

**Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический
университет»**

на правах рукописи



СОЛДАТОВА НАТАЛЬЯ СЕРГЕЕВНА

**Новые методы синтеза и свойства диарилиодониевых солей,
иодиларенов и их производных**

Специальность: 02.00.03 - Органическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель
кандидат химических наук
Постников Павел Сергеевич

Томск - 2018

Список используемых сокращений

СПИ – Соединения поливалентного иода

ДАИС – Диарилиодониевые соли

IBA – 2-иодозобензойная кислота

IBX – 2-иодоксибензойная кислота

PIDA – диацетоксиидбензол

PIFA – бистрифторацетоксиидбензол

***m*-CPBA** – *мета*-хлорпербензойная кислота

DCM – хлористый метилен

TFE – 2,2,2-трифторэтанол

HRMS – масс-спектрометрия высокого разрешения

APCI – химическая ионизация под атмосферным давлением

ESI – ионизация электрораспылением

EI – электронная ионизация

Оглавление

Общая характеристика работы	5
Глава 1. Литературный обзор.....	9
1.1 Методы синтеза диарилиодониевых солей: от первых открытий до современности	10
1.1.1 Структурные особенности диарилиодониевых солей.....	11
1.1.2 Синтез диарилиодониевых солей из соединений поливалентного иода(III). 13	
1.1.3 Получение диарилиодониевых солей с использованием неорганических реагентов поливалентного иода.....	26
1.1.4 Однореакторные методы получения диарилиодониевых солей	28
Глава 2. Использование Оксона как окислителя для синтеза иодиларенов	37
2.1 Экспериментальная часть.....	41
Глава 3. Влияние электронных эффектов заместителей в реакции 1-арилбензиодоксолонов и азид-аниона	45
3.1 Экспериментальная часть.....	56
Глава 4. Оксон как окислитель для синтеза диарилиодониевых солей.....	67
4.1 Синтез новых диарилиодониевых солей 4-(арилиодоний)бензолсульфонатов	68
4.2 Синтез диарилиодониевых солей с использованием системы Оксон:серная кислота.....	72
4.3 Синтез диарилиодоний трифторацетатов.....	77
4.4 Синтез диарилиодоний трифторметансульфонатов.....	80
4.5 Экспериментальная часть.....	87
Глава 5. Синтез и реакционная способность нового трифторметансульфонатного производного 2-иодоксибензойной кислоты.....	105
5.1 Экспериментальная часть.....	116

Выводы	120
Список литературы	121

Общая характеристика работы

Актуальность исследования. Реагенты на основе поливалентного иода стали не только широко используемым инструментом в современной синтетической органической химии, но и смогли вытеснить из обращения многие токсичные реагенты на основе переходных металлов – Pb (IV), Hg (II), Tl (III), Os (VIII), Cr (VI). Широчайший спектр реакционной способности соединений поливалентного иода позволяет применять их во многих важных химических превращениях, в том числе для окисления или функционализации органических молекул. Многочисленные соединения поливалентного иода являются незаменимыми реагентами в синтезе сложнейших природных соединений.

На сегодняшний день огромным вызовом для химии поливалентного иода является разработка доступных методов синтеза с использованием мягких окислителей. Ранее на базе НИ ТПУ научной группой профессора Юсубова М.С. в сотрудничестве с В.В. Жданкиным (Университет Миннесоты, Дулут, США) были разработаны несколько методов синтеза различных соединений поливалентного иода с использованием дешевого и экологичного окислителя Оксона (Oxone®). Важным остается продолжение данной работы для расширения границ применения данного реагента в синтезе соединений поливалентного иода.

Несмотря на богатый арсенал соединений поливалентного иода все еще существует острая потребность как в разработке новых реагентов и изучении их реакционной способности, так и в расширении знаний о уже известных соединениях.

Работа выполнена при поддержке: Российского научного фонда (гранты РНФ-16-13-10081., РНФ 17-73-20066); Российского фонда фундаментальных исследований (гранты РФФИ 16-53-10046 КО_а, РФФИ 17-33-50111 мол_нр); Государственного задания «Наука» №4.2569.2014/К, а также в рамках программы повышения конкурентоспособности ВИУ НИ ТПУ.

Целью работы является разработка новых методов синтеза соединений поливалентного иода с использованием Оксона как окислителя, а также изучение реакционной способности 1-арилбензидоксолонов в реакциях нуклеофильного

замещения и производных 2-иодилбензойной кислоты (IBX) в реакциях окисления.

Научная новизна:

1. Показано, что экологичный и безопасный реагент Оксон способен выступать в качестве окислителя в реакциях получения диарилиодониевых солей и иодиларенов.
2. Разработан одnoreакторный способ получения нового класса диарилиодониевых солей – (4-арилиодоний)бензолсульфонатов.
3. Впервые проведено систематическое исследование реакционной способности 1-арилбензидоксолонов в реакции с азид-анионом и показано влияние заместителей в их структуре на скорость протекания ароматического нуклеофильного замещения. Электроноакцепторные заместители в бензидоксольном кольце увеличивают скорость протекания данного процесса. Установлено, что эффекты заместителей в 1-арилбензидоксолонах не влияют на селективность протекания нуклеофильного замещения.
4. Синтезировано ранее неизвестное трифторметансульфонатное производное 2-иодоксибензойной кислоты (IBX-2HOTf) и показана его рекордная активность в окислении фторированных спиртов.

Практическая значимость:

1. Разработан новый общий метод синтеза широкого ряда иодиларенов и различных диарилиодониевых солей с использованием экологичного и безопасного дешевого окислителя Оксона.
2. Предложен удобный метод синтеза нового окислительного реагента – трифторметансульфонатного производного 2-иодоксибензойной кислоты и исследованы его препаративные возможности в окислении трудноокисляемых фторированных спиртов.
3. Впервые получены и охарактеризованы 49 новых соединений поливалентного иода (диарилиодониевые соли, иодиларены, 1-арилбензидоксолоны и др.).

Апробация. Отдельные части работы докладывались и обсуждались на Всероссийских научно-практических конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых: «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2016), International Conference “Modern Trend in Organic Chemistry” (Домбай, 2016), International Conference on Hypervalent Iodine Chemistry ICHIC 2016 (Ле Диабльере, 2016), научной конференции «Марковниковские чтения. Органическая химия: от Марковникова до наших дней (WSOC 2017)» (Красновидово, 2017), V научных чтениях, посвященных памяти академика А.Е.Фаворского (Иркутск, 2017), Всероссийской научной конференции Современные проблемы органической химии (Новосибирск, 2017).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 3 статьи, материалы 1 доклада, тезисы 5 докладов.

Объем и структура работы. Работа изложена на 147 страницах, содержит 9 рисунков, 74 схемы и 9 таблиц. Состоит из 5 глав, выводов и списка литературы из 243 наименований.

Работа выполнена на базе Исследовательской школы химических и биомедицинских технологий Национального исследовательского Томского Политехнического университета. Часть работы была выполнена на базе Университета Кардиффа, Соединенное Королевство под руководством проф. Томаса Вирта при поддержке стипендии Президента РФ для обучения за рубежом в 2017/2018 гг, и молодёжного гранта по академической мобильности студентов и аспирантов НИ ТПУ «Стипендия P.L.U.S.». Автор выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю к.х.н., доценту П.С. Постникову и проф. М.С. Юсубову за помощь и постоянное внимание к работе. Также хочу выразить огромную благодарность за помощь и поддержку в написании диссертационной работы проф. Т. Вирту, проф. В.В Жданкину, д.х.н. М.Е. Трусовой.

Положения, выносимые на защиту:

1. Синтетические методы получения различных иодиларенов и диарилиодониевых солей с использованием недорогого, экологичного и безопасного окислителя Оксон.
2. Детальные исследования реакционной способности 1-арилбензиодоксолонов в реакциях нуклеофильного замещения.
3. Синтез нового реагента трифторметансульфонатного производного 2-иодоксибензойной кислоты как эффективного агента для окисления трудноокисляемых органических субстратов на примере фторированных спиртов.

Глава 1. Литературный обзор

Соединения поливалентного иода известны уже более века и в настоящее время широко используются в современном органическом синтезе как мягкие, селективные реагенты для функционализации органических молекул [1-6].

Реагенты на основе поливалентного иода стали не только широко используемым инструментом в современной синтетической органической химии, но и смогли вытеснить из обращения многие токсичные реагенты на основе переходных металлов [4, 7]. Такие окислители, как реагент Десс-Мартина, 2-иодоксибензойная кислота, 2-иодозобензойная кислота и их производные нашли широкое применение в органическом синтезе [8, 9], в том числе в полном синтезе природных соединений [10]. Еще одними яркими представителями соединений поливалентного иода являются циклические реагенты для функционализации органических соединений [11, 12], среди которых можно выделить реагент Тогни, применяемый для электрофильного трифторметилирования [13]. Такие реагенты поливалентного иода (III) какбисацетоксиодбензол, бистрифторацетоксиодбензол, реагент Козера применяются как для различного рода перегруппировок органических молекул, так и для окислительного введения новых функциональных групп [14-16]. За последние 10 лет внимание ученых все больше устремляется на органокаталитические превращения, в том числе и в химии соединений поливалентного иода. Проведение процессов с каталитическими количествами иодорганических соединений в присутствии недорогих окислителей позволяет существенно сократить затраты на реагенты [17]. Было разработано большое количество хиральных реагентов на основе соединений поливалентного иода для проведения стереоселективной функционализации органических субстратов [18-19]. Двойственная реакционная способность многих соединений поливалентного иода (III) позволяет использовать их в качестве инициаторов радикальных превращений, в том числе для перегруппировки, полимеризации или введения функциональных групп в структуру молекулы [2, 20].

Широкая область применения, а также удобство использования реагентов на основе соединений поливалентного иода сделали их незаменимым инструментом для современной органической химии. В настоящее время усовершенствование существующих реагентов и разработка новых является важной задачей не только для органической химии, но и для биохимии, материаловедения, медицины и др. Данный литературный обзор посвящен методам синтеза арилиодониевых солей, представляющих собой один из наиболее распространенных классов соединений поливалентного иода.

1.1 Методы синтеза диарилиодониевых солей: от первых открытий до современности

Особую нишу среди многочисленных соединений поливалентного иода занимают диарилиодониевые соли (ДАИС) [21, 22].

Согласно базе данных Web of Science число работ, связанных с химией ДАИС увеличилось в 5 раз за последние 10 лет, что связано, прежде всего с развитием методов их применения в органическом синтезе. В настоящее время ДАИС находят применение как:

- Агенты для электрофильного арирования широкого ряда нуклеофилов [23-27].
- Реагенты для модификация углеродных поверхностей [28-32];
- Фотоинициаторы для катионной фотополимеризации [33-35];
- Субстраты в синтезе [^{18}F]-меченных агентов для позитронной эмиссионной томографии [36-40];
- Биологически активные соединения [2, 41].

Интерес к данным соединениям обуславливает острую потребность в новых методах синтеза, которые будут более экологичными и экономически выгодными. Данный литературный обзор посвящен описанию современных методов получения ДАИС, а также обзору основных направлений использования этих соединений в современной органической химии.

1.1.1 Структурные особенности диарилиодониевых солей

Согласно современной классификации IUPAC, ДАИС представляют собой типичные λ^3 -иоданы, в которых положительно заряженный атом иода связан с двумя углеродными лигандами и отрицательно заряженным противоионом. Формально, иодониевый катион не является «поливалентным», так как атом иода несет на себе только 8 валентных электронов. Однако, несмотря на этот факт, в современной литературе иодониевые соли относят к 10-электронным соединениям поливалентного иода. Данный факт связан с тем, что связь между атомом иода и анионом представляет собой тесную ионную пару. Рентгеноструктурный анализ подавляющего большинства ДАИС показывает, что между атомом иода и анионом существует ионная связь, длина которой варьируется от 2.3 до 2.7 Å. Структура типичной иодониевой соли представляет собой тригональную бипирамиду, где угол между углеродными лигандами и атомом иода R-I-R имеет значение около 90° , что схоже с геометрией λ^3 -иоданов, имеющих один углеродный лиганд (Рисунок 1) [42,43].

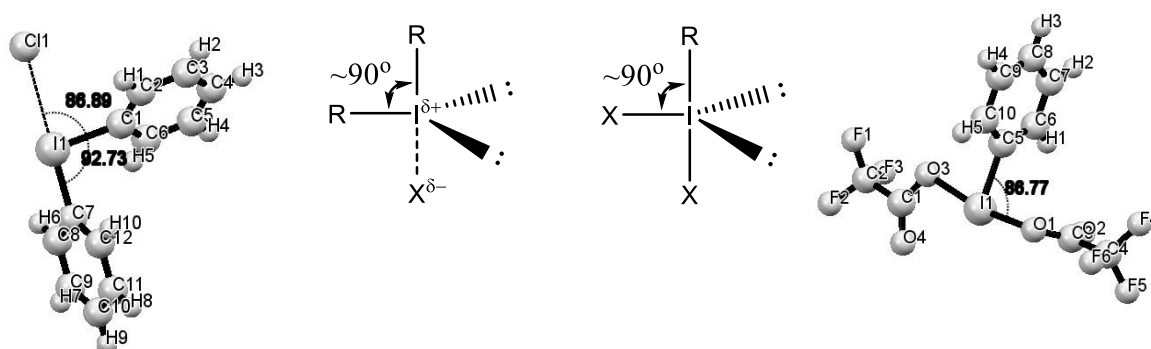


Рисунок 1 - Структура λ^3 -иоданов: дифенилиодоний хлорид [42] и бистрифторацетоксиодбензол [43]

Циклические ДАИС, такие как дибензиодолиевые соли или 1-арилбензиодоксолонаты, вызывают особый интерес, так как обладают уникальной реакционной способностью, что может быть объяснено их структурными особенностями.

В работах [44, 45], описывающих структурные особенности дибензиодольевых солей приводятся длины связей между атомом иода и анионом. Так, в случае дибензиодольей тетрафторбората длина связи I-B составляет $3.65\text{\AA}$, а для бистрифлимида $3.06\text{\AA}$ (Рисунок 2). Значения данных длин связей значительно больше в сравнении с ациклическими диарилиодониевыми солями, что позволяет сделать вывод о большей ионной природе данного соединения. Для данных соединений угол между атомами C-I-C составляет около 82° , что меньше в сравнении с диарилиодониевыми солями, однако, в общем, сохраняется Т-образная форма молекулы. Впервые было показано, что в молекулах дибензиодольей тиоцианатов наблюдается, как вполне ожидаемое, – связывание атома иода и азота, так и неожиданное – между атомом иода и серы.

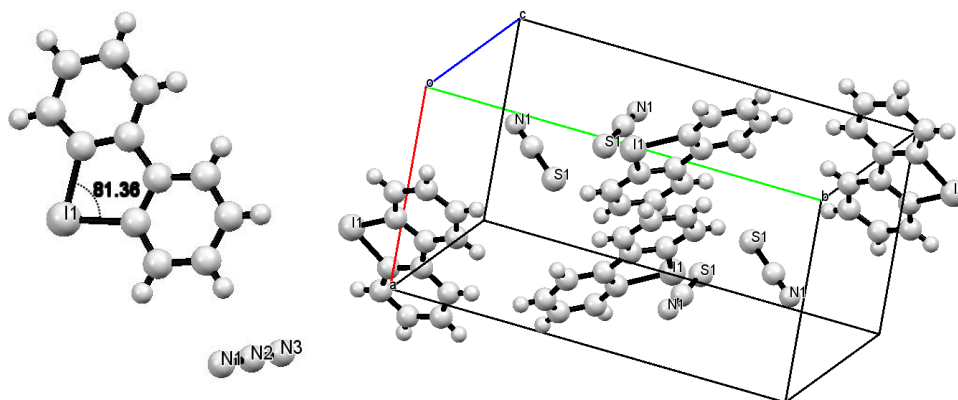


Рисунок 2 - Структура дибензиодольей азида и тиоцианата [45]

Впервые структурные исследования 1-арилбензиодоксолонов были проведены еще в 80-х годах XX века [46]. Позднее, в работе [47], представления о структуре данных соединений были дополнены рядом примеров, в том числе были получены новые данные и для стерически затрудненных молекул. Было обнаружено, что геометрия молекул данных соединений соответствует геометрии λ^3 -иоданов; так, например, угол между атомами C-I-C близок к прямому и составляет около 94° (Рисунок 3). Длина связи I-O составляет около $2.5\text{\AA}$.

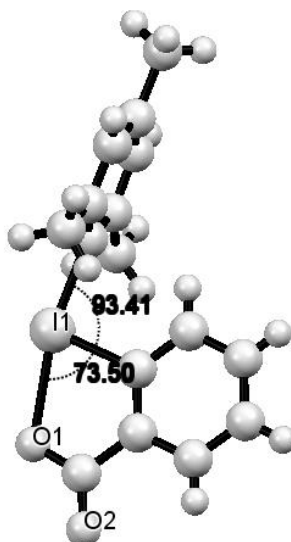


Рисунок 3 - Структура 1-(2,4,6-триметилфенил)-1,2-бензиодоксол-3-(1H)-она [47]

Зачастую, геометрия молекул ДАИС объясняет их необычную реакционную способность. Знания о строении данных соединений могут помочь точнее оценивать их реакционную способность в новых превращениях.

1.1.2 Синтез диарилиодониевых солей из соединений поливалентного иода(III)

Впервые синтез ДАИС [48-49] был опубликован в 1894 году С. Hartmann и V. Meyer. В работах описывается конденсация иодозобензола с иодоксибензолом в основных средах. Аналогичные взаимодействия между иодоксибензолом и иодозобензолом в присутствии оксида бария были описаны С. Willgerodt в 1896 году [50].

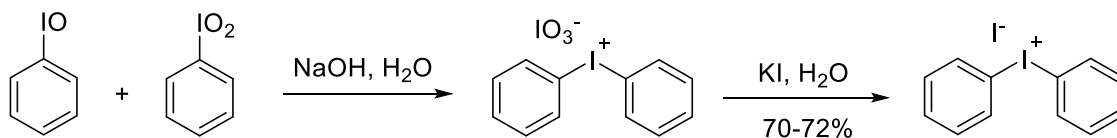


Схема 1 - Синтез дифенилиодоний иодида

Спустя почти полвека на основании данных работ Н. J. Lucas и Е. R. Kennedy опубликовали метод получения диарилиодоний иодида [51] через

конденсацию иодоксибензола и иодозобензола в растворе гидроксида натрия с выходом 70-72% (Схема 1).

Новый виток развития методов синтеза ДАИС начался в 50-х годах XX века. F. M. Beringer и др. опубликовали ряд работ, описывающих синтез [52-56] и реакционную способность ДАИС [57-60]. В данных работах синтез солей был осуществлен различными способами: из соответствующих соединений поливалентного иода (III) и (V) [52, 54-56]; из неорганических соединений поливалентного иода таких как иодозосульфат, иодозоацетат или иодозотрифторацетат [52-54]; однореакторный синтез из иодаренов и аренов [52, 55].

В своей работе посвященной синтезу ДАИС [52] Beringer и др. описали несколько методов, среди которых можно отметить реакцию производных иодозобензола с аренами в сильноокислых средах с выходами продуктов более 50%. Кроме того, в данной работе приводится пример синтеза ДАИС из иодоксибензола в аналогичных условиях, при этом использование иодоксибензола снижает выход конечного продукта до 54% в сравнении с 74% выходом при синтезе из иодозобензола (Схема 2). Аналогичные условия были использованы для синтеза ДАИС на полимерной подложке [61, 62].

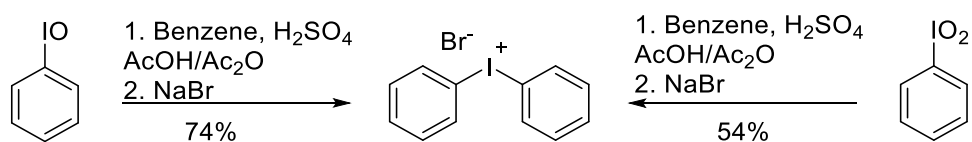


Схема 2 - Синтез дифенилиодоний бромида из иодозо- и иодоксибензола

В работе [53] описывается синтез ДАИС, содержащих тиофеновый С-лиганд, из диацетоксиидбензола (PIDA) в кислой среде. В результате был получен соответствующий иодоний трифторацетат с выходом 92% (Схема 3). А. Шафир и др. показали, что с использованием производных PIDA и бистрифторацетоксиидбензола (PIFA) могут быть получены имидазолиларилиодониевые соли [63].

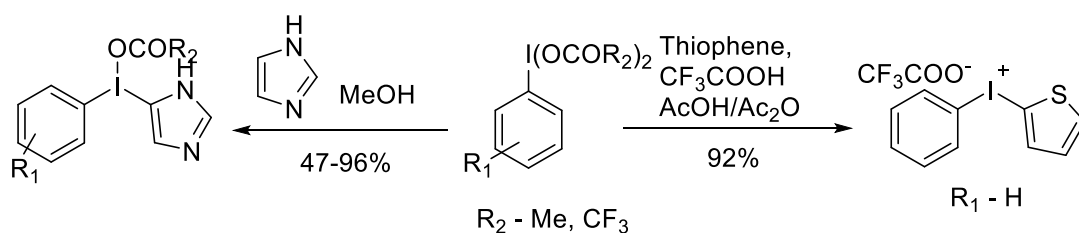


Схема 3 - Синтез имидазолиларилиодоний ацетатов из производных PIDA/PIFA

Beringer и др. показали, что дихлориодозобензол может реагировать с литийорганическими реагентами с образованием ДАИС (Схема 4) [56]. В результате был получен небольшой ряд ДАИС с выходами до 64%.

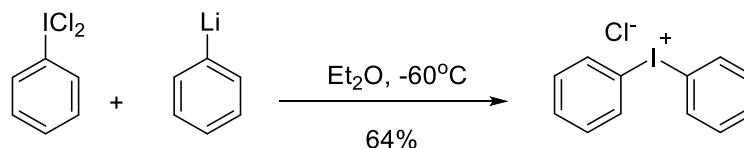


Схема 4 - Синтез дифенилиодоний хлорида из дихлориодозобензола

В 70-х годах XX века О. Нейландом и Б. Кареле [64] был впервые получен гидрокситозилоксиидбензол, который обрел широкую популярность лишь спустя десять лет благодаря работам научного коллектива под руководством G. F. Koser [65]. Впоследствии данный реагент называли реагентом Козера, что стало признанием заслуг G. F. Koser в исследовании реакционной способности данного соединения.

Группой G. F. Koser [66] был описан лигандный обмен между гидрокситозилоксибензолом и иодареном, приводивший к образованию производных реагента Козера с выходами до 90% для иодаренов, имеющих электронодонорные и умеренно электроноакцепторные заместители в кольце. При реакции с 4-нитроидбензолом был получен продукт с выходом 26%. Реакция с 2-иодтиофеном привела к образованию соответствующего тиенилидоний тозилата с выходом 80% (Схема 5). Данное изменение реакционной способности реагента Козера связано с высокой активностью 2-иодтиофена в реакциях электрофильного замещения. Более подробно взаимодействие производных

гидрокситозилоксибензола с замещенными тиофенами было описано в работе [67].

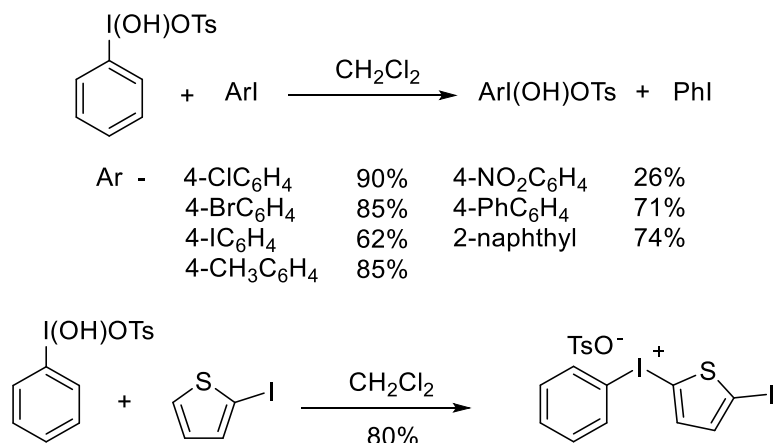


Схема 5 - Синтез диарилиодониевых солей из реагента Козера

В других работах группы G. F. Koser [68,69] описан региоселективный синтез ДАИС из производных реагента гидрокситозилоксиидбензола и арилтриметилсиланов. При кипячении в ацетонитриле образуются ДАИС с низкими и умеренными выходами от 24 до 63% (Схема 6). Было показано, что 2,4-дитриметилсилилфураны и 2-метил-4-триметилсилилфураны вступают в реакцию с образованием фурилиодониевых солей с умеренными и хорошими выходами от 62 до 80%. Однако, при проведении реакции с 2-триметилсилилфураном выходы иодониевых солей не превышают 23%. Экспериментально показано, что в данных условиях происходит восстановление реагента Козера с образованием соответствующего иодарена.

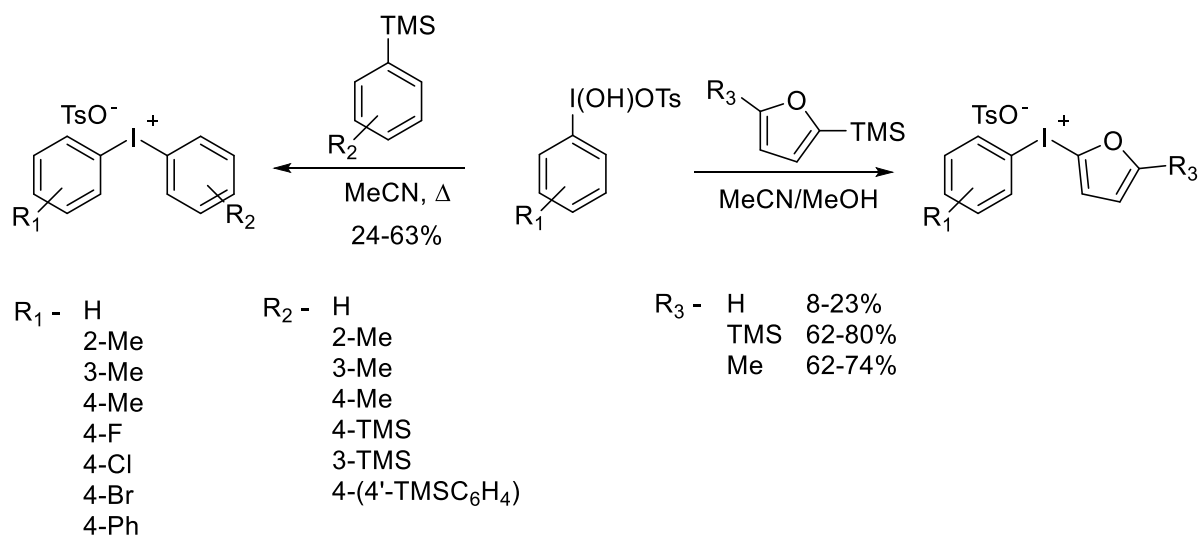


Схема 6 - Синтез диарилиодоний тозилатов с использованием арилтриметилсиланов и гетероарилтриметилсиланов

В работе [70] был описан пример взаимодействия иодозобензола, активированного эфиром трифторида бора в реакции с триметилсилилбензолом. В результате был получен дифенилиодоний тетрафторборат с выходом 75% (Схема 7).

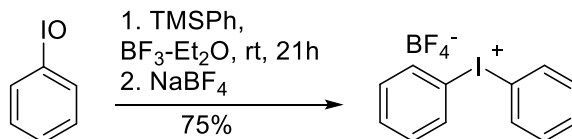


Схема 7 - Синтез диарилиодоний тетрафторборатов в присутствии эфира трифторида бора

Подход, предполагающий использование триметилсилильных производных для синтеза ДАИС в присутствии кислот Льюиса был применен Р. J. Stang, В.В. Жданкиным и др. для синтеза макроциклических ДАИС [71-72]. В ключевой работе по синтезу макроциклических иодониевых солей в качестве источника поливалентного иода использовались производные PIFA. Реакция между соединением **1** и двумя молекулами 4,4'-дитриметилсилилбифенила приводила к образованию продукта **2** с выходом 86%, взаимодействие которого с дополнительной молекулой **1** позволяло получить целевой макроциклический

продукт с выходом 40% (Схема 8). Данные реакции проводились в присутствии триметилсилилтрифлата, использующегося как для активации соединения поливалентного иода, так и в качестве донора трифлат-аниона. В более поздней работе [72] был описан синтез и других макроциклических ДАИС с использованием аналогичных методов.

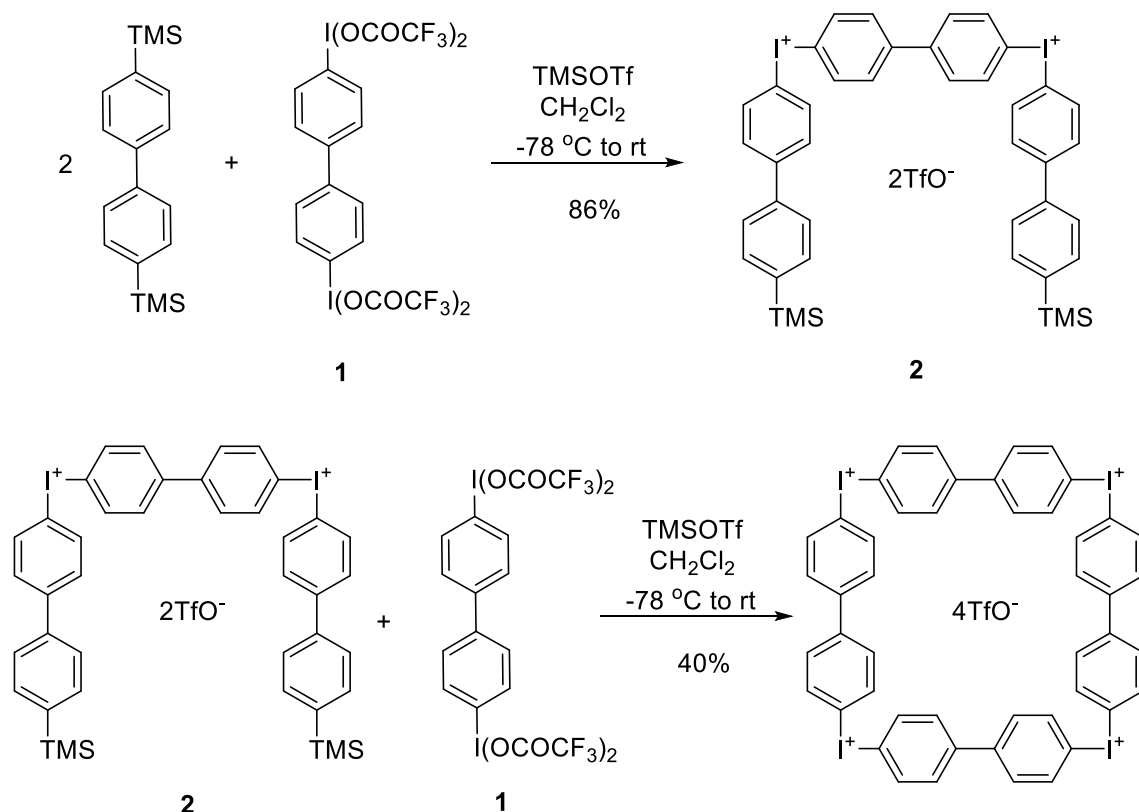


Схема 8 - Синтез макроциклических арилиодониевых солей

Т. Kitamura и др. одни из первых разработали метод синтеза диарилиодоний трифлатов, которые в настоящее время являются одними из наиболее востребованных ДАИС, что связано с их высокой растворимостью в полярных органических растворителях [73-77].

В работах [73, 74] описан синтез диарилиодоний трифлатов из иодозосоединений и аренов в присутствии трифторметансульфокислоты. Реакция проводилась в хлористом метиле с добавлением 1 эквивалента трифторметансульфокислоты при комнатной температуре. В результате был получен ряд продуктов с выходами от 65 до 84% (Схема 9).

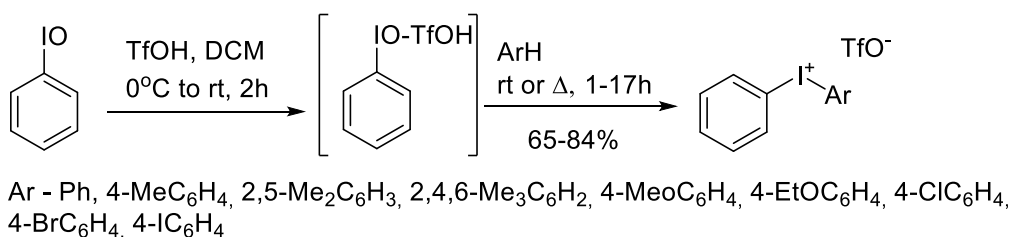


Схема 9 - Синтез диарилиодоний трифлатов из иодозобензола

В работе [73] иодозобензол обрабатывался одним эквивалентом ангидрида трифторметансульфокислоты в результате наблюдалось образование реагента 3. Взаимодействие соединения с аренами приводило к образованию бисдиарилиодониевых солей с выходами около 70%. Стоит отметить, что данный синтез был проведен и при добавлении к иодозобензолу двух эквивалентов трифторметансульфокислоты. В результате чего были получены аналогичные продукты, но с более высокими выходами, достигающими 98% (Схема 10).

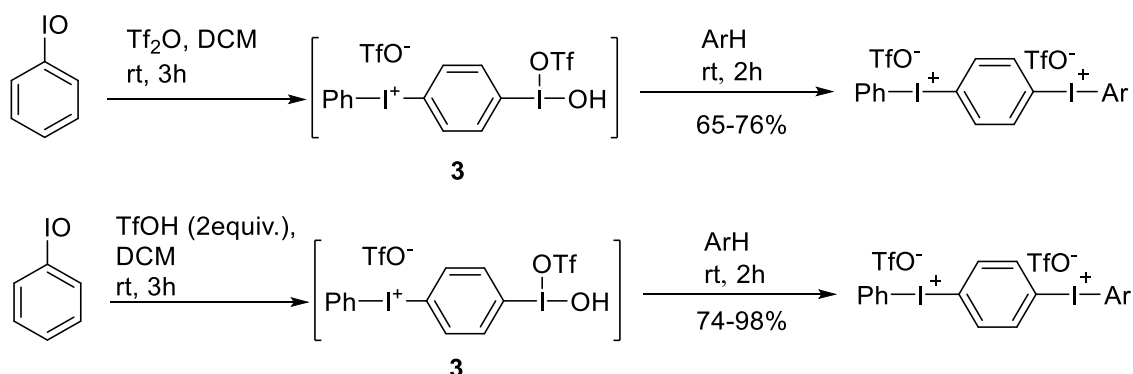


Схема 10 - Синтез бисдиарилиодоний трифлатов из иодозобензола

В работе [76] авторы показали, что 2-иодозобензойная кислота в аналогичных условиях реагирует с образованием *орто*-карбоксилфенилиодоний трифлатов с выходами от умеренных до высоких (Схема 11).

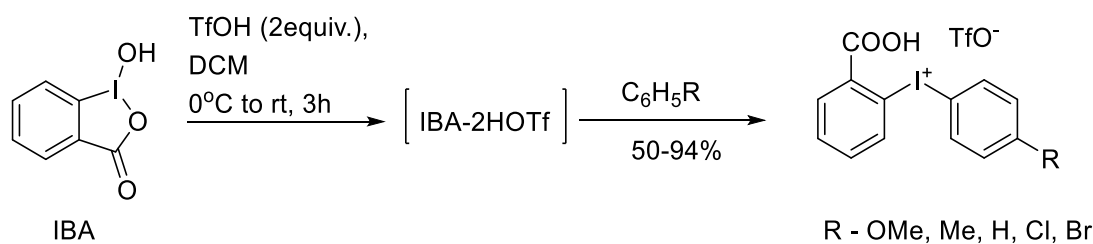


Схема 11 - Синтез *орто*-карбоксивенилиодоний трифлатов

Спустя два года Т. Kitamura и др. опубликовали статью [75] в которой был описан усовершенствованный синтез диарилиодоний трифлатов из PIDA. По сравнению с прежним [74], данный метод позволяет сократить время реакции до 1 часа и существенно снизить температуру процесса. ДАИС были получены посредством реакции PIDA с двумя эквивалентами трифторметансульфокислоты с последующим взаимодействием соединения **4** с аренами с выходами от 74 до 98% (Схема 12). Аналогичные условия были использованы для синтеза солей, содержащих триметилсилильную группу в орто-положении [77].

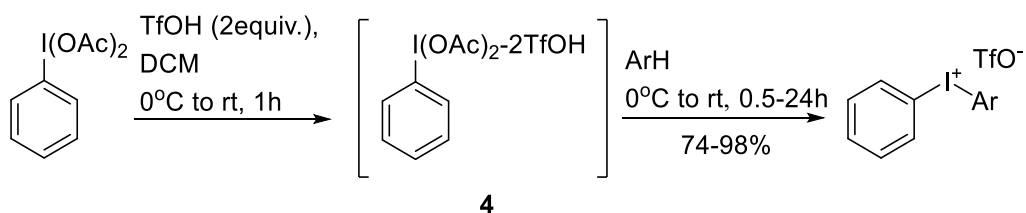


Схема 12 - Синтез диарилиодоний трифлатов из производных PIDA

Данный подход был распространен для получения широкого ряда трифлатов и другими авторами, например, для синтеза иодониевых солей из дифториодбензола [78] или PIDA [79]. Ya. Kita и др. осуществили синтез диарилиодониевой соли из 1,3,5,7-тетракис[4-(диацетоксиiodo)фенил]адамантана (Схема 13) [80]. В работе Y. H Kim и др. описан синтез иодониевых солей, замещенных урацилсодержащими нуклеозидами [81].

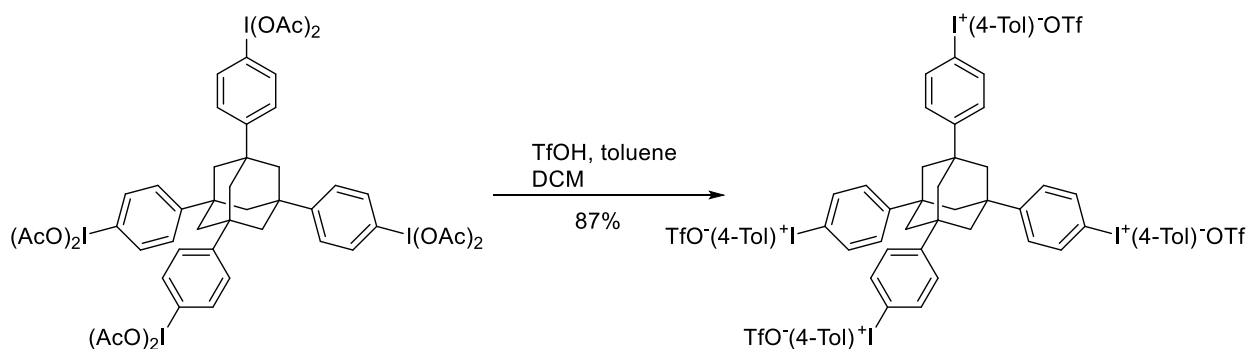


Схема 13 - Синтез тетраиодоний трифлата из 1,3,5,7-тетракис[4-(диацетоксиидо)фенил]адамантана

В 1990 году В.В. Жданкин, P.Stang и др. впервые разработали метод синтеза новых реагентов - арилцианоиодоний трифлатов [82], которые впоследствии были использованы для синтеза ряда иодониевых соединений, в том числе алкенил- [83] и алкинилиодониевых солей [84]. В 1993 году тем же коллективом авторов был опубликован синтез ДАИС с использованием арилцианоиодоний трифлатов [85, 86] при взаимодействии их с арилтрибутилстаннанами с образованием ДАИС с выходами 25% и 49% соответственно для соединений 5 и 6 и 62% для соли 7 (Схема 14). В работе [87] приводится синтез различных тиениларилииодоний трифлатов, а также их структурные и электронные характеристики. Арилцианоиодоний трифлаты не нашли широкого применения для синтеза ДАИС, однако, органостаннаны в последствии стали применяться для синтеза солей как более активные аналоги ранее описанных триметилсиланов.

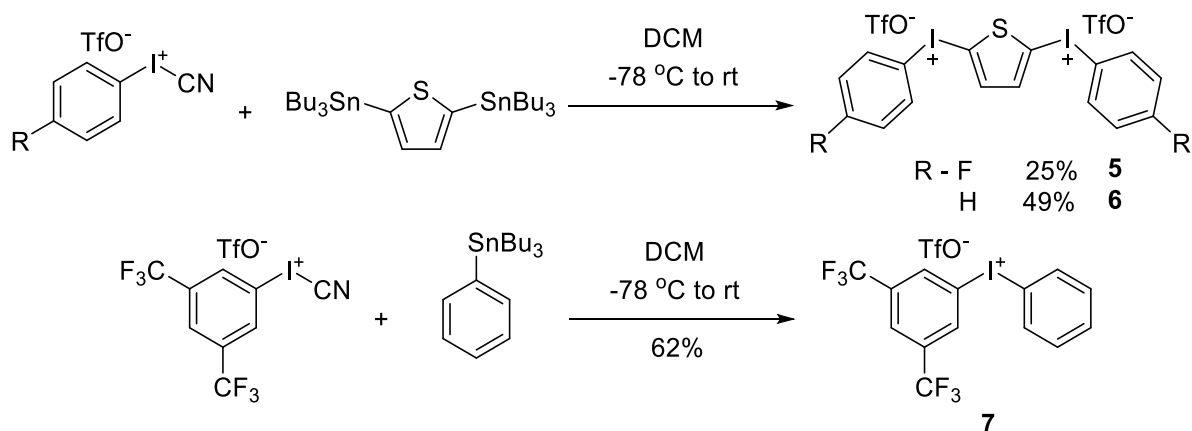


Схема 14 - Синтез диарилиодоний трифлатов с использованием органостаннанов

В конце 90-х годов V. W. Pike и D. A. Widdowson опубликовали метод синтеза иодоний тозилатов из реагента Козера с использованием различных органостаннанов [88-89]. В результате был получен широкий ряд арил- и гетероарилиодониевых солей с выходами от 18 до 98% (Схема 15).

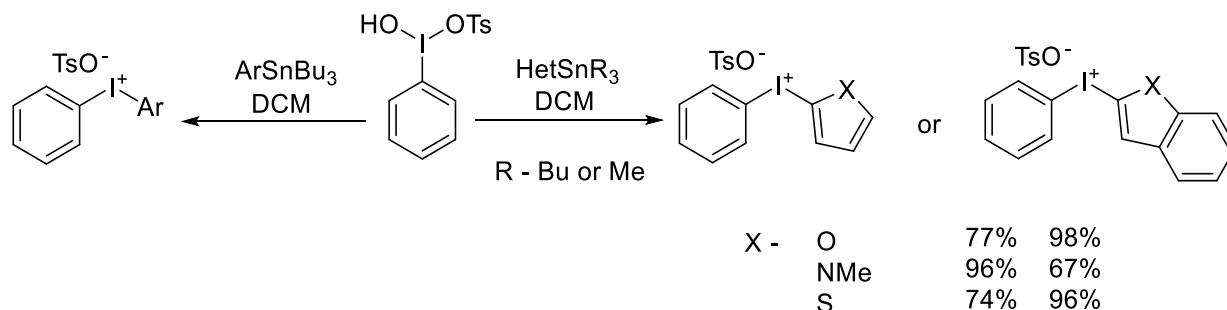


Схема 15 - Синтез диарилиодоний тозилатов с использованием органостаннанов

В 2012 году V. W. Pike и J.-H. Chun был представлен синтез диарилиодоний тозилатов из производных PIDA в присутствии *para*-толуолсульфокислоты через *in situ* генерацию производных реагента Козера. Авторами был получен ряд солей с использованием арилтрибутилстаннанов в качестве донора одного из С-лигандов. Использование электроноизбыточных аренов в качестве доноров С-лиганда в данной реакции не требует наличия органостаннатной функции [90].

Впоследствии органостаннаны прочно заняли свое место в арсенале нуклеофильных реагентов для синтеза ДАИС [91-94].

М. Ochiai и др. было показано, что ДАИС могут быть синтезированы посредством взаимодействия производных PIDA с тетраарилборатами щелочных металлов (Схема 16) [95]. Был получен широкий ряд продуктов с выходами от 68%.

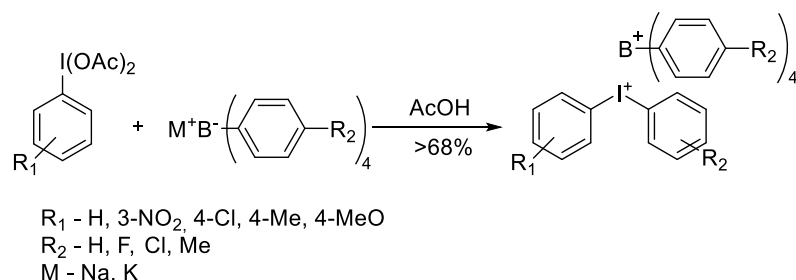


Схема 16 - Синтез диарилиодоний тетраарилборатов

Спустя год М. Ochiai и др. было описано взаимодействие различных бороновых кислот и их эфиров с производными PIDA с образованием иодониевых солей [96]. Были получены как ДАИС, так и производные виниларилиодониевых солей с хорошими и высокими выходами (Схема 17).

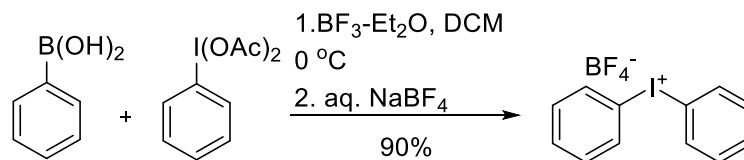


Схема 17 - Синтез диарилиодоний тетрафторборатов с использованием арилбороновых кислот

David A. Widdowson и др. продолжили развивать данный метод и показали, что в реакцию вступают гетероарил- и арилбороновые кислоты с различными заместителями и выходы реакций составляют не менее 46% [97]. Также данные реагенты являются более экологичной альтернативой ранее описанным органостаннам.

Арилбороновые кислоты и их производные были использованы для синтеза различных ДАИС из соединений поливалентного иода [98, 99], в том числе и для сложносинтезируемых полифторированных ДАИС [100, 101].

Н.С. Зефилов и др. показали, что кислые газы, а именно триоксид серы, могут быть использованы как активаторы для синтеза ДАИС из иодозоаренов [102]. При пониженных температурах иодозоарены обрабатывались триоксидом серы в результате чего наблюдалось образование фенилиод (III) сульфата, который в дальнейшем вводили в реакцию с ареном. В результате были получены диарилиодоний сульфаты с выходами от 54 до 84% (Схема 18).

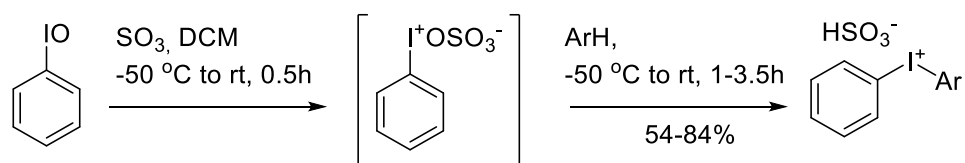


Схема 18 - Синтез диарилиодоний гидросульфатов в присутствии триоксида серы

В 2000-х годах было показано, что проведение различных реакций соединений поливалентного иода в присутствии фторированных спиртов положительно влияет на время реакции и выход продукта. Доказательство данного факта стало одним из значительных достижений как для химии соединений поливалентного иода, так и в частности для синтеза ДАИС [103, 104]. Применение 2,2,2-трифторэтонола как растворителя позволяет значительно увеличить выход ДАИС, а также расширить ряд аренов способных вступать в реакцию, что позволяет избежать использования органостаннанов и триалкилсилиларенов. Подобное увеличение реакционной способности связывают с тем, что фторированные спирты стабилизируют промежуточный σ -комплекс или катион-радикал (в случае сильноэлектронодонорных субстратов, таких как тиофен) (Схема 19).

