

На правах рукописи



Антонкин Никита Сергеевич

**Синтез, исследование структуры и реакционной способности в  
реакциях окисления и фотохимических процессах новых  
представителей N-координированных иоданов**

АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

1.4.3 Органическая химия

Томск – 2026

Работа выполнена на базе Исследовательской школы химических и биомедицинских технологий (ИШХБМТ) федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ФГАОУ ВО НИ ТПУ)

**Научный руководитель:** **Постников Павел Сергеевич**

доктор химических наук, профессор ИШХБМТ  
ФГАОУ ВО НИ ТПУ

**Официальные оппоненты:** **Ферштат Леонид Леонидович**

доктор химических наук, профессор РАН,  
заведующий лабораторией азотсодержащих  
соединений, Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки Института  
органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН (ИОХ  
РАН), г. Москва

**Толстикова Святослав Евгеньевич**

кандидат химических наук, старший научный  
сотрудник лаборатории многоспиновых  
координационных соединений, Федерального  
государственного бюджетного учреждения науки  
Института «Международный томографический  
центр» Сибирского отделения Российской академии  
наук (МТЦ СО РАН), г. Новосибирск

**Ведущая организация:**

Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Институт элементоорганических  
соединений им. А.Н. Несмеянова Российской  
академии наук (ИНЭОС РАН), г. Москва

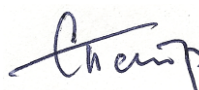
Защита состоится «19» июня 2026 г. в 09:30 на заседании диссертационного совета 24.1.192.02, созданного на базе НИОХ СО РАН по адресу: Российская Федерация, 630090, г. Новосибирск, проспект акад. Лаврентьева, д. 9.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИОХ СО РАН и на сайте по адресу: <http://web.nioch.nsc.ru/>. Текст автореферата размещен на сайте Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования и науки Российской Федерации по адресу: <https://vak.minobrnauki.gov.ru/main>.

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах, заверенные печатью, просим отправлять по адресу: Российская Федерация, 630090, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, д. 9, Новосибирский институт органической химии, ученому секретарю диссертационного совета 24.1.192.02; e-mail: [dissovet@nioch.nsc.ru](mailto:dissovet@nioch.nsc.ru).

Автореферат разослан «06» мая 2026 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
кандидат химических наук



Патрушев С.С.

## Введение

**Актуальность исследования.** Соединения гипервалентного иода (СГИ) являются обширной группой органических реагентов, представленных  $\lambda^3$ - и  $\lambda^5$ -иоданами.  $\lambda^3$ -Иоданы зарекомендовали себя в качестве реагентов переноса функциональных групп в реакциях арилирования, трифторметилирования, азидирования и многих других. С другой стороны, производные иода(V) активно используются в качестве селективных окислителей для широкого круга органических субстратов, но в первую очередь для селективного окисления спиртов до карбонильных соединений. Спектр применения СГИ не ограничивается лишь вышеперечисленным. За последнее время они часто выступали в качестве катализаторов в невалентном катализе, реагентов для модификации поверхности и как строительные блоки в кристаллохимическом дизайне для создания органических супрамолекулярных каркасов. Среди всего разнообразия СГИ отдельно выделяют псевдоциклические иоданы, в которых донор электронной плотности в *орто*-заместителе координирован на атом иода, что часто приводит к повышенной растворимости и усилению реакционной способности в различных реакциях.

Данные псевдоциклические производные, в основном, представлены хорошо исследованными О-координированными иоданами, при этом N-координированные производные до недавнего времени были представлены лишь единичными примерами и остаются неизученными во многих отношениях. Это справедливо как для N-координированных  $\lambda^3$ -иоданов, так и для  $\lambda^5$ -иоданов, синтетические подходы к которым неизвестны. Более того, весомая часть известных исследований псевдоциклических N-координированных иоданов была опубликована нашей научной группой.

Таким образом, данное диссертационное исследование является логическим продолжением цикла работ, посвященных химии N-координированных иоданов, и призвано вывести на новый уровень методы их получения, знания о структуре и свойствах данных соединений, а также открыть их новые реакции.

**Целью работы** является разработка синтетических подходов к новым псевдоциклическим N-координированным соединениям гипервалентного иода(V) и исследование уже известных, преимущественно псевдоциклических, производных в контексте новой реакционной способности в фотохимических реакциях.

### Задачи

1. Разработать синтетические подходы к новым N-гетероцикл-координированным органическим производным иода(V) ( $\lambda^5$ -иоданам).
2. Изучить структурные свойства полученных  $\lambda^5$ -иоданов, оценить их термическую стабильность и исследовать границы синтетической применимости в классических окислительных превращениях.
3. Исследовать процессы фоторедокс-катализируемого радикального арилирования в ряду иодониевых солей в реакциях с изонитрилами как известными акцепторами радикалов.

### Научная новизна

1. Предложена новая группа псевдоциклических реагентов на основе гипервалентного иода, содержащая азаетероциклы в *орто*-положении к атому иода, разработаны синтетические подходы к ним, а также установлена высокая реакционная способность в реакциях окисления спиртов в сочетании с ангидридами кислот в качестве добавок. Впервые экспериментально подтверждено внутримолекулярное взаимодействие  $N\cdots I$  в структуре псевдоциклических  $\lambda^5$ -иоданов.
2. Впервые показана возможность фоторедокс-катализируемого арилирования изонитрилов иодониевыми солями с захватом внешнего нуклеофила для получения бензамидов, а не циклических продуктов.
3. Впервые обнаружено, что псевдоциклические N-координированные иодониевые соли способны вступать в реакции формального [4+1]-циклоприсоединения с изонитрилами в условиях фоторедокс-катализа, приводящие к образованию аннелированных изоиндолов.

## **Теоретическая и практическая значимость диссертационной работы**

1. Разработан удобный метод синтеза, в том числе и на граммовом масштабе, новых N-гетероцикл-координированных псевдоциклических  $\lambda^5$ -иоданов на основе (2-иодофенил)азолов с использованием Oxone® как дешевого и безопасного окислителя.

2. Разработан метод синтеза N-замещенных бензамидов через арилирование изонитрилов с помощью иодониевых солей в мягких фоторедокс-каталитических условиях.

3. Разработан метод получения различных поликонденсированных производных изоиндола на основе фоторедокс-катализируемого формального [4+1]-циклоприсоединения N-координированных псевдоциклических иодониевых солей и изонитрилов. Метод масштабирован на граммовый масштаб без существенного падения выхода.

## **Положения, выносимые на защиту**

1. Метод синтеза новых N-гетероцикл-координированных псевдоциклических  $\lambda^5$ -иоданов прямым окислением 2-азоилиодбензолов действием Oxone, экспериментальное подтверждение псевдоциклического характера их структуры и метод окисления спиртов с использованием 1-(2-иодилфенил)-1*H*-индазола в качестве окислителя.

2. Новая фоторедокс-катализируемая реакция арилирования изонитрилов симметричными и несимметричными иодониевыми солями с образованием N-замещенных бензамидов.

3. Новая фоторедокс-катализируемая реакция формального [4+1]-циклоприсоединения псевдоциклических N-координированных иодониевых солей к изонитрилам с образованием конденсированных изоиндолов.

## **Методология и методы исследования**

Экспериментальная часть работы выполнена в соответствии с принципами органического синтеза. Методики химических реакций воспроизводимы. Продукты реакции были выделены при помощи экстракции или фильтрации и при необходимости очищались при помощи перекристаллизации или колоночной хроматографии на силикагеле. Структура и чистота полученных соединений подтверждались при помощи методов масс-спектрометрии высокого разрешения (МСВР) и ЯМР спектроскопии на основании спектров  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$  и в некоторых случаях двухмерных спектров ЯМР с различными типами корреляции. Для части структур строение однозначно установлено с использованием монокристаллической рентгеновской дифракции.

## **Степень достоверности**

Для выполнения экспериментов использовались только сертифицированные исходные соединения с подтвержденной структурой. Для ранее неизвестных соединений, полученных в ходе экспериментальной работы, структура устанавливалась на основании физико-химических методов анализа, в первую очередь, ЯМР и МСВР. Для известных соединений физико-химические характеристики совпадают с литературными.

## **Апробация работы**

Отдельные части работы докладывались и обсуждались на нескольких международных и всероссийских конференциях, в том числе на международной конференции «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2023 год), всероссийской конференции с международным участием "Идеи и наследие А.Е. Фаворского в органической химии" (Санкт-Петербург, 2025 год), всероссийском конгрессе по химии гетероциклических соединений KOST-2025 (Владикавказ, 2025 год), международной конференции «New Emerging Trends in Chemistry» (NewTrendsChem-2025) (Армения, г. Ереван, 2025 год) и некоторых других. По теме работы опубликовано 5 тезисов докладов на конференциях различного уровня и 3 статьи в международных рецензируемых научных журналах (*Advanced Synthesis and Catalysis*, *Chemical Communications*, *The Beilstein Journal of Organic Chemistry*).

Отдельные части работы были поддержаны грантами Российского Научного Фонда № 23-73-10091 "Иодониевые соли как доноры галогенных связей: от фундаментальных аспектов кристаллохимического дизайна к новым супрамолекулярным ансамблям для получения новых материалов и катализаторов", № 21-73-20031П «Новые органогипервалентные соединения галогенов: получение, структурные исследования и применение» и №17-73-20066П "Иодониевые

соли: синтез, структура и использование в создании нового поколения материалов для органической электроники, фотоники и плазмоники"

#### **Личный вклад**

Представленные в работе результаты получены при непосредственном участии автора. Автор осуществил литературный анализ в соответствующей области исследования, внес вклад в определение направления работы, постановку исследовательских задач и подготовку научных публикаций по теме исследования. Химические эксперименты были проведены автором или под его непосредственным руководством, включая планирование и выполнение реакций, выделение и очистку продуктов. Автор провел идентификацию структур и чистоты продуктов при помощи анализа спектральных данных.

#### **Объем и структура работы**

Работа изложена на 155 страницах, содержит 24 рисунка, 66 схем и 4 таблицы. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов, списка сокращений и условных обозначений и списка литературы из 204 наименований.

#### **Основное содержание работы**

Первая глава диссертации (литературный обзор) посвящена получению и применению в органическом синтезе псевдоциклических производных гипервалентного иода. Вторая глава последовательно описывает результаты собственных исследований автора в области новых N-координированных иоданов, а также их новых химических превращений в фоторедокс-катализируемых процессах. Основное содержание второй главы представлено в тексте данного автореферата. Третья глава описывает экспериментальные методы, которые были использованы для реализации исследования. Завершается рукопись выводами, списком сокращений и условных обозначений и списком литературных источников.

#### **Благодарности**

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю д.х.н., Постникову П. С. (ИШХБМТ ТПУ) за всестороннюю помощь при подготовке диссертационной работы и внимание к научной работе. Отдельную благодарность автор выражает к.х.н. Власенко Ю. А. за ценные советы во время обучения в аспирантуре, магистранту Метальниковой Н. М. (ИШХБМТ ТПУ) за помощь при выполнении отдельных экспериментальных процедур в рамках синтеза бензамидов и производных изоиндолов, а также сотруднику ИШХБМТ ТПУ Шурикову М. К. за снятие монокристалльного РСА. Автор выражает благодарность Prof. Dr. Boris J. Nachtsheim (Университет Бремена, Германия) за научное руководство во время стажировки по теме синтеза производных иода(V). Автор благодарит д.х.н. Кинжалова М.А. (СПбГУ, г. Санкт-Петербург) за предоставленные образцы некоторых изонитрилов и консультации по работе с ними.

## Разработка синтетических подходов к N-координированным иоданам и исследование их реакционной способности в реакциях окисления и фоторедокс-катализируемых реакциях

### Синтез, структура и реакционная способность N-гетероцикл-координированных $\lambda^5$ -иоданов

Важность разработки новых видов соединений гипервалентного иода (СГИ) сложно недооценить в контексте истории развития данной области органической химии. Многие подобные разработки в значительной мере определили вектор исследований как в самой химии гипервалентного иода, так и её применение в смежных областях химической науки. Так, например, получение новых видов иодониевых солей, содержащих азагетероциклы в своей структуре позволило значительно продвинуться в конструировании полианнелированных гетероциклических и сыграло важную роль в развитии невалентного катализа. Кроме того, одним из важных примеров является получение 2-иодоксибензойной кислоты (IBX) и периодинана Десса-Мартина (DMP), которые оказались значительно более активными окислителями, чем ациклические  $\lambda^5$ -иоданы. Возвращаясь к псевдоциклическим иоданам, можно заметить, что их появление подобным же образом расширило возможности применения СГИ за счет улучшенных физико-химических свойств, таких как растворимость и стабильность, и увеличенной активности в различных окислительных превращениях. В рамках данной логики интерес представляют N-координированные иоданы, которые, как можно видеть из литературного обзора, изучены значительно меньше, чем их O-координированные аналоги. Тем не менее, данные представители СГИ могли бы продемонстрировать как улучшенные свойства по сравнению с известными реагентами, так и совершенно уникальное поведение в химических реакциях.

