

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

На правах рукописи



Антонкин Никита Сергеевич

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

Специальность 1.4.3 Органическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:
Доктор химических наук
Постников Павел Сергеевич

Томск 2026

Оглавление

Введение.....	3
ГЛАВА 1. Псевдоциклические соединения гипервалентного иода (Литературный обзор).....	7
1.1 Кислород-координированные λ^3 -иоданы и иодониевые соли	8
1.1.1 Кислород-координированные хиральные λ^3 -иоданы и иодониевые соли	10
1.1.2 Особенности кислород-координированных λ^3 -иоданов по сравнению с циклическими и ациклическими аналогами	17
1.2 Азот-координированные λ^3 -иоданы	24
1.3 Кислород-координированные λ^5 -иоданы.....	32
1.4 Азот-координированные λ^5 -иоданы	47
ГЛАВА 2. Разработка синтетических подходов к N-координированным иоданам и исследование их реакционной способности в реакциях окисления и фоторедокс-катализируемых реакциях..	51
2.1 Синтез, структура и реакционная способность новых N-гетероцикл-координированных λ^5 -иоданов	51
2.1.1 Оценка термической стабильности N-координированных λ^5 -иоданов.....	56
2.1.2 Реакционная способность N-координированных λ^5 -иоданов	57
2.1.3 Кристаллическая структура N-координированных λ^5 -иоданов	62
2.2 Фоторедокс-катализируемое арилирование изонитрилов иодониевыми солями в каскадных реакциях.....	66
2.2.1 Фоторедокс-катализируемое арилирование изонитрилов ациклическими диарилиодониевыми солями	67
2.2.2 Изучение селективности переноса арильного фрагмента при использовании несимметричных иодониевых солей	75
2.2.3 Арилирование изонитрилов N-координированными диарилиодониевыми солями в рамках [4+1]-циклоприсоединения.....	78
ГЛАВА 3. Экспериментальная часть	88
3.1 Общая информация	88
3.2 Синтез иодоаренов 2.1	90
3.3 Получение N-координированных λ^5 -иоданов 2.2	96
3.4 Получение карбонильных соединений 2.3	99
3.6 Синтез N-замещенных бензамидов 2.6	104
3.7 Синтез N-координированных иодониевых солей 2.8	113
3.8 Синтез производных изоиндола 2.9	120
Выводы	136
Список сокращений и условных обозначений	137
Список литературы	139

Введение

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

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

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

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

Задачи

1. Разработать синтетические подходы к новым N-гетероцикл-координированным органическим производным иода(V) (λ^5 -иоданам).
2. Изучить структурные свойства полученных λ^5 -иоданов, оценить их термическую стабильность и исследовать границы синтетической применимости в классических окислительных превращениях.

3. Исследовать процессы фоторедокс-катализируемого радикального арилирования в ряду иодониевых солей в реакциях с изонитрилами как известными акцепторами радикалов.

Научная новизна

1. Предложена новая группа псевдоциклических реагентов на основе гипервалентного иода, содержащая азаетероциклы в *орто*-положении к атому иода, разработаны синтетические подходы к ним, а также установлена высокая реакционная способность в реакциях окисления спиртов в сочетании с ангидридами кислот в качестве добавок. Впервые экспериментально подтверждено внутримолекулярное взаимодействие $N\cdots I$ в структуре псевдоциклических λ^5 -иоданов.

2. Впервые показана возможность фоторедокс-катализируемого арилирования изонитрилов иодониевыми солями с захватом внешнего нуклеофила для получения бензамидов, а не циклических продуктов.

3. Впервые обнаружено, что псевдоциклические N-координированные иодониевые соли способны вступать в реакции формального [4+1]-циклоприсоединения с изонитрилами в условиях фоторедокс-катализа, приводящие к образованию аннелированных изоиндолов.

Теоретическая и практическая значимость диссертационной работы

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

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

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

Положения, выносимые на защиту

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

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

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

Методология и методы исследования

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

Степень достоверности

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

Апробация работы

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

Отдельные части работы были поддержаны грантами Российского Научного Фонда № 23-73-10091 “Иодониевые соли как доноры галогенных связей: от фундаментальных аспектов кристаллохимического дизайна к новым супрамолекулярным ансамблям для получения новых материалов и катализаторов”, № 21-73-20031П «Новые органоhipервалентные соединения галогенов: получение, структурные исследования и применение» и №17-73-20066П "Иодониевые соли: синтез, структура и использование в создании нового поколения материалов для органической электроники, фотоники и плазмоники"

Личный вклад

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

Объем и структура работы

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

Благодарности

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

ГЛАВА 1. Псевдоциклические соединения гипервалентного иода (Литературный обзор)

Соединения гипервалентного иода (СГИ) являются обширным классом органических соединений, который представлен двумя большими подгруппами веществ – λ^3 - (производные иода(III)) и λ^5 -иоданами (производные иода(V)). λ^3 -Иоданы находят широкое применение как переносчики функциональных групп [1, 2], в то время как λ^5 -иоданы в значительной мере известны как селективные окислители различных органических производных, но в первую очередь в реакциях окисления спиртов до карбонильных соединений и сульфидов до сульфоксидов [1, 3]. Более того в последнее время производные иода(III) активно применяются в невалентном катализе в качестве органических кислот Льюиса для активаций различных субстратов [4], а также в некоторой степени для модификации поверхности [5]. Среди всего разнообразия СГИ отдельно выделяют псевдоциклические производные гипервалентного иода. Основным отличием псевдоциклических иоданов от остальных представителей СГИ является наличие внутримолекулярного вторичного взаимодействия атома иода с донором электронной плотности в *орто*-положении, которое, в свою очередь, делает межмолекулярные взаимодействия более слабыми, что приводит к увеличению растворимости и активности реагентов в различных реакциях (Рисунок 1.1). Кроме того, наличие коротких контактов с *орто*-заместителем часто увеличивает стабильность псевдоциклических иоданов по сравнению с ациклическими производными и нередко обуславливает уникальную реакционную способность [6].

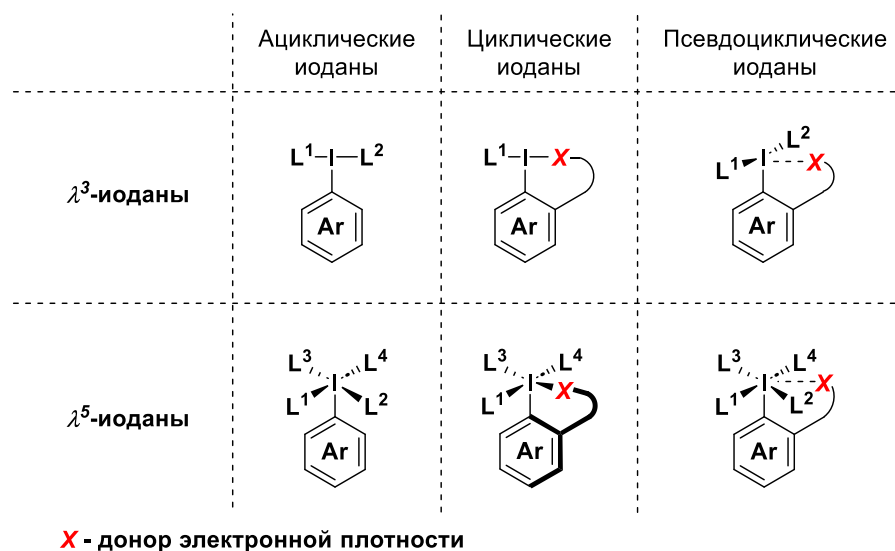


Рисунок 1.1 – Структурные архетипы соединений гипервалентного иода

Первые псевдоциклические иоданы были получены еще в 1970-х годах [7–10]. Однако тогда их не выделяли в отдельный класс соединений гипервалентного иода, и их структура не была подтверждена рентгеноструктурным анализом (РСА). Собственно, данное обстоятельство

мешало однозначно идентифицировать данные соединения, как особое семейство СГИ. Впервые на псевдоциклическую структуру иоданов обратили внимание как на отдельное явление в химии гипервалентного иода в работах Protasiewicz в 1999-2000 годах на примере *орто*-сульфонил-замещенных производных **1.1–1.3** (Схема 1.1) [11, 12].

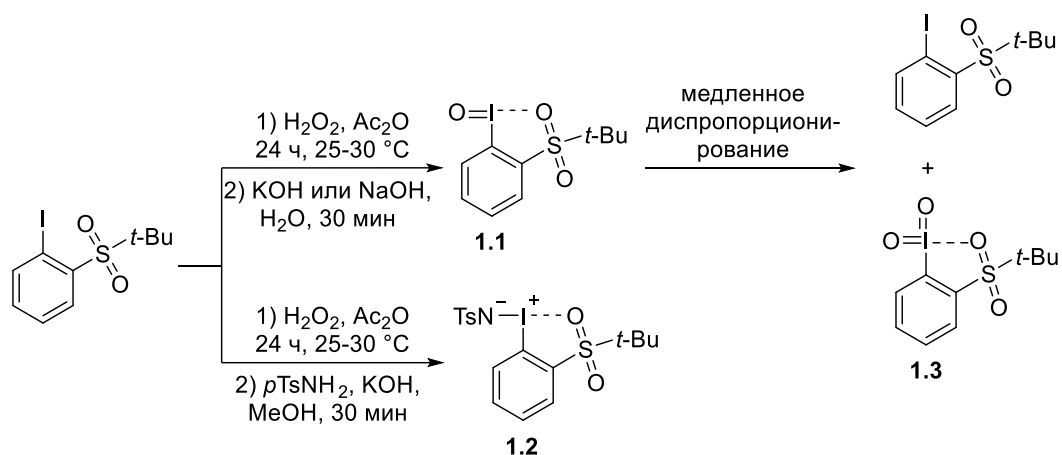


Схема 1.1 – Синтез сульфонил-координированных псевдоциклических иоданов

После этого, уже в XXI веке, началось активное изучение и применение псевдоциклических производных. В данном литературном обзоре будут подробно описаны различные виды псевдоциклических СГИ, включая λ^3 -, λ^5 -иоданы и иодониевые соли.

1.1 Кислород-координированные λ^3 -иоданы и иодониевые соли

Как уже было упомянуто выше, впервые об особых свойствах псевдоциклических иоданов было упомянуто в работах Protasiewicz в 1999 и 2000 годах [11, 12]. На основе *орто*-сульфонил-замещенных иоданов было показано, что внутримолекулярная координация значительно повышает растворимость λ^3 -иоданов **1.1** и **1.2**, а, также, пусть и в меньшей степени, производного пятивалентного иода **1.3**. Авторы продемонстрировали синтетическое применение полученных производных в реакциях переноса кислорода и тозилминной группы (Схема 1.2, А). Повышенная растворимость во многом объясняет дальнейшее применение полученных производных иода(III) в реакциях оксигенирования металлокомплексов для различных применений [13–17] и эпоксирирования [18–21] (Схема 1.2, Б).

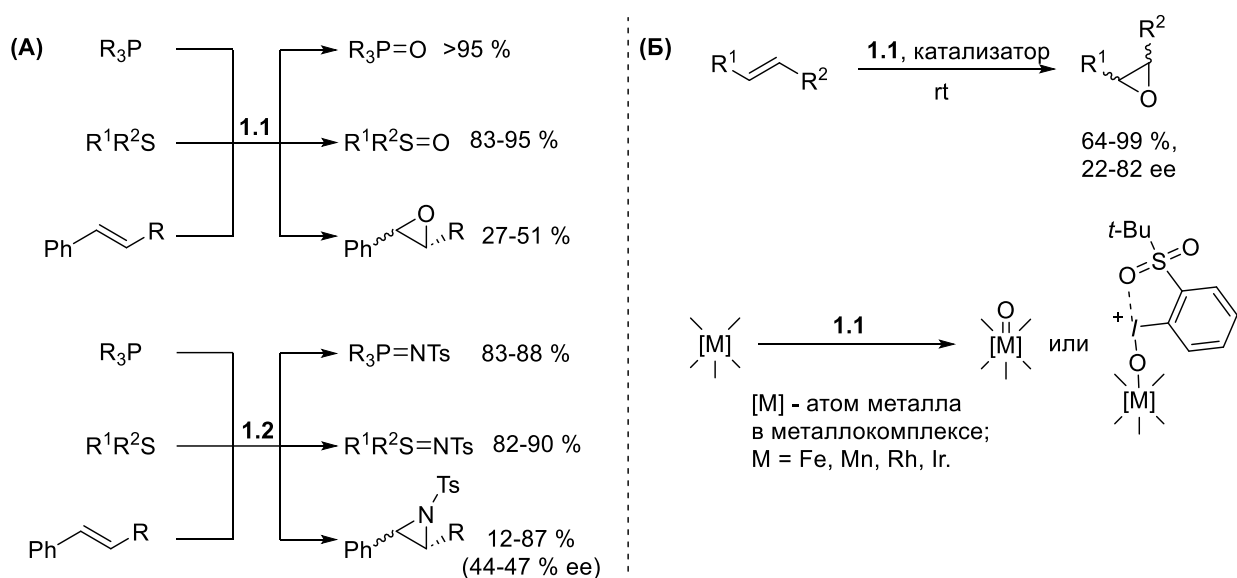


Схема 1.2 – (А) Реакционная способность иоданов **1.1–1.2** [11]; (Б) Применение иоданов **1.1–1.2** в органическом и неорганическом синтезе

В последствие под руководством Protasiewicz [22–24] и других ученых [25–27] будут получены сульфонил-замещенные псевдоциклические иоданы **1.4–1.7** и **1.10–1.11**, обладающие, в некоторых случаях, улучшенными физико-химическими свойствами по сравнению с производными **1.1–1.2**. Помимо сульфонил-замещенных производных получены и некоторые другие псевдоциклические иоданы **1.8–1.9**, которые, однако, нашли значительно меньшее применение в органическом синтезе (Рисунок 1.2).

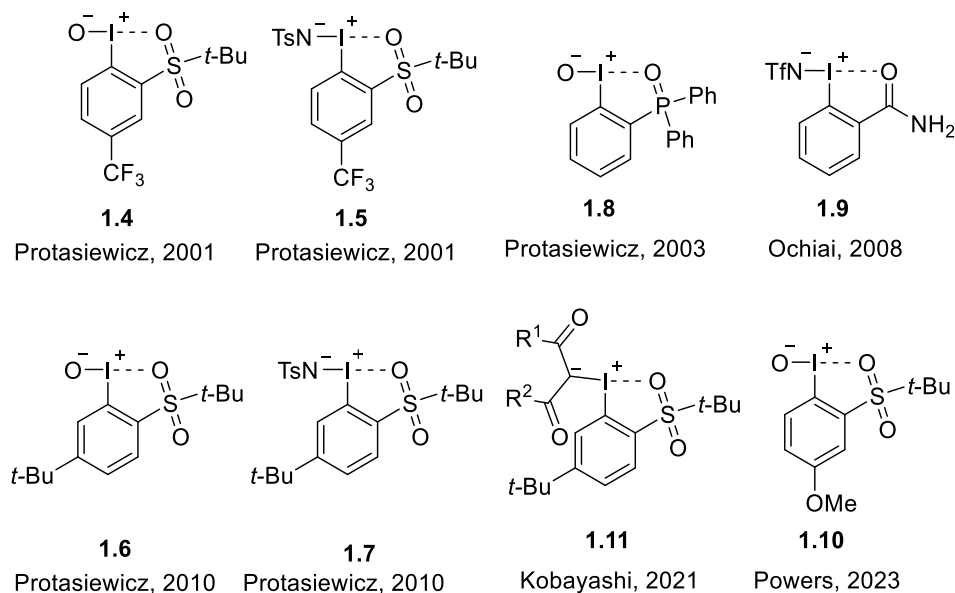


Рисунок 1.2 – Некоторые примеры псевдоциклических λ^3 -иоданов

Интересным является тот факт, что большинство исследователей ссылаются на работы Protasiewicz [11, 12] как первый пример получения псевдоциклических иоданов. При этом в цикле

работ 1997-2001 годов группой Wirth был разработан синтез новых производных гипервалентного иода **1.12**, в которых метокси-группа в *ortho*-положении координирована на атом иода [28–30]. Хотя авторы и указывают на эту структурную особенность полученных иоданов, однако не отмечают влияет ли это на свойства получаемых соединений (Схема 1.3, А) [28, 29]. Фактически, данные исследования оказались первым примером подтверждения псевдоциклической структуры с помощью рентгеноструктурного анализа (РСА). Введение заместителя в *ortho*-положение позволило получить псевдоциклические хиральные иоданы, которые были применены для асимметричного тозилосилирования стирола и фенилэтилкетона (Схема 1.3, Б).

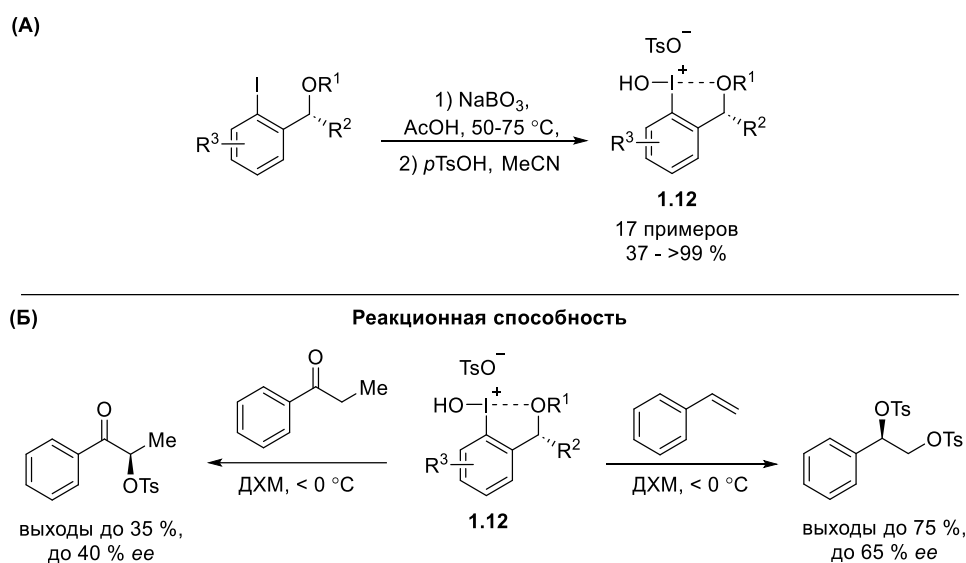


Схема 1.3 – Получение (А) и реакционная способность (Б) метокси-координированных λ^3 -иоданов **1.12**

Схожие иоданы, но с трифторацетат-анионом в качестве противоиона и отсутствием хирального центра в *ortho*-заместителе были получены в 2018 году в работе Itoh и Tada. [31].

1.1.1 Кислород-координированные хиральные λ^3 -иоданы и иодониевые соли

Хиральным псевдоциклическим иоданам и в дальнейшем уделялось значительное внимание исследователей. Так, начиная с 2007 года, в работах группы Fujita были получены новые псевдоциклические иоданы **1.14** (в том числе избранные примеры **1.14a–1.14d**) на основе эфиров молочной кислоты **1.13** (Схема 1.4, А) [32–36]. В работах была изучена различная реакционная способность полученных λ^3 -иоданов, в основном связанная с реакциями лактонизации ненасыщенных карбоновых кислот и их производных (Схема 1.4, Б) [32–38].

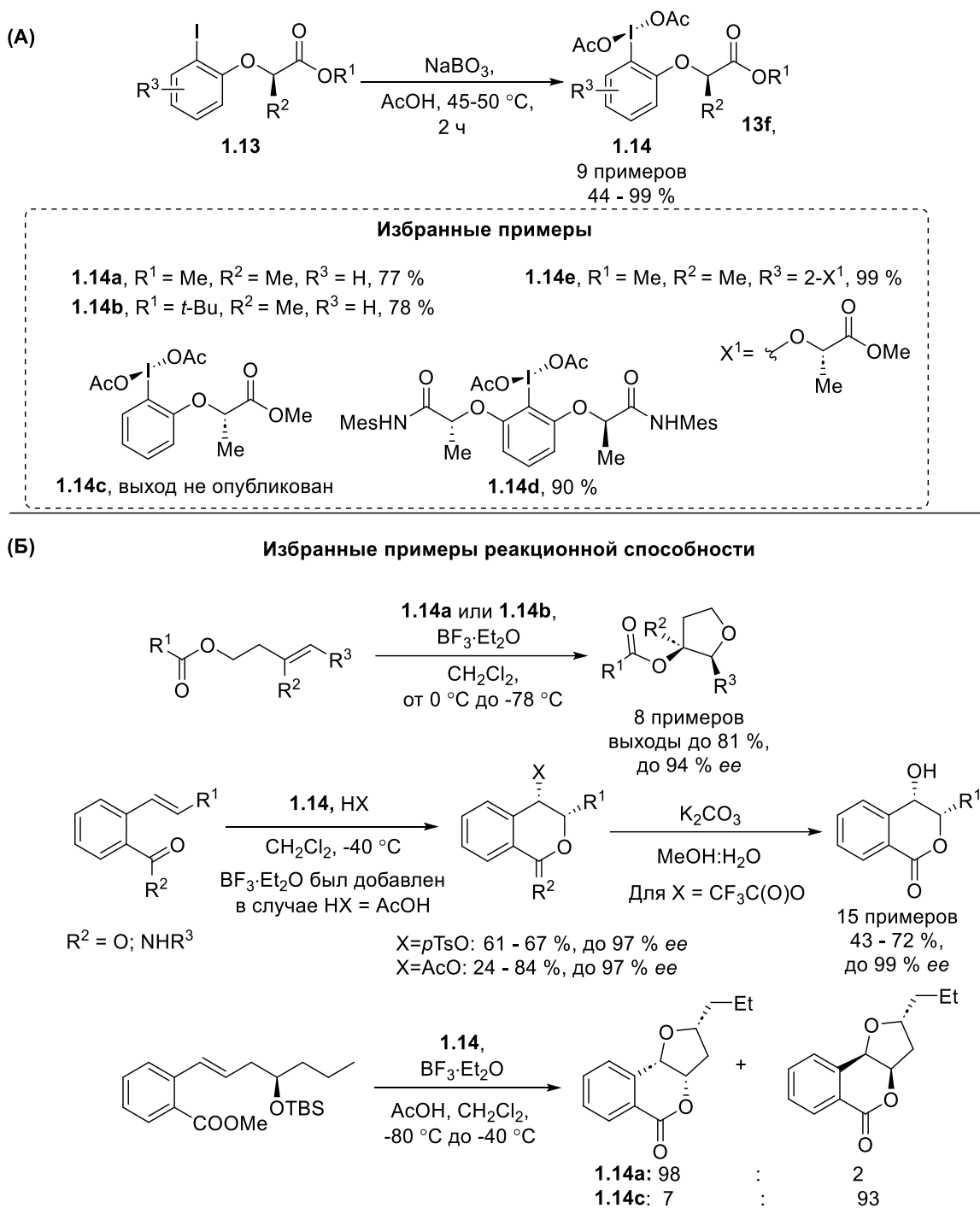


Схема 1.4 – Синтез (А) и реакционная способность (Б) λ^3 -иоданов **1.14**

Хиральные псевдоциклические иоданы **1.14**, разработанные под руководством Fujita, были применены в работах других авторов для стереоселективной перегруппировки кетонов [39], циклизаций производных мочевины и *para*-тозиламидов [40], а также аминирования алкенов [41] (Схема 1.5).

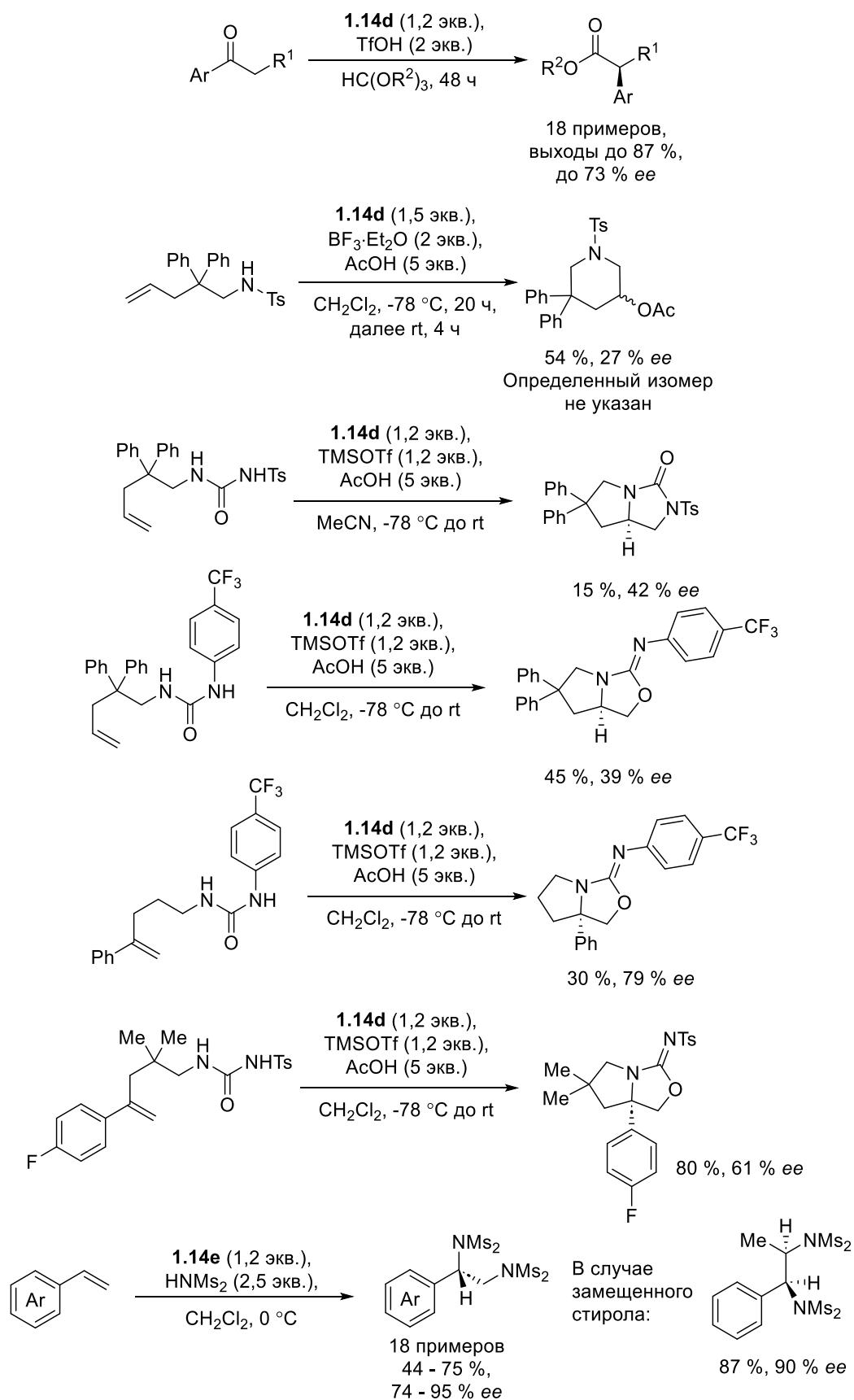


Схема 1.5 – Реакционная способность λ^3 -иоданов **1.14**

Важной вехой в развитии хиральных псевдоциклических иоданов является открытие их методов генерации в режиме *in situ*, обусловивших возможность их использования в

каталитических режимах. При этом в реакционную массу добавляются стабильные и доступные арилиодиды, которые окисляются *in situ* до соответствующих λ^3 -иоданов. Первые примеры данных реакций были опубликованы для ахиральных иоданов [42]. В случае хиральных псевдоциклических λ^3 -иоданов, их использование в каталитическом режиме впервые осуществлено в работах группы Wirth в 2007-2008 годах [43, 44]. Большую роль в данной области сыграли работы группы Ishihara, которые в циклах статей значительно расширили библиотеку хиральных арилиодидов **1.13** (в том числе избранные примеры **1.13a–1.13b**) (Схема 1.6, А) и продемонстрировали их каталитическое применение в реакциях спиролактонизации [45–47]. В дальнейшем данные реагенты также использовались для каскадных реакций лактонизации-фосфорилирования/сульфоксилирования ненасыщенных карбоновых кислот [48] (Схема 1.6, Б).