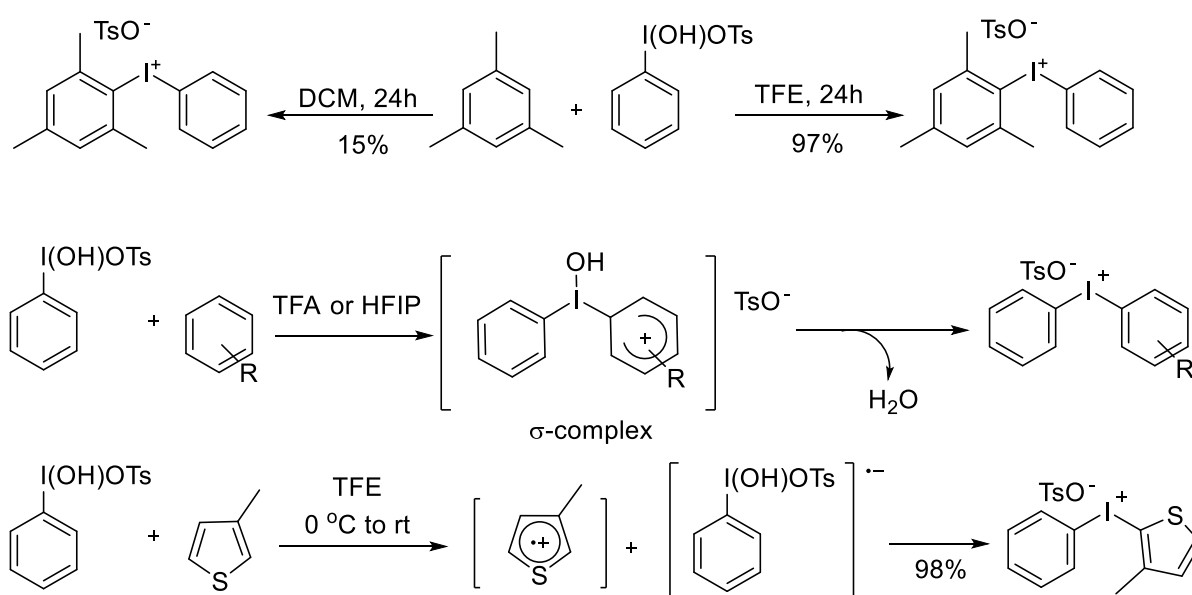


Схема 19 - Синтез и общий механизм образования ДАИС в присутствии фторированных спиртов

Большая часть ранее рассмотренных примеров синтеза ДАИС представляет собой реакции, проводимые в кислых средах. В ряде работ было показано, что использование винилиодониевых соединений в сочетании с литийорганическими реагентами позволяет получать ДАИС в основных условиях (Схема 20). Примеры

данных превращений были описаны Beringer в 1969 году [105, 106]. Были получены симметричные гетероарилиодониевые соли, содержащие тиофеновый или фурановый C-лиганды с выходами 72% и 86% соответственно. Данный подход значительно увеличивает эффективность реакций для субстратов чувствительных к кислотным средам, например, в сравнении с использованием иодозотрифторацетата для дитиенилиодониевых солей. В работах [107, 108] был использован данный метод для синтеза некоторых дитиенилиодониевых солей.

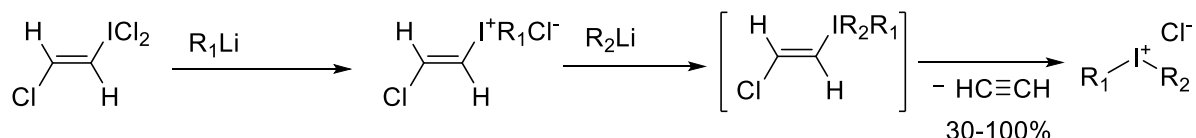


Схема 20 - Синтез диарилиодоний хлоридов с использованием *E*-хлорвинилиодозодихлорида

Спустя почти полвека Р. Stang и др. с использованием *транс*-хлорвинилиодозодихлорида получили иодониевые соли содержащие пиридиновый и хиолиновый фрагменты [109]. Результаты данной работы впоследствии были применены для синтеза макроциклических иодониевых соединений, содержащих переходные металлы (платина или палладий) в узлах [110], а также в полном синтезе (-)-эпибатицина [111].

Kitamura и др. показали, что иодозобензол или PIDA, активированные трифторметансульфокислотой, реагируют с алкинами с образованием соответствующих винилиодониевых реагентов [112, 113]. Взаимодействие данных реагентов с литийорганическими субстратами приводит к образованию диарилиодоний трифлатов с выходами от 67 до 93% (Схема 21) [114].

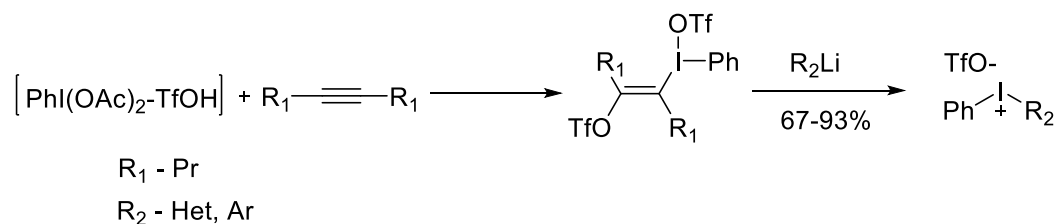


Схема 21 - Синтез диарилиодоний трифлатов через образование винилиодониевых реагентов

В 1999 году Н. С. Зефилов и др. [115] показали, что *E*-трифторметансульфонилоксиэтинил(фенил)иодоний трифлат реагирует с ариллитиевыми реагентами с образованием диарилиодоний трифлатов. Был получен широкий ряд продуктов с выходами от 56%.

Группой G. F.Koser [116] был разработан синтез иодоний тозилатов, посредством лигандного обмена алкинилиодониевых солей с литийорганическими реагентами. В результате было получено несколько примеров гетероарилиодониевых солей с выходами от 62% (Схема 22).

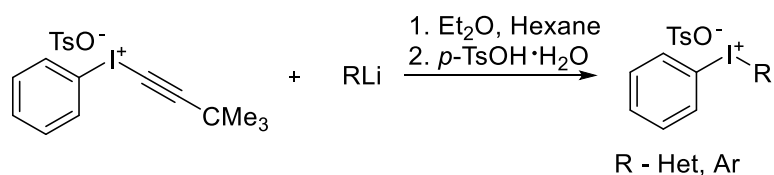


Схема 22 - Синтез диарилиодоний тозилатов из алкиларилиодониевых солей

В течение долгого времени синтез ДАИС из соединений поливалентного иода (III) являлся важнейшим подходом к получению ДАИС. Несмотря на то, что многие вышеупомянутые методы не являются широкоиспользуемыми, они дали толчок для развития новых синтетических процедур получения ДАИС, в том числе и для современных одnoreакторных методов.

1.1.3 Получение диарилиодониевых солей с использованием неорганических реагентов поливалентного иода

Один из способов, позволяющих сократить количество стадий в синтезе симметричных ДАИС включает использование неорганических соединений поливалентного иода.

Первые работы по синтезу ДАИС с использованием неорганических производных поливалентного иода были опубликованы в 1937 году I. Masson и E. Race. В своих работах в качестве источника поливалентного иода авторы использовали иодноватую кислоту или иодозосульфат, которые взаимодействовали с аренами с образованием симметричных ДАИС [117, 118]. В работах F. M.Beringer и др. [52-54] описаны несколько примеров получения

симметричных ДАИС с использованием иодозотрифторацетата, иодозоацетата, иодозосульфата (Рисунок 4).

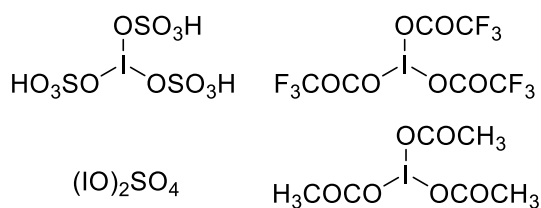


Рисунок 4 - Неорганические реагенты поливалентного иода (III)

В настоящее время данные реагенты почти не применяются для синтеза ДАИС в виду их малой стабильности. Однако, данные методы не являются забытыми. Так, например, иодозотрифторацетат был использован для синтеза дипентафторфенилиодоний сульфонов с выходами от 75% [119], а также для синтеза иодониевых солей, содержащих два тиофеновых С-лиганда. [120]

Более современные неорганические реагенты на основе поливалентного иода являются производными иодозилсульфонатов. Р. J. Stang, В.В. Жданкин и др. показали, что иодозилтрифлат реагирует с триметилсилиларенами с образованием симметричных диарилиодоний трифлатов с умеренными и высокими выходами (Схема 23).

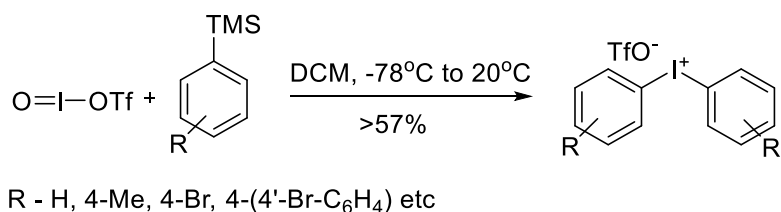


Схема 23 - Синтез симметричных диарилиодоний трифлатов с использованием иодозилтрифлата

В последующих работах теми же авторами был разработан синтез дицианоиодоний трифлата через обработку иодозил трифлата триметилсилилцианатом (Схема 24) [121, 122]. Взаимодействие данного реагента с органоостаннанами приводило к образованию симметричных ДАИС с выходами от низких до высоких.

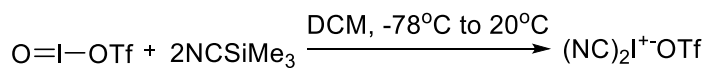


Схема 24 - Синтез дицианоиодоний трифлата

В работе [123] описано взаимодействие иодозилфторсульфоната с ароматическими соединениями с образованием симметричных ДАИС с выходами от 53%. Отличительной способностью данного реагента является его высокая активность даже в реакциях с сильно дезактивированными субстратами (например, нитробензол) (Схема 25).

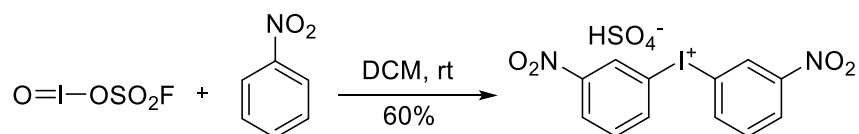


Схема 25 - Синтез иодониевой соли с использованием иодозилфторсульфоната

Исторически использование неорганических реагентов поливалентного иода для синтеза ДАИС являются одними из первых примеров одnoreакторных методов синтеза данных соединений из аренов, минуя стадии иодирования и окисления. Однако, в настоящее время эти методы не так часто используются для синтеза ДАИС, что связано в первую очередь с малой доступностью неорганических реагентов поливалентного иода (III). Кроме того, эти подходы позволяют получать только симметричные диарилиодониевые соли, что так же является существенным недостатком. Однако в редких случаях, как, например, для синтеза симметричных ДАИС с акцепторными заместителями в ароматических кольцах, данные методы являются наиболее эффективными.

1.1.4 Одnoreакторные методы получения диарилиодониевых солей

Уже отмечалось, что интерес к химии ДАИС значительно возрос за последние 10 лет, что связано с развитием новых методов синтеза данных соединений. Как было показано в предыдущих разделах многие существующие методы синтеза ДАИС проходят через выделение промежуточных соединений

поливалентного иода(III), что является малоэффективным. Более удобными являются одnoreакторные синтезы ДАИС исходя из соответствующих иодаренов.

Один из первых примеров подобных превращений был описан еще Beringer [52, 54]. В качестве окислителя был использован иодат калия, который вводился во взаимодействие с двумя молекулами арена с образованием симметричной диарилиодониевой соли (Схема 26). Позднее данный подход был использован J. V. Crivello и J. H. W. Lam [124].

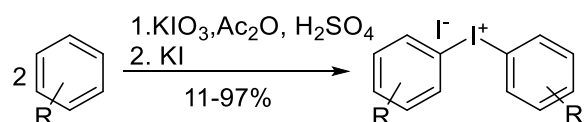


Схема 26 - Синтез диарилиодоний иодидов с использованием иодата калия

В работах Beringer [54, 55] смесь изомеров иодбензойной кислоты окислялась пероксидисульфатом калия в присутствии с образованием реагента поливалентного иода (III) *in situ*, после чего к реакционной массе добавлялся бензол (Схема 27) [55]. Пероксидисульфат калия в аналогичных условиях может быть использован для синтеза цвиттер-ионных ДАИС [125-127].

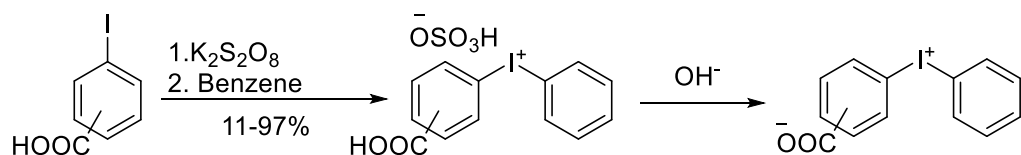


Схема 27 - Синтез карбоксифенил(арил)иодониевых солей с использованием пероксидисульфата калия

Спустя почти полвека данный метод был развит в работах Т. Kitamura и др. [128, 129]. Отличительной особенностью нового метода стала замена серной кислоты на трифторуксусную и проведение процесса в органическом растворителе (Схема 28). Авторами был получен ряд продуктов с выходами до 80%. Позднее Т. Kitamura и др. показали возможность получения симметричных иодониевых солей исходя из соответствующих аренов, тем самым исключая использование дорогостоящих иодсодержащих субстратов [129]. Однако,

несмотря на достаточно высокую эффективность, пероксидисульфат калия малостабилен, что затрудняет его использование.

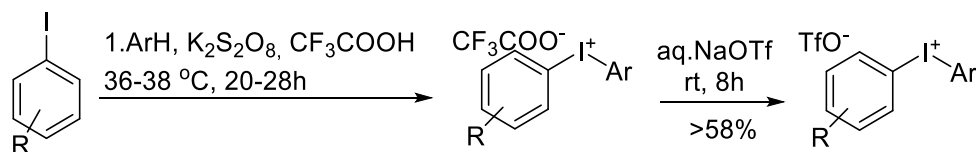


Схема 28 - Синтез диарилиодоний трифлатов с использованием пероксидисульфата калия

К однореакторным синтезам диарилиодониевых солей так же можно отнести получение циклических ДАИС. Один из первых синтезов циклических ДАИС был проведен R.B. Sandin и др [130] в 1956 году. В своей работе авторы использовали надуксусную кислоту в качестве окислителя, в результате чего было получено несколько представителей циклических ДАИС с выходами до 95% (Схема 29).

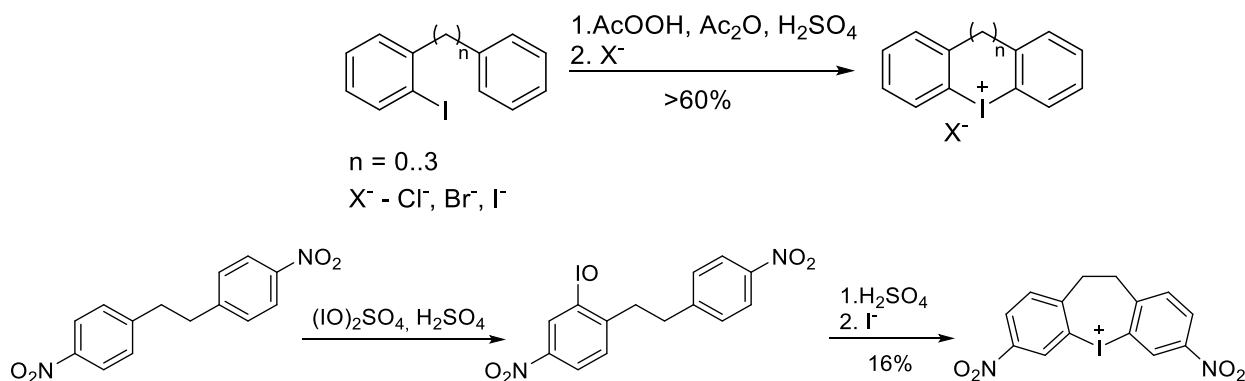


Схема 29 - Синтез циклических ДАИС

В 1965 году F. M. Beringer и др [131] опубликовали работу описывающую синтез циклических ДАИС с использованием различных окислителей. Среди них можно отметить окисление соответствующих иодаренов с использованием перекиси водорода или персульфата калия, а также взаимодействие нитроаренов с иодозосульфатом. Heaney H., Lees провели синтез циклических ДАИС из соответствующих диазосоединений с выходами до 95 % (Схема 30) [132].

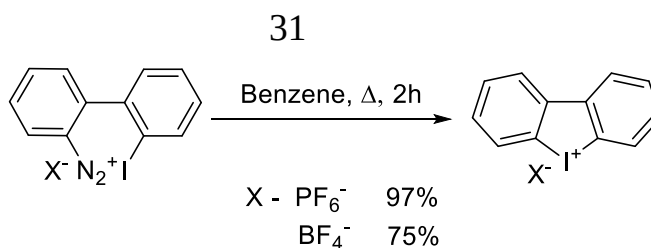


Схема 30 - Синтез дибензиодолевых солей из диазониевых солей

В 1993 году Р. Kazmierczak и L. Skulski разработали метод синтеза ДАИС с использованием оксида хрома (VI) как окислителя (Схема 31) [133]. В кислой среде проводилось окисление до соответствующего иодозодисульфата, взаимодействие которого с ареном с последующим анионным обменом приводило к образованию ДАИС с выходами до 88%. В аналогичных условиях был проведен синтез ДАИС с использованием пербората натрия с выходами продукта от 23 до 98% [134].

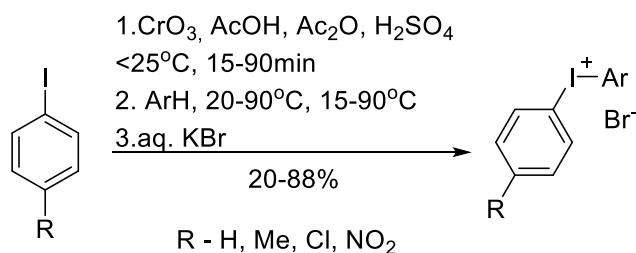


Схема 31 - Синтез диарилиодоний бромидов с использованием триоксида хрома

Н.-J. Frohn и др. показали, что перфторированные ДАИС могут быть получены при взаимодействии пентафториодбензола и гексафторарсената пентафторфенилксенона [135]. Нагревание смеси реагентов при 140 °С приводило к образованию соответствующего диарилиодоний гексафторарсената с выходом 20% и выделению ксенона (Схема 32).

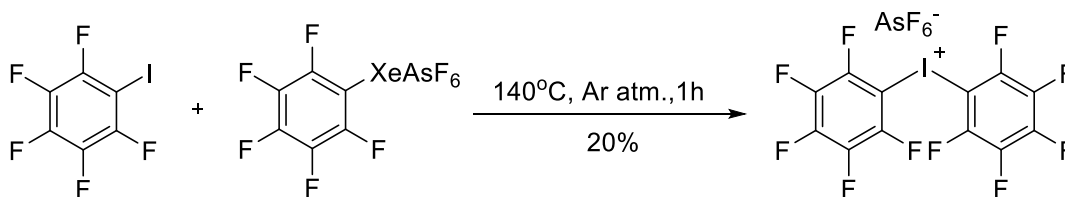


Схема 32 - Синтез ди(пентафторфенил)иодоний гексафторарсената

В начале 2000-х Martin J. Peacock и Derek Pletcher предложили метод синтеза ДАИС посредством электрохимического окисления иодаренов в уксусной кислоте с последующим анионным обменом (Схема 33) [136, 137]. В результате был получен ряд диарилиодоний бромидов, в том числе и циклических, с хорошими выходами. В 2011 году Т. Wirth и др. показали возможность проведения аналогичного превращения в условиях проточного синтеза [138]. Соли были получены с выходами ниже, чем в оригинальной работе Martin J. Peacock и Derek. Стоит отметить, что данная работа является пионерской в области разработки методов проточного синтеза ДАИС.

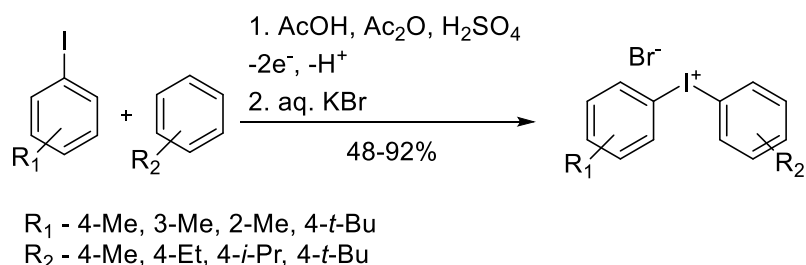


Схема 33 - Электрохимический синтез диарилиодоний бромидов

Ya. Kita и др. представили метод синтеза диарилиодониевых солей с использованием надуксусной кислоты в качестве «зеленого» окислителя [139]. Реакция проводилась через *in situ* образование производных PIDA, с последующим взаимодействием с ареном и анионным обменом с образованием ряда продуктов с выходами от 84% (Схема 34). В качестве растворителя использовалась смесь дихлорметана и трифторэтанола. Как отмечалось ранее использование фторированных спиртов значительно увеличивает эффективность процесса: использование TFE позволяет увеличить выход на 30% и сократить время реакции в 8 раз.

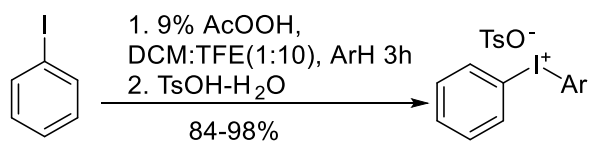


Схема 34 - Синтез диарилиодоний тозилатов с использованием надуксусной
КИСЛОТЫ

Еще один экологичный метод синтеза ДАИС был предложен В. Olofsson в 2009 году. В качестве окислителя использовался гидроперит, который реагировал с ангидридом трифторметансульфокислоты с *in situ* образованием соответствующего перекисного соединения, которое в дальнейшем реагировало с иодареном и ареном. В результате были получены диарилиодоний трифлаты с выходами от 41 до 86% (Схема 35).

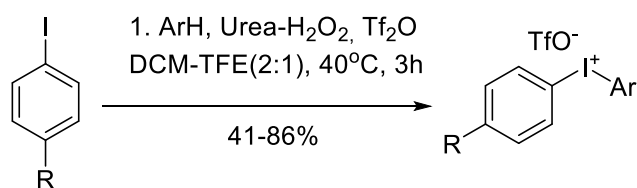


Схема 35 - Синтез диарилиодоний трифлатов с использованием гидроперита

В настоящее время наиболее распространенным окислителем для синтеза ДАИС является *мета*-хлорпербензойная кислота (*m*-CPBA). Метод синтеза ДАИС с использованием данного окислителя был разработан В. Olofsson и др. [140-146]. В работах 2007 года [140, 141] был представлен метод синтеза диарилиодоний трифлатов. Авторами был показан общий характер данной реакции для субстратов, имеющих электроноакцепторные и электронодонорные заместители. В результате был получен широкий ряд продуктов (более 35) с выходами от 51 до 92% (Схема 36). Позднее данный метод был применен для синтеза разнообразных гетероарилиодониевых солей с хорошими выходами [146].

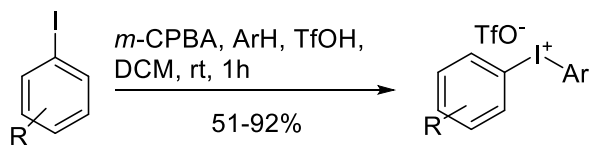


Схема 36 - Синтез диарилиодоний трифлатов с использованием *m*-CPBA

В тех же работах был предложен метод синтеза диарилиодоний трифлатов из аренов с использованием металлического иода. Был получен ряд продуктов с выходами до 93% (Схема 37).

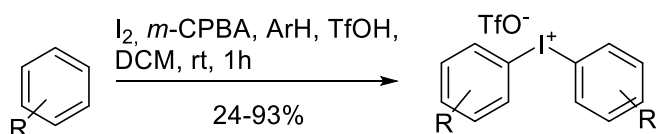


Схема 37 - Синтез симметричных диарилиодоний трифлатов с использованием *m*-CPBA

В работе [143] авторами была описана аналогичная процедура для синтеза диарилиодоний тозилатов через образование соответствующих производных реагента Козера. Данный метод был использован как для синтеза ДАИС из иодаренов, так и для синтеза симметричных солей из аренов с использованием металлического иода. В зависимости от природы реагирующих веществ выходы варьировались от 34 до 100% (Схема 38).

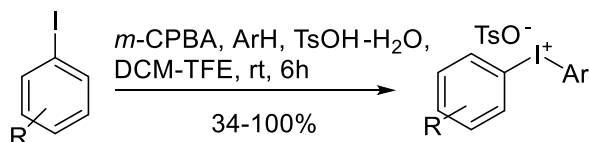


Схема 38 - Синтез диарилиодоний тозилатов с использованием *m*-CPBA

В том же году В. Olofsson и др. был разработан метод синтеза диарилиодоний тетрафторборатов из бороновых кислот с использованием *m*-CPBA в качестве окислителя [142]. Иодарен окислялся в присутствии эфира трифторида бора с последующим введением в реакцию с арилбороновой кислотой. Были получены разнообразные ДАИС с выходами до 88%.

Нашей научной группой был разработан синтез циклических диарилиодониевых солей из 2-иодбифенила [45]. Окисление с помощью *m*-CPBA позволило получить дибензиодолий трифлат и бистрифлилимидат с выходами 90 и 75% соответственно. Так же авторы разработали метод синтеза дибензиодолиевых солей с использованием Оксона ($2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$), который является стабилизированной формой пероксодисульфата калия. Было показано, что 2-иодбифенил окисляется Оксоном в присутствии серной кислоты с

образованием соответствующего дибензиодоль гидросульфата (Схема 39). Дальнейший анионный обмен позволяет получить соли с выходами от 75%.

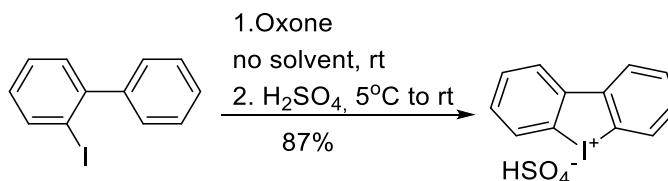


Схема 39 - Синтез дибензиодоль гидросульфата с использованием Оксона

В 2016 году D.V. Stuart и др. предложили метод синтеза ДАИС, где в роли одного из С-лигандов выступает 2,4,6-триметоксифенил. Данные соли представляют особый интерес, так как обладают наибольшей селективностью среди ДАИС в реакциях арилирования нуклеофилов. В первой работе [147] было синтезировано 25 диарилиодоний тозилатов со средними выходами от 85% (Схема 40). Реакция проводилась при нагревании через образование производных реагента Козера с использованием *m*-CPBA.

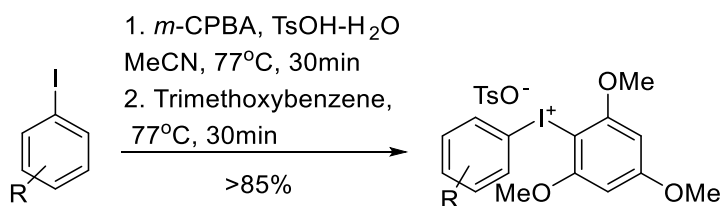


Схема 40 - Синтез арил(2,4,6-триметоксифенил)иодоний тозилатов

Olofsson и др. адаптировали данный метод для синтеза арил(2,4,6-триметоксифенил)иодоний тозилатов из аренов [148]. Аналогично ранее описанным работам Olofsson и др., на первой стадии проводилось иодирование-окисление арена с образованием производных реагента Козера, после чего добавлялся триметоксибензол. Выход полученных солей не превышал 70%

Спустя год D.V. Stuart и др. был разработан метод синтеза арил(2,4,6-триметоксифенил)иодоний трифторацетатов по аналогичной схеме [149] с выходами от 42 до 94%.

Одно из наиболее активно развивающихся направлений современной органической химии – это проведение превращений в реакторах проточного типа

[150-153]. В работах [154, 155] был представлен синтез диарилиодоний трифлатов по методу Olofsson в условиях проточного синтеза. Использование данного режима позволяет получать более чистый продукт в сравнении с классическим вариантом. В зависимости от природы реагентов время нахождения реакционной смеси в микрореакторе варьировалось от 2 до 60 с. Было получено 44 диарилиодоний трифлата с выходом до 92% (Схема 41). Так же авторами было приведено несколько примеров синтеза ДАИС через иодирование-окисление аренов. Выходы данной реакции варьировались от 46 до 90%.

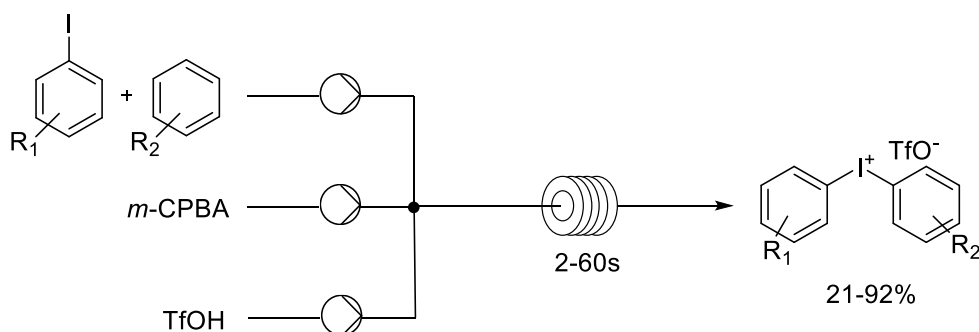


Схема 41 - Синтез диарилиодоний трифлатов в проточном режиме

В данном литературном обзоре было показано обилие методов синтеза ДАИС с использованием разнообразных реагентов. Как уже отмечалось наиболее распространённым окислителем для синтеза ДАИС является *m*-CPBA, которая обладает рядом недостатков, среди которых можно отметить возникающие проблемы с очисткой продуктов реакции от *мета*-хлорбензойной кислоты, а также дороговизна и низкая стабильность данного реагента. Развитие методов применения ДАИС повышает интерес к данным соединениям, в том числе и для промышленного использования. Данные факты позволяют утверждать, что в настоящее время существует потребность в новых более экологических и дешёвых методах получения ДАИС, которые могут быть использованы не только для лабораторного, но и промышленного синтеза.

Глава 2. Использование Оксона как окислителя для синтеза иодиларенов

Соединения поливалентного иода являются незаменимыми инструментами не только для современного органического синтеза, но и для смежных областей [1-3]. Ранее, в литературном обзоре, нами проведен анализ современных тенденций в использовании диарилдониевых солей в органической химии и органическом синтезе. Тем не менее, химия соединений поливалентного иода касается не только производных иода(III), но и соединений иода(V). Одно из важнейших направлений использования данных соединений связано с окислением органических субстратов. В настоящее время иодиларены привлекают внимание в качестве высокоселективных реагентов как для окисления спиртов до соответствующих карбонильных соединений, так и в других не менее важных окислительных превращениях [8, 156-162]. Одним из наиболее важных представителей иодиларенов является 2-иодоксибензойная кислота (IBX) [163, 164] и ее производные [165-167], в том числе знаменитый реагент Десс-Мартина [168], без которого сложно представить полный синтез многих природных соединений [169-173]. Высокая потребность в данных реагентах обуславливает необходимость развития новых более совершенных методов синтеза. Известные методы синтеза иодиларенов, как правило, требуют использования высоких температур или же сильных окислителей. Среди известных способов получения данных соединений можно выделить: диспропорционирование иодозилбензола при перегонке с водяным паром с образованием соответствующего иодилбензола и иодбензола [174]; окисление иодаренов периодатом натрия при кипячении в течение нескольких часов [175, 176]; окисление пероксисульфатом натрия при нагревании в серной кислоте [177]; окисление надуксусной кислотой при нагревании до 100°C [178]. Более мягкие методы синтеза иодиларенов включают окисление иодаренов гипохлоритом натрия в кислых средах [179] или же каталитический процесс окисления с использованием системы хлорид рутения/надуксусная кислота при нагревании до 40°C (Схема 42) [180].

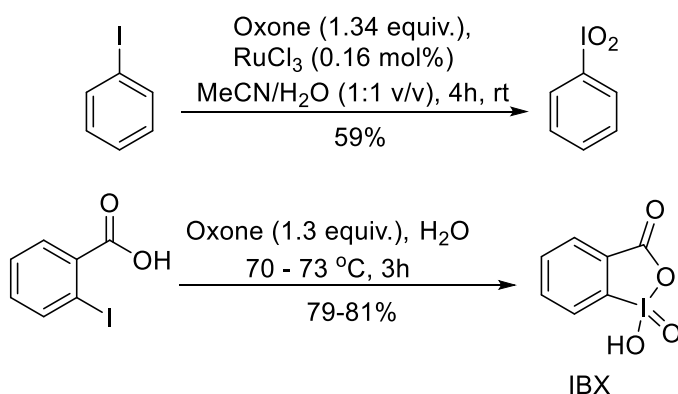


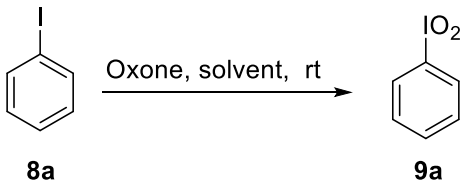
Схема 42 - Синтез иодиларенов с использованием Оксона

Один из наиболее распространенных методов синтеза 2-иодоксибензойной кислоты включает использование Оксона как окислителя [181]. Кроме того, было показано, что Оксон может использоваться как окислитель RuCl₃-катализируемом окислении до иодилбензола [182]. Основываясь на данных работах, мы предположили, что Оксон способен окислять иодарены до соответствующих производных иодилбензола и в отсутствии рутениевого катализа.

На первом этапе наших исследований нами проведен ряд предварительных экспериментов по взаимодействию Оксона с иодбензолом в различных средах с различными количествами окислителя в течение 12 часов (Таблица 1). При проведении реакции в воде с 2 экв. Оксона (№1, Таблица 1) наблюдалось образование продукта с низким выходом, что может быть связано с малой растворимостью субстрата. Замена растворителя на ацетонитрил не привела к значительному увеличению выхода, что может быть связано с малой растворимостью Оксона в органических растворителях (№2, Таблица 1). Наиболее оптимальным оказалось использование 75% водного раствора ацетонитрила, при этом выход продукта составил 43% (№4, Таблица 1). Высоких выходов удалось достигнуть при 4-х кратном увеличении количества Оксона. При проведении реакции в смеси вода: ацетонитрил 3:1 в течение 12 часов наблюдалось образование иодилбензола **9a** с выходом 87% (№7, Таблица 1). В отличие от большинства ранее описанных реакций данный процесс протекает при

комнатной температуре, что особенно важно для синтеза иодиларенов, которые отличаются малой стабильностью и высокой взрывоопасностью при нагревании.

Таблица 1 – Оптимизация условий синтеза иодиларена **9a**^a

 <chem>c1ccccc1I</chem> 8a $\xrightarrow{\text{Oxone, solvent, rt}}$ <chem>c1ccccc1IO2</chem> 9a			
№	Растворитель	Оксон, экв	Выход ^b , %
1	Вода	2	15
2	MeCN	2	15
3	Вода:MeCN (1:1)	2	22
4	Вода:MeCN (1:3)	2	43
5	Вода:MeCN (1:3)	4	56
6	Вода:MeCN (1:3)	6	75
7	Вода:MeCN (1:3)	8	87

^a Условия реакции 1 ммоль иодбензола, 4 мл растворителя, 12 ч.

^bПрепаративный выход

Найденные условия позволили нам получить 15 различных представителей иодиларенов **9a-o** (Схема 43). Реакция проводилась при простом перемешивании суспензии Оксона и субстратов в смеси растворителей с контролем за протеканием реакции по (ТСХ). Время полной конверсии исходного субстрата варьировалось от 4,5 до 24 часов. Простая фильтрация и промывка водой позволила выделить целевые иодилбензолы с высокой чистотой без дополнительной очистки. Кроме того, выходы полученных продуктов сравнимы или выше, чем в ранее описанных работах по синтезу иодиларенов. На примере иодиларенов **9a, b, e, l, o** было показано, что данный метод легко масштабируется, при этом не наблюдается снижение выходов продуктов реакции. Большинство реакций протекает с высокими выходами конечного иодиларена. В исключительных случаях, в особенности для субстратов, имеющих

электронодонорные заместители **9c, d, f**, снижение выхода связано с повышенной растворимостью продукта в воде. Данная реакция показала хорошие результаты для субстратов, имеющих электроноакцепторные заместители (3-CF₃, 3-COOH, 4-COOH). Однако, было замечено, что 4-нитроидбензол **8g** менее активно вступает в данную реакцию, что связано с малой активностью данного соединения в окислительных превращениях в связи с наличием сильно-электроноакцепторного заместителя. Добавка 5 экв. серной кислоты к реакционной массе позволила получить 4-нитроидилбензол **9g** с выходом 51%. Кроме того, было показано, что пентафториодбензол не вступает в данную реакцию даже после нескольких часов нагревания до 50°C. Было обнаружено, что 2-идбензойная кислота реагирует в данных условиях с образованием смеси IBX и 2-иодозобензойной кислоты (IBA) в соотношении 4:1. Увеличение количества Оксона для окисления IBA до IBX не привели к успеху, соотношение продуктов реакции практически не менялся (данные ¹H ЯМР). Данный факт объясняется высокой стабильностью изначально образующегося IBA.

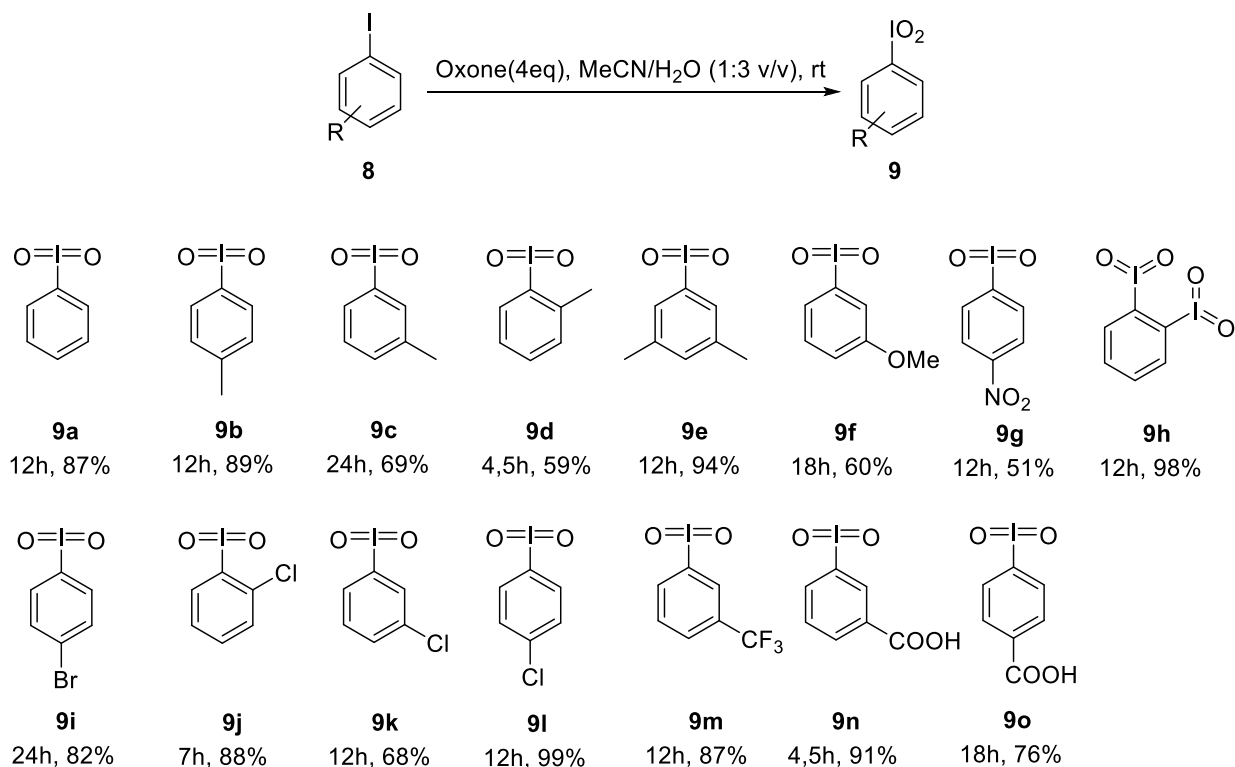


Схема 43 - Синтез иодиларенов с использованием Оксона

Почти все ранее упомянутые методы получения иодиларенов включают стадию образования иодозиларена с последующим его диспропорционированием при высоких температурах. Мы полагаем, что мягкие условия, используемые в синтезе иодиларенов с Оксоном позволяют избежать стадию образования иодозиларена. С учетом данного факта нами был предложен механизм протекания данной реакции (Схема 44). На первой стадии при взаимодействии молекулы иодарена **8** с пероксимоносульфатом калия образуется гидроксииодониевое соединение **10**. Существование данного интермедиата было доказано ранее в работе [183] с использованием масс-спектрометрии. На следующем этапе происходит лигандный обмен соединения **10** с молекулой окислителя с образованием перекисного соединения поливалентного иода (III) **11**. Из литературных источников хорошо известно образование подобных перекисей, так, например, в работе [184] описывается стабильное перекисное производное бензиодоксолона, структура которого была доказана с использованием X-Ray. На последнем этапе происходит гетеролитический разрыв связи O-O с образованием иодиларена **9** и гидросульфата калия. Необходимо отметить, что $-\text{OSO}_3\text{K}$ является отличной уходящей группой, что значительно ускоряет данный процесс.

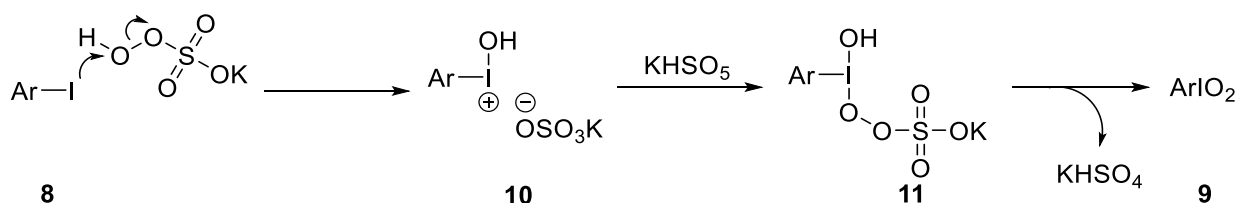


Схема 44 - Предполагаемый механизм окисления иодаренов до иодиларенов

Таким образом, был разработан новый метод синтеза иодиларенов с использованием Оксона как дешёвого, экологичного и эффективного окислителя. Кроме того, был предложен механизм протекания данного процесса.

2.1 Экспериментальная часть

Спектры ЯМР были получены с использованием ЯМР-спектрометров а Varian Inova 500, Varian 400 и 300 МГц, растворитель указан в тексте. Химические

сдвиги приводятся в м.д.. Температура плавления была определена с использованием прибора Buchi Melting Point M-560. Протекание реакции и чистоту полученных продуктов оценивали с использованием метода ТСХ на пластинках Silufol UV-254 и Merck, silica gel 60, F254. Детектирование пятен проводили УФ-светом при длине волны 254 нм. Все растворители и реагенты использовались фирмы SigmaAldrich без предварительной очистки.

Типовые методики синтеза иодиларенов 9 а-о.

Метод А: Иодарен (1 ммоль) и Оксона (2.46г, 4 ммоль) были добавлены к 4 мл раствора MeCN:H₂O (3:1). Реакция проводилась при комнатной температуре до полной конверсии субстрата по ТСХ (элюент гексан:этилацетат 9:1). К реакционной массе добавлялось 20 мл воды, после чего осадок отфильтровывался и промывался водой (3*10мл) и органическим растворителем (гексан или ацетон, 3*10мл). Для соединений **9a-f, h** промывка проводилась гексаном, для соединений **9g, i-o** - ацетоном. Полученный продукт сушился под вакуумом.

Метод Б: Синтез иодиларенов **9a, b, e, l, o** был масштабирован на загрузку 10 ммоль иодарена. Процедура и загрузки реагентов аналогичны методу А.

1-Иодилбензол (9a). Выход 87% (Метод А); 90% (Метод Б); белый осадок, $T_{пл}=230^{\circ}\text{C}$ с разложением (лит $T_{пл}=230^{\circ}\text{C}$ [180]) ^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6): δ 7.95 (дд, $J = 1.6$ Гц, 8.0 Гц, 2 H), 7.57 (м, 3 H).

1-Иодил-4-метилбензол (9b). Выход 89% (Метод А); 95% (Метод Б); белый осадок, $T_{пл}=232^{\circ}\text{C}$ с разложением (лит $T_{пл}=230^{\circ}\text{C}$ [185]) ^1H ЯМР (500 МГц, ДМСО- d_6): δ 7.83 (д, $J = 8.0$ Гц, 2H), 7.39 (д, $J = 8.0$ Гц, 2H), 2.37 (с, 3H).

1-Иодил-3-метилбензол (9c). Выход 69% (Метод А); белый осадок, $T_{пл}=220^{\circ}\text{C}$ с разложением (лит $T_{пл}=208^{\circ}\text{C}$ [186]) ^1H ЯМР (500 МГц, ДМСО- d_6): δ 7.75 (м, 2H), 7.46 (т, $J = 8.0$ Гц, 1 H), 7.36 (д, $J = 7.0$ Гц, 1H), 2.39 (с, 3H).

1-Иодил-2-метилбензол (9d). Выход 59% (Метод А); белый осадок, $T_{пл}=211^{\circ}\text{C}$ с разложением (лит $T_{пл}=208^{\circ}\text{C}$ [186]) ^1H ЯМР (500 МГц, ДМСО- d_6): δ 7.91 (д, $J = 7.5$ Гц, 1H), 7.50 (м, 2 H), 7.36 (д, $J = 7.0$ Гц, 1H), 2.57 (с, 3H).

1-Иодил-3,5-диметилбензол (9e). Выход 94% (Метод А); 95% (Метод Б); белый осадок, $T_{пл}=217^{\circ}\text{C}$ с разложением. ^1H ЯМР (500 МГц, ДМСО- d_6): δ 7.55 (с, 2H), 7.19 (с, 1H), 2.35 (с, 6H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6): δ 151.1, 139.0, 133.4, 124.3, 21.6. HRMS (Масс-спектрометрия высокого разрешения) (AP+): m/z вычислено для $\text{C}_8\text{H}_9\text{IO}_2$ $[\text{M}+\text{H}^+]$: 264.9725, обнаружено: 264.9720.

1-Иодил-3-метоксибензол (9f). Выход 60% (Метод А); белый осадок, $T_{пл}=219^{\circ}\text{C}$ с разложением. ^1H ЯМР (500 МГц, ДМСО- d_6): δ 7.51 (м, 1H), 7.55 (д, $J = 1.5$, 1H), 7.50 (т, $J = 8.5$ Гц, 1H), 7.10 (м, 1H), 3.81 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6): δ 160.0, 152.2, 130.5, 119.2, 118.0, 111.9, 56.1. HRMS (ESI): m/z вычислено для $\text{C}_7\text{H}_7\text{IO}_3$ $[\text{M}+\text{H}^+]$: 266.9518, обнаружено: 266.9498.

1-Иодил-4-нитробензол (9g). К реакционной массе было дополнительно добавлено 0.25 мл (5 ммоль) серной кислоты. Выход 51% (Метод А); белый осадок, $T_{пл}=209^{\circ}\text{C}$ с разложением (лит $T_{пл}=216^{\circ}\text{C}$ [54]). ^1H ЯМР (500 МГц, ДМСО- d_6): δ 8.39 (д, $J = 7.5$ Гц, 2H), 8.21 (д, $J = 7.5$ Гц, 2H).

1,2-Диiodилбензол (9h). Реакция проводилась с 4.92 г (8 ммоль) Оксона при нагревании до 50°C . Выход 98% (Метод А); белый осадок. В связи с высокой нестабильностью наполнение капилляра для определения температуры плавления сопровождалось взрывом; определение температуры плавления было невозможно. ^1H ЯМР (500 МГц, ДМСО- d_6): δ 7.89-7.91 (м, 2H), 7.75-7.77 (м, 2H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6): δ , 154.4, 132.0, 128.6. HRMS (ESI): m/z вычислено для $\text{C}_6\text{H}_4\text{I}_2\text{O}_4$ $[\text{M}+\text{H}^+]$: 394.8277, обнаружено: 394.8272.