Определенные предпосылки к описанному выше были отмечены в более ранних работах нашей группы. Так, нами были разработаны синтетические пути к N-гетероцикл-стабилизированным псевдоциклическим  $\lambda^3$ -иоданам и иодониевым солям (Схема 2.1). Впоследствии оказалось, что они обладают рядом преимуществ по сравнению с O-координированным псевдоциклическим иоданом или их линейным аналогом, например, превосходя их в термической стабильности. Нам также удалось показать, что их структура обеспечивает очень высокую селективность в реакциях нуклеофильного замещения и позволяет получать *орто*-замещенные (азолил)бензолы. Опираясь на успехи в случае трехвалентных производных, мы предприняли попытку получить аналогичные  $\lambda^5$ -иоданы (Схема 2.1).

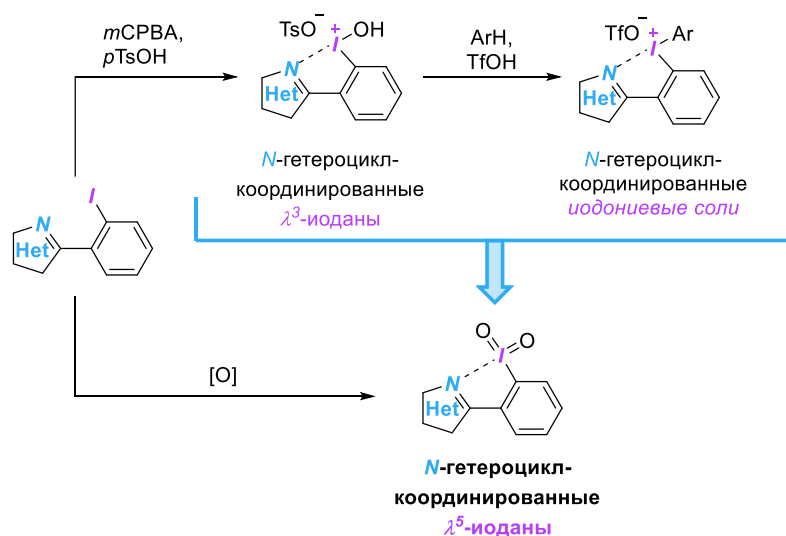


Схема 2.1 – Принципиальная схема синтеза N-координированных  $\lambda^3$ -иоданов

### Синтез N-гетероцикл-координированных $\lambda^5$ -иоданов

Мы начали исследование с синтеза исходных арилиодидов **2.1** для их последующего окисления. Так по разработанным, в том числе и нами, методикам был получен ряд различных (2-иодофенил)азолов **2.1** (Схема 2.2).

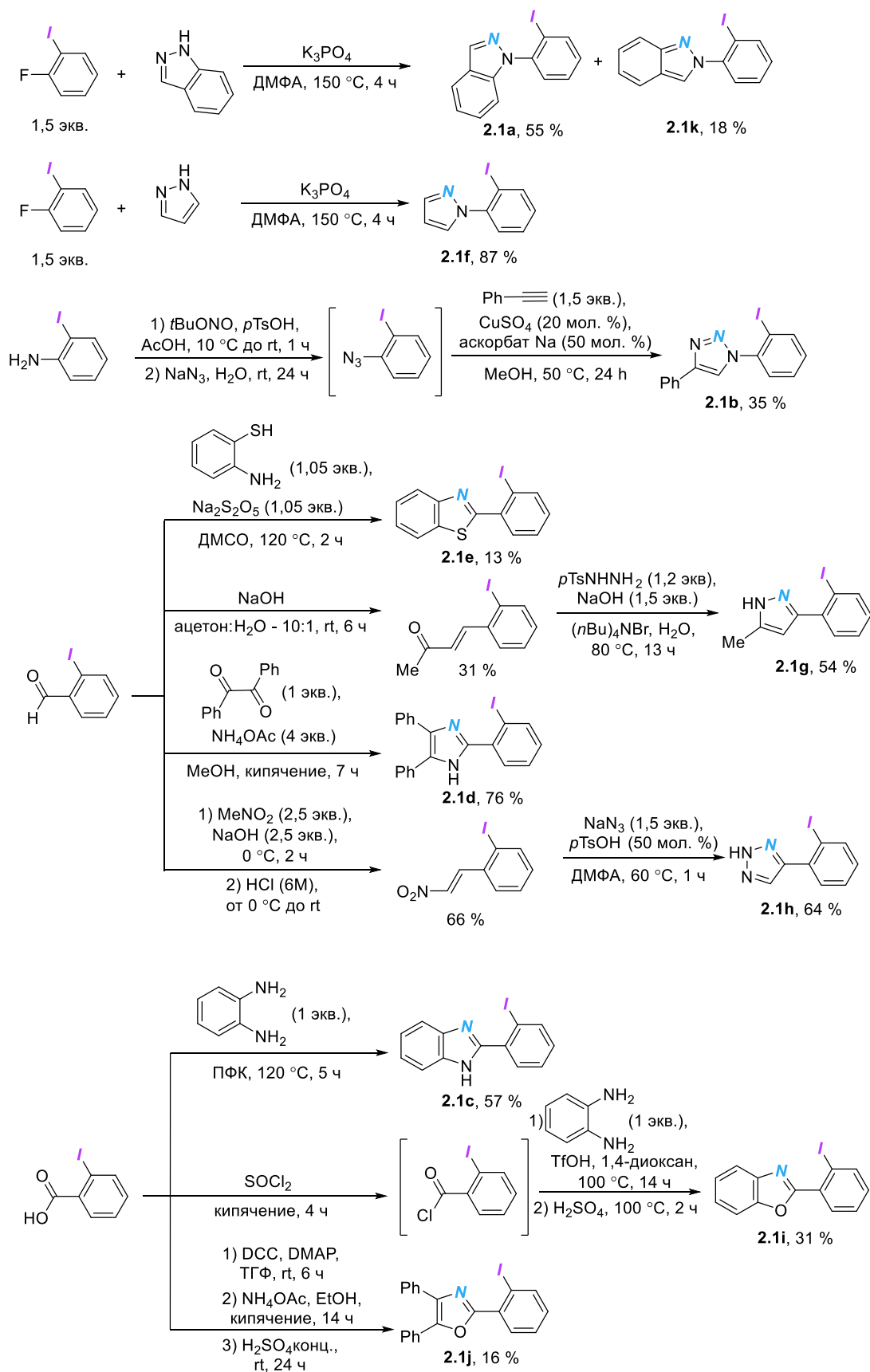
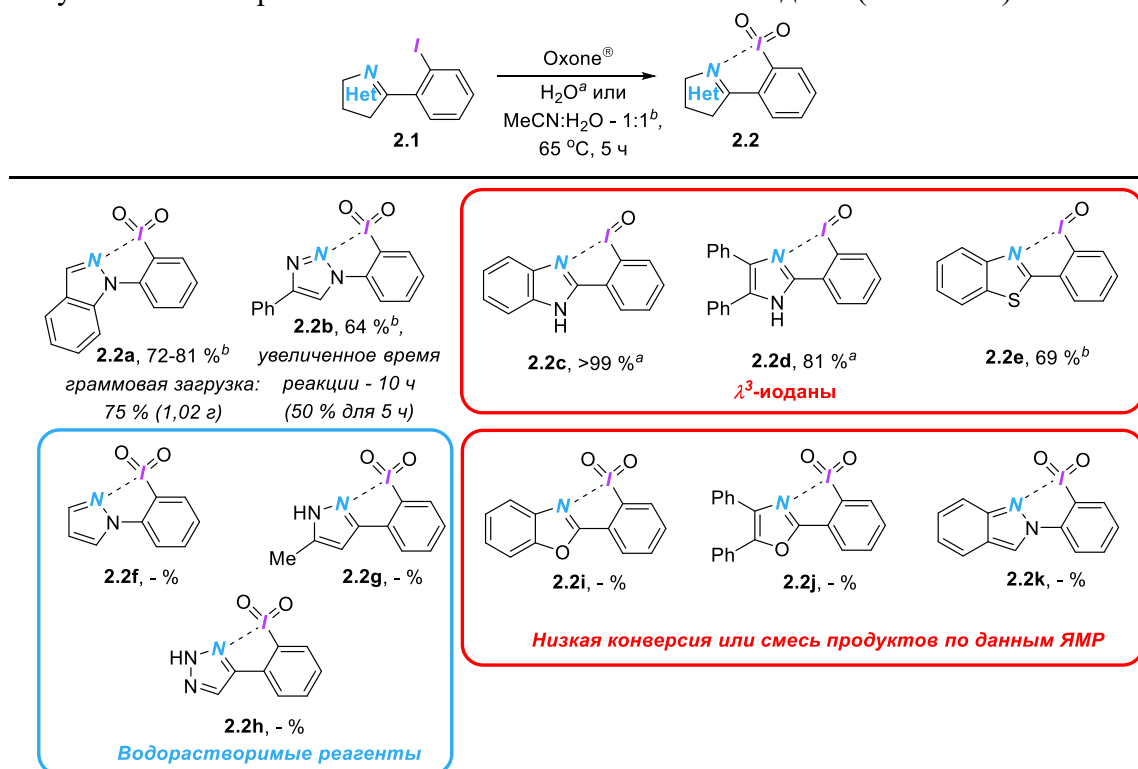


Схема 2.2 – Получение исходных иодоаренов **2.1**

Важным для дальнейшего получения  $\lambda^5$ -иоданов является удачное разделение смеси двух изомеров при синтезе производных индазола **2.1a** и **2.1k**, так как в последствие только один из

них приведен к успешному получению соединения пятивалентного иода. Интересно, что получение производного **2.1b** было сопряжено с определенными трудностями, так как изначально были предприняты попытки получить триазол без фенильного заместителя по известной методике, используя триметилсилилацетилен в качестве источника алкинильного фрагмента в реакции циклоприсоединения. Однако множество попыток не привели к успеху, несмотря на опубликованную в литературе методику. Замена триметилсилилацетилена на фенилацетилен позволила успешно провести синтез производного **2.1b** с выходом 35 % за две стадии.

Далее мы приступили к получению производных пятивалентного иода **2**. В качестве окислителя был использован Oxone® (2KHSO<sub>5</sub>·KHSO<sub>4</sub>·K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) как коммерчески доступный, дешевый и экологичный реагент, чем он положительно отличается от часто применяемого для синтеза λ<sup>5</sup>-иоданов диметилдиоксирана (DMDO). Изначально реакция окисления проводилась в воде, однако для многих производных это приводило к низкой конверсии исходных иодоаренов **2.1** в виду их малой растворимости и, следовательно, гетерофазности процесса. После этого для окисления некоторых соединений была применена система растворителей MeCN/H<sub>2</sub>O, ранее используемая для синтеза иодилбензолов, в которой исходные арилиодиды **1** растворялись значительно лучше, что, в свою очередь, приводило и к большей конверсии. Нами были получены два новых производных пятивалентного иода **2.2a–2.2b** с выходами 72-81% и 64% соответственно. Их структура была подтверждена современными физико-химическими методами анализа (спектроскопия ЯМР, МСВР, РСА). Для соединения **2.2a** был также проведен синтез на увеличенном граммовом масштабе со схожими выходами (Схема 2.3).



Условия реакции: иодоарен **2.1** (0,3 ммоль), Oxone® (1,5 ммоль, 923 мг), H<sub>2</sub>O или смесь MeCN:H<sub>2</sub>O – 1:1 (7,5 мл).