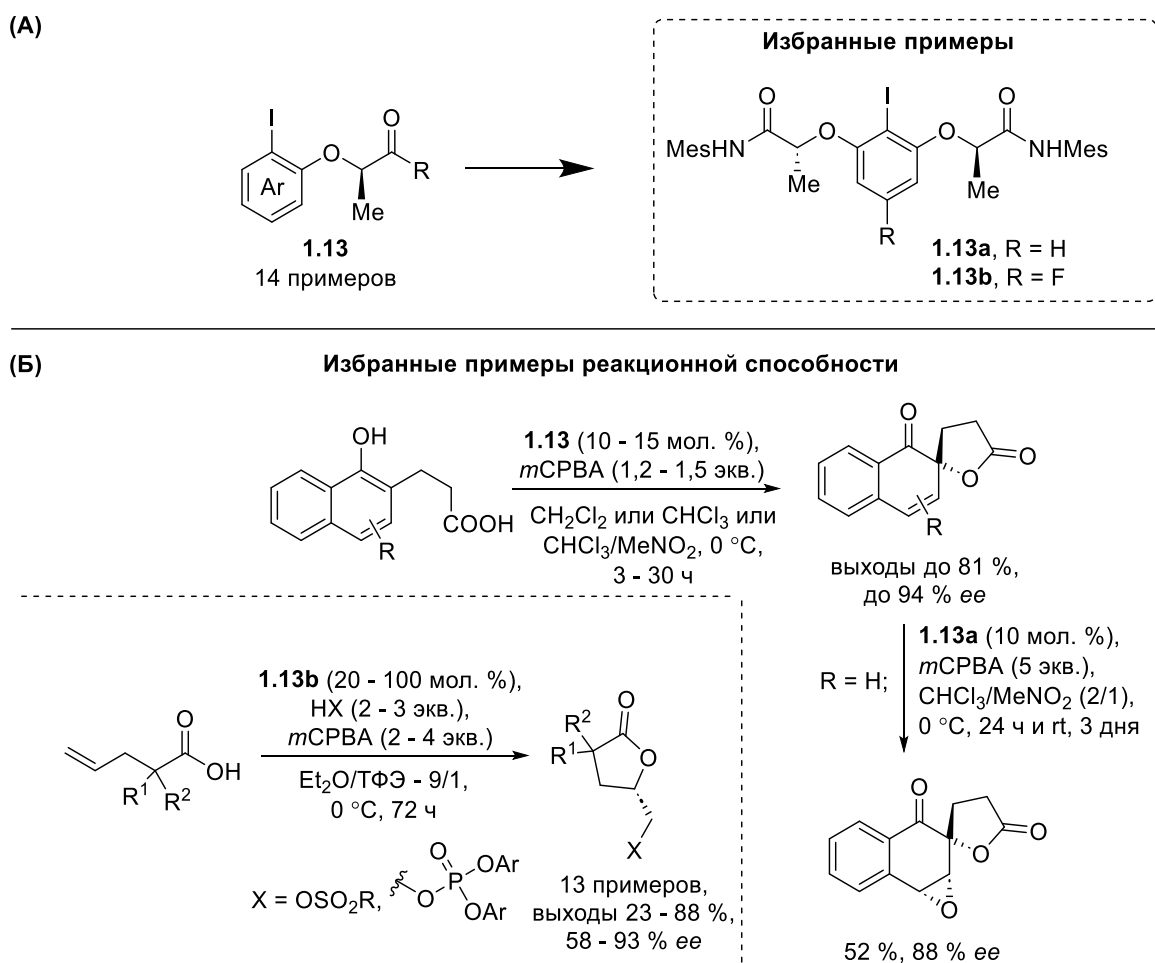


Схема 1.6 – Иодоарены **1.13** (А) и их использование в каталитическом режиме для окислительных циклизаций (Б)

Определенных успехов в области хирального катализа достигла группа Muniz, применившая иодоарен **1.13c** в каталитическом режиме для стереоселективного ацетоксилирования стиролов [49] и гидроксирования фенолов [50] (Схема 1.7). Позже, арилиодид **1.13c** использовался группой Wirth для схожих реакций селективного

ацетоксилирования кетонов и замещенных стиролов [51]. В 2019 году группой под руководством Muniz был опубликован эффективный синтез новых и известных иодоаренов на основе производных молочной кислоты, в том числе арилиодидов **1.13d** и **1.13e**, которые применялись для диаминирования стиролов с крайне высокой стереоселективностью [52] (Схема 1.7).

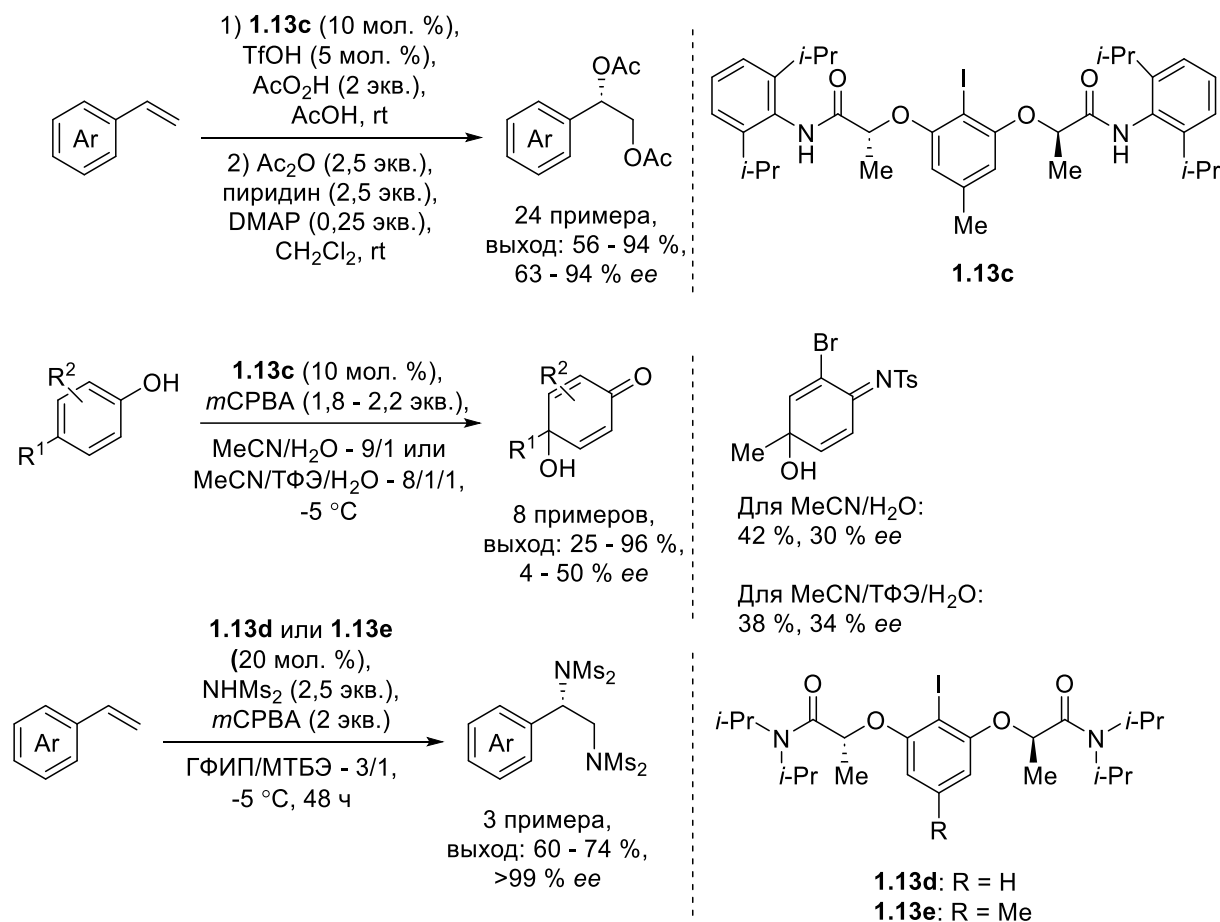


Схема 1.7 – Реакционная способность хиральных иодоаренов **1.13c–1.13e**

В рамках исследования родственных систем группой Ishihara были получены энантиомеры арилиодидов **1.13** как прекурсоры псевдоциклических иоданов для каталитических применений [53].

Можно заметить, что большинство хиральных псевдоциклических иоданов имеет схожую структуру на основе различных производных молочной кислоты, однако этим не ограничивается их разнообразие. Так, небольшую группу псевдоциклических λ^3 -иоданов представляют различные хиральные производные, в которых в составе *орто*-заместителя находится азгетероцикл. Несмотря на то, что он напрямую не координирован на атом иода, стерические затруднения, создаваемые гетероциклом, вносят значительный вклад в селективность проводимых превращений. Так, группой Wirth был представлен первый подобный псевдоциклический λ^3 -иодан **1.16** с пиридиновым циклом в *орто*-заместителе, который с успехом

использовался для циклизации производных мочевины и сульфамидов, в том числе и в каталитическом режиме с использованием исходного иодида **1.15** [54] (Схема 1.8).

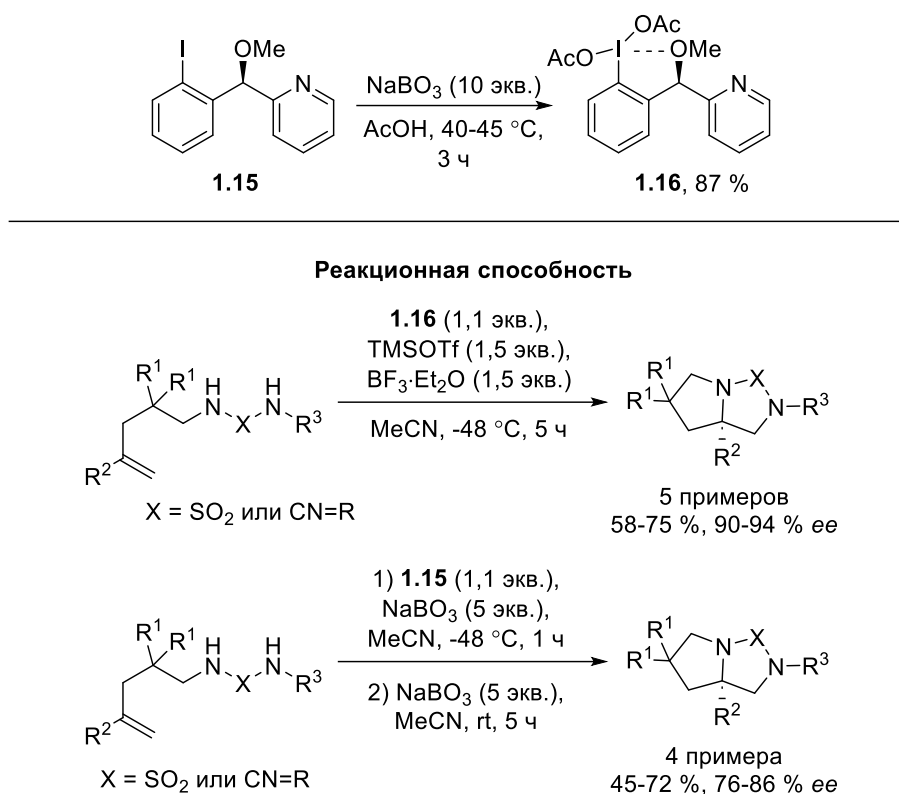


Схема 1.8 – Синтез и реакционная способность иодана **1.16**

Начиная с 2017 года группой под руководством Nachtsheim был представлен цикл работ по получению и использованию в каталитическом режиме арилиодидов **1.17** (в том числе избранные примеры **1.17a–1.17b**) с 1,2,3-триазольным циклом в *орто*-заместителе (Схема 1.9, А) [55–59]. Хотя полученные иодиды показывали высокую селективность во многих превращения, включая тозилоксилирование [56], лактонизацию [55, 56, 59] и другие циклизации [58, 59], а также гидроксिलирование по бензильной CH₂-группе [57], наличие короткого контакта между атомом иода и атомом кислорода в *орто*-заместителе так и не было подтверждено методами РСА несмотря на получение иодана **1.17-Br** [57] (Схема 1.9, Б).

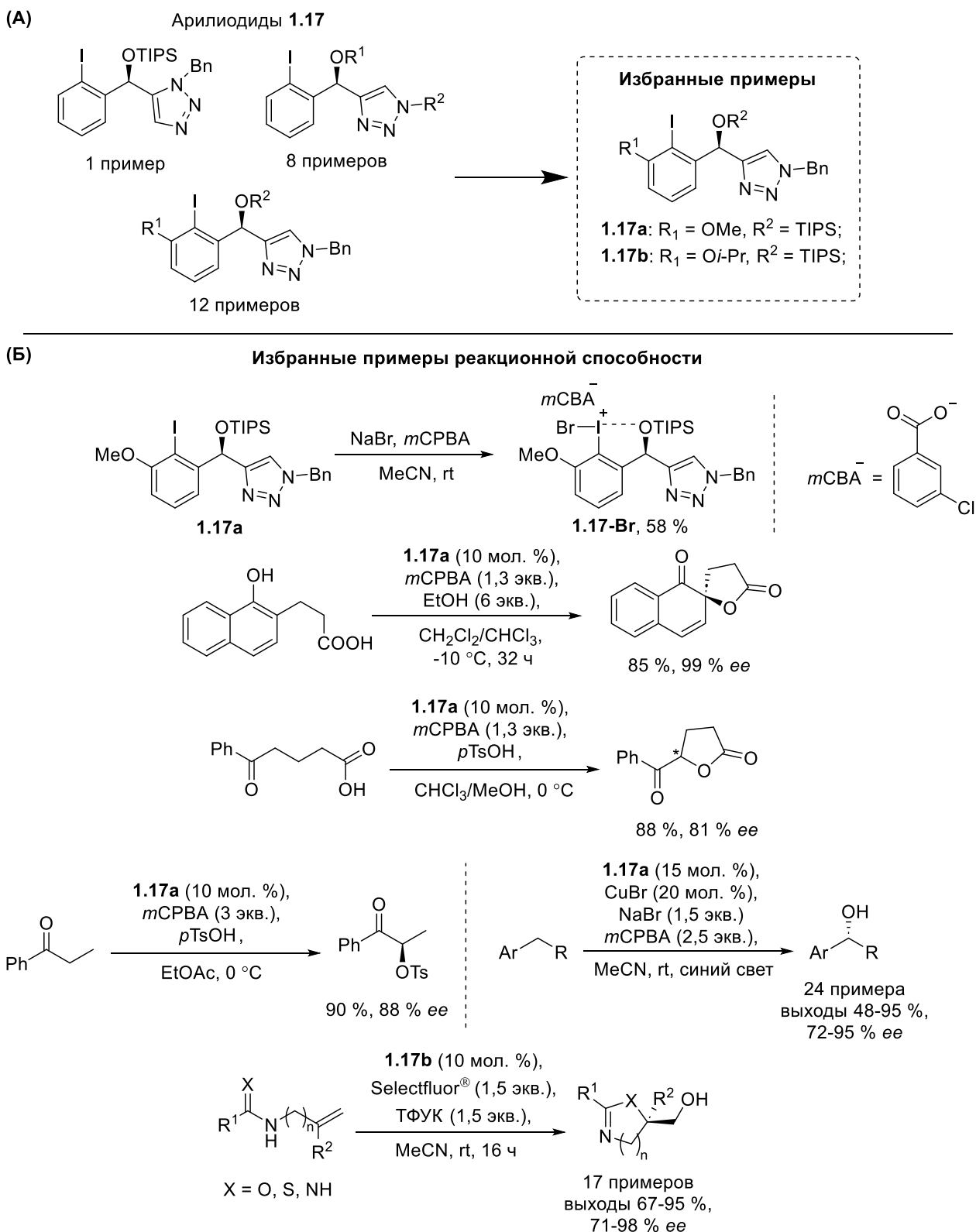


Схема 1.9 – Иодоарены **1.17** (A) и их реакционная способность (B)

Подводя итог развития псевдоциклических хиральных производных, стоит упомянуть о хиральных иодониевых солях. Так, в 2024 году группой Nachtsheim были получены хиральные псевдоциклические иодониевые соли **1.18a–1.18i** (Схема 1.10, A), которые были применены как

галогенные катализаторы реакции присоединение спиртов к кетоиминам на основе изатина. Наибольшую активность в данных реакциях показала иодониевая соль **1.18i** (Схема 1.10, Б) [60].

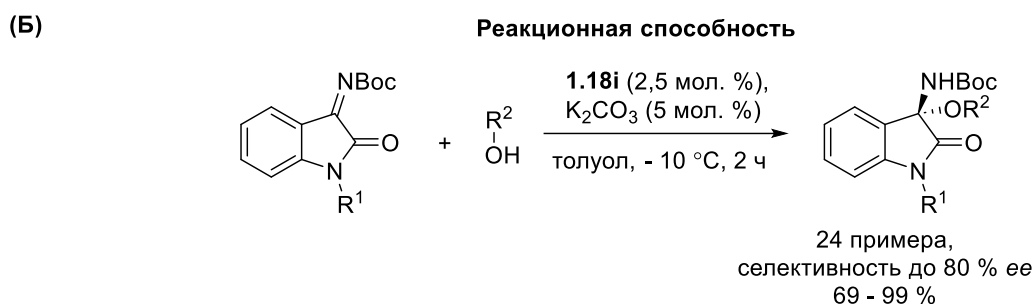
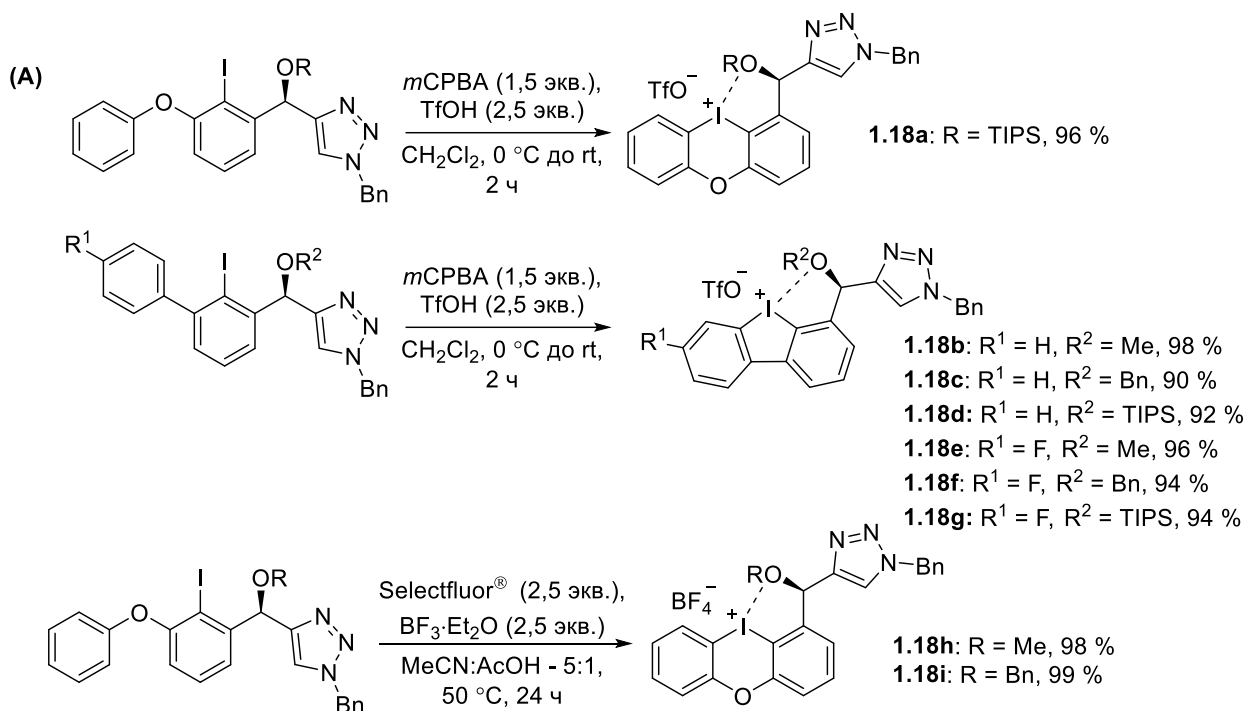


Схема 1.10 – Синтез иодониевых солей **1.18** (А) и их применение в качестве катализаторов (Б)

Некоторые хиральные соли были получены и ранее, в том числе на основе производных молочной кислоты [61] и хиральных сульфоксидов [62]. Они были использованы для реакций селективного арилирования в качестве арилирующих агентов.

1.1.2 Особенности кислород-координированных λ^3 -иоданов по сравнению с циклическими и ациклическими аналогами

Важными и ставшими уже классическими среди СГИ являются циклические бензиодоксолонны, представленные различными О-связанными производными. Интересно, что при добавлении кислот они начинают проявлять свойства псевдоциклических иоданов, в том числе повышенную растворимость и активность в различных реакциях (Схема 1.11).

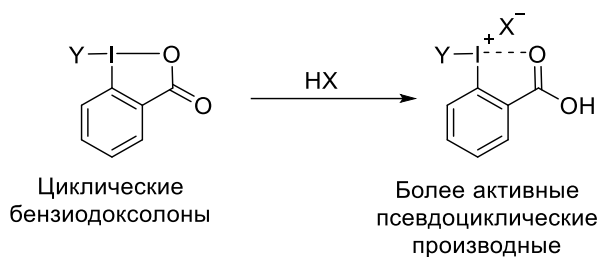


Схема 1.11 – Принципиальная схема активации циклических иоданов действием кислот

Первым подобным примером послужил синтез псевдоциклических иодониевых солей **1.20a–1.20b** из соответствующего бензиодазола **1.19** осуществлённый группой Zhdankin [63] (Схема 1.12, А). Позже этой же научной группой в кооперации с группой Yusubov были разработаны общие подходы к синтезу схожих псевдоциклических иодониевых солей **1.23** и **1.24** [64–66] используя в качестве субстратов псевдоциклические трифлаты **1.21** или циклические бензиодоксоны **1.22a–1.22c**. К сожалению, для псевдоциклических диарилиодониевых солей **1.23** была продемонстрирована лишь трансформация в соответствующие циклические арилбензиодоксоны **1.25** [64]. Более интересными оказались их β -трифторометансульфонилоксивинил-замещенные аналоги **1.24**, для которых были разработаны две методики получения: с использованием TfOH [66] и Tf₂O [65] (Схема 1.12, Б). Для данных иодониевых солей **1.24** были осуществлены реакции азидирования без разрушения гипервалентного центра, а также медь-катализируемого иодирования с получением соответствующих 1-иодо-2-трифторометансульфонилокси-алкенов **1.26a** и **1.26b** [65] (Схема 1.12, В).

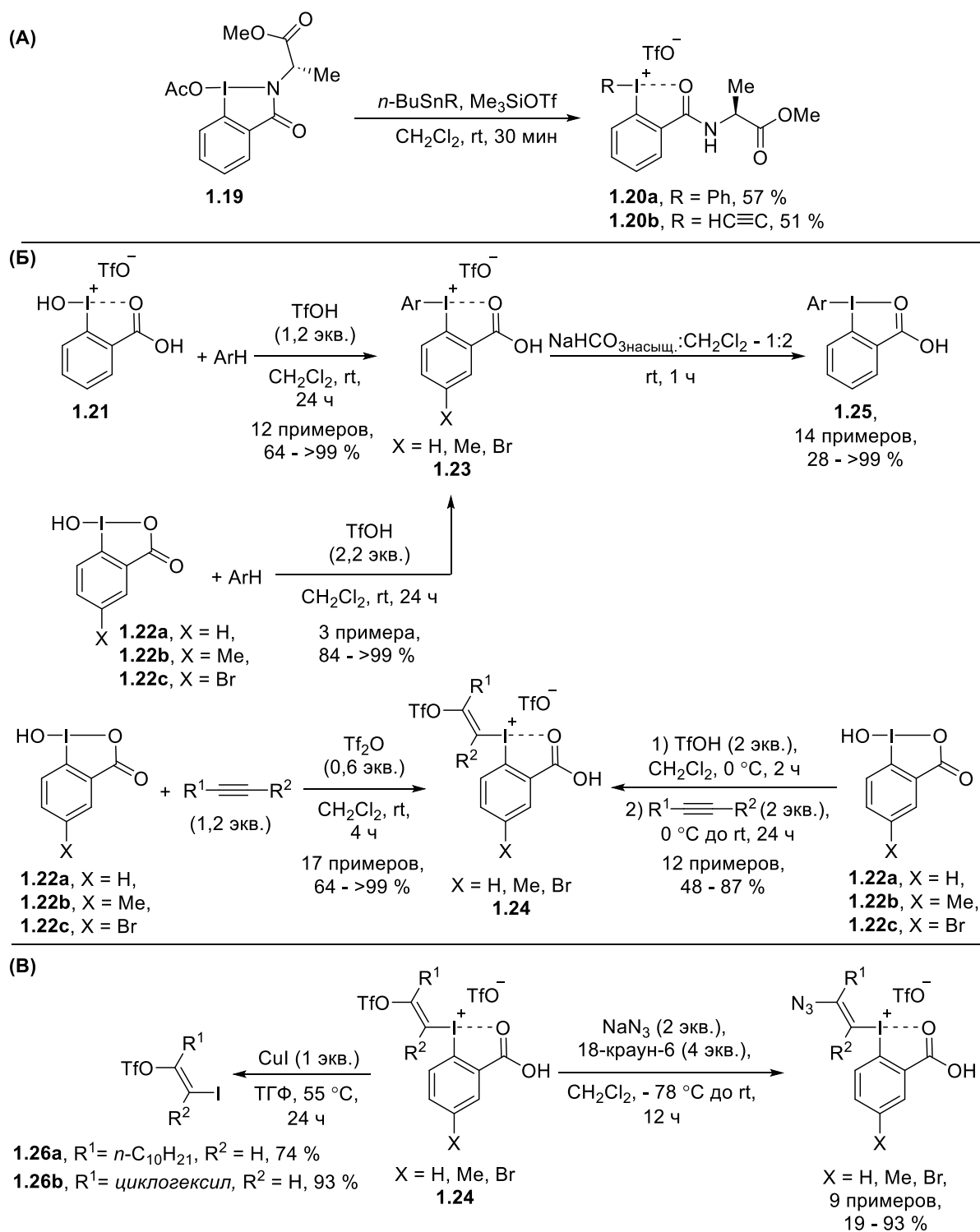


Схема 1.12 – Синтез и реакционная способность псевдоциклических иодониевых солей на основе бензиодоксолюнов

Как видно из схемы 1.13, псевдоциклические иодониевые соли **1.23** могут быть получены из соответствующего псевдоциклического трифлата бензиодоксолюна **1.21** [64]. Иодан **1.21**, также известный как ИВА-OTf и получающийся при добавлении TfOH к циклическому иодану **1.22a** (Схема 1.13, А), довольно активно изучался группой Zhdankin в контексте использования в различных реакциях, а именно для окисления сульфидов, деароматизации фенолов и

окислительных перегруппировок алкенов [67]. Наиболее важной реакцией ИВА-OTf **1.21** стала окислительная циклизация бензальдоксимов с различными нитрилами, в том числе и в каталитическом режиме [68] (Схема 1.13, Б).