1-Иодил-4-бромбензол (9i). Выход 82% (Метод А); белый осадок, $T_{пл}=242^{\circ}\text{C}$ с разложением (лит $T_{пл}=227^{\circ}\text{C}$ [180]). ^1H ЯМР (500 МГц, ДМСО- d_6): δ 7.89 (д, $J = 7.0$ Гц, 2H), 7.78 (д, $J = 7.0$ Гц, 2H).

1-Иодил-2-хлорбензол (9j). Выход 88% (Метод А); белый осадок, $T_{пл}=209^{\circ}\text{C}$ с разложением (лит $T_{пл}=230^{\circ}\text{C}$ [180]). ^1H ЯМР (500 МГц, ДМСО- d_6): δ 7.92 (дд, $J = 1.0$ Гц, 7.0 Гц, 1H), 7.68 (м, 1H), 7.62 (м, 2H).

1-Иодил-3-хлорбензол (9k). Выход 68% (Метод А); белый осадок, $T_{пл}=232^{\circ}\text{C}$ с разложением (лит $T_{пл}=222-223^{\circ}\text{C}$ [180]). ^1H ЯМР (500 МГц, ДМСО- d_6): δ 7.95 (с, 1H), 7.91 (м, 1H), 7.60 (м, 2H).

1-Иодил-4-хлорбензол (9l). Выход 99% (Метод А); 99% (Метод Б); белый осадок, $T_{пл}=248^{\circ}\text{C}$ с разложением (лит $T_{пл}=230^{\circ}\text{C}$ [180]). ^1H ЯМР (500 МГц, ДМСО- d_6): δ 7.96 (д, $J = 9.0$ Гц, 2H), 7.64 (д, $J = 8.5$ Гц, 2H).

1-Иодил-3-трифторметилбензол (9m). Выход 87% (Метод А); белый осадок, $T_{пл}=214^{\circ}\text{C}$ с разложением. ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6): δ 8.29 (с, 1 H), 8.25 (д, $J = 8.1$ Гц, 1H), 7.91 (д, $J = 7.8$ Гц, 1H), 7.81 (т, $J = 7.8$ Гц, 1H). ^{13}C ЯМР (100 МГц ДМСО- d_6): δ 152.2, 130.7, 130.0, 129.1 (кв, $J = 31.9$ Гц), 127.8 (кв, $J = 3.5$ Гц), 123.9 (кв, $J = 271.1$ Гц), 123.3 (кв, $J = 4$ Гц). ^{19}F ЯМР (376 МГц, ДМСО- d_6): δ 61.16. Вычислено для $\text{C}_7\text{H}_4\text{F}_3\text{IO}_2$: C, 27.66; H, 1.33, обнаружено: C, 27.60; H, 1.35.

3-Иодил-бензойная кислота (9n). Выход 91% (Метод А); белый осадок, $T_{пл}=250^{\circ}\text{C}$ с разложением (лит $T_{пл}=250^{\circ}\text{C}$ [185]). Данное соединение нерастворимо в ДМСО- d_6 и других основных растворителях для ЯМР[187].

4-Иодил-бензойная кислота (9o). Выход 76% (Метод А); 82% (Метод Б); белый осадок, $T_{пл}=240^{\circ}\text{C}$ с разложением (лит $T_{пл}=245^{\circ}\text{C}$ [188]). ^1H ЯМР (500 МГц, ДМСО- d_6): δ 8.10 (д, $J = 8.0$ Гц, 2H), 8.07 (д, $J = 8.5$ Гц, 2H).

Глава 3. Влияние электронных эффектов заместителей в реакции 1-арилбензиодоксолонов и азид-аниона¹

Среди многообразия соединений поливалентного иода, обладающих широчайшим спектром реакционной способности, отдельное внимание уделяется диарилиодониевым солям [21, 22]. Данные соединения являются не только универсальными арилирующими реагентами для различных C, N, O, S, P-нуклеофилов, но и находят применение в медицине, химии полимеров, а также в позитронно-эмиссионной томографии [23-28, 35, 36].

В настоящее время все больший интерес привлекают так называемые внутренние диарилиодониевые соли, представляющие собой цвиттер-ионы. К числу подобных соединений можно отнести и 1-арилбензиодоксолоны. Цвиттер-ионная структура 1-арилбензиодоксолонов была подтверждена посредством рентгеноструктурного анализа [46, 47], показавшего, что длина связи между атомом кислорода и иода составляет порядка 2.5 Å. Данный факт доказывает ионный характер связывания между атомами. Кроме того, внутренние диарилиодониевые соли проявляют высокую селективность в реакциях нуклеофильного замещения одновременно проявляя более низкую активность во взаимодействиях с нуклеофильными реагентами. [47]

Ранее нашей научной группой [47] было показано, что незамещенные 1-фенилбензиодоксолоны проявляют крайне низкую активность в реакциях с нуклеофилами, в том числе при проведении реакции с азидом натрия при кипячении в водном ацетонитриле в течение 1,5 часов. При этом введение в бензидоксольное кольцо метильной группы в *орто*-положение по отношению к атому иода приводит к значительному увеличению реакционной способности в аналогичных условиях (Схема 45). При кипячении в течение 30 минут наблюдалась полная конверсия субстрата, 2-азидо-3-метилбензойная кислота была выделена с выходом 90%.

¹ Работа выполнена совместно с к.ф.-м.н. Р.Р. Валиевым (Национальный исследовательский Томский государственный университет)

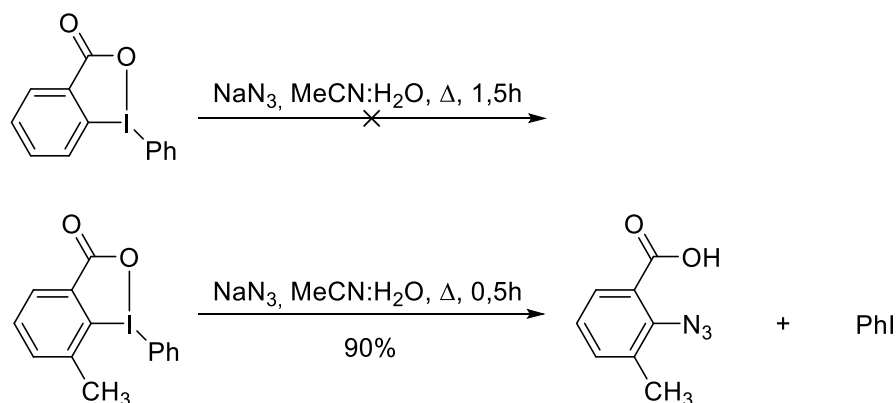


Схема 45 - Взаимодействие 1-арилбензиодоксолон с азидом натрия в водном ацетонитриле

Такое значительное изменение активности в реакции нуклеофильного замещения происходит за счет увеличения стерической нагруженности молекулы 2-арилбензиодоксолон. При этом авторы предположили, что данная реакция протекает по следующему механизму (Схема 46). Изначально происходит атака молекулы 1-арилбензиодоксолон **12** азид-анионом, при этом азид и кольцо А занимают аксиальные положения. После формирования интермедиата **13** нуклеофильное замещение должно пойти в кольцо В находящееся экваториально. Однако данный процесс маловероятен в силу электронодонорных эффектов заместителей кольца В. Так как в аксиальном положении больше пространства для заместителей в сравнении с экваториальным происходит псевдовращение при котором стерически загруженное кольцо А занимает более выгодное аксиальное положение, образуя тем самым интермедиат **14**. В данной конформации происходит восстановительное элиминирование молекулы иодбензола **15** с атакой азид-аниона по кольцу А с образованием 2-азидобензойной кислоты **16**.

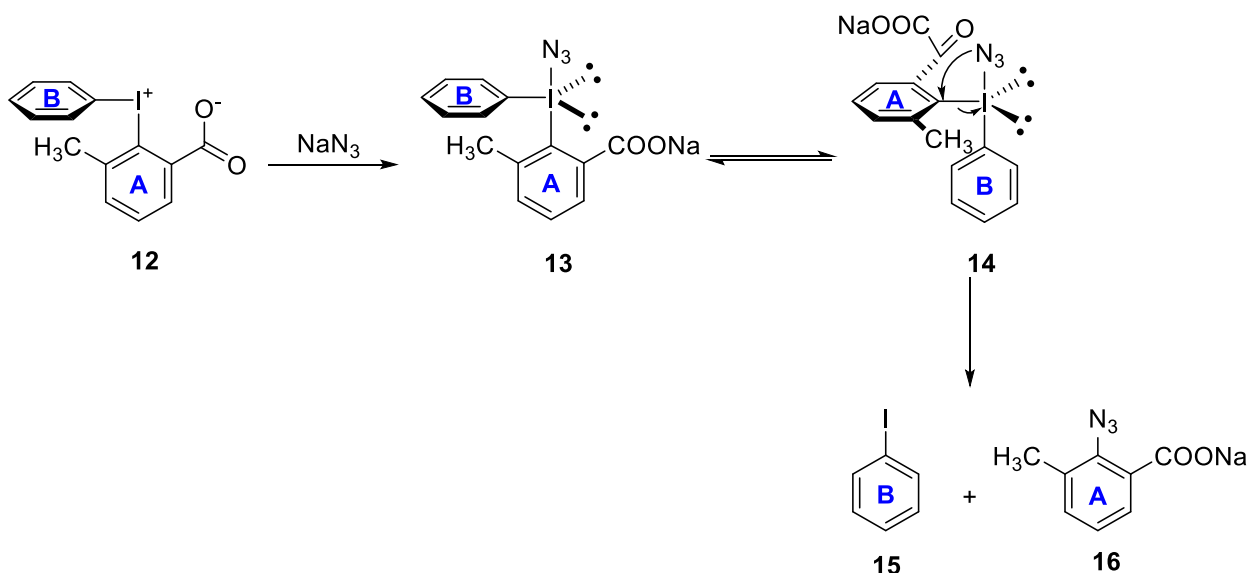


Схема 46 - Предполагаемый механизм взаимодействия 1-арилбензиодоксолонов с азидом натрия

Учитывая данное явление, отдельный интерес представляет изучение влияния электронных эффектов заместителей на протекание нуклеофильного замещения в молекулах 1-арилбензиодоксолонов. Ранее в диссертационной работе [189] были сделаны предположения относительно механизма протекания данного процесса с участием различных замещенных 1-арилбензиодоксолонов, однако детальное исследование данного процесса не проводилось.

Ранее диссертантом нашей научной группы Д.Ю. Свитичем был получен широкий ряд замещенных 1-арилбензиодоксолонов имеющих электроноакцепторные и умеренно электроноакцепторные заместители в кольце В (NO_2 , Br), а также электронодонорные и умеренно электроноакцепторные заместители в кольце А (Me, Cl) [47, 189].

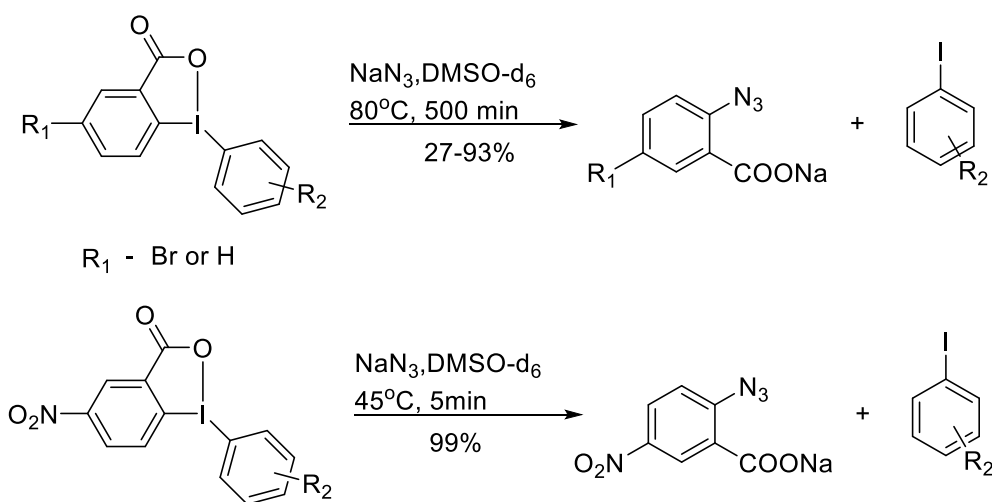


Схема 47 - Взаимодействие 1-арилбензиодоксолонов с азидом натрия

Для изучения влияния электронных эффектов заместителей на реакцию с нуклеофилами данные соединения были введены в реакцию с азидом натрия в дейтерированном диметилсульфоксиде при нагревании до 80°C. Спустя 500 минут с реакционных масс были получены ^1H ЯМР спектры с использованием которых вычислялась конверсия исходных субстратов (Схема 47). В диссертации [189] были выделены следующие общие закономерности для данного процесса:

1. Введение метильных групп в кольцо В приводит к увеличению степени конверсии, которое обуславливается электронными эффектами заместителей. Однако наличие метильных групп в *орто*-положении относительно иода в кольце В приводит к снижению конверсии, что объясняется стерическими эффектами.

2. Введение электроноакцепторных заместителей в кольцо А приводит к значительному увеличению скорости реакции и степени конверсии субстрата. Наличие электроноакцепторных заместителей в кольце Б нивелирует влияние стерических эффектов в кольце А на конверсию субстрата.

В рамках продолжения данной работы мы поставили перед собой цель провести систематическое исследование механизма с использованием экспериментальных и теоретических подходов. Для оценки влияния электронных эффектов заместителей на скорость протекания процесса было проведено

кинетическое исследование степеней конверсии исходных реагентов в реакции 1-арилбензиодоксолонов с азид-анионом.

Для этого по ранее разработанной методике были получены 1-арилбензиодоксолоны **17a-h**. С использованием полученных соединений был проведен ЯМР-эксперимент с целью оценки степени конверсии. Данный эксперимент был проведен в ранее описанных условиях [189], а именно при 80°C с 5-кратным избытком NaN₃ в ДМСО-d₆.

На рисунке 5 представлен пример спектра, отображающего изменение степени конверсии 4-толилбензиодоксолона **17a** после 35 минут и спустя 4 часа. Как видно из спектра, достаточно легко дифференцировать сигналы продуктов реакции, однако при низких конверсиях появляются проблемы с интегрированием полученных сигналов, а соответственно и определением конверсии субстрата. С учетом данных особенностей, время протекания было подобрано так, чтобы сигналы продуктов наименее активного субстрата **17c** были дифференцируемы и адекватно интегрируемы. В результате время процесса составило 4 часа.

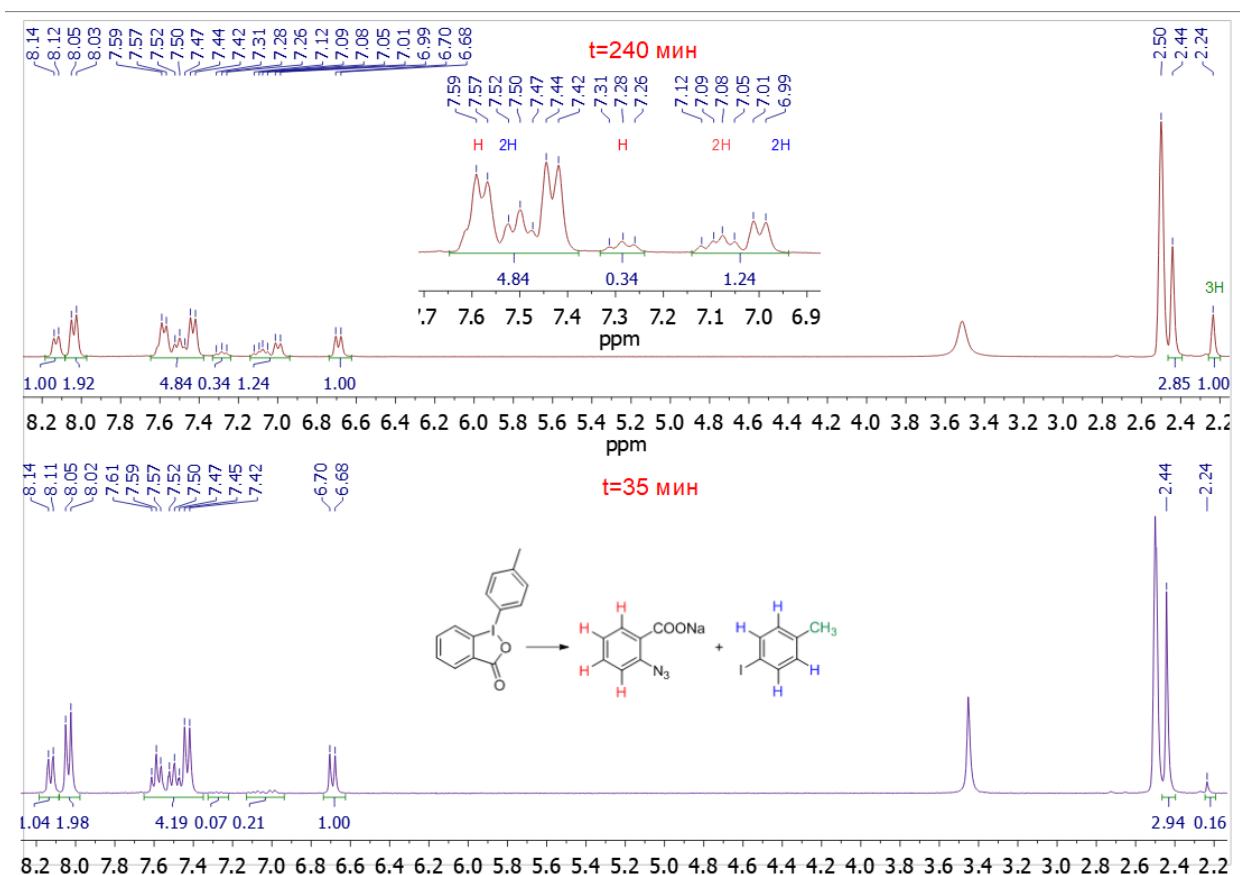
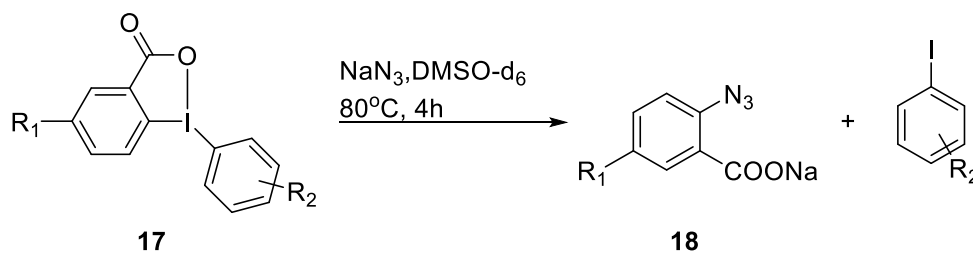


Рисунок 5 - Спектры ¹H ЯМР реакционной смеси

В таблице 2 приведены степени конверсии ряда 1-арилбензиодоксолонов **17** в реакции нуклеофильного замещения с азид-анионом в условиях, описанных ранее. Для соединений **17h** и **17l** были получены препаративные выходы продуктов **18b** и **18c**, которые составили 70 и 95% соответственно. Эти результаты согласуются с конверсиями рассчитанными по данным ЯМР спектров.

Таблица 2 - Степени конверсии для реакции 1-арилбензиодоксолонов^a



Субстрат	Конверсия ^б , %	Субстрат	Конверсия ^б , %	Субстрат	Конверсия ^б , %
	26		70		99
	18		61		99
	12		34		99
	41		68		

^aУсловия реакции: 0,05 ммоль **17a-k**, 0,25 ммоль NaN₃, 0,5 мл ДМСО-d₆, 80°C, 4 часа; ^бВ спектрах обнаруживаются только сигналы целевых продуктов и исходных 1-арилбензиодоксолонов.

Несмотря на проведенную детальную оценку влияния заместителей на данный процесс все еще открытым остается вопрос селективности протекания данного взаимодействия. По данным ЯМР-спектроскопии в спектрах полученных реакционных масс не наблюдалось наличие продуктов побочного процесса нуклеофильного замещения в кольцо А с образованием производных *орто*-иодбензойной кислоты и азидарена. Для более точной оценки селективности данного процесса был проведен анализ реакционной массы с помощью газовой хроматографии масс-спектрометрии (ГХ-МС). В качестве субстрата для данной реакции был выбран 1-арилбензиодоксолон **17d**, содержащий умеренно электроноакцепторный заместитель в кольце А. Теоретически данный процесс должен протекать с малой селективностью, однако по данным ГХ-МС в реакционной массе суммарно было обнаружено менее 2,5% 4-азидохлорбензола и 2-азидохлорбензола, что говорит о высокой селективности данной реакции даже для неоднозначных субстратов. Полученные данные мало согласуются с предыдущими воззрениями на механизм протекания данного процесса, поэтому для объяснения этих неоднозначных явлений было проведено теоретическое исследование данного процесса с использованием квантово-химических расчетов.

Для объяснения столь высокой селективности взаимодействия 1-арилбензиодоксолонов с азид-анионом при нагревании в ДМСО при 80°C были проведены квантово-химические расчеты двух направлений протекания реакции, представленных на схеме 48.

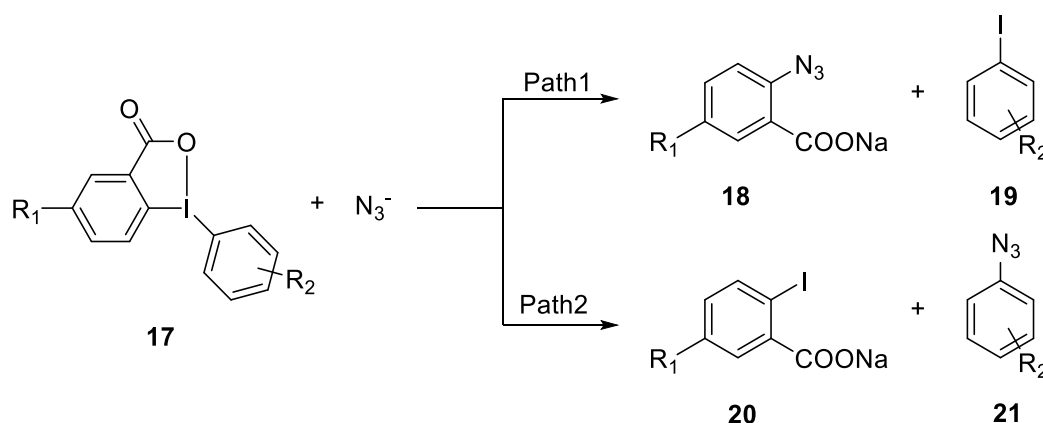


Схема 48 - Возможные направления реакции 1-арилбензиодоксолонов с азидом натрия

В целом, квантово-химические исследования соединений поливалентного иода являются не тривиальной задачей. На данный момент известны несколько классических подходов к моделированию таких соединений, которые сводятся к использованию *ab initio* методов [190]. Так, наиболее распространенными являются расчеты в рамках теории функционала плотности с использованием как псевдопотенциалов, так и расширенных базисных наборов [191, 192]. Вместе с тем, высокоуровневые расчетные модели зачастую требуют значительных ресурсов и вычислительных мощностей. Полуэмпирические методы гораздо менее трудозатратны, и, зачастую, обеспечивают высокий уровень результатов, сравнимый даже с *ab initio* моделированием [193-196]. Для моделирования маршрутов протекания реакции нами бы выбран метод AM1, обеспечивающий адекватные результаты, сравнимые с DFT методами [197-200]. Известно, что использование моделей сольватации COSMO [201] или PCM для ионных соединений [202] не всегда приводит к адекватным результатам, вследствие чего расчеты проводились в газовой фазе при 353 К (80°C).

Все расчеты были выполнены в пакете Gaussian 09 (Версия C. 01) [203].

На первом этапе нами были рассчитаны энергии исходных реагентов арилбензиодоксолонов **17a-k** и азид-аниона, которые представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Энергии соединений, полученные квантово-химическими
расчетами

Субстрат	Исходные вещества	IDC	TS1	TS2	Продукты (18+19)	Продукты (20+21)	E _{a1} (TS1-IDC)	E _{a2} (TS2-IDC)
17a	2.85	0	11.8	21.42	-86.09	-80.2	11.8	21.42
17b	2.58	0	11.96	23.85	-86.52	-80.8	11.96	23.85
17c	1.61	0	12.74	18.59	-87.48	-80.96	12.74	18.59
17d	4.33	0	10.61	19.52	-84.73	-78.91	10.61	19.52
17e	3.97	0	9.43	19.92	-89.96	-83.54	9.43	19.92
17f	3.73	0	9.57	22.26	-90.37	-84.12	9.57	22.26
17g	2.81	0	10.45	16.88	-91.26	-84.21	10.45	16.88
17h	4.35	0	7.23	17.01	-89.84	-83.5	7.23	17.01
17i	7.04	0	4.93	17.7	-96.3	-88.51	4.93	17.7
17j	6.26	0	4.46	19.36	-97.27	-89.66	4.46	19.36
7k	5.14	0	6.06	14.13	-97.79	-88.38	6.06	14.13

На начальной стадии обзывается ион-дипольный комплекс (IDC) имеющий энергию ниже в сравнении с исходными соединениями, что связано с двумя тесными взаимодействиями между азид-анионом и атомами углерода и иода. Геометрия полученных комплексов схожа для всех соединений, однако незначительные расхождения наблюдаются для соединения **17g** (Рисунок 6). В дальнейшем, полученные ион-дипольные комплексы использовались как начальные структуры для расчета переходных состояний. Структуры переходных состояний были найдены с использованием метода STQN. Ион-дипольный комплекс превращается в азид через переходные состояния TS1 и TS2 соответствующие для направления протекания реакции 1 и 2. Расчеты показали, что геометрия переходных состояний 1 и 2 различна и в первом случае наблюдается формирование связи между азидом и углеродом бензиодоксольного кольца А, а во втором с углеродом кольца В.

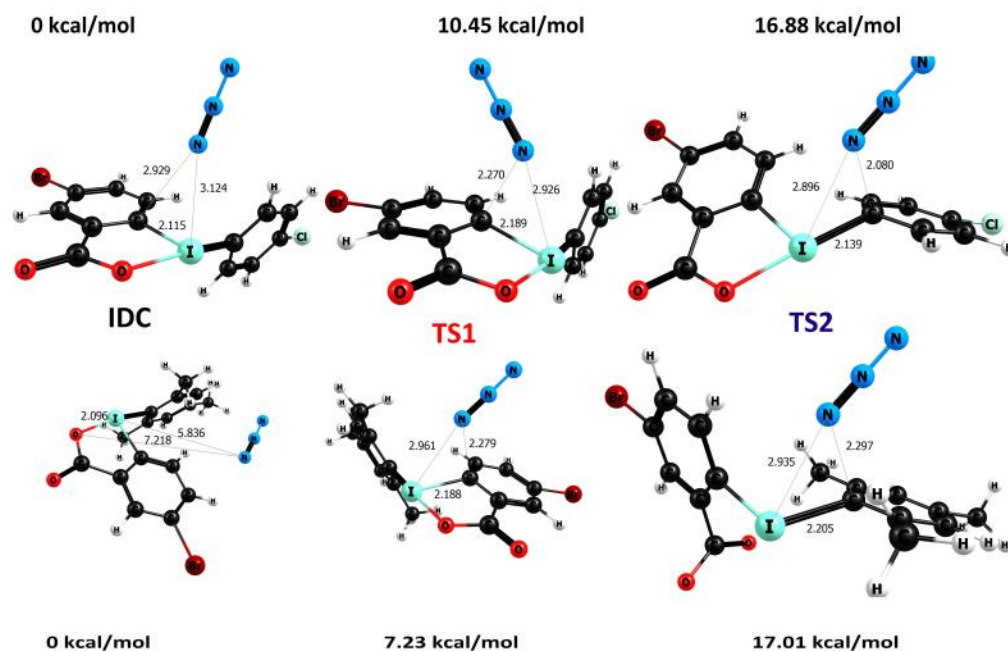


Рисунок 6 – Рассчитанные структуры ион-дипольных комплексов (IDC) и переходных состояний (TS1 и TS2) для соединений **17h** и **17g**

Несмотря на различия в геометрии энергетические профили для соединений **17h** и **g** схожи и сохраняются для всех представителей ряда **17a-k** (Рисунок 7).

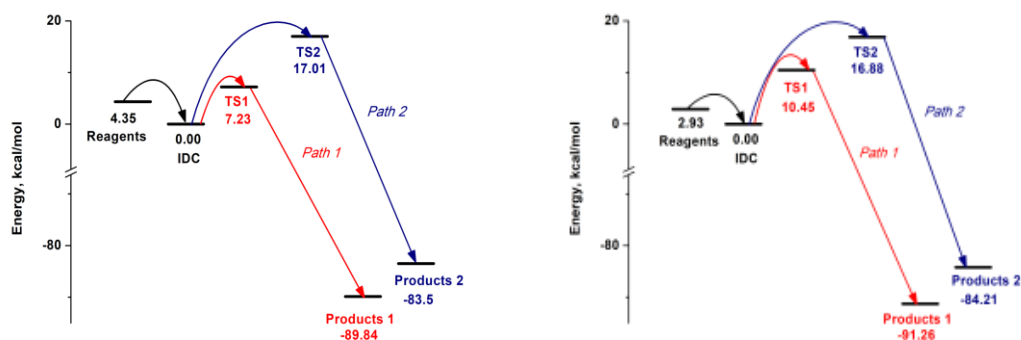


Рисунок 7 – Энергетические профили реакций для соединений **17h** и **17g**

Рассчитанные энергетические барьеры полностью объясняют селективность процесса, а именно разница между энергиями IDC и TS для направления реакции 1 значительно ниже чем для 2, то есть энтальпия активации в первом случае ниже чем во втором. Квантово-химические расчеты полностью подтверждают наблюдаемые эффекты заместителей. Так, наименьший энергетический барьер

наблюдается для соединений **17i-k**, в то время как для соединений **17a-d**, незамещенных по кольцу А, наблюдается наибольший. С другой стороны, наличие электронодонорных заместителей в кольце В приводит к увеличению энергетического барьера и соответственно к снижению степени конверсии субстрата, что наблюдается для соединений **17a-h**. В случаях **17i-k** донорные эффекты заместителей в кольце В полностью нивелируются влиянием нитрогруппы и достигается полная конверсия субстрата. Так же расчеты подтверждают и позитивное влияние наличия хлора в кольце В, энергетические барьеры для соединений **17d** и **h** ниже, чем для соединений, имеющих донорные заместители в кольце В. На рисунке 8 представлена зависимость экспериментально полученных степеней конверсии и соответствующих энергетических барьеров для пути реакции 1, показывающая высокую степень корреляции ($R=0,96$) между теоретическими и экспериментальными данными.

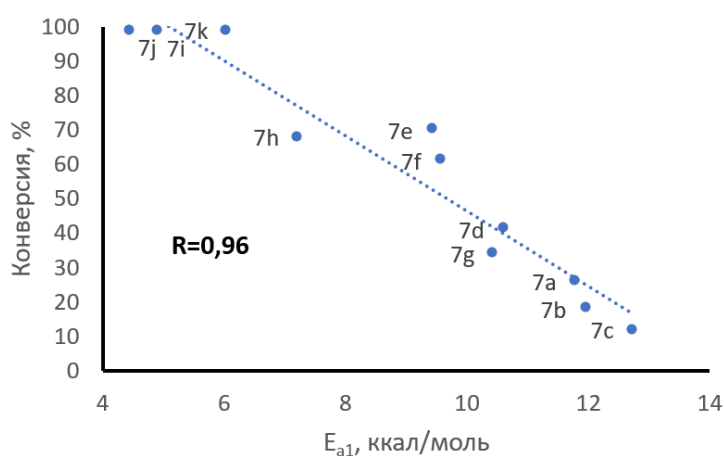


Рисунок 8 - Зависимость экспериментально полученных степеней конверсии и соответствующих энергетических барьеров для пути реакции 1

Однако, так же хотелось бы отметить, что рассчитанные низкоэнергетичные структуры IDC и TS не полностью согласуются с интермедиатами представленными в схеме 49, что связано с тем, что этот механизм наиболее применим для реакций нуклеофильного замещения нециклических диарилиодониевых солей [204-206]. Высоковоероятно данное несоответствие

связано с планарной конфигурацией исследуемых соединений, которая сохраняется за счет значительного дополнительного взаимодействия между иодом и кислородом карбоксильной группы (Схема 49).

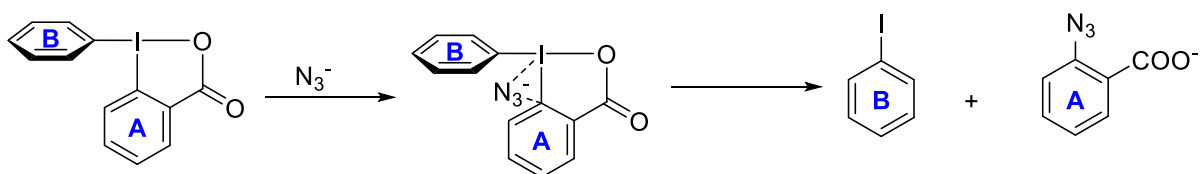


Схема 49 - Механизм взаимодействия 1-арилбензиодоксолонов с азид-анионом, основанный на квантово-химических расчетах

Квантово-химические расчеты полностью подтвердили наблюдаемое влияние электронных эффектов заместителей на реакционную способность 1-арилбензиодоксолонов. Полученные результаты полностью подтверждают наблюдаемую селективность процесса. Предположенный ранее механизм данного процесса был опровергнут.

Таким образом мы полностью пересмотрели механизм процесса нуклеофильного замещения в 1-арилбензиодоксолонах. Оказалось, что циклическое строение их во многом определяет кинетические эффекты в нуклеофильном замещении и приводит к нетипичному влиянию заместителей на процессы нуклеофильного замещения.

3.1 Экспериментальная часть

Спектры ЯМР были получены с использованием ЯМР-спектрометров Bruker 500, 400 и 300 МГц, растворитель указан в тексте. Химические сдвиги приводятся в м.д.. Температура плавления была определена с использованием прибора Buchi Melting Point M-560. Протекание реакции и чистота полученных продуктов оценивали посредством метода ТСХ на пластинках Silufol UV-254 и Merck, silica gel 60, F254. Детектирование пятен проводили УФ-светом при длине волны 254 нм. Масс-спектрометрические измерения проводились EPSRC Масс-спектрометрическим сервисным центром Университета Свонзи, Соединенное Королевство. Ионизация проводилась с использованием химической ионизации

под атмосферным давлением (APCI), электрораспыления (ES) или электронной ионизации (EI). Все квантово-химические расчеты проводились с использованием программного пакета Gaussian 09 версия C. 01 [203]. Для расчета электронных состояний всех соединений был использован AM1 метод. Все растворители и реагенты использовались фирмы SigmaAldrich без предварительной очистки.

Типовая методика синтеза 1-арилбензиодоксолонов 17a-h [47].

Измельченная 2-иодбензойная кислота (1 ммоль) была смешана с измельчённым Оксоном (400-430 мг, 0.65-0.7 ммоль) в круглодонной колбе объемом 50 мл. Смесь перемешивалась на магнитной мешалке в течение 5 минут до гомогенного состояния, после чего охлаждалась на ледяной бане до 5 °C. При перемешивании в центр реакционной массы добавлялась охлажденная до 5 °C серная кислота (0,8 – 1 мл) порциями по 0.2 мл. В зависимости от интенсивности перемешивания цвет реакционной массы становится от желтого до коричневого. После добавления серной кислоты реакционная масса перемешивается еще в течение 30 минут при комнатной температуре, затем при охлаждении к смеси добавляется 4 мл хлористого метилена и арен (1.5-3 ммоль). Перемешивание реакционной массы продолжают в течение 3-5 часов, после чего смесь охлаждается до 5 °C. К реакционной массе был добавлен хлористый метилен (3-5мл) и водный раствор NaHCO_3 до появления основной реакции ($\text{pH}=8$). Далее органический слой отделялся, после чего проводилась дополнительная экстракция хлористым метиленом. Органическая фаза осушалась над Na_2SO_4 , с последующей отгонкой растворителя под вакуумом. Продукт дополнительно осушался под высоким вакуумом (до 1 мбар). При необходимости проводилась перекристаллизация из смеси вода: метанол.

1-(4-Метилфенил)-1,2-бензиодоксол-3-(1H)-он (17a). Выход 81%; белый осадок, $T_{\text{пл}}=217-219^\circ\text{C}$ (лит $T_{\text{пл}}=217-219^\circ\text{C}$ [47]). ^1H ЯМР (CDCl_3 , 500 МГц): δ 8.36 (дд, $J = 1.5, 7.5$ Гц, 1 H), 7.88 (д, $J = 8.0$ Гц, 2 H), 7.53 (м, 1 H), 7.38 (м, 3 H), 6.76 (д, $J = 8.5$ Гц, 1 H), 2.50 (с, 3 H); ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , 125 МГц): δ 166.7, 143.6, 137.2, 133.5, 133.4, 132.7, 132.6, 130.6, 126.1, 115.6, 111.1, 21.8; m/z вычислено для $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{IO}_3$: C, 47.21; H, 3.68; I, 35.63. Обнаружено: C, 47.23; H, 3.59; I, 35.66.

1-(2,5-Диметилфенил)-1,2-бензиодоксол-3-(1H)-он (17b). Выход 83%; белый осадок, $T_{пл}=214-214.5^{\circ}\text{C}$. ^1H ЯМР (D_2O , 500 МГц): δ 8.78 (дд, $J = 1.5, 7.5$ Гц, 1 H), 8.45 (с, 1H), 8.20 (т, $J = 7.5$ Гц, 1 H), 8.06 (с, 2 H), 7.60 (м, 1 H), 8.01 (дт, $J = 1.5, 7.5$ Гц, 1 H), 7.33 (д, $J = 7.5$ Гц, 1 H), 2.98 (с, 3 H), 2.88 (с, 3H); ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , 100 МГц): δ 166.7, 139.8, 139.6, 139.0, 138.9, 134.4, 133.7, 133.1, 131.3, 131.0, 124.4, 118.3, 114.4, 24.6, 20.8; HRMS (AP+) m/z вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{IO}_2$ $[\text{M}+\text{H}^+]$ 353.0039; обнаружено: 353.0056.

1-(2,4,6-Триметилфенил)-1,2-бензиодоксол-3-(1H)-он (17c). Выход 78%; белый осадок, $T_{пл}=220-222^{\circ}\text{C}$ (лит $T_{пл}=138-139^{\circ}\text{C}$ [47]); ^1H ЯМР (CD_3OD , 500 МГц): δ 8.31 (дд, $J = 1.5, 7.5$ Гц, 1 H), 7.66 (м, 1H), 7.49 (ддд, $J = 1.5, 7.0, 9.0$ Гц, 1H), 7.29 (с, 2H), 6.79 (д, $J = 8.5$ Гц, 1 H), 2.53 (с, 6H), 2.43 (с, 3 H); ^{13}C ЯМР (CD_3OD , 125 МГц): δ 170.2, 145.7, 145.0, 135.7, 135.4, 133.9, 132.2, 131.0, 127.5, 120.4, 114.3, 26.6, 21.4.

1-(4-Хлорфенил)-1,2- бензиодоксол-3-(1H)-он (7d). Выход 57%; белый осадок, $T_{пл}=226-226.5^{\circ}\text{C}$ (лит $T_{пл}=226-226.5^{\circ}\text{C}$ [47]); ^1H ЯМР (400 МГц, $\text{DMSO}-d_6$) δ 8.21 (д, $J=8.4$ Гц, 2H), 8.14 (д, $J=7.2$ Гц, 1H), 7.70 (д, $J=8.4$ Гц, 2H), 7.62 (т, $J=7.2$ Гц, 1H), 7.54 (д, $J=7.2$ Гц, 1H), 6.75 (д, $J=8.4$ Гц, 1H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, $\text{DMSO}-d_6$) δ 165.7, 139.0, 137.3, 134.2, 133.6, 131.5, 131.4, 130.2, 127.4, 116.0, 115.4. Вычислено для $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{ClIO}_3$: C, 41.46; H, 2.68; I, 33.70. Обнаружено: C, 41.56; H, 2.54; I, 33.82.

5-Бром-1-(4-метилфенил)-1,2-бензиодоксол-3-(1H)-он (17e). Выход 89%; белый осадок, $T_{пл}=215-216^{\circ}\text{C}$; ^1H ЯМР (300 МГц, $\text{CDCl}_3\text{-CD}_3\text{OD}$ 10:1) δ 8.32 (д, $J=2.4$, 1H), 7.74 (д, $J=8.1$ Гц, 2H), 7.40 (дд, $J=2.4, 8.7$ Гц, 2H), 7.30 (д, $J=8.4$ Гц, 2H), 6.49 (д, $J=8.7$ Гц, 1H), 2.40 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ 166.4, 144.2, 137.0, 136.6, 135.4, 134.8, 132.9, 128.1, 125.8, 113.2, 109.7, 21.6. HRMS (TOF, ES+) m/z вычислено для $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{BrI}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 416.8987; обнаружено: 416.8975.

5-Бром-1-(2,5-диметилфенил)-1,2-бензиодоксол-3-(1H)-он (17f). Выход 53%; белый осадок, $T_{пл}=213-214^{\circ}\text{C}$; ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 8.47 (д, $J=2.4$, 1H), 7.83 (с, 1H), 7.47-7.43 (м, 3H), 7.50 (д, $J=8.8$ Гц, 1H), 2.49 (с, 3H), 2.39 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ 165.9, 139.7, 139.0, 136.6, 136.4, 135.9, 135.7, 134.5,

131.3, 127.5, 126.0, 118.4, 113.0, 24.7, 20.8. HRMS (TOF, AP+) m/z : $[M+H]^+$ m/z вычислено для $C_{15}H_{13}O_2BrI$: 430.9144; обнаружено: 430.9150.

5-Бром-1-(2,4,6-триметилфенил)-1,2-бензиодоксол-3-(1H)-он (17g).

Выход 62%; белый осадок, $T_{пл}$ =221-223°C; 1H ЯМР (500 МГц, $CDCl_3$ – $(CD_3)_2CO$ 1:5) δ 8.35 (д, $J=2.5$, 1H), 7.34 (дд, $J=2.5$, 8.0 Гц, 1H), 7.07 (с, 2H), 6.42 (д, $J=8.5$ Гц, 1H), 2.45 (с, 6H), 2.34 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$) δ 166.1, 144.0, 143.6, 136.4, 136.0, 130.0, 126.6, 125.9, 119.4, 112.6, 26.6, 21.5. HRMS (TOF, ES+) m/z : $[M+H]^+$ m/z вычислено для $C_{16}H_{15}O_2BrI$: 444.9300; обнаружено: 444.9303.

5-Бром-1-(4-хлорфенил)-1,2-бензиодоксол-3-(1H)-он (17h). Выход 40%; белый осадок, $T_{пл}$ =237-238°C; 1H ЯМР (400 МГц, $DMCO-d_6$) δ 8.22(д, $J=8.4$ Гц, 2H), 8.17 (с, 1H), 7.73-7.70 (м, 3H), 6.66 (д, $J=8.4$ Гц, 1H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, $DMCO-d_6$) δ 164.2, 138.9, 137.5, 136.4, 136.0, 133.6, 131.5, 129.5, 124.1, 114.9, 114.8. HRMS (TOF, ES+) m/z : $[M+H]^+$ m/z вычислено для $C_{13}H_8O_2ClBrI$: 436.8441; обнаружено: 436.8448.

5-Нитро-2-иодозобензойная кислота [220]. Азотная кислота (1.5 мл была добавлена к смеси 2-иодбензойной кислоты (1г, 4.03 ммоль) в концентрированной серной кислоте (4.5 мл). Реакционная масса нагревалась при 100 °C в течение 2 часов, после чего смесь выливалась в лед и фильтровалась. Полученное твёрдое вещество кипятилось в течение 1.5 часа в воде (50мл), после чего осадок отфильтровывался и промывался ацетоном (10 мл). Выход 89%; 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$) δ 8.83 (д, $J= 2.7$ Гц, 1H), 8.30 (д, $J= 8.7$ Гц, 1H), 8.04 (дд, $J=2.7$, 8.7 Гц, 1H).

Типовая методика синтеза 5-нитро-1-арил-1,2-бензиодоксол-3-(1H)-онов (17 i-k) При охлаждении до -30°C к суспензии 5-нитро-2-иодозобензойной кислоты (309 мг, 2 ммоль) в хлористом метиле (5 мл) была добавлена трифторметансульфокислота (0.18 ммоль, 2 ммоль). Реакционная масса перемешивалась в течение 10 мин, после чего к смеси был добавлен арен (0.3 мл). Реакционная масса оставлялась при перемешивании на ночь при комнатной температуре. Полученная смесь промывалась водой (3*5 мл), органический слой отделялся и осушался над Na_2SO_4 . После отгонки органического растворителя

полученный продукт сушился под высоким вакуумом (до 1 мбар). При необходимости проводилась перекристаллизация из воды.

5-Нитро-1-(4-метилфенил)-1,2-бензиодоксол-3-(1H)-он (17i). Выход 56%; белый осадок, $T_{пл}=213-215^{\circ}\text{C}$; ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ 8.99 (д, $J=2.7$ Гц, 1H), 8.13 (дд, $J=2.7, 9.0$ Гц, 1H), 7.93 (д, $J=8.1$ Гц, 2H), 7.43 (д, $J=7.8$ Гц, 2H), 6.95 (д, $J=9.0$ Гц, 1H), 2.54 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $\text{CDCl}_3\text{-CD}_3\text{OD}$ 2:1) δ 165.8, 150.0, 144.4, 136.8, 135.4, 133.0, 128.4, 127.4, 126.4, 121.0, 110.3, 21.4. HRMS (TOF, ES⁺): m/z вычислено для $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NO}_4\text{I}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 383.9733; обнаружено: 383.9727.

5-Нитро-1-(2,5-диметилфенил)-1,2-бензиодоксол-3-(1H)-он (17j). Выход 62%; белый осадок, $T_{пл}=208-209^{\circ}\text{C}$; ^1H ЯМР (300 МГц, $\text{CDCl}_3\text{-CD}_3\text{OD}$ 5:1) δ 8.90 (д, $J=2.7$ Гц, 1H), 8.06 (дд, $J=2.7, 9.0$ Гц, 1H), 7.69 (с, 1H), 7.38-7.32 (м, 2H), 6.77 (д, $J=8.7$ Гц, 1H), 2.33 (с, 3H), 2.24 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, $\text{CDCl}_3\text{-CD}_3\text{OD}$ 10:1) δ 165.9, 150.1, 139.9, 139.2, 138.5, 135.8, 134.7, 131.3, 127.9, 127.6, 126.7, 119.8, 117.9, 24.1, 20.3. HRMS (TOF, ES⁺) m/z вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NO}_4\text{I}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 397.9889; обнаружено: 397.9880.

5-Нитро-1-(2,4,6-триметилфенил)-1,2-бензиодоксол-3-(1H)-он (17k). Выход 76%; белый осадок, $T_{пл}=227-228^{\circ}\text{C}$; ^1H ЯМР (300 МГц, $\text{CDCl}_3\text{-CD}_3\text{OD}$ 2:1) δ 9.02 (д, $J=2.7$ Гц, 1H), 8.25 (дд, $J=2.7, 8.7$ Гц, 1H), 7.27 (с, 2H), 6.97 (д, $J=8.7$ Гц, 1H), 2.54 (с, 6H), 2.44 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, $\text{CDCl}_3\text{-CD}_3\text{OD}$ 2:1) δ 167.2, 151.0, 145.4, 144.1, 137.2, 130.9, 130.7, 128.6, 127.4, 120.03, 119.98, 26.6, 21.5. HRMS (TOF, AP⁺) m/z вычислено для $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}_4\text{I}$: 412.0046 $[\text{M}+\text{H}]^+$; обнаружено: 412.0031.