Схема 2.3 – Синтез и ряд полученных λ<sup>5</sup>-иоданов **2.2**

К сожалению, для большей части иодоаренов **2.1** наблюдались значительные сложности при попытке получить соответствующие λ<sup>5</sup>-иоданы **2.2**. Так, для ряда арилиодидов окисление в указанных условиях приводило только к λ<sup>3</sup>-иоданам (**2.2c–2.2e**), образованию смеси продуктов или низкой конверсии субстратов (**2.2i–2.2k**) (Схема 2.3). Другая группа субстратов (**2.2f–2.2h**) отличалась тем, что после проведения реакции окисления осадок целевого λ<sup>5</sup>-иодана не

образовывался, при том, что наблюдалась полная конверсия исходного иодоарена **2.1** согласно данным ТСХ. ЯМР-спектроскопия позволила выявить образование водорастворимых реагентов **2.2f–2.2h**. Очевидным образом данный факт практически не давал возможности выделить целевые продукты из реакционной массы. Тем не менее, значительная растворимость в воде является преимуществом данных производных перед большинством известных  $\lambda^5$ -иоданов с точки зрения «зеленой химии». Для соединения **2.2a** образование производного иода(V) было подтверждено встречным синтезом – реакцией иодоарена **2.2f** с DMDO (Схема 2.4) – и сравнением спектров ЯМР со спектрами реакционной массы при использовании Oxone<sup>®</sup>. Дополнительно его строение было однозначно установлено по данным РСА. Подходящий кристалл удалось вырастить из водного раствора реагента **2.2f** (подробное описание кристаллических структур в параграфе **Кристаллическая структура N-координированных  $\lambda^5$ -иоданов**).

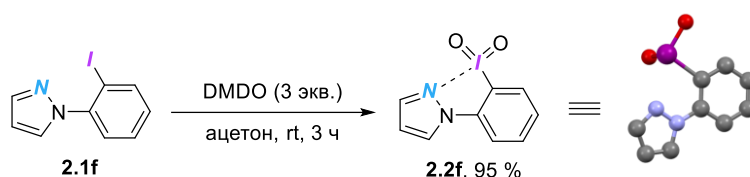


Схема 2.4 – Синтез иодана **2.2f**

Таким образом нами были получены 3 ранее неизвестных N-гетероциклоординированных псевдоциклических производных пятивалентного иода **2.2a–2.2b** и **2.2f** с выходами от 64 до 95 % с применением Oxone<sup>®</sup> для **2.2a–2.2b** в качестве доступного и безопасного окислителя и DMDO для получения иодана **2.2f** в связи с высокой растворимостью последнего в водных средах. Для иодана **2.2a** был проведен синтез на граммовом масштабе с использованием Oxone<sup>®</sup> и выходом целевого продукта 75 %.

### Оценка термической стабильности N-координированных $\lambda^5$ -иоданов

Химия гипервалентного иода, особенно в высших степенях окисления, является потенциальным источником инцидентов, связанных с термической нестабильностью данных соединения и их взрывоопасностью. Такие случаи были описаны как для производных иода(III), так и для производных иода(V). По этим причинам, важным является исследование термической стабильности полученных производных и для её оценки мы провели термический анализ (ТГ-ДСК) для иоданов **2.2a–2.2b** и сравнили результаты с аналогичными данными для ИВХ как часто применяемого производного пятивалентного иода.

Производное триазола **2.2b** обладает довольно высокой энтальпией разложения, так как при измерении температуры плавления мы наблюдали хлопок и взрыв. Энергия разложения для соединения **2.2b**, посчитанная из пика при 218,5 °С на кривых ДСК, составила  $\Delta H_{\text{разл.}} = 312$  кДж/моль (Рисунок 2.1). При завершении анализа

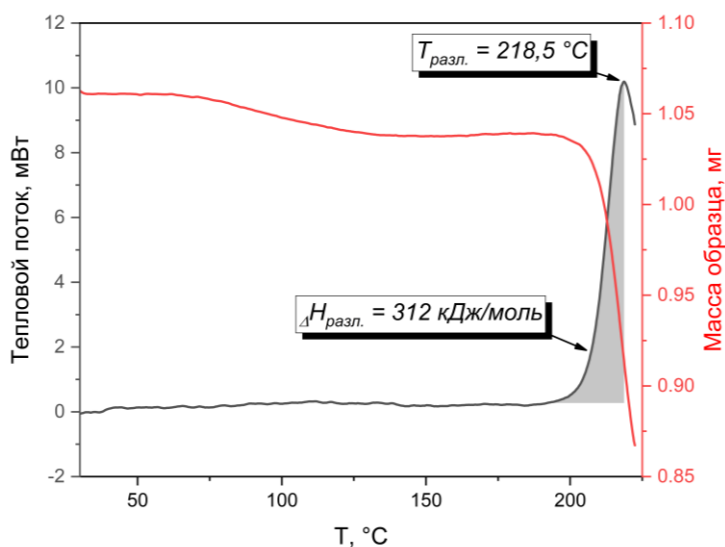


Рисунок 2.1 – Кривая ТГ-ДСК для соединения **2.2b**

иодана **2.2b** произошел взрыв с чем связан обрыв графика. немного дальше середины пика разложения. Собственно, данное поведение весьма характерно и для других представителей  $\lambda^5$ -иоданов

Производное индазола **2.2a** также демонстрирует узкий пик разложения при 202,6 °С с энтальпией  $\Delta H_{\text{разл.}} = 139,5$  кДж/моль, однако мы не наблюдали взрыва при определении его температуры плавления. Энергия разложения для соединения **2.2a** оказалась меньше, чем аналогичный параметр для ИВХ (как минимум  $\Delta H_{\text{разл.}} = 142$  кДж/моль при 220,1 °С) (Рисунок 2.2). Таким образом соединение **2.2a** может быть предварительно охарактеризовано как схожий по безопасности применения аналог ИВХ с точки зрения взрывчатых свойств.

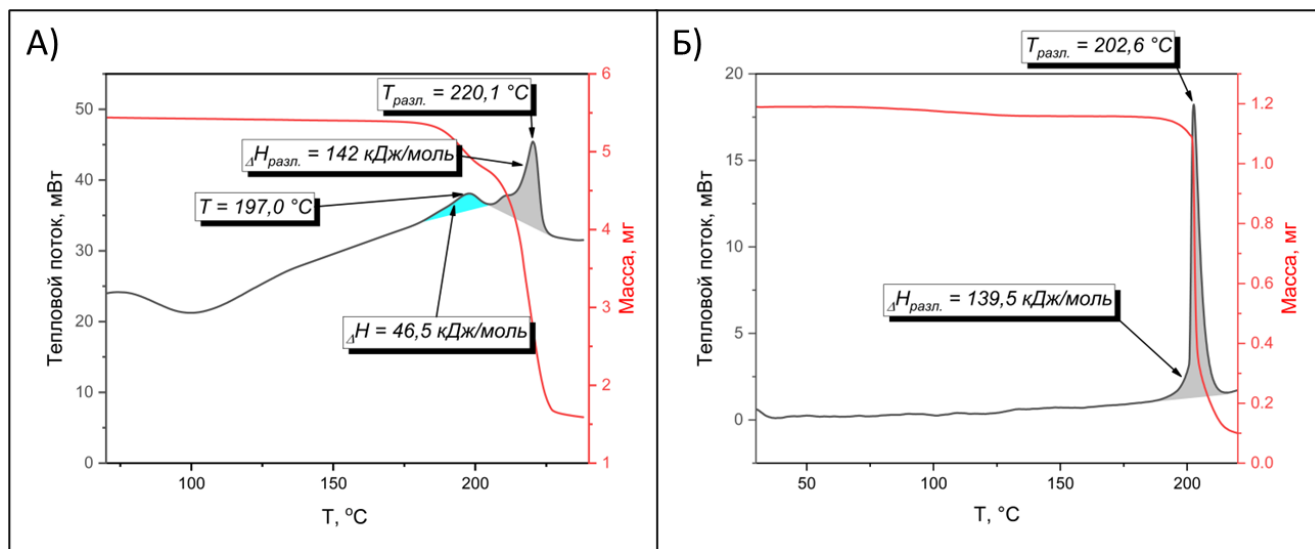


Рисунок 2.2 – Кривые ТГ-ДСК для ИВХ (А) и соединения **2.2a** (Б)

Для иоданов **2.2a–2.2b** не наблюдалось взрыва при ударе по образцам металлическим молотком. Более того, оба полученных иодана **2.2a–2.2b** исходя из их  $T_{\text{разл.}}$  и согласно «правилу 100 К» могут быть безопасно использованы при стандартных условиях и не требуют специального температурного контроля (например, хранения в холодильнике). *Несмотря на проведенные тесты, все полученные иоданы включая ИВХ приводили к взрыву при резком нагреве до высоких температур (например, с помощью тепловой пушки) и, соответственно, всё еще необходимо соблюдать определенные предосторожности при работе с ними.*

### Реакционная способность N-координированных $\lambda^5$ -иоданов

Классической реакцией для  $\lambda^5$ -иоданов является окисление спиртов до карбонильных соединений, с которого мы и начали изучения реакционной способности полученных N-координированных производных иода(V) **2.2**. В качестве модельного субстрата в рамках оптимизации окисления спиртов был выбран 1-фенилэтанол (Схема 2.5). На первом этапе мы попытались провести окисление без каких-либо добавок, однако иоданы **2.2a** и **2.2b** оказались практически неактивны при проведении реакции в  $\text{CDCl}_3$  при комнатной температуре (Таблица 1, № 1-2). При добавлении трифторуксусной кислоты (ТФУК), как часто используемой добавки для активации  $\lambda^5$ -иоданов, оба иодана **2.2a** и **2.2b** показали значительное большую конверсию субстрата в карбонильное соединение **2.3i** с выходами последнего 70 % и 58 % соответственно (Таблица 1, № 3-4). В связи с этим дальнейшая оптимизация проводилась для иодана **2.2a**, как наиболее эффективного окислителя.

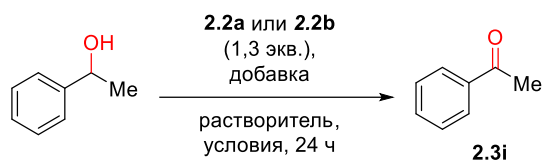


Схема 2.5 – Оптимизация реакции окисления спиртов

Таблица 1 – Оптимизация процедуры окисления 1-фенилэтанола до кетона 3i

№	Иодан	Растворитель	Добавка	T	Выход <sup>a</sup> 2.3i
1	2.2a	CDCl <sub>3</sub>	-	rt	следы
2	2.2b	CDCl <sub>3</sub>	-	rt	следы
3	2.2a	CDCl <sub>3</sub>	ТФУЕ (2,6 экв.)	rt	70 %
4	2.2b	CDCl <sub>3</sub>	ТФУК (2,6 экв.)	rt	58 %
5	2.2a	MeCN- <i>d</i> <sub>3</sub>	-	rt	следы
6	2.2a	MeCN- <i>d</i> <sub>3</sub>	-	50 °C	4 %
7	2.2a	DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub>	-	rt	6 %
8	2.2a	CDCl <sub>3</sub>	Ac <sub>2</sub> O (1,3 экв.)	rt	10 %
9	2.2a	CDCl <sub>3</sub>	Ac <sub>2</sub> O (2,6 экв.)	rt	66 %
10	2.2a	CDCl <sub>3</sub>	Ac <sub>2</sub> O (3,9 экв.)	rt	>99 %
11	2.2a	CDCl <sub>3</sub>	ТФУА (2,6 экв.)	rt	75 %
12	2.2a	CDCl <sub>3</sub>	ТФУА (3,9 экв.)	rt	55 %
13	2.2a	CDCl <sub>3</sub>	AcOH (7,8 экв.)	rt	следы

Условия реакции: 1-фенилэтанол (0,1 ммоль, 12 мг), **2.2** (0,13 ммоль), растворитель (2 мл). <sup>a</sup>Выходы определены с помощью спектров ЯМР на ядрах <sup>1</sup>H с 1,2-дибромэтаном в качестве внутреннего стандарта; <sup>b</sup>λ<sup>5</sup>-иодан был предварительно смешан с добавкой в 1 мл растворителя и перемешивался в течение 30 минут и спирт был добавлен в виде раствора в соответствующем растворителе (1 мл, 2 мл в сумме для реакции).