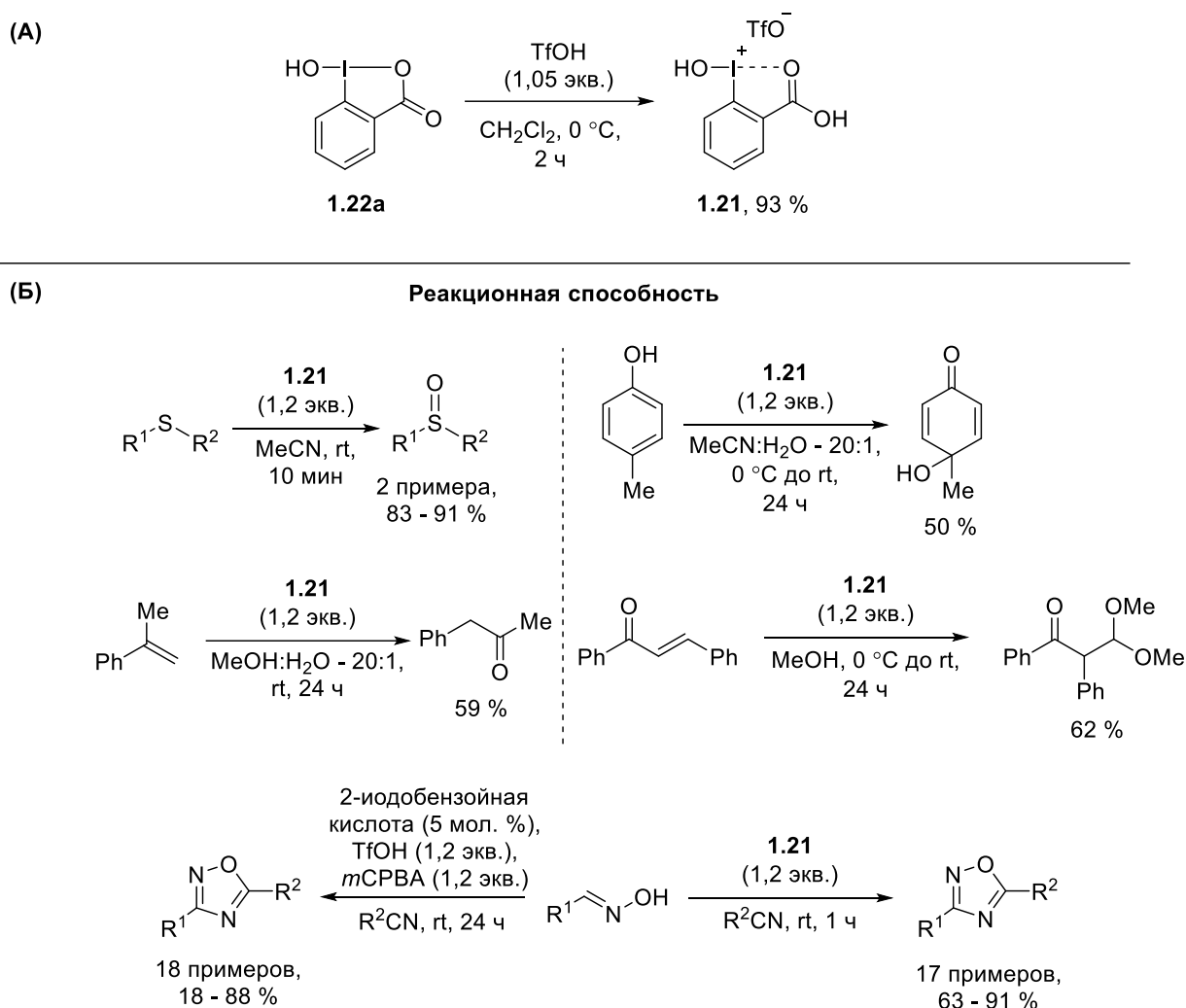


Схема 1.13 – Получение (А) и реакционная способность (Б) ИВА-OTf **1.21**

Позже группой Zhdankin и Yusubov были представлены схожие реагенты **1.27** (ИВА-OTs), которые отличались от ИВА-OTf **1.21** заменой трифлат-аниона на тозилат-анион [69]. Для них было показано несколько путей получения, включая протонирование бензиодоксонов **1.22a** и **1.22c** (**1.27a–1.27b**), трансфер лигандов от реагента Козера к 2-иодобензойной кислоте и окисление 2-иодобензойной кислоты с помощью *мета*-хлорнадбензойной кислоты (*m*CPBA) в присутствии *n*-толуолсульфокислоты (**1.27a**) (Схема 1.14, А). Полученные производные обладают схожей реакционной способностью с ИВА-OTf **1.21**. Например, они позволяют получить псевдоциклические иодониевые соли **1.28** (Схема 1.14, А). Кроме этого, тозилокси-производные **1.27** являются реагентами для окисления сульфидов, иодирования аренов, тозилоксилирования кетонов и ряда перегруппировок (Схема 1.14, Б) [69]. Важным аспектом является то, что

большинство реагентов на основе 2-иодобензойной кислоты могут быть регенерированы с помощью простой экстракции и последующего окисления [69].

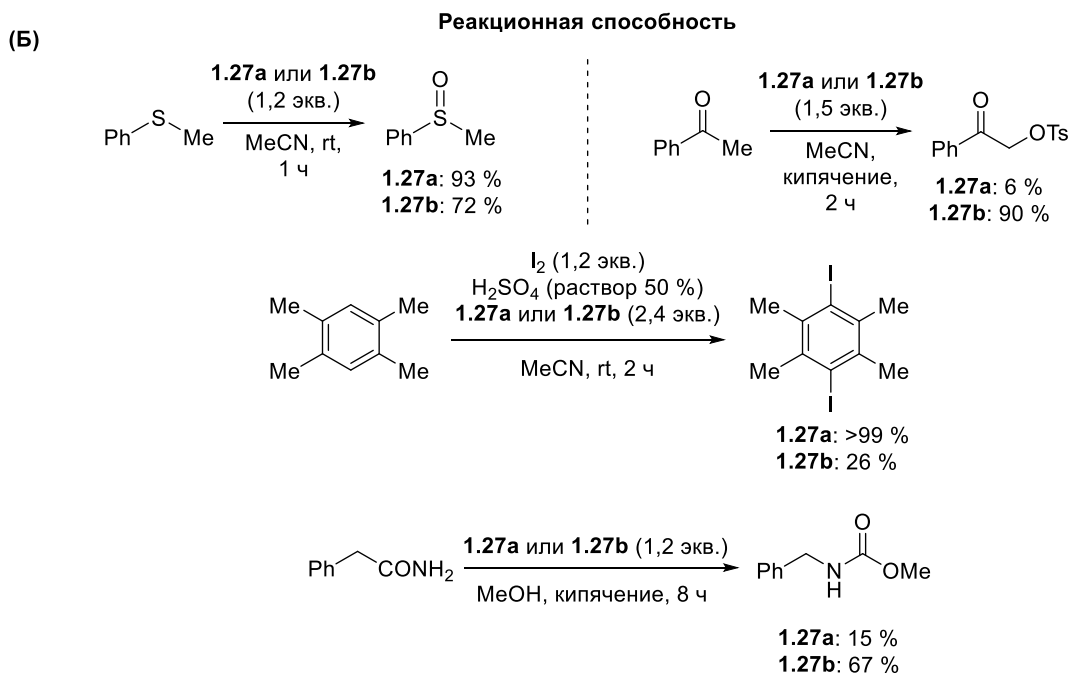
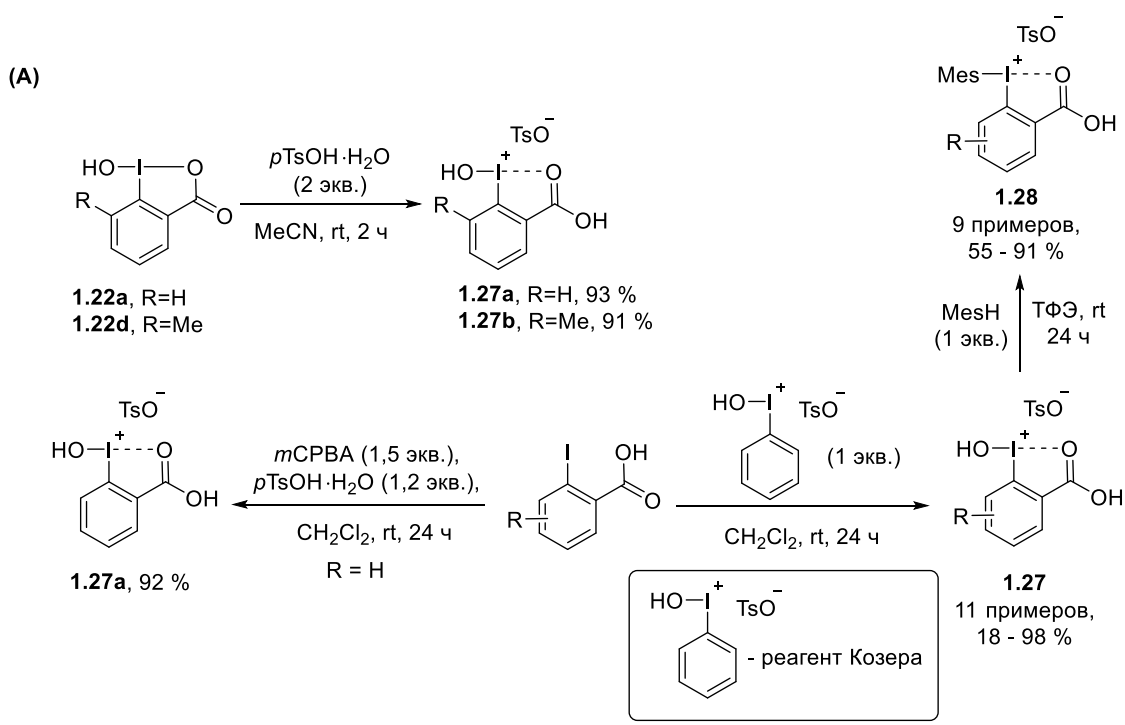


Схема 1.14 – Синтез (А) и реакционная способность (Б) ИВА-ОТс **1.27**

Наиболее яркими работами по изучению реакционной способности псевдоциклических λ^3 -иоданов являются исследования по трифторметилированию, проведенные под руководством Togni. Им было показано, что протонирование кислорода в циклическом иодане **1.29** [70] или его взаимодействие с кислотами Льюиса [71] приводит к удлинению контакта $O \cdots I$, что приводит к

увеличению активности в реакциях трифторметилирования спиртов [71] и сульфокислот [70] (Схема 1.15).

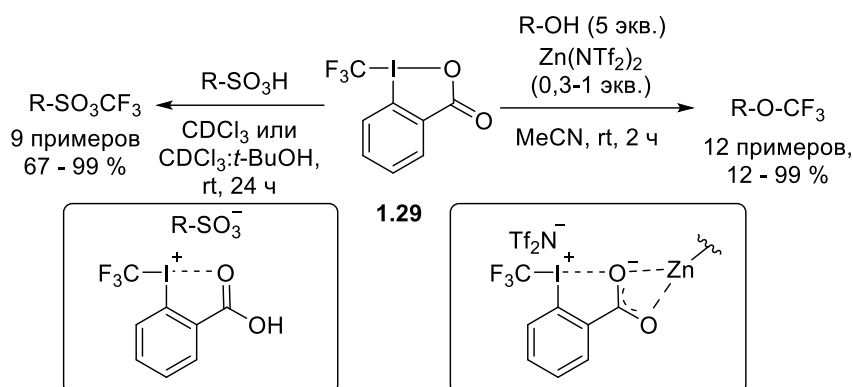


Схема 1.15 – Увеличение активности реагента Togni **1.29** в присутствии кислот

В недавних работах Suero показана значительная разница в реакционной способности и активности новых циклических и псевдоциклических иоданов с диазо-группой в составе лиганда [72, 73]. Так, при радикальном переносе фрагмента с диазо-группой к арену необходимы добавки кислоты Льюиса в случае циклических иоданов **1.30** по аналогии с примером выше, в то время как псевдоциклические аналоги **1.31** осуществляют данное превращение в ее отсутствии (Схема 1.16, А) [72].

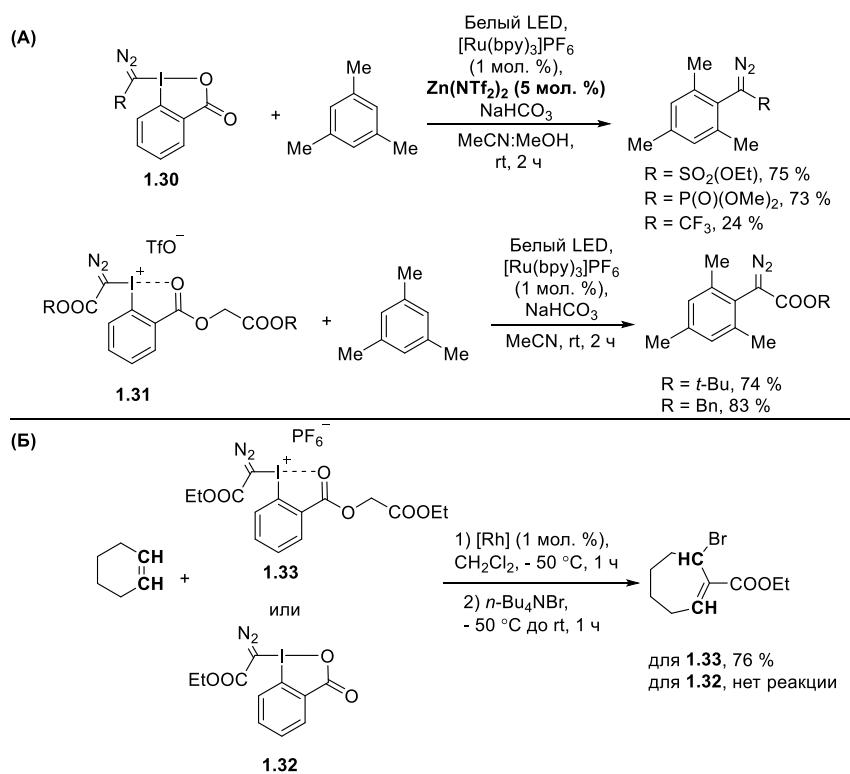


Схема 1.16 – Реакционная способность диазо-замещенных иоданов **1.30–1.33** в реакциях радикального переноса лиганда (А) и его внедрения по двойной связи (Б)

Для внедрения по C=C-связи было показано, что циклические иоданы **1.32** вообще не позволяют провести подобную реакцию в отличие от псевдоциклического аналога **1.33**, приводящего к целевому продукту с выходом 76 % (Схема 1.16, Б) [73].

В 2019 году группой Takemoto было показано, что использование *орто*-нитрозамещенного псевдоциклического иодониевого илида позволяет значительно повысить эффективность взаимодействия с тиоамидами за счет селективной координации на атом иода (Схема 1.17) [74].

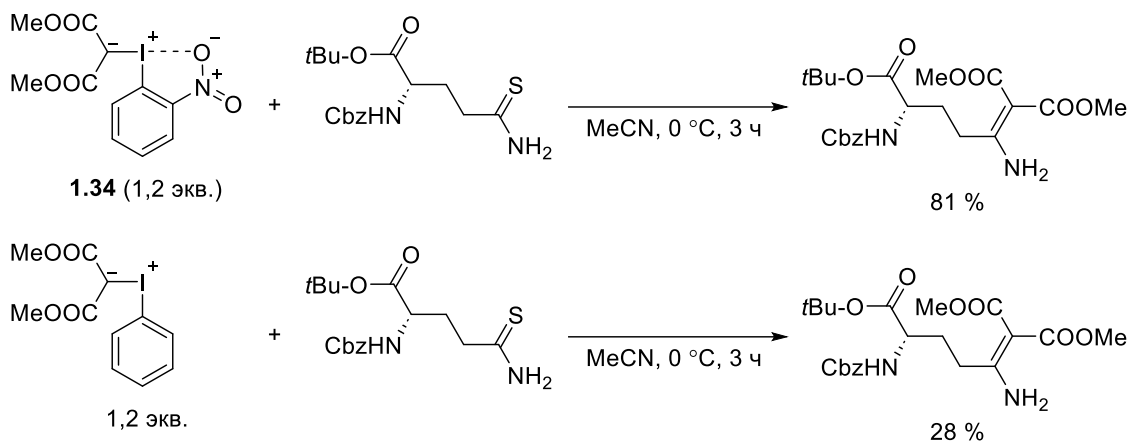


Схема 1.17 – Сравнение реакционной способности псевдоциклического и ациклического иодониевых илидов

В некоторых случаях *орто*-заместитель в составе псевдоциклического иодана может придавать новые химические свойства, обусловленные не только координацией на атом иода, но и самой химической природой заместителя. Так, в 2017 году группой Zhbankin было показано, что псевдоциклические диарилиодониевые соли **1.35a–1.35e** (Схема 1.18, А) на основе 2-иодофенилбороновой кислоты позволяют при комнатной температуре в присутствии воды генерировать арины для различных реакций присоединения (Схема 1.18, Б) [75].

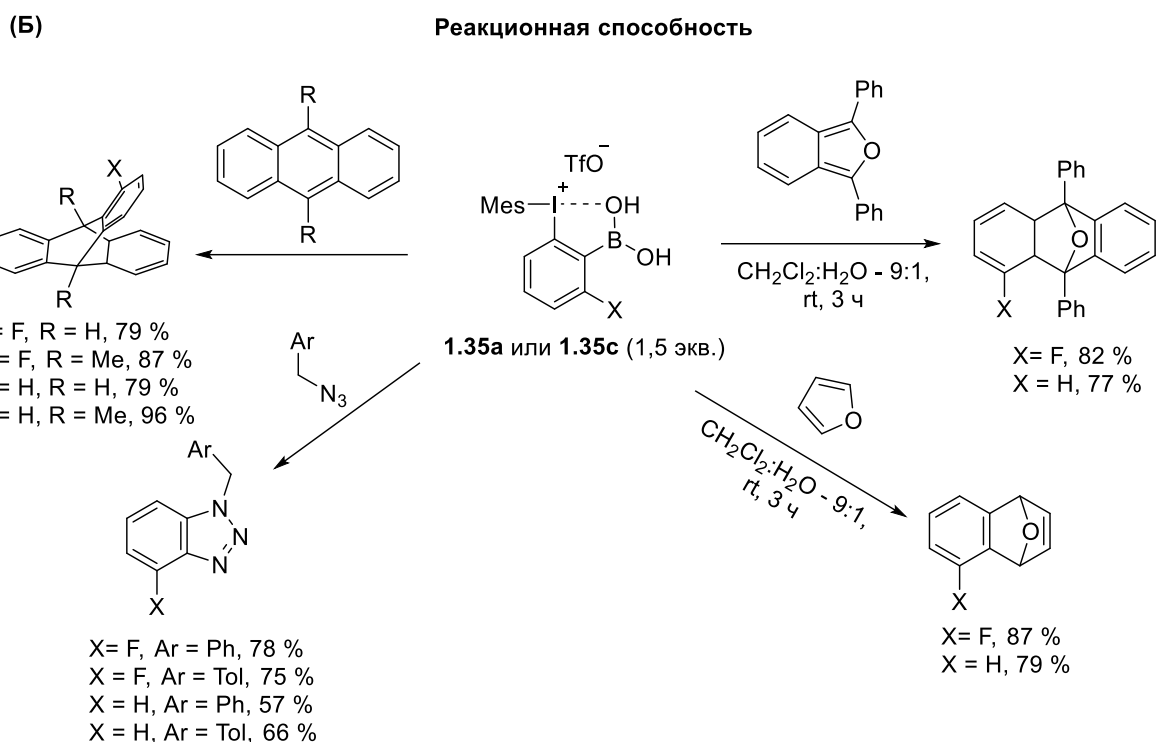
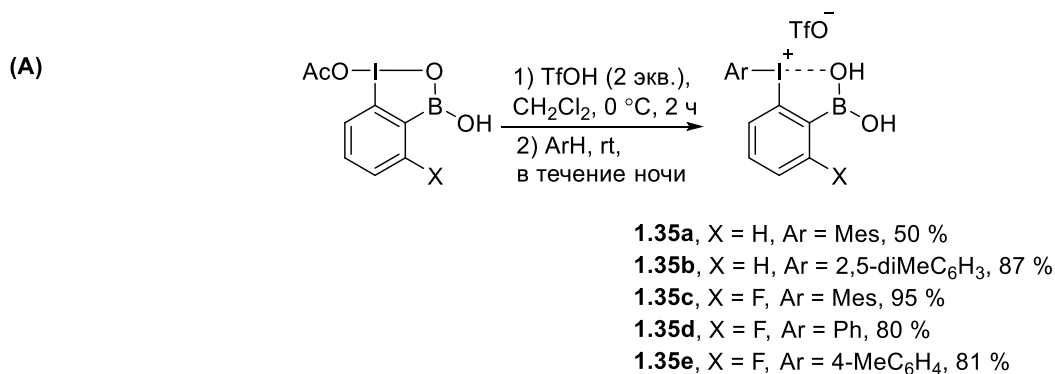


Схема 1.18 – Синтез (А) и реакционная способность (Б) псевдоциклических иодониевых солей **1.35**

Таким образом, с момента появления первых представителей псевдоциклических производных иода(III) был проделан большой путь от самых простых их представителей до успешного применения данных производных в асимметрических превращениях и других уникальных реакциях, в которых было однозначно доказана критическая роль координации на увеличение растворимости реагентов и их реакционную способность.

1.2 Азот-координированные λ^3 -иоданы

Проведенный обзор в явном виде демонстрирует, что большинство известных псевдоциклических λ^3 -иоданов имеют внутримолекулярный контакт с атомом кислорода в *орто*-заместителе. В меньшей степени изучены другие доноры электронной плотности, такие как атом азота в различных функциональных группах или гетероциклических системах [76]. В общем

случае они являются менее изученными реагентами, однако и для них находятся важные применения в органическом синтезе. Так, по всей видимости, первые N-координированные производные трехвалентного иода были получены в 2015 году группой под руководством Li [77]. Иодониевые соли **1.36** и **1.37** с координацией на атом азота в имине и, предположительно, в азагетероциклах, однако авторы не придают этому факту большого значения и практически не изучают их реакционную способность кроме медь-катализируемых реакций нуклеофильного замещения (Схема 1.19) [77]. В дальнейшем это направление будет развито уже в рамках данной диссертации и в более ранних работах нашей группы [78, 79].

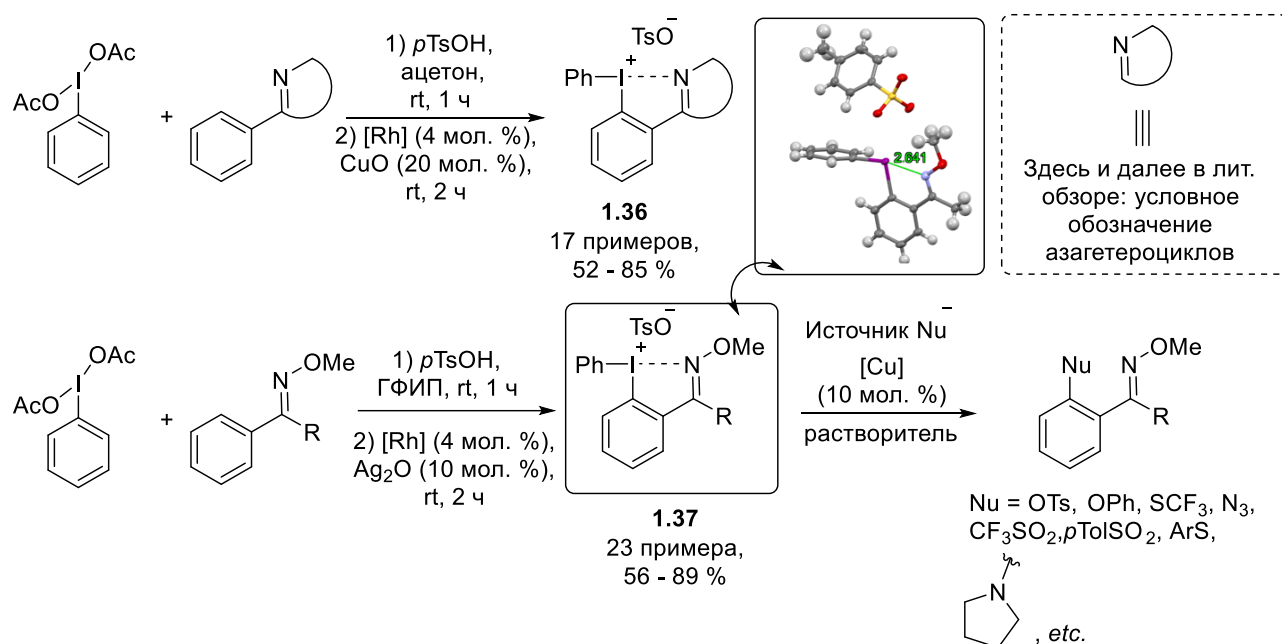


Схема 1.19 – Первые примеры N-координированных иодониевых солей

В 2017 году был представлен синтез пиридил-замещенного иодана **1.39** из соответствующего иодоарена **1.38** и изучена его структура методом РСА, подтвердившим координацию N···I (Схема 1.20, А). Данный реагент показал высокую реакционную способность в реакциях ацилирования алкенов в каталитическом режиме по сравнению с незамещенными аналогами (Схема 1.20, Б) [80].

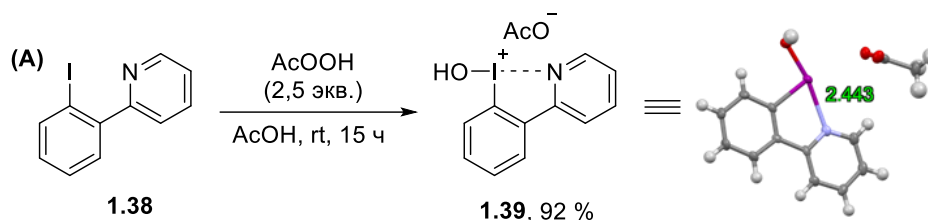


Схема 1.20 – Синтез иодана **1.39** (А) и его применение в каталитическом ацетоксилировании алкенов (Б)

Позже, в 2018 году, были опубликованы работы от нашего научного коллектива [78] и научной группы под руководством Nachtsheim [81], где были разработаны методы получения псевдоциклических λ^3 -иоданов **1.40** имеющих координацию с атомом азота различных азольных заместителей в *орто*-положении (Схема 1.21).

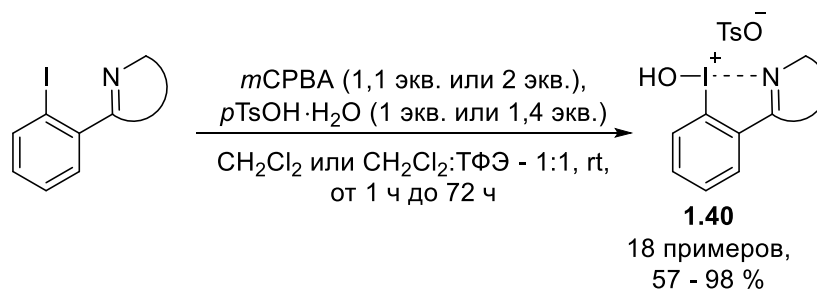


Схема 1.21 – Получение псевдоциклических иоданов **1.40**

Для производных **1.40** описан широкий ряд гетероциклов, изучена их кристаллическая структура, а также их реакционная способность в реакции окисления сульфидов. Более того, были изучены реакции деароматизации фенолов, перегруппировки енонов и получение иодониевых солей с использованием реагентов **1.40** (Схема 1.22) [78, 81]. Подобные N-координированные иоданы и иодониевые соли, содержащие атом водорода на одном из атомов азота (например, имидазольные, пиразольные и триазольные производные) способны образовывать циклические продукты **1.41** [78] по аналогии с бензиодоксолами и бензиодоксолонами (Схема 1.22). Стоит также упомянуть, что позднее данные производные трехвалентного иода были использованы для окисления спиртов до карбонильных соединений в присутствии хлорид-аниона [82].

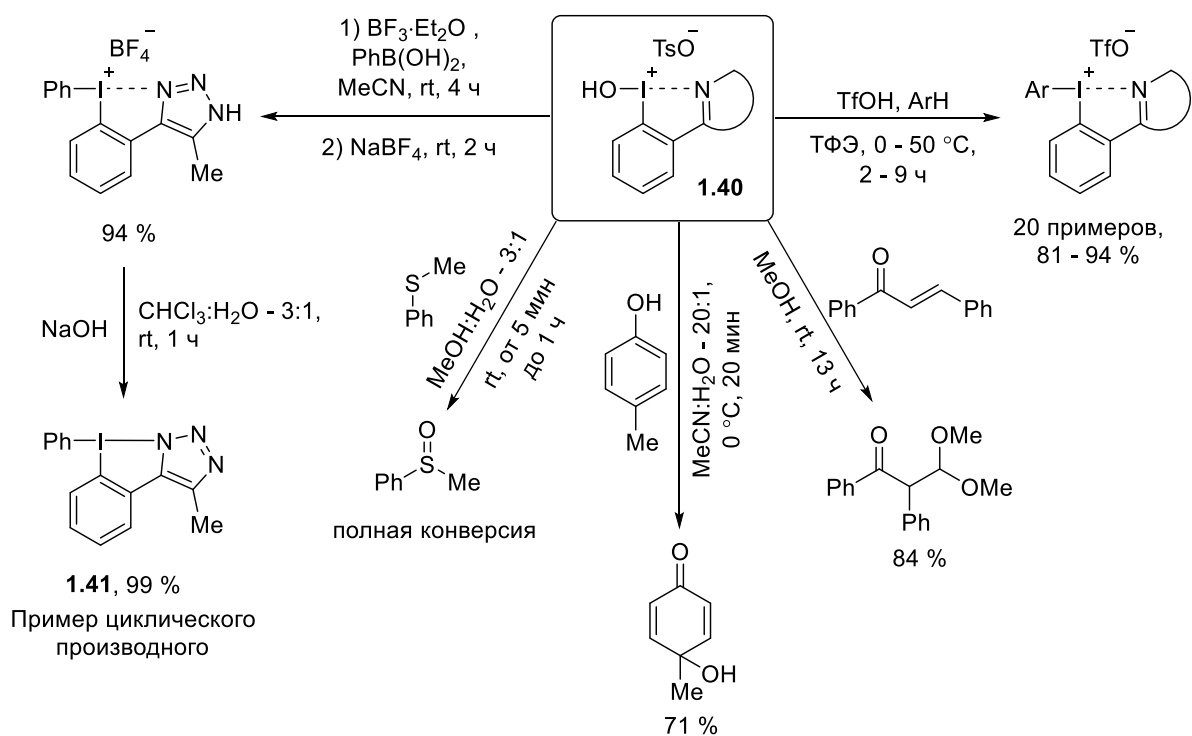


Схема 1.22 – Реакционная способность псевдоциклических иоданов **1.40**

Группой под руководством Nachtsheim в последствие были достигнуты значительные успехи в рамках развития данной тематики. Особый интерес представляют бис(азгетероцикл)-стабилизированные иоданы **1.42** (Схема 1.23) [83]. Структурно они напоминают пинцерные комплексы переходных металлов, но вместо атома металла в данном случае выступает атом иода. Полученные иоданы **1.42** демонстрируют немного большую активность в реакциях окисления сульфидов по сравнению даже с представленными ранее азгетероцикл-стабилизированными производными **1.40**. Более того, данные «пинцерные» соединения иода обладают значительной активностью в реакциях деароматизации фенолов, иодирования аренов, синтеза тиодиазолов и других циклических гетероциклов, что было показано для производного **1.42a** (Схема 1.24).

