

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ N-КООДИНИРОВАННЫХ (ПСЕВДО)ЦИКЛИЧЕСКИХ λ^5 -ИОДАНОВ

Н. С. Антонкин

Научный руководитель – д.х.н., профессор П. С. Постников

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

Соединения гипервалентного иода (СГИ) являются большой группой реагентов, находящих широкое применение в органическом синтезе в различных окислительных превращениях. СГИ разделяют на λ^5 - (соединения пятивалентного иода) и λ^3 -иоданы (соединения трехвалентного иода). Органические производные пятивалентного иода в первую очередь известны как мягкие и селективные реагенты для окисления спиртов, фенолов и аминов, а также других превращениях [1].

Исторически первыми представителями λ^5 -иоданов являлись иодилбензолы, являющиеся взрывоопасными веществами, и циклическая 2-иодоксибензойная кислота (IBX) (Рис. 1, А) [2]. Именно IBX получила наибольшее распространение в связи с повышенной стабильностью по сравнению с ациклическими производными и уникальной селективностью в окислительных превращениях, в особенности в окислении спиртов. Несмотря на преимущества IBX по сравнению с ациклическими иоданами данный реагент не лишен недостатков – его низкая растворимость в большинстве органических растворителей значительно ограничивает его применение. Начиная с 1990-х был получен широкий ряд λ^5 -иоданов – производных IBX отличающихся более высокой растворимостью (Рис. 1, В).

Одним из подходов для увеличения растворимости является получение псевдо(циклических) производных (Рис. 1, С), где атом иода связан вторичными взаимодействиями с ка-

ким-либо нуклеофильным атомом. До недавнего момента большинство исследований было сосредоточено на кислород-координированных производных при этом N-координированные иоданы практически не исследованы в контексте производных пятивалентного иода. Для тех же примеров, что могли бы теоретически быть определены как азот-связанные остаются неизвестными кристаллическая структура, а соответственно нет и прямого подтверждения их координации [3, 4]. Нашей научной группой ранее были исследованы λ^3 -иоданы координированные с N-гетероциклами в орто-положении к иоду (Рис. 2, А) и показано, что они обладают повышенной реакционной способностью и стабильностью по сравнению с аналогичными O-связанными производными [5, 6, 7].

Исходя из сказанного выше в данной работе нами была поставлена цель разработать метод получения (псевдо)циклических λ^5 -иоданов координированных на N-гетероциклы в орто-положении, изучить их строение и реакционную способность (Рис. 2, В).

Таким образом, по результатам исследования нами был разработан метод получения (псевдо)циклических N-координированных λ^5 -иоданов, получены их кристаллические структуры, а также изучена реакционная способность в реакциях окисления спиртов и сульфидов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-585 (Мегагрант).

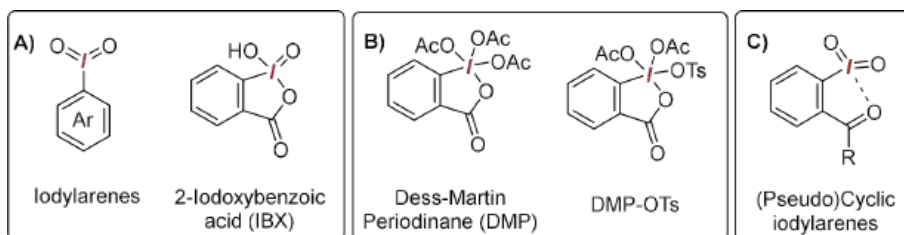


Рис. 1. Некоторые представители λ^5 -иоданов

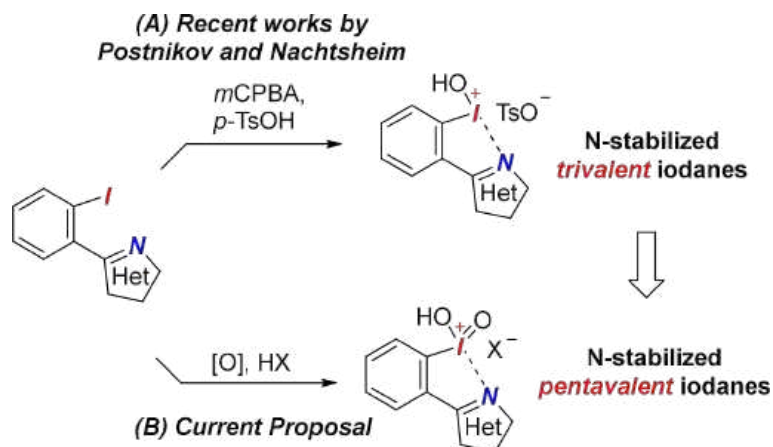


Рис. 2. Схема синтеза N-координированных λ^5 -иоданов

Список литературы

1. Zhdankin V.V. // *J. Org. Chem.* – 2011. – V. 76. – P. 1185–1197.
2. Hartmann C., Meyer V. // *Chem. Ber.* – 1893. – V. 26. – 1727–1732.
3. Boppisetti J.K., Birman V.B. // *Org. Lett.* – 2009. – V. 11. – № 6. – P. 1221–1223.
4. Powers D.C. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2018. – V. 57. – P. 7205–7209.
5. Nachtsheim B.J., Postnikov P.S. et al. // *Beilstein J. Org. Chem.* – 2019. – V. 15. – P. 2311–2318.
6. Zhdankin V.V., Yusubov M.S. // *J. Org. Chem.* – 2018. – V. 83. – P. 12056–12070.
7. Boelke A., Lork E., Nachtsheim B. // *J. Chem. Eur. J.* – 2018. – V. 24. – P. 18653–18657.

ВНЕШНИЕ И ВНУТРЕННИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ХЛОПКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ИЗМЕНЕНИЕ ЕЕ СВОЙСТВ

И. К. Баданов, Г. А. Касымова, Р. Р. Баданова
 Научный руководитель – к.т.н., профессор К. И. Баданов
 Таразский региональный университет им. М. Х. Дулати
 Республика Казахстан, г. Тараз, ул. Толе би, 60
 kenzebad@mail.ru

Хлопковая целлюлоза претерпевает изменения внешней поверхности и внутреннего объема после воздействия различных химических растворов, применяемых в отделке целлюлозных материалов [1]. В таблице 1 приведены основные преимущества и недостатки способа отбеливания без использования силиката натрия.

Преимущества: предельная экономичность, меньше потребность в оборудовании, меньшая потребность в энергии. **Недостатки:** результат зависит от качества сырья.

На рис. 1 приведены снимки поверхности волокна хлопчатобумажной ткани, подвергнутые предварительной подготовке и процессу беления.

У хлопковой целлюлозы специфическое строение волокна, которое напоминает форму

сплюсненной восьмерки (исходное). По сути это два канала, которые образуются в процессе роста хлопчатника. Хлопковая волокна – это гигроскопичный материал. Но в процессах подготовки ее стремятся увеличить, чтобы ускорить протекание процессов крашения и т. д. Способность интенсивно сорбировать растворы можно добиться изменением формы хлопкового волокна, т.е. изменив форму и придав ей форму цилиндра. Если два канала у хлопковой целлюлозы объединить в один и придать ей форму цилиндра, то волокно сразу приобретет несколько положительных свойств: увеличится сорбционная способность, повысится прочность и блеск волокна. В этой связи представляло интерес рассмотреть поперечные срезы волокон после обработок. Формы