Отсутствие добавок влияет на активность реагента **2.2a** и в других растворителях помимо CDCl<sub>3</sub>, приводя к резкому снижению окислительной способности как при комнатной температуре, так и при нагреве (Таблица 1, № 5-7). Известно, что введение карбоксилатов как лигандов к атому иода зачастую резко повышает окислительную способность и растворимость его производных. В попытках добиться получения подобного соединения мы добавили к реакционной массе Ac<sub>2</sub>O (Таблица 1, № 8-10) и при добавлении трехкратного избытка по отношению к иодану **2.2a** удалось добиться количественного выход ацетофенона **2.3i** (Таблица 1, № 10). Использование трифторуксусного ангидрида (ТФУА) хоть и приводило к быстрому окислению спирта до соответствующего кетона, однако выход снижался за счет конкурирующей реакции ацилирования спирта, что было зарегистрировано по спектрам ЯМР <sup>1</sup>H (Таблица 1, № 11-12). Чтобы исключить возможность кислотной активации при частичном гидролизе Ac<sub>2</sub>O мы провели дополнительный эксперимент с удвоенным, по сравнению с ангидридом, количеством уксусной кислоты. В рамках этого эксперимента не наблюдалось значимой конверсии 1-фенилэтанола в ацетофенон **2.3i** (Таблица 1, № 13).

Для подтверждения образования более реакционноспособного производного из соединения **2.2a** была проведена его реакция с Ac<sub>2</sub>O (Схема 2.6). За 5 часов мы наблюдали полное растворение соединения осадка из-за образования растворимого диацетокси-производного.

Полная конверсия в данной реакции была подтверждена по ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ . Однако низкая устойчивость к примесям воды в растворителе и влаге воздуха не позволила нам выделить полученный иодан **2.2a'** в чистом виде. Несмотря на это, нам удалось подтвердить его структуру с помощью РСА (подробное описание кристаллических структур в параграфе **Кристаллическая структура N-координированных  $\lambda^5$ -иоданов**).

Используя оптимальные условия (Таблица 1, строка 10), мы сравнили реакционную способность получаемых иоданов **2** с IBX как одним из наиболее распространенных  $\lambda^5$ -иоданов. Модельные реакции показали, что соединение **2.2a** в значительной степени превосходит IBX в оптимизированных условиях (Рисунок 2.3). Мы связываем данное обстоятельство с тем, что для производного индазола **2.2a** более характерно формирование диацетокси-производного, чем аналогичная реакция для IBX, которая обычно требует использования  $\text{Ac}_2\text{O}$  в качестве растворителя, катализа сильными кислотами вроде *p*-TsOH и повышенных температур. Наличие расхождения между количественным выходом при оптимизации (Таблица 1, строка 10) и выходом в 86 % для данного эксперимента, по всей видимости, связано с наличием в первых пробах непрореагировавшего N-координированного иодана **2.2a**, так как контрольная реакция на воздухе, но без отбора проб, приводила лишь к минорному уменьшению выхода до 96 %.

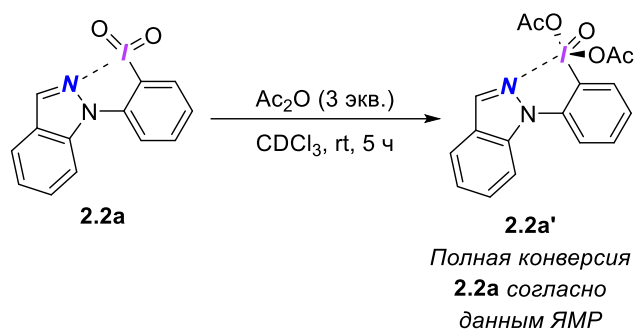


Схема 2.6 – Получение иодана **2.2a'**

Определив оптимальные условия, мы перешли к оценке реакционной способности на ряде спиртов (Схема 2.7, А). Так, нами были протестированы различные первичные (продукты **2.3a–2.3h**, **2.3l–2.3r**) и вторичные спирты (продукты **2.3i–2.3k**), среди которых были как активные аллильные и бензильные производные (продукты **2.3a–2.3h**, **2.3l–2.3p**), так и дезактивированные алкильные спирты (продукты **2.3q** и **2.3r**). Для подавляющего большинства активированных субстратов мы наблюдали полную конверсию до соответствующих карбонильных соединений **2.3**. Для карбонильных соединений **2.3d**, **2.3e**, **2.3g**, **2.3k**, **2.3n** пониженные выходы скорее связаны с процедурой выделения и летучестью продукта, чем с неполной конверсией субстрата. Для всех первичных спиртов мы наблюдали окисление до альдегидов с

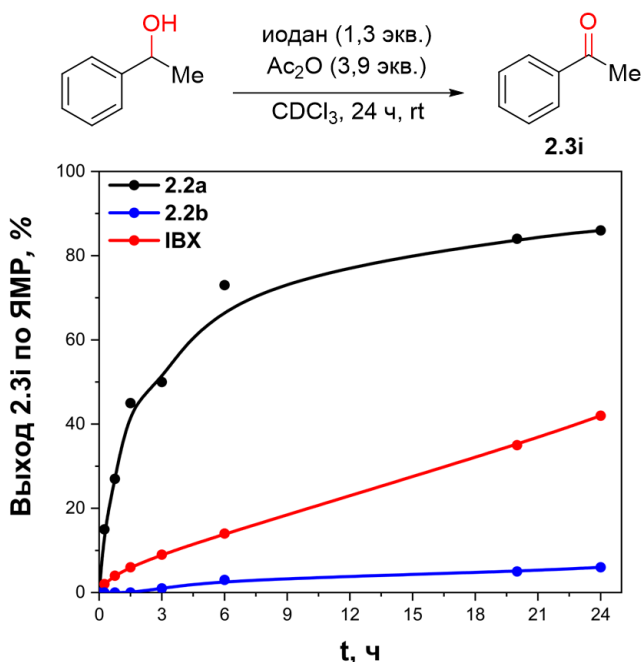


Рисунок 2.3 – Сравнение реакционной способности иоданов **2.2a** и **2.2b** с IBX

высокой селективностью – так, мы не обнаруживали даже следов соответствующих кислот. Для получения производных пиридина **2.3o** и **2.3p** уксусный ангидрид был заменен на ТФУК в связи с тем, что пиридин как основание катализировал реакцию ацилирования. Низкая конверсия в случае дезактивированных алкильных спиртов приводила к падению выходов до 40 % и 31 % соответственно для альдегидов **2.3q** и **2.3r**.

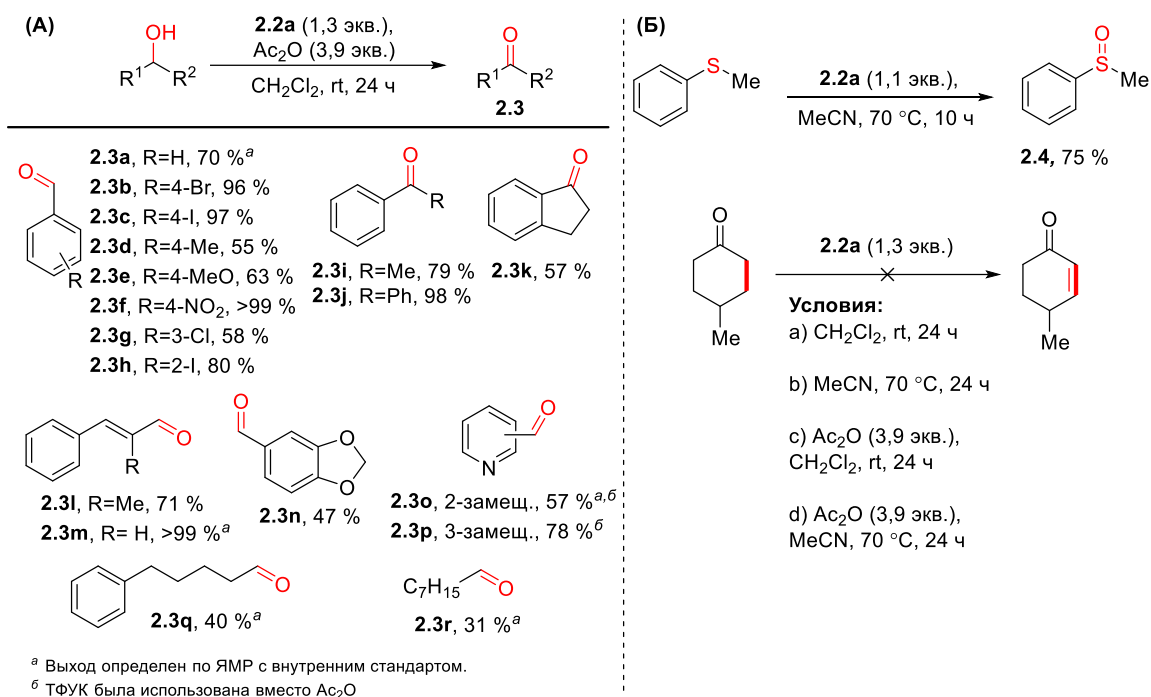


Схема 2.7 – Ряд карбонильных соединений **2.3** (А) и окисление сульфидов и эксперименты по  $\alpha,\beta$ -дегидрированию (Б)

Кроме классического окисления спиртов до карбонильных соединений иодан **2.2a** способен окислять метилфенилсульфид до соответствующего сульфоксида **2.4** с выходом 75 %. К сожалению, нам не удалось осуществить  $\alpha,\beta$ -дегидрирование карбонильных соединений, которое известно для ряда других производных пятивалентного иода (Схема 2.7, Б). Последнее обстоятельство по всей видимости связано с тем, что иоданы **2.2a** и **2.2a'** являются менее эффективными одноэлектронными окислителями по сравнению с IBX, а  $\alpha,\beta$ -дегидрирование кетонов протекает по механизму одноэлектронного переноса (SET) в отличие от окисления спиртов и сульфидов.

### Кристаллическая структура N-координированных $\lambda^5$ -иоданов

Важным аспектом в химии псевдоциклических иоданов является их структура и её влияние на физико-химические свойства и реакционную способность. Нам удалось получить данные РСА для всех синтезированных иоданов, в том числе для малостабильного диацетокси-производного **2a'** (Рисунок 2.4).

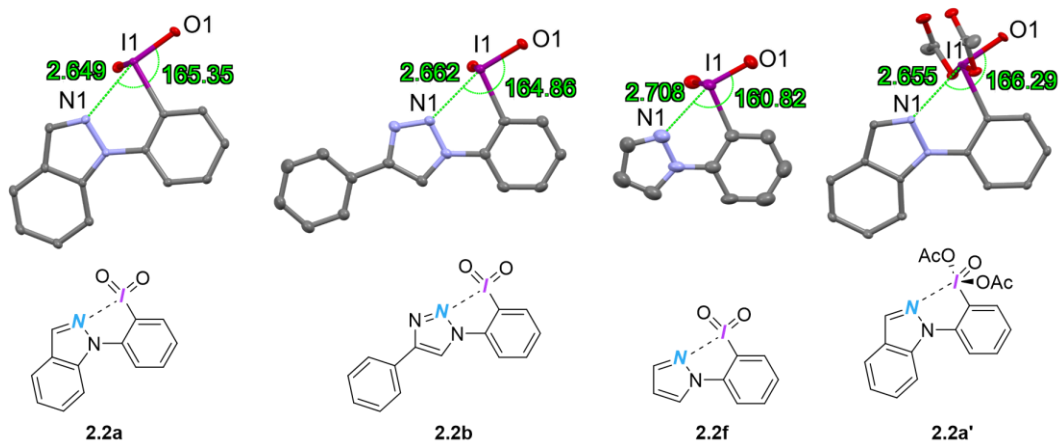


Рисунок 2.4 – Кристаллические структуры иоданов **2a**, **2b**, **2f** и **2a'**

Во-первых, стоит отметить, что все иоданы демонстрируют внутримолекулярный контакт между атомом иода и азота в азагетероцикле с расстояниями 2,649 – 2,708 Å, что подтверждает их псевдоциклическую структуру и по геометрическим параметрам соответствует галогенной связи между атомом азота в гетероцикле и атомом иода (угол N1-I1-O1 ~180° и расстояние между атомами меньше суммы Ван-дер-Ваальсовых радиусов). Аналогичные значения длин вторичных взаимодействий характерны для известных псевдоциклических реагентов с O-координацией (2.40 – 3.04 Å). В среднем мы наблюдали тенденцию к ослаблению данного контакта по сравнению с O-координированными производными, что может объяснять как более высокую растворимость, так и увеличенную реакционную способность. Более того, за счет образования взаимодействий с *орто*-заместителем в полученных иоданах наблюдается более слабое межмолекулярное взаимодействие по сравнению с классическими производными пятивалентного иода. Например, соединение **2.2b** все еще демонстрирует полимерную структуру, но с меньшим количеством межмолекулярных контактов по сравнению с ИВХ, которая образует две полимерные цепи с водородными связями между ними (Рисунок 2.5).