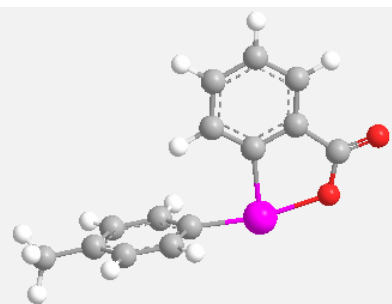
Типовая методика синтеза 2-азидобензойных кислот 18 b,c. В 1 мл ДМСО смешивались 1-арилбензиодоксолон (0.2 ммоль) и NaN_3 (68 мг, 1 ммоль), после чего реакционная масса нагревалась до 80°C . Затем реакционная масса разбавлялась водой (5мл) и промывалась хлористым метиленом (3*5мл). Водная фаза подкислялась разбавленной соляной кислотой до кислой реакции лакмуса, после чего продукт экстрагировался хлористым метиленом (3*5мл). Органический слой осушался над Na_2SO_4 , отгонялся растворитель. Полученный продукт сушили под высоким вакуумом (до 1 мбар).

5-Бром-2-азидобензойная кислота (18b). Нагревание проводили в течение 5 часов. Выход 70%; белый осадок, $T_{пл}=148-150^{\circ}\text{C}$ (лит $T_{пл}=144^{\circ}\text{C}$ [221]); ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 8.20 (с, 1H), 7.70 (д, $J=8.4$ Гц, 1H), 7.16 (д, $J=8.8$ Гц, 1H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ 167.48, 139.63, 137.33, 135.98, 122.31, 121.41, 117.86.

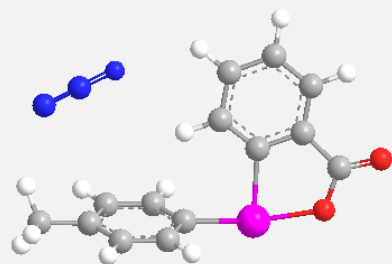
5-Нитро-2-азидобензойная кислота (18c). Реакционная масса нагревалась в течение 10 минут. Выход 95%; белый осадок, $T_{пл}=149-150^{\circ}\text{C}$ (лит $T_{пл}=151^{\circ}\text{C}$ [222]); ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 8.84 (д, $J=2.4$ Гц, 1H), 8.37 (дд, $J=2.8, 8.8$ Гц, 1H), 7.36 (д, $J=8.8$ Гц, 1H). ^{13}C ЯМР (126 МГц, CDCl_3 - DMSO-d_6 – 10:1) δ 165.6, 146.6, 144.1, 128.4, 128.1, 123.2, 120.7.

ЯМР эксперимент. К смеси 1-арилбензиодоксолона (0,05 ммоль) и азидата натрия (16.2 мг, 0.25 ммоль) в ЯМР-ампуле добавлялся DMSO-d_6 (0.5 мл). Реакционная масса нагревалась при 80°C в течение 240 мин, после чего сразу же с реакционной массы снимались ЯМР-спектры.

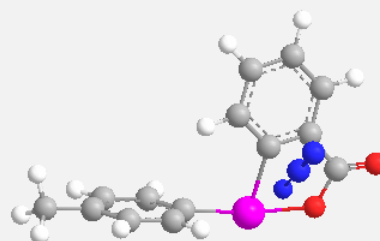
Оптимизированные структуры соединений и переходных состояний



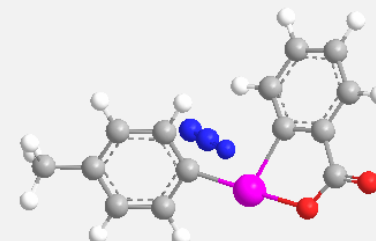
17a



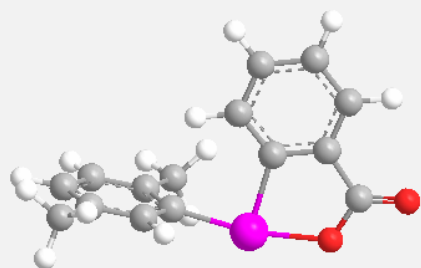
IDC-a



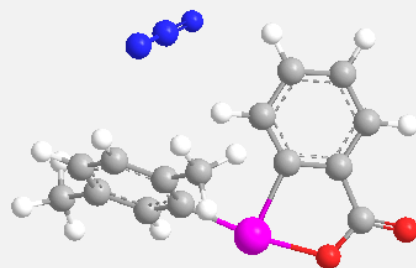
TS1-a



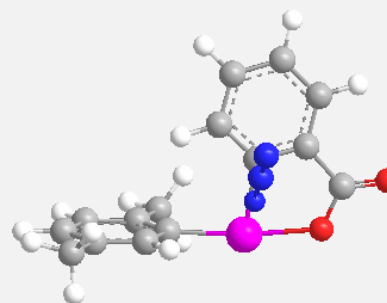
TS2-a



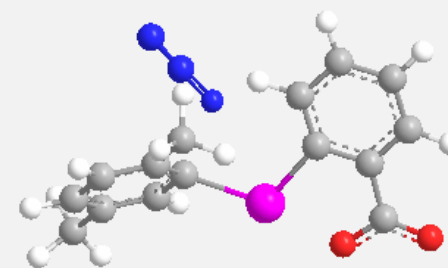
17b



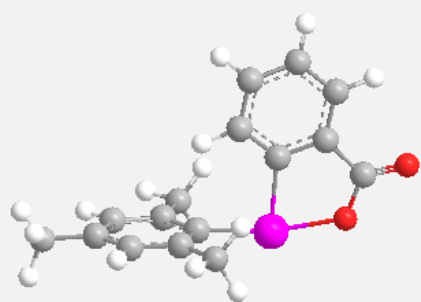
IDC-b



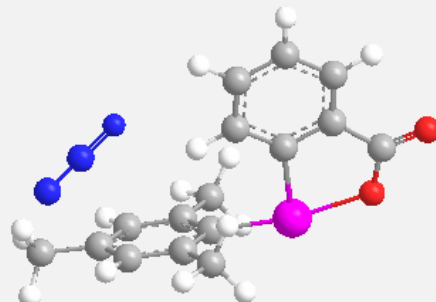
TS1-b



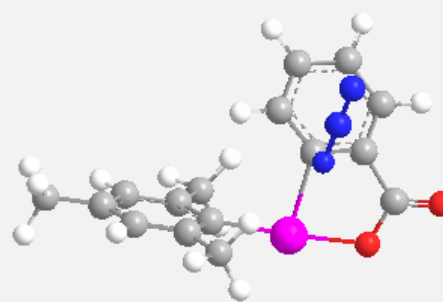
TS2-b



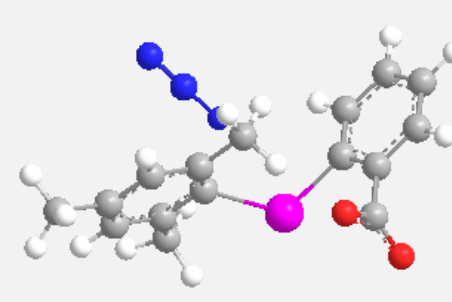
17c



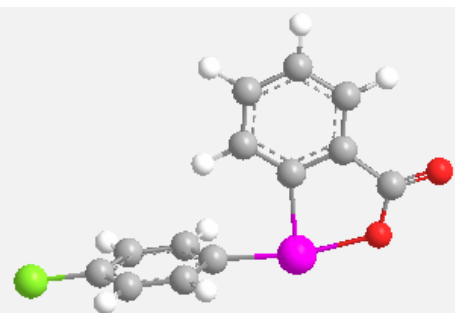
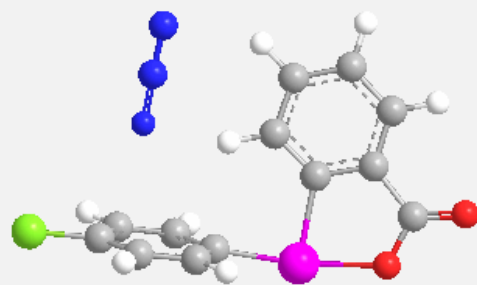
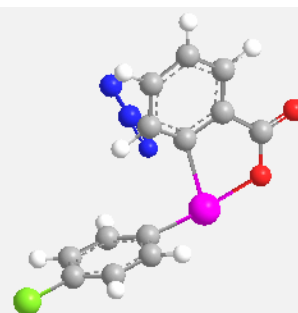
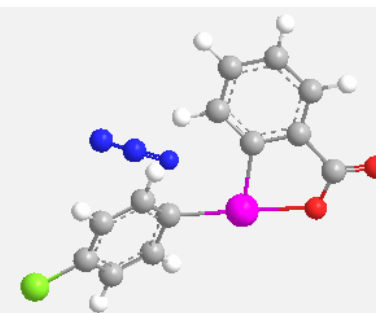
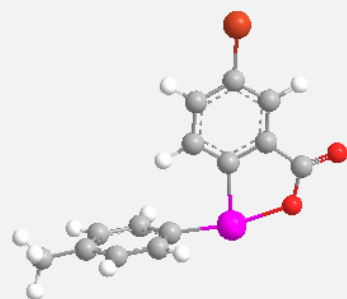
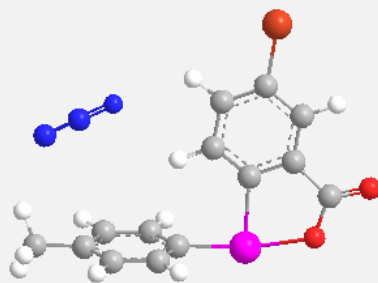
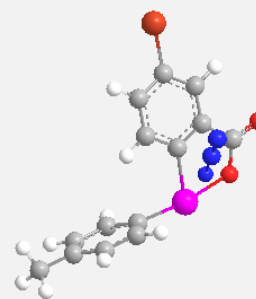
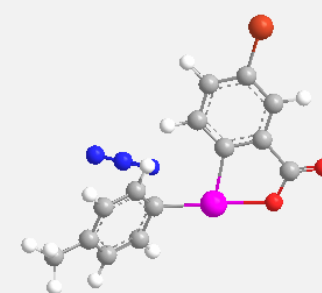
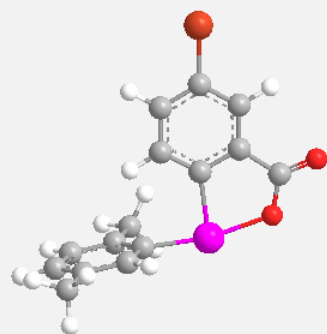
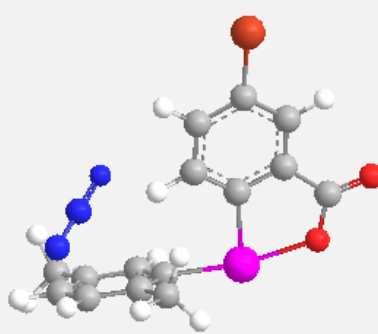
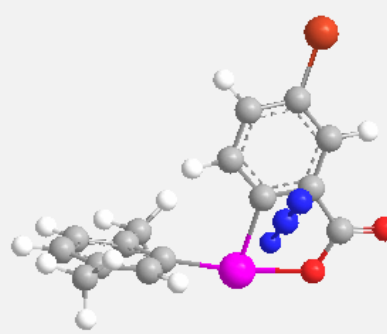
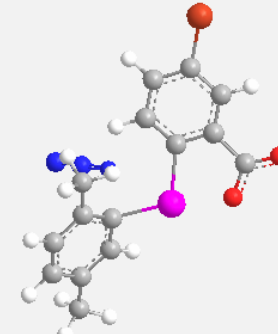
IDC-c

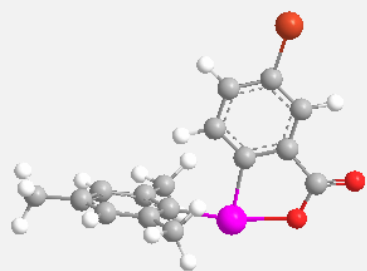
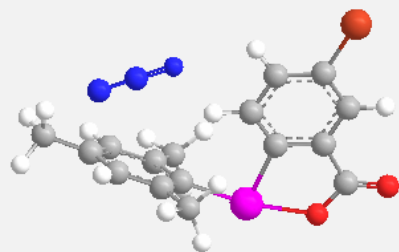
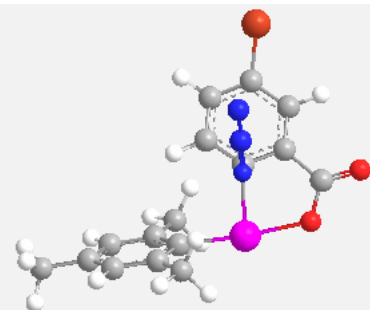
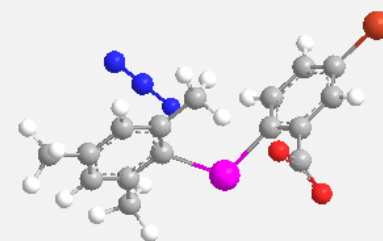
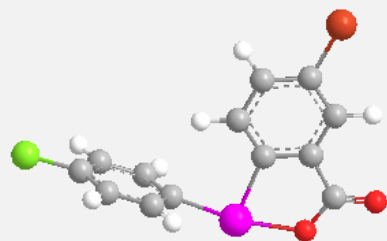
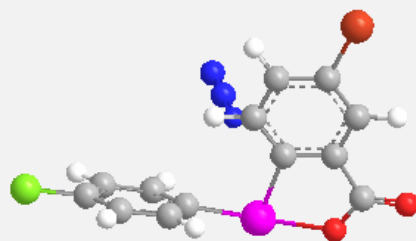
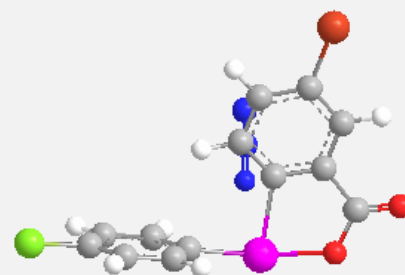
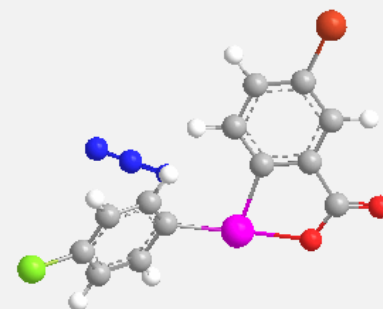
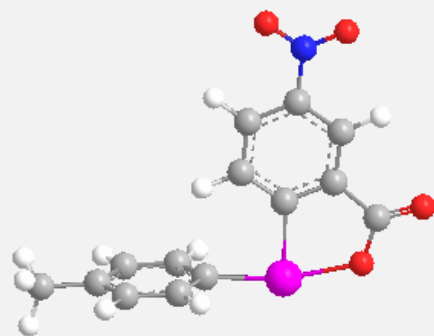
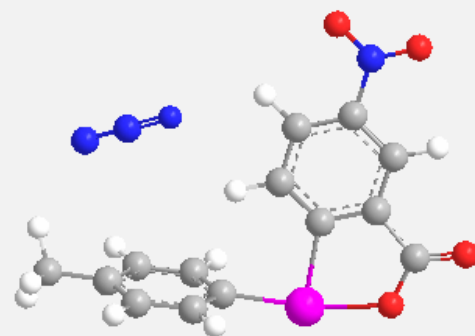
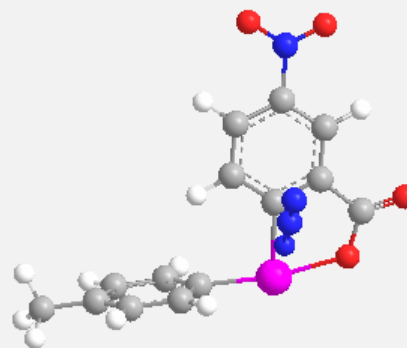
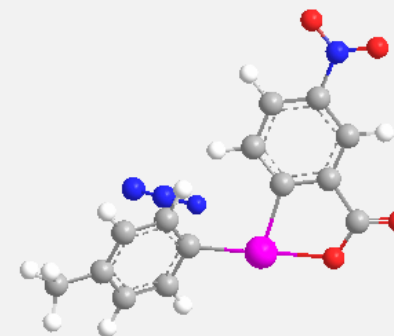


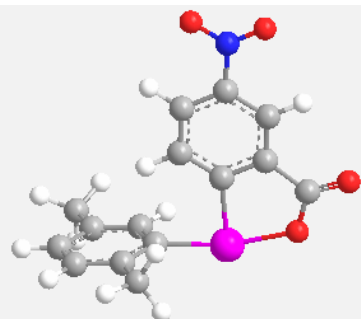
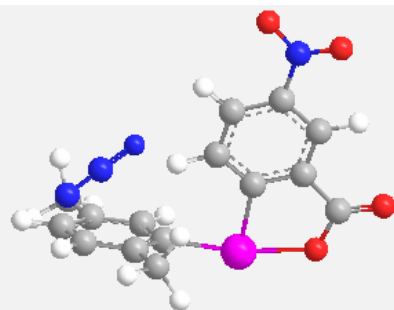
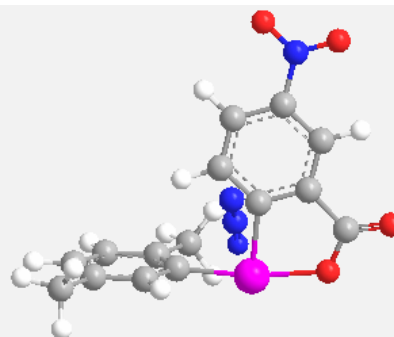
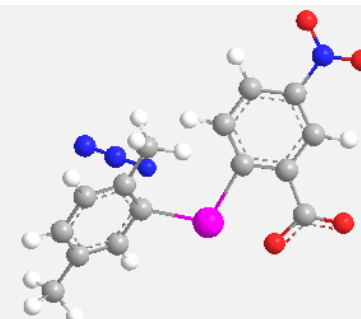
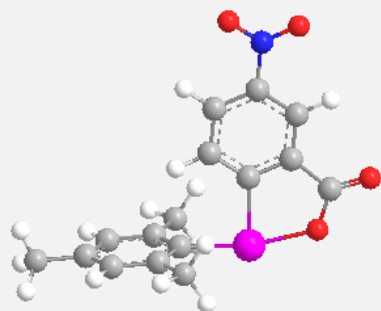
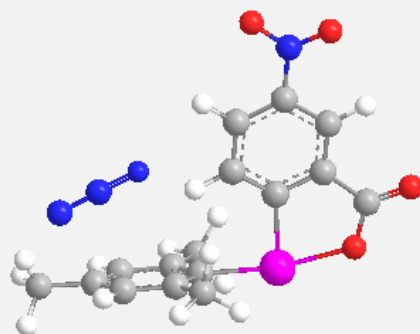
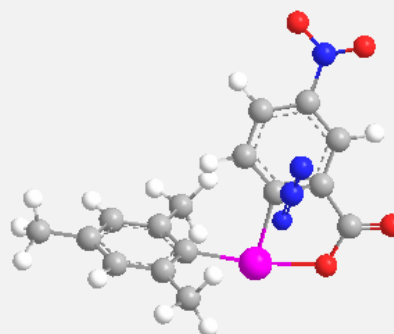
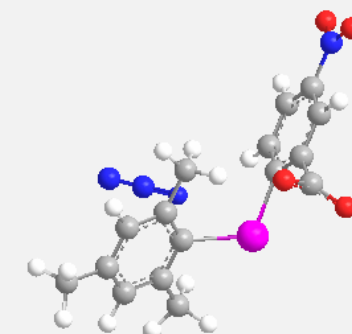
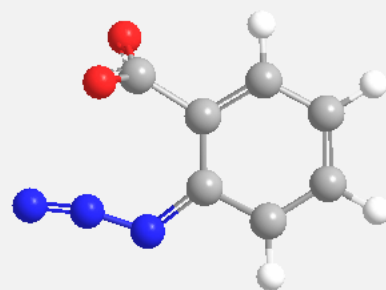
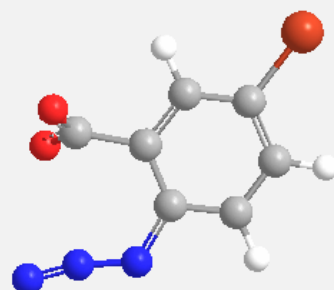
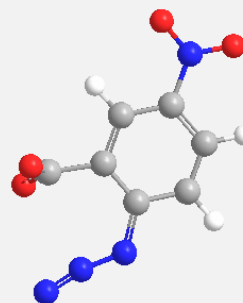
TS1-c

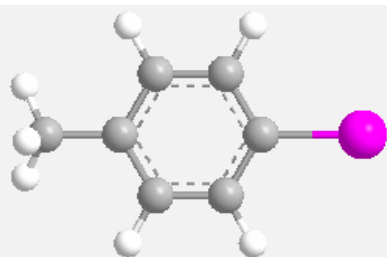
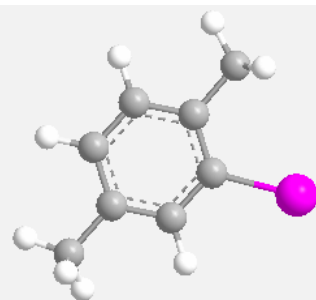
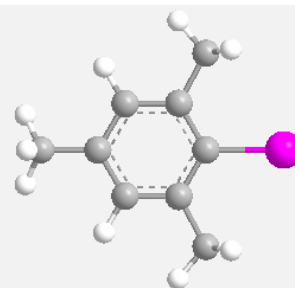
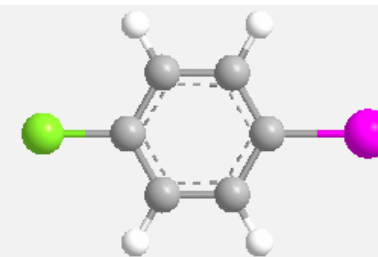
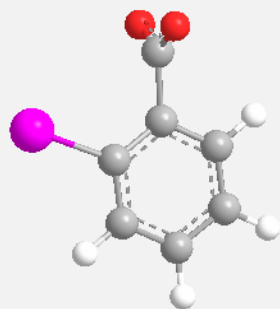
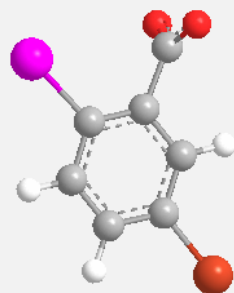
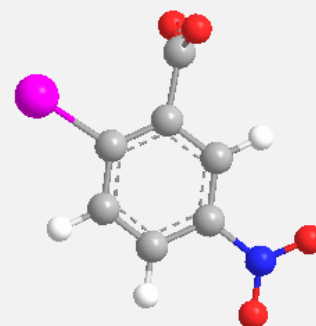
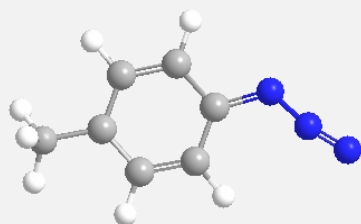
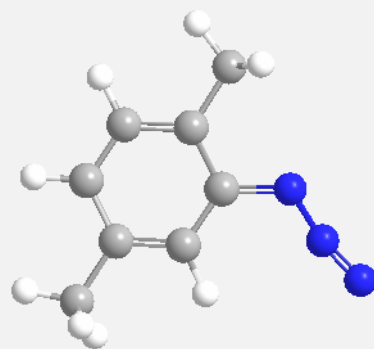
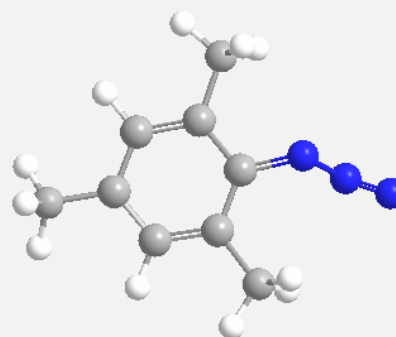
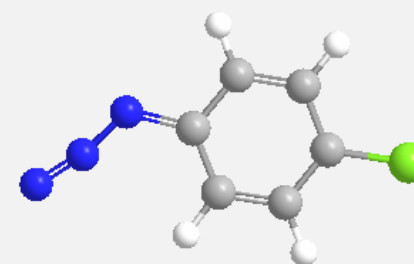


TS2-c

**17d****IDC-d****TS1-d****TS2-d****17e****IDC-e****TS1-e****TS2-e****17f****IDC-f****TS1-f****TS2-f**

**17g****IDC-g****TS1-g****TS2-g****17h****IDC-h****TS1-h****TS2-h****17i****IDC-i****TS1-i****TS2-i**

**17j****IDC-j****TS1-j****TS2-j****17k****IDC-k****TS1-k****TS2-k****18a****18b****18c**

**19a****19b****19c****19d****20a****20b****20c****21a****21b****21c****21d**

Глава 4. Оксон как окислитель для синтеза диарилиодониевых солей

В настоящее время диарилиодониевые соли играют важную роль в современной синтетической органической химии [21, 22]. В литературном обзоре было показано, что ДАИС могут использоваться не только как универсальные арилирующие агенты в реакциях с нуклеофилами различной природы [23-27], но и в химии полимеров, материаловедении и медицине [28, 35, 36].

В свете все большего увеличения интереса к использованию соединений поливалентного иода в органическом синтезе важной остается задача разработки новых методов синтеза данных соединений, а также проведение данных процессов с использованием более экологичных реагентов.

На сегодняшний день существует несколько различных подходов к синтезу диарилиодониевых солей. Основные пути синтеза, как правило, состоят из двух или трех шагов, включающих окисление иодарена до соответствующего соединения иода (III), с последующим обменом лиганда с ареном или металлоорганическим реагентом для образования иодониевой соли (Схема 50 А). В дальнейшем, при необходимости, проводят анионный обмен. Кроме того, синтез диарилиодониевых солей может проходить напрямую из неорганических соединений поливалентного иода в кислых или основных средах (Схема 50 В). В последние десятилетия наиболее распространенным методом синтеза ДАИС стало однореакторное окисление иодаренов с последующим и лигандным обменом (Схема 50 С и D). В качестве окислителя наиболее часто в данных превращениях используется *m*-СРВА, использование которой привносит проблемы при выделении продуктов, а также *m*-СРВА является достаточно дорогим реагентом.

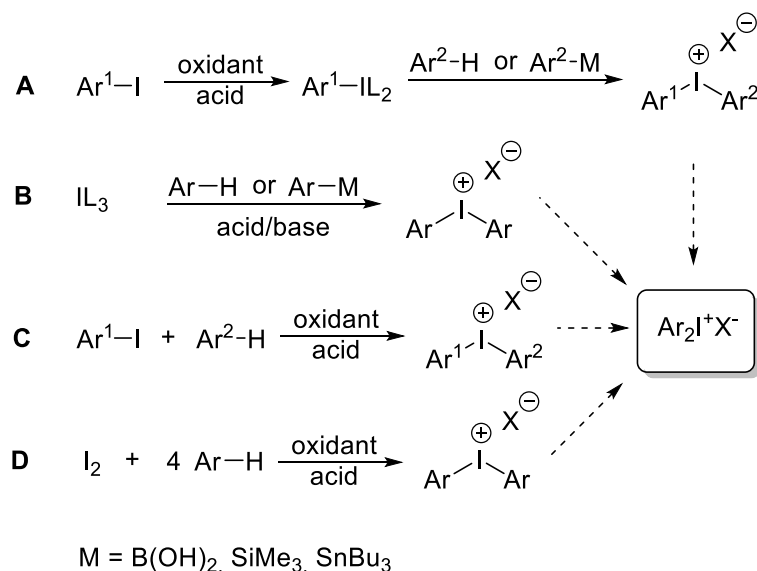


Схема 50 - Общие подходы к синтезу диарилиодониевых солей

Таким образом, на сегодняшний день остается актуальной задача разработки новых одnoreакторных методов синтеза диарилиодониевых солей с использованием недорогих и экологичных окислителей. Ранее в работах нашей научной группы [45, 47], было показано использование Оксона в качестве окислителя в синтезе дибензиодониевых солей и циклических аналогов диарилиодониевых солей - 1-арил-бензиодоксолонов. Мы полагаем, что данный окислитель может быть успешно применен для синтеза ациклических диарилиодониевых солей.

4.1 Синтез новых диарилиодониевых солей 4-(арилидоний)бензолсульфонатов

Одним из интереснейших разновидностей диарилиодониевых солей являются внутренние диарилиодониевые соли, как например 1-арилбензиодоксолоны [47, 207] и другие цвиттер-ионные соединения на основе карбоновых [55, 208] или бороновых кислот [209-211], а также сульфокислот и их имидов [125-127]. Во многих, указанных выше, работах было показано, что данные соединения обладают весьма уникальной реакционной способностью, а именно обладают крайне высокой селективностью в реакциях нуклеофильного присоединения. Вопрос селективности взаимодействия диарилиодониевых

соединений с нуклеофилами является одним из основных для современной химии ДАИС, так как данное взаимодействие зависит от многих факторов, включая электронные эффекты и наличие/отсутствие объемных заместителей в одном из арильных фрагментов, а также влияние катализаторов на селективность и направление протекания процесса [27, 213-215]. Поэтому синтез новых представителей внутренних диарилиодониевых солей является важной задачей, открывающей путь к более простой функционализации органических кислот, что на данный момент является нетривиальной задачей.

В работах [125-127] уже был проведен синтез некоторых представителей внутренних диарилиодониевых соединений, содержащих сульфо-группу. Однако 4-арилиодонийбензолсульфонаты являются все еще малоизученным классом ДАИС. В перспективе данные соединения могут использоваться как прекурсоры для синтеза производных бензолсульфокислоты, которые достаточно тяжело получить напрямую, не говоря уже о *пара*-замещенных бензолсульфокислотах.

В вышеупомянутых работах для синтеза диарилиодониевых солей в качестве окислителя использовался пероксидисульфат калия в сочетании с серной кислотой. Мы предположили, что для синтеза 4-арилиодонийбензолсульфонатов может быть использована аналогичная окислительная система на основе Оксона, который является стабилизированной формой пероксидисульфата калия. Ранее уже было показано, что окисление 2-иодбензойной кислоты и ее производных с использованием Оксона в серной кислоте приводит к образованию 1-арилбензиодоксолонов с высокими выходами [47]. Успешное применение этой системы для синтеза 1-арилбензиодоксолонов подтолкнуло нас к разработке нового метода синтеза внутренних иодониевых солей на основе 4-иодбензолсульфокислоты.

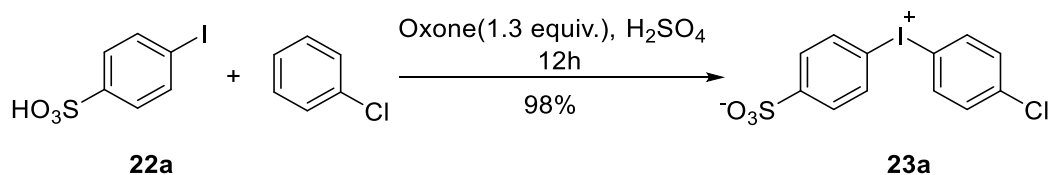


Схема 51 - Синтез 4-(4-хлорфенилиодоний)бензолсульфоната

Была проведена реакция между 4-иодбензолсульфокислотой **22a** и хлорбензолом с использованием 1,3 экв. Оксона (Метод А). В результате был выделен продукт с выходом 98% (Схема 51). Учитывая великолепные результаты пробного эксперимента, мы использовали данные условия для синтеза ряда 4-арилиодонийбензолсульфонатов **23a-i** (Схема 52). В большинстве случаев данная реакция протекает с хорошими и высокими выходами. Для соединения **23g** наблюдается заметное снижение выхода продукта, что связано с малой активностью трифторметилбензола в реакциях электрофильного замещения. Неожиданным стало заметное снижение выходов при введении метильной группы в *орто*-положение относительно сульфогруппы 4-иодбензолсульфокислоты. Наличие донорного заместителя должно облегчать процесс окисления на первой стадии, однако это также приводит к снижению электрофильности атома иода, что в дальнейшем может сказаться на выходе продукта. Однако, при всем при этом, столь значительное снижение выхода не может быть объяснено только донорным характером метильной группы. При проведении реакции с мезитиленом был получен продукт с выходом 5%, однако по данным ЯМР спектроскопии было обнаружено большое количество побочных продуктов, наличие которых скорее всего связано с побочными процессами окисления мезитилена. Структура полученных продуктов была доказана методами ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{19}F , а также с использованием масс-спектрометрии высокого разрешения.

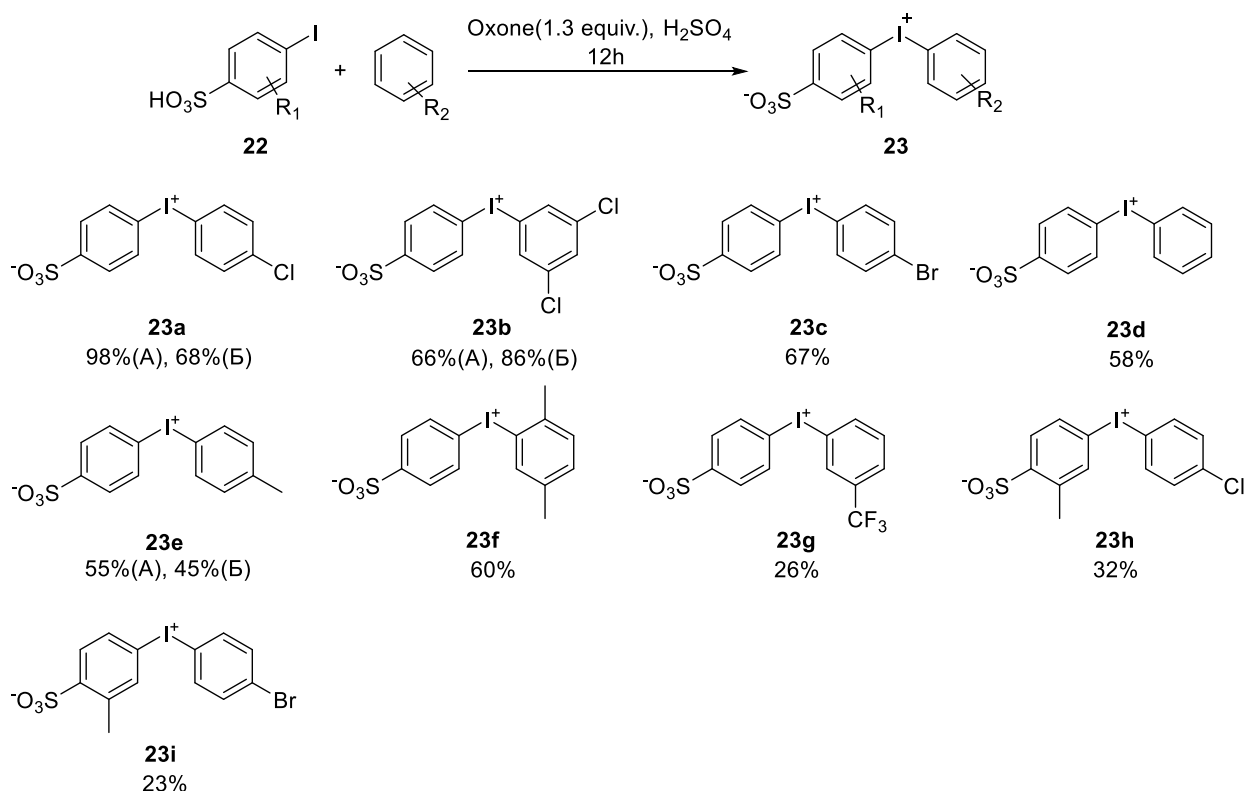


Схема 52 - Синтез 4-(арилиодоний)бензолсульфонатов

Несмотря на неплохие результаты данной реакции, возникают сложности при проведении процесса, которые связаны с высокой гигроскопичностью 4-сульфоидбензойной кислоты. Это вызывает проблемы при хранении данного субстрата, а также при взвешивании его для проведения реакции. Сильное обводнение субстрата приводит к формированию вязкой жидкости с неизвестным соотношением кислота:вода. Подобной проблемы можно избежать при проведении одnoreакторного сульфирования и окисления с образованием диарилиодониевых солей. Для проверки данной гипотезы был проведен ряд экспериментов, в которых на первой стадии проводилось сульфирование при нагревании до 60°C с использованием серной кислоты по методу [161], после чего полученная 4-иодбензолсульфо кислота окислялась с использованием Оксона в присутствии арена (Метод Б) (Схема 53). С использованием данной процедуры были получены 3 продукта. При этом увеличение выхода продукта наблюдалось только для продукта **23b**.

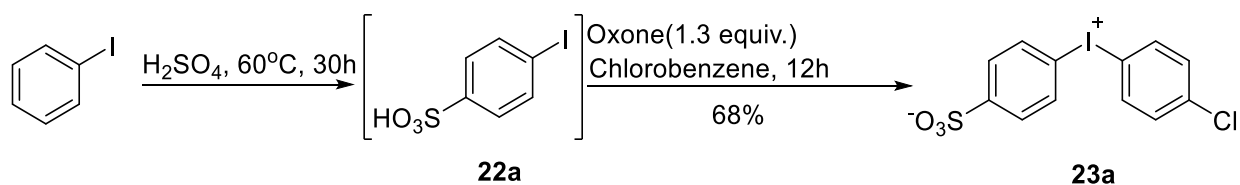


Схема 53 - Однореакторный синтез 4-(4-хлорфенилиодоний)бензолсульфоната

Таким образом, нами был впервые разработан однореакторный метод синтеза нового класса диарилиодониевых солей 4-(арилиодоний)бензолсульфонатов с использованием дешевой окислительной системы Оксон:серная кислота.

4.2 Синтез диарилиодониевых солей с использованием системы Оксон:серная кислота

Ранее было показано, что окислительная система Оксон:серная кислота может быть использована для синтеза различных диарилиодониевых солей имеющих циклическую и/или цвиттерионную структуру [45, 47].

Данный подход может быть применен для синтеза нециклических диарилиодониевых солей. Основное преимущество данной методики заключается в использовании доступных реагентов, которые могут быть извлечены из реакционной массы водой. В случае успешного протекания реакции образуются диарилиодоний гидросульфаты, которые малостабильны и обладают высокой растворимостью в воде. Наиболее оптимальным способом извлечения диарилиодониевых солей из реакционной массы является осаждение их из водного раствора в виде диарилиодоний галогенидов, в частности бромидов, с использованием бромида калия. Одно из важных преимуществ данной реакции заключается в использовании доступных реагентов для синтеза диарилиодониевых солей.

На первых этапах была проведена реакция между иодбензолом **24a** и толуолом в условиях, описанных ранее для синтеза 4-арилиодонийбензолсульфонатов. А именно, было проведено окисление иодбензола 1.3 экв. Оксона в присутствии серной кислоты и толуола с последующей обработкой 2 экв бромида

калия. Однако, в результате данной реакции не наблюдалось окисления субстрата. Подобные результаты объяснимы малой растворимостью субстрата в серной кислоте, что может быть исправлено добавлением водорастворимого органического растворителя такого как ацетонитрил, способного растворять как органический субстрат, так и серную кислоту. В результате был выделен продукт **25a** с выходом 75% (Схема 54).

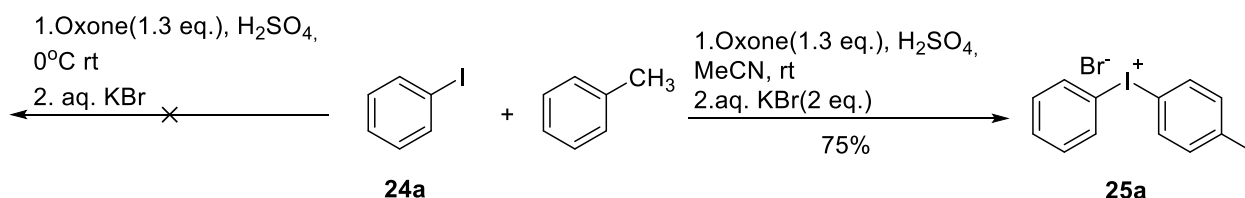
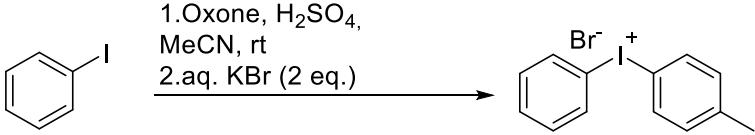


Схема 54 - Синтез 4-толил(фенил)иодоний бромида

Повысить выход продукта **25a** до 92% удалось увеличением количества Оксона до 2 экв (Таблица 4). Однако по данным ЯМР в обоих случаях в продукте присутствовала примесь *пара*-иодсульфокислоты в количестве 5%. Данный факт связан с побочным процессом сульфирования иодбензола. Попытки очистить продукт от примеси посредством перекристаллизации приводили только к снижению чистоты продукта. Избежать образования побочного продукта можно уменьшив количество вводимых в реакцию толуола и серной кислоты. Проведение реакции с 1.1 экв толуола и 7,5 экв. серной кислоты приводит к образованию продукта **25a** с выходом 86% без примеси *пара*-иодсульфокислоты. Дополнительное уменьшение количества серной кислоты приводит к снижению выхода до 56%.

Наиболее оптимальными с точки зрения селективности проведения процесса оказались условия 2 экв. Оксона, 1.1 экв. толуола, 7,5 экв. H_2SO_4 , которые в дальнейшем были использованы для синтеза ряда диарилиодоний бромидов **25a-o** (Схема 55). Разработанный метод показал хорошие результаты в синтезе различных диарилиодониевых солей с выходами до 95%.

Таблица 4 - Оптимизация условий синтеза 4-толил(фенил)иодоний бромида^a

				
№	Оксон, экв	Толуол, экв	Серная кислота, экв	Выход ^b , %
1	1.3	2.8	15	75 ^c
2	2	2.8	15	92 ^c
3	2	1.1	7.5	86
4	2	1.1	3.75	53

^aУсловия реакции: 1 ммоль иодбензола, 2 мл MeCN, комнатная температура, 12 ч.; ^bПрепаративные выходы; ^cПрисутствует примесь 4-иодбензолсульфокислоты

При использовании в качестве субстратов 4-нитроидбензола и пентафториодбензола образования иодониевой соли не наблюдалось, при этом в реакционной массе не обнаруживалось продуктов окисления. В случаях **25b, e, n** было использовано 11.25 экв. серной кислоты, что связано с относительно более низкой активностью бензола в реакциях электрофильного замещения. По тем же причинам для соединений **25i, m** количество серной кислоты было увеличено до 15 экв. и количество вводимого в реакцию хлорбензола до 3 экв., однако, выходы продуктов все же не превысили 51%. Заметное снижение выходов продуктов наблюдается для соединений **25n, o**, что связано с трудностью окисления исходного 3,5-бистрифторметилиодбензола из-за наличия в структуре двух электроноакцепторных CF₃-групп.

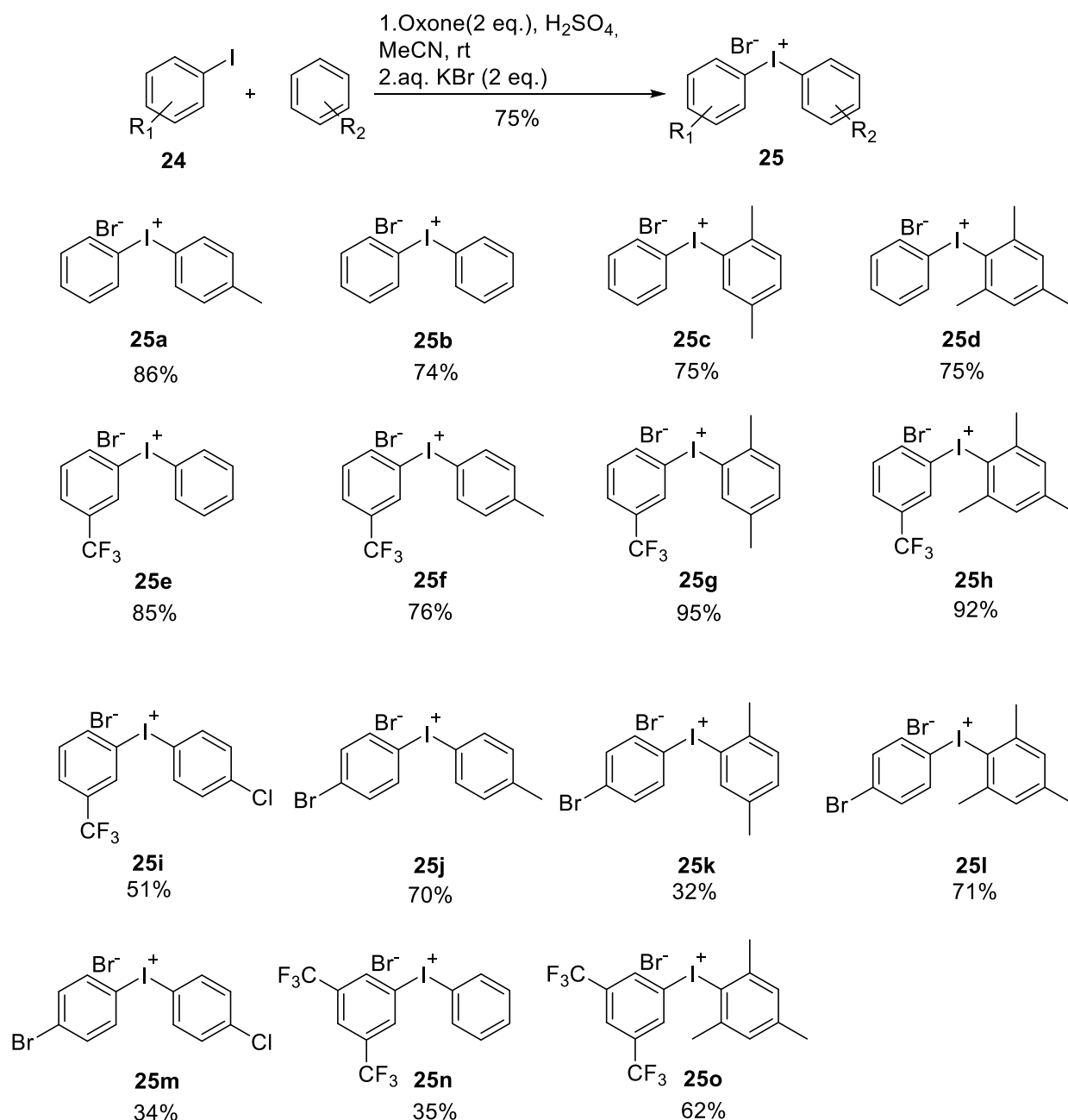


Схема 55 - Синтез диарилиодоний бромидов²

Один из интересных подходов к синтезу диарилиодониевых солей основан на последовательном иодировании-окислении [129, 140, 141, 143]. Подобный подход позволяет получать симметричные диарилиодониевые соли без использования дорогостоящих иодаренов. Нами было получено несколько примеров симметричных диарилиодоний бромидов с выходами до 84% (Схема 56). При проведении реакции с хлорбензолом наблюдалось образование продукта

² По данным ЯМР в продуктах **25a, f, j** присутствует небольшая примесь *орто*-изомера (2-5%)

25r с 21% выходом, который удалось увеличить до 40% при нагревании реакционной массы до 40°C. Продукты **25b**, **p**, **q** были получены с высокими выходами.

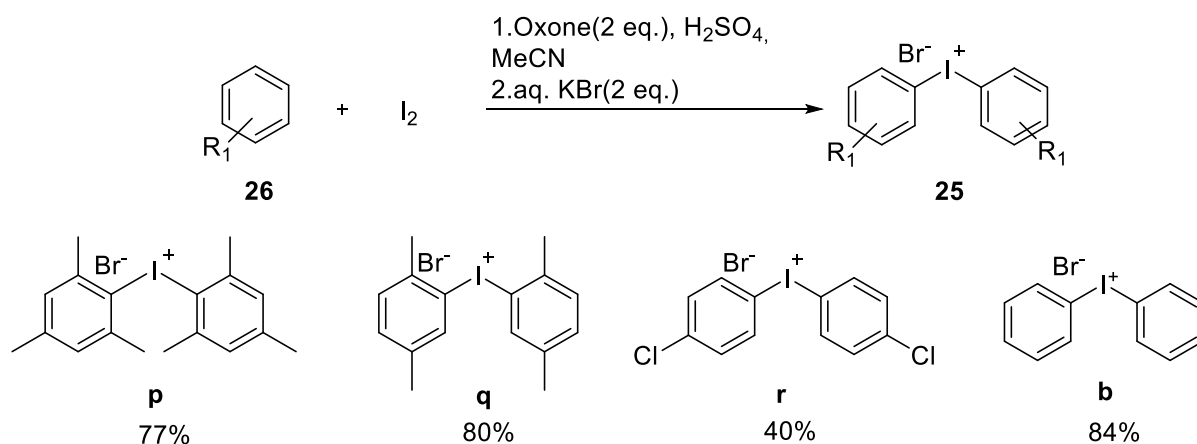
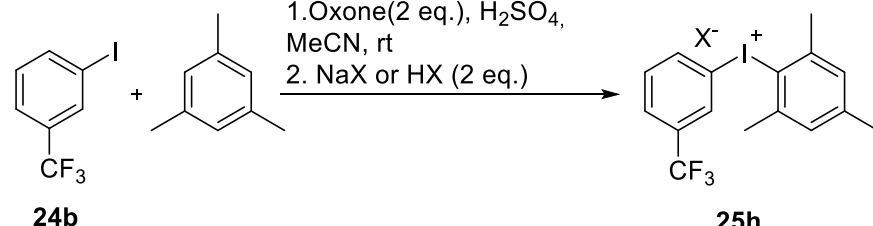


Схема 56 - Синтез симметричных диарилиодониевых солей

В настоящее время наиболее востребованными диарилиодониевыми солями являются диарилиодоний трифлаты и другие соли, обладающие высокой растворимостью в органических растворителях. Были проведены несколько экспериментов, которые показали, что данный подход может быть применен для синтеза ДАИС, содержащих различные противоионы (Таблица 5). Обнаружено, что выходы солей при замене противоиона меняются незначительно и снижение выходов может происходить на стадии выделения продукта. Структура полученных диарилиодониевых солей была доказана с использованием спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{19}F .