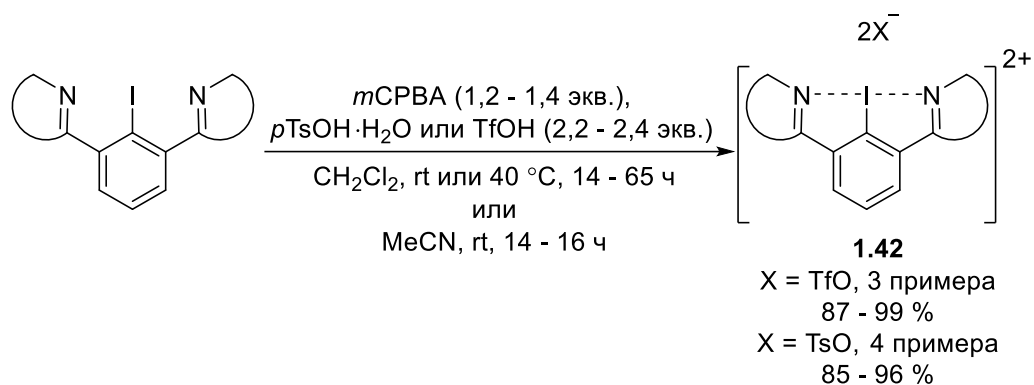


Схема 1.23 – Получение псевдоциклических иоданов **1.42**

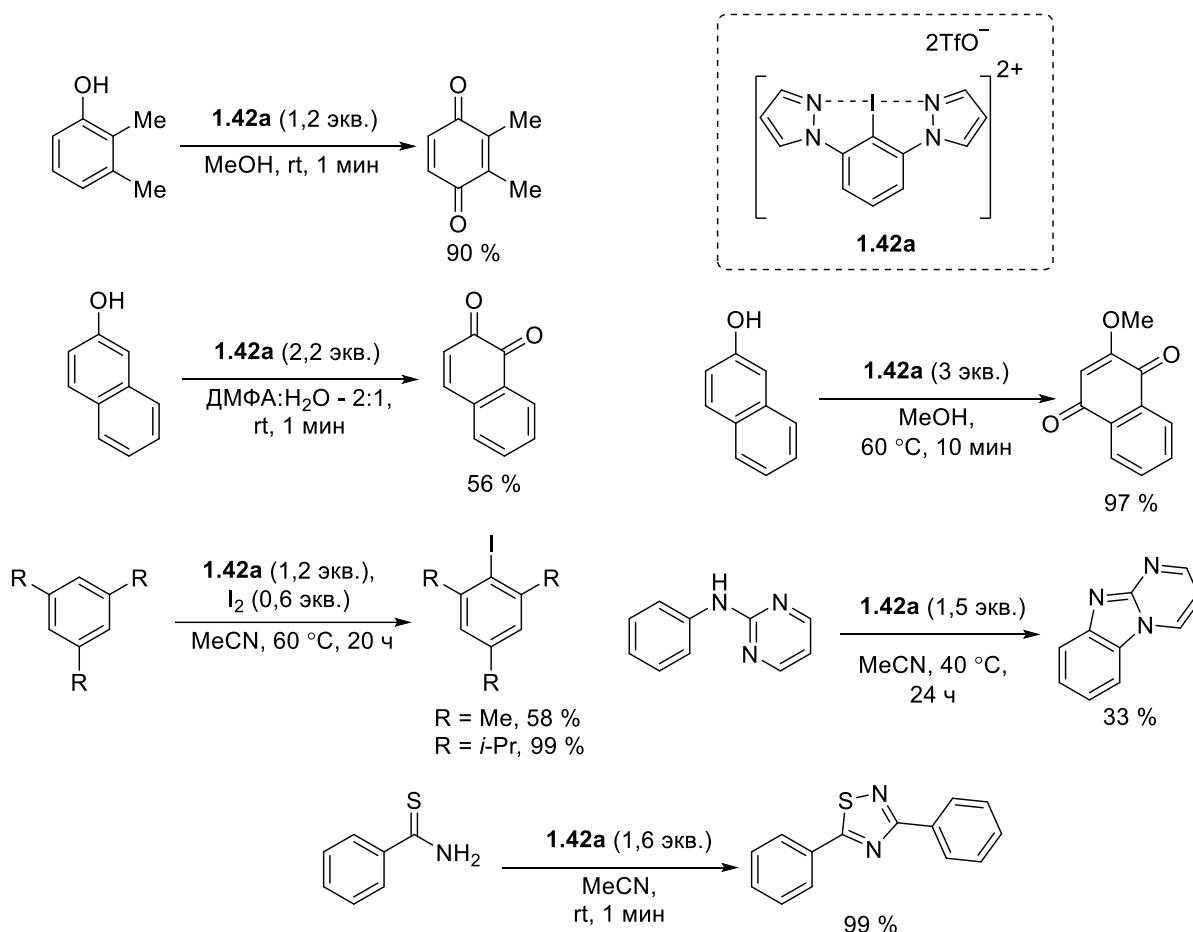
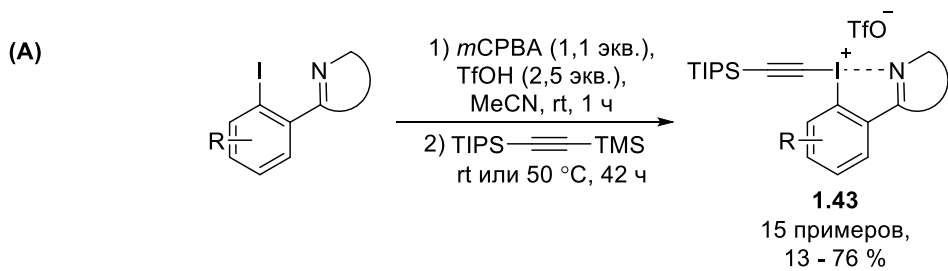


Схема 1.24 – Реакционная способность псевдоциклических иоданов **1.42**

Другим важным примером гетероциклических N-координированных иоданов являются этинил-замещенные псевдоциклические производные **1.43** (Схема 1.25, А). Они демонстрируют схожую реакционную способность с соответствующими O-координированными иоданами, однако, за счет наличия в некоторых гетероциклах NH-фрагмента (например, **1.43a–1.43b**), позволяют проводить внутримолекулярное N-алкилирование (Схема 1.25, Б) [84].



(B)

Реакционная способность

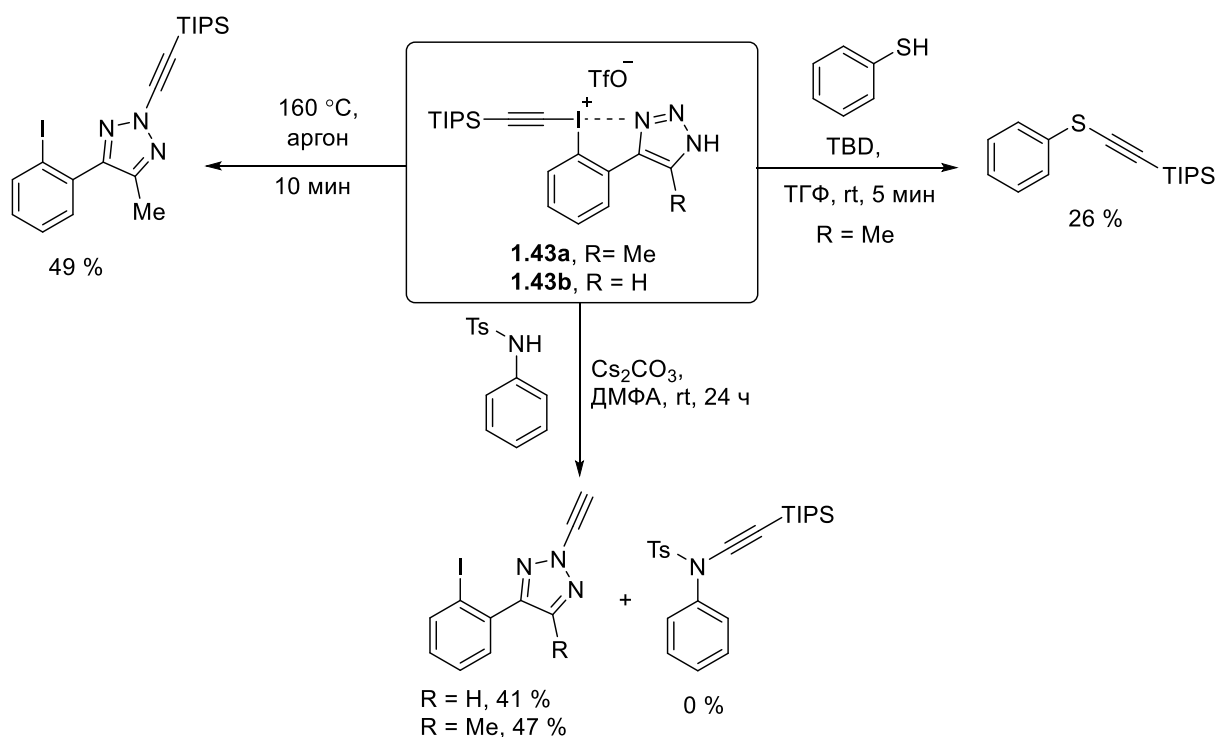
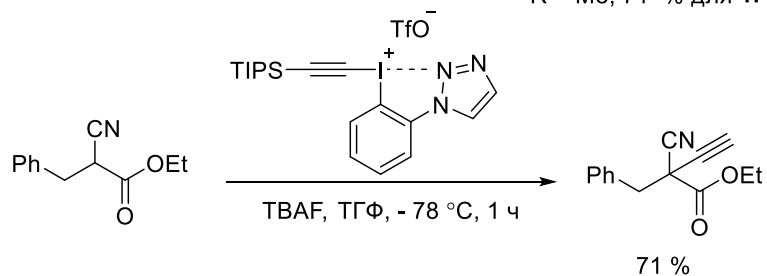
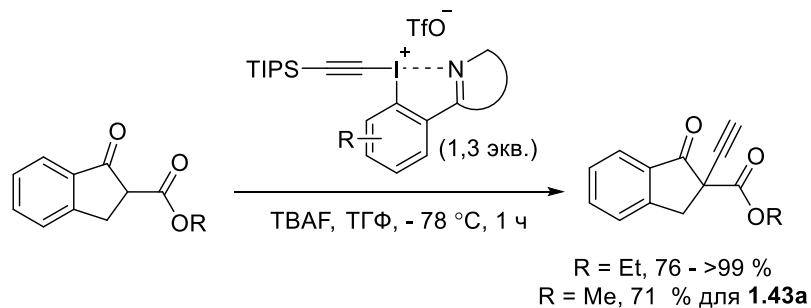


Схема 1.25 – Синтез (A) и реакционная способность (B) псевдоциклических этинил-замещенных иоданов **1.43**

Определенные успехи для N-гетероцикл-координированных иоданов были достигнуты и при использовании их в каталитическом режиме. Так, было показано, что арилиодиды **1.44a** и **1.44b** способны при наличии терминального окислителя тозилосилилировать кетоны в α -положение, участвовать в циклизации 2-(ацетиламино)бифенила и 2-фенилбензойной кислоты, а также перегруппировках алкенов (Схема 1.26) [85].

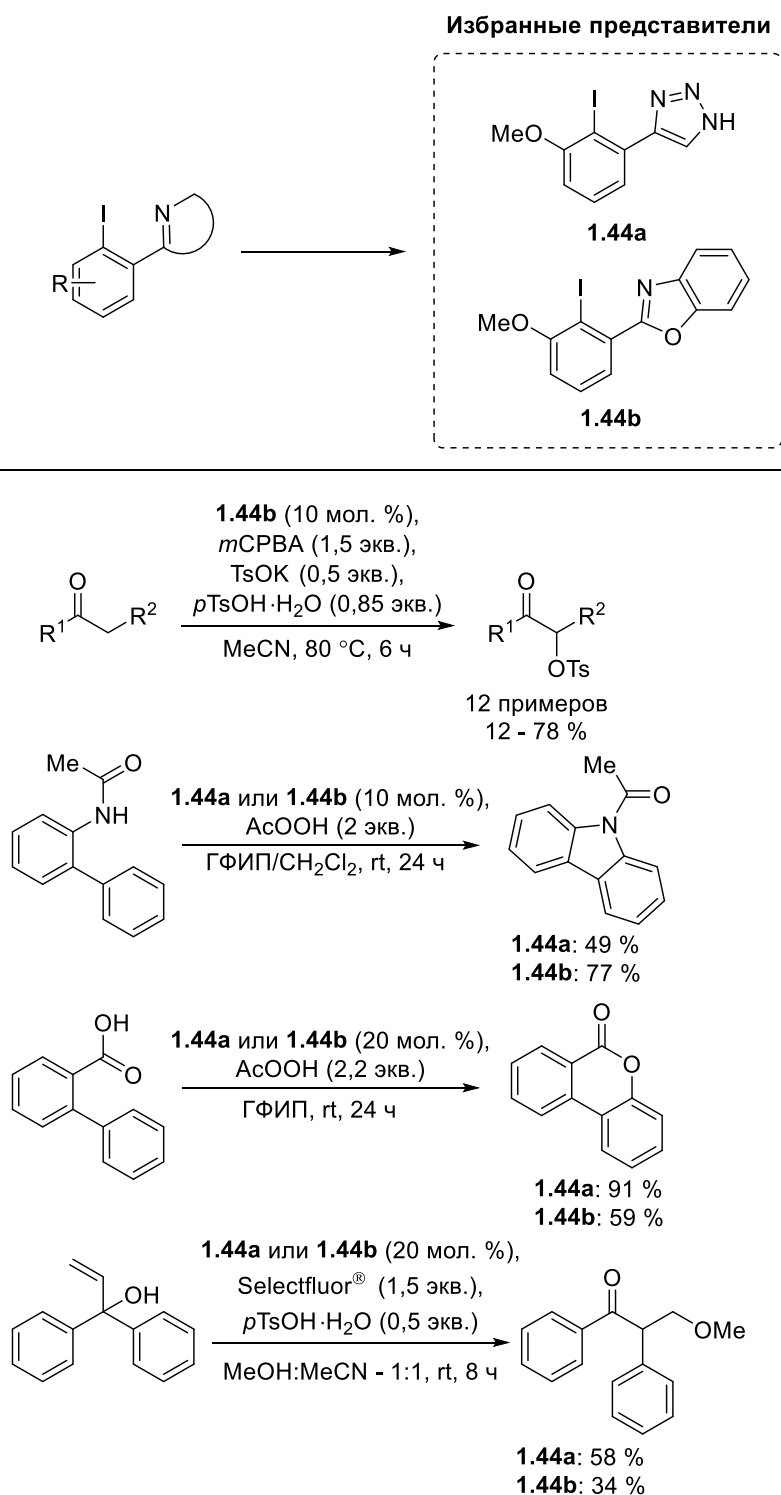
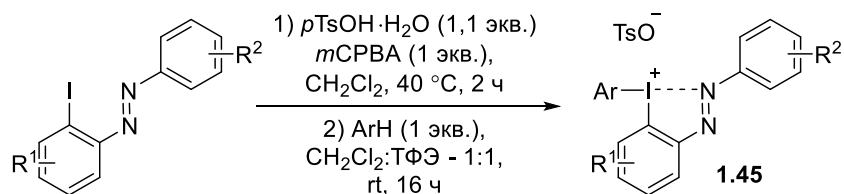


Схема 1.26 – Использование иодаренов **1.44** в каталитическом режиме

Одним из немногих N-координированных производных, которые были опубликованы за авторством других исследователей, являются *орто*-N=N-замещенные иодониевые соли **1.45a**–**1.45g**. Группой Olofsson был разработан как синтез данных соединений, так и продемонстрирована их реакционная способность в реакциях арилирования различных нуклеофилов, в том числе в сложных молекулах (Схема 1.27) [86].



- 1.45a:** R¹ = H, R² = H, Ar = 4-MeO-C₆H₄: 84 %
(для TfO⁻: 88 % после обработки NaOTf)
1.45b: R¹ = H, R² = 4-Br, Ar = 4-MeO-C₆H₄: 84 %
1.45c: R¹ = H, R² = 4-Me, Ar = 4-MeO-C₆H₄: 88 %
1.45d: R¹ = 5-Me, R² = H, Ar = 4-MeO-C₆H₄: 49 %
1.45e: R¹ = H, R² = H, Ar = Mes: 33 %
1.45f: R¹ = H, R² = H, Ar = TMP: 76 %

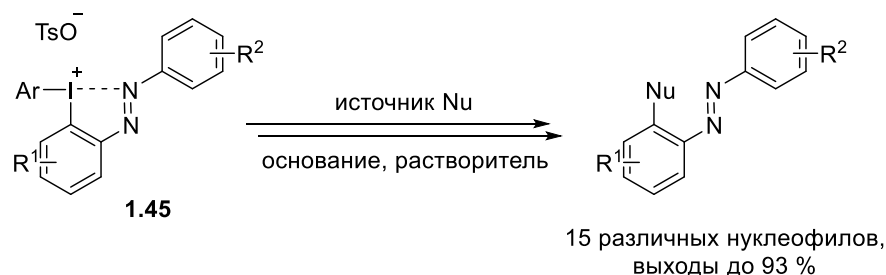
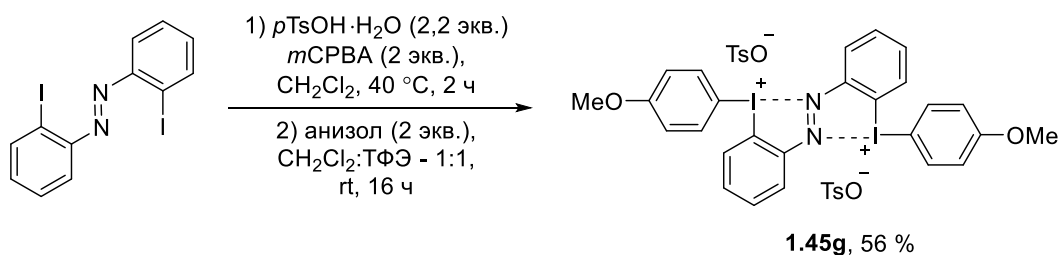


Схема 1.27 – Получение и реакционная способность иодониевых солей **1.45**

Вышеописанные примеры N-координированных псевдоциклических λ³-иоданов однозначно показывают, что подходы к их получению, как и реакционная способность получаемых иоданов, изучены в значительно меньшей степени по сравнению с O-координированными аналогами.

1.3 Кислород-координированные λ^5 -иоданы

Первый подтвержденный пример псевдоциклического λ^5 -иодана **1.3**, как и в случае λ^3 -иоданов, был получен коллективом Protasiewicz в 2000 году на основе 2-иодо(*трет*-бутилсульфонил)бензола (Схема 1.28) [12]. В период до начала 2010-х годов были получены различные замещенные аналоги данных λ^5 -иоданов, которые в ряде случаев имели повышенную растворимость [22, 24]. В данных работах была подробно изучена структура получаемых иоданов, но, к сожалению, их реакционная способность была исследована весьма фрагментарно.

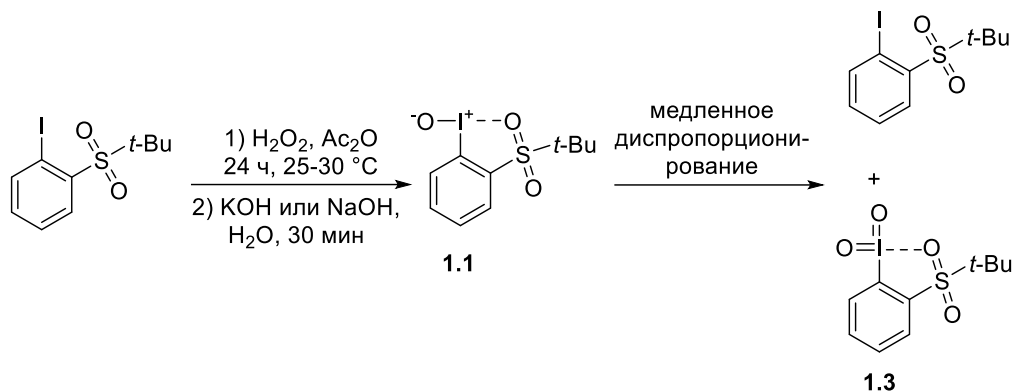
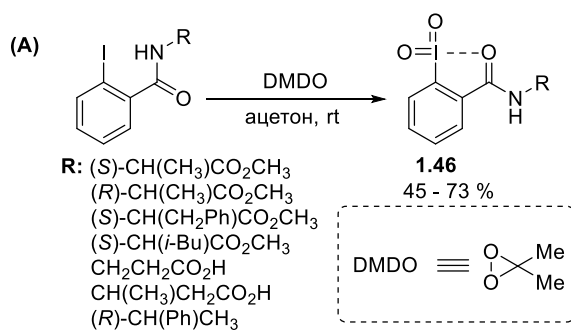


Схема 1.28 – Синтез сульфонил-координированного λ^5 -иодана **1.3**

Уже в XXI веке и другие группы активно изучали псевдоциклические λ^5 -иоданов и разрабатывали методы их получения. Так, в 2003 году группой под руководством Zhbankin опубликована работа по синтезу и изучению реакционной способности новой группы псевдоциклических производных пятивалентного иода **1.46** с амидным фрагментом (IBX амиды) в попытке решить проблему низкой растворимости распространенного окислителя – 2-иодоксибензойной кислоты (IBX). IBX амиды **1.46** были получены окислением соответствующих иод-производных с использованием диметилдиоксирана (DMDO) в ацетоне при комнатной температуре (Схема 1.29, А) [87]. Структура иоданов **1.46** определена с помощью РСА и однозначно доказана их псевдоциклическая структура, которая, судя по всему, и служит объяснением их значительной растворимости в ряде органических растворителей. IBX амиды **1.46** успешно окисляли широкий ряд спиртов (Схема 1.29, Б).



(B) Реакционная способность

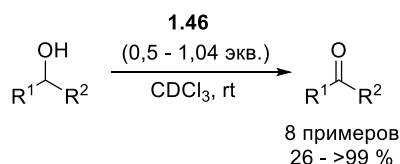


Схема 1.29 – Синтез IBX амидов **1.46** (A) и их реакционная способность в реакции окисления спиртов (Б)

Годом позже, под руководством Zhdankin и Tyskwinski, были получены IBX эфиры **1.47** – псевдоциклические производные иода(V) на основе сложных эфиров 2-иодоксибензойной кислоты [88, 89] (Схема 1.30, А). Структура полученных соединений была подтверждена РСА. Данные соединения имеют высокую реакционную способность в окислении спиртов до карбонильных соединений в присутствии катализаторов [88] и в окислении сульфидов до сульфоксидов (Схема 1.30, Б) [90]. По аналогии с IBX амидами **1.46** продемонстрирована увеличенная растворимость относительно IBX. Более того, были получены аналоги Dess-Martin периодинана (DMP), а именно диацетокси- и ди(трифторацетокси)-производные IBX эфиров **1.48a–1.48b** с улучшенной растворимостью и окислительными свойствами в отношении спиртов (Схема 1.30, А) [89].

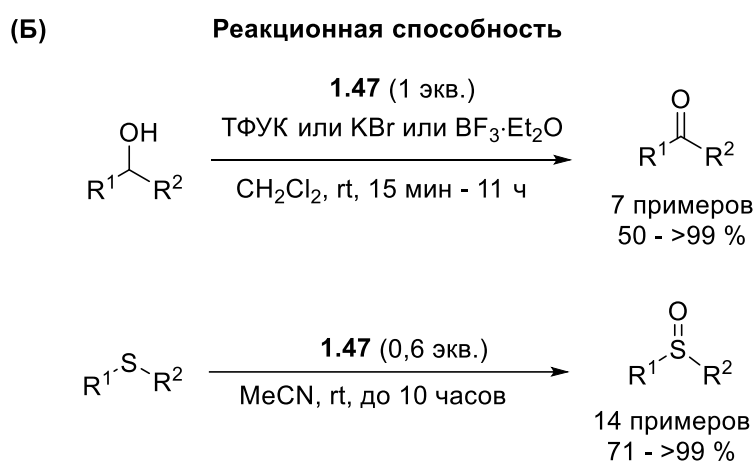
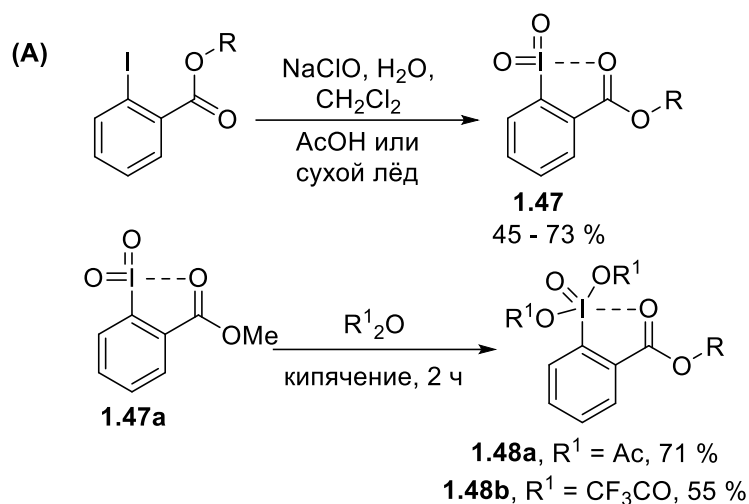


Схема 1.30 – Синтез IBX эфиров **1.47** и их производных **1.48** (А) и реакционная способность IBX эфиров **1.47** (Б)

Стоит заметить, что впоследствии IBX амиды и IBX эфиры были успешно применены как рециклизуемые реагенты для окисления спиртов до альдегидов и кетонов. Это было достигнуто путем их химической сшивки с полимерной подложкой, что значительно упрощало регенерацию восстановленного иодоарена [91, 92].

Ранее в литературе было отмечено, что *орто*-нитро-замещенные структуры трехвалентных иоданов обладают некоторыми характерными особенностями, например, быстрой, по сравнению с некоординированным иоданами, диссоциацией связей лиганд-иода [93]. В 2005 году группой под руководством Zhdarkin был получен первый пример псевдоциклического λ^5 -иодана **1.49**, координированного на нитро-группу в *орто*-положении, и изучена его структура (Схема 1.31) [94]. В данной работе особый акцент был сделан на изучении структуры трехвалентных производных, однако для пентавалентного СГИ **1.49** с помощью РСА обнаружено вторичное взаимодействие между иодом(V) и атомом кислорода в нитро-группе. Кроме того,

оценено влияние данного взаимодействия на химические сдвиги в спектрах ЯМР полученного соединения.