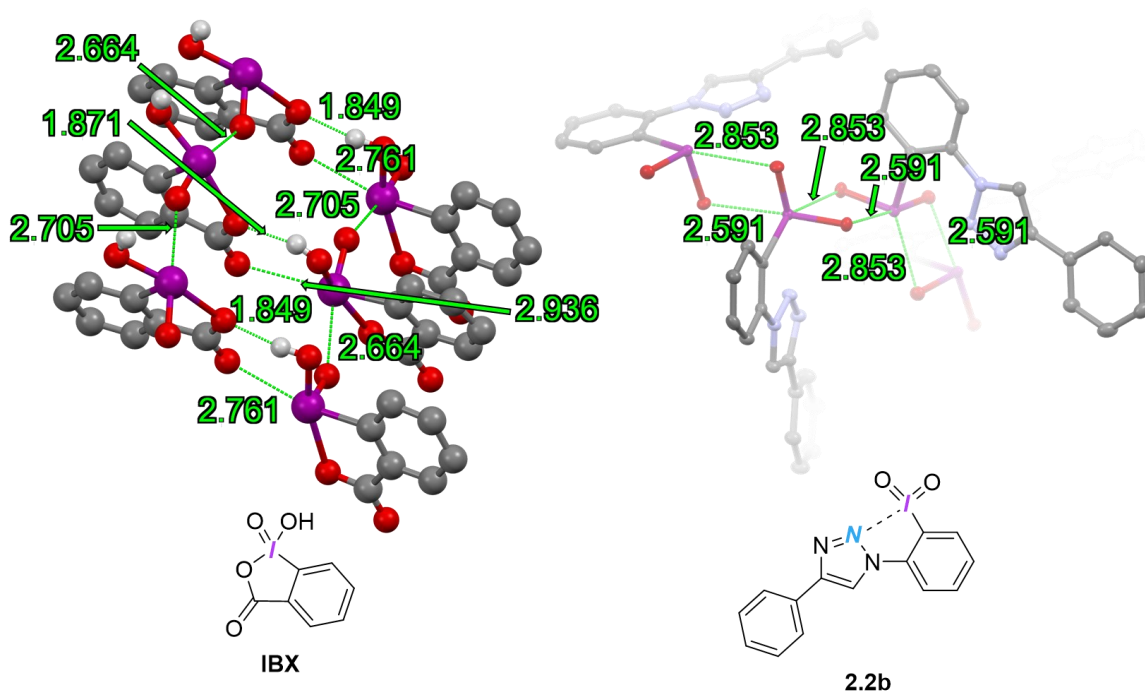


Рисунок 2.5 – Сравнение супрамолекулярной архитектуры ИВХ и иодана **2.2b**

Важным отличием соединений **2.2a–2.2b** и **2.2f** от других известных псевдоциклических  $\lambda^5$ -иоданов является их хорошая растворимость в уксусной кислоте и даже её водных растворах. Данный факт может быть связан с основным атомом азота в гетероцикле, который способствует сольватации со стороны кислот Брэнстеда.

Таким образом в рамках диссертационного исследования нами были получены новые представители N-гетероцикл-координированных псевдоциклических  $\lambda^5$ -иоданов и впервые было напрямую подтверждено методами РСА наличие вторичного взаимодействия между атомом иода и азота в *орто*-заместителе для всех полученных производных **2.2**. Соединение **2.2a** в оптимизированных условиях за счет *in situ* образования реакционноспособного окислителя **2.2a'** оказалось значительно более активным в окислении модельного спирта, чем часто применяемая ИВХ. По данным термического анализа и согласно рекомендациями специального комитета ООН данные иоданы могут применяться без особых условий при температурах близких к комнатной, **однако, по нашему мнению, всё же стоит соблюдать некоторые предосторожности при работе с ними, особенно с большими количествами.**

## Фоторедокс-катализируемое арилирование изонитрилов иодониевыми солями в каскадных реакциях

Помимо получения новых N-гетероцикл-координированных иоданов в рамках данного диссертационного исследования мы углубились в изучение реакционной способности N-координированных иодониевых солей, которые являются относительно новыми представителями данного класса соединений и независимо были представлены научному сообществу нашей научной группой и группой проф. Nachtsheim. В общем смысле, параллельно с развитием химии псевдоциклических иоданов с начала 2010-х годов активно начинают внедряться мягкие методы активации СГИ в различных реакциях, в особенности, фоторедокс-катализируемые подходы. Это направление в целом является «молодым» для химии гипервалентного иода, но более важно, что фоторедокс-катализируемые превращения совсем не изучены для N-координированных иодониевых солей.

Иодониевые соли в большинстве своем выступают в фоторедокс-процессах как источники арильного радикала в различных реакциях арилирования и каскадных реакциях, включающих в себя стадию арилирования. При этом, такие акцепторы радикалов как изонитрилы, крайне ограничено применяются в реакциях с диарилиодониевыми солями и совсем неизвестны в превращениях с псевдоциклическими СГИ. В связи с тем, что изонитрилы широко известны в многокомпонентных каскадных реакциях как C1-синтоны, то они привлекли наш интерес с точки зрения синтеза поликонденсированных гетероциклов с одновременным образованием С-С- и С-Н-связей в реакции формального [4+1]-циклоприсоединения с участием различных N-гетероцикл-координированных иодониевых солей.

Прежде чем переходить к псевдоциклическим N-координированным иодониевым солям мы планировали изучить общие закономерности реакционной способности более простых и доступных диарилиодониевых солей (ДАИС) в реакциях с изонитрилами в условиях фоторедокс-катализа.

### Фоторедокс-катализируемое арилирование изонитрилов ациклическими диарилиодониевыми солями

Как было упомянуто выше перед исследованием реакционной способности N-гетероцикл-координированных солей в реакциях формального циклоприсоединения мы провели предварительные исследования процессов арилирования изонитрилов ациклическими ДАИС. Подобные реакции известны лишь для специфических изонитрилов, для которых возможна последующая каскадная циклизация с образованием двух С-С связей (Рисунок 2.6, А). При этом в отсутствие возможности для циклизации подобная реакционная способность оставалась неизвестной. При попытке введения в реакцию с 4-толилизоницидом дифенилиодоний трифлата **2.5a** в ацетонитриле в условиях фоторедокс-катализа мы не наблюдали образования какого-либо целевого продукта (Рисунок 2.6, Б). Однако при добавлении воды в реакционную массу и проведении аналогичной реакции мы наблюдали образование соответствующего бензамида **2.6aa** в качестве целевого продукта (Рисунок 2.6, В).

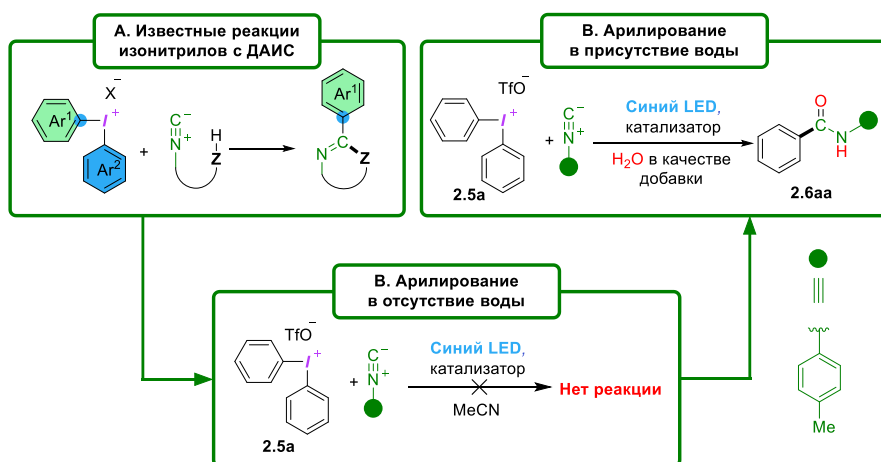


Рисунок 2.6 – Подходы к арилированию изонитрилов диарилиодониевыми солями

Таким образом данная реакция была взята в качестве модельной для более глубокого изучения процессов фоторедокс-катализируемого арилирования данных субстратов иодониевыми солями. Мы провели исследование, включающее в себя предварительные и контрольные эксперименты, оптимизацию условий реакции, ввели в превращение значительный ряд изонитрилов и иодониевых солей, а также представили предполагаемый механизм реакции.

Предварительные эксперименты позволили определить MeCN как наиболее подходящий растворитель для проведения реакции, а также соотношение воды и органического растворителя в смеси. Полученные данные стали основой для дальнейшей оптимизации условий превращения, которая проводилась с использованием в качестве модельных субстратов дифенилиодоний трифлата **2.5a** и 4-толилизоницианида (Схема 2.8).

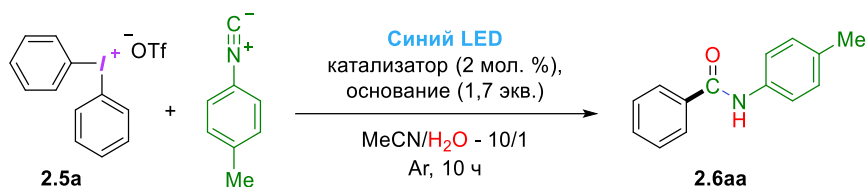
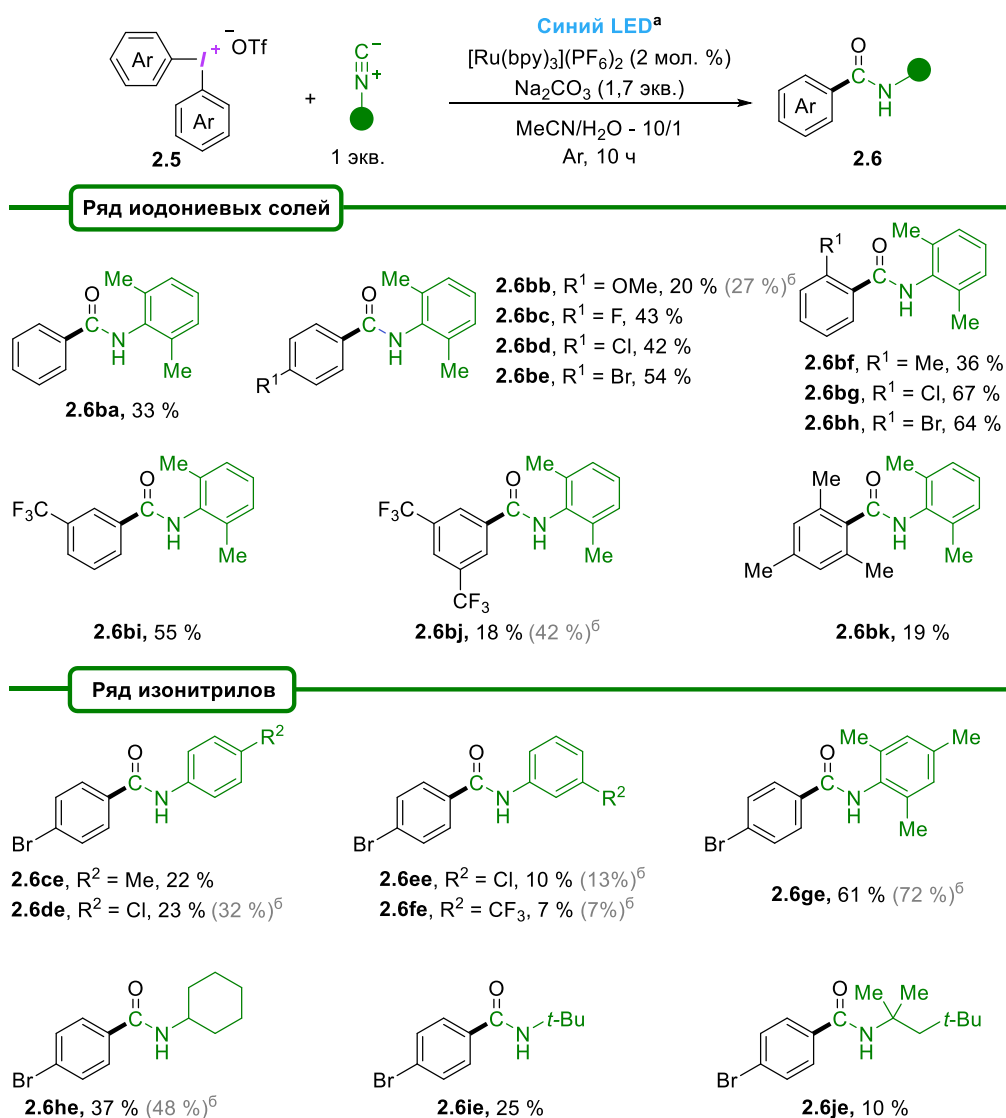


