодбифенил. Синтез целевых молекул производился в две стадии. На первой стадии была проведена оптимизация реакционных условий и непосредственно синтез промежуточных бис-(гидрокси(тозилокси))иодаренов **1** из диодаренов с помощью окисляющего агента *m*CPBA и толуолсульфокислоты. На втором этапе также была проведена оптимизация и уже синтезированы целевые бис-диарилиодониевые соли **2** (Схема 1).

Выход соединений **1** составил 99 % и 100 % соответственно для $n = 1$ и 2. Выход целевых

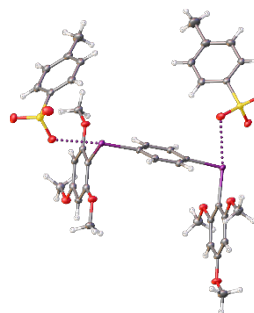


Рис. 1. Кристаллическая структура 1,4-фенилен-бис((2,4,6-триметоксифенил)иодоний) тозилата

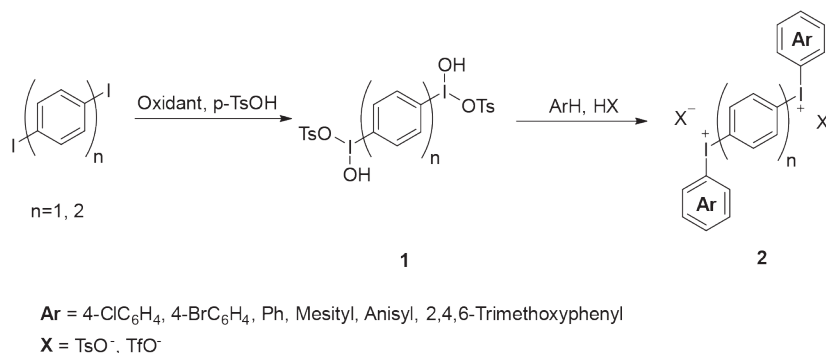


Схема 1. Синтез бис-диарилиодониевых солей

соединений **2** варьировался от 53 % до 98 %. Структура полученных бис-диарилиодониевых солей была доказана современными методами физико-химического анализа. Также для некоторых представителей ряда были выращены кри-

сталлы и их структура была изучена методом рентгеновской дифракции (Рис. 1).

Работа выполнена при поддержке РФФИ проект № 21-73-00148 и проекта Мега-грант № 075-15-2021-585.

Список литературы

1. Villo P., Olofsson B. *Arylations Promoted by Hypervalent Iodine Reagents // PATAI'S Chemistry of Functional Groups*. Wiley, 2018. – P. 1–61.
2. Sutar R. L., Huber S. M. *Exploration of Halogen Bonding for the Catalysis of Organic Reactions // Supramolecular Catalysis*. Wiley, 2022. – P. 413–426.
3. Soldatova N. S. et al. *Zwitterionic iodonium species afford halogen bond-based porous organic frameworks // Chem Sci.*, 2022. – Vol. 13. – № 19. – P. 5650–5658.

ЛАНТАНОИДСОДЕРЖАЩИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ МЯГКООСНОВНЫХ ДИТОПНЫХ ЛИНКЕРОВ

А. Ф. Рогожин, В. А. Ильичев, М. Н. Бочкарев
Научный руководитель – д.х.н., профессор М. Н. Бочкарев

ИМХ РАН им. Г. А. Разуваева
г. Нижний Новгород, ул. Тропинина 49, atonrog@gmail.com

Среди люминесцентных координационных соединений лантаноидов с сенсibiliзирующими лигандами особенный интерес сегодня вызывают координационные полимеры (КП), в том числе металл-органические каркасные структуры (МОКС). Этот интерес связан как с уникальными люминесцентными характеристиками самих лантаноидов, так и с преимуществами МОКС, обеспечивающими возможность влияния структурных факторов на конечные свойства получаемых материалов. Подобные соединения перспективны в качестве сцинтилляторов и люминесцентных сенсоров, могут использоваться в нелинейной оптике и выступать как гетерогенные катализаторы.

В данной работе рассмотрен синтез ряда ранее неизвестных мягкоосновных линкеров - дитопных меркаптотиазолов и их применение для синтеза КП. Ранее нами было установлено, что подобные соединения способны образовывать молекулярные комплексы и 2D КП, содержащие ионы натрия [1].

Реакциями соответствующих силиламидов лантаноидов $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Er}$,

Yb) с протонированным дитопным лигандом бензо[1,2-:4,5]бис(тиазол)-2,6-дитиолом (H_2L) в ДМСО получены лантаноидсодержащие ионные комплексы $[\text{Ln}(\text{DMSO})_8][\text{L}]_{1,5}$, где ион лантаноида координирован восемью молекулами диметилсульфоксида, а анионный дитиолятный лиганд присутствует в депротонированной форме. Установлено, что в смеси растворителей диметилсульфоксид-диоксан ионные соли трансформируются в 2D координационные полимеры лантаноидов $[\text{LnL}_3(\text{DMSO})_3]_n$, проявляющие характеристичную металл-центрированную эмиссию в ближнем ИК-диапазоне. 2D КП полимер неодима был охарактеризован рентгеноструктурно. С использованием методов время-разрешенной ФЛ спектроскопии были установлены времена жизни возбужденных состояний в диапазоне 2–12 μs . Продемонстрированы сенсibiliзирующие свойства бензо[1,2-:4,5]бис(тиазол)-2,6-дитиола.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ № 20-73-10115.