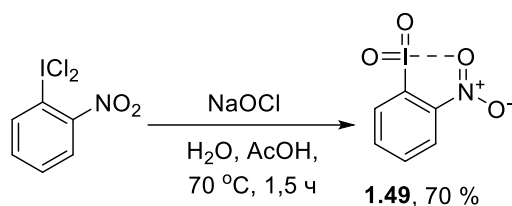


Схема 1.31 – Синтез нитро-замещенного λ^5 -иодана **1.49**

Ранее упомянутые в данном обзоре λ^5 -иоданы на основе различных сульфонил-производных получили значительное развитие в XXI веке. Так, в 2004 году группой Zhdankin была опубликована работа по получению псевдоциклических λ^5 -иоданов **1.50** на основе *орто*-(сульфамид)иодбензола, где окислителем выступал DMDO (Схема 1.32) [95]. В работе было проведено сравнение серии сульфамидов **1.50a–1.50e** по их реакционной способности в окислении бензилового спирта до бензальдегида. Активность в данной реакции авторы напрямую связывают с растворимостью иоданов. Так, иодан **1.50a**, имея наименьшую растворимость показывает и наименьший выход бензальдегида и наоборот для наиболее растворимого соединения **1.50e** наблюдалось количественное превращение бензилового спирта в бензальдегид. В более поздней работе по данной тематике с помощью кристаллических структур иоданов **1.50a** и **1.50c** была косвенно подтверждена зависимость растворимости от силы межмолекулярных взаимодействий [96].

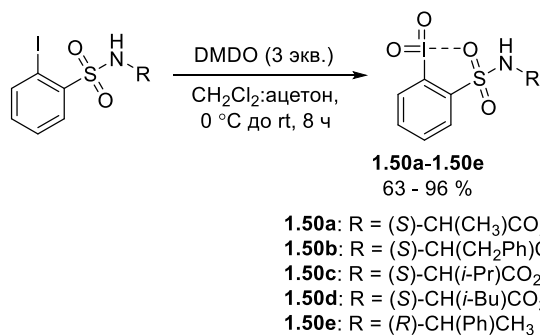
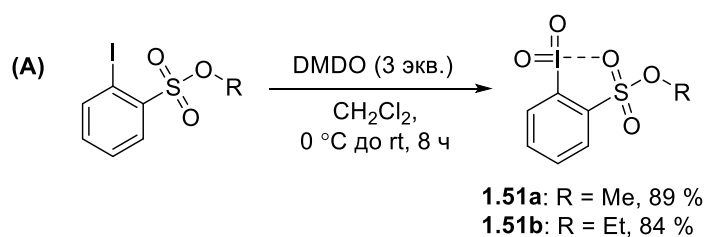


Схема 1.32 – Синтез сульфамид-замещенных λ^5 -иоданов **1.50**

В дальнейшем этой же группой были получены и другие представители сульфонил-замещенных иоданов – эфиры сульфоновых кислот **1.51a–1.51b** (Схема 1.33, А) [97]. Полученные иоданы оказались вовсе неактивны в окислении спиртов, однако была показана возможность окисления вторичных аминов и сульфидов (Схема 1.33, Б).



(B) **Реакционная способность**

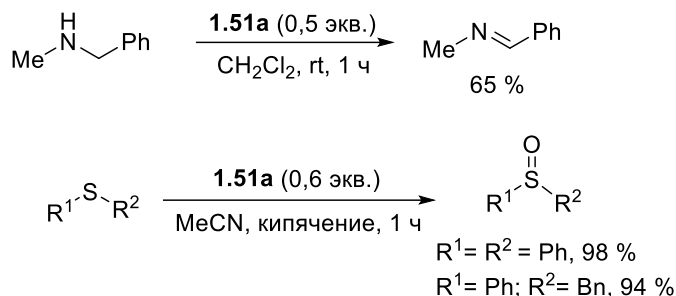


Схема 1.33 – Получение (A) и реакционная способность (B) λ^5 -иоданов **1.51**

Кроме распространенных *орто*-заместителей в виде сульфонил-производных и различных производных карбоновых кислот стоит отметить работу, в которой группой Protasiewicz был получен псевдоциклический λ^5 -иодан **1.52** на основе (2-иодофенил)дифенилфосфин оксида (Схема 1.34) [23]. В работе была подробно разобрана кристаллическая структура получаемого иодана и подтверждена его псевдоциклическая природа, что отразилось на его повышенной растворимости (выделен экстракцией хлороформом). К сожалению, данное производное показало низкую активность в реакциях окисления спиртов и сульфидов.

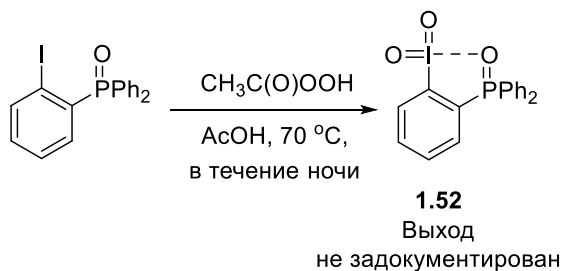


Схема 1.34 – Получение фосфин оксид-замещенного λ^5 -иодана **1.52**

Как можно заметить, большинство псевдоциклических λ^5 -иоданов, описанных в обзоре, представляют собой пятичленные псевдоциклические системы, однако известны и другие представители, например, четырех- и шестичленные производные (Рисунок 1.3).

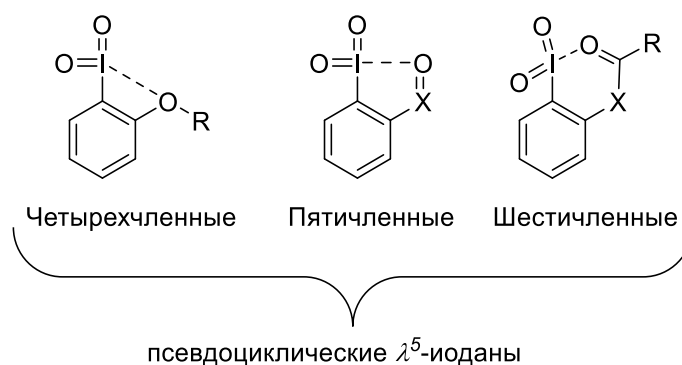


Рисунок 1.3 – Схематичное изображение структурных типов n-членных псевдоциклических λ^5 -иоданов

Первые примеры шестичленных псевдоциклических λ^5 -иоданов были опубликованы в 2005 году группой Zhdankin и Nemykin [98]. Данные производные **1.53** были получены окислением соответствующих N-(2-иодофенил)ациламидов под действием DMDO в течение 3 часов при комнатной температуре (Схема 1.35). Псевдоциклическая структура была подтверждена с помощью РСА для соединения **1.53a** и показано, что она значительно отличается от пятичленных циклов – так, эти структуры не являются плоскими (Рисунок 1.4, А). Также в значительной степени отличается общая сборка молекул в кристалле, представляя из себя спираль, а не линейную цепь (Рисунок 1.4, Б).

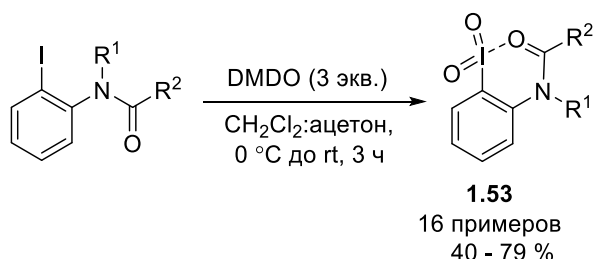


Схема 1.35 – Получение ациламид-замещенных шестичленных λ^5 -иоданов **1.53**

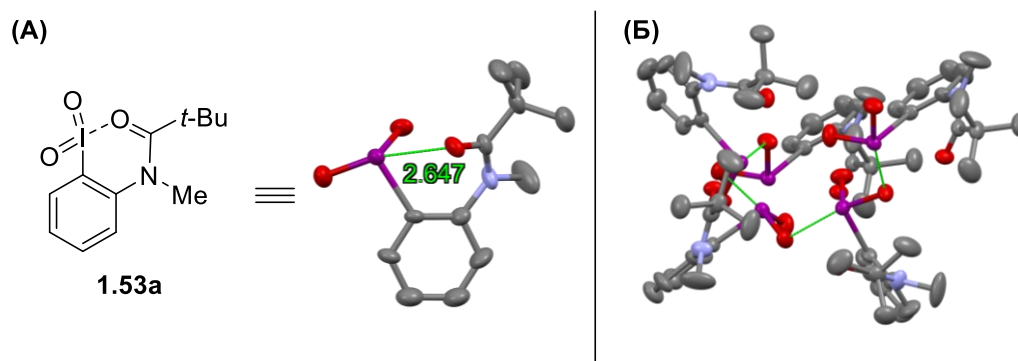


Рисунок 1.4 – Кристаллическая структура иодана **1.53a** (А) и его супрамолекулярная организация (Б)

По всей видимости структурные особенности полученных шестичленных производных значительно влияют и на реакционную способность. Помимо окисления сульфидов и спиртов они также позволяют селективно получать альдегиды из спиртов, содержащих сульфидную группу в своей структуре. Авторы объясняют это тем, что некоторые производные преимущественно существуют не в псевдоциклической форме **1.53**, а в циклической **1.53'**, что затрудняет образование аддукта с тиоэфиром. При этом возможно депротонирование спиртовой группы с последующим алкоксилированием атома иода и окислением до соответствующего карбонильного соединения (Схема 1.36) [98]. Спустя некоторое время авторам удалось получить регенерируемые окислители на основе ациламидов, химически шитых с модифицированным полистиролом, и, при этом, сохранить их высокую реакционную способность при окислении спиртов [99].

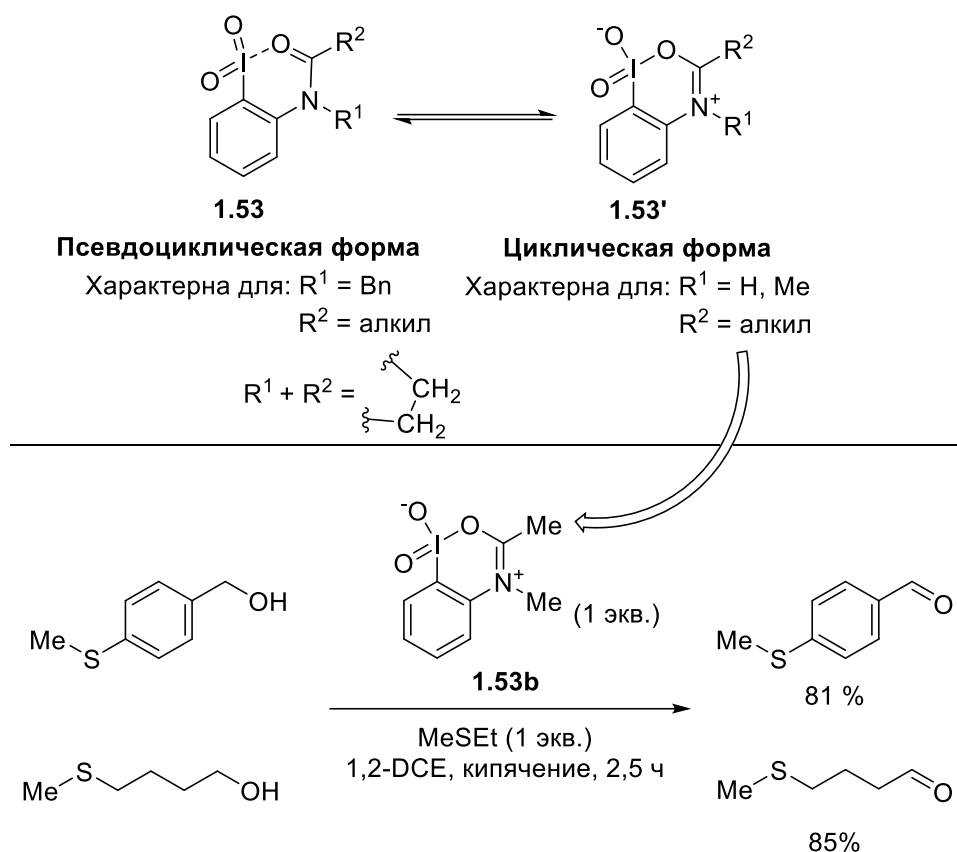


Схема 1.36 – Селективное окисление спиртов в присутствии тиоэфиров с помощью реагента **1.53b**

Логическим продолжением этой работы являются первые примеры хиральных псевдоциклических λ^5 -иоданов на основе получаемых ранее ациламидов **1.53** и доступного (*S*)-пролина, опубликованные в 2006 году под руководством Zhbankin (Схема 1.37, А) [100]. Полученные производные **1.54a–1.54b** показали способность к асимметричному окислению различных субстратов, хотя и с низким энантиомерным избытком (Схема 1.37, Б). Несмотря на

это, данная работа важна в контексте принципиальной возможности использования λ^5 -иоданов для асимметричных превращений.

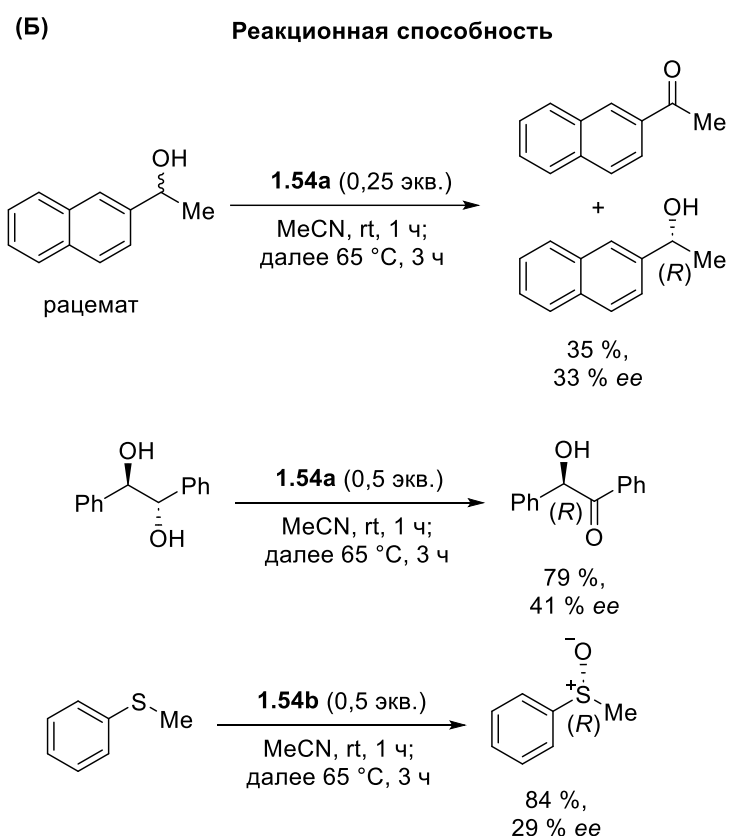
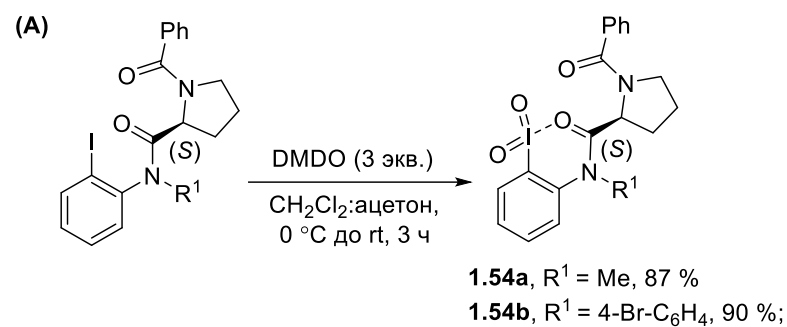


Схема 1.37 – Синтез производных **1.54a–1.54b** и их реакционная способность в энантиоселективных реакциях окисления

Также под руководством Zhdankin были синтезированы тозиламиды и тозилаты **1.55a–1.55c** по аналогии с ациламидами **1.53–1.54** (Схема 1.38, А) [101]. Структура одного из полученных тозиламидов **1.55b** была подтверждена с помощью РСА. Несмотря на то, что соединение **1.55b** демонстрирует более слабое, чем в ациламидах **1.53**, внутримолекулярное взаимодействие между атомом иода и кислородом, оно всё ещё обладает значительной растворимостью в хлороформе. По всей видимости тенденция к слабому внутримолекулярному взаимодействию сохраняется и для производных **1.55a** и **1.55c**, т.к. авторы отмечают, что получить подходящие кристаллы из этих производных не удалось в связи с их низкой растворимостью.

Реакционная способность производного **1.55b** в окислении бензильных спиртов оказалась практически такой же, как и у опубликованных ранее ациламидов **1.53–1.54** (Схема 1.38, Б).

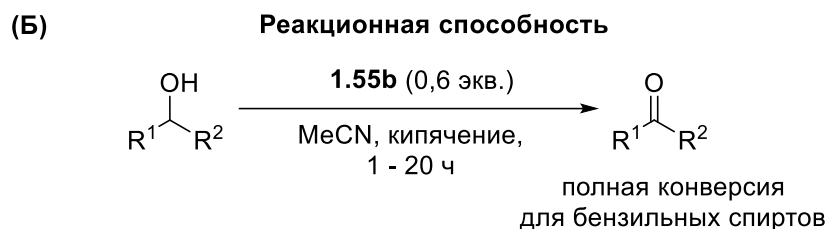
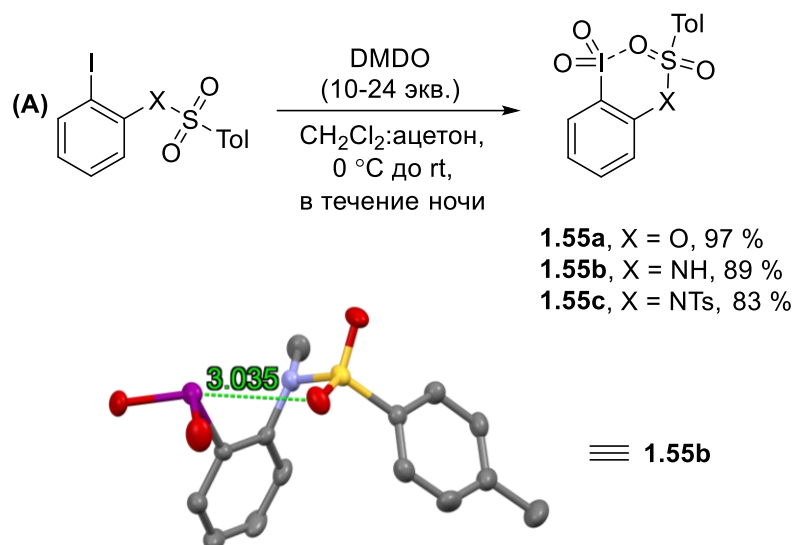
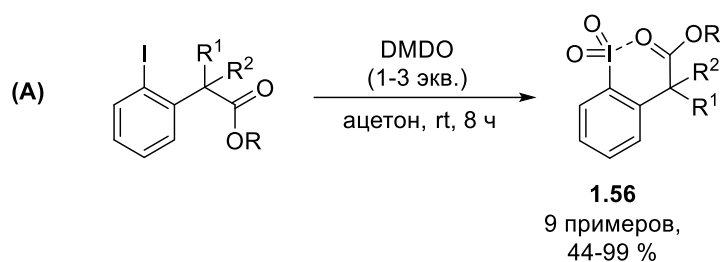


Схема 1.38 – Получение (А) и реакционная способность (Б) в реакции окисления бензильных спиртов производных тозилатов и тозиламидов **1.55a–1.55c**

В 2010 году группой под руководством Wirth получены шестичленные псевдоциклические λ^5 -иоданы **1.56** на основе эфиров (2-иодофенил)уксусной кислоты [102]. В данной работе были получены в том числе и хиральные СГИ для энантиоселективного окисления (Схема 1.39, А). Несмотря на то, что для окисления сульфидов не удалось добиться высокой энантиоселективности, хемоселективность наблюдалась при окислении *мезо*-гидробензоина производным **1.56a** – так, данный реагент окислял одну из гидроксильных групп, что является важным отличием от, например, FIBX – фторированного аналога IBX (Схема 1.39, Б).



(B)

Реакционная способность

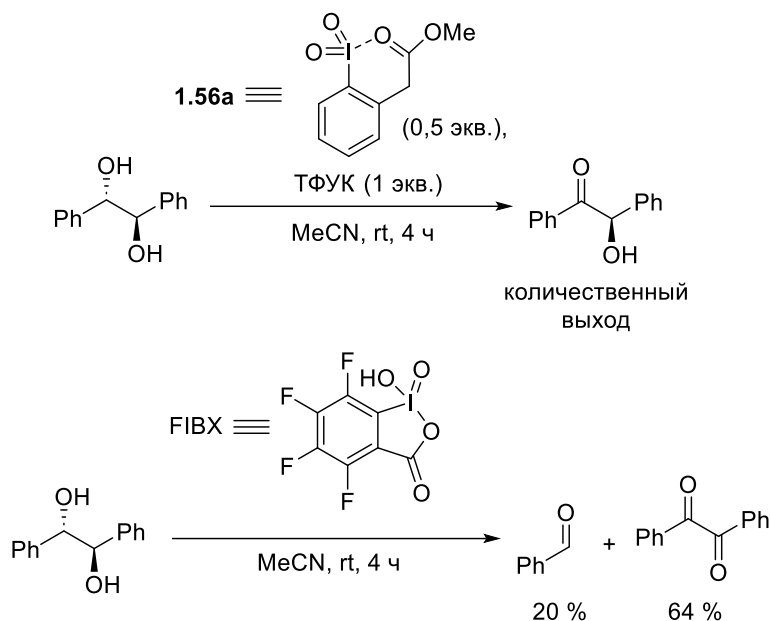


Схема 1.39 – Синтез производных **1.56** (A) и избранные примеры их реакционной способности (B)

В том же году группой Moorthy были получены шестичленные аналоги IBX **1.57** на основе (2-иодофенил)пропионовой и 2-(2-иодофенил)бутановой кислоты (Схема 1.40, A). Данные РСА и ^1H ЯМР однозначно свидетельствовали о псевдоциклической структуре иоданов **1.57a–1.57b** несмотря на то, что авторы ожидали обнаружить циклические продукты [103]. Полученные производные показали более высокую растворимость по сравнению с IBX и позволили окислять спирты в мягких условиях, в том числе и менее реакционноспособные алифатические. Также была показана возможность окислять широкий ряд сульфидов до соответствующих сульфоксидов (Схема 1.40, B).

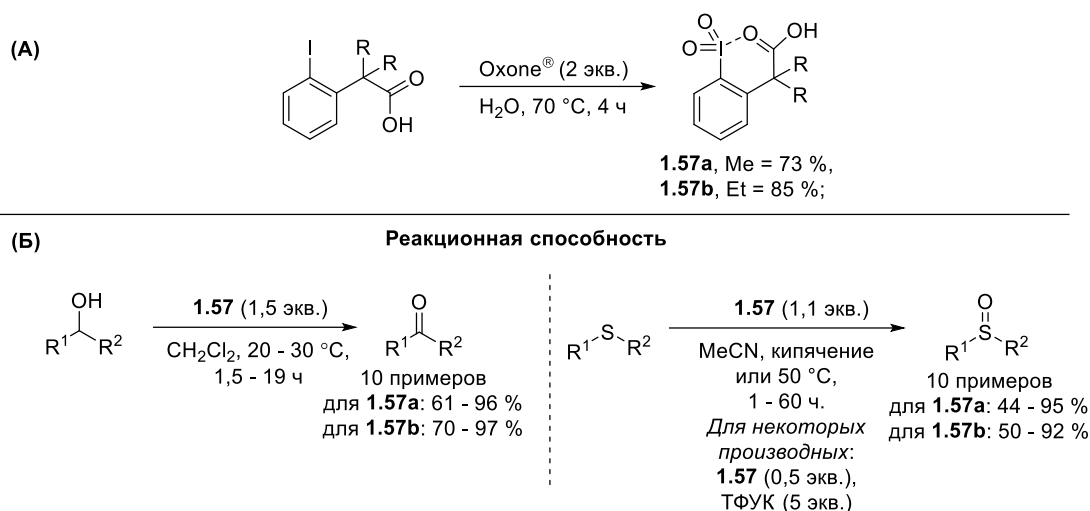


Схема 1.40 –Получение производных **1.57** (A) и их реакционная способность (B)

Говоря о четырехчленных псевдоциклических λ^5 -иоданах, стоит упомянуть, что впервые они были получены не позднее 1960-х годов, однако тогда не были обсуждены ни их реакционная способность, ни структурные особенности [8, 9]. Первое современное систематическое исследование данных производных было опубликовано группой Zhdankin в 2006 году: так, были получены λ^5 -иоданы **1.58a–1.58d** на основе *ortho*-алкокси(иодобензолов) путем их окисления DMDO (Схема 1.41, A) [104]. Рентгеноструктурный анализ позволил выявить, что соединения **1.58c** и **1.58d** имеют псевдоциклическую структуру, однако сохраняющееся сильное межмолекулярное взаимодействие в кристаллах **1.58c** всё еще делает его малорастворимыми в неполярных органических растворителях. Полученные иоданы **1.58c** и **1.58c** способны окислять спирты и сульфиды в оптимизированных условиях с высокими выходами, однако имелись некоторые особенности (Схема 1.41, B). Оба производных не окисляли стерически затрудненные сульфиды, например, *tert*-бутил замещенные, а также сульфиды с сильными электроноакцепторными заместителями. При окислении малоактивных алифатических спиртов значительно сказывалась растворимость получаемых соединений, что увеличивало время полного окисления подобных субстратов в два и более раза при использовании малорастворимого иодана **1.58c**. В случае окисления субстратов содержащих и сульфидную, и спиртовую группу не наблюдалось значимой селективности [104].

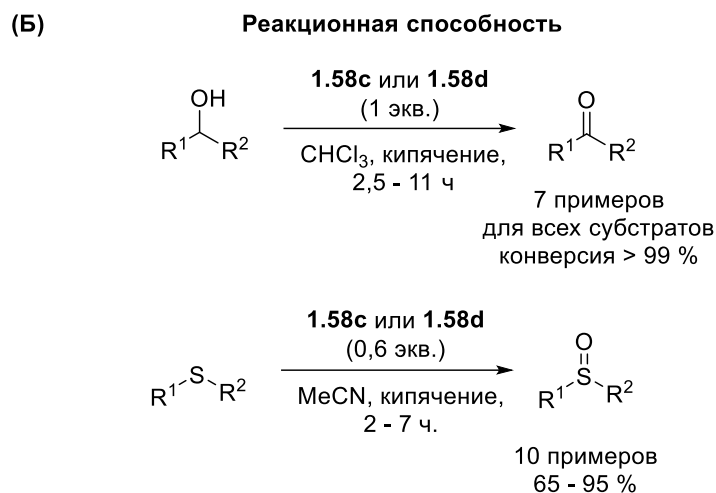
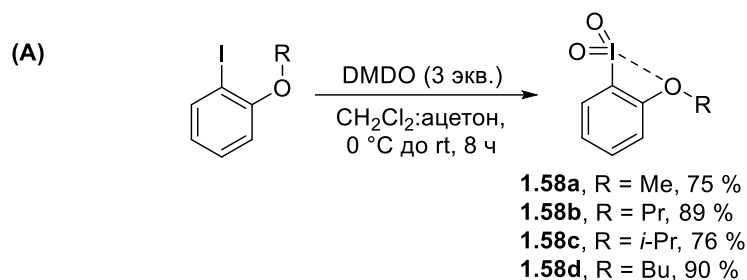


Схема 1.41 – Получение иоданов **1.58** (A) и их реакционная способность (B)

Другим интересным примером четырехчленных псевдоциклических λ^5 -иоданов являются 2-иодилпиридины **1.59a–1.59e** полученные окислением соответствующих 2-иодопиридинов с помощью DMDO (Схема 1.42, A) [105]. В получаемых производных **1.59** фиксируются контакты между атомом иода и кислородом в *орто*-заместителе, пусть и довольно длинные, что говорит об их псевдоциклической структуре. В производных **1.59a** и **1.59c** были впервые обнаружены короткие контакты $\text{N}\cdots\text{I}$ в λ^5 -иоданах, однако они являются межмолекулярными и скорее уменьшают растворимость получаемых соединений. При этом отсутствие таких контактов и в целом меньшее межмолекулярное взаимодействие в производном **1.59d** приводит к улучшенной растворимости. Реакционная способность получаемых соединений не превосходит ранее полученные псевдоциклические λ^5 -иоданы, однако наличие пиридинового ядра позволяет регенерировать восстановленную форму (Схема 1.42, B).