Таблица 5 - Синтез различных фенил
((3-трифторметил)фенил)иодониевых солей^a

		
№	X ⁻	Выход ^б , %
25h	Br ⁻	92
25ha	TfO ⁻	89 ^б
25hb	TsO ⁻	82 ^б
25hc	BF ₄ ⁻	81 ^с
25hd	PF ₆ ⁻	80 ^с

^aУсловия реакции: 1 ммоль 3-иодбензотрифторида, 1.1 ммоль мезитилена, 1 ммоль Оксона, 2 ммоль NaX или HX, 2 мл MeCN, 12 часов, комнатная температура; ^бПрепаративные выходы; ^бИспользовались кислоты HX; ^сИспользовались натриевые соли NaX.

Таким образом, был разработан метод синтеза различных диарилиодониевых солей с использованием окислительной системы Оксон-серная кислота. Данная система была использована для синтеза ранее неизвестных 4-арилиодонийбензолсульфонатов.

4.3 Синтез диарилиодоний трифторацетатов

В настоящее время диарилиодоний трифторацетаты являются одним из наименее исследованных типов иодониевых солей. Из литературы известны несколько способов получения данных солей, однако в большинстве своем они основаны на использовании соединений поливалентного иода (III). Так в работе [216] в качестве прекурсоров для синтеза диарилиодоний трифторацетатов используется PIDA в сочетании с бороновыми кислотами или электроноизбыточными аренами, такими как анизол или мезитилен. Кроме того,

для синтеза данных солей так же может использоваться иодозилбензол [104], основным недостатком данного метода является использование трифторэтанола в качестве растворителя. Однореакторный метод синтеза диарилиодоний трифторацетатов был предложен Т. Kitamura и др. [129], однако в данной работе данные соли были лишь полупродуктами в синтезе соответствующих трифторметансульфонатных ДАИС. Несмотря на то, что пероксидисульфат калия является достаточно эффективным и экологичным окислителем для синтеза ДАИС, он обладает одним существенным недостатком, а именно малой стабильностью.

Основываясь на наших успехах в использовании Оксона как окислителя в синтезе иодониевых солей, мы предположили, что он может быть использован и в синтезе диарилиодоний трифторацетатов и трифлатов.

Ранее нашей научной группой был разработан синтез PIFA и его производных с использованием Оксона как окислителя [217]. Процедура, представленная в данной работе, показала прекрасные результаты на широком ряде субстратов, в том числе и на перфторированных иодалканах. Несмотря на отличные результаты, отдельной важной синтетической задачей является разработка однореакторных методов синтеза диарилиодоний трифторацетатов. На первом этапе работы нами был проведен синтез иодониевой соли с использованием иодбензола и толуола в присутствии 1.3 экв. Оксона в смеси трифторуксусной кислоты и хлороформа (Схема 57). При этом реакция проводилась в две стадии: 1) окисление иодбензола Оксоном до полной конверсии субстрата; 2) взаимодействие полученного PIFA с толуолом с образованием ДАИС. Выход продукта **27a** составил 49% (метод А). Мы предположили, что низкий выход продукта частично связан с осмолением добавляемого толуола, поэтому было предложено, что большего выхода можно достичь постепенным добавлением арена. Однако при порционном добавлении через определенные промежутки времени наблюдалось лишь незначительное увеличение выхода конечного продукта. В дальнейшем мы попытались провести добавление реагента с использованием капельной воронки, но при этом варианте

возникали проблемы с дозированием малых количеств веществ (до 2мл), а также отсутствие точного контроля скорости добавления реагента позволили также лишь незначительно увеличить выход ДАИС.

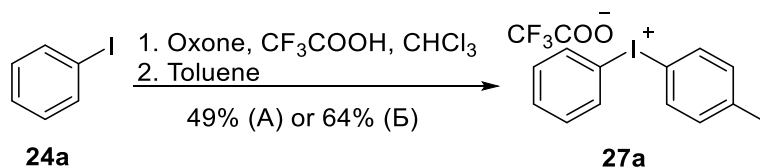


Схема 57 - Синтез фенил-(*n*-толил)иодоний трифторацетата

При проведении литературного поиска было обнаружено, что существует успешный опыт использования шприцевых насосов для медленной подачи реагентов, который был показан М.С. White и др. [218, 219] на примере каталитического окисления С-Н связей в алифатических соединениях.

Мы предложили использовать данный метод и для синтеза иодониевых солей. Так, нами был проведен эксперимент, в котором после полной конверсии иодбензола, добавлялся раствор толуола в хлороформе (2 мл) в течение 6 часов с помощью шприцевого насоса. При этом выход продукта **27a** составил 64% (метод Б). Впоследствии данный метод был использован для синтеза широкого ряда диарилиодоний трифторацетатов.

В целом, оптимизированные условия позволяют получать иодониевые соли **27a-l** с выходами до 94% (Схема 58). В некоторых случаях наблюдается снижение выхода для реакций с толуолом, что связано с относительно малой активностью данного реагента в электрофильных реакциях. По тем же причинам при проведении реакции с бензолом мы не наблюдали образования диарилиодониевой соли. Относительное повышение выходов продуктов **27e-h** связано с увеличением электрофильности атома иода в молекуле 3-трифторметилбистрифторацетоксиодбензола. Для соединений **27i-l** сложно оценить взаимное влияние электронных и стерических эффектов заместителей на выход.

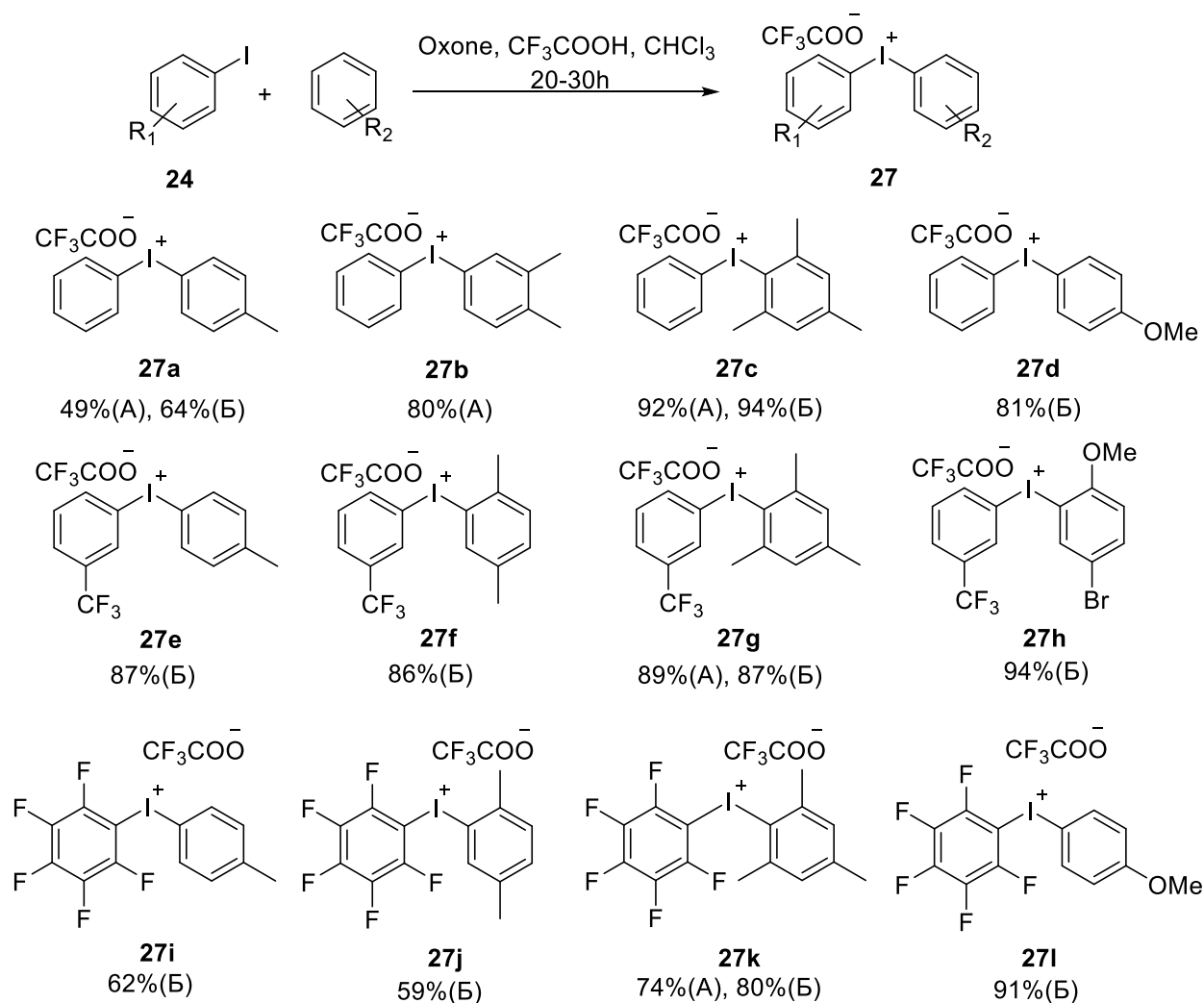


Схема 58 - Синтез диарилиодоний трифторацетатов³

Структура полученных продуктов была исследована методами ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{19}F , а также масс-спектрометрией высокого разрешения.

Таким образом, мы разработали новый метод синтеза диарилиодоний трифторацетатов с использованием Оксона как окислителя, отличающегося дешевизной, экологичностью и удобством в использовании.

4.4 Синтез диарилиодоний трифторметансульфонатов

Достигнутые успехи в области применения Оксона как окислителя для синтеза иодониевых солей позволили нам обратить внимание и на другой класс диарилиодониевых солей – трифторметансульфонатов. На сегодняшний день

³ По данным ЯМР в продуктах **27a**, **e** присутствует небольшая примесь *орто*-изомера (2-5%)

большинство работ, связанных с исследованием реакционной способности иодониевых солей, используется данный тип солей. Это связано, прежде всего, с достаточно высокой растворимостью этих соединений в полярных органических растворителях, что значительно расширяет границы их применения в синтетической органической химии в сравнении с тозилатами, бромидами, хлоридами и др. Более того, зачастую, трифлатные производные поливалентного иода являются более активными электрофилами, что способствует протеканию реакций образования иодониевых солей.

В настоящее время наиболее распространенным способом получения диарилиодоний трифлатов является метод Олофссон [140, 141, 146] подробно описанный в литературном обзоре. В общем, данный метод представляет окисление иодарена с использованием *m*-CPBA, с последующим лигандным обменом и электрофильной атаки арена с образованием целевых ДАИС. Данный метод позволяет получать продукты с высокими выходами, однако, при этом, все еще остается нерешенной проблема очистки продуктов от продукта восстановления *m*-CPBA – *мета*-хлорбензойной кислоты. Наиболее удобным методом очистки конечного продукта является промывка смеси диэтиловым эфиром, что часто является затруднительным из-за частичной растворимости диарилиодоний трифлатов в данном растворителе.

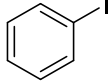
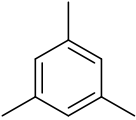
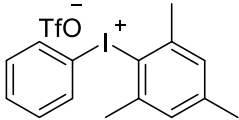
По аналогии с синтезом диарилиодоний трифторацетатов мы предположили, что для синтеза трифлатных солей может быть использован Оксон. Kitamura и др. показали, что трифлаты могут быть получены с использованием пероксидисульфата калия, однако они не были получены напрямую, а через синтез трифторацетатов с последующим анионным обменом с трифлатом натрия [129].

По этим причинам мы начали разрабатывать новый метод синтеза диарилиодоний трифлатов с использованием Оксона в качестве окислителя. На начальных этапах была проведена реакция взаимодействия иодбензола с мезитиленом в хлористом метиле в присутствии Оксона и трифторметансульфо кислоты. Однако, при этом наблюдалось осмоление

реакционной массы. Данный процесс связан, прежде всего, с высокой окислительной активностью смеси Оксона и трифторметансульфокислоты. Поэтому было предположено, что использование шприцевого насоса для медленного добавления смеси иодарена и арена к смеси трифторметансульфокислоты и Оксона в хлористом метиле поможет избежать осмоления, как и в случае диарилиодоний трифторацетатов.

В случае добавления смеси иодбензола и мезитилена в дихлорметане в течение 6 часов к 1,3 экв. тонко растертого Оксона был выделен соответствующий фенилмезитилиодоний трифлат **28d** с выходом 50% (Таблица 6). Время реакции составило около 20 часов. На 20% увеличить выход продукта удалось при использовании 3 экв. Оксона. Также одной из причин невысоких выходов продуктов могла служить плохая растворимость трифторметансульфокислоты в хлористом метиле, в результате чего наблюдалось образование малорастворимой смеси Оксона и трифторметансульфокислоты. Мы предположили, что увеличить растворимость можно использованием в качестве растворителя ацетонитрила. При проведении реакции в чистом ацетонитриле наблюдалось снижение выхода продукта **28d** до 64%. Увеличить выход продукта **28d** до 82% удалось при использовании смеси ацетонитрил: хлористый метил 1:1 (Метод А).

Таблица 6 – Оптимизация условий синтеза диарилиодоний трифторметансульфонатов^a

 24a +  $\xrightarrow{\text{Oxone, TfOH, solvent}}$  28d			
№	Оксон, экв	Растворитель	Выход ^б , %
1	1,3	CH ₂ Cl ₂	50
2	3	CH ₂ Cl ₂	70
3	3	MeCN	64
4	3	MeCN:CH ₂ Cl ₂ (1:1)	82

^aУсловия реакции: 1 ммоль иодбензола, 1.1 ммоль мезитилена, 200 мкл TfOH, 12 часов, 4 мл растворителя, комнатная температура; ^bПрепаративные выходы.

В данных условиях были получены диарилиодоний трифлаты с выходами от 31 до 84% (Схема 59). Наименьшие выходы наблюдаются при проведении реакции с бензолом **28a, f**, что связано с его малой активностью в реакциях электрофильного замещения. При проведении реакции с пентафториодбензолом продукт не был обнаружен. Замечено, что в ряду аренов бензол-толуол-*n*-ксилол-мезитилен наблюдается небольшой провал в выходах продуктов реакций с *n*-ксилолом, при общей динамике увеличения выхода с увеличением донорных групп в структуре аренов. Данный провал может быть связан с побочным процессом окисления *n*-ксилола до соответствующих фенолов и хинонов, однако детальных исследований этого процесса не проводилось. В случаях **28m, o** наблюдается относительное снижение выходов, что скорее всего связано с природой субстрата и не может быть однозначно объяснено влиянием электронных эффектов заместителей в молекуле иодарена.

Структура полученных продуктов была исследована методами ЯМР ¹H, ¹³C, ¹⁹F, а также масс-спектрометрией высокого разрешения.

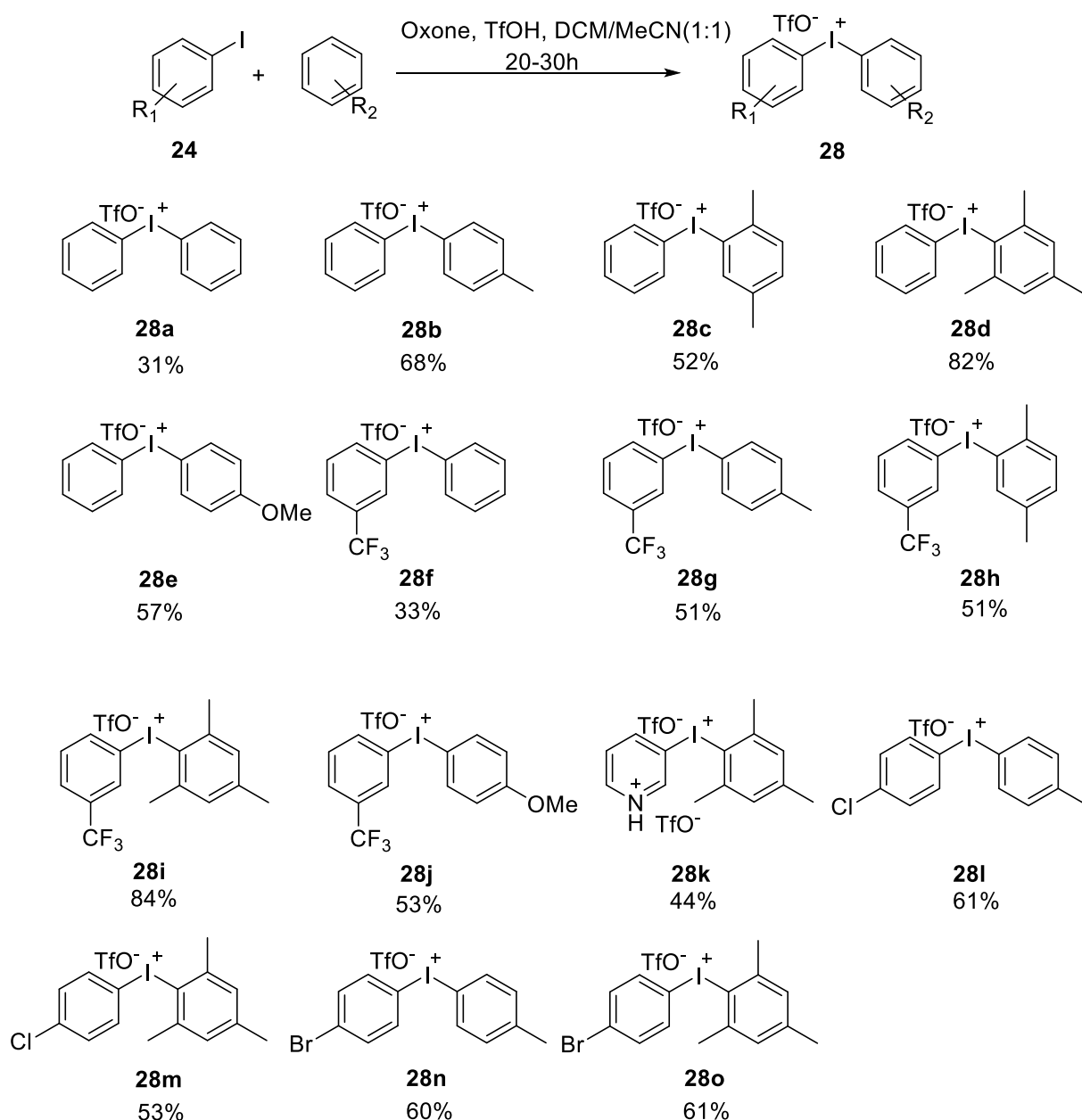


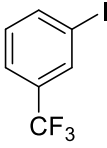
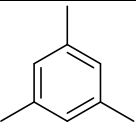
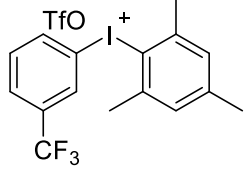
Схема 59 - Синтез диарилидоний трифторметансульфонатов с использованием Оксона⁴

Ранее уже было сказано, что на сегодняшний день диарилидоний трифторметансульфонаты являются крайне востребованными соединениями, и, зачастую, нужны в больших количествах (более 1 ммоль). Однако, при проведении данных превращений на загрузки более 2 ммоль в тех же условиях было замечено заметное снижение выходов продуктов до 20%.

⁴ По данным ЯМР в продуктах **28b**, **g**, **l**, **n** присутствует небольшая примесь *орто*-изомера (2-5%)

На примере соединения **28i** видно, что при добавлении смеси субстратов в хлористом метиле к смеси Оксона и трифторметансульфокислоты в ацетонитриле в течение 14 часов выход составил 25%, при увеличении времени добавления до 33 часов выход увеличился лишь на 14% (Таблица 7). Учитывая столь невпечатляющие результаты, мы предположили, что постепенное добавление Оксона к смеси реагентов может способствовать увеличению выхода продукта реакции. И действительно, при постепенном добавлении Оксона к смеси остальных реагентов при охлаждении до 0°C выход продукта увеличивается до 85%. Кроме того, в данных условиях в качестве растворителя может быть использован 10% раствор ацетонитрила в хлористом метиле, данное соотношение достаточно для приготовления гомогенной смеси всех компонентов исключая Оксон.

Таблица 7 - Оптимизация условий синтеза мезитил(3-(трифторметил)фенил)иодоний трифлата^a

 24b +  $\xrightarrow{\text{Oxone, TfOH, MeCN, DCM}}$  28i		
№	Время подачи реагентов, ч	Выход ^б , %
1	14	25
2	33	39
3	-	85

^aУсловия реакции: 5 ммоль 3-иодбензотрифторида, 5.5 ммоль мезитилена, 1 мл TfOH, 11 мл растворителя, комнатная температура; ^бПрепаративные выходы

Данные условия были использованы для синтеза диарилиодоний трифлатов (Метод Б) (Схема 60). Для соединений **28g, i, n, o** данный метод Б показал лучшие результаты по сравнению с методом А. В случае **28p** и **28v** добавление Оксона проводилось при охлаждении до -78°C, чтобы избежать осмоления тиофена из-за его высокой чувствительности к окислению в кислых средах. Для субстратов,

имеющих сильно электроноакцепторные заместители наблюдается уменьшение выхода, объясняемое снижением реакционной способности 3,5-бистрифторметилиодбензола и 4-нитроидбензола в окислительных превращениях.

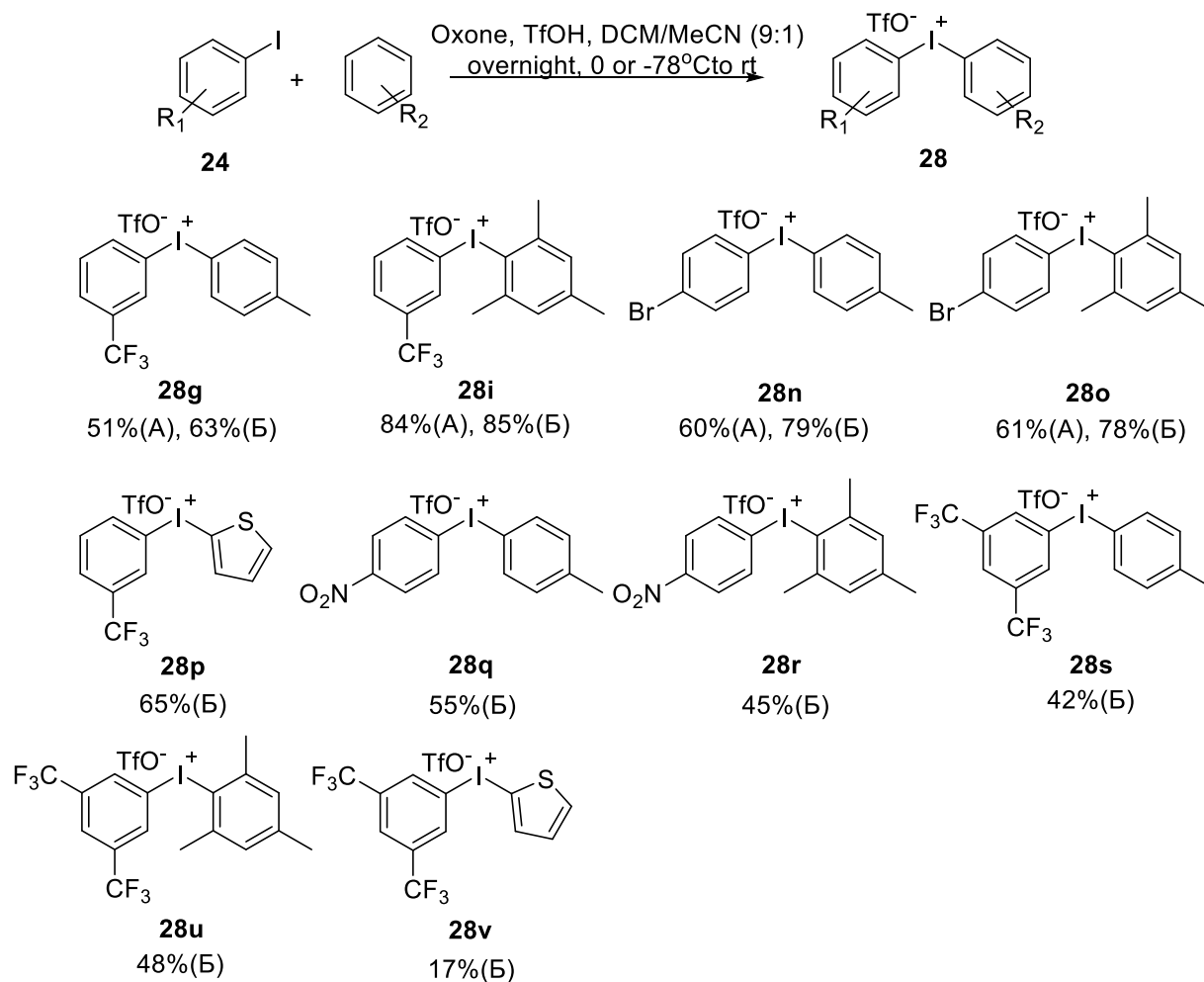


Схема 60 – Масштабированный синтез диарилиодоний трифторметансульфонатов⁵

Таким образом, нами был разработан новый метод синтеза диарилиодоний трифторметансульфонатов с использованием Оксона как окислителя, который был в дальнейшем оптимизирован для проведения реакции на большие загрузки (2.0 ммоль).

⁵ По данным ЯМР в продуктах **28g, n, q, s** присутствует небольшая примесь *орто*-изомера (2-5%)

4.5 Экспериментальная часть

Характеристики приборов, методов и материалов аналогичны приведенным в разделе 3.1 главы 3.

Типовая методика синтеза 4-арилиодонийбензолсульфонатов 23a-i.

Метод А Смесь иодбензола (204 мг, 1 ммоль) с серной кислоты (0,8 мл) нагревалась при 60 °С в течение 30 часов, после чего смесь промывалась гексаном (3*5 мл). К смеси добавлялся мелко растертый Оксон (1,3 ммоль, 400мг) и арен (0,3 мл) и полученная реакционная масса перемешивалась в течение 12 часов. Далее к смеси добавлялась вода (5 мл) после чего начинал выпадать осадок. Осадок фильтровался, после чего промывался гексаном и диэтиловым эфиром. Продукт сушился под высоким вакуумом (до 1 мбар). При необходимости проводилась дополнительная очистка продукта промывкой ацетоном.

Метод Б К смеси 4-иодбензолсульфокислоты (1 ммоль) и серной кислоты (0,8 мл) при охлаждении до 0°С добавлялся мелко растертый Оксон (1,3 экв., 400 мг) и арен (0,3 мл). Реакционная масса нагревалась до комнатной температуры и оставлялась при перемешивании на 12 часов. Далее к реакционной массе добавлялась вода (5 мл). Полученный осадок отфильтровывался и промывался гексаном и диэтиловым эфиром, после чего сушился под глубоким вакуумом. При необходимости проводилась дополнительная очистка продукта промывкой ацетоном.

4-((4-хлорфенил)иодоний)бензолсульфонат (23a). Выход 98% (Метод А), 68% (Метод Б); бежевый осадок, $T_{пл}=278-280\text{ }^{\circ}\text{C}$; ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 8.24 (д, $J = 8.4$ Гц, 2H), 8.20 (д, $J = 8.4$ Гц, 2H), 7.67 (д, $J = 8.4$ Гц, 2H), 7.61 (д, $J = 8.7$ Гц, 2H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6) δ 151.6, 137.4, 137.0, 135.0, 131.8, 128.7, 116.5, 114.6. HRMS (ES+) m/z вычислено для $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{ClIO}_3\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 394.9006, обнаружено: 394.9004.

4-((2,4-Дихлорфенил)иодоний)бензолсульфонат (23b). Выход 66% (Метод А), 86% (Метод Б); белый осадок, $T_{пл}=233-234\text{ }^{\circ}\text{C}$; ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 8.56 (д, $J = 8.7$ Гц, 1H), 8.17 (д, $J = 8.4$ Гц, 2H), 8.03 (д, $J = 2.4$ Гц, 1H), 7.69 (д, $J = 8.4$ Гц, 2H), 7.63 (дд, $J = 8.7, 2.4$ Гц, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, ДМСО) δ 151.6, 139.6,

138.9, 137.3, 134.8, 130.3, 129.9, 128.8, 118.1, 116.7. HRMS (ES+) m/z вычислено для $C_{12}H_8Cl_2IO_3S$ $[M+H]^+$: 428.8616, обнаружено: 428.8608.

4-((4-бромфенил)иодоний)бензолсульфонат (23c). Выход 98% (Метод А), 67% (Метод Б); бежевый осадок, $T_{пл}=277-279$ °C; 1H ЯМР (300 МГц, $DMCO-d_6$) δ 8.20 (д, $J = 8.4$ Гц, 2H), 8.15 (д, $J = 8.4$ Гц, 2H), 7.74 (д, $J = 8.6$ Гц, 2H), 7.67 (д, $J = 8.4$ Гц, 2H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $DMCO-d_6:CDCl_3$ 6:1) δ 151.5, 136.9, 134.9, 134.6, 128.7, 126.20, 116.4, 115.1, 79.4. HRMS (ES+) m/z вычислено для $C_{12}H_9BrIO_3S$ $[M+H]^+$: 438.8501, обнаружено: 438.8501.

4-(фенилиодоний)бензолсульфонат (23d). Выход 58% (Метод А), бежевый осадок, $T_{пл}=258-260$ °C; 1H ЯМР (300 МГц, $DMCO-d_6$) δ 8.25 – 8.15 (м, 4H), 7.70 – 7.61 (м, 3H), 7.57 – 7.48 (м, 2H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $DMCO-d_6$) δ 151.52, 135.2, 135.0, 132.1, 131.8, 128.7, 116.8, 116.3. HRMS (ES+) m/z вычислено для $C_{12}H_{10}IO_3S$ $[M+H]^+$: 360.9395, обнаружено: 360.9400.

4-(4-толилиодоний)бензолсульфонат (23e). Выход 55% (Метод А), 45% (Метод Б), бежевый осадок, $T_{пл}=238-240$ °C; 1H ЯМР (400 МГц, $DMCO-d_6$) δ 8.16 (д, $J = 8.0$ Гц, 2H), 8.10 (д, $J = 8.0$ Гц, 2H), 7.65 (д, $J = 8.0$ Гц, 2H), 7.32 (д, $J = 8.0$ Гц, 2H), 2.33 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $DMCO-d_6$) δ 151.4, 142.6, 135.2, 134.9, 132.4, 128.6, 116.6, 113.5, 21.0. HRMS (ES+) m/z вычислено для $C_{13}H_{12}IO_3S$ $[M+H]^+$: 374.5552, обнаружено: 374.9545.

4-((2,5-диметилфенил)иодоний)бензолсульфонат (23f). Выход 60% (Метод А), бежевый осадок, $T_{пл}=216-218$ °C; 1H ЯМР (300 МГц, $DMCO-d_6$) δ 8.22 (с, 1H), 8.14 (д, $J = 8.4$ Гц, 2H), 7.65 (д, $J = 8.4$ Гц, 2H), 7.43 (д, $J = 7.8$ Гц, 1H), 7.38 (д, $J = 7.8$ Гц, 1H), 2.55 (с, 3H), 2.30 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $DMCO-d_6$) δ 151.3, 139.3, 137.4, 137.1, 134.9, 133.6, 131.2, 128.8, 121.3, 115.6, 24.6, 20.18. HRMS (ES+) m/z вычислено для $C_{14}H_{14}O_3S$ $[M+H]^+$: 388.9705, обнаружено: 388.9702.

4-((3-(трифторметил)фенил)иодоний)бензолсульфонат (23g). Выход 26% (Метод А), бежевый осадок, $T_{пл}=226-228$ °C 1H ЯМР (300 МГц, $DMCO-d_6$) δ 8.76 (с, 1H), 8.53 (д, $J = 8.4$ Гц, 1H), 8.26 (д, $J = 8.4$ Гц, 1H), 8.04 (д, $J = 7.8$ Гц, 1H), 7.75 (т, $J = 8.4$ Гц, 1H), 7.70 (д, $J = 8.4$ Гц, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $DMCO-d_6$) δ 151.7, 139.2, 135.1, 132.7, 131.9, 131.3 (кв, $J_{CF}=32$ Гц), 128.8, 123.0 (кв, $J_{CF}=272$ Гц, CF_3),

117.0, 116.6. ^{19}F ЯМР (376 МГц, ДМСО- d_6) δ -61.19. HRMS (ES+) m/z вычислено для $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{F}_3\text{IO}_3\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 428.9269, обнаружено: 428.9250.

4-((4-хлорфенил)иодоний)-2-метилбензолсульфонат (23h). Выход 32% (Метод А), бежевый осадок, $T_{\text{пл}}=221\text{-}224$ °С, ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 8.21 (д, $J = 8.4$ Гц, 2H), 8.06 (с, 1H), 8.01 (д, $J = 8.7$ Гц, 1H), 7.76 (д, $J = 8.4$ Гц, 1H), 7.60 (д, $J = 8.4$ Гц, 2H), 2.53 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, ДМСО) δ 149.8, 139.8, 137.32, 136.9, 136.9, 131.8, 129.4, 116.3, 114.4, 20.1. HRMS (ES+) m/z вычислено для $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{ClIO}_3\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 408.9162, обнаружено: 408.9148.

4-((4-бромфенил)иодоний)-2-метилбензолсульфонат (23i). Выход 23% (Метод А), бежевый осадок, $T_{\text{пл}}=224\text{-}226$ °С ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 8.13 (д, $J = 8.4$ Гц, 2H), 8.07 (с, 1H), 8.02 (д, $J = 8.4$ Гц, 1H), 7.77 (д, $J = 8.4$ Гц, 1H), 7.74 (д, $J = 8.7$ Гц, 2H), 2.53 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6) δ 149.6, 139.7, 137.0, 136.9, 134.6, 132.1, 129.4, 126.4, 116.2, 115.0, 39.5, 20.1. HRMS (ES+) m/z вычислено для $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{BrIO}_3\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 452.8657, обнаружено: 438.8652.

Типовая методика синтеза диарилиодоний бромидов 25а-о. К смеси иодарена (1 ммоль), Оксона (616 мг, 1 ммоль) и арена (1.1 ммоль) в ацетонитриле (2 мл) постепенно при перемешивании добавлялась серная кислота (400-800 мкл). Реакционная масса оставлялась при перемешивании на ночь. К реакционной массе добавлялся раствор 240 мг (2 ммоль) KBr в 10 мл воды, после чего ацетонитрил отгонялся из реакционной массы. Осадок отфильтровывался и промывался диэтиловым эфиром. Полученный продукт сушился под глубоким вакуумом (до 1 мбар).

Фенил(4-толил)иодоний бромид (25a). Выход 86%, желтый осадок, $T_{\text{пл}}=179\text{-}180$ °С (лит $T_{\text{пл}}=178\text{-}179$ °С [133]), ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 8.19 – 8.12 (м, 2H), 8.06 (д, $J = 8.4$ Гц, 2H), 7.58 (т, $J = 7.5$ Гц, 1H), 7.46 (т, $J = 7.5$ Гц, 2H), 7.27 (д, $J = 8.1$ Гц, 2H), 2.31 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6) δ 141.8, 134.9, 134.8, 132.0, 131.4, 131.3, 119.5, 115.8, 20.9.

Дифенилиодоний бромид (25b). Выход 74%, желтый осадок, $T_{\text{пл}}=199\text{-}200$ °С (лит $T_{\text{пл}}=208\text{-}210$ °С [223]), ^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 8.10 (дд, $J = 8.4, 1.2$

Гц, 4H), 7.51 (т, $J = 7.6$ Гц, 2H), 7.39 (т, $J = 7.6$ Гц, 4H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6 : CDCl_3 6:1) δ 134.9, 131.3, 119.3.

(2,5-Диметилфенил)(фенил)иодоний бромид (25c). Выход 75%, желтый осадок, $T_{\text{пл}}=159\text{-}160$ °С, ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 8.20 (с, 1H), 8.13 (д, $J = 7.8$ Гц, 2H), 7.78 – 7.15 (м, 5H), 2.56 (с, 3H), 2.29 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6 : CDCl_3 6:1) δ 138.6, 136.9, 136.8, 134.4, 132.8, 131.3, 131.1, 130.7, 123.9, 119.1, 24.5, 20.1.

Мезитил(фенил)иодоний бромид (25d). Выход 75%, белый осадок, $T_{\text{пл}}=151\text{-}152$ °С (лит $T_{\text{пл}}=166\text{-}167$ °С [134]) ^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 7.88 (д, $J = 7.2$ Гц, 2H), 7.55 (т, $J = 7.6$ Гц, 1H), 7.43 (т, $J = 7.6$ Гц, 2H), 7.16 (с, 2H), 2.58 (с, 3H), 2.27 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6 : CDCl_3 6:1) δ 142.3, 140.9, 133.7, 131.4, 130.9, 129.5, 125.4, 118.2, 26.3, 20.6.

Фенил(3-(трифторметил)фенил)иодоний бромид (25e). Выход 85%, белый осадок, $T_{\text{пл}}=194\text{-}195$ °С, ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 8.68 (с, 1H), 8.48 (д, $J = 7.8$ Гц, 1H), 8.25 (д, $J = 7.5$ Гц, 2H), 7.95 (д, $J = 7.8$ Гц, 1H), 7.68 (т, $J = 7.8$ Гц, 1H), 7.60 (т, $J = 7.2$ Гц, 1H), 7.48 (т, $J = 7.5$ Гц, 2H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6) δ 138.9, 135.0, 132.2, 131.5, 131.5, 131.0 (кв, $J_{\text{CF}}=33$ Гц), 128.1, 123.1 (кв, $J_{\text{CF}}=273$ Гц, CF_3), 120.8, 120.4. ^{19}F ЯМР (376 МГц, ДМСО- d_6) δ -61.16.

4-Толил(3-(трифторметил)фенил)иодоний бромид (25f). Выход 76%, белый осадок, $T_{\text{пл}}=178\text{-}179$ °С ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 8.66 (с, 1H), 8.44 (д, $J = 8.0$ Гц, 1H), 8.12 (д, $J = 8.3$ Гц, 2H), 7.95 (д, $J = 7.9$ Гц, 1H), 7.67 (т, $J = 7.9$ Гц, 1H), 7.29 (д, $J = 8.1$ Гц, 2H), 2.31 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, ДМСО) δ 142.0, 138.8, 135.0, 132.1, 131.4, 130.9 (кв, $J_{\text{CF}}=32$ Гц), 128.0, 123.1 (кв, $J_{\text{CF}}=273$ Гц, CF_3), 120.8, 116.6, 20.9. ^{19}F ЯМР (376 МГц, CDCl_3) δ -62.65.

(2,5-диметилфенил)(3-(трифторметил)фенил)иодоний бромид (25g). Выход 95%, серый осадок, $T_{\text{пл}}=148\text{-}149$ °С ^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 8.60 (с, 1H), 8.36 (д, $J = 8.0$ Гц, 1H), 8.26 (с, 1H), 7.95 (д, $J = 8.0$ Гц, 1H), 7.67 (т, $J = 8.0$ Гц, 1H), 7.39 (д, $J = 7.6$ Гц, 1H), 7.34 (д, $J = 7.6$ Гц, 1H), 2.58 (с, 3H), 2.28 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6 : CDCl_3 6:1) δ 138.7, 138.3, 137.0, 136.8, 133.0, 132.2, 131.1,

131.14 (кв, $J_{\text{CF}}=33$ Гц), 130.8, 127.8, 124.2, 123.0 (кв, $J_{\text{CF}}=273$ Гц, CF_3), 120.1, 24.5, 20.1. ^{19}F ЯМР (376 МГц, $\text{DMCO}-d_6$) δ -61.15.

Мезитил(3-(трифторметил)фенил)иодоний бромид (25h). Выход 92%, белый осадок, $T_{\text{пл}}=138\text{-}139$ °С ^1H ЯМР (400 МГц, $\text{DMCO}-d_6$) δ 8.36 (с, 1H), 7.98 (д, $J = 8.0$ Гц, 1H), 7.91 (д, $J = 7.6$ Гц, 1H), 7.63 (т, $J = 8.0$ Гц, 1H), 7.17 (с, 2H), 2.59 (с, 6H), 2.27 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (101 МГц, $\text{DMCO}-d_6$) δ 142.54, 141.0, 137.3, 132.4, 131.0 (кв, $J_{\text{CF}}=33$ Гц), 130.3, 129.6, 127.7, 126.0, 123.1 (кв, $J_{\text{CF}}=273$ Гц, CF_3), 119.7, 26.3, 20.5 ^{19}F ЯМР (376 МГц, $\text{DMCO}-d_6$) δ -61.28.

(4-Хлорфенил)(3-(трифторметил)фенил)иодоний бромид (25i). Выход 51%, белый осадок, $T_{\text{пл}}=175\text{-}176$ °С. ^1H ЯМР (300 МГц, $\text{DMCO}-d_6$) δ 8.71 (с, 1H), 8.49 (д, $J = 7.8$ Гц, 1H), 8.26 (д, $J = 8.7$ Гц, 2H), 7.97 (д, $J = 7.2$ Гц, 1H), 7.69 (т, $J = 8.1$ Гц, 1H), 7.58 (д, $J = 8.7$ Гц, 2H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $\text{DMCO}-d_6$) δ 138.9, 136.8, 136.7, 132.2, 131.5, 131.4, 131.0 (кв, $J_{\text{CF}}=33$ Гц), 128.0, 123.1 (кв, $J_{\text{CF}}=273$ Гц, CF_3), 121.7, 119.2. ^{19}F ЯМР (376 МГц, DMCO) δ -61.14.

(4-Бромфенил)(4-толил)иодоний бромид (25j). Выход 70%, белый осадок, $T_{\text{пл}}=171\text{-}172$ °С ^1H ЯМР (400 МГц, $\text{DMCO}-d_6$) δ 8.09 (д, $J = 6.8$ Гц, 2H), 8.07 (д, $J = 6.4$ Гц, 2H), 7.68 (д, $J = 8.4$ Гц, 2H), 7.28 (д, $J = 8.4$ Гц, 2H), 2.32 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $\text{DMCO}-d_6$) δ 141.8, 136.7, 134.9, 134.2, 132.1, 125.3, 118.7, 116.3, 20.9.

(4-Бромфенил)(2,5-диметилфенил)иодоний бромид (25k). Выход 32%, белый осадок, $T_{\text{пл}}=180\text{-}181$ °С ^1H ЯМР (400 МГц, $\text{DMCO}-d_6$) δ 8.20 (с, 1H), 8.05 (д, $J = 8.8$ Гц, 2H), 7.68 (д, $J = 8.4$ Гц, 2H), 7.40 (д, $J = 8.0$ Гц, 1H), 7.35 (д, $J = 8.0$ Гц, 1H), 2.55 (с, 3H), 2.29 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $\text{DMCO}-d_6$: CDCl_3 6:1) δ 138.9, 137.1, 136.9, 136.6, 134.4, 133.2, 130.9, 125.6, 118.6, 116.8, 24.5, 20.1.

(4-Бромфенил)(мезитил)иодоний бромид (25l). Выход 71%, белый осадок, $T_{\text{пл}}=154\text{-}156$ °С ^1H ЯМР (400 МГц, $\text{DMCO}-d_6$) δ 7.82 (д, $J = 8.8$ Гц, 2H), 7.66 (д, $J = 8.8$ Гц, 2H), 7.18 (с, 2H), 2.58 (с, 6H), 2.28 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (101 МГц, $\text{DMCO}-d_6$) δ 142.5, 141.0, 135.8, 134.3, 129.6, 125.4, 125.0, 116.9, 26.3, 20.6.

(4-Бромфенил)(4-хлорфенил)иодоний бромид (25m). Выход 71%, белый осадок, $T_{\text{пл}}=169\text{-}170$ °С ^1H ЯМР (300 МГц, $\text{DMCO}-d_6$) δ 8.23 (д, $J = 8.4$ Гц, 1H), 8.15

(д, $J = 8.1$ Гц, 1H), 7.73 (д, $J = 8.4$ Гц, 1H), 7.60 (д, $J = 8.4$ Гц, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6 : CDCl_3 6:1) δ 137.0, 136.9, 136.8, 134.3, 131.5, 125.8, 117.5, 116.7.

(3,5-бис(трифторметил)фенил)(фенил)иодоний бромид (25n). Выход 35%, белый осадок, $T_{\text{пл}}=190\text{-}192^\circ\text{C}$, ^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 9.01 (с, 2H), 8.37 (с, 1H), 8.30 (дд, $J = 8.4$, 1.2 Гц, 2H), 7.62 (т, $J = 7.2$ Гц, 1H), 7.51 (т, $J = 7.6$ Гц, 2H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6 - CDCl_3 6:1) δ 135.6, 135.1, 131.8 (кв, $J_{\text{CF}}=34$ Гц), 131.6, 131.4, 125.0, 122.5, 122.7 (кв, $J_{\text{CF}}=274$ Гц, CF_3), 120.7. ^{19}F ЯМР (376 МГц, ДМСО- d_6) δ -61.21.

(3,5-бис(трифторметил)фенил)(мезитил)иодоний бромид (25o). Выход 62%, белый осадок, $T_{\text{пл}}=142\text{-}144^\circ\text{C}$, ^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 8.43 (с, 2H), 8.34 (с, 1H), 7.21 (с, 2H), 2.61 (с, 6H), 2.29 (с 3H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6) δ 142.9, 141.1, 133.6, 132.0 (кв, $J_{\text{CF}}=34$ Гц), 129.7, 125.6, 124.7, 121.3, 122.2 (кв, $J_{\text{CF}}=274$ Гц, CF_3), 26.3, 20.6. ^{19}F ЯМР (376 МГц, ДМСО- d_6 - CDCl_3 6:1) δ -61.36.

Типовая методика синтеза симметричных диарилиодоний бромидов 25 b, p-r. К смеси иодарена (2 ммоль), Оксона (1230 мг, 1 ммоль) и иода (127 мг, 0,5 ммоль) в ацетонитриле (2 мл) постепенно при перемешивании добавлялась серная кислота (400-800 мкл). Реакционная масса оставлялась при перемешивании на ночь. К реакционной массе добавлялся раствор 240 мг (2 ммоль) KBr в 10 мл воды, после чего ацетонитрил отгонялся из реакционной массы. Осадок отфильтровывался и промывался диэтиловым эфиром. Полученный продукт сушился под глубоким вакуумом (до 1 мбар).

Дифенилиодоний бромид (25b). Выход 84%, желтый осадок, $T_{\text{пл}}=200\text{-}201^\circ\text{C}$ (лит $T_{\text{пл}}=208\text{-}210^\circ\text{C}$ [223]).

Димезитилиодоний бромид (25p). Выход 77%, желтый осадок, $T_{\text{пл}}=114\text{-}115^\circ\text{C}$ (лит $T_{\text{пл}}=134\text{-}135^\circ\text{C}$ [224]). ^1H ЯМР (300 МГц, Methanol- d_4) δ 7.16 (с, 4H), 2.51 (с, 12H), 2.32 (с, 6H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, MeOD) δ 145.2, 143.6, 131.7, 119.5, 26.2, 20.9.

Бис(2,5-диметилфенил)иодоний бромид (25q). Выход 80%, белый осадок, $T_{\text{пл}}=129\text{-}130^\circ\text{C}$ ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 8.10 (с, 2H), 7.40 (д, $J = 7.8$ Гц, 2H),

7.34 (д, $J = 7.8$ Гц, 2H), 2.56 (с, 6H), 2.29 (с, 6H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6) δ 138.8, 137.2, 136.9, 133.0, 131.0, 121.9, 24.5, 20.1.