Схема 2.8 – Оптимизация условий реакции получения бензамидов **6aa**

На основании проведённых экспериментов  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  был выбран как оптимальное основание в связи с тем, что более слабые основания или его отсутствие приводило к гидролизу изонитрила до формамида, что снижало выход целевой продукта **2.6aa** в среднем на 10 % относительно оптимальных условий. Более сильные неорганические основания, такие как  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  и  $\text{KOH}$ , приводили к значительному осмолению реакционной массы и, соответственно, снижению выхода продукта **2.6aa**. На этапе предварительных экспериментов нами были апробированы третичные амины как органические основания, однако они существенно снижали выход целевого продукта **2.6aa** до 7 % и на хроматограммах наблюдались продукты присоединения аминов вместо воды. Принимая во внимание возможность разложения иодониевых солей при облучении синим светом, мы провели эксперимент согласно схеме 2.8 в отсутствие фотокатализатора и обнаружили только следы бензида **2.6aa**. При этом реакция в присутствии одного из наиболее часто применяемых фотокатализаторов –  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$  позволила получить целевой продукт **6aa** с выходом 36 %. Другие опробованные катализаторы, включающие в себя *fac*- $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ , 4CzTPN, 4CzIPN и 3DPAFIPN не позволили увеличить выход целевого продукта **6aa** хоть и показывали схожие результаты. Стоит отметить, что использование органических катализаторов в данном случае значительно усложняет выделение целевого продукта реакции, так как в большинстве элюентов органические фотокатализаторы и бензамиды имеют близкое значение факторов удерживания. Установлено, что разбавление реакционной массы до  $C_{\text{изонитрила}}$  равного 0,05 М и наоборот увеличение концентрации до 0,2 М приводит к снижению выхода реакции по сравнению с оптимальной концентрацией 0,1 М. В контрольных экспериментах без облучения обнаружены лишь следы бензида **2.6aa**. При проведении эксперимента в атмосфере воздуха выход **2.6aa** снизился до 9 %, что является логичным для фоторедокс-катализируемых процессов, где кислород воздуха часто является каталитическим ядом. Таблица оптимизации условий реакции и её подробное описание приведены в полном тексте диссертации.

Таким образом, в ходе проведенной оптимизации были подобраны следующие условия: проведение реакции в атмосфере  $\text{Ar}$  с облучением синим светом в присутствии  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$  с загрузкой эквимольного соотношения ДАИС и изонитрила, что позволило получить продукт **2.6aa** с препаративным выходом 31 %. После проведения оптимизации в реакцию был вовлечен широкий ряд симметричных иодониевых солей и изонитрилов (Схема 2.9).



<sup>a</sup> Условия реакции: изонитрил (0,2 ммоль), иодониевая соль **2.5** (0,2 ммоль), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0,34 ммоль), [Ru(bpy)<sub>3</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (0,004 ммоль), MeCN (2 мл), H<sub>2</sub>O (200 мкл) облучение синим LED (465 нм, 20 Вт) в течение 10 часов. <sup>b</sup> Выходы, выделенные серым для реакции с 2 экв. иодониевой соли **2.5** и 3,4 экв. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Схема 2.9 – Ряд бензамидов, полученный с использованием различных симметричных иодониевых солей

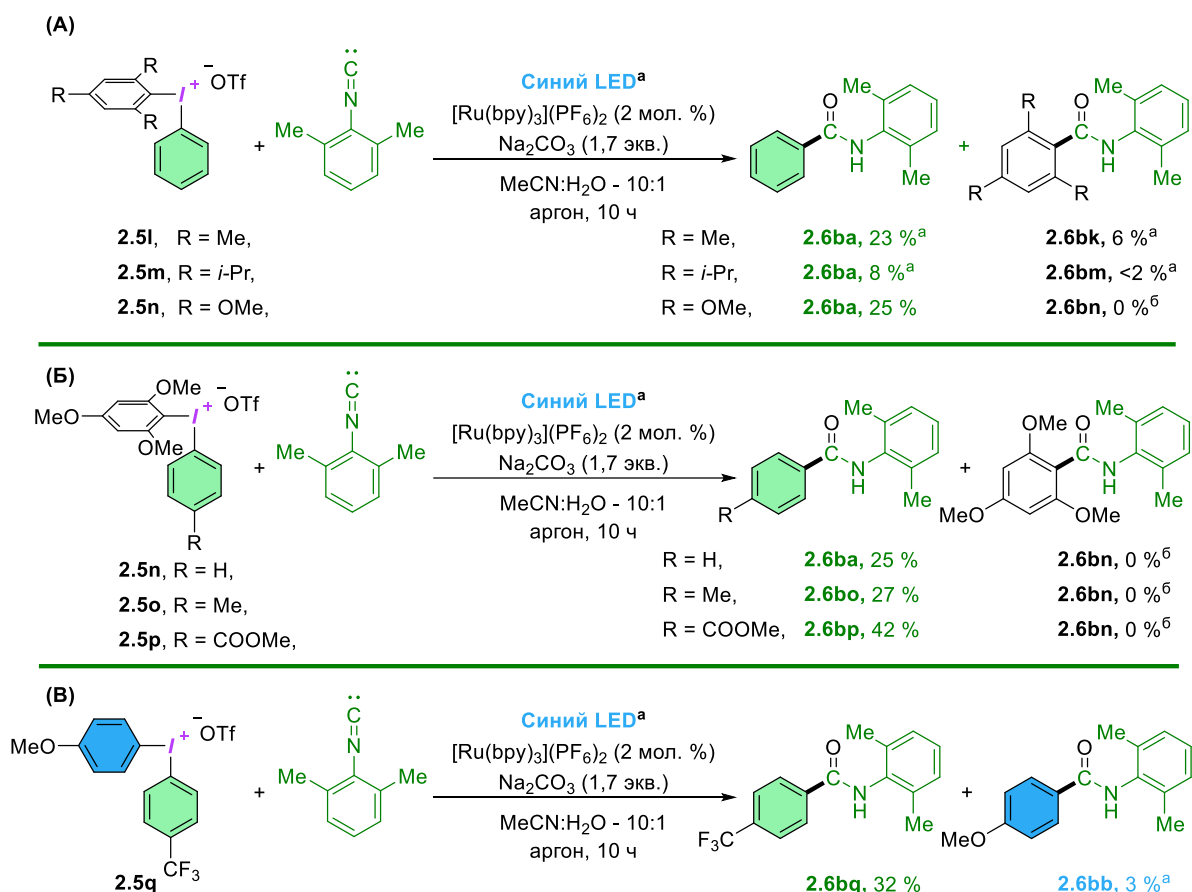
На основе проведённых экспериментов установлено, что ДАИС, содержащие в структуре электроноакцепторные заместители, позволяют получить амиды **2.6** с более высокими выходами, чем ДАИС с электронодонорными заместителями. Исключение составляет лишь бензамид **2.6bj**, который был выделен с выходом всего 18 %. Данное обстоятельство, вероятно, связано с низкой растворимостью исходной иодониевой соли **2.5j** в смеси MeCN:H<sub>2</sub>O. Наибольшие выходы были достигнуты для бензамидов **2.6bg** и **2.6bh** в случае использования в качестве арилирующих агентов *орто*-галоген-замещённых ДАИС.

Разработанный метод оказался применим для арирования как ароматических, так и алифатических изонитрилов, хоть и с низкими выходами. Наибольшие выходы наблюдались для бензамидов **2.6be** и **2.6ge** при использовании стерически нагруженных ароматических изонитрилов, таких как 2-изоциано-1,3,5-триметилбензола и 2-изоциано-1,3-диметилбензола. В ряде случаев мы наблюдали значительные количества исходного изонитрила после реакции из-за

его неполной конверсии, поэтому дополнительно были проведены реакции с двухкратным избытком иодониевых солей **2.5**. Это позволило увеличить выход амидов **2.6bb**, **2.6bj**, **2.6de**, **2.6ee**, **2.6ge** и **2.6he**.

### Изучение селективности переноса арильного фрагмента при использовании несимметричных иодониевых солей

Важным аспектом в химии иодониевых солей остается селективность реакции при использовании несимметричных иодониевых солей, в том числе и в радикальных реакциях. В связи с тем, что несимметричные иодониевые соли являются более синтетически доступными, то при высокой селективности переноса одного из арильных фрагментов их использование оказывается предпочтительным. Таким образом, изучение селективности переноса арильных фрагментов остается необходимым при изучении арилирования с использованием ДАИС солями, что и было сделано в рамках данного исследования (Схема 2.10).



<sup>a</sup> Выход определен по <sup>1</sup>H ЯМР-спектру с использованием в качестве внутреннего стандарта 1,2-дибромэтан

<sup>b</sup> Не обнаружен с помощью ГХ-МС

Схема 2.10 – Изучение селективности переноса арильного фрагмента в несимметричных иодониевых солях

В качестве несимметричных ДАИС были использованы различные арил(фенил)иодоний трифлаты, которые можно разделить на две группы. Для части несимметричных ДАИС в качестве второго арильного лиганда выступал 1,3,5-триметоксифенил, часто используемый как “dummy ligand” в реакциях нуклеофильного замещения. С другой стороны, для проверки влияния пространственного фактора в качестве лигандов использовались стерически нагруженные 1,3,5-триметилфенил и 1,3,5-три(изопропил)фенил (Схема 2.10, А). Установлено, что при использовании мезитил-замещенной соли образуются продукты **2.6ba** и **2.6bk** в соотношении ≈

4:1, в то время как производное 1,3,5-триизопропилбензола даёт смесь продуктов **2.6ba** и **2.6bm** с низкими выходами. Наибольшая селективность была достигнута при использовании фенил(2,4,6-триметоксифенил)иодоний трифлата **2.5bn**, так как амид **2.6bn** вовсе не был обнаружен в реакционной смеси по данным ГХ-МС (Схема 2.10, А). При дальнейшем исследовании селективности переноса арильного фрагмента в реакцию были введены различные арил(1,3,5-триметоксифенил)иодоний трифлаты **2.5n–2.5p**, где вторыми арильными фрагментами уже выступали электроноизбыточные и электронодефицитные карбокси- и метил-замещенные арилы (Схема 2.10, Б). Для данного ряда солей также сохранялась высокая селективность, однако, как и ожидалось, для электронодефицитной 4-карбокси-замещенной соли выход оказался выше, чем для фенил- и 4-толил-замещенной иодониевой соли. Подобная закономерность наблюдалась и для симметричных солей. Для исключения влияния стерического фактора мы провели реакцию с *para*-замещённой солью **2.5q**, где вновь наблюдалось преимущественное образование амида **2.6bq** с электрон-дефицитным арильным фрагментом (Схема 2.10, В).

Для более глубокого понимания процессов, происходящих на элементарных стадиях реакции, нами был предложен возможный механизм данного превращения, для которого был проведен ряд контрольных экспериментов (Схема 2.11). Судя по всему, на первом этапе реакции иодониевая соль **2.5** восстанавливается с образованием арильного радикала, образование которого было подтверждено экспериментом с использованием широко применяемой ловушки радикалов – ТЕМРО. Далее высоко реакционноспособный арильный радикал атакует изонитрил приводя к имидоильному радикалу **X1**, который, окисляясь, превращается в нитрилий-катион **X2**. На последней стадии происходит присоединение воды к катиону **X2** и после депротонирования и таутомеризации мы получаем целевой продукт **2.6**. Ионный характер стадии присоединения воды был косвенно подтвержден экспериментом, где в качестве основания выступал NaOAc. В нем мы наблюдали образование продукта присоединения ацетат-аниона – производного **2.7**.