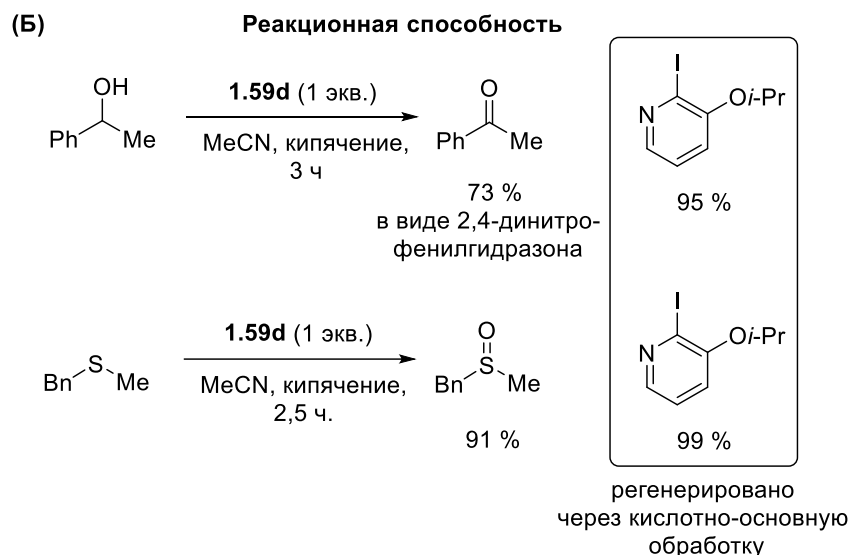
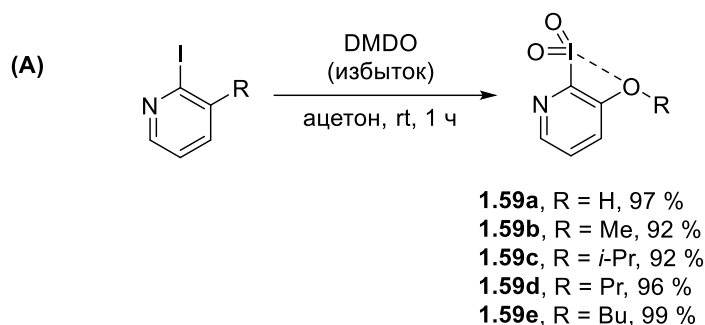


Схема 1.42 – Синтез иоданов **1.59** (A) и их реакционная способность (B)

Возвращаясь к пятичленным псевдоциклическим производным пятивалентного иода, стоит упомянуть некоторые работы, связанные с модификацией ИВХ по ароматическому ядру. Интересно, что часть структур представлялась как циклический аналог ИВХ, но более поздние исследования подтвердили их псевдоциклический характер.

Так, в 2011 году группой Zhang были представлены цвиттер-ионные производные на основе 2-иодобензойных кислот с триметиламмонийным заместителем, которые при окислении DMDO приводили к соответствующим λ^5 -иоданам **1.60a–1.60b** (Схема 1.43, A) [106]. Полученные иоданы показали увеличенную растворимость в воде по сравнению с ИВХ и соединение **1.60b** было использовано для реакций дегидрирования и сопутствующих реакций [106, 107], циклопропанирования [108] и эпоксицирования [109] (Схема 1.43, B).

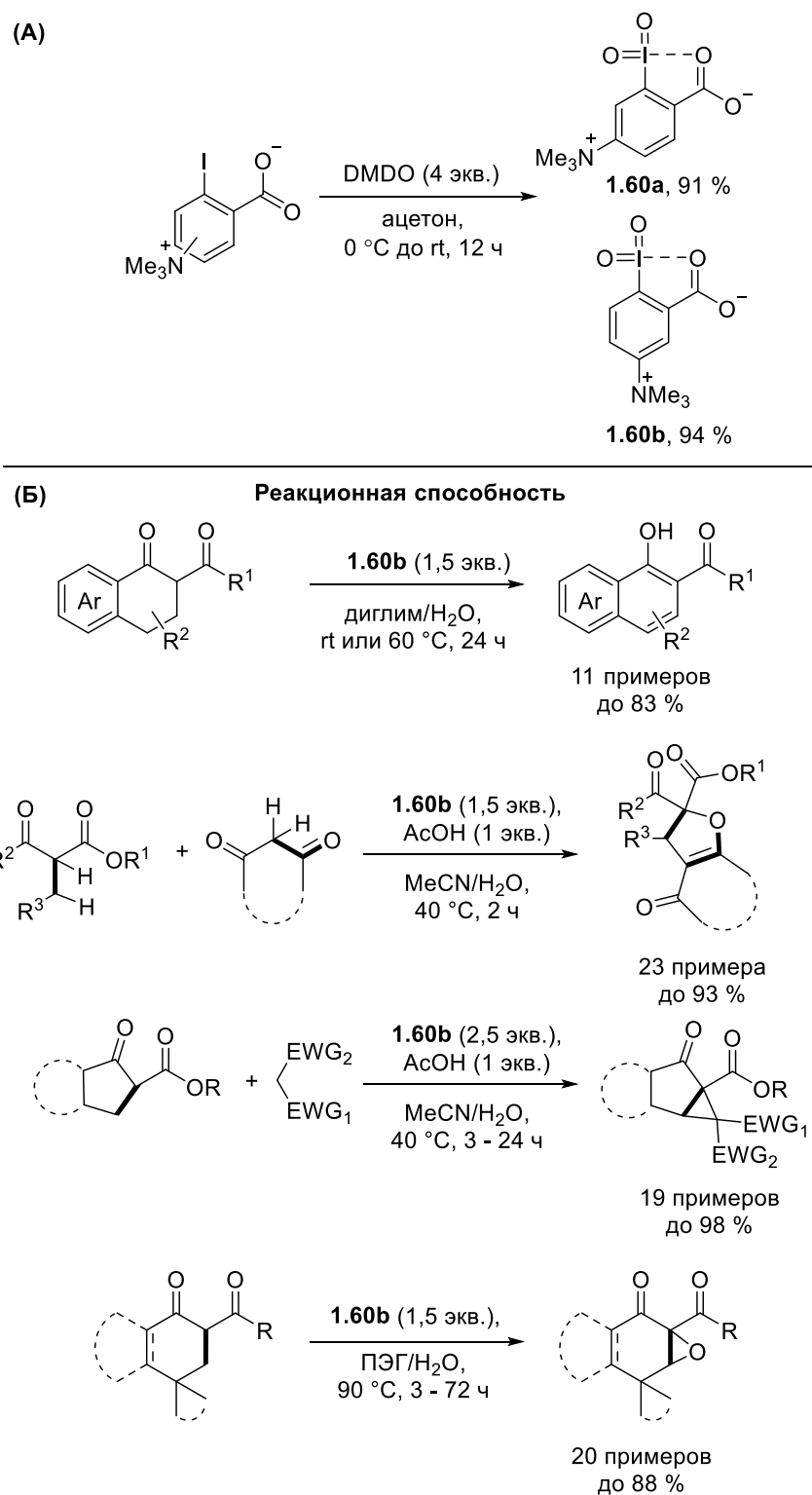


Схема 1.43 – Синтез иоданов **1.60** (А) и их реакционная способность (Б)

Лишь в 2019 году структура **1.60b** была определена как псевдоциклическая после сравнения с известными производными и проведения квантово-химических расчетов (Рисунок 1.5) [110]. Кроме того, в указанной работе был показан синтез N-оксидов изоксазалинов и классическое окисление спиртов действием иодана **1.60b**. В дальнейшем иодан **1.60b** успешно

был также применен для генерации синглетного кислорода для получения различных органических пероксидов и реакций гидроксирования [111].

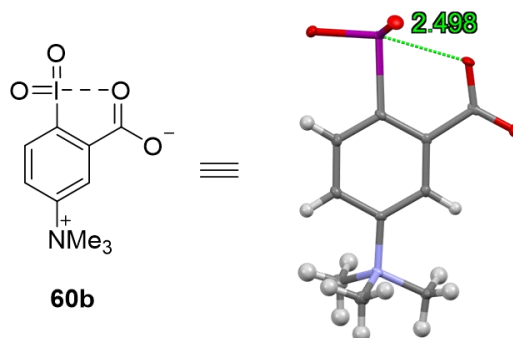
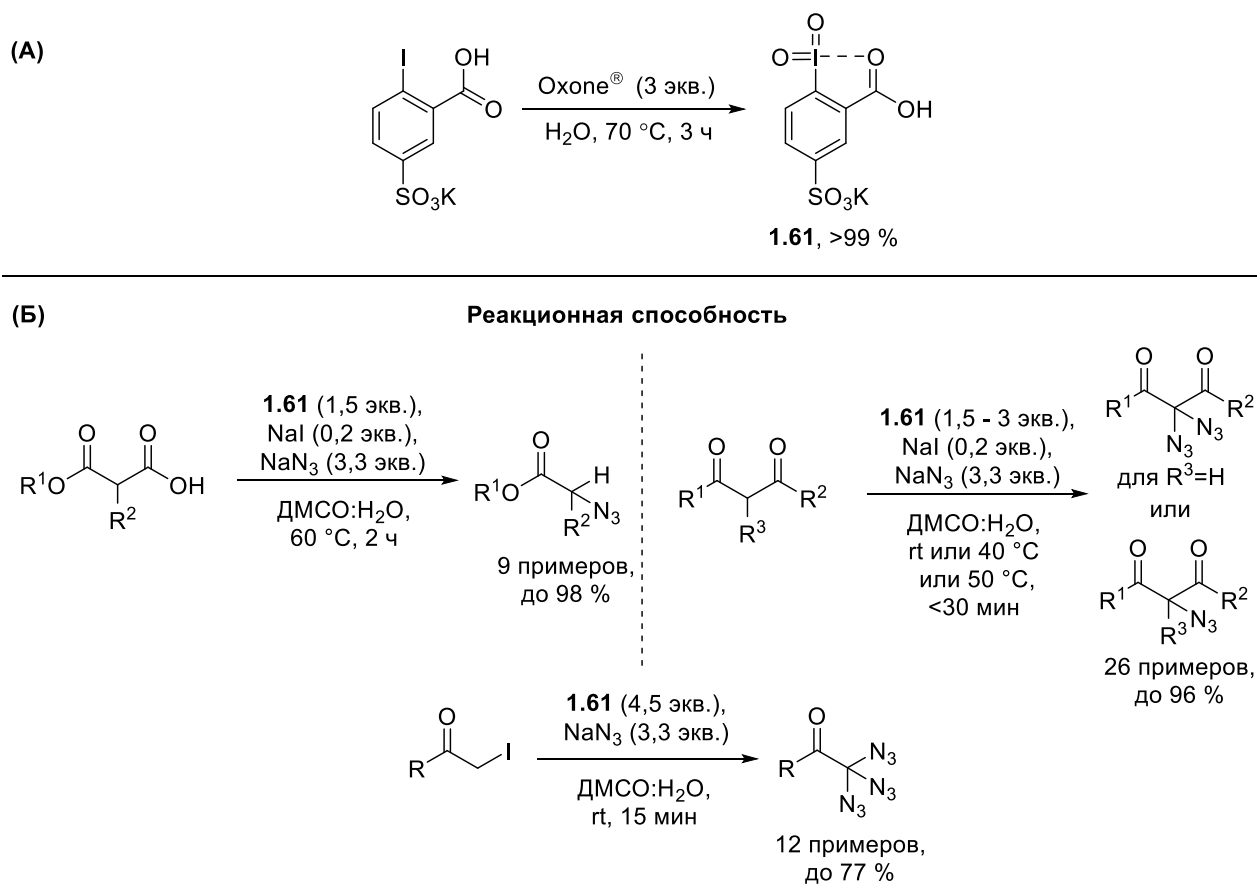


Рисунок 1.5 – Кристаллическая структура соединения **60b**

В 2012 году группой под руководством Kirsch был представлен сульфированный аналог IBX – IBX-SO₃K **1.61** (Схема 1.44, А) [112]. Полученное производное **1.61** показало увеличенную растворимость в воде из-за наличия сульфонатной группы в структуре. Кроме того, по аналогии с иоданами **1.60**, оно представлялось как циклический иодан в реакциях селективного азидирования (Схема 1.44, Б) [112, 113].



Схему 1.44 – Получение IBX-SO₃K **1.61** (А) и его реакционная способность в реакциях азидирования (Б)

Структура получаемого λ^5 -иодана была установлена лишь в 2015 году (Рисунок 1.6) в работе по синтезу изатинов через окисление индолов (Схема 1.45) [114].

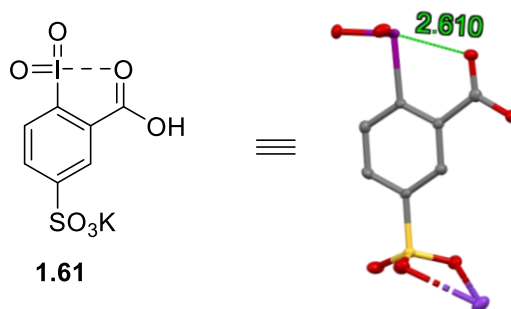


Рисунок 1.6 –Кристаллическая структура IBX-SO₃K **61**

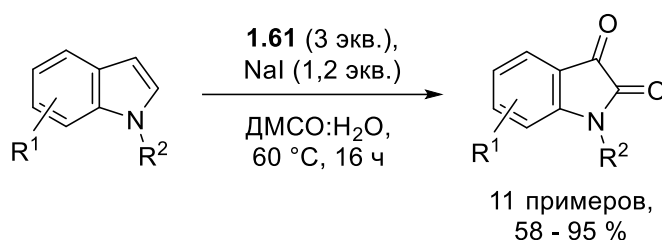


Схема 1.45 – Получение изатинов с использованием иодана **1.61**

Таким образом для псевдоциклических O-координированных λ^5 -иоданов наблюдается, хоть и меньшее по сравнению с производными иода(III), но всё еще значительное разнообразие как с точки зрения структур получаемых СГИ, так и с точки зрения реакционной способности, которая, кроме классических реакций окисления спиртов, сульфидов и аминов, включает в себя большое число циклизаций, азидирования и многие другие превращения.

1.4 Азот-координированные λ^5 -иоданы

Среди всего многообразия псевдоциклических λ^5 -иоданов подавляющее большинство представлено кислород-координированными структурами, однако существует несколько примеров, которые, предположительно, имеют N-координацию. Так, в 2009 году под руководством Virman с помощью окисления DMDO были получены 2-(2-иодилфенил)оксазолины **1.62** (Схема 1.46) [115]. Они были представлены как первый пример N-координированных псевдоциклических производных иода(V), однако получить пригодный для РСА кристалл и однозначно подтвердить это предположение авторам не удалось.

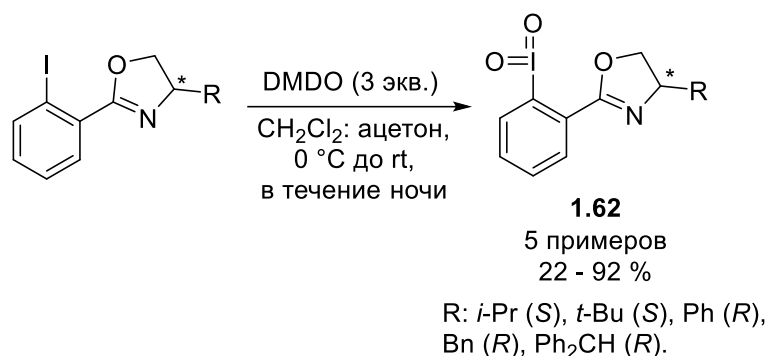


Схема 1.46 – Получение 2-(2-иодилфенил)оксазолинов **1.62**

В дальнейшем была показана возможность получения λ^5 -иоданов окислением соответствующих иодоаренов кислородом воздуха на хлориде кобальта. Среди получаемых соединений был получен 2-(2-иодилфенил)пиридин **1.63**, который, очевидно, представляет собой N-координированный псевдоциклический λ^5 -иодан, однако это не было подтверждено ни косвенно, ни напрямую с помощью данных PCA (Схема 1.47) [116]. Кроме того, полученное иодил-производное **1.63** не использовалось в каких-либо дальнейших реакциях.

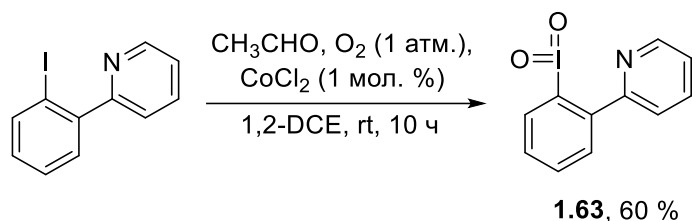


Схема 1.47 – Получение 2-(2-иодилфенил)пиридина **1.63**

Наиболее интересные результаты в химии N-координированных λ^5 -иоданов опубликованы в работах группы под руководством Zhdankin в 2002 году и, в дальнейшем, в работах группы Wengryniuk. Несмотря на то, что данные производные не характеризуются как псевдоциклические, а представлены авторами как бис(катионные) реагенты иода(V), всё же эти результаты являются важными с точки зрения химии новых N-связанных λ^5 -иоданов. Так, группой Zhdankin были получены так называемые комплексы соединений иода(V) с пиридиновыми лигандами, однако на тот момент они не нашли синтетического применения [117]. Лишь в 2019 году группой Wengryniuk было показано, что подобные комплексы **1.64a–1.64d** (Схема 1.48, А), получаемые *in situ*, обладают уникальной окислительной способностью в отношении электронодефицитных фенолов, что было недоступно для ранее известных λ^5 -иоданов [118]. Позже, данные реагенты использовались в окислении спиртов, сульфидов и α,β -дегидрировании кетонов (Схема 1.48, Б) [119]. Основным недостатком подобных комплексов является низкая стабильность их самих и их прекурсоров. Кроме того, авторам так и не удалось установить их структурные особенности на основе экспериментальных данных, в частности

характер связывания лигандов с атомом иода. В дальнейшем с помощью квантово-химических расчетов была объяснена их способность к окислению электронодефицитных фенолов [120].

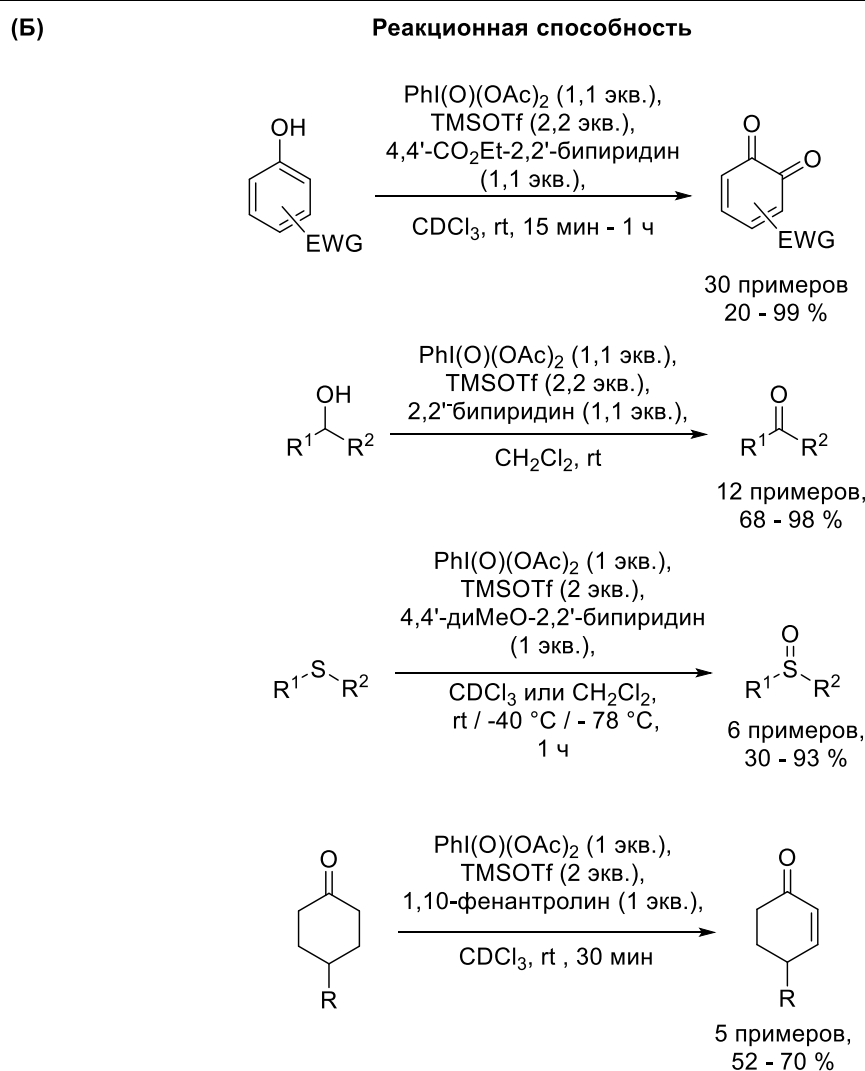
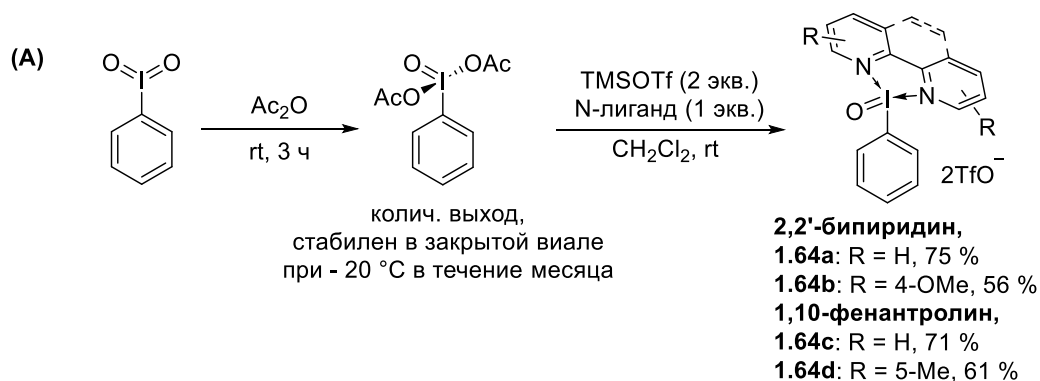


Схема 1.48 – Синтез иоданов **1.64** с пиридиновыми лигандами (A) и их реакционная способность (B)

Таким образом, химия пятивалентных псевдоциклических производных гипервалентного иода представлена широким рядом различных веществ, которые отличаются не только

структурными и физико-химическими свойствами, такими как растворимость, но и во многих случаях обладают уникальной реакционной способностью. Несмотря на это, большинство из них представляют собой O-координированные реагенты, а известные примеры псевдоциклических N-координированные иоданов практически не изучены с точки зрения реакционной способности и структуры. Последнее в особенности относится к производным иода(V). В этой связи исследование реакционной способности N-координированных СГИ и разработка синтетических подходов к новым псевдоциклическим производным представляют из себя важные задачи в химии СГИ.

ГЛАВА 2. Разработка синтетических подходов к N-координированным иоданам и исследование их реакционной способности в реакциях окисления и фоторедокс-катализируемых реакциях

2.1 Синтез, структура и реакционная способность новых N-гетероцикл-координированных λ^5 -иоданов

Важность разработки новых видов СГИ сложно недооценить в контексте истории развития данной области органической химии. Многие подобные разработки в значительной мере определили вектор исследований как в самой химии гипервалентного иода, так и её применение в смежных областях химической науки. Так, например, получение новых видов иодониевых солей, содержащих азагетероциклы в своей структуре позволило значительно продвинуться в конструировании полианнелированных гетероциклических соединений [122, 123] и сыграло важную роль в развитии невалентного катализа [4]. Кроме того, одним из важных примеров является получение IBX [124; 125] и DMP [126, 127], которые оказались значительно более активными окислителями, чем ациклические λ^5 -иоданы. Возвращаясь к псевдоциклическим иоданам, можно заметить, что их появление подобным же образом расширило возможности применения СГИ за счет улучшенных физико-химических свойств, таких как растворимость и стабильность, и увеличенной активности в различных окислительных превращениях [6]. В рамках данной логики интерес представляют N-координированные иоданы, которые, как можно видеть из литературного обзора, изучены значительно меньше, чем их O-координированные аналоги. Тем не менее, данные представители СГИ могли бы продемонстрировать как улучшенные свойства по сравнению с известными реагентами, так и совершенно уникальное поведение в химических реакциях.

Определенные предпосылки к описанному выше были отмечены в более ранних работах нашей группы. Так, нами были разработаны синтетические пути к N-гетероцикл-стабилизированным псевдоциклическим λ^3 -иоданам и иодониевым солям (Схема 2.1) [78]. Впоследствии оказалось, что они обладают рядом преимуществ по сравнению с O-координированным псевдоциклическим иоданом или их линейным аналогом, например, превосходя их в термической стабильности [79]. Нам также удалось показать, что их структура обеспечивает очень высокую селективность в реакциях нуклеофильного замещения и позволяет получать *орто*-замещенные (азолил)бензолы [127]. Опираясь на успехи в случае трехвалентных производных, мы предприняли попытку получить аналогичные λ^5 -иоданы (Схема 2.1).

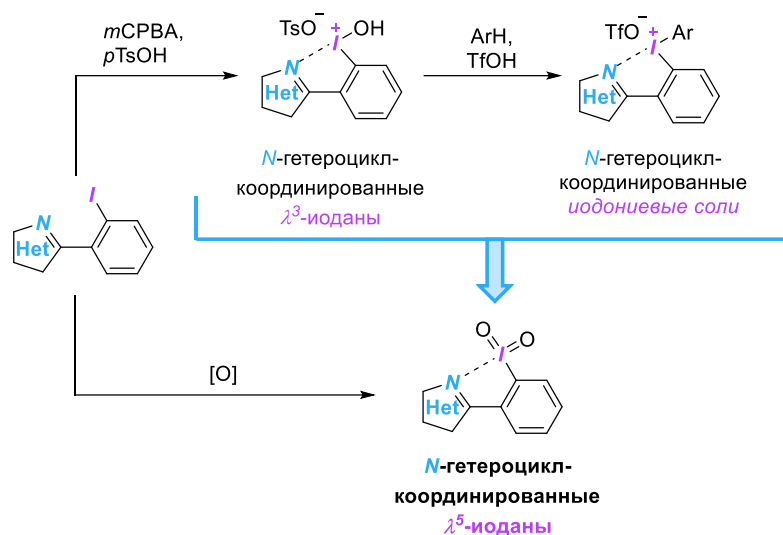


Схема 2.1 – Принципиальная схема синтеза N-координированных λ^3 -иоданов

Мы начали исследование с синтеза исходных арилиодидов **2.1** для их последующего окисления. Так по разработанным, в том числе и нами, методикам был получен ряд различных (2-иодофенил)азолов (Схема 2.2). Важным для дальнейшего получения λ^5 -иоданов является удачное разделение смеси двух изомеров при синтезе производных индазола **2.1a** и **2.1k**, так как в последствие только один из них приведен к успешному получению соединения пятивалентного иода. Интересно, что получение производного **2.1b** было сопряжено с определенными трудностями, так как изначально были предприняты попытки получить триазол без фенильного заместителя по известной методике [81], используя триметилсилацетилен в качестве источника алкинильного фрагмента в реакции циклоприсоединения. Однако множество попыток не привели к успеху, несмотря на опубликованную в литературе методику. Замена триметилсилацетилена на фенилацетилен позволила успешно провести синтез производного **2.1b** с выходом 35 % за две стадии.