Бис(4-хлорфенил)иодоний бромид (25r). Выход 40%, белый осадок, $T_{\text{пл}}=188-189^\circ\text{C}$ (лит $T_{\text{пл}}=134-135^\circ\text{C}$ [56]), ^1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ 8.20 (д, $J = 8.7$ Гц, 4H), 7.55 (д, $J = 8.7$ Гц, 4H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6) δ 136.7, 136.7, 131.4, 118.4.

Типовая методика синтеза диарилиодониевых солей 25ha-hd. К смеси иодарена (1 ммоль), Оксона (616мг, 1 ммоль) и арена (1.1 ммоль) в ацетонитриле (2 мл) постепенно при перемешивании добавлялась серная кислота (400-800 мкл). Реакционная масса оставлялась при перемешивании на ночь. К реакционной массе добавлялся раствор 2 ммоль соответствующей кислоты или соли в 10 мл воды, после чего ацетонитрил отгонялся из реакционной массы. Осадок отфильтровывался и промывался диэтиловым эфиром. Полученный продукт сушился под глубоким вакуумом (до 1 мбар).

Мезитил((3-трифторметил)фенил)иодоний трифторметансульфонат (25ha). Выход 89%; бежевый осадок, $T_{\text{пл}}=178-180^\circ\text{C}$ (лит $T_{\text{пл}}=181-183^\circ\text{C}$ [227]), ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.94 (д, $J=8.0$ Гц, 1H), 7.91 (с, 1H), 7.77 (д, $J=8.0$ Гц, 1H), 7.54 (т, $J=8.4$ Гц, 1H), 7.12 (с, 2H), 2.64 (с, 6H, 2CH_3), 2.37 (с, 3H, CH_3). ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ 144.9, 142.6, 136.5, 134.2 (кв, $J_{\text{CF}}=33$ Гц), 132.5, 130.6, 129.7, 128.6, 122.5 (кв, $J_{\text{CF}}=272$ Гц, CF_3), 120.9, 120.1 (кв, $J_{\text{CF}}=317$ Гц, CF_3SO_3^-), 112.0, 27.3, 21.3. ^{19}F ЯМР (376 МГц, CDCl_3) δ -78.54, -63.01. HRMS (ES+) m/z вычислено для $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{F}_3\text{I}^+ [\text{M-TfO}]^+$: 391.0171, обнаружено: 391.0169

Мезитил((3-трифторметил)фенил)иодоний тозилат (25hb). Выход 82%; бежевый осадок, $T_{\text{пл}}=162-163^\circ\text{C}$ ^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 8.48 (с, 1H), 8.11 (д, $J = 8.0$ Гц, 1H), 8.01 (д, $J = 8.0$ Гц, 1H), 7.70 (т, $J = 8.0$ Гц, 1H), 7.45 (д, $J = 8.0$ Гц, 1H), 7.23 (с, 2H), 7.10 (д, $J = 8.0$ Гц, 2H), 2.59 (с, 6H), 2.30 (с, 3H), 2.28 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6 : CDCl_3 6:1) δ 145.3, 143.3, 141.7, 137.8, 132.8, 131.4 (кв, $J_{\text{CF}}=33$ Гц), 130.9, 129.8, 128.3, 128.0, 125.5, 122.9 (кв, $J_{\text{CF}}=273$ Гц, CF_3), 122.6, 114.7, 26.4, 20.8, 20.6. ^{19}F ЯМР (376 МГц, ДМСО) δ -61.26.

Мезитил((3-трифторметил)фенил)иодоний тетрафторборат (25hc).

Выход 81%; бежевый осадок, $T_{пл}=133-134^{\circ}\text{C}$ ^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 8.48 (с, 1H), 8.11 (д, $J = 8.0$ Гц, 1H), 8.02 (д, $J = 8.0$ Гц, 1H), 7.70 (т, $J = 8.0$ Гц, 1H), 7.24 (с, 2H), 2.60 (с, 6H), 2.31 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ 144.7, 142.8, 136.9, 134.3 (кв, $J_{\text{CF}}=34$ Гц), 133.7, 132.6, 130.50, 129.3, 128.4, 122.6 (кв, $J_{\text{CF}}=273$ Гц, CF_3), 120.5, 112.1, 27.2, 21.3. ^{19}F ЯМР (376 МГц, ДМСО) δ -61.27, -148.24.

Мезитил((3-трифторметил)фенил)иодоний гексафторфосфат (25hd).

Выход 81%; бежевый осадок, $T_{пл}=165-166^{\circ}\text{C}$, ^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 8.49 (с, 1H), 8.12 (д, $J = 8.4$ Гц, 1H), 8.02 (д, $J = 8.4$ Гц, 1H), 7.70 (т, $J = 8.0$ Гц, 1H), 7.24 (с, 2H), 2.60 (с, 6H), 2.31 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, ДМСО- d_6 : CDCl_3 6:1) δ 143.5, 141.7, 137.8, 132.8, 130.9, 131.5 (кв, $J_{\text{CF}}=33$ Гц), 129.9, 128.4, 122.9 (кв, $J_{\text{CF}}=273$ Гц, CF_3), 122.5, 114.6, 26.4, 20.6. ^{19}F ЯМР (376 МГц, ДМСО) δ -61.29, -70.11 (в, $J_{\text{CF}}=710$ Гц).

Типовые методики синтеза диарилиодоний трифторацетатов:

Метод А Оксон (1 ммоль) был добавлен при перемешивании к раствору соответствующего иодарена (1 ммоль) в смеси трифторуксусной кислоты (1.5 мл) и хлороформа (0.5 мл) при комнатной температуре. Реакционная масса перемешивалась в течение 1-2 ч до исчезновения субстрата по ТСХ (элюент гексан: этилацетат 3:1). После исчезновения субстрата к реакционной массе добавлялся арен (1.7-3.5 ммоль) и реакция оставлялась при перемешивании на ночь. Далее к реакционной массе добавлялись 5 мл хлористого метилена и 5 мл воды и перемешивание продолжалось еще 5 минут. Органический слой был отделен и дополнительно промыт водой (5 мл), осушен над Na_2SO_4 . Органический растворитель отгонялся под вакуумом, после чего полученный продукт дополнительно осушался под высоким вакуумом (до 1 мбар). При необходимости проводилась перекристаллизация продукта из смеси гексан:этилацетат 10:1.

Метод Б Оксон (1 ммоль) был добавлен при перемешивании к раствору соответствующего иодарена (1 ммоль) в смеси трифторуксусной кислоты (1.5 мл) и хлороформа (0.5 мл) при комнатной температуре. Реакционная масса перемешивалась в течение 1-2 ч до исчезновения субстрата по ТСХ (элюент

гексан: этилацетат 3:1). После исчезновения субстрата к реакционной массе добавлялся раствор арена (1.7-3.5 ммоль) в 2 мл хлороформа в течение 6 ч, далее реакция оставлялась при перемешивании на ночь. К реакционной массе добавлялись 5 мл хлористого метилена и 5 мл воды и перемешивание продолжалось еще 5 минут. Органический слой был отделен и дополнительно промыт водой (5 мл), осушен над Na₂SO₄. Органический растворитель отгонялся под вакуумом, после чего полученный продукт дополнительно осушался под высоким вакуумом (до 1 мбар). При необходимости проводилась перекристаллизация продукта из смеси гексан:этилацетат 10:1.

Фенил(*n*-толил)иодоний трифторацетат (27a). Выход 49% (Метод А); 64%(Метод Б); бежевый осадок, $T_{пл}=171-172^{\circ}\text{C}$. ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃) δ 7.91 (д, $J=8.4$ Гц, 2H), 7.81 (д, $J=8.4$ Гц, 2H), 7.56 (т, $J=7.5$ Гц, 1H), 7.41 (т, $J=6.9$ Гц, 2H), 7.24 (т, $J=7.2$ Гц, 2H), 2.34 (с, 3H). ¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃) δ 161.8 (кв, $J_{CF}=34$ Гц), 142.9, 135.0, 134.6, 132.7, 131.74, 131.71, 116.7, 116.4 (кв, $J_{CF}=293$ Гц, CF₃COO⁻), 112.8, 21.52. ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃) δ 143.1, 134.9, 134.5, 132.9, 132.0, 116.7, 114.5, 112.7, 21.6. ¹⁹F ЯМР (376 МГц, CDCl₃) δ -75.36. HRMS (ES+) m/z вычислено для C₁₃H₁₂I⁺ [M-CF₃COO⁻]⁺: 294.9984, Обнаружено: 294.9973.

3,4-Диметилфенил(фенил)иодоний трифторацетат (27b) Выход 80% (Метод А); бежевый осадок, $T_{пл}=113-114^{\circ}\text{C}$ ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃) δ 7.93 (д, $J=8.1$ Гц, 1H), 7.81 (д, $J=8.4$ Гц, 2H), 7.50 (т, $J=7.5$ Гц, 1H), 7.36 (т, $J=7.2$ Гц, 2H), 7.21 (с, 1H), 7.01 (д, $J=8.1$ Гц, 2H), 2.53 (с, 3H), 2.35 (с, 3H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃) δ 161.9 (кв, $J_{CF}=34$ Гц), 143.9, 141.0, 137.3, 133.8, 132.7, 131.8, 131.5, 130.2, 117.3, 116.4 (кв, $J_{CF}=293$ Гц, CF₃COO⁻), 115.7, 25.5, 21.4. ¹⁹F ЯМР (376 МГц, CDCl₃) δ -75.81. HRMS (ES+) m/z вычислено для C₁₄H₁₄I⁺ [M-CF₃COO⁻]⁺: 309.0140, Обнаружено: 309.0141.

Мезитил(фенил)иодоний трифторацетат (27c) Выход 92% (Метод А); 94% (Метод Б); бежевый осадок, $T_{пл}=137-138^{\circ}\text{C}$ (лит $T_{пл}=138-139^{\circ}\text{C}$ [216]) ¹H ЯМР (300 МГц, CDCl₃) δ 7.7 (д, $J=7.8$ Гц, 2H), 7.55 (т, $J=7.2$ Гц, 1H), 7.42 (т, $J=7.8$ Гц, 2H), 7.12 (с, 2H), 2.61 (с, 6H), 2.37 (с, 3H). ¹³C ЯМР (75 МГц, CDCl₃) δ 161.0 (кв, $J_{CF}=38$ Гц, COCF₃), 144.8, 142.6, 132.9, 132.5, 132.0, 130.6, 120.2, 115.8 (кв,

$J_{CF}=288$ Гц, CF_3COO^-), 112.4, 27.1, 21.2. ^{19}F ЯМР (376 МГц, $CDCl_3$) δ -75.81. HRMS (ES+) m/z вычислено для $C_{15}H_{16}I^+ [M-CF_3COO^-]^+$: 323.0297, Обнаружено: 323.0296.

4-Метоксифенил(фенил)иодоний трифторацетат (27d). Выход 81% (Метод Б); бежевый осадок, $T_{пл}=152-153^\circ C$. 1H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$) δ 7.9 (д, $J=8.1$ Гц, 4H), 7.58 (т, $J=7.2$ Гц, 1H), 7.42 (т, $J=7.5$ Гц, 2H), 6.63 (д, $J=8.4$ 2H), 3.81 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$) δ 163.2, 160.7 (кв, $J_{CF}=38$ Гц, $COCF_3$), 134.3, 132.5, 132.3, 118.2, 115.8 (кв, $J_{CF}=288$ Гц, CF_3COO^-), 114.5, 101.6, 55.8. ^{19}F ЯМР (376 МГц, $CDCl_3$) δ -75.76. HRMS (ES+) m/z вычислено для $C_{13}H_{12}IO^+ [M-CF_3COO^-]^+$: 310.9933, Обнаружено: 310.9927

4-Толил(3-(трифторметил)фенил)иодоний трифторацетат (27e). Выход 87% (Метод Б); бежевый осадок, $T_{пл}=109-110^\circ C$. 1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$) δ 8.14–8.11 (м, 2H), 7.87 (д, $J=7.6$ Гц, 2H), 7.82 (д, $J=8.0$ Гц, 1H), 7.57 (т, $J=8.0$ Гц, 1H), 7.28–7.26 (м, 2H), 7.17 (с, 2H), 2.41 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, $CDCl_3$) δ 161.2 (кв, $J_{CF}=38$ Гц, $OCOCF_3$), 144.3, 137.8, 135.4, 134.1 (кв, $J_{CF}=34$ Гц), 133.4, 132.4, 131.3, 129.1, 122.5 (кв, $J_{CF}=272$ Гц, CF_3), 115.6 (кв, $J_{CF}=288$ Гц, CF_3COO^-), 114.9, 110.9, 21.6. ^{19}F ЯМР (376 МГц, $CDCl_3$) δ -75.80, -63.01. HRMS (ES+) m/z вычислено для $C_{14}H_{11}F_3I^+ [M-CF_3COO^-]^+$: 362.9858, Обнаружено: 362.9872.

2,5-Диметилфенил(3-(трифторметил)фенил)иодоний трифторацетат (27f). Выход 86% (Метод Б); бежевый осадок, $T_{пл}=136-137^\circ C$. 1H ЯМР (500 МГц, $CDCl_3$) δ 8.06–8.03 (м, 2H), 7.91 (с, 1H), 7.83 (д, $J=7.5$ Гц, 1H), 7.59 (т, $J=7.5$ Гц, 1H), 7.39 (с, 2H), 2.56 (с, 3H), 2.38 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, $CDCl_3$) δ 160.8 (кв, $J_{CF}=39$ Гц, $OCOCF_3$), 141.0, 138.4, 137.8, 137.3, 135.2, 134.3 (кв, $J=34$ Гц), 132.8, 132.1, 130.9, 129.3, 122.4 (кв, $J_{CF}=272$ Гц), 118.3, 115.5 (кв, $J_{CF}=287$ Гц, CF_3COO^-), 112.5, 25.1, 20.6 ppm. ^{19}F ЯМР (470 МГц, $CDCl_3$) δ -75.90, -63.07. HRMS (ES+) Вычислено $C_{15}H_{13}F_3I^+ [M-CF_3COO^-]^+$: 377.0014, Обнаружено: 376.9995.

Мезитил(3-(трифторметил)фенил)иодоний трифторацетат (27g). Выход 89% (Метод А); 89% (Метод Б); бежевый осадок, $T_{пл}=142-143^\circ C$. 1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$) δ 7.93 (с, 1H), 7.88 (д, $J=8.0$ Гц 1H), 7.81 (д, $J=8.0$ Гц, 1H), 7.58 (т, $J=8.0$ Гц, 1H), 7.18 (с, 2H), 2.65 (с, 6H), 2.40 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, $CDCl_3$) δ

161.0 (кв, $J_{CF} = 38$ Гц, $OCOCF_3$), 145.2, 142.6, 135.9, 134.4 (кв, $J_{CF} = 34$ Гц), 132.7, 130.8, 129.5, 128.8, 122.5 (кв, $J_{CF} = 272$ Гц, CF_3), 120.6, 115.6 (кв, $J_{CF} = 288$ Гц, CF_3COO^-), 112.7, 27.2, 21.3. ^{19}F ЯМР (376 МГц, $CDCl_3$) δ -75.88, -63.07. HRMS (ES+) m/z вычислено для $C_{16}H_{15}F_3I^+$ [M- CF_3COO^-] $^+$: 391.0171, Обнаружено: 391.0183.

(5-Бром-2-метокифенил)(3-(трифторметил)фенил)иодоний

трифторацетат (27h). Выход 94% (Метод Б); бежевый осадок, $T_{пл} = 178-179^\circ C$. 1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$) δ 8.23–8.20 (м, 2H), 7.96 (с, 1H), 7.81 (д, $J = 8.0$ Гц, 1H), 7.64 (д, $J = 8.8$ Гц, 1H), 7.56 (т, $J = 8.0$ Гц, 1H), 6.93 (д, $J = 8.8$ Гц, 1H), 3.91 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, $DMCO-d_6$) δ 157.9 (кв, $J_{CF} = 31$ Гц, $COCF_3$), 155.8, 139.2, 138.6, 137.3, 132.5, 131.9, 131.2 (кв, $J = 32$ Гц), 128.7, 123.0 (кв, $J_{CF} = 272$ Гц, CF_3), 117.2 (кв, $J_{CF} = 299$ Гц, CF_3COO^-), 116.9, 114.8, 113.1, 108.4, 57.4. ^{19}F ЯМР (376 МГц, $CDCl_3$) δ -75.67, -62.86. HRMS (ES+) m/z вычислено для $C_{14}H_{10}OBrF_3I^+$ [M- CF_3COO^-] $^+$: 456.8912, Обнаружено: 456.8928.

4-Толил(пентафторфенил)иодоний трифторацетат (27i). Выход 62% (Метод Б); бежевый осадок, $T_{пл} = 156-157^\circ C$ (лит $T_{пл} = 168-169^\circ C$ [225]), 1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$) δ 7.91 (д, $J = 7.2$ Гц, 2H), 7.22 (д, $J = 7.6$ Гц, 2H), 2.39 (с, 3H), 1.99 (с, 2H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, $CDCl_3$) δ 161.3 (кв, $J_{CF} = 38$ Гц, $OCOCF_3$), 144.1, 135.1, 133.2, 129.9, 115.3 (кв, $J_{CF} = 287$ Гц, CF_3COO^-), 21.6. ^{19}F ЯМР (376 МГц, $CDCl_3$) δ -155.82, -144.74, -123.24, -75.54. HRMS (ES+) m/z вычислено для $C_{13}H_7F_5I^+$ [M- CF_3COO^-] $^+$ m/z : 384.9513, Обнаружено: 384.9521.

2,5-Диметилфенил(пентафторфенил)иодоний трифторацетат (27j). Выход 59% (Метод Б); бежевый осадок, $T_{пл} = 159-160^\circ C$. 1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$) δ 7.94 (с, 1H), 7.33 (д, $J = 7.6$ Гц, 1H), 7.28 (д, $J = 8.0$ Гц, 1H), 2.70 (с, 3H), 2.36 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, $CDCl_3$) δ 162.5 (кв, $J_{CF} = 36$ Гц, $COCF_3$), 140.0, 137.6, 136.9, 134.0, 131.5, 124.3, 115.6 (кв, $J_{CF} = 291$ Гц, CF_3COO^-), 25.3, 20.9. ^{19}F ЯМР (376 МГц, $CDCl_3$) δ -155.87, -144.95, -122.89, -75.56. HRMS (ES+) m/z вычислено для $C_{14}H_9F_5I^+$ [M- CF_3COO^-] $^+$: 398.9669, Обнаружено: 398.9670.

Мезитил(пентафторфенил)иодоний трифторацетат (27k). Выход 74% (Метод А); 80% (Метод Б); бежевый осадок, $T_{пл} = 133-134^\circ C$. 1H ЯМР (400 МГц,

CDCl_3) δ 7.07 (с, 2H), 2.68 (с, 6H), 2.32 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ 161.0 (кв, $J_{\text{CF}} = 39$ Гц, COCF_3), 144.5, 142.1, 130.5, 124.7, 115.3 (кв, $J_{\text{CF}} = 287$ Гц, CF_3COO^-). ^{19}F ЯМР (376 МГц, CDCl_3) δ -155.47, -143.65, -122.98, -75.81. HRMS (ES+) m/z вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{F}_5\text{I}^+ [\text{M}-\text{CF}_3\text{COO}^-]^+$: 412.9826, Обнаружено: 412.9830.

4-Метоксифенил(пентафторфенил)иодоний трифторацетат (27l). Выход 91% (Метод Б); бежевый осадок, $T_{\text{пл}} = 152-153^\circ\text{C}$ ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.9 (д, $J = 7.6$ Гц, 2H), 6.91 (д, $J = 7.6$ Гц, 2H), 3.83 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ 163.0, 161.2 (кв, $J_{\text{CF}} = 38$ Гц, COCF_3), 137.3, 118.1, 115.3 (кв, $J_{\text{CF}} = 288$ Гц, CF_3COO^-), 55.9. ^{19}F ЯМР (376 МГц, CDCl_3) δ -155.67, -143.87, -123.14, -75.81. HRMS (ES+) m/z вычислено для $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{OF}_5\text{I}^+ [\text{M}-\text{CF}_3\text{COO}^-]^+$: 400.9462, Обнаружено: 400.9457.

Типовая методика синтеза диарилиодоний трифлатов 28a-v

Метод А Раствор иодарена (1 ммоль) и арена (1.2 ммоль) в 2 мл ацетонитрила был добавлен к смеси 200 мкл трифторметансульфокислоты (200 мкл), 617 мг Оксона (2 моль-экв), 2 мл хлористого метилена с помощью шприцевого насоса в течение 6 часов. По завершении добавления к реакционной смеси была добавлена дополнительная порция 307 мг Оксона (1 ммоль-экв). Реакционная масса оставлялась при перемешивании на ночь. Протекание реакции отслеживалось по ТСХ (элюент гексан:этилацетат 9:1). Цвет реакционной массы менялся от оранжевого до бледно-желтого. Далее к реакционной массе добавлялись 5 мл хлористого метилена и 5 мл воды и перемешивание продолжалось еще 5 минут. Продукт экстрагировался хлористым метиленом 3*5 мл. Органический слой осушался над Na_2SO_4 , после чего растворитель отгонялся под вакуумом. Технический продукт дополнительно осушался под высоким вакуумом (до 1 мбар). Продукт промывался смесью диэтилового эфира и гексана (1:5) и сушился под вакуумом (до 1 мбар).

Метод Б К смеси иодарена (5 ммоль), арена (5.2-19 ммоль), 1 мл трифторметансульфокислоты (11.4 ммоль), 10 мл дихлорметана и 1 мл ацетонитрила охлажденной до -50°C небольшими порциями было добавлено 4.5 г Оксона (7.3 ммоль). Реакционная масса постепенной нагревалась до комнатной

температуры и оставлялась на ночь при перемешивании. Далее к реакционной массе добавлялись 25 мл хлористого метилена и 25 мл воды и перемешивание продолжалось еще 5 минут. Продукт экстрагировался хлористым метиленом 3*20 мл. Органический слой осушался над Na_2SO_4 , после чего растворитель отгонялся под вакуумом. Технический продукт дополнительно осушался под высоким вакуумом (до 1 мбар). Полученный продукт промывался смесью диэтилового эфира и гексана (1:5), после чего осушался под вакуумом (до 1 мбар).

Количество арена: Тиофен – 5.2 ммоль, мезитилен – 7.5 ммоль, толуол – 19 ммоль

Дифенилиодоний трифторметансульфонат (28a). Выход 31% (Метод А); бежевый осадок, $T_{\text{пл}}=176\text{-}177^\circ\text{C}$ (лит $T_{\text{пл}}=177\text{-}178^\circ\text{C}$ [225]) ^1H ЯМР (500 МГц, DMSO-d_6) δ 8.24 (д, $J=7.5$ Гц, 4H), 7.66 (т, $J=7.0$ Гц, 2H), 7.53 (т, $J=7.0$ Гц, 4H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, MeOD) δ 136.4, 133.7, 133.1, 121.8 (кв, $J_{\text{CF}}=317$ Гц, CF_3SO_3^-) 116.01. ^{19}F ЯМР (376 МГц, CD_3OD) δ -80.05. HRMS (ES+) m/z вычислено для $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{I}^+ [\text{M-TfO}]^+$: 280.9827, обнаружено: 280.9825

Фенил(4-толил)иодоний трифторметансульфонат (28b) Выход 68% (Метод А); бежевый осадок, $T_{\text{пл}}=121\text{-}122^\circ\text{C}$ (лит $T_{\text{пл}}=120\text{-}121^\circ\text{C}$ [75]) ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.95 (д, $J=8.0$ Гц, 2H), 7.86 (д, $J=7.6$ Гц, 2H), 7.53 (т, $J=7.2$ Гц, 1H), 7.38 (т, $J=7.2$ Гц, 2H), 7.20 (д, $J=8.0$ Гц, 2H), 2.34 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ 143.3, 135.4, 135.0, 132.9, 132.1, 132.0, 120.4 (кв, $J_{\text{CF}}=318$ Гц, CF_3SO_3^-), 115.3, 111.3, 21.5. ^{19}F ЯМР (376 МГц, CDCl_3) δ -78.24. HRMS (ES+) m/z вычислено для $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{I}^+ [\text{M-TfO}]^+$: 294.9984, обнаружено: 294.9976

2,5-Диметилфенил(фенил)иодоний трифторметансульфонат (28c). Выход 52% (Метод А); бежевый осадок, $T_{\text{пл}}=134\text{-}136^\circ\text{C}$ (лит $T_{\text{пл}}=136\text{-}138^\circ\text{C}$ [74]), ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.94 (с, 1H), 7.87 (д, $J=8.0$ Гц, 1H), 7.55 (т, $J=7.2$ Гц, 1H), 7.42 (т, $J=7.6$ Гц, 2H), 7.32 (м, 2H), 2.53 (с, 3H), 2.34 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ 140.3, 138.3, 138.0, 134.5, 134.4, 132.3, 132.2, 131.7, 120.3 (кв, $J_{\text{CF}}=318$ Гц, CF_3SO_3^-), 118.3, 112.7, 25.2, 20.7. ^{19}F ЯМР (376 МГц, CDCl_3) δ -78.36. HRMS (ES+) m/z вычислено для $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{I}^+ [\text{M-TfO}]^+$: 309.0140, обнаружено: 309.0139.

Мезитил(фенил)иодоний трифторметансульфонат (28d). Выход 82% (Метод А); бежевый осадок, $T_{пл}=148-149^{\circ}\text{C}$ (лит $T_{пл}=148^{\circ}\text{C}$ [225]), ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.68 (д, $J=8.0$ Гц, 2H), 7.50 (т, $J=7.2$ Гц, 1H), 7.38(т, $J=8.0$ Гц, 2H), 7.08 (с, 2H), 2.61 (с, 6H, 2CH_3), 2.33 (с, 3H, CH_3). ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ 144.3, 142.5, 133.0, 132.2, 131.7, 130.4, 121.3, 120.4 (кв, $J_{\text{CF}}=318$ Гц, CF_3SO_3^-), 112.8, 27.2, 21.2. ^{19}F ЯМР (376 МГц, CDCl_3) δ -78.32. HRMS (ES+) m/z вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{I}^+ [\text{M-TfO}]^+$: 323.0297, обнаружено: 323.0290

4-Метоксифенил(фенил)иодоний трифторметансульфонат (28e). Выход 57% (Метод А); бежевый осадок, $T_{пл}=110-112^{\circ}\text{C}$ (лит $T_{пл}=109-112^{\circ}\text{C}$ [74]) ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.94 (м, 4H), 7.55 (т, $J = 7.5$ Гц, 1H), 7.41 (д, $J = 15.6$ Гц, 2H), 6.93 (д, $J = 8.6$ Гц, 2H), 3.81 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ 163.1, 137.7, 134.7, 132.2, 120.3 (кв, $J_{\text{CF}}=318$ Гц, CF_3SO_3^-), 118.2, 114.4, 101.65, 55.9. ^{19}F ЯМР (376 МГц,) δ -78.28

Фенил((3-трифторметил)фенил)иодоний трифторметансульфонат (28f). Выход 33% (Метод А); бежевый осадок, $T_{пл}=90-92^{\circ}\text{C}$ (лит $T_{пл}=107-108^{\circ}\text{C}$ [128]), ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 8.24 (д, $J=8.4$ Гц, 1H), 8.21(с, 1H), 8.05 (д, $J=8.0$, Гц, 2H), 7.83 (д, $J=8.0$ Гц, 1H), 7.66-7.56 (м, 2H), 7.47 (т, $J=7.6$ Гц, 2H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ 138.6, 135.7, 134.1 (кв, $J_{\text{CF}}=34$ Гц), 133.0, 132.5, 132.5, 131.9, 129.3, 122.5 (кв, $J_{\text{CF}}=272$ Гц, CF_3), 120.0 (кв, $J_{\text{CF}}=317$ Гц, CF_3SO_3^-), 113.9, 113.7. ^{19}F ЯМР (376 МГц, CDCl_3) δ -78.57, -62.94. HRMS (ES+) m/z вычислено для $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{F}_3\text{I}^+ [\text{M-TfO}]^+$ m/z : 348.9701, обнаружено: 348.9705.

4-Толил((3-трифторметил)фенил)иодоний трифторметансульфонат (28g). Выход 51% (Метод А); 63% (Метод Б); бежевый осадок, $T_{пл}=98-100^{\circ}\text{C}$ ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 8.24-8.20 (м, 2H), 7.93 (д, $J=8.0$ Гц, 2H), 7.80 (д, $J=7.6$ Гц, 1H), 7.55 (т, $J=8.0$ Гц, 1H), 7.25 (д, $J=8.4$ Гц, 2H), 2.39 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ 144.1, 138.5, 135.8, 133.8 (кв, $J_{\text{CF}}=34$ Гц), 133.2, 132.4, 131.7, 129.0, 122.5 (кв, $J_{\text{CF}}=272$ Гц, CF_3), 120.0 (кв, $J_{\text{CF}}=312$ Гц, CF_3SO_3^-), 113.9, 110.1, 21.6. ^{19}F ЯМР (376 МГц, CDCl_3) δ -78.57, -62.92. HRMS (ES+) m/z вычислено для $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{F}_3\text{I}^+ [\text{M-TfO}]^+$: 362.9858, обнаружено: 362.9840.

2,5-Диметилфенил((3-трифторметил)фенил)иодоний

трифторметансульфонат (28h). Выход 51% (Метод А); бежевый осадок, $T_{пл}=164-166^{\circ}\text{C}$ ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 8.11 (д, $J=8.4$ Гц, 1H), 8.07 (с, 1H), 7.98 (с, 1H), 7.80 (д, $J=8.0$ Гц, 1H), 7.56 (д, $J=8.0$ Гц, 1H), 7.36 (м, 2H), 2.55 (с, 3H, CH_3), 2.37 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ 140.6, 138.4, 138.2, 137.7, 134.9, 134.2 (кв, $J_{\text{CF}}=33$ Гц), 132.5, 131.8, 130.9, 128.9, 122.5 (кв, $J_{\text{CF}}=272$ Гц, CF_3), 120.1 (кв, $J_{\text{CF}}=317$ Гц, CF_3SO_3^-), 118.7, 112.7, 25.3, 20.7. ^{19}F ЯМР (376 МГц, CDCl_3) δ -78.57, -62.97. HRMS (ES+) m/z вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{F}_3\text{I}^+ [\text{M-TfO}]^+$: 377.0014, обнаружено: 377.0012

Мезитил((3-трифторметил)фенил)иодоний трифторметансульфонат

(28i). Выход 84% (Метод А); бежевый осадок, $T_{пл}=178-180^{\circ}\text{C}$ (лит $T_{пл}=181-183^{\circ}\text{C}$ [227]), ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.94 (д, $J=8.0$ Гц, 1H), 7.91 (с, 1H), 7.77 (д, $J=8.0$ Гц, 1H), 7.54 (т, $J=8.4$ Гц, 1H), 7.12 (с, 2H), 2.64 (с, 6H, 2CH_3), 2.37 (с, 3H, CH_3). ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ 144.9, 142.6, 136.5, 134.2 (кв, $J_{\text{CF}}=33$ Гц), 132.5, 130.6, 129.7, 128.6, 122.5 (кв, $J_{\text{CF}}=272$ Гц, CF_3), 120.9, 120.1 (кв, $J_{\text{CF}}=317$ Гц, CF_3SO_3^-), 112.0, 27.3, 21.3. ^{19}F ЯМР (376 МГц, CDCl_3) δ -78.54, -63.01. HRMS (ES+) m/z вычислено для $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{F}_3\text{I}^+ [\text{M-TfO}]^+$: 391.0171, обнаружено: 391.0169

4-Метоксифенил((3-трифторметил)фенил)иодоний

трифторметансульфонат (28j). Выход 53% (Метод А); бежевый осадок, $T_{пл}=113-114^{\circ}\text{C}$ ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 8.28 – 8.12 (м, 2H), 7.98 (д, $J=7.4$ Гц, 1H), 7.79 (д, $J=7.9$ Гц, 1H), 7.55 (т, $J=8.0$ Гц, 1H), 6.94 (д, $J=7.5$ Гц, 1H), 3.82 (с, 3H, OCH_3). ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ 163.3, 138.2, 138.0, 133.8 (кв, $J_{\text{CF}}=34$ Гц), 132.4, 131.3, 129.0, 122.6 (кв, $J_{\text{CF}}=272$ Гц, CF_3), 120.1 (кв, $J_{\text{CF}}=318$ Гц, CF_3SO_3^-), 118.2, 114.4, 102.1, 55.9. ^{19}F ЯМР (376 МГц, CDCl_3) δ -78.52, -62.91.

Мезитил(3-пиридирил)иодоний трифторметансульфонат (28k).

Выход 44% (Метод А); бежевый осадок, $T_{пл}=155-157^{\circ}\text{C}$ (лит $T_{пл}=153-155^{\circ}\text{C}$ М. 146]) ^1H ЯМР (300 МГц, MeOD) δ 8.96 (д, $J=2.1$ Гц, 1H), 8.75 (дд, $J=1.2$ Г, 4.8 Гц, 1H), 8.33-8.30 (м, 1H), 7.52 (дд, $J=4.8, 8.4$ Гц, 1H), 7.22 (с, 2H), 2.63 (с, 6H), 2.32 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, MeOD) δ 153.4, 153.0, 146.2, 143.6, 143.5, 131.5, 128.7, 122.3, 121.8 (кв, $J_{\text{CF}}=317$ Гц, CF_3SO_3^-), 113.8, 27.1, 21.0. ^{19}F ЯМР (470 МГц, MeOD) δ -80.06.

4-Хлорфенил(4-толил)иодоний трифторметансульфонат (28l). Выход 61% (Метод А); бежевый осадок, $T_{пл}=144-146^{\circ}\text{C}$ ^1H ЯМР (500 МГц, CDCl_3) δ 7.93 (д, $J=8.5$ Гц, 2H), 7.89 (д, $J=8.5$ Гц, 2H), 7.36(д, $J=8.5$ Гц, 2H), 7.23 (д, $J=8.5$ Гц, 2H), 2.38(с, 3H, CH_3). ^{13}C ЯМР (125 МГц, CDCl_3) δ 143.9, 139.4, 136.5, 135.6, 133.2, 132.3, 120.3 (кв, $J_{\text{CF}}=319$ Гц, CF_3SO_3^-), 111.2, 110.4, 21.6. ^{19}F ЯМР (376 МГц, CDCl_3) δ -78.24. HRMS (ES+) m/z вычислено для $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{ClI} [\text{M-TfO}]^+$: 328.9594, обнаружено: 328.9590.

4-Хлорфенил(мезитил)иодоний трифторметансульфонат (28m). Выход 53% (Метод А); бежевый осадок, $T_{пл}=154-156^{\circ}\text{C}$ (лит $T_{пл}=177-178^{\circ}\text{C}$ [228]), ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ 7.64 (д, $J=8.7$ Гц, 2H), 7.34 (д, $J=8.7$ Гц, 2H), 7.07 (с, 2H), 2.62 (с, 6H, 2 CH_3), 2.33 (с, 3H, CH_3). ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ 144.4, 142.4, 138.5, 134.4, 132.2, 130.4, 122.0, 120.4 (кв, $J_{\text{CF}}=318$ Гц, CF_3SO_3^-), 110.5, 27.2, 21.2. ^{19}F ЯМР (376 МГц, CDCl_3) δ -78.33. HRMS (ES+) m/z вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{ClI} [\text{M-TfO}]^+$: 356.9907, обнаружено: 356.9918.

4-Бромфенил(4-толил)иодоний трифторметансульфонат (28n). Выход 60% (Метод А); 79% (Метод Б); бежевый осадок, $T_{пл}=145-147^{\circ}\text{C}$ ^1H ЯМР (500 МГц, CDCl_3) δ 7.89 (д, $J=8.5$ Гц, 2H), 7.85 (д, $J=8.5$ Гц, 2H), 7.51(д, $J=8.5$ Гц, 2H), 7.22 (д, $J=8.5$ Гц, 2H), 2.38 (с, 3H, CH_3). ^{13}C ЯМР (125 МГц, CDCl_3) δ 143.90, 136.59, 135.59, 135.24, 133.15, 127.65, 120.2 (кв, $J_{\text{CF}}=319$ Гц, CF_3SO_3^-), 112.06, 110.28, 21.58. ^{19}F ЯМР (376 МГц, CDCl_3) δ -78.35. HRMS (ES+) m/z вычислено для $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{BrI} [\text{M-TfO}]^+$: 372.9089, обнаружено: 372.9077.

4-Бромфенил(мезитил)иодоний трифторметансульфонат (28o). Выход 61% (Метод А); 78% (Метод Б); бежевый осадок, $T_{пл}=177-179^{\circ}\text{C}$ (лит $T_{пл}=179-180^{\circ}\text{C}$ [229]), ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.57 (д, $J=9.2$ Гц, 2H), 7.50 (д, $J=8.8$ Гц, 2H), 7.09 (с, 2H), 2.61 (с, 6H), 2.34 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ 144.6, 142.5, 135.3, 134.6, 130.5, 126.9, 120.9, 120.3 (кв, $J_{\text{CF}}=318$ Гц, CF_3SO_3^-), 110.0, 27.2, 21.3. ^{19}F ЯМР (376 МГц, CDCl_3) δ -78.36. HRMS (ES+) m/z вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{BrI} [\text{M-TfO}]^+$: 400.9402, обнаружено: 400.9397.

(3-Трифторметил)фенил(тиофен-2-ил)иодоний трифторметансульфонат (28p). Выход 65% (Метод Б); бежевый осадок, $T_{пл}=148-$

150 °C; ^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 8.76 (с, 1H), 8.56 (д, $J = 8.4$ Гц, 1H), 8.12 (дд, $J = 4, 1.2$ Гц, 1H), 8.05 (д, $J = 8$ Гц, 1H), 7.99 (дд, $J = 5.2, 1.2$ Гц, 1H), 7.77 (т, $J = 8.0$ Гц, 1H), 7.21 (дд, $J = 5.2, 4$ Гц, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, ДМСО) δ 140.9, 138.7, 137.8, 132.6, 131.3 (кв, $J_{\text{CF}} = 33$ Гц) 131.3, 129.8, 128.9, 122.9 (кв, $J_{\text{CF}} = 272$ Гц, CF_3), 120.7 (кв, $J_{\text{CF}} = 320$ Гц, CF_3SO_3^-), 119.6, 101.1. ^{19}F ЯМР (376 МГц, ДМСО- d_6) δ -61.24, -77.74.

4-Толил(4-нитрофенил)иодоний трифторметансульфонат (28q). Продукт промывался диэтиловым эфиром до исчезновения исходного 4-нитроиодбензола. Выход 55% (Метод Б); бежевый осадок, $T_{\text{пл}} = 184-186$. ^1H ЯМР (400 МГц, MeOD- d_4) δ 8.35 (д, $J = 9.1$ Гц, 2H), 8.28 (д, $J = 9.2$ Гц, 2H), 8.09 (д, $J = 8.4$ Гц, 2H), 7.36 (д, $J = 8.2$ Гц, 2H), 2.39 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 149.4, 143.1, 136.3, 135.5, 132.6, 126.3, 122.9, 120.7 (кв, $J_{\text{CF}} = 320$ Гц, CF_3SO_3^-), 113.3, 20.9. ^{19}F ЯМР (376 МГц, MeOD- d_4) δ -80.10.

Мезитил(4-нитрофенил)иодоний трифторметансульфонат (28r) Продукт промывался диэтиловым эфиром до исчезновения исходного 4-нитроиодбензола. Выход 45% (Метод Б); бежевый осадок, $T_{\text{пл}} = 185-187$ °C (лит $T_{\text{пл}} = 207-208$ °C [226]), ^1H ЯМР (400 МГц, MeOD- d_4) δ 8.28 (д, $J = 9.1$ Гц, 2H), 8.09 (д, $J = 9.1$ Гц, 2H), 7.26 (с, 2H), 2.64 (с, 6H), 2.35 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 149.3, 143.6, 141.8, 135.6, 130.0, 126.3, 122.8, 120.8, 120.6 (кв, $J_{\text{CF}} = 320$ Гц, CF_3SO_3^-), 26.4, 20.6. ^{19}F ЯМР (376 МГц, MeOD- d_4) δ -80.12.

(3,5-Бис(трифторметил)фенил)(p-толил)иодоний трифторметансульфонат (28s). Выход 42% (Метод Б); бежевый осадок, ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ 8.42 (с, 2H), 8.01 (с, 1H), 7.96 (д, $J = 8.4$ Гц, 2H), 7.28 (м, 2H), 2.42 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (151 МГц, ДМСО- d_6) δ 143.2, 136.0, 135.3, 132.6, 132.2 (кв, $J_{\text{CF}} = 34$ Гц), 126.0, 122.2 (кв, $J_{\text{CF}} = 272$ Гц, CF_3), 120.7 (кв, $J_{\text{CF}} = 320$ Гц, CF_3SO_3^-), 117.75, 113.64, 20.88. ^{19}F ЯМР (376 МГц, CDCl_3) δ -63.10, -78.84.

(3,5-Бис(трифторметил)фенил)(мезитил)иодоний трифторметансульфонат (28u). Выход 45% (Метод Б); бежевый осадок, ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 8.13 (с, 2H), 7.99 (с, 1H), 7.26 (с, 1H), 7.15 (с, 2H), 2.64 (с, 6H), 2.38 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (151 МГц, DMSO) δ 143.8, 142.1, 135.0, 132.3 (кв, $J_{\text{CF}} = 34$ Гц),

130.0, 125.8, 122.7, 122.2 (кв, $J_{\text{CF}} = 274$ Гц, CF_3), 120.7 (кв, $J_{\text{CF}} = 320$ Гц, CF_3SO_3^-), 115.49, 26.32, 20.52. ^{19}F ЯМР (376 МГц, CDCl_3) δ -63.14, -78.75.

(3,5-Бис(трифторметил)фенил)(тиофен-2-ил)иодоний

трифторметансульфонат (28v). Выход 17% (Метод Б); масло, ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 8.47 (с, 2H), 8.03 (дд, $J = 3.6, 0.8$ Гц, 1H), 8.00 (с, 1H), 7.72 – 7.65 (дд, $J = 5.2, 0.8$ Гц, 1H), 7.15 – 7.09 (дд, $J = 5.2, 4.0$ Гц, 1H). ^{13}C ЯМР (75 МГц, CDCl_3) δ 142.6, 138.0, 134.8, 134.2 (кв, $J_{\text{CF}} = 35$ Гц), 130.27, 126.0, 121.9 (кв, $J_{\text{CF}} = 272$ Гц, CF_3), 119.8 (кв, $J_{\text{CF}} = 317$ Гц, CF_3SO_3^-), 117.4, 96.3. ^{19}F ЯМР (376 МГц, CDCl_3) δ -63.12, -78.81.

Глава 5. Синтез и реакционная способность нового трифторметансульфонатного производного 2-иодоксибензойной кислоты

Ранее уже неоднократно говорилось о том, что соединения поливалентного иода являются незаменимыми инструментами для современной органической химии. Одно из основных направлений использования соединений поливалентного иода является окисление органических субстратов различной природы. Среди окислительных реагентов на основе поливалентного иода важную роль играет 2-иодоксибензойная кислота и ее производные, среди которых наибольшую популярность приобрел реагент Десс-Мартина. Благодаря тому, что окисление с использованием данного реагента проходит в мягких условиях с малым количеством побочных процессов, он применяется как селективный окислитель спиртовых групп до соответствующих карбонильных в полном синтезе разнообразных природных соединений. На сегодняшний день основным недостатком реагента Десс-Мартина является его малая стабильность. Кроме того, реагенты Десс-Мартина и IBX обладают сравнительно низкой реакционной способностью, что во многом и обуславливает селективность окислительных превращений, проводимых с их использованием. Так, например, окисление первичных спиртов часто проводится при нагревании реакционной массы или в течение долгого времени. По этой причине на смену ему начинают приходить более совершенные производные IBX и IVA. Нашей научной группой были разработаны органосульфонатные реагенты на основе IBX и IVA [166, 167, 230, 231]. Данные реагенты отличаются стабильностью, при этом сохраняя высокую окислительную активность в мягких условиях.

В случае тозилатных производных IBX была показана крайне высокая окислительная активность, в том числе и в реакциях с гексафторизопропанолом, который отличается крайне высокой толерантностью к окислительным агентам [166]. Ранее неоднократно наблюдалось увеличение реакционной способности реагентов поливалентного иода в присутствии кислот и было подтверждено квантово-химическими расчётами как для активации дикарбоксиодбензола кислотами Льюиса [233], так и нуклеофильных фторирующих агентов на основе

СПИ [234]. Учитывая данные факты, мы предположили, что трифторметансульфонатное производное IBX может оказаться значительно более сильным окислителем, чем все ранее известные реагенты на основе IBX.

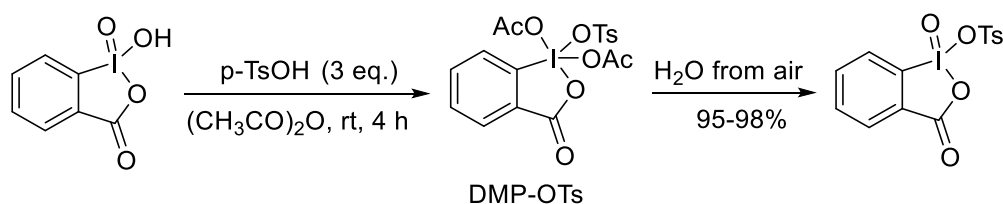


Схема 61 – Синтез реагента IBX-OTs

Ранее в работе [166] был опубликован метод синтеза IBX-OTs, через образование тозилатного производного реагента Десс-Мартина DMP-OTs (Схема 61). С использованием данного метода мы попытались получить новый реагент IBX-OTf (Схема 62). Однако, после проведения лигандного обмена с трифторметансульфокислотой в среде уксусного ангидрида, нами был выделен лишь чистый ИВА-OTf с количественным выходом, что косвенно свидетельствует о высокой окислительной активности полученного реагента.

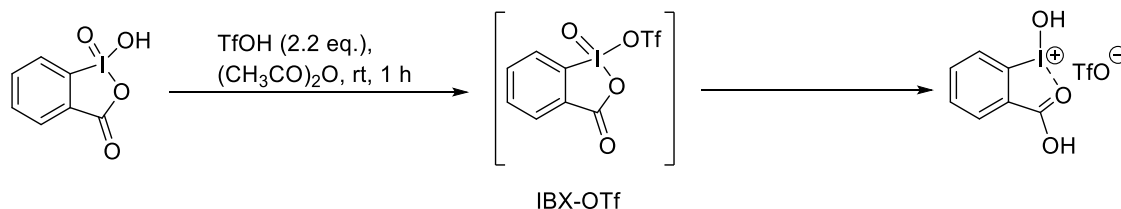


Схема 62 – Синтез реагента IBX-OTf

При проведении реакции между IBX и трифторметансульфокислотой в хлористом метиле наблюдалось образование нерастворимого желтого масла, затрудняющего перемешивание реакционной массы. Однако добавление небольших количеств трифторуксусной кислоты приводило к формированию белого кристаллического реагента IBX-OTf (Схема 63). Структура данного соединения была однозначно доказана с использованием ^1H , ^{13}C и ^{19}F ЯМР-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Мы обнаружили, что в структуру полученного реагента входит два остатка трифторметансульфокислоты, поэтому в дальнейшем полученный реагент будет обозначен как IBX-2HOTf.

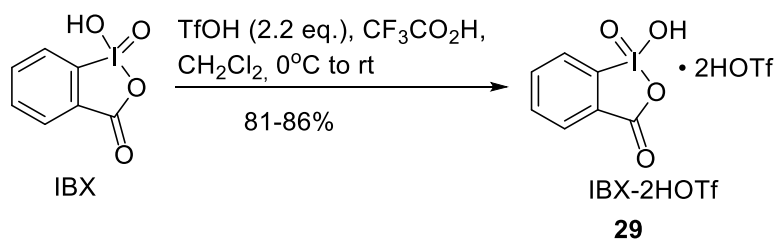


Схема 63 – Синтез реагента IBX-2HOTf

Из рисунка 9 видно, что между атомом кислорода одной трифлатной группы и иодом формируется тесный контакт длиной 2.82 Å. С другой трифлатной группой наблюдается координационное взаимодействие между атомом иода и кислородом трифторметансульфо кислоты, и длина связи составляет 2.99 Å. В данном случае можно говорить о значительно более слабом взаимодействии атомов I-O, чем в молекуле DMP-OTs, которая составила соответственно 2.21 Å I-OTs, 2.00 и 2.03 Å для связей I-OAc.