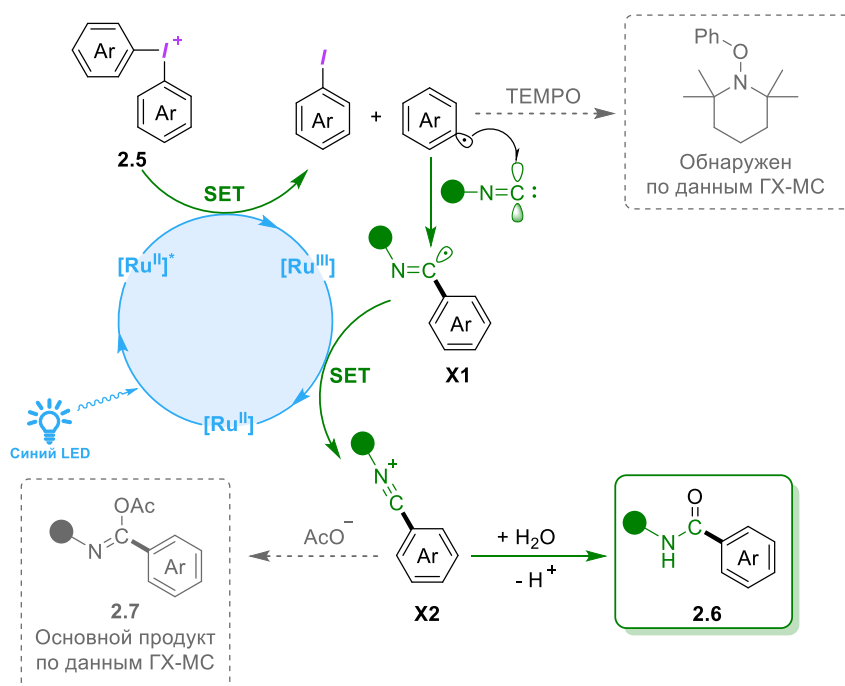


Схема 2.11 – Предположительный механизм реакции

Таким образом, нами был разработан метод получения N-замещённых бензамидов в фотокаталитической реакции арилирования изоцианидов иодониевыми солями с последующим присоединением воды. Метод апробирован на широком ряде субстратов, а также на примере ряда несимметричных ДАИС изучена селективность переноса арильного фрагмента. Важным замечанием здесь является то, что возможность присоединения нуклеофила на последней стадии реакции, а в особенности N-нуклеофилов вроде третичных аминов дала нам еще большие основания утверждать, что возможно использование гетероцикла в *орто*-положении псевдоциклических N-гетероцикл-координированных иодониевых солей для реакций циклизации.

## Арилирование изонитрилов N-координированными диариллиодониевыми солями в рамках [4+1]-циклоприсоединения

Как уже было сказано ранее, N-координированные соли **2.8** уже содержат атом азота в *орто*-заместителе, который по аналогии с «внешними» нуклеофилами может присоединяться к углероду в молекуле изонитрила в рамках 1,1-присоединения. (Рисунок 2.12).

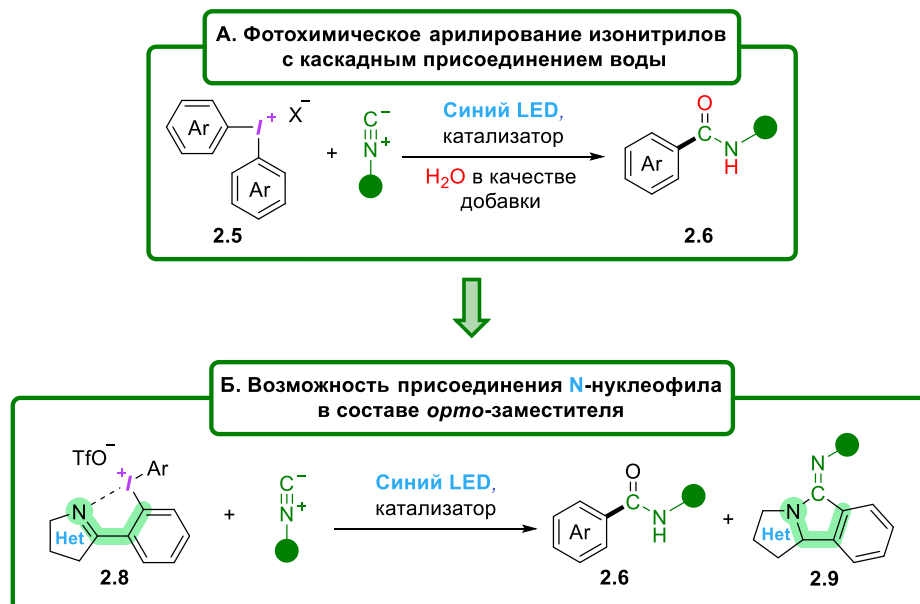


Рисунок 2.7 – Переход от арилирования линейными ДАИС к N-координированным иодониевым солям

Мы начали исследование с того, что вовлекли в реакцию с 2,6-диметилизоцианобензолом в условиях оптимизированных для синтеза бензамидов **2.6** N-гетероцикл-координированную иодониевую соль **2.8'** (Схема 2.12). В результате реакции мы обнаружили лишь следовые количества соответствующих бензамидов согласно данным ГХ-МС. Масс-спектр основного сигнала соответствовал продукту циклизации **2.9а**, структура которого затем была подтверждена спектроскопией ЯМР и рентгеноструктурным анализом.

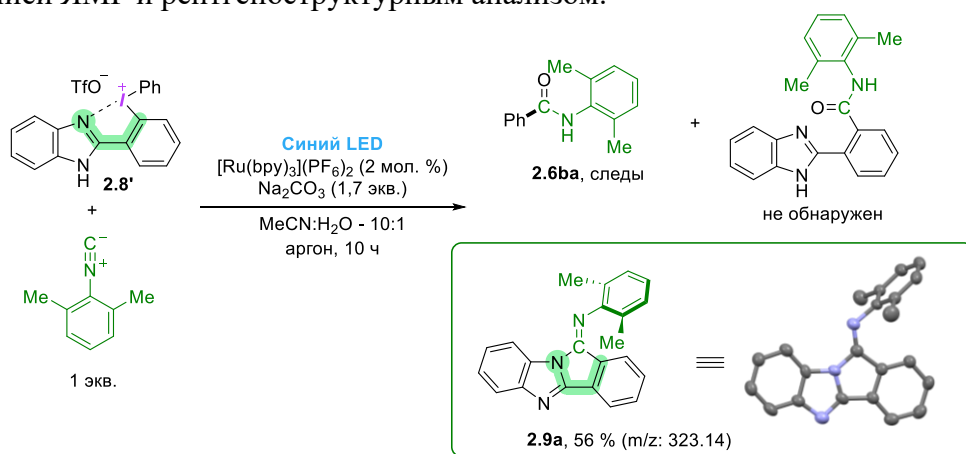


Схема 2.12 – Реакция N-координированной ДАИС с 2,6-диметилизоцианобензолом

Оказалось, что ранее в реакциях циклизации ациклические ДАИС выступали исключительно как C1- и C2-синтоны и опубликовано только несколько примеров реакций, где они выступали в качестве четырёхчленных синтонов. В то же время, реакции формального [4+1]-

циклоприсоединения, в которых линейные иодониевые соли являются четырехчленным синтоном неизвестны вовсе. Открытая реакция интересна не только с точки зрения новой реакционной способности иодониевых солей, но и с точки зрения получаемых продуктов. Так, аналогичные продукту **2.9a** соединения были получены ещё в XX веке, однако долгое время всё равно оставались синтетически труднодоступными. Лишь недавно были представлены несколько подходов к их получению из бромаренов и изонитрилов, однако недостатком этих методов является использование соединений Pd в качестве катализаторов и значительный нагрев.

Успехи в предварительных экспериментах и актуальность данного превращения побудили нас перейти к подбору оптимальных условий. В качестве модельных субстратов были выбраны N-координированная соль **2.8b** и 1-изоциано-2,6-диметилбензол. Нам удалось заменить металл-содержащий катализатор на органический фотокатализатор 4CzIPN, который демонстрировал увеличенный до 72% выход изоиндола **2.9a**. Также небольшая положительная динамика выхода целевого продукта **2.9a** была продемонстрирована при замене основания с Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> на Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>. Кроме того, снижение загрузки основания до 1 экв. по отношению к иодониевой соли удалось провести без потери выхода продукта **2.9a**. Разбавление реакционной массы до концентрации иодониевой соли 0,05M в комбинации с увеличением загрузки изонитрила позволило повысить выход **2.9a** до 83 %. В последствие нам удалось в два раза сократить время реакции с 10 до 5 часов без потери эффективности. Контрольный эксперимент на воздухе, как и ожидалось, дал пониженный выход **2.9a** равный 61%. Процедура “freeze-dry” при дегазации растворителя не позволила в значительной мере повысить выход. Весьма интересным являлся тот факт, что мы не наблюдали образования амидов из второго арильного фрагмента, т.е. реакция распада соли **2.8** шла селективно. Тем не менее, мы провели ряд экспериментов с иодониевыми солями **2.8** на основе 2-(2-иодофенил)бензимидазола, содержащими различные арилы в качестве уходящей группы. Наибольший выход был получен с тиен-2-ил-замещённой солью **2.8a** (Схема 2.13). Таблица оптимизации и её подробное обсуждение представлены в полном тексте диссертации.

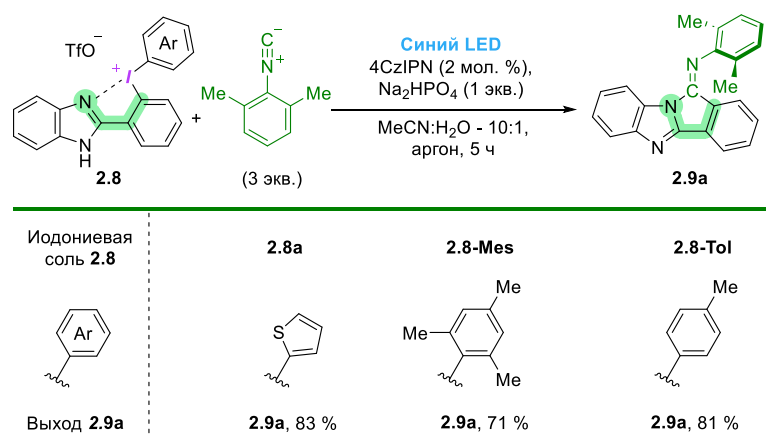
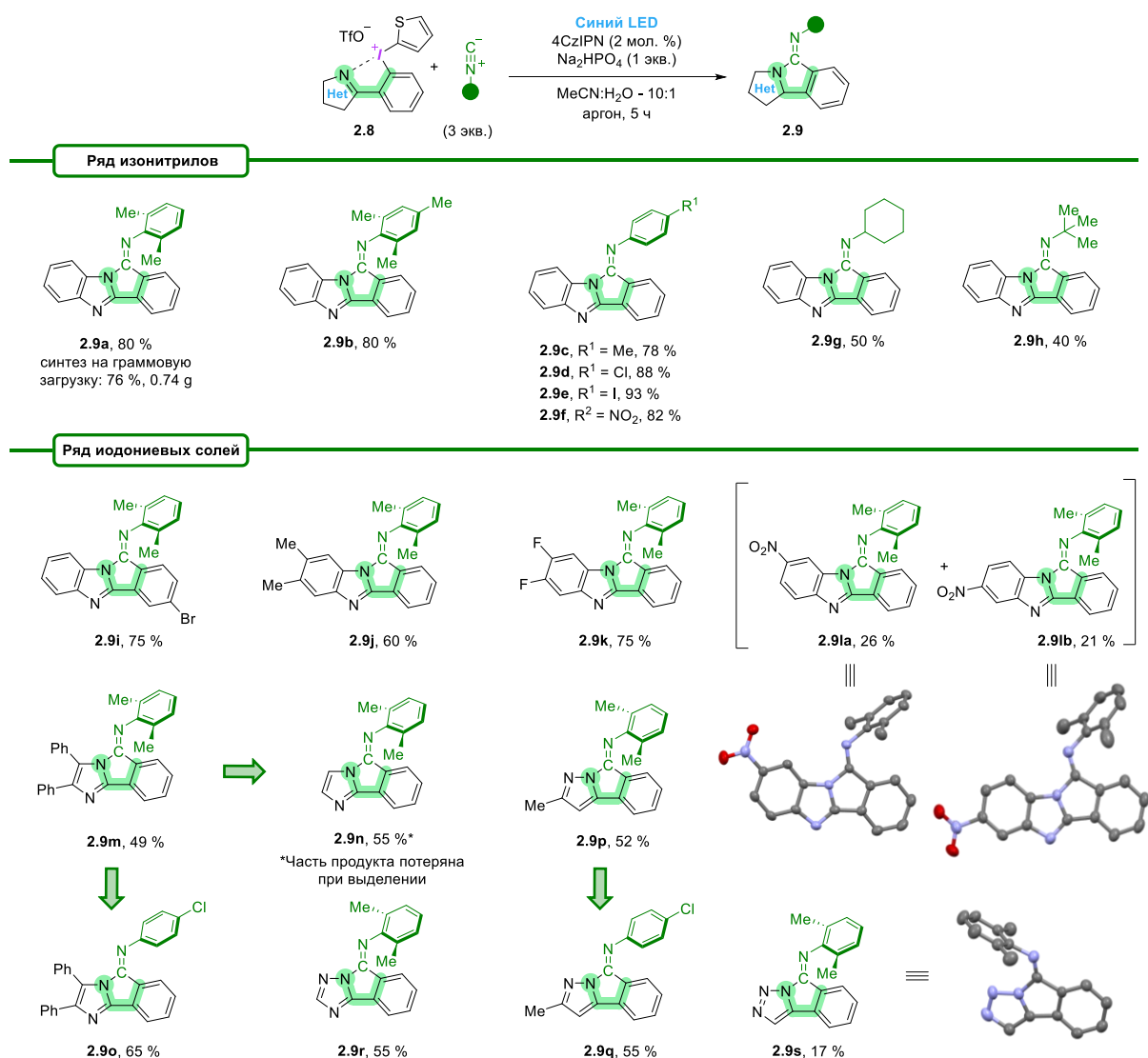