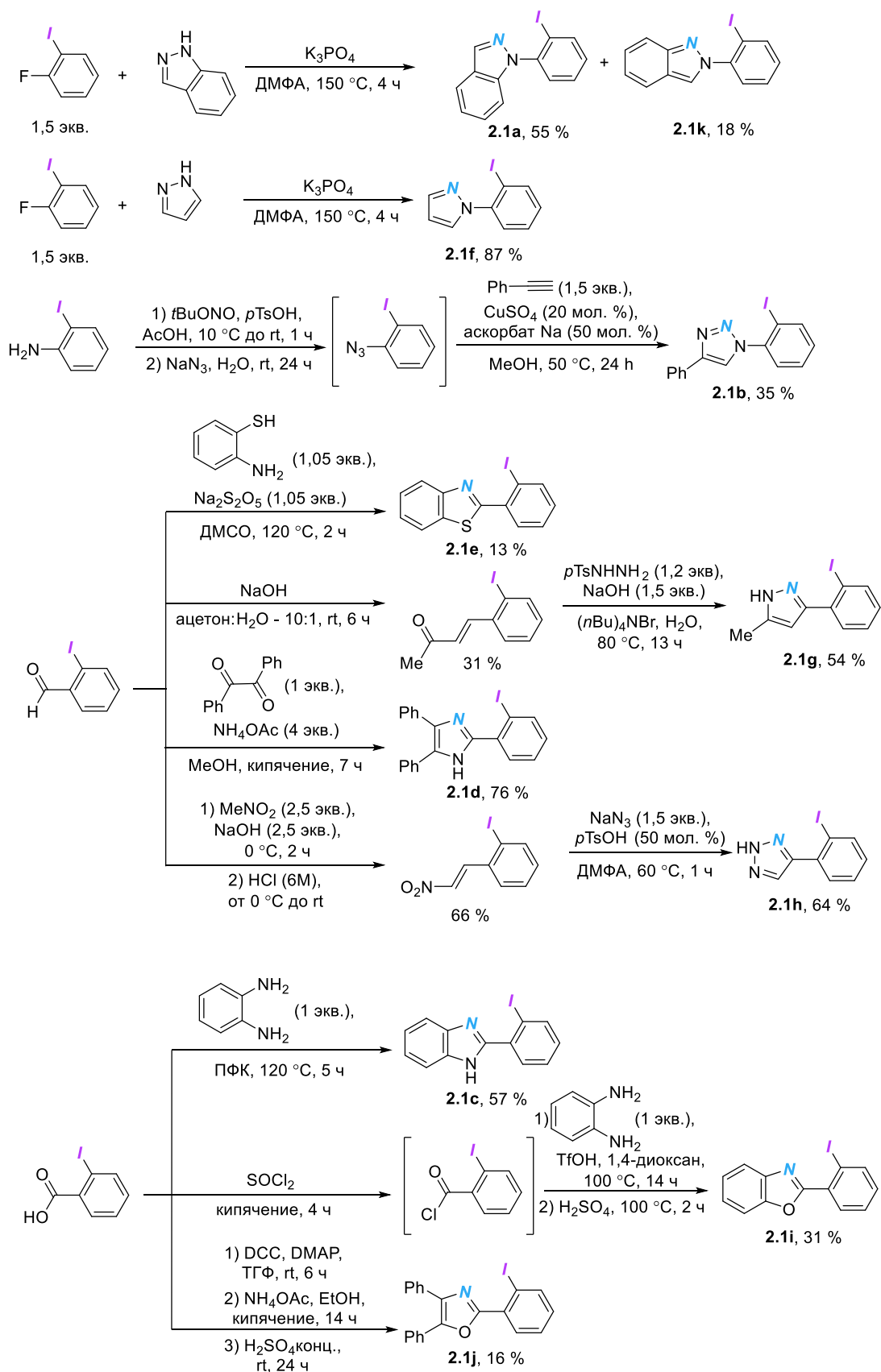
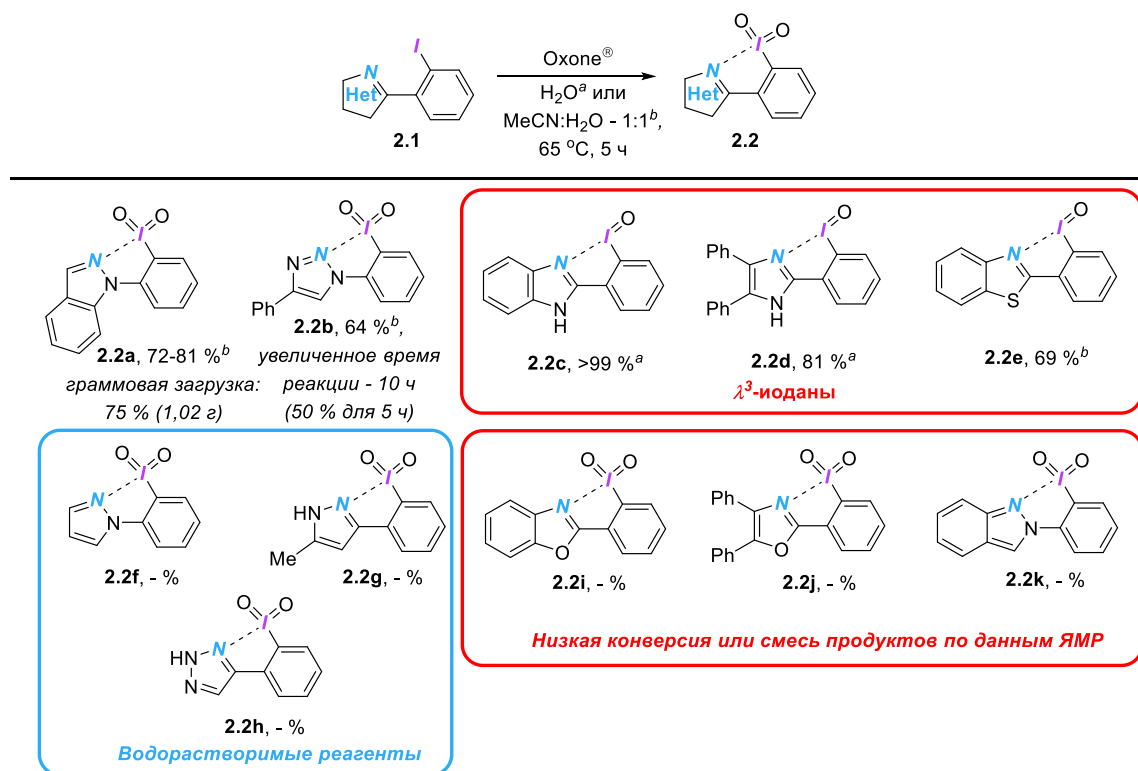


Схема 2.2 – Получение исходных иодоаренов 2.1

Далее мы приступили к получению производных пятивалентного иода **2.2**. В качестве окислителя был использован Oxone® (2KHSO₅·KHSO₄·K₂SO₄) как коммерчески доступный, дешевый и экологичный реагент, чем он положительно отличается от часто применяемого для синтеза λ⁵-иоданов диметилдиоксирана (DMDO) [87–89]. Изначально реакция окисления проводилась в воде, однако для многих производных это приводило к низкой конверсии исходных иодоаренов **2.2** в виду их малой растворимости и, следовательно, гетерофазности процесса. После этого для окисления некоторых соединений была применена система растворителей MeCN : H₂O, ранее используемая для синтеза иодилбензолов [128], в которой исходные арилиодиды **2.2** растворялись значительно лучше, что, в свою очередь, приводило и к большей конверсии. Нами были получены два новых производных пятивалентного иода **2.2a** и **2.2b** с выходами 72-81% и 64% соответственно. Их структура была подтверждена современными физико-химическими методами анализа (спектроскопия ЯМР, МСВР, РСА). Для производного индазола **2.2a** был также проведен синтез на увеличенном граммовом масштабе со схожими выходами (Схема 2.3).



Условия реакции: иодоарен **2.1** (0,3 ммоль), Oxone® (1,5 ммоль, 923 мг), H₂O или смесь MeCN:H₂O – 1:1 (7,5 мл).

Схема 2.3 – Синтез и ряд полученных λ⁵-иоданов **2.1**

К сожалению, для большей части иодоаренов **2.1** наблюдались значительные сложности при попытке получить соответствующие λ⁵-иоданы **2.1**. Так, для ряда арилиодидов окисление в указанных условиях приводило только к λ³-иоданам (**2.2c–2.2e**), образованию смеси продуктов

или низкой конверсии субстратов (**2.2i–2.2k**) (Схема 2.4). Другая группа субстратов (**2.2f–2.2h**) отличалась тем, что после проведения реакции окисления осадок целевого λ^5 -иодана не образовывался. Несмотря на это наблюдалась полная конверсия исходных иодоаренов **2.1** согласно данным ТСХ, а ЯМР-спектроскопия позволила выявить образование водорастворимых реагентов **2.2f–2.2h**. Очевидным образом высокая растворимость практически не давала возможности выделить целевые продукты из реакционной массы. Тем не менее, значительная растворимость в воде является преимуществом данных производных перед большинством известных λ^5 -иоданов с точки зрения «зеленой химии». Для соединения **2.2f** образование производного иода(V) было подтверждено встречным синтезом – реакцией иодоарена **2.1f** с DMDO (Схема 2.4) – и сравнением спектров ЯМР со спектрами реакционной массы при использовании Oxone[®] (Рис. 26). Дополнительно его строение было однозначно установлено по данным РСА. Подходящий кристалл удалось вырастить из водного раствора реагента **2.2f** (подробное описание кристаллических структур в пункте **2.1.3 Кристаллическая структура N-координированных λ^5 -иоданов**).

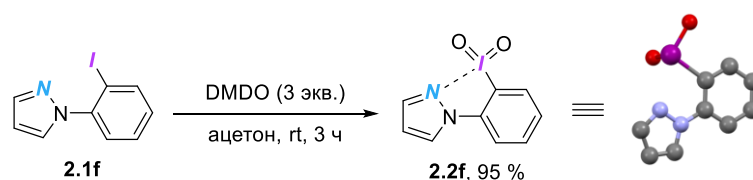


Схема 2.4 – Синтез иодана **2.2f**

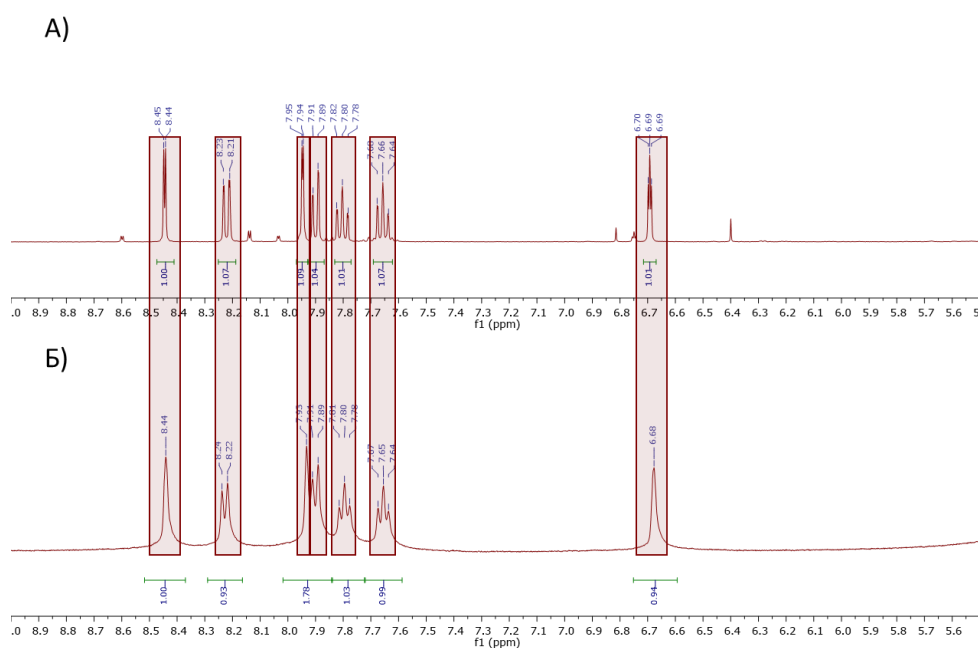


Рисунок 2.1 – Сравнение спектров ¹H ЯМР в D₂O для реакционной массы после реакции иодоарена **2.1f** с Oxone[®] (А) и выделенного иодана **2.2f** (Б)

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

2.1.1 Оценка термической стабильности *N*-координированных λ^5 -иоданов

Химия гипервалентного иода, особенно в высших степенях окисления, является потенциальным источником инцидентов, связанных с термической нестабильностью данных соединений и их взрывоопасностью. Такие случаи были описаны как для производных иода(III) [129], так и для производных иода(V) [130, 131]. По этим причинам, важным является исследование термической стабильности полученных производных и для её оценки мы провели термический анализ (ТГ-ДСК) для иоданов **2.2.a–2.2b** и сравнили результаты с аналогичными данными для IBX как часто применяемого производного пятивалентного иода.

Производное триазола **2.2b** обладает довольно высокой энтальпией разложения, так как при измерении температуры плавления мы наблюдали хлопок и взрыв. Энергия разложения для соединения **2.2b**, посчитанная из пика при 218,5 °С на кривых ДСК, составила $\Delta H_{\text{разл.}} = 312$ кДж/моль. При завершении анализа иодана **2.2b** произошел взрыв с чем связан обрыв графика немного дальше середины пика разложения (Рисунок 2.2). Собственно, данное поведение весьма характерно и для других представителей λ^5 -иоданов [130, 131].

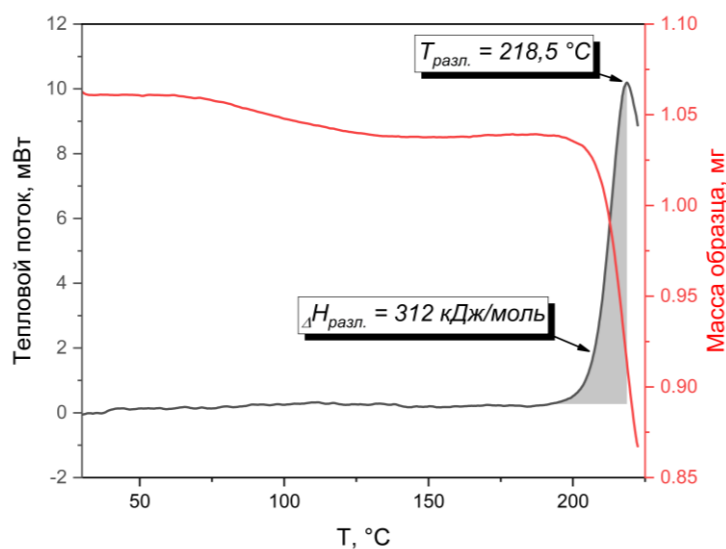


Рисунок 2.2 – Кривые ТГ-ДСК для соединения **2.2b**

Производное индазола **2.2a** также демонстрирует узкий пик разложения при 202,6 °С с энтальпией $\Delta H_{\text{разл}} = 139,5$ кДж/моль, однако мы не наблюдали взрыва при определении его температуры плавления. Энергия разложения для соединения **2.2a** оказалась меньше, чем аналогичный параметр для IBX (как минимум $\Delta H_{\text{разл}} = 142$ кДж/моль при 220,1 °С) (Рисунок 2.3). Таким образом соединение **2.2a** может быть предварительно охарактеризовано как схожий по безопасности применения аналог IBX с точки зрения взрывчатых свойств.

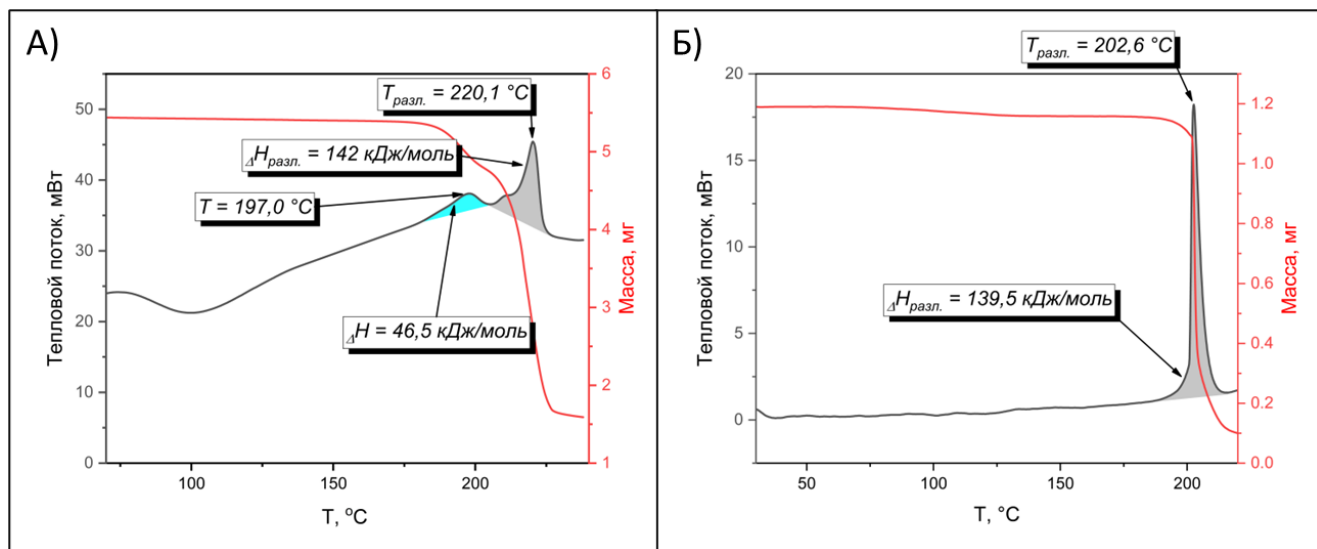


Рисунок 2.3 – Кривые ТГ-ДСК для IBX (А) и соединения **2.2a** (Б)

Для иоданов **2.2a–2.2b** не наблюдалось взрыва при ударе по образцам металлическим молотком. Более того, оба полученных иодана **2.2a–2.2a** исходя из их $T_{\text{разл.}}$ и согласно «правилу 100 К» могут быть безопасно использованы при стандартных условиях и не требуют специального температурного контроля (например, хранения в холодильнике) [132]. **Несмотря на проведенные тесты, все полученные иоданы включая IBX приводили к взрыву при резком нагреве до высоких температур (например, с помощью тепловой пушки) и, соответственно, всё еще необходимо соблюдать определенные предосторожности при работе с ними.**

2.1.2 Реакционная способность N-координированных λ^5 -иоданов

Классической реакцией для λ^5 -иоданов является окисление спиртов до карбонильных соединений, с которого мы и начали изучения реакционной способности полученных N-координированных производных иода(V) **2.2**. В качестве модельного субстрата в рамках оптимизации окисления спиртов был выбран 1-фенилэтанол (Схема 2.5). На первом этапе мы попытались провести окисление без каких-либо добавок, однако иоданы **2.2a** и **2.2b** оказались практически неактивны при проведении реакции в CDCl_3 при комнатной температуре (Таблица

1, № 1-2). При добавлении трифторуксусной кислоты (ТФУК), как часто используемой добавки для активации λ^5 -иоданов, оба иодана **2.2a** и **2.2b** показали значительное большую конверсию субстрата в карбонильное соединение **2.3i** с выходами последнего 70 % и 58 % соответственно (Таблица 1, № 3-4). В связи с этим дальнейшая оптимизация проводилась для иодана **2.2a**, как наиболее эффективного окислителя.

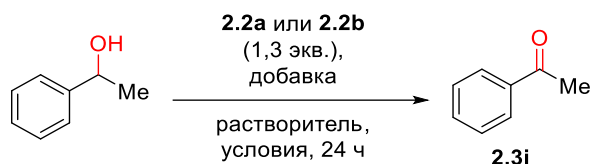


Схема 2.5 – Модельная реакция для оптимизации условий реакции окисления

Таблица 1 – Оптимизация процедуры окисления 1-фенилэтанола до кетона **2.3i**

№	Иодан	Растворитель	Добавка	T	Выход ^a 2.3i
1	2.2a	CDCl ₃	-	rt	следы
2	2.2b	CDCl ₃	-	rt	следы
3	2.2a	CDCl ₃	ТФУК (2,6 экв.)	rt	70 %
4	2.2b	CDCl ₃	ТФУК (2,6 экв.)	rt	58 %
5	2.2a	MeCN- <i>d</i> ₃	-	rt	следы
6	2.2a	MeCN- <i>d</i> ₃	-	50 °C	4 %
7	2.2a	DMSO- <i>d</i> ₆	-	rt	6 %
8	2.2a	CDCl ₃	Ac ₂ O (1,3 экв.)	rt	10 %
9	2.2a	CDCl ₃	Ac ₂ O (2,6 экв.)	rt	66 %
10	2.2a	CDCl₃	Ac₂O (3,9 экв.)	rt	>99 %
11	2.2a	CDCl ₃	ТФУА (2,6 экв.)	rt	75 %
12	2.2a	CDCl ₃	ТФУА (3,9 экв.)	rt	55 %
13	2.2a	CDCl ₃	AcOH (7,8 экв.)	rt	следы

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

Отсутствие добавок влияет на активность реагента **2.2a** и в других растворителях помимо CDCl₃, приводя к резкому снижению окислительной способности как при комнатной температуре, так и при нагреве (Таблица 1, № 5-7). Известно, что введение карбоксилатов как лигандов к атому иода зачастую резко повышает окислительную способность и растворимость

производных [88, 126]. В попытках добиться получения подобного соединения мы добавили к реакционной массе Ac_2O (Таблица 1, № 8-10) и при добавлении трехкратного избытка по отношению к иодану **2.2a** удалось добиться количественного выход ацетофенона **2.3i** (Таблица 1, № 10). Использование трифторуксусного ангидрида (ТФУА) хоть и приводило к быстрому окислению спирта до соответствующего кетона, однако выход снижался за счет конкурирующей реакции ацилирования спирта, что было зарегистрировано по спектрам ЯМР ^1H (Таблица 1, № 11-12). Чтобы исключить возможность кислотной активации при частичном гидролизе Ac_2O мы провели дополнительный эксперимент с удвоенным, по сравнению с ангидридом, количеством уксусной кислоты. В рамках этого эксперимента не наблюдалось значимой конверсии 1-фенилэтанола в ацетофенон **2.3i** (Таблица 1, № 13).

Для подтверждения образования более реакционноспособного производного из соединения **2.2a** была проведена его реакция с Ac_2O (Рисунок 2.4, А). За 5 часов мы наблюдали полное растворение соединения **2.2a** из-за образования растворимого диацетокси-производного **2.2a'** (Рисунок 2.4, Б). Полная конверсия в данной реакции была подтверждена по ЯМР ^1H и ^{13}C . Однако низкая устойчивость к примесям воды в растворителе и влаге воздуха не позволила нам выделить полученный иодан **2.2a'** в чистом виде. Несмотря на это, нам удалось подтвердить его структуру с помощью РСА (подробное описание кристаллических структур в пункте **2.1.3 Кристаллическая структура N-координированных λ^5 -иоданов**).

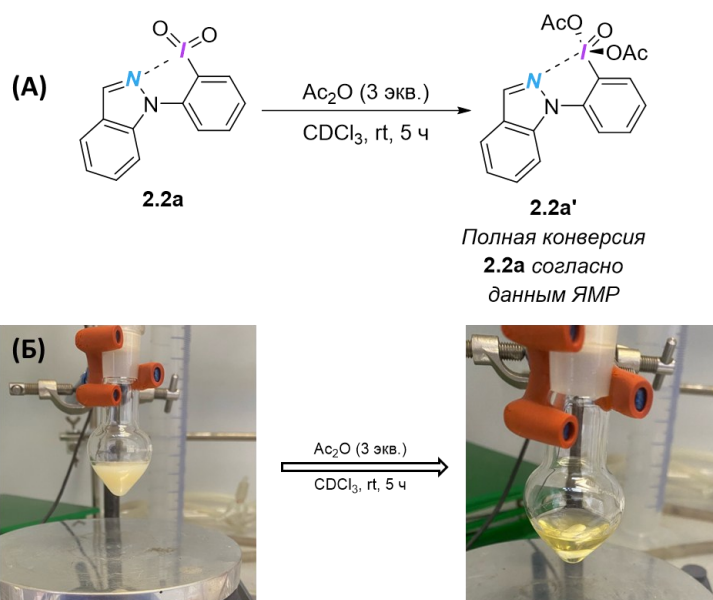


Рисунок 2.4 – Схема (А) и внешний вид реакции (Б) получения диацетокси-производного **2.2a'**

Используя оптимальные условия (Таблица 1, строка 10), мы сравнили реакционную способность получаемых иоданов **2** с ИВХ как одним из наиболее распространенных λ^5 -иоданов.

Модельные реакции показали, что соединение **2.2a** в значительной степени превосходит IBX в оптимизированных условиях (Рисунок 2.5). Мы связываем данное обстоятельство с тем, что для производного индазола **2.2a** более характерно формирование диацетокси-производного, чем аналогичная реакция для IBX, которая обычно требует использования Ac_2O в качестве растворителя, катализа сильными кислотами вроде *p*-TsOH и повышенных температур. Наличие расхождения между количественным выходом при оптимизации (Таблица 1, строка 10) и выходом в 86 % для данного эксперимента, по всей видимости, связано с наличием в первых пробах непрореагировавшего N-координированного иодана **2.2a**, так как контрольная реакция на воздухе, но без отбора проб, приводила лишь к минорному уменьшению выхода до 96 %.

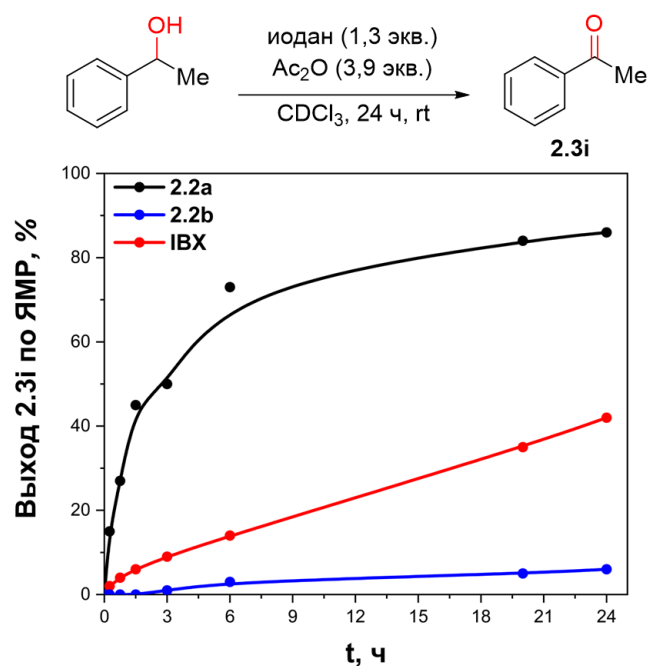
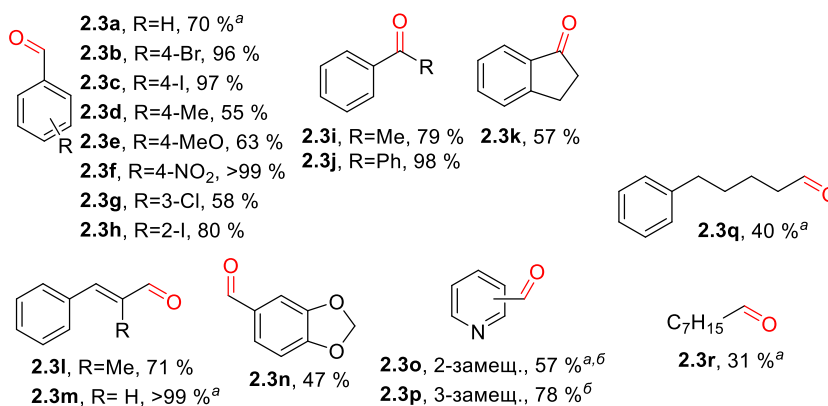
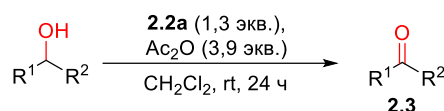


Рисунок 2.5 – Сравнение реакционной способности иоданов **2.2a** и **2.2b** с IBX

Определив оптимальные условия, мы перешли к оценке реакционной способности на ряде спиртов (Схема 2.6). Так, нами были протестированы различные первичные (продукты **2.3a–2.3h**, **2.3l–2.3r**) и вторичные спирты (продукты **2.3i–2.3k**), среди которых были как активные аллильные и бензильные производные (продукты **2.3a–2.3h**, **2.3l–2.3p**), так и дезактивированные алкильные спирты (продукты **2.3q** и **2.3r**). Для подавляющего большинства активированных субстратов мы наблюдали полную конверсию до соответствующих карбонильных соединений **2.3**. Для карбонильных соединений **2.3d**, **2.3e**, **2.3g**, **2.3k**, **2.3n** пониженные выходы скорее связаны с процедурой выделения и летучестью продукта, чем с неполной конверсией субстрата.



^a Выход определен по ЯМР с внутренним стандартом.