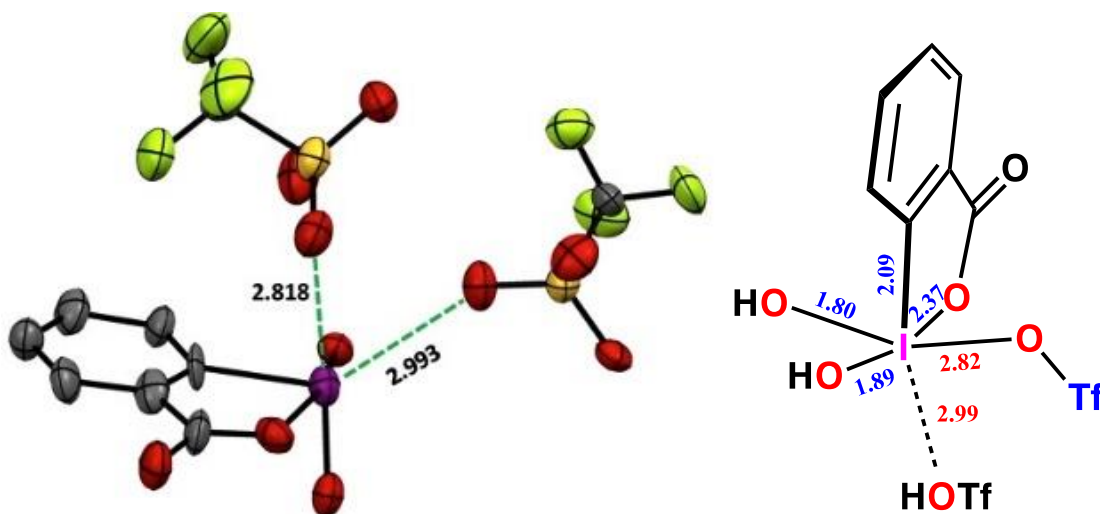


Рисунок 9 – Структура IBX-2HOTf

Как уже было сказано, мы предполагали, что полученный реагент IBX-2HOTf обладает рекордной окислительной способностью, по сравнению всеми ранее известными реагентами на основе IBX, что было заметно еще на стадии разработки метода синтеза данного соединения.

В дальнейшем мы провели оценку реакционной способности данного соединения на примерах наиболее трудно окисляемых субстратов, таких как циклические алканы.

На данный момент из литературных источников известно, что большинство методов окисления циклических алканов отличаются низкой селективностью [235, 236], а также предполагают проведение реакций при высоких давлениях [237], температурах [238], или же в присутствии дорогостоящих катализаторов на основе переходных металлов [239].

В качестве модельного субстрата для окисления нами был выбран адамантан. При проведении реакции в системе хлороформ:трифторуксусная кислота (6:1) наблюдалось образование двух продуктов: 1-адамантанола и его эфира трифторуксусной кислоты (Схема 64). Данная смесь в последствие была полностью переведена в соответствующий спирт посредством щелочного гидролиза раствором гидроксида натрия. В результате был выделен 1-адамантанол с выходом 86% при использовании реагента IBX-2HOTf, и 87% при генерировании реагента *in situ*. При проведении данной реакции в отсутствие трифторуксусной кислоты, не наблюдалось образования продуктов окисления, что связано с малой растворимостью адамантана и IBX-2HOTf в хлористом метиле.

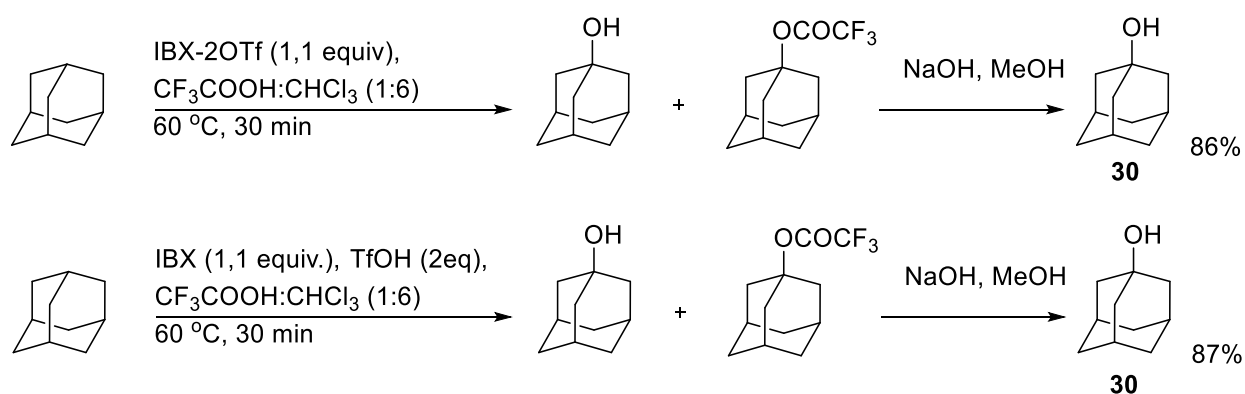


Схема 64 – Синтез 1-адамантанола

Для сравнения окислительной активности с уже известными реагентами было проведено окисление адамантана с использованием IBX и IBX-OTs в тех же

условиях (Схема 65). При этом нагревание смеси адамантана и реагента IBX-OTs в хлороформе по данным ГХ-МС не приводило к образованию продуктов окисления. Однако, случае нагревания смеси IBX, трифторуксусной кислоты и адамантана в хлороформе лишь спустя 68 часов наблюдалось 18% конверсия исходного субстрата с образованием эфира.

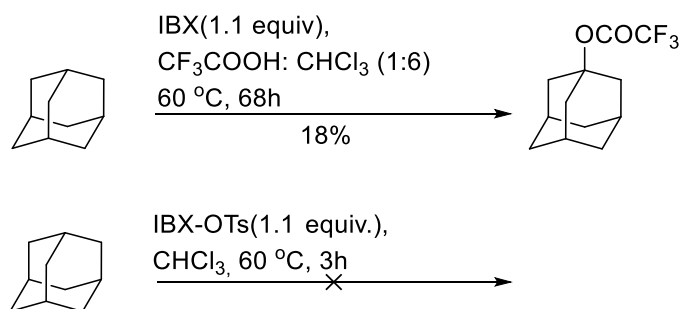


Схема 65 – Окисление адамантанола другими окислителями на основе IBX

При проведении реакции с другими алканами было обнаружено, что IBX-2HOTf не окисляет менее напряженные циклические алканы, такие как метилциклогексан, декалин. При проведении реакции с флуореном по данным ГХ-МС в реакционной массе не было обнаружено продуктов окисления. При окислении антрона полная конверсия субстрата была достигнута за 30 минут, при этом был получен антрахинон с выходом 85% (Схема 66).

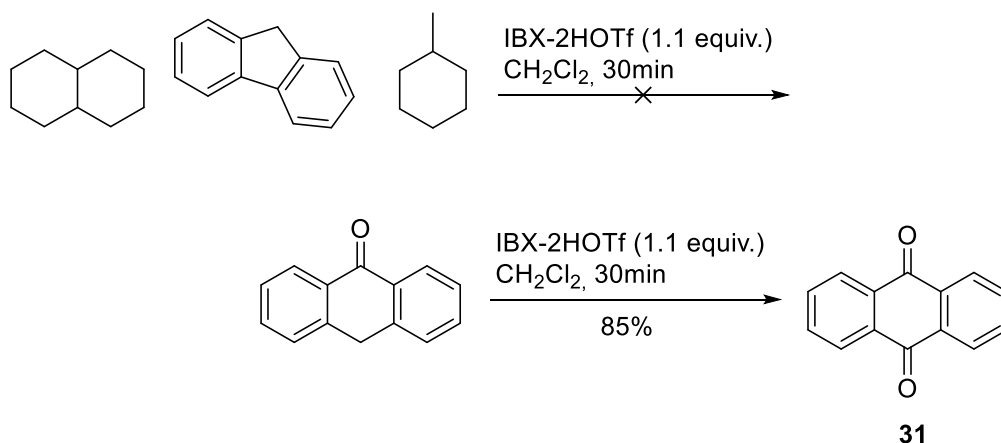


Схема 66 – Окисление других циклических алканов

При проведении реакции с 4-*трет*-бутилциклогексанолом в условиях аналогичных для антрона по данным ГХ-МС была получена смесь веществ,

состоящая из продуктов окисления и конденсации (Схема 67). Большая часть субстрата превратилась в продукт межмолекулярной конденсации, что объясняется повышенной кислотностью среды и закономерным протеканием альдольной реакции.

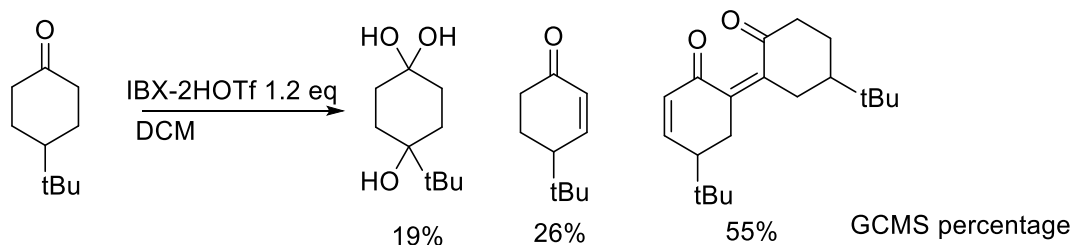


Схема 67 – Окисление 4-*tert*-бутилциклогекса-1-она

При добавлении к реакционной массе эквимольных количеств карбоната калия по данным ГХ/МС конверсия субстрата в соответствующий енон составила 38% (Схема 68). В данном случае снижение конверсии связано с конкурирующей реакцией нейтрализации трифторметансульфокилоты входящей в состав реагента IBX-2HOTf. Повысить конверсию до 85% удалось за счет замены растворителя на ацетонитрил. Растворимость субстрата и реагента в ацетонитриле позволяют частично избежать нейтрализации реагента. При увеличении количества реагента до 1.3 экв. удалось достигнуть 96% конверсии субстрата за 80 минут. Продукт окисления был выделен с выходом 87%.

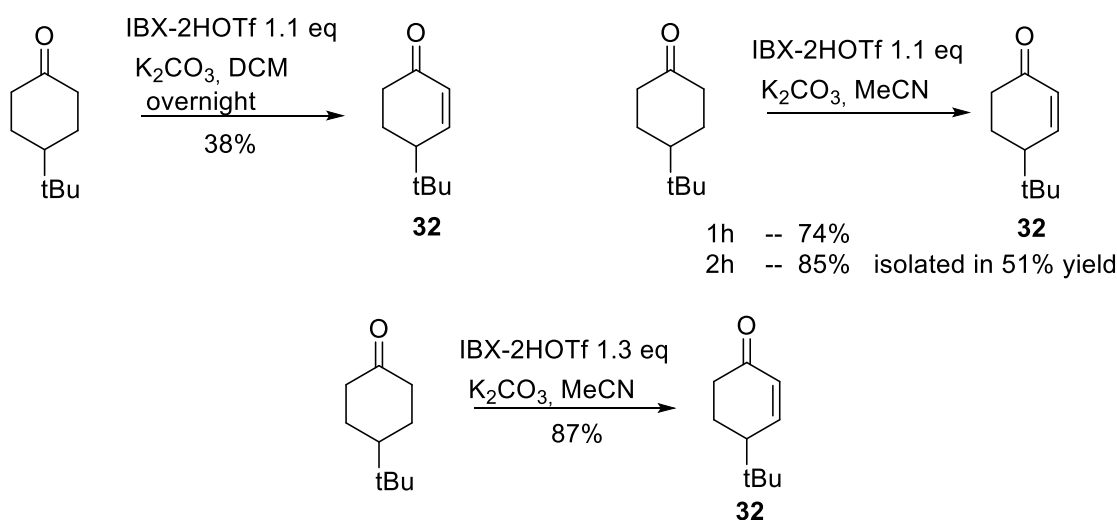


Схема 68 – Окисление 4-*tert*-бутилциклогекса-1-она в присутствии карбоната калия

Одним из наиболее трудноокисляемых органических субстратов являются фторированные спирты. Существующие методы окисления фторированных спиртов требуют использования высоких температур (до 400 °C) и труднодоступных и токсичных реагентов, таких как пентаоксид ванадия или диоксид азота (Схема 69) [240, 241]. Нашей научной группой было показано, что IBX-OTs способен окислять фторированные спирты на примере гексафторпропан-2-ола с конверсией 60% [166]. Однако при этом время реакции составляет около 7 часов. С учетом данных результатов, мы предположили, что использование более активного окислителя IBX-2HOTf позволит интенсифицировать этот процесс.

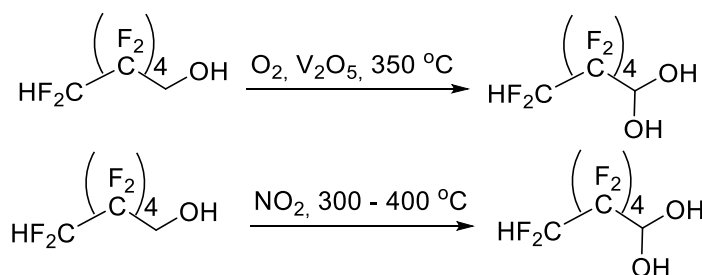


Схема 69 – Окисление фторированных спиртов

Для подтверждения высокой окислительной активности IBX-2HOTf были проведены модельные эксперименты с простейшими фторированными спиртами, такими как трифторэтанол и гексафторизопропанол (Схема 70). Данные эксперименты проводились в ЯМР-ампулах, при этом по ЯМР спектрам мы наблюдали исчезновение сигналов протонов у α -углеродного атома, связанного с гидроксильной группой.

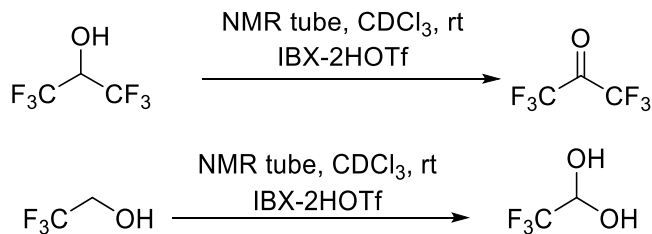


Схема 70 – Окисление фторированных спиртов

Далее был проведен ряд экспериментов с более сложными фторированными спиртами (Таблица 8). В данных реакциях реагент IBX-2HOTf был получен *in situ*,

посредством взаимодействия IBX с трифторметансульфокислотой в присутствии трифторуксусной кислоты. Окисление проходило в течение 1 часа, по окончании реакции была выделена смесь, состоящая из исходного спирта и альдегида.

Содержание компонентов в смеси было определено с помощью ЯМР - анализа. Содержание альдегида в смеси уменьшается с увеличением молекулярной массы субстрата соответственно с его растворимостью в хлористом метиле.

Таблица 8 – Окисление тяжелых фторированных спиртов в присутствии трифторуксусной кислоты^а

$\text{F}_3\text{C}-\left(\text{C}(\text{F}_2)\right)_n\text{OH} \xrightarrow[\text{CF}_3\text{COOH, CH}_2\text{Cl}_2]{\text{IBX (1.3 equiv.), TfOH}} \text{F}_3\text{C}-\left(\text{C}(\text{F}_2)\right)_n\text{CHO} \quad \text{33}$		
Продукт	n	Выход альдегида ^б , %
33a	6	71 ^а
33b	8	57 ^а
33c	10	61 ^а
33d	12	10 ^а

^аУсловия реакции: Фторированный спирт 0.5 ммоль, IBX 0.65 ммоль, TfOH 1.3 ммоль, 6 мл растворителя ^бВ результате реакции выделена смесь продукта **33** и соответствующего субстрата. Выход определен по данным ¹H ЯМР спектроскопии

Наилучшую растворимость фторированные спирты показывают в таких растворителях как этилацетат и ацетон. Однако, реагент IBX-2HOTf способен окислять подобные соединения, что было показано в ЯМР-эксперименте с дейтерированным ацетоном (Схема 71). Через 10 минут после полного растворения IBX-2HOTf в ацетоне по данным ЯМР-спектроскопии наблюдается продукт восстановления IBX-2HOTf до IBA-OTf. Спустя 17 часов фиксируется

исключительно продукт восстановления IBA-2HOTf до 2-иодбензойной кислоты. К сожалению, продукт окисления не удалось зафиксировать.

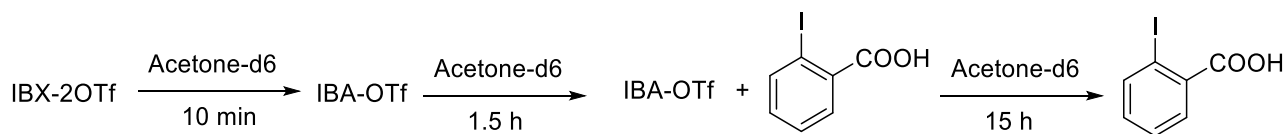


Схема 71 – Восстановление IBX-2HOTf в ацетоне

Таким образом, данные растворители неприемлемы для проведения окисления с использованием реагента IBX-2HOTf.

С другой стороны, фторированные спирты растворимы в трифторуксусной кислоте. При проведении реакции в трифторуксусной кислоте по результатам ЯМР-анализа была обнаружена смесь продуктов, среди которых наблюдались сложные эфиры трифторуксусной кислоты (Схема 72). Данная многокомпонентная смесь может быть переведена в двухкомпонентную, состоящую из фторированного спирта и его окисленной формы, посредством щелочного гидролиза.

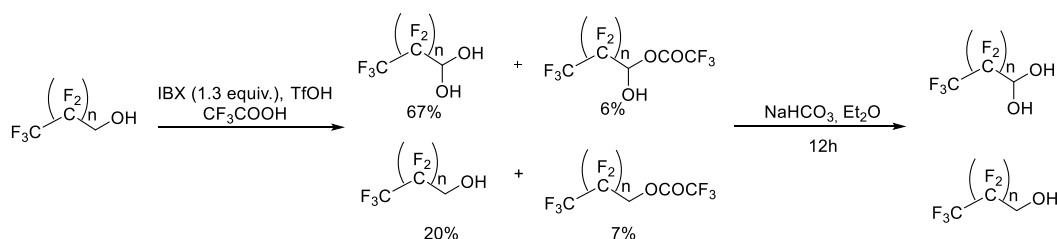


Схема 72 – Окисление фторированных спиртов в среде трифторуксусной кислоты

В связи с тем, что в промежуточной смеси мы наблюдали неполную конверсию исходного субстрата, мы увеличили количество IBX с 1,3 до 1,5 экв. И далее проводили окисление с использованием 1,5 экв. IBX в присутствии 3 экв. трифторметансульфоуксусной кислоты в трифторуксусной кислоте. Реакция проводилась до полного исчезновения исходного спирта. Ход реакции контролировался с использованием тонкослойной хроматографии. После гидролиза и выделения смеси продукта и исходного вещества, состав продуктов реакции был определен

по данным ЯМР-спектроскопии, при этом содержание исходного спирта в смеси варьировалось в пределах от 10 до 30%. Количество примеси увеличивалось с нарастанием молекулярной массы спирта. В результате в некоторых случаях ($n=6$, $n=12$) удалось увеличить выход продукта.

Основной причиной появления исходного спирта в составе конечной смеси продуктов является побочная реакция образования эфира трифторуксусной кислоты. Были проведены реакции окисления спиртов в отсутствие трифторуксусной кислоты. Однако в обоих случаях при полной конверсии субстрата по ТСХ, после выделения наблюдалось наличие исходного спирта в смеси (Схема 73).

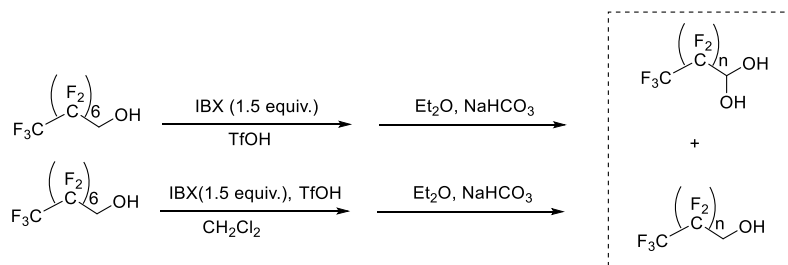


Схема 73 – Окисление фторированных спиртов реагентом IBX-2HOTf в отсутствие трифторуксусной кислоты

Подобный ход реакции может быть объяснен через механизм, где на первой стадии происходит нуклеофильная атака атома иода спиртовым гидроксилом (Схема 74). Последовательное элиминирование трифлатной группы и воды приводит к образованию промежуточного соединения **A**. В присутствие трифторуксусной кислоты в реакционной массе трифторацетат-анион атакует α -углеродный атом спиртового фрагмента в результате чего образуется сложный эфир трифторуксусной кислоты. Также соединение **A** может разлагаться с образованием альдегида и восстановленной формы ИВА. В случае неполной конверсии промежуточного продукта **A**, при гидролизе может образовываться спирт. Этим объясняется появление спирта в составе продуктов реакции в отсутствие трифторуксусной кислоты при полной конверсии субстрата.

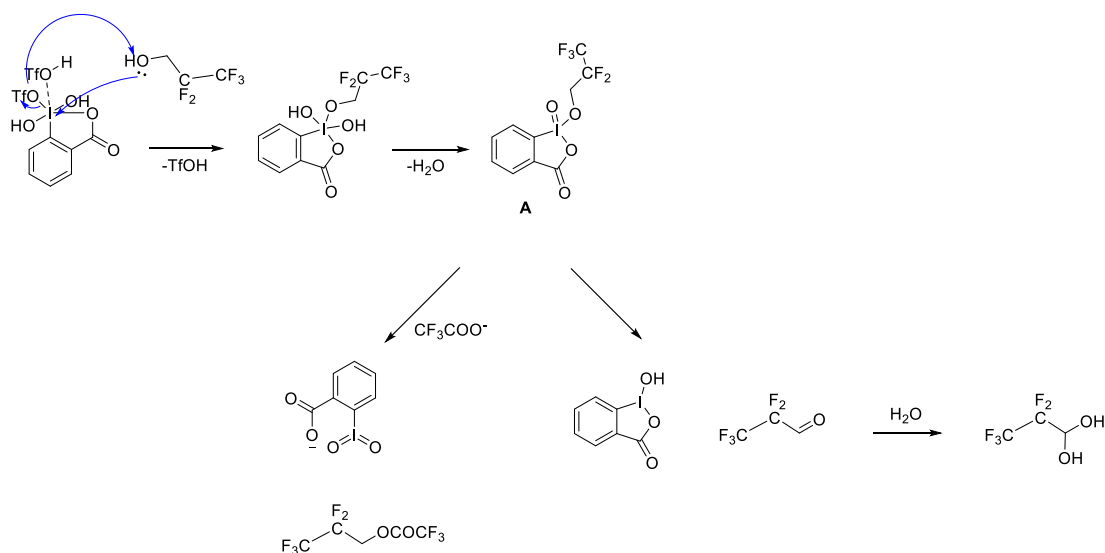


Схема 74 – Предполагаемый механизм окисления фторированных спиртов

Все ранее обозначенные проблемы удалось решить кипячением смеси IBX, трифторметансульфокислоты и фторированного спирта в хлористом метиле в объеме, достаточном для растворения спирта. Данная процедура позволила выделить продукты окисления с хорошими выходами (Таблица 9). К сожалению, в случаях **33c** и **33d** все еще наблюдалась очень плохая растворимость, в результате чего выходы составили соответственно 35% и 8%.

Таблица 9 – Синтез фторированных альдегидролов^a

$\text{F}_3\text{C}-\text{C}(\text{F}_2)_n\text{OH} \xrightarrow[\text{CH}_2\text{Cl}_2, \Delta, 1\text{h}]{1. \text{IBX (1.5 equiv.)}, \text{TfOH}} \text{F}_3\text{C}-\text{C}(\text{F}_2)_n\text{CHO}$ 33 a-e		
Продукт	n	Выход ^b , %
33e	5	79
33a	6	82
33b	8	77
33c	10	35
33d	12	8

^aУсловия реакции: 0.25 ммоль фторированного спирта, 0.5 ммоль, 60°C, хлористый метил 3-20 мл; ^bПрепаративные выходы

Таким образом, был разработан новый окислительный реагент IBX-2HOTf, способный окислять органические растворители, такие как ацетон или

ацетонитрил и показавший высокую окислительную активность в реакциях с различными трудно окисляемыми субстратами.

5.1 Экспериментальная часть

Характеристики приборов, методов и материалов аналогичны приведенным в разделе 3.1 главы 3. Детектирование пятен проводили УФ-светом при длине волны 254 нм, основным раствором перманганата калия, раствором 2,4-динитрофенилгидразина и в йодной камере.

Метод синтеза реагента IBX-2HOTf (29)

К суспензии 2-иодоксибензойной кислоты (5 ммоль, 1.4 г) в 20 мл хлористого метилена при охлаждении до 0°C по каплям добавлялась трифторметансульфокислота (11.3 ммоль, 1 мл). После образования нерастворимого желтого масла к реакционной массе добавлялась трифторуксусная кислота (0,3 мл). Реакционная масса перемешивалась в течение 4 часов, после чего кристаллический продукт фильтровался и промывался сухим хлористым метиленом. Продукт сушился под вакуумом. Выход 80-95%. $T_{пл}=110-112^{\circ}\text{C}$. ^1H ЯМР (400 МГц, $\text{MeCN}-d_3$) δ 8.43 (д, $J = 8.1$ Гц, 1H), 8.34 (д, $J = 7.6$ Гц, 1H), 8.27 (т, $J = 7.8$ Гц, 1H), 8.03 (т, $J = 7.5$ Гц, 1H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, CD_3CN) δ 172.9, 146.7, 138.2, 136.1, 133.3, 126.5, 125.4, 121.1 (кв, $J=317$ Гц, CF_3SO_3^-). ^{19}F ЯМР (376 МГц, CD_3CN) δ -79.58.

Синтез 1-адамантола (30). *Метод А* Смесь адамантана (1 ммоль, 136 мг), IBX-2HOTf (1.1 ммоль, 657 мг), хлороформа (3 мл), трифторуксусной кислоты (0.5 мл) нагревают при 60 °C в течение 30 минут до исчезновения адамантана по ТСХ (элюент гексан). Хроматограму проявляли в йодной камере. После чего растворитель отгонялся под вакуумом и продукты экстрагировались хлористым метиленом. Органическая фаза дополнительно промывалась раствором гидроксида калия, после чего сушили над Na_2SO_4 . Далее растворитель отгоняли под вакуумом. К полученной смеси добавляли гидроксид натрия (1 ммоль, 40 мг) и метанол (5 мл). Полученную смесь перемешивали в течение 1 часа. К раствору добавляли воду (5 мл) и проводили экстракцию хлористым

метиленом (3*5 мл). Органический слой сушили над сульфатом Na_2SO_4 , затем отгоняли растворитель и сушили продукт под вакуумом. Выход 86%.

Метод Б Смесь адамантана (1 ммоль, 136 мг), IBX (1.1 ммоль, 308 мг), TfOH (1.1 ммоль, 100 мкл) хлороформа (3 мл), трифторуксусной кислоты (0.5 мл) нагревают при 60 °C в течение 30 минут до исчезновения адамантана по ТСХ (элюент гексан). Хроматограму проявляли в йодной камере. После чего растворитель отгонялся под вакуумом и продукты экстрагировались хлористым метиленом. Органическая фаза дополнительно промывалась раствором карбоната натрия, после чего осушалась над Na_2SO_4 . Растворитель отгоняли под вакуумом. К полученной смеси добавляли гидроксид натрия (1 ммоль, 40 мг) и метанол (5 мл). Полученную смесь перемешивали в течение 1 часа. К раствору добавляли воду (5 мл) и проводили экстракцию хлористым метиленом (3*5 мл). Органический слой сушили над сульфатом Na_2SO_4 , после чего отгоняли растворитель и сушили продукт под вакуумом. Выход 87%. Белые кристаллы $T_{\text{пл}}=279-280^\circ\text{C}$ (лит $T_{\text{пл}}=280-282^\circ\text{C}$ [242]). ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3) δ 2.13 (с, 3H), 1.92 – 1.37 (м, 12H).

Синтез антрахинона (32). К смеси антрона (0.25 ммоль, 49 мг) и хлористого метилена (2 мл) при перемешивании добавляют IBX-2HOTf (1.1 ммоль, 194 мг). Реакционная масса перемешивалась в течение 30 минут. Ход реакции отслеживали по ТСХ (гексан:EtOAc 9:1). По окончании реакции смесь разбавляли водой, после чего продукт экстрагировался хлористым метиленом (3*15 мл). Органическая фаза дополнительно промывалась раствором карбоната натрия, после чего ее сушили над Na_2SO_4 . Растворитель отгоняли под вакуумом. Выход 85%. Бежевые кристаллы. $T_{\text{пл}}=289-290^\circ\text{C}$ (лит $T_{\text{пл}}=280-282^\circ\text{C}$ [243]). ^1H ЯМР (400 МГц, $\text{DMSO}-d_6$) δ 8.22 (т, $J = 4.7$ Гц, 1H), 7.99 – 7.91 (м, 1H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, $\text{DMSO}-d_6$) δ 182.6, 134.7, 133.1, 126.8.

Синтез 4-(трет-бутил)циклогекс-2-ен-1-она (32). К смеси 4-(трет-бутил)циклогексан-1-она (0.25 ммоль, 38 мг), карбоната калия (1.3 ммоль, 45мг), ацетонитрила (1.5 мл) при перемешивании добавляют IBX-2HOTf (1.3 ммоль, 194 мг). Реакционная масса перемешивалась в течение 80 минут. Ход реакции

отслеживали по ТСХ (элюент гексан:EtOAc 9:1). Хроматограму проявляли раствором 2,4-динитрофенилгидразина. По окончании реакции смесь разбавляли водой, после чего продукт экстрагировался хлористым метиленом (3*5мл). Органическая фаза дополнительно промывалась раствором карбоната натрия, затем ее сушили над Na₂SO₄. Растворитель отгоняли под вакуумом. Продукт очищали с использованием колоночной хроматографии на силикагеле (Элюент гексан: EtOAc 9:1). Выход 87%. Масло. ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 7.02 (дт, *J* = 10.4, 2.0 Гц, 1H), 6.04 (ддд, *J* = 10.4, 2.8, 1.2 Гц, 1H), 2.52 (д, *J* = 16.4 Гц, 1H), 2.34 (тд, *J* = 16.4, 15.6, 5.2 Гц, 1H), 2.20 (д, *J* = 11.2 Гц, 1H), 2.10 (д, *J* = 13.2 Гц, 1H), 1.84 – 1.66 (м, 1H), 0.97 (с, 9H). ¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃) δ 200.4, 153.30, 130.0, 47.0, 37.9, 33.1, 27.5, 24.5.

Типовая методика синтеза альдегидролов (33a-e). К смеси фторированного спирта (0.25 ммоль), IBX (0.5 ммоль, 140 мг) в хлористом метиле (3-20 мл) при охлаждении была добавлена трифторметансульфокислота (1 ммоль, 88 мкл). Реакционная масса кипятилась от 30 мин до 4 часов. Ход реакции определяли по ТСХ (Элюент Гексан:EtOAc 3:1). Пластины проявляли основным раствором перманганата калия. По окончании реакции смесь охлаждалась и к ней добавлялся диэтиловый эфир (10 мл) и насыщенный раствор Na₂S₂O₃ (200 мкл). Образовавшиеся белые кристаллы отделялись фильтрованием и к маточному раствору добавлялось 100 мг Na₂CO₃. Раствор перемешивали в течение 30 минут, далее отфильтровывали от остатков карбоната натрия. Маточный раствор сушили над сульфатом натрия. Растворитель отгоняли под вакуумом. Очистка продуктов проводилась с использованием колоночной хроматографии на силикагеле (Элюент Гексан:EtOAc 5:1).

2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-пентадекафтороктан-1,1-диол (33a) Выход 82%. ¹H ЯМР (400 МГц, Ацетон-*d*₆) δ 6.43 (д, *J* = 7.2 Гц, 2H), 5.43 (п, *J* = 8 Гц 1H). ¹⁹F ЯМР (376 МГц, Ацетон-*d*₆) δ -81.67 (с, 3F), -122.51 (с, 4F), -122.99 (с, 2F), -123.28 (с, 2F), -126.72 (с, 2F), -128.47 (с, 2F).

2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-нонадекафтордекан-1,1-диол (33b) Выход 77%. ¹H ЯМР (300 МГц, Ацетон-*d*₆) δ 6.46 (д, *J* = 7.2 Гц, 2H), 5.43 (п, *J* =

7.5 Гц 1H). ^{19}F ЯМР (471 МГц, Ацетон- d_6) δ -81.63 (с, 3F), -122.41 (с, 8F), -123.03 (с, 2F), -123.27 (с, 2F), -126.75 (с, 2F), -128.52 (с, 2F).

2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-трикозафтордодекан-1,1-диол (33с) Выход 35%. ^1H ЯМР (300 МГц, Ацетон- d_6) δ 6.43 (д, $J = 7.2$ Гц, 2H), 5.43 (п, $J = 8.1$ Гц 1H). ^{19}F ЯМР (376 МГц, Ацетон- d_6) δ -81.69 (с, 3F), -122.28 (с, 10F), -122.45 (с, 2F), -123.06 (с, 2F), -123.28 (с, 2F), -126.78 (с, 2F), -128.56 (с, 2F).

2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-трикозафтордодекан-1,1-диол (33с) Выход 8%. ^1H ЯМР (300 МГц, Ацетон- d_6) δ 6.40 (д, $J = 7.5$ Гц, 2H), 5.40 (п, $J = 7.8$ Гц 1H). ^{19}F ЯМР (376 МГц, Ацетон- d_6) δ -81.63 (с, 3F), -122.18 (с, 14F), -122.38 (с, 2F), -123.02 (с, 2F), -123.23 (с, 2F), -126.72 (с, 2F), -128.52 (с, 2F).

2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-тридекафторгептан-1,1-диол (33е)

Выход 79%. ^1H ЯМР (500 МГц, Ацетон- d_6) δ 6.27 (д, $J = 7.0$ Гц, 2H), 5.36 – 5.27 (м, 1H). ^{19}F ЯМР (471 МГц, Ацетон- d_6) δ -81.7 (с, 3F), -122.65 (с, 2F), -123.04 (с, 2F), -123.37 (с, 2F), -126.76 (с, 2F), -128.49 (с, 2F).

Выводы

1. Разработан новый мягкий метод синтеза широкого ряда иодиларенов из иодаренов с использованием Оксона как дешевого и экологичного окислителя.

2. Изучено влияние заместителей в 1-арилбензидоксолонах на кинетические параметры процесса нуклеофильного замещения с азид-анионом, и показано: 1) Электроноакцепторные заместители в бензидоксольном кольце значительно ускоряют данный процесс, в то время как метильные заместители в арильном фрагменте замедляют за счет стерических эффектов; 2) Электронные и стерические эффекты заместителей не влияют на селективность процесса. С использованием теоретических и экспериментальных подходов был уточнен ранее предлагаемый механизм реакции и установлено, что наличие связи I-O препятствует лигандному обмену.

3. Разработаны новые методы синтеза широкого ряда диарилиодониевых солей, содержащих в структуре остатки бромистоводородной, трифторуксусной и трифторметансульфонатной кислот; а также нового класса цвиттер-ионных иодониевых солей – 4-арилиодонийбензолсульфонатов.

4. Был получен ранее неизвестный реагент на основе трифторметансульфонатного производного 2-иодоксибензойной кислоты и показана его высокая реакционная способность в реакциях окисления циклоалканов и фторированных спиртов.

Список литературы

1. Yoshimura A., Zhdankin V. V. Advances in synthetic applications of hypervalent iodine compounds //Chemical Reviews. – 2016. – 116. – 5. – 3328-3435;
2. Zhdankin V. V. Hypervalent iodine chemistry: preparation, structure, and synthetic applications of polyvalent iodine compounds. – John Wiley & Sons, 2013;
3. Wirth T. Hypervalent iodine chemistry in synthesis: Scope and new directions //Angewandte Chemie International Edition. – 2005. – 44. – 24. – 3656-3665;
4. Stang P. J. Polyvalent iodine in organic chemistry //The Journal of organic chemistry. – 2003. – 68. – 8. – 2997-3008;
5. Parra A., Reboredo S. Chiral hypervalent iodine reagents: synthesis and reactivity //Chemistry-A European Journal. – 2013. – 19. – 51. – 17244-17260;
6. Yusubov M. S., V Zhdankin V. Hypervalent iodine reagents and green chemistry //Current Organic Synthesis. – 2012. – 9. – 2. – 247-272;
7. Sun C. L., Shi Z. J. Transition-metal-free coupling reactions //Chemical reviews. – 2014. – 114. – 18. – 9219-9280;
8. Ladziata U., Zhdankin V. V. Hypervalent iodine (V) reagents in organic synthesis //Arkivoc. – 2006. – 9. – 26-58.
9. Yoshimura A., Yusubov M. S., Zhdankin V. V. Synthetic applications of pseudocyclic hypervalent iodine compounds //Organic & biomolecular chemistry. – 2016. – 14. – 21. – 4771-4781;
10. Silva Jr L. F., Olofsson B. Hypervalent iodine reagents in the total synthesis of natural products //Natural product reports. – 2011. – 28. – 10. – 1722-1754;
11. Li, Y., Hari, D. P., Vita, M. V., Waser, J. Cyclic Hypervalent Iodine Reagents for Atom-Transfer Reactions: Beyond Trifluoromethylation //Angewandte Chemie International Edition. – 2016. – 55. – 14. – 4436-4454;
12. Zhdankin V. V. Benziiodoxole-based hypervalent iodine reagents in organic synthesis //Current Organic Synthesis. – 2005. – 2. – 1. – 121-145;
13. Charpentier J., Früh N., Togni A. Electrophilic trifluoromethylation by use of hypervalent iodine reagents //Chemical reviews. – 2014. – 115. – 2. – 650-682;

14. Wirth T. Oxidations and rearrangements //Hypervalent Iodine Chemistry. – 2003. – 185-208;
15. Wirth T. (ed.). Hypervalent Iodine Chemistry. – Berlin: Springer, 2016. – 373;
16. Lauriers A. J. D., Legault C. Y. Enol and Ynol Surrogates: Promising Substrates for Hypervalent Iodine Chemistry //Asian Journal of Organic Chemistry. – 2016. – 5. – 9. – 1078-1099;
17. Dohi T., Kita Y. Hypervalent iodine reagents as a new entrance to organocatalysts //Chemical Communications. – 2009. – 16. – 2073-2085;
18. Singh F. V., Wirth T. Hypervalent Iodine-Catalyzed Oxidative Functionalizations Including Stereoselective Reactions //Chemistry–An Asian Journal. – 2014. – 9. – 4. – 950-971;
19. Parra A., Reboredo S. Chiral hypervalent iodine reagents: synthesis and reactivity //Chemistry-A European Journal. – 2013. – 19. – 51. – 17244-17260;
20. Wang L., Liu J. Synthetic applications of hypervalent iodine (III) reagents enabled by visible light photoredox catalysis //European Journal of Organic Chemistry. – 2016. – 2016. – 10. – 1813-1824;
21. Merritt E. A., Olofsson B. Diaryliodonium salts: a journey from obscurity to fame //Angewandte Chemie International Edition. – 2009. – 48. – 48. – 9052-9070;
22. Grushin V. V. Cyclic diaryliodonium ions: old mysteries solved and new applications //Chemical Society Reviews. – 2000. – 29. – 5. – 315-324;
23. Aradi, K., Tóth, B., Tolnai, G. L., Novák, Z. Diaryliodonium Salts in Organic Syntheses: A Useful Compound Class for Novel Arylation Strategies //Synlett. – 2016. – 27. – 10. – 1456-1485;
24. Fañanás-Mastral M. Copper-Catalyzed Arylation with Diaryliodonium Salts //Synthesis. – 2017. – 49. – 09. – 1905-1930;
25. Yusubov M. S., Maskhev A. V., Zhdankin V. V. Iodonium salts in organic synthesis //ARKIVOC: Online Journal of Organic Chemistry. – 2011;
26. Zhdankin V. V. CC-bond forming reactions //Hypervalent Iodine Chemistry. – Springer Berlin Heidelberg, 2003. – 99-136;

27. Olofsson B. Arylation with Diaryliodonium Salts //Hypervalent Iodine Chemistry. – Springer International Publishing, 2015. – 135-166;
28. He M., Swager T. M. Covalent Functionalization of Carbon Nanomaterials with Iodonium Salts //Chemistry of Materials. – 2016. – 28. – 23. – 8542-8549;
29. Chan, C. K., Beechem, T. E., Ohta, T., Brumbach, M. T., Wheeler, D. R., Stevenson, K. J. Electrochemically driven covalent functionalization of graphene from fluorinated aryl iodonium salts //The Journal of Physical Chemistry C. – 2013. – 117. – 23. – 12038-12044;
30. Weissmann M., Baranton S., Coutanceau C. Modification of carbon substrates by aryl and alkynyl iodonium salt reduction //Langmuir. – 2010. – 6. – 18. – 15002-15009;
31. Vase, K. H., Holm, A. H., Pedersen, S. U., Daasbjerg, K. Immobilization of aryl and alkynyl groups onto glassy carbon surfaces by electrochemical reduction of iodonium salts //Langmuir. – 2005. – 21. – 18. – 8085-8089;
32. Vase, K. H., Holm, A. H., Norrman, K., Pedersen, S. U., Daasbjerg, K. Covalent grafting of glassy carbon electrodes with diaryliodonium salts: new aspects //Langmuir. – 2007. – 23. – 7. – 3786-3793;
33. Crivello J. V. Cationic polymerization—iodonium and sulfonium salt photoinitiators //Initiators—poly-reactions—optical activity. – Springer, Berlin, Heidelberg, 1984. – 1-48;
34. Crivello J. V. Diaryliodonium Salt Photoacid Generators //Iodine Chemistry and Applications. – 2014. – 459;
35. Crivello J. Sensitization of Cationic Photopolymerizations //Dyes and Chromophores in Polymer Science. – 2015. – 45-79;
36. Yusubov, M. S., Svitich, D. Y., Larkina, M. S., Zhdankin, V. V. Applications of iodonium salts and iodonium ylides as precursors for nucleophilic fluorination in Positron Emission Tomography //ARKIVOC: Online Journal of Organic Chemistry. – 2013;

37. Brooks, A. F., Topczewski, J. J., Ichiishi, N., Sanford, M. S., Scott, P. J. Late-stage [18F] fluorination: new solutions to old problems //Chemical science. – 2014. – 5. – 12. – 4545-4553;
38. van der Born, D., Pees, A., Poot, A. J., Orru, R. V., Windhorst, A. D., Vugts, D. J. Fluorine-18 labelled building blocks for PET tracer synthesis //Chemical Society Reviews. – 2017. – 46. – 15. – 4709-4773;
39. McCammant, M. S., Thompson, S., Brooks, A. F., Krska, S. W., Scott, P. J., Sanford, M. S. Cu-mediated C–H 18F-fluorination of electron-rich (hetero) arenes //Organic Letters. – 2017. – 19. – 14. – 3939-3942;
40. Kim, J., Moon, B. S., Lee, B. C., Lee, H. Y., Kim, H. J., Choo, H., Pae N.A., Cho Y.S., Min, S. J. A Potential PET Radiotracer for the 5-HT_{2C} Receptor: Synthesis and in Vivo Evaluation of 4-(3-[18F] fluorophenethoxy) pyrimidine //ACS Chemical Neuroscience. – 2017. – 8. – 5. – 996-1003;
41. Stang P. J., Zhdankin V. V. Organic polyvalent iodine compounds //Chemical reviews. – 1996. – 96. – 3. – 1123-1178;
42. Alcock N. W., Countryman R. M. Secondary bonding. Part 1. Crystal and molecular structures of (C₆H₅)₂IX (X= Cl, Br, or I) //Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions. – 1977. – 3. – 217-219;
43. Alcock N. W., Harrison W. D., Howes C. Secondary bonding. Part 13. Aryl-tellurium (IV) and-iodine (III) acetates and trifluoroacetates. The crystal and molecular structures of bis-(p-methoxyphenyl) tellurium diacetate, μ -oxo-bis [diphenyltrifluoroacetoxytellurium] hydrate, and [bis (trifluoroacetoxo) iodo] benzene //Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions. – 1984. – 8. – 1709-1716;
44. Beringer, F. M., Ganis, P., Avitabile, G., Jaffe, H. Synthesis, structure, and reactions of a benzioldium cation //The Journal of Organic Chemistry. – 1972. – 37. – 6. – 879-886;
45. Postnikov, P. S., Guselnikova, O. A., Yusubov, M. S., Yoshimura, A., Nemykin, V. N., Zhdankin, V. V. Preparation and X-ray structural study of dibenzioldium derivatives //The Journal of organic chemistry. – 2015. – 80. – 11. – 5783-5788;

46. Batchelor R. J., Birchall T., Sawyer J. F. Crystal structure and iodine-127 Moessbauer spectrum of diphenyliodonium-2-carboxylate hydrate, $C_{13}H_9IO_2 \cdot nH_2O$: secondary vs. hydrogen bonding //Inorganic Chemistry. – 1986. – 25. – 9. – 1415-1420;
47. Yusubov, M. S., Yusubova, R. Y., Nemykin, V. N., Zhdankin, V. V. Preparation and X-ray structural study of 1-arylbenziodoxolones //The Journal of organic chemistry. – 2013. – 78. – 8. – 3767-3773;
48. Hartmann C., Meyer V. Ueber eine neue Klasse jodhaltiger, stickstofffreier organischer Basen //European Journal of Inorganic Chemistry. – 1894. – 27. – 1. – 426-432;
49. Hartmann C., Meyer V. Ueber die Jodoniumbasen //European Journal of Inorganic Chemistry. – 1894. – 27. – 1. – 502-509;
50. Willgerodt C. Zur Kenntniss der Darstellung des Diphenyljodiniumjodids aus dem Jodobenzol //European Journal of Inorganic Chemistry. – 1896. – 29. – 2. – 2008-2009;
51. H. J. Lucas, E. R. Kennedy. Diphenyliodonium iodide// Organic Synthesis. – 1942. – 22. – 52;
52. Beringer, F. M., Drexler, M., Gindler, E. M., Lumpkin, C. C. Diaryliodonium Salts. I. Synthesis //Journal of the American Chemical Society. – 1953. – 75. – 11. – 2705-2708;
53. Beringer, F. M., Bachofner, H. E., Falk, R. A., Leff, M. Diaryliodonium Salts. VII. 2, 2'-Dithienyl-and Phenyl-2-thienyliodonium Salts //Journal of the American Chemical Society. – 1958. – 80. – 16. – 4279-4281;
54. Beringer, F. M., Falk, R. A., Karniol, M., Lillien, I., Masullo, G., Mausner, M., Sommer, E. Diaryliodonium Salts. IX. The Synthesis of Substituted Diphenyliodonium Salts//Journal of the American Chemical Society. – 1959. – 81. – 2. – 342-351;
55. Beringer F. M., Lillien I. Diaryliodonium Salts. XIII. Salts in which the Cations Bear Carboxyl, Hydroxyl, Alkoxy or Amino Groups//Journal of the American Chemical Society. – 1960. – 82. – 3. – 725-731;