Схема 2.13 – Проведение реакции с различными уходящими иодоарильными фрагментами

На следующем этапе работы мы проверили применимость метода на широком ряде N-координированных солей, методика синтеза которых была разработана ранее совместно с к.х.н. Власенко Ю. А. и на ряде различных алифатических и ароматических изонитрилов (Схема 2.14). Для ароматических изонитрилов выходы, как правило, оставались высокими (от 78% до 94%, соединения **2.9a–2.9f**). В случае циклогексилизоцианида и *трет*-бутилизоцианида мы наблюдали значительное снижение выходов до 50 % для продукта **2.9g** и 40 % для продукта **2.9h**. Это может быть связано со стерическими затруднениями при присоединении и отсутствием сопряжения между заместителем в изонитриле и кратной связью C=N в нем. Для соединения **2.9a** был проведен синтез на граммовые количества с загрузкой, увеличенной в 30 раз (с 0,1 ммоль до 3 ммоль) по сравнению со стандартными условиями. Данный эксперимент показал пригодность

разработанного метода для масштабирования – целевой продукт **2.9a** была выделен с выходом 76 %.



Условия реакции: иодониевая соль **2.8** (0,1 ммоль), изонитрил (0,3 ммоль), Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (0,1 ммоль, 14 мг), 4CzIPN (0,002 ммоль, 2 мг), MeCN (2 мл), H<sub>2</sub>O (200 мкл) и облучение синим светом (450 нм) в течение 5 ч.

Схема 2.14 – Синтетическая применимость разработанного метода формального [4+1]-циклоприсоединения

В рамках ряда N-координированных иодониевых солей, как правило, мы не наблюдали значительного падения выходов при использовании бензимидазол-замещенных иодониевых солей для получения продуктов **2.9i–2.9k**. Для 7-нитро-замещенного бензимидазола селективность замыкания цикла составляет практически 1:1 для продуктов **2.9ia** и **2.9lb** вследствие вращения бензимидазольного ядра вокруг σ-связи или таутомеризации. Структура каждого изомера была однозначно подтверждена с помощью РСА. Для некоторых производных определяющими оказываются стерические факторы. Так, для 4,5-дифенилимидазол-замещенной соли **2.8f** стерические затруднения влияют на выход продукта **2.9m**, так как при использовании менее загруженного (4-хлорфенил)изоцианида с этой же иодониевой солью **2.9f** выход увеличивался с 49% для **2.9m** до 64% для продукта **2.9o**. Схожий результат мы получали при использовании имидазол-замещенной соли **2.9g** без объемных фенильных заместителей – выход увеличивался до 55 % для продукта **2.9n** с учетом значительных потерь продукта при выделении.

Интересно, что для пиразол-замещенной соли **2.8h** аналогичная замена изонитрила не принесла желаемого результата, что по всей видимости свидетельствует о другой причине не слишком высоких выходов для продуктов **2.9p** и **2.9q**. Большинство из полученных веществ являются новыми и были охарактеризованы с помощью спектроскопии ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ , масс-спектрометрии высокого разрешения и монокристалльного РСА.

Для более глубокого понимания процессов, происходящих во время реакции и установления её механизма было проведено несколько контрольных экспериментов. В первую очередь мы провели реакцию с различными ловушками радикалов, таких как ТЕМРО или ВНТ. В ходе данных экспериментов мы наблюдали практически полную остановку реакции с образованием лишь следовых количеств **2.9a** и смогли по данным МСВР зафиксировать аддукты ТЕМРО со всеми радикалами, которые предположительно образуются в ходе реакции. Далее мы попробовали заменить в реакции  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  на  $\text{NaOAc}$  аналогично эксперименту в синтезе бензамидов. В данных условиях мы не наблюдали продуктов присоединения  $\text{AcO}^-$  в качестве нуклеофила, в отличие от реакции получения бензамидов. Даже при увеличении избытка ацетата натрия до 5 эквивалентов результат оставался без изменений кроме незначительного снижения выхода с 83 % до 70 %, что может свидетельствовать о радикальной природе циклизации. Основываясь на проведенных экспериментах и литературных данных, нами был предложен вероятный механизм протекания реакции, описанный на схеме 2.15.

Таким образом нами была открыта новая реакция формального [4+1]-циклоприсоединения для N-координированных псевдоциклических иодониевых солей и получены производные изоиндола **2.9a–2.9s**. На основе контрольных экспериментов предложен возможный механизм реакции.

### Выводы

1. Показано, что прямое окисление 2-азоилиодаренов Oxone<sup>®</sup> приводит к образованию новых представителей N-гетероцикл-координированных  $\lambda^5$ -иоданов с экспериментально подтвержденной координацией гипервалентного атома иода и атома азота в азагетероцикле.
2. Исследование термической стабильности и реакционной способности полученного N-координированного 1-(2-иодилфенил)-1*H*-индазола выявило его схожую стабильность и большую активность в реакции окисления 1-фенилэтанола в присутствии  $\text{Ac}_2\text{O}$  по сравнению с часто применяемым окислителем на основе иода(V) – IBX.
3. Разработан удобный и практичный метод окисления спиртов в соответствующие карбонильные соединения действием системы 1-(2-иодилфенил)-1*H*-индазол/ $\text{Ac}_2\text{O}$  в мягких условиях.
4. Впервые обнаружена новая фоторедокс-катализируемая реакция арилирования изонитрилов симметричными и несимметричными ДАИС с образованием соответствующих N-замещенных бензамидов и показано, что для успешного протекания реакции необходимы добавки нуклеофилов.

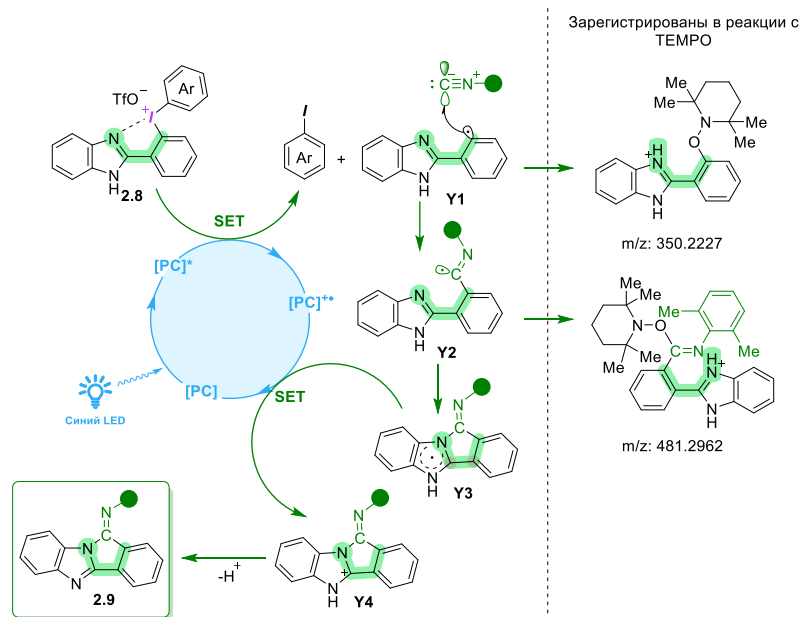


Схема 2.15 – Предположительный механизм формального [4+1]-циклоприсоединения ДАИС **2.8** и изоцианидов

5. Открыта новая для ДАИС реакция формального [4+1]-циклоприсоединения изонитрилов к N-координированным иодониевым солям, протекающая с формированием связей C-C и C-N, в условиях фоторедокс-катализа.

6. Разработан удобный метод фоторедокс-катализируемого получения конденсированных изоиндолов по реакции N-координированных иодониевых солей с изонитрилами.

7. Экспериментальными методами с использованием радикальных ловушек показано, что реакции фоторедокс-катализируемого арилирования изонитрилов иодониевыми солями протекают с образованием арильных радикалов, образующихся в результате расщепления связи C-I.

#### Список трудов

1. Vlasenko Y. A., Kuczmera T. J., **Antonkin N. S.**, Valiev R. R., Postnikov P. S., Nachtsheim B. J. Site Selective Concerted Nucleophilic Aromatic Substitutions of Azole-Ligated Diaryliodonium Salts // *Advanced Synthesis and Catalysis*. – **2023**. - Vol. 365 - № 4. - p. 535-543. (IF= 4.0);

2. **Antonkin N. S.**; Vlasenko Y. A.; Puylaert P.; Nachtsheim B. J.; Postnikov P. S. N-Heterocycle-coordinated  $\lambda^5$ -iodanes as IBX alternatives for alcohol oxidations // *Chemical Communications*. – **2025**. – Vol. 61. – №. 4. – p. 756-759. (IF= 4,2);

3. Metalnikova N. M.; **Antonkin N. S.**; Nguyen T. K.; Soldatova N. S.; Nyuchev A. V.; Kinzhalov M. A.; Postnikov P.S. Photocatalyzed Arylation of Isonitriles by Diaryliodonium Salts towards N-Substituted Benzamides // *Beilstein J. Org. Chem.* **2025**, Vol. 21, p.1480–1488. (IF= 2,2).

4. **Антонкин Н. С.**, Власенко Ю. А. Диарилиодониевые соли как инструмент для орто-функционализации азолилбензолов // Всероссийский конгресс по химии гетероциклических соединений KOST-2021: сборник тезисов, Сочи, 12-16 Октября 2021. - Москва: ИОХ РАН, 2021 - С. 162;

5. **Антонкин Н. С.** Синтез, структура и реакционная способность N-координированных (псевдо)циклических  $\lambda^5$ -иоданов // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXV Юбилейной Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвящённой 100-летию со дня рождения профессора В.П. Лопатинского. В 2 томах, Томск, 20-24 Мая 2024. - Томск: ТПУ, 2024 - Т. 1 - С. 135-136;

6. **Антонкин Н.С.**, Метальникова Н.М., Юсубов М.С., Кинжалов М.А., Постников П.С. Формальное [n+1]-циклоприсоединение изонитрилов как C1-сигнатов к диарилиодониевым солям // Сборник тезисов ключевых и стендовых докладов, представленных на Всероссийской молодежной школе-конференции по химии алкинов, малых циклов и карбенов, посвященной 165-летию со дня рождения академика А. Е. Фаворского, Санкт-Петербург, 17–19 июня 2025 г. – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский государственный университет, **2025**-С. 14.

7. Metalnikova N. M, **Antonkin N. S.**, Yusubov M. S., Postnikov P.S. Formal [n+1]-cycloaddition of N-coordinated diaryliodonium salts to isonitriles // Book of abstracts New Emerging Trends in Chemistry Conference, Yerevan, Armenia, 21–25 september 2025. – Yerevan, 2025. – P. 226.

8. Н. М. Метальникова, **Н. С. Антонкин** Арилирование изоцианидов иодониевыми солями в условиях фоторедокс катализа // XXVIII Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием) : ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ, Нижний Новгород, 15–17 апреля 2025 года. – Нижний Новгород: Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 2025. – С. 126.