56. Beringer F. M., Dehn Jr J. W., Winicov M. Diaryliodonium Salts. XIV. Reactions of Organometallic Compounds with Iodosobenzene Dichlorides and with Iodonium Salts//Journal of the American Chemical Society. – 1960. – 82. – 11. – 2948-2952;
57. Beringer, F. M., Brierley, A., Drexler, M., Gindler, E. M., Lumpkin, C. C. Diaryliodonium Salts. II. The Phenylation of Organic and Inorganic Bases//Journal of the American Chemical Society. – 1953. – 75. – 11. – 2708-2712;
58. Beringer F. M., Gindler E. M. Diaryliodonium Salts. III. Kinetics of the Reaction of Diphenyliodonium and Phenoxide Ions//Journal of the American Chemical Society. – 1955. – 77. – 12. – 3203-3207;
59. Bachofner H. E., Beringer F. M., Meites L. Diaryliodonium Salts. V. The Electroreduction of Diphenyliodonium Salts//Journal of the American Chemical Society. – 1958. – 80. – 16. – 4269-4274;
60. Beringer F. M., Mausner M. Diaryliodonium Salts. VIII. Decomposition of Substituted Diphenyliodonium Halides in Inert Solvents^{1, 2} //Journal of the American Chemical Society. – 1958. – 80. – 17. – 4535-4536;
61. . Chen D. J., Chen Z. C. Hypervalent iodine in synthesis 59: application of polymeric diaryliodonium salts as aryl transfer reagents in SPOS //Synlett. – 2000. – 2000. – 08. – 1175-1177;
62. Huang X., Zhu Q., Xu Y. Synthesis of Polymeric Diaryliodonium Salts and Its Use in Preparation of Diaryl Sulfides and Diaryl Ethers //Synthetic Communications. – 2001. – 31. – 18. – 2823-2828;
63. Wu, Y., Izquierdo, S., Vidossich, P., Lledós, A., Shafir, A. NH-Heterocyclic Aryliodonium Salts and their Selective Conversion into N1-Aryl-5-iodoimidazoles //Angewandte Chemie. – 2016. – 128. – 25. – 7268-7272.
64. Neiland O. Ya and. Karele B. Ya New type of iodonium salt //USSR Journal of Organic Chemistry. – 1977. – 6. – 889-890;
65. Koser, G. F., Wettach, R. H., Troup, J. M., Frenz, B. A. Hypervalent organoiodine. Crystal structure of phenylhydroxytosyloxyiodine //The Journal of Organic Chemistry. – 1976. – 41. – 22. – 3609-3611;

66. Koser G. F., Wettach R. H. [Hydroxy (tosyloxy) iodo] benzene, a versatile reagent for the mild oxidation of aryl iodides at the iodine atom by ligand transfer //The Journal of Organic Chemistry. – 1980. – 45. – 8. – 1542-1543;
67. Margida A. J., Koser G. F. Direct condensation of [hydroxy (tosyloxy) iodo] arenes with thiophenes. A convenient, mild synthesis of aryl (2-thienyl) iodonium tosylates //The Journal of Organic Chemistry. – 1984. – 49. – 19. – 3643-3646;
68. Koser G. F., Wettach R. H., Smith C. S. New methodology in iodonium salt synthesis. Reactions of [hydroxy (tosyloxy) iodo] arenes with aryltrimethylsilanes //The Journal of Organic Chemistry. – 1980. – 45. – 8. – 1543-1544;
69. Carman C. S., Koser G. F. Regiospecific synthesis of aryl (2-furyl) iodonium tosylates, a new class of iodonium salts, from [hydroxy (tosyloxy) iodo] arenes and 2-(trimethylsilyl) furans in organic solvents //The Journal of Organic Chemistry. – 1983. – 48. – 15. – 2534-2539;
70. Ochiai, M., Sumi, K., Takaoka, Y., Kunishima, M., Nagao, Y., Shiro, M., Fujita, E. Reactions of vinylsilanes with lewis acid-activated iodosylbenzene: Stereospecific syntheses of vinyliodonium tetrafluoroborates and their reactions as highly activated vinyl halides //Tetrahedron. – 1988. – 44. – 13. – 4095-4112;
71. Stang P. J., Zhdankin V. V. Preparation and characterization of a macrocyclic tetraaryltetraiodonium compound, cyclo (Ar₄I₄)⁴⁺. cntdot. 4X⁻. A unique, charged, cationic molecular box //Journal of the American Chemical Society. – 1993. – 115. – 21. – 9808-9809;
72. Radhakrishnan U., Stang P. J. Synthesis and characterization of cationic iodonium macrocycles //The Journal of organic chemistry. – 2003. – 68. – 24. – 9209-9213;
73. Kitamura, T., Furuki, R., Nagata, K., Taniguchi, H., Stang, P. J. Preparation of (p-Phenylene) bis (aryliodonium) Ditriflates and their Double Substitution by Some Nucleophiles //Journal of organic chemistry. – 1992. – 57. – 25. – 6810-6814;

74. Kitamura, T., Matsuyuki, J. I., Nagata, K., Furuki, R., Taniguchi, H. A convenient preparation of diaryliodonium triflates //Synthesis. – 1992. – 1992. – 10. – 945-946;
75. Kitamura T., Matsuyuki J., Taniguchi H. Improved preparation of diaryliodonium triflates //Synthesis. – 1994. – 1994. – 02. – 147-148;
76. Kitamura T., Nagata K., Taniguchi H. A novel hypervalent iodine reagent prepared from o-iodosylbenzoic acid and trifluoromethanesulfonic acid preparation and reactions of alkynyl (o-carboxyphenyl) iodonium triflates //Tetrahedron letters. – 1995. – 36. – 7. – 1081-1084;
77. Kitamura, T., Yamane, M., Inoue, K., Todaka, M., Fukatsu, N., Meng, Z., Fujiwara, Y. A new and efficient hypervalent iodine– benzyne precursor,(phenyl)[o-(trimethylsilyl) phenyl] iodonium triflate: Generation, trapping reaction, and nature of benzyne //Journal of the American Chemical Society. – 1999. – 121. – 50. – 11674-11679;
78. Kasumov, T. M., Pirguliyev, N. S., Brel, V. K., Grishin, Y. K., Zefirov, N. S., Stang, P. J. New one-pot method for the stereoselective synthesis of (E)-[β -(trifluoromethylsulfonyloxy)-alkenyl](Aryl) iodonium triflates //Tetrahedron. – 1997. – 53. – 38. – 13139-13148;
79. Pike, V., Widdowson, D. Synthesis of functionalised unsymmetrical diaryliodonium salts //Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1. – 1997. – 17. – 2463-2466;
80. Tohma, H., Maruyama, A., Maeda, A., Maegawa, T., Dohi, T., Shiro, M., Morita T., Kita, Y. Preparation and Reactivity of 1, 3, 5, 7-Tetrakis [4-(diacetoxyiodo) phenyl] adamantane, a Recyclable Hypervalent Iodine (III) Reagent //Angewandte Chemie International Edition. – 2004. – 43. – 27. – 3595-3598;
81. Roh K. R., Kim J. Y., Kim Y. H. Novel synthesis of 5-phenyliodonium triflate substituted uracil nucleosides //Chemistry letters. – 1998. – 27. – 11. – 1095-1096;
82. Zhdankin, V. V., Crittall, C. M., Stang, P. J., Zefirov, N. S. A general approach to unsymmetrical tricoordinate iodonanes: Single step preparation of mixed

iodosobenzene sulfonates PhI (X) OSO₂R, via reaction of iodosobenzene with Me₃SiX //Tetrahedron Letters. – 1990. – 31. – 34. – 4821-4824;

83. Stang P., Ullmann J. Synthesis of Ethenyl (phenyl) iodonium Triflate, [H₂C=CHPh][OSO₂CF₃], and Its Application as a Parent Vinyl Cation Equivalent //Angewandte Chemie International Edition. – 1991. – 30. – 11. – 1469-1470;

84. Stang P. J., Zhdankin V. V. Bis [phenyl [(perfluoroalkanesulfonyl) oxy] iodo] acetylene, PhI⁺ C≡CI+Ph•2RFSO₃⁻, and 1, 4bis [phenyl [(perfluoroalkanesulfonyl) oxy] iodo]-1, 3-butadiyne, PhI⁺ C≡C-C≡CI+ Ph•2RFSO₃⁻ //Journal of the American Chemical Society. – 1990. – 112. – 17. – 6437-6438;

85. Gallop, P. M., Paz, M. A., Fluckiger, R., Stang, P. J., Zhdankin, V. V., Tykwinski, R. R. Highly effective PQQ inhibition by alkynyl and aryl mono-and diiodonium salts //Journal of the American Chemical Society. – 1993. – 115. – 25. – 11702-11704;

86. Zhdankin V. V., Scheuller M. C., Stang P. J. A general approach to aryl (cyano) iodonium triflates-versatile iodonium transfer reagents //Tetrahedron letters. – 1993. – 34. – 43. – 6853-6856;

87. Bykowski, D., McDonald, R., Hinkle, R. J., Tykwinski, R. R. Structural and electronic characteristics of thienyl (aryl) iodonium triflates //The Journal of organic chemistry. – 2002. – 67. – 9. – 2798-2804;

88. Pike, V., Widdowson, D. Facile synthesis of substituted diaryliodonium tosylates by treatment of aryltributylstannanes with Koser's reagent //Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1. – 1999. – 3. – 245-248;

89. Martin-Santamaria, S., Carroll, M. A., Carroll, C. M., Carter, C. D., Pike, V. W., Rzepa, H. S., Widdowson, D. A. Fluoridation of heteroaromatic iodonium salts—experimental evidence supporting theoretical prediction of the selectivity of the process //Chemical Communications. – 2000. – 8. – 649-650;

90. Chun J. H., Pike V. W. Regiospecific syntheses of functionalized diaryliodonium tosylates via [hydroxy (tosyloxy) iodo] arenes generated in situ from

(diacetoxyiodo) arenes //The Journal of organic chemistry. – 2012. – 77. – 4. – 1931-1938;

91. Kitamura, T., Inoue, D., Wakimoto, I., Nakamura, T., Katsuno, R., Fujiwara, Y. Reaction of (diacetoxyiodo) benzene with excess of trifluoromethanesulfonic acid. A convenient route to para-phenylene type hypervalent iodine oligomers //Tetrahedron. – 2004. – 60. – 40. – 8855-8860;

92. Zhdankin, V. V., Kuposov, A. Y., Su, L., Boyarskikh, V. V., Netzel, B. C., Young, V. G. Synthesis and Structure of Amino Acid-Derived Benziodazoles: New Hypervalent Iodine Heterocycles //Organic letters. – 2003. – 5. – 9. – 1583-1586;

93. Zhang M. R., Kumata K., Suzuki K. A practical route for synthesizing a PET ligand containing [18 F] fluorobenzene using reaction of diphenyliodonium salt with [18 F] F⁻ //Tetrahedron Letters. – 2007. – 48. – 49. – 8632-8635;

94. Ochiai, M., Kitagawa, Y., Takayama, N., Takaoka, Y., Shiro, M. Synthesis of Chiral Diaryliodonium Salts, 1, 1'-Binaphthyl-2-yl (phenyl) iodonium Tetrafluoroborates: Asymmetric α -Phenylation of β -Keto Ester Enolates //Journal of the American Chemical Society. – 1999. – 121. – 39. – 9233-9234;

95. Ochiai, M., Toyonari, M., Sueda, T., Kitagawa, Y. Boron-iodine (III) exchange reaction: Direct synthesis of diaryliodonium tetraarylborates from (diacetoxyiodo) arenes by the reaction with alkali metal tetraarylborates in acetic acid //Tetrahedron letters. – 1996. – 37. – 46. – 8421-8424;

96. Ochiai, M., Toyonari, M., Nagaoka, T., Chen, D. W., Kida, M. Stereospecific synthesis of vinyl (phenyl) iodonium tetrafluoroborates via boron-iodane exchange of vinylboronic acids and esters with hypervalent phenyliodanes //Tetrahedron letters. – 1997. – 38. – 38. – 6709-6712;

97. Carroll M. A., Pike V. W., Widdowson D. A. New synthesis of diaryliodonium sulfonates from arylboronic acids //Tetrahedron Letters. – 2000. – 41. – 28. – 5393-5396;

98. Yoshida M., Osafune K., Hara S. Facile synthesis of iodonium salts by reaction of organotrifluoroborates with p-iodotoluene difluoride //Synthesis. – 2007. – 2007. – 10. – 1542-1546;

99. Kalyani, D., Deprez, N. R., Desai, L. V., Sanford, M. S. Oxidative C–H Activation/C–C Bond Forming Reactions: Synthetic Scope and Mechanistic Insights //Journal of the American Chemical Society. – 2005. – 127. – 20. – 7330-7331;
100. Bailly, F., Barthen, P., Frohn, H. J., Köckerling, M. Aryl (pentafluorophenyl) iodoniumtetrafluoroborate: allgemeine Synthesemethode, typische Eigenschaften und strukturelle Gemeinsamkeiten //Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 2000. – 626. – 11. – 2419-2427;
101. Padelidakis V., Tyrre W., Naumann D. Synthesis and characterization of 2, 6-difluorophenyliodine (III) derivatives //Journal of fluorine chemistry. – 1999. – 99. – 1. – 9-15.
102. Kasumov, T. M., Brel, V. K., Kos, A. S., Zefirov, N. S. Phenyliodine (III) Sulfate as a New Reagent for Synthesis of Diaryliodonium Salts //Synthesis. – 1995. – 1995. – 07. – 775-776;
103. Dohi T., Yamaoka N., Kita Y. Fluoroalcohols: versatile solvents in hypervalent iodine chemistry and syntheses of diaryliodonium (III) salts //Tetrahedron. – 2010. – 66. – 31. – 5775-5785;
104. Dohi, T., Ito, M., Morimoto, K., Minamitsuji, Y., Takenaga, N., Kita, Y. Versatile direct dehydrative approach for diaryliodonium (III) salts in fluoroalcohol media //Chemical Communications. – 2007. – 40. – 4152-4154;
105. Beringer F. M., Nathan R. A. Diaryliodonium salts from aryllithium reagents with trans-chlorovinylidiodo dichloride //The Journal of Organic Chemistry. – 1969. – 34. – 3. – 685-689;
106. Beringer F. M., Nathan R. A. Iodonium salts from organolithium reagents with transchlorovinylidiodo dichloride //The Journal of Organic Chemistry. – 1970. – 35. – 6. – 2095-2096;
107. Gronovvitz S., Ander I. On the Base-catalyzed Reaction of Some Methyl Nitrothiophenes with Aldehydes. An Unexpected Cyclohexane Formation // Acta Chemica Scandinavica – 1975. – 29. – 4;

108. Gronowitz S., Holm B. Inverted reactivity of aryllithium derivatives V. On the syntheses of thiocyano-, phenylsulfinyl-, and phenoxy derivatives of thiophenes and furans //Journal of Heterocyclic Chemistry. – 1977. – 14. – 2. – 281-288;
109. Stang P. J., Olenyuk B., Chen K. Preparation of nitrogen-containing bis (heteroaryl) iodonium salts //Synthesis. – 1995. – 1995. – 08. – 937-938;
110. Stang P. J., Chen K. Hybrid, iodonium-transition metal, cationic tetranuclear macrocyclic squares //Journal of the American Chemical Society. – 1995. – 117. – 5. – 1667-1668;
111. Aggarwal V. K., Olofsson B. Enantioselective α -Arylation of Cyclohexanones with Diaryl Iodonium Salts: Application to the Synthesis of (-)-Epibatidine //Angewandte Chemie-German Edition. – 2005. – 117. – 34. – 5652-5655;
112. Kitamura, T., Furuki, R., Taniguchi, H., Stang, P. J Stereoselective Anti-Addition of Iodosylbenzene. Trifluoromethanesulfonic acid to Terminal Alkynes. Preparation of E-[β -(Trifluoromethanesulfonyloxy) vinyl] iodonium Triflates //Tetrahedron Lett. – 1990. – 31. – 703-704;
113. Kitamura, T., Furuki, R., Taniguchi, H., Stang, P. J. Electrophilic additions of iodosylbenzene activated by trifluoromethanesulfonic acid, [PhIO-TfOH], to alkynes //Tetrahedron. – 1992. – 48. – 35. – 7149-7156;
114. Kitamura T., Kotani M., Fujiwara Y. An efficient ligand exchange reaction of β -(triflyoxy) vinyliodonium triflates with aryllithium reagents leading to diaryliodonium triflates //Tetrahedron letters. – 1996. – 37. – 21. – 3721-3722;
115. Pirgulyev, N. S., Brel, V. K., Akhmedov, N. G., Zefirov, N. S. An Efficient Ligand Exchange Reaction of (E)-[β -(Trifluoromethanesulfonyloxy) ethenyl](phenyl) iodonium Triflates with Aryl- and Alkynyllithium Reagents Leading to Diaryl- and Alkynyliodonium Triflates //Synthesis. – 2000. – 2000. – 01. – 81-83;
116. Margida A. J., Koser G. F. Exchange of carbon ligands at iodine in iodonium salts. A direct synthesis of aryl (2-furyl) iodonium tosylates from aryl (tert-butylethynyl) iodonium tosylates //The Journal of Organic Chemistry. – 1984. – 49. – 24. – 4703-4706;

117. Masson I., Race E. The direct conversion of iodic acid and aromatic hydrocarbons into iodonium compounds //Journal of the Chemical Society (Resumed). – 1937. – 1718-1723;
118. Masson I. Organic and Inorganic Chemistry of Iodine Oxides //Nature. – 1937. – 139. – 15-151;
119. Tyrra W., Butler H., Naumann D. The preparation of bis (pentafluorophenyl) iodine (III) sulphonates from the reactions of iodine (III) compounds with pentafluorobenzene in strong acids //Journal of fluorine chemistry. – 1993. – 60. – 1. – 79-83;
120. Onys'ko, P. P., Kim, T. V., Kiseleva, O. I., Rassukana, Y. V., Gakh, A. A. Cascade iodination–fluorination synthesis of 2-fluorothiophene and 5-fluoro-2-thienyliodonium salts //Journal of Fluorine Chemistry. – 2009. – 130. – 5. – 501-504;
121. Stang P. J., Tykwinski R., Zhdankin V. V. Preparation of bis (heteroaryl) iodonium salts via an iodonium transfer reaction between di (cyano) iodonium triflate and organostannes //Journal of heterocyclic chemistry. – 1992. – 29. – 4. – 815-818;
122. Stang, P. J., Zhdankin, V. V., Tykwinski, R., Zefirov, N. S. (Dicyano) iodonium triflate-novel iodonium species and a versatile reagent for the preparation of iodonium salts via an iodonium transfer reaction with organostannanes //Tetrahedron letters. – 1992. – 33. – 11. – 1419-1422;
123. Zefirov, N. S., Kasumov, T. M., Koz'min, A. S., Sorokin, V. D., Stang, P. J., Zhdankin, V. V. Iodosyl fluorosulfate-A new efficient reagent for the direct synthesis of diaryliodonium salts //Synthesis. – 1993. – 1993. – 12. – 1209-1210;
124. Crivello J. V., Lam J. H. W. Diaryliodonium salts. A new class of photoinitiators for cationic polymerization //Macromolecules. – 1977. – 10. – 6. – 1307-1315;
125. DesMarteau, D. D., Pennington, W. T., Montanari, V., Thomas, B. H. Iodonium zwitterions //Journal of fluorine chemistry. – 2003. – 122. – 1. – 57-61;
126. Mei H., DesMarteau D. D. Bis (diaryliodonium) perfluorosulfonimide zwitterions as potential photo acid generators //Journal of Fluorine Chemistry. – 2014. – 160. – 12-15;

127. Justik M. W., Protasiewicz J. D., Updegraff J. B. Preparation and X-ray structures of 2-[(aryl) iodonio] benzenesulfonates: novel diaryliodonium betaines //Tetrahedron Letters. – 2009. – 50. – 44. – 6072-6075;

128. Hossain M. D., Kitamura T. Reaction of iodoarenes with potassium peroxodisulfate/trifluoroacetic acid in the presence of aromatics. Direct preparation of diaryliodonium triflates from iodoarenes //Tetrahedron. – 2006. – 62. – 29. – 6955-6960;

129. Hossain M. D., Ikegami Y., Kitamura T. Reaction of arenes with iodine in the presence of potassium peroxodisulfate in trifluoroacetic acid. Direct and simple synthesis of diaryliodonium triflates //The Journal of organic chemistry. – 2006. – 71. – 26. – 9903-9905;

130. Collette, J., McGreer, D., Crawford, R., Chubb, F., Sandin, R. B. Synthesis of some cyclic iodonium salts //Journal of the American Chemical Society. – 1956. – 78. – 15. – 3819-3820;

131. Beringer F. M., Kravetz L., Topliss G. B. Iodonium Salts Containing Heterocyclic Iodine1-3 //The Journal of Organic Chemistry. – 1965. – 30. – 4. – 1141-1148;

132. Heaney H., Lees P. Aryne Chemistry—X: Approaches to the preparation of 2, 2'-dihalogenobiphenyls in which the two halogens are different and the synthesis of substituted triphenylenes from 2-chloro-2'-lithiobiphenyl //Tetrahedron. – 1968. – 24. – 9. – 3717-3723;

133. Kamierczak P., Skulski L. A Short-Cut Synthesis of Diaryliodonium Bromides Followed by Oxidative Anion Metatheses //Synthesis. – 1995. – 1995. – 08. – 1027-1032;

134. Kryska A., Skulski L. One-pot preparations of diaryliodonium bromides from iodoarenes and arenes, with sodium perborate as the oxidant //Molecules. – 2001. – 6. – 11. – 875-880;

135. Helber, J., Frohn, H. J., Klose, A., Scholten, T. Two special pathways to perfluoroaryl iodonium salts: the migration of the nucleophilic aryl group in C₆F₅IO

and the electrophilic arylation of C₆F₅I with [C₆F₅Xe] salts //Arkivoc. – 2003. – 6. – 71-82;

136. Peacock, M. J., Pletcher, D. The electrosynthesis of diaryliodonium salts //Tetrahedron Letters. – 2000. – 41. – 46. – 8995-8998;

137. Peacock M. J., Pletcher D. The synthesis of diaryliodonium salts by the anodic oxidation of aryl iodide/arene mixtures //Journal of The Electrochemical Society. – 2001. – 148. – 4. – D37-D42;

138. Watts K., Gattrell W., Wirth T. A practical microreactor for electrochemistry in flow //Beilstein journal of organic chemistry. – 2011. – 7. – 1108;

139. Dohi, T., Yamaoka, N., Itani, I., Kita, Y. One-pot syntheses of diaryliodonium salts from aryl iodides using peracetic acid as green oxidant //Australian Journal of Chemistry. – 2011. – 64. – 5. – 529-535;

140. Bielawski M., Zhu M., Olofsson B. Efficient and General One-Pot Synthesis of Diaryliodonium Triflates: Optimization, Scope and Limitations //Advanced Synthesis & Catalysis. – 2007. – 349. – 17-18. – 2610-2618;

141. Bielawski M., Olofsson B. High-yielding one-pot synthesis of diaryliodonium triflates from arenes and iodine or aryl iodides //Chemical Communications. – 2007. – 24. – 2521-2523;

142. Bielawski M., Aili D., Olofsson B. Regiospecific one-pot synthesis of diaryliodonium tetrafluoroborates from arylboronic acids and aryl iodides //The Journal of organic chemistry. – 2008. – 73. – 12. – 4602-4607;

143. Zhu M., Jalalian N., Olofsson B. One-pot synthesis of diaryliodonium salts using toluenesulfonic acid: a fast entry to electron-rich diaryliodonium tosylates and triflates //Synlett. – 2008. – 2008. – 04. – 592-596;

144. Bielawski M. Efficient One-Pot Synthesis of Bis (4-Tert-Butylphenyl) Iodonium Triflate //Organic Syntheses. – 2009. – 308-314;

145. Jalalian N., Olofsson B. Design and asymmetric synthesis of chiral diaryliodonium salts //Tetrahedron. – 2010. – 66. – 31. – 5793-5800;

146. Bielawski, M., Malmgren, J., Pardo, L. M., Wikmark, Y., Olofsson, B. One-Pot Synthesis and Applications of N-Heteroaryl Iodonium Salts //ChemistryOpen. – 2014. – 3. – 1. – 19-22;
147. Seidl, T. L., Sundalam, S. K., McCullough, B., Stuart, D. R. Unsymmetrical Aryl (2, 4, 6-trimethoxyphenyl) iodonium Salts: One-Pot Synthesis, Scope, Stability, and Synthetic Studies //The Journal of organic chemistry. – 2016. – 81. – 5. – 1998-2009;
148. Lindstedt E., Reitti M., Olofsson B. One-Pot Synthesis of Unsymmetric Diaryliodonium Salts from Iodine and Arenes //The Journal of organic chemistry. – 2017. – 82. – 22. – 11909-11914;
149. Carreras V., Sandtorv A. H., Stuart D. R. Synthesis of Aryl (2, 4, 6-trimethoxyphenyl) iodonium Trifluoroacetate Salts //The Journal of organic chemistry. – 2017. – 82. – 2. – 1279-1284;
150. McQuade D. T., Seeberger P. H. Applying flow chemistry: Methods, materials, and multistep synthesis // The Journal of organic chemistry. – 2013. – 78. – 13. – 6384-6389;
151. Porta R., Benaglia M., Puglisi A. Flow chemistry: Recent developments in the synthesis of pharmaceutical products // IET Organic Process Research & Development – 2016. – 20. – 1. – 2-25;
152. Plutschack, M. B., Pieber, B., Gilmore, K., Seeberger, P. H. The Hitchhiker's Guide to Flow Chemistry //Chemical reviews. – 2017. – 117. – 18. – 11796-11893.;
153. Webb D., Jamison T. F. Continuous flow multi-step organic synthesis //Chemical Science. – 2010. – 1. – 6. – 675-680;
154. Gemoets, H. P., Laudadio, G., Verstraete, K., Hessel, V., Noël, T. A Modular Flow Design for the meta-Selective C–H Arylation of Anilines //Angewandte Chemie International Edition. – 2017. – 56. – 25. – 7161-7165;
155. Laudadio, G., Gemoets, H. P., Hessel, V., Noël, T. Flow synthesis of diaryliodonium triflates //The Journal of organic chemistry. – 2017. – 82. – 22. – 11735-11741;

156. Ladziata U., Zhdankin V. V. N-(2-Iodarylphenyl) acylamides-New pentavalent iodine oxidizing reagents //Synlett. – 2007. – 04. – 0527-0537;
157. Tohma, H., Takizawa, S., Watanabe, H., Fukuoka, Y., Maegawa, T., Kita, Y. Hypervalent iodine (V)-induced asymmetric oxidation of sulfides to sulfoxides mediated by reversed micelles: novel nonmetallic catalytic system //The Journal of organic chemistry. – 1999. – 64. – 10. – 3519-3523;
158. Karimov, R. R., Kazhkenov, Z. G. M., Modjewski, M. J., Peterson, E. M., Zhdankin, V. V. Preparation and reactivity of polymer-supported 2-iodarylphenol ethers, an efficient recyclable oxidizing system //The Journal of organic chemistry. – 2007. – 72. – 21. – 8149-8151;
159. Mailyan, A. K., Geraskin, I. M., Nemykin, V. N., Zhdankin, V. V. Preparation, X-ray structure, and oxidative reactivity of N-(2-iodarylphenyl) tosylamides and 2-iodarylphenyl tosylate: iodylarenes stabilized by ortho-substitution with a sulfonyl group //The Journal of organic chemistry. – 2009. – 74. – 21. – 8444-8447;
160. Yoshimura, A., Banek, C. T., Yusubov, M. S., Nemykin, V. N., Zhdankin, V. V. Preparation, X-ray structure, and reactivity of 2-iodarylpyridines: Recyclable hypervalent iodine (V) reagents //The Journal of organic chemistry. – 2011. – 76. – 10. – 3812-3819;
161. Yusubov, M. S., Yusubova, R. Y., Nemykin, V. N., Maskaev, A. V., Geraskina, M. R., Kirschning, A., Zhdankin, V. V. Potassium 4-Iodarylbenzenesulfonate: Preparation, Structure, and Application as a Reagent for Oxidative Iodination of Arenes //European Journal of Organic Chemistry. – 2012. – 2012. – 30. – 5935-5942;
162. Geraskin, I. M., Pavlova, O., Neu, H. M., Yusubov, M. S., Nemykin, V. N., Zhdankin, V. V. Comparative Reactivity of Hypervalent Iodine Oxidants in Metalloporphyrin-Catalyzed Oxygenation of Hydrocarbons: Iodosylbenzene Sulfate and 2-Iodarylbenzoic Acid Ester as Safe and Convenient Alternatives to Iodosylbenzene //Advanced Synthesis & Catalysis. – 2009. – 351. – 5. – 733-737;
163. Duschek A., Kirsch S. F. 2-Iodoxybenzoic acid—a simple oxidant with a dazzling array of potential applications //Angewandte Chemie International Edition. – 2011. – 50. – 7. – 1524-1552;

164. Satam, V., Harad, A., Rajule, R., Pati, H. 2-Iodoxybenzoic acid (IBX): an efficient hypervalent iodine reagent //Tetrahedron. – 2010. – 66. – 39. – 7659-7706;
165. Zhdankin, V. V., Kuposov, A. Y., Litvinov, D. N., Ferguson, M. J., McDonald, R., Luu, T., Tykwinski, R. R. Esters of 2-iodoxybenzoic acid: hypervalent iodine oxidizing reagents with a pseudobenziodoxole structure //The Journal of organic chemistry. – 2005. – 70. – 16 – 6484-6491.
166. Yusubov, M. S., Svitich, D. Y., Yoshimura, A., Nemykin, V. N., Zhdankin, V. V. 2-Iodoxybenzoic acid organosulfonates: preparation, X-ray structure and reactivity of new, powerful hypervalent iodine (v) oxidants //Chemical Communications. – 2013. – 49. – 96. – 11269-11271;
167. Yusubov, M., Postnikov, P., Yusubova, R., Yoshimura, A., Jürjens, G., Kirschning, A., Zhdankin, V. 2-Iodoxybenzoic Acid Tosylates: the Alternative to Dess-Martin Periodinane Oxidizing Reagents //Advanced Synthesis & Catalysis. – 2017. – T. 359. – №18. - C. 3207–3216;
168. Li J. J. Dess–Martin periodinane oxidation //Name Reactions. – Springer, Cham, 2014. – 206-208;
169. Gebauer K., Fürstner A. Total Synthesis of the Biphenyl Alkaloid (–)-Lythranidine //Angewandte Chemie International Edition. – 2014. – 53. – 25. – 6393-6396;
170. Ebner C., Carreira E. M. Pentafulvene for the Synthesis of Complex Natural Products: Total Syntheses of (±)-Pallambins A and B //Angewandte Chemie International Edition. – 2015. – 54. – 38. – 11227-11230;
171. Cheng, H., Zhang, Z., Yao, H., Zhang, W., Yu, J., Tong, R. Unified Asymmetric Total Syntheses of Alotaketals A-D and Phorbaketal A //Angewandte Chemie. – 2017.
172. . Huang, P. Q., Huang, S. Y., Gao, L. H., Mao, Z. Y., Chang, Z., Wang, A. E. Enantioselective total synthesis of (+)-methoxystemofoline and (+)-isomethoxystemofoline //Chemical Communications. – 2015. – 51. – 22. – 4576-4578;
173. Dzhemileva, L. U., D'yakonov, V. A., Makarov, A. A., Andreev, E. N., Yunusbaeva, M. M., Dzhemilev, U. M. The first total synthesis of the marine acetylenic

alcohol, lembehyne B—a selective inducer of early apoptosis in leukemia cancer cells //Organic & biomolecular chemistry. – 2017. – 15. – 2. – 470-476;

174. Lucas H. J., Kennedy E. R. Iodoxybenzene. I. Disproportionation of iodosobenzene //Organic Synthesis – 1942. – 22. – 72-73;

175. Kazmierczak P., Skulski L., Kraszkiewicz L. Syntheses of (Diacetoxiodo) arenes or Iodylarenes from Iodoarenes, with Sodium Periodate as the Oxidant //Molecules. – 2001. – 6. – 11. – 881-891;

176. Kraszkiewicz L., Skulski L. Optimized syntheses of iodylarenes from iodoarenes, with sodium periodate as the oxidant. Part II //Arkivoc. – 2003. – 6. – 120-125;

177. Kennedy R. J., Stock A. M. The oxidation of organic substances by potassium peroxymonosulfate //The Journal of Organic Chemistry. – 1960. – 25. – 11. – 1901-1906;

178. Sharefkin, J. G.; Saltzman, H. Iodoxybenzene//Organic Synthesis. – 1963. – 43. 65–67;

179. Barton, D. H., Godfrey, C. R., Morzycki, J. W., Motherwell, W. B., Ley, S. V. A practical catalytic method for the preparation of steroidal 1, 4-dien-3-ones by oxygen atom transfer from iodoxybenzene to diphenyl diselenide //Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1. – 1982. – 1947-1952;

180. Koposov, A. Y., Karimov, R. R., Pronin, A. A., Skrupskaya, T., Yusubov, M. S., Zhdankin, V. V. RuCl₃-Catalyzed oxidation of iodoarenes with peracetic acid: new facile preparation of iodylarenes //The Journal of organic chemistry. – 2006. – 71. – 26. – 9912-9914;

181. Frigerio M., Santagostino M., Sputore S. A user-friendly entry to 2-iodoxybenzoic acid (IBX) //The Journal of Organic Chemistry. – 1999. – 64. – 12. – 4537-4538;

182. Yusubov M. S., Zagulyaeva A. A., Zhdankin V. V. Iodine (V)/Ruthenium (III)-Cocatalyzed Oxidations: A Highly Efficient Tandem Catalytic System for the Oxidation of Alcohols and Hydrocarbons with Oxone //Chemistry-A European Journal. – 2009. – 15. – 42. – 11091-11094;

183. Yusubov M. S., Nemykin V. N., Zhdankin V. V. Transition metal-mediated oxidations utilizing monomeric iodosyl-and iodylarene species //Tetrahedron. – 2010. – 66. – 31. – 5745-5752;
184. Ochiai, M., Ito, T., Masaki, Y., Shiro, M. A stable crystalline alkylperoxyiodinane: 1-(tert-butylperoxy)-1, 2-benziodoxol-3 (1H)-one //Journal of the American Chemical Society. – 1992. – 114. – 15. – 6269-6270;
185. Zielinska A., Skulski L. Easy preparation of (diacetoxyiodo) arenes from iodoarenes with sodium percarbonate as the oxidant //Molecules. – 2002. – 7. – 11. – 806-809;
186. Sharefkin J. G., Saltzman H. Characterization of Iodobenzene and Its Homologs by Formation of Polyvalent Iodine Derivatives with Peracetic Acid //Analytical Chemistry. – 1963. – 35. – 10. – 1428-1431;
187. Katritzky, A. R., Savage, G. P., Gallos, J. K., Durst, H. A structural study of 3-and 4-iodosylbenzoic acids, 3-and 4-iodylbenzoic acids, and their sodium salts //Journal of the Chemical Society. Perkin transactions II. – 1990. – 9. – 1515-151;
188. Bothner-By A. A., Medalia A. I. The Ionization Constants at 50° of m-and p-Iodoxybenzoic Acids1 //Journal of the American Chemical Society. – 1952. – 74. – 17. – 4402-4404;
189. Свитич Д. Ю. Соединения поливалентного иода: новые реагенты и возможности их использования в тонком органическом синтезе: диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук : спец. 02.00.03 / Д. Ю. Свитич.— Томск, 2015;
190. Pinto de Magalhães H., Lüthi H. P., Togni A. Breaking Down the Reactivity of λ^3 -Iodanes: The Impact of Structure and Bonding on Competing Reaction Mechanisms //The Journal of organic chemistry. – 2014. – 79. – 17. – 8374-8382;
191. Yurieva A. G., Poleshchuk O. K., Filimonov V. D. Comparative analysis of a full-electron basis set and pseudopotential for the iodine atom in DFT quantum-chemical calculations of iodine-containing compounds //Journal of Structural Chemistry. – 2008. – 49. – 3. – 548-552;

192. Filimonov, V. D., Poleshchuk, O. K., Krasnokutskaya, E. A., Frenking, G. DFT investigation of the thermodynamics and mechanism of electrophilic chlorination and iodination of arenes //Journal of molecular modeling. – 2011. – 17. – 11. – 2759-2771;
193. Thiel W. Semiempirical quantum-chemical methods //Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science. – 2014. – 4. – 2. – 145-157;
194. Silva-Junior M. R., Thiel W. Benchmark of electronically excited states for semiempirical methods: Mndo, AM1, PM3, OM1, OM2, OM3, INDO/S, and INDO/S2 //Journal of chemical theory and computation. – 2010. – 6. – 5. – 1546-1564;
195. Korth M., Thiel W. Benchmarking semiempirical methods for thermochemistry, kinetics, and noncovalent interactions: OMx methods are almost as accurate and robust as DFT-GGA methods for organic molecules //Journal of chemical theory and computation. – 2011. – 7. – 9. – 2929-2936;
196. Cui Q., Elstner M. Density functional tight binding: values of semi-empirical methods in an ab initio era //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2014. – 16. – 28. – 14368-14377;
197. He, Z., Gao, G., Hand, E. S., Kispert, L. D., Strand, A., Liaaen-Jensen, S. Iodine-catalyzed R/S isomerization of allenic carotenoids //The Journal of Physical Chemistry A. – 2002. – 106. – 11. – 2520-2525;
198. Dewar M. J. S., Jie C., Zoebisch E. G. AM1 calculations for compounds containing boron //Organometallics. – 1988. – 7. – 2. – 513-521;
199. Jursic B. S. Comparison of AM1 and density functional theory generated transition state structures and activation energies for cyanoalkenes addition to cyclopentadiene //Journal of Molecular Structure: THEOCHEM. – 1995. – 358. – 1-3. – 139-143;
200. Dewar, M. J., Zoebisch, E. G., Healy, E. F., Stewart, J. J. Development and use of quantum mechanical molecular models. 76. AM1: a new general purpose quantum mechanical molecular model //Journal of the American Chemical Society. – 1985. – 107. – 13. – 3902-3909;

201. Miertuš S., Scrocco E., Tomasi J. Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilization of AB initio molecular potentials for the prevision of solvent effects //Chemical Physics. – 1981. – 55. – 1. – 117-129;

202. Klamt A., Schüürmann G. COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient //Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2. – 1993. – 5. – 799-805;

203. Gaussian 09, Revision C.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016;

204. Lancer K. M., Wiegand G. H. The ortho effect in the pyrolysis of iodonium halides. A case for a sterically controlled nucleophilic aromatic (S_N) substitution reaction //The Journal of Organic Chemistry. – 1976. – 41. – 21. – 3360-3364;

205. Yamada Y., Okawara M. Steric effect in the nucleophilic attack of bromide anion on diaryl- and aryl-2-thienyliodonium ions //Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 1972. – 45. – 6. – 1860-1863;

206. Stridfeldt, E., Lindstedt, E., Reitti, M., Blid, J., Norrby, P. O., Olofsson, B. Competing Pathways in O-Arylations with Diaryliodonium Salts-Mechanistic Insights //Chemistry-A European Journal. – 2017. – 23. – C. 13249-13258;

207. Scherrer R. A., Beatty H. R. Preparation of o-substituted benzoic acids by the copper (II)-catalyzed reaction of diphenyliodonium-2-carboxylate with anilines and

other nucleophiles //The Journal of Organic Chemistry. – 1980. – 45. – 11. – 2127-2131;

208. Beringer F. M., Huang S. J. Rearrangement and Cleavage of 2-Aryliodonobenzoates. Trapping Agents for Benzyne1-3 //The Journal of Organic Chemistry. – 1964. – 29. – 2. – 445-448;

209. Robidas, R., Guérin, V., Provençal, L., Echeverria, M., Legault, C. Y. Investigation of Iodonium Trifluoroborate Zwitterions as Bifunctional Arene Reagents //Organic Letters. – 2017. – 19. – 23. – 6420-6423;

210. Kaszyński P., Ringstrand B. Functionalization of closo-Borates via Iodonium Zwitterions //Angewandte Chemie. – 2015. – 127. – 22. – 6676-6681;

211. Yoshimura, A., Fuchs, J. M., Middleton, K. R., Maskae, A. V., Rohde, G. T., Saito, A., Postnikov P.S., Yusubov M.S., Nemykin V.N., Zhdankin, V. V. Pseudocyclic Arylbenziodoxaboroles: Efficient Benzyne Precursors Triggered by Water at Room Temperature //Chemistry-A European Journal. – 2017. – 23. – 66. – 16738-16742;

212. DesMarteau D. D. Bis (diaryliodonium) perfluorosulfonimide zwitterions as potential photo acid generators //Journal of Fluorine Chemistry. – 2014. – 160. – 12-15;

213. Lindstedt E., Ghosh R., Olofsson B. Metal-Free Synthesis of Aryl Ethers in Water //Organic letters. – 2013. – 15. – 23. – 6070-6073;

214. Umierski N., Manolikakes G. Metal-Free Synthesis of Diaryl Sulfones from Arylsulfinic Acid Salts and Diaryliodonium Salts //Organic letters. – 2012. – 15. – 1. – 188-191;

215. Malmgren, J., Santoro, S., Jalalian, N., Himo, F., Olofsson, B. Arylation with unsymmetrical diaryliodonium salts: a chemoselectivity study //Chemistry-A European Journal. – 2013. – 19. – 31. – 10334-10342;

216. Carroll M. A., Wood R. A. Arylation of anilines: formation of diarylamines using diaryliodonium salts //Tetrahedron. – 2007. – 63. – 46. – 11349-11354;

217. Zagulyaeva A. A., Yusubov M. S., Zhdankin V. V. A General and Convenient Preparation of [Bis (trifluoroacetoxy) iodo] perfluoroalkanes and [Bis

(trifluoroacetoxy) iodo] arenes by Oxidation of Organic Iodides Using Oxone and Trifluoroacetic Acid //The Journal of organic chemistry. – 2010. – 75. – 6. – 2119-2122;

218. Nanjo T., de Lucca Jr E. C., White M. C. Remote, Late-Stage Oxidation of Aliphatic C–H Bonds in Amide-Containing Molecules //Journal of the American Chemical Society. – 2017. – 139. – 41. – 14586-14591;

219. Osberger, T. J., Rogness, D. C., Kohrt, J. T., Stepan, A. F., White, M. C. Oxidative diversification of amino acids and peptides by small-molecule iron catalysis //Nature. – 2016. – 537. – 7619. – 214;

220. Brand, J. P., Chevalley, C., Scopelliti, R., Waser, J. Ethynyl benziiodoxolones for the direct alkynylation of heterocycles: structural requirement, improved procedure for pyrroles, and insights into the mechanism //Chemistry-A European Journal. – 2012. – 18. – 18. – 5655-5666;

221. Dzhons D. Y., Budruev A. V. Synthesis of 2, 1-benzisoxazole-3 (1H)-ones by base-mediated photochemical N–O bond-forming cyclization of 2-azidobenzoic acids //Beilstein journal of organic chemistry. – 2016. – 12. – 874;

222. Ardakani M. A., Smalley R. K., Smith R. H. 1 H-and 2 H-indazoles by thermal and photolytic decomposition of o-azidobenzoic acid and o-azidobenzaldehyde derivatives //Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1. – 1983. – 2501-2506;

223. McKerrow J. D., Al-Rawi J. M. A., Brooks P. Use of diphenyliodonium bromide in the synthesis of some N-phenyl α -amino acids //Synthetic Communications®. – 2010. – 40. – 8. – 1161-1179;

224. Miralles, N., Romero, R. M., Fernández, E., Muñiz, K. A mild carbon–boron bond formation from diaryliodonium salts //Chemical Communications. – 2015. – 51. – 74. – 14068-14071;

225. Stang, P. J., Zhdankin, V. V., Tykwinski, R., Zefirov, N. S. Iodosyl trifluoromethanesulfonate-an efficient reagent for the single step preparation of diaryl iodonium triflate salts //Tetrahedron letters. – 1991. – 32. – 51. – 7497-7498;

226. Sinai, Á., Vangel, D., Gáti, T., Bombicz, P., Novák, Z. Utilization of Copper-Catalyzed Carboarylation–Ring Closure for the Synthesis of New Oxazoline Derivatives //Organic letters. – 2015. – 17. – 17. – 4136-4139;
227. Bigot A., Williamson A. E., Gaunt M. J. Enantioselective α -arylation of N-acyloxazolidinones with copper (II)-bisoxazoline catalysts and diaryliodonium salts //Journal of the American Chemical Society. – 2011. – 133. – 35. – 13778-13781;
228. Sinai, Á., Mészáros, Á., Gáti, T., Kudar, V., Palló, A., Novák, Z. Copper-catalyzed oxidative ring closure and carboarylation of 2-ethynylanilides //Organic letters. – 2013. – 15. – 22. – 5654-5657;
229. Gonda Z., Novák Z. Transition-Metal-Free N-Arylation of Pyrazoles with Diaryliodonium Salts //Chemistry-A European Journal. – 2015. – 21. – 47. – 16801-16806;
230. Yoshimura, A., Nguyen, K. C., Klasen, S. C., Postnikov, P. S., Yusubov, M. S., Saito, A., Nemykin V.N., Zhdankin, V. V. Hypervalent Iodine-Catalyzed Synthesis of 1, 2, 4-Oxadiazoles from Aldoximes and Nitriles //Asian Journal of Organic Chemistry. – 2016. – 5. – 9. – 1128-1133;
231. Yoshimura, A., Klasen, S. C., Shea, M. T., Nguyen, K. C., Rohde, G. T., Saito, A., Postnikov P.S., Yusubov M.S., Nemykin V.N., Zhdankin, V. V. Preparation, Structure, and Reactivity of Pseudocyclic Benziodoxole Tosylates: New Hypervalent Iodine Oxidants and Electrophiles //Chemistry-A European Journal. – 2017. – 23. – 3. – 691-695;
232. Yusubov, M., Postnikov, P., Yusubova, R., Yoshimura, A., Jürjens, G., Kirschning, A., Zhdankin, V. 2-Iodoxybenzoic Acid Tosylates: the Alternative to Dess-Martin Periodinane Oxidizing Reagents //Advanced Synthesis & Catalysis. – 2017. – 359. – 18. – 3207-3216;
233. Izquierdo, S., Essafi, S., del Rosal, I., Vidossich, P., Pleixats, R., Vallribera, A., Ujaque G., Lledós A., Shafir, A. Acid Activation in Phenyliodine Dicarboxylates: Direct Observation, Structures, and Implications //Journal of the American Chemical Society. – 2016. – 138. – 39. – 12747-12750;

234. Zhou B., Xue X., Cheng J. Theoretical study of Lewis acid activation models for hypervalent fluoroiodane reagent: The generality of “F-coordination” activation model //Tetrahedron Letters. – 2017. – 58. – 13. – 1287-1291.
235. Chen, K., Yao, J., Chen, Z., Li, H. Structure–reactivity landscape of N-hydroxyphthalimides with ionic-pair substituents as organocatalysts in aerobic oxidation //Journal of Catalysis. – 2015. – 331. – 76-85;
236. Ishii, Y., Kato, S., Iwahama, T., Sakaguchi, S. Hydroxylation of polycyclic alkanes with molecular oxygen catalyzed by N-hydroxyphthalimide (NHPI) combined with transition metal salts //Tetrahedron letters. – 1996. – 37. – 28. – 4993-4996;
237. Li, X. H., Chen, J. S., Wang, X., Sun, J., Antonietti, M. Metal-free activation of dioxygen by graphene/g-C₃N₄ nanocomposites: functional dyads for selective oxidation of saturated hydrocarbons //Journal of the American Chemical Society. – 2011. – 133. – 21. – 8074-8077;
238. Mitsudome, T., Nosaka, N., Mori, K., Mizugaki, T., Ebitani, K., Kaneda, K. Liquid-phase epoxidation of alkenes using molecular oxygen catalyzed by vanadium cation-exchanged montmorillonite //Chemistry letters. – 2005. – 34. – 12. – 1626-1627;
239. Hitomi Y., Arakawa K., Kodera M. Electronic Tuning of Iron–Oxo-Mediated CH Activation: Effect of Electron-Donating Ligand on Selectivity //Chemistry-A European Journal. – 2013. – 19. – 43. – 14697-14701;
240. Scribner R. M. Reactions of nitrogen dioxide with organic halogen compounds. I. Synthesis of fluoro aldehydes and fluoro ketols from fluoro alcohols //The Journal of Organic Chemistry. – 1964. – 29. – 2. – 279-283;
241. Kharchuk, V. G., Shishmakov, A. B., Volkov, V. L., Petrov, L. A. Simple synthesis of alpha, omega-dihydroperfluoroalkyl-gem-diols //Russian journal of organic chemistry. – 1998. – 34. – 2. – 284-285;
242. Klimochkin, Y. N., Yudashkin, A. V., Zhilkina, E. O., Ivleva, E. A., Moiseev, I. K., Oshis, Y. F. One-pot synthesis of cage alcohols //Russian Journal of Organic Chemistry. – 2017. – 53. – 7. – 971-976;
243. Chvátal, I., Vymětal, J., Pecha, J., Šimánek, V., Dolejš, L., Bartoň, J., Fryčka, J. Isolation and identification of by-products of gas phase catalytic oxidation of

anthracene to 9, 10-anthraquinone //Collection of Czechoslovak Chemical Communications. – 1983. – 48. – 1. – 112-122.