^б ТФУК была использована вместо Ac₂O

Схема 2.6 – Ряд карбонильных соединений **2.3** полученных окислением спиртов

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

Кроме классического окисления спиртов до карбонильных соединений иодан **2.2a** способен окислять метилфенилсульфид до соответствующего сульфоксида **2.4** с выходом 75 %. К сожалению, нам не удалось осуществить α,β -дегидрирование карбонильных соединений, которое известно для ряда других производных пятивалентного иода (Схема 2.7). Последнее обстоятельство по всей видимости связано с тем, что иоданы **2.2a** и **2.2a'** являются менее эффективными одноэлектронными окислителями по сравнению с IBX, а α,β -дегидрирование кетонов протекает по механизму одноэлектронного переноса (SET) в отличие от окисления спиртов и сульфидов [133].

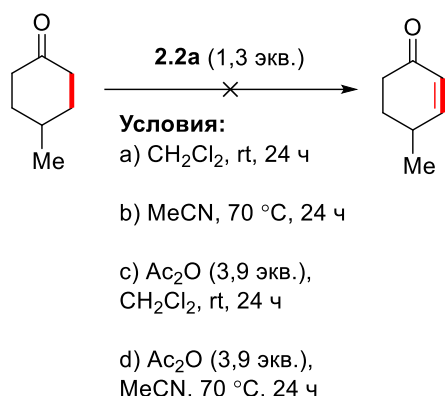
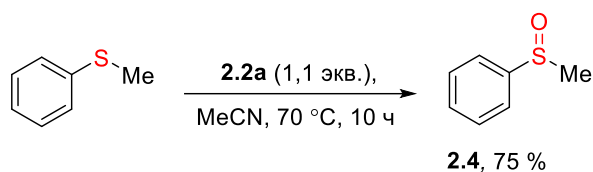


Схема 2.7 – Окисление метилфенилсульфида и эксперименты по α,β -дегидрированию

2.1.3 Кристаллическая структура N-координированных λ^5 -иоданов

Важным аспектом в химии псевдоциклических иоданов является их структура и её влияние на физико-химические свойства и реакционную способность. Нам удалось получить данные РСА для всех синтезированных иоданов, в том числе для малостабильного диацетокси-производного **2.2a'** (Рисунок 2.6).

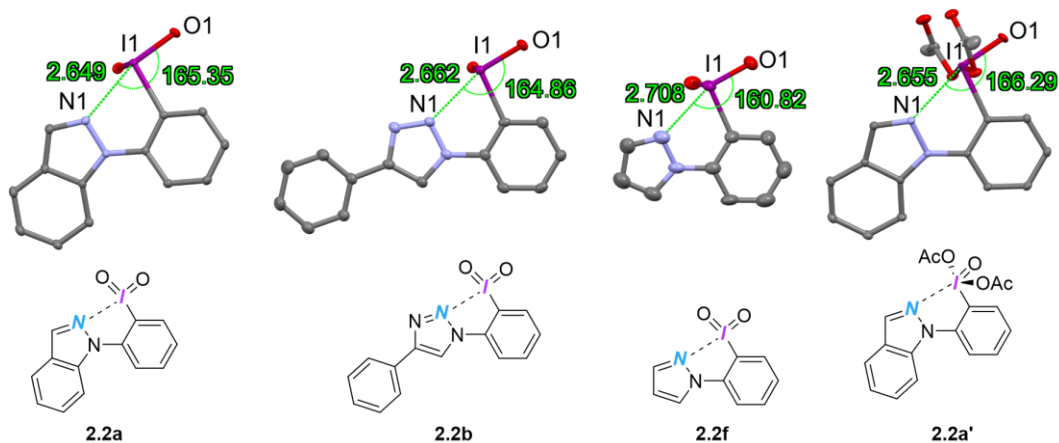


Рисунок 2.6 – Кристаллические структуры иоданов **2.2a**, **2.2b**, **2.2f** и **2.2a'**

Во-первых, стоит отметить, что все иоданы демонстрируют внутримолекулярный контакт между атомом иода и азота в азагетероцикле с расстояниями 2,649 – 2,708 Å, что подтверждает их псевдоциклическую структуру. Данный контакт по геометрическим параметрам соответствует галогенной связи между атомом азота в гетероцикле и атомом иода (угол N1-I1-O1 $\sim 180^\circ$ и расстояние между атомами меньше суммы Ван-дер-Ваальсовых радиусов). Тем не

менее, в рамках данных исследований перед нами не стояло задачи однозначно охарактеризовать данное невалентное взаимодействие. Такие значения длин вторичных взаимодействий сопоставимы с аналогичными длинами контактов для известных псевдоциклических реагентов с *O*-координацией (2.40 – 3.04 Å) [6]. В среднем мы наблюдали тенденцию к ослаблению данного контакта по сравнению с *O*-координированными производными, что может объяснять как более высокую растворимость, так и увеличенную реакционную способность получаемых иоданов. Более того, за счет образования взаимодействий с *орто*-заместителем в полученных иоданах наблюдается более слабое межмолекулярное взаимодействие по сравнению с классическими производными пятивалентного иода. Например, соединение **2.2b** все еще демонстрирует полимерную структуру, но с меньшим количеством межмолекулярных контактов по сравнению с IBX, которая образует две полимерные цепи с водородными связями между ними (Рисунок 2.7).

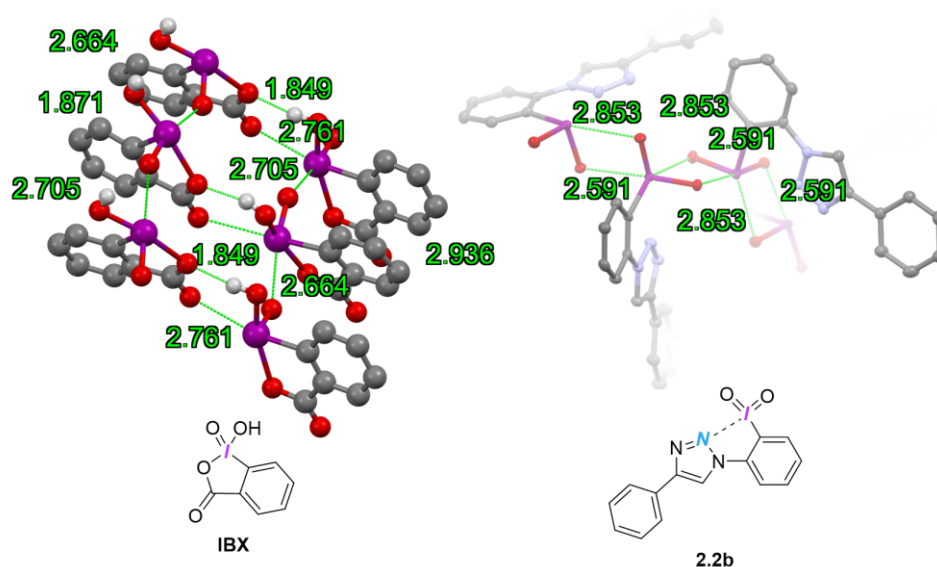


Рисунок 2.7 – Сравнение супрамолекулярной архитектуры IBX и иодана **2.2b**

Структуры производных индазола **2.2a** и пиразола **2.2f** представляют собой кластеры, которые связаны между собой крайне длинными вторичными взаимодействиями. Для соединения **2.2a** димеры связаны между собой контактами между атомом иода и кислорода с длиной 2,818 Å. В то же время для производного **2.2f** обнаруживается лишь π - π -стэкинг между тетрамерными кластерами с межплоскостным расстоянием 3,645 Å. Более того, для соединения **2.2f** даже внутри тетрамеров межмолекулярные вторичные контакты имеют значительную длину по сравнению с межмолекулярными контактами в иодане **2.2a** что, по всей видимости, делает иодан **2.2f** частично растворимым в воде и даже в органических растворителях таких как хлороформ и ДХМ. Данное обстоятельство является редкостью для λ^5 -иоданов (Рисунок 2.8).

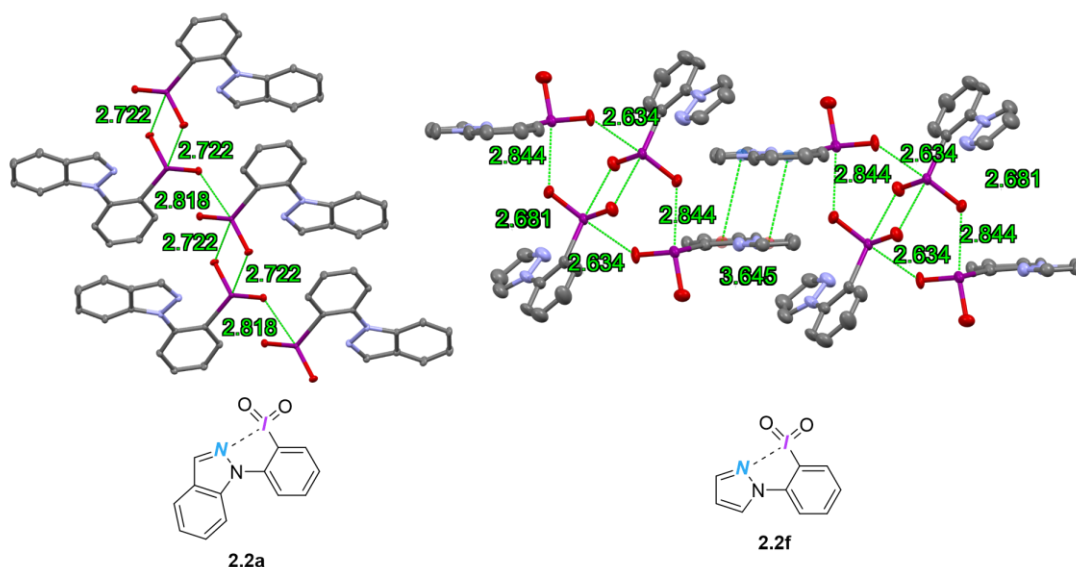


Рисунок 2.8 – Супрамолекулярная архитектура соединений **2.2a** и **2.2f**

Предельным случаем растворимости и активности среди полученных λ^5 -иоданов является диацетокси-производное **2.2a'** (растворимость в хлороформе и дихлорметане около 0,1 ммоль/мл при комнатной температуре), в котором практически отсутствуют межмолекулярные взаимодействия кроме π - π -стэкинга с длинными межплоскостными расстояниями 3,699-3,718 Å (Рисунок. 2.9).

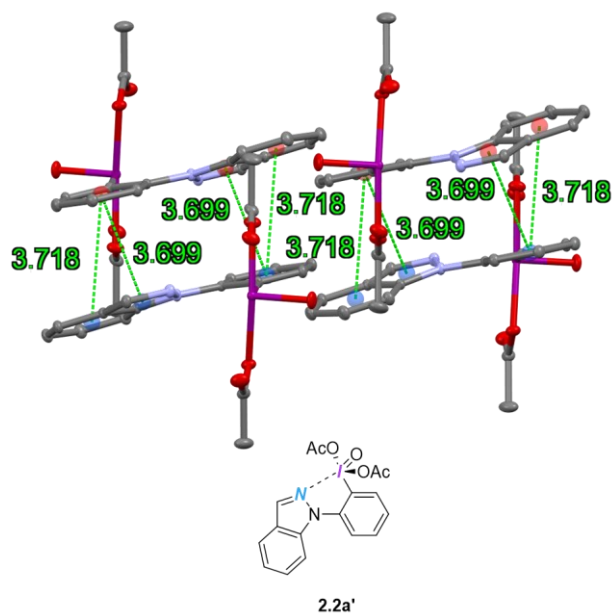


Рисунок 2.9 – Супрамолекулярная архитектура соединения **2.2a'**

Важным отличием соединений **2.2a–2.2b** и **2.2f** от других известных псевдоциклических λ^5 -иоданов является их хорошая растворимость в уксусной кислоте и даже её водных растворах.

Данный факт может быть связан с основным атомом азота в гетероцикле, который способствует сольватации со стороны кислот Брэнстеда.

Таким образом в рамках диссертационного исследования нами были получены новые представители N-гетероцикл-координированных псевдоциклических λ^5 -иоданов **2.2a–2.2b**, **2.2f** и **2.2a'** и впервые было напрямую подтверждено методами РСА наличие вторичного взаимодействия между атомом иода и азота в *орто*-заместителе для всех полученных производных. Соединение **2.2a** в оптимизированных условиях за счет *in situ* образования реакционноспособного окислителя **2.2a'** оказалось значительно более активным в окислении 1-фенилэтанола до ацетофенона **2.3i**, чем часто применяемая IBX [134]. По данным термического анализа и согласно рекомендациями специального комитета ООН данные иоданы могут применяться без особых условий при температурах близких к комнатной, **однако, по нашему мнению, всё же стоит соблюдать некоторые предосторожности при работе с ними, особенно с большими количествами.**

2.2 Фоторедокс-катализируемое арилирование изонитрилов иодониевыми солями в каскадных реакциях

Помимо получения новых N-гетероцикл-координированных иоданов в рамках данного диссертационного исследования мы углубились в изучение реакционной способности N-координированных иодониевых солей, которые являются относительно новыми представителями данного класса соединений и независимо были представлены научному сообществу нашей научной группой [78] и группой проф. Nachtsheim [79]. Параллельно с развитием химии псевдоциклических иоданов с начала 2010-х годов активно начинают внедряться мягкие методы активации СГИ в различных реакциях, в особенности, фоторедокс-катализируемые подходы [135]. Это направление в целом является «молодым» для химии гипервалентного иода, но более важно, что фоторедокс-катализируемые превращения совсем не изучены для N-координированных иодониевых солей.

Иодониевые соли в большинстве своем выступают в фоторедокс-процессах как источники арильного радикала в различных реакциях арилирования и каскадных реакциях, включающих в себя стадию арилирования (Рисунок 2.10, А). При этом, такие акцепторы радикалов как изонитрилы, крайне ограничено применяются в реакциях с диарилииодониевыми солями (ДАИС) [136–139] и совсем неизвестны в превращениях с псевдоциклическими СГИ. В связи с тем, что изонитрилы широко известны в многокомпонентных каскадных реакциях как C1-синтоны [140, 141] (Рисунок 2.10, Б), то они привлекли наш интерес с точки зрения синтеза поликонденсированных гетероциклов с одновременным образованием С-С- и С-N-связей в реакции формального [4+1]-циклоприсоединения с участием различных N-гетероцикл-координированных иодониевых солей (Рисунок 2.10, В). Прежде чем переходить к псевдоциклическим N-координированным иодониевым солям мы планировали изучить общие закономерности реакционной способности более простых и доступных диарилииодониевых солей в реакциях с изонитрилами в условиях фоторедокс-катализа (Рисунок 2.10, Г).

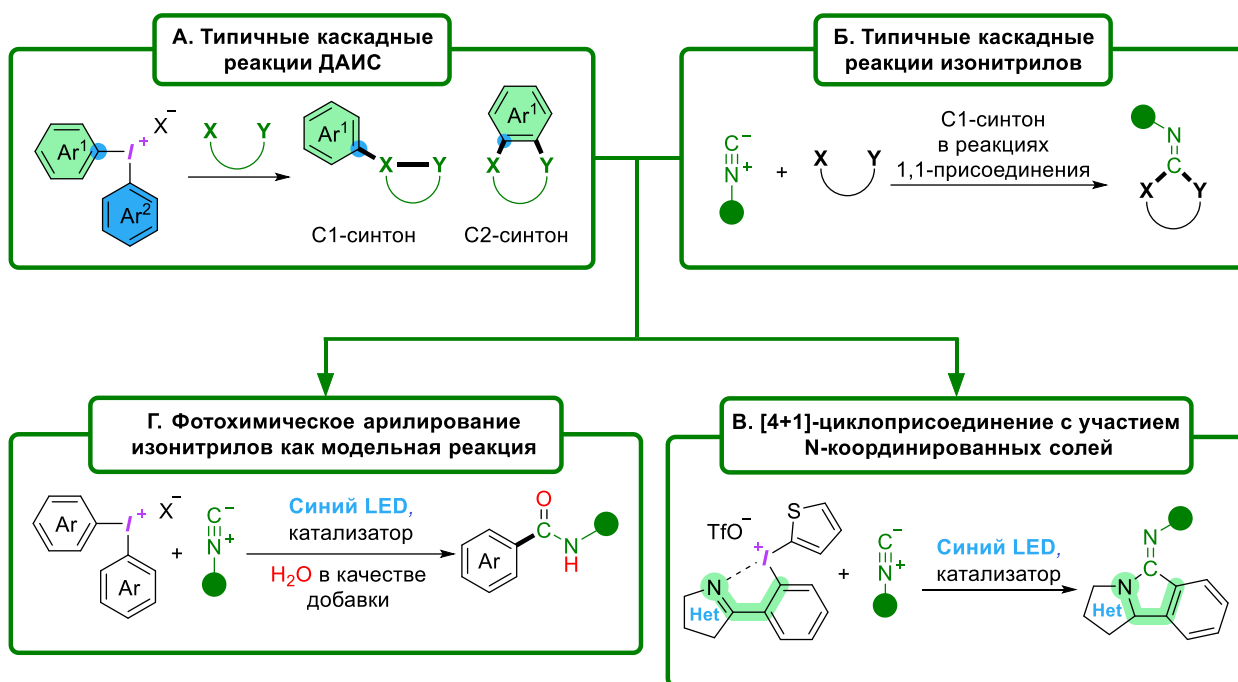


Рисунок 2.10 – Исследование арилирования изонитрилов иодониевыми солями

2.2.1 Фоторедокс-катализируемое арилирование изонитрилов ациклическими диарилйодониевыми солями

Как было упомянуто выше перед исследованием реакционной способности N-гетероциклоординированных солей в реакциях формального циклоприсоединения мы провели предварительные исследования процессов арилирования изонитрилов ациклическими ДАИС. Подобные реакции известны лишь для специфических изонитрилов, в случае которых возможна последующая каскадная циклизация с образованием двух С-С связей (Рисунок 2.11, А) [136–139]. При этом в отсутствие возможности для циклизации подобная реакционная способность оставалась неисследованной. При попытке введения в реакцию с 4-толилизонитрилом дифенилийодоний трифлата **2.5a** в ацетонитриле в условиях фоторедокс-катализа мы не наблюдали образования какого-либо целевого продукта (Рисунок 2.11, Б). Однако при добавлении воды в реакционную массу и проведении аналогичной реакции мы обнаруживали соответствующий бензамид **2.6aa** в качестве целевого продукта (Рисунок 2.11, В).

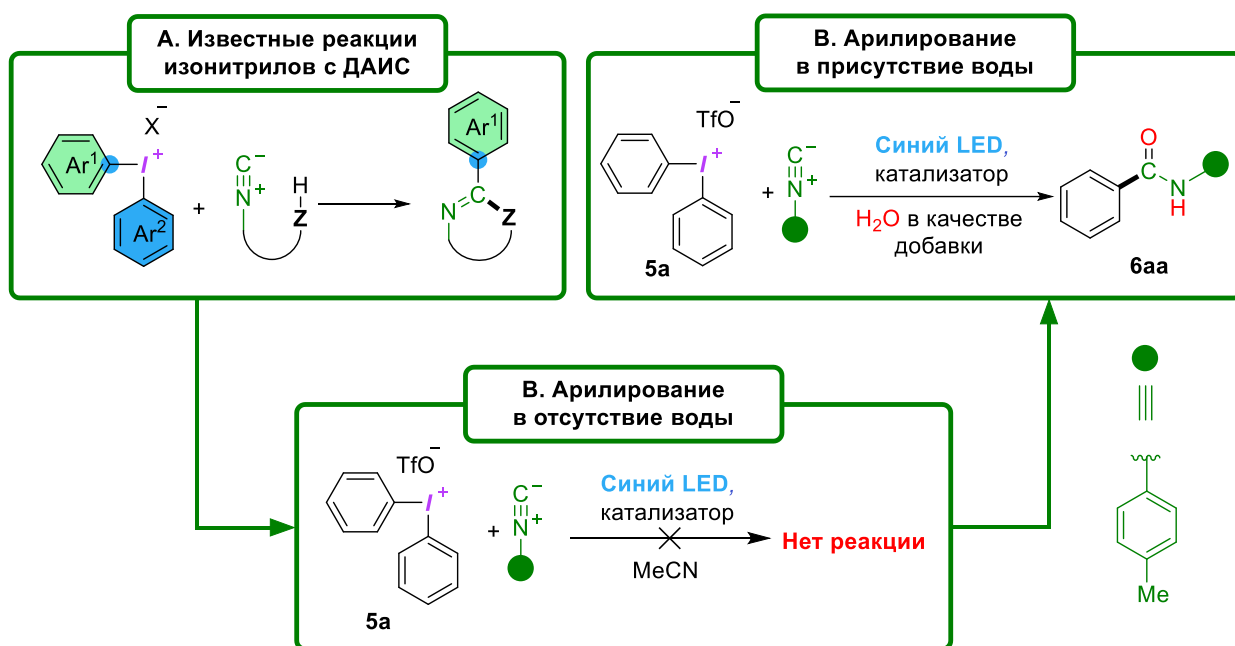


Рисунок 2.10 – Подходы к арилированию изонитрилов диарилиодониевыми солями

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

Предварительные эксперименты позволили определить нам подходящий растворитель для проведения реакции, а также соотношение воды и органического растворителя в смеси (Схема 2.8, Таблица 2). Полученные данные стали основой для дальнейшей оптимизации условий данного превращения.

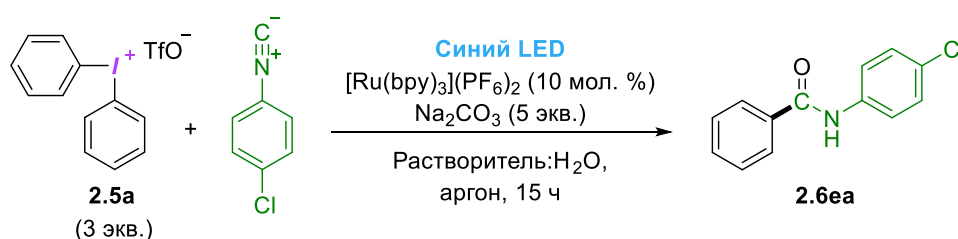


Схема 2.8 – Предварительные эксперименты по арилированию изонитрилов

Таблица 2 – Предварительные эксперименты по арилированию 4-хлорфенилизоцианида иодониевой солью **2.5a**

Скрининг растворителей ^a				
Растворитель	MeCN	ДМФА	Ацетон	ТГФ
Выход, % ^b	57	15	23	следы ^b
Соотношение MeCN:H ₂ O				
MeCN/H ₂ O ^c	5/1	10/1	20/1	40/1
Выход, % ^b	52	57	54	42

^a Условия реакции: 1-изоциано-4-хлорбензол (0,1 ммоль), иодониевая соль **2.5a** (0,3 ммоль), Na₂CO₃ (0,5 ммоль), [Ru(bpy)₃](PF₆)₂ (0,01 ммоль), растворитель (1 мл), H₂O (100 мкл) облучение синим светом (465 нм, 20 Вт) в течение 15 часов; ^b Выход выделенного продукта после колоночной хроматографии с градиентным элюированием гексан:EtOAc – 30:1 → 10:1; ^c Согласно данным ГХ-МС; ^d MeCN (1 мл):H₂O (25 – 200 мкл).

Дальнейшая оптимизация условий реакции арилирования проводилась с использованием в качестве модельных субстратов дифенилиодоний трифлата **2.5a** и 4-толилизотиоцианида (Схема 2.9, Таблица 3).

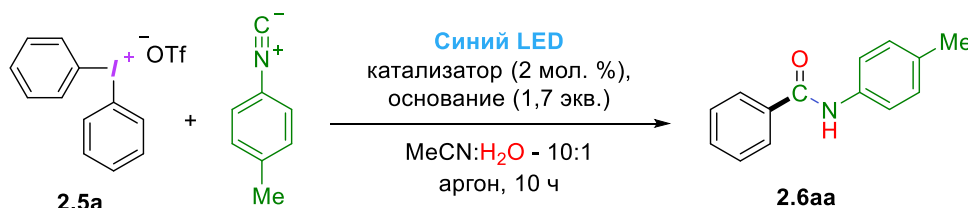


Схема 2.9 – Получение бензамидов в условиях фоторедокс-катализируемого арилирования изонитрилов иодониевыми солями

Таблица 3 – Подбор условий реакции получения бензамидов

№	Соотношение изонитрил:ДАИС	C _{изонитрил} , М	Катализатор	Основание	Выход, % ^a
Скрининг катализаторов					
1	1 : 1	0,1	-	Na ₂ CO ₃	следы
2	1 : 1	0,1	[Ru(bpy) ₃](PF ₆) ₂	Na ₂ CO ₃	36 (31) ^b
3	1 : 1	0,1	<i>fac</i> -Ir(ppy) ₃	Na ₂ CO ₃	26
4	1 : 1	0,1	4CzTPN	Na ₂ CO ₃	20
5	1 : 1	0,1	4CzIPN	Na ₂ CO ₃	30
6	1 : 1	0,1	3DPAFIPN	Na ₂ CO ₃	30

Продолжение Таблицы 3 – Подбор условий реакции получения бензамидов

№	Соотношение изонитрил/ДАИС	С _{изонитрил} , М	Катализатор	Основание	Выход, % ^а
Скрининг оснований					
7	1 : 1	0,1	[Ru(bpy) ₃](PF ₆) ₂	-	22
8	1 : 1	0,1	[Ru(bpy) ₃](PF ₆) ₂	NaH ₂ PO ₄	24
9	1 : 1	0,1	[Ru(bpy) ₃](PF ₆) ₂	Na ₂ HPO ₄	21
10	1 : 1	0,1	[Ru(bpy) ₃](PF ₆) ₂	Cs ₂ CO ₃	30
11	1 : 1	0,1	[Ru(bpy) ₃](PF ₆) ₂	КОН	11
Концентрация изонитрила					
12	1 : 1	0,2	[Ru(bpy) ₃](PF ₆) ₂	Na ₂ CO ₃	32
13	1 : 1	0,05	[Ru(bpy) ₃](PF ₆) ₂	Na ₂ CO ₃	28
Соотношение субстратов					
14	1 : 2	0.1	[Ru(bpy) ₃](PF ₆) ₂	Na ₂ CO ₃	31
15	1 : 3	0.1	[Ru(bpy) ₃](PF ₆) ₂	Na ₂ CO ₃	20
16	1.5 : 1	0.08	[Ru(bpy) ₃](PF ₆) ₂	Na ₂ CO ₃	28
17	2 : 1	0.1	[Ru(bpy) ₃](PF ₆) ₂	Na ₂ CO ₃	34
18	2 : 1	0.2	[Ru(bpy) ₃](PF ₆) ₂	Na ₂ CO ₃	42
19	3 : 1	0.15	[Ru(bpy) ₃](PF ₆) ₂	Na ₂ CO ₃	34
20	4 : 1	0.2	[Ru(bpy) ₃](PF ₆) ₂	Na ₂ CO ₃	36
21	4 : 1	0.4	[Ru(bpy) ₃](PF ₆) ₂	Na ₂ CO ₃	30
Скрининг противоионов в иодониевой соли					
22 ^В	1 : 1	0.1	[Ru(bpy) ₃](PF ₆) ₂	Na ₂ CO ₃	28
23 ^Г	1 : 1	0.1	[Ru(bpy) ₃](PF ₆) ₂	Na ₂ CO ₃	37
Контрольные эксперименты					
24 ^Д	1 : 1	0,1	[Ru(bpy) ₃](PF ₆) ₂	Na ₂ CO ₃	следы
25 ^Е	1 : 1	0,1	[Ru(bpy) ₃](PF ₆) ₂	Na ₂ CO ₃	9

^а Выход определен с помощью ЯМР спектроскопии на ядрах ¹Н с использованием 1,3,5-изопробилбензола в качестве внутреннего стандарта; ^б Выход выделенного продукта (синтез на 0,2 ммоль субстрата). ^в Дифенилиодоний тетрафторборат **2.5a-BF₄** был использован вместо **2.5a**. ^г дифенилиодоний тозилат **2.5a-TsO** было использовано вместо **2.5a**. ^д Реакция в темноте. ^е Реакция в атмосфере воздуха.

Принимая во внимание возможность разложения иодониевых солей при облучении синим светом [142], мы провели эксперимент согласно схеме 2.9 в отсутствие фотокатализатора и обнаружили только следы бензамида **2.6aa** (Таблица 3, № 1). При этом реакция в присутствии одного из наиболее часто применяемых фотокатализаторов – $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ позволила получить целевой продукт **2.6aa** с выходом 36 % (Таблица 3, № 2). Основываясь на успешном применении металлсодержащего катализатора, был протестирован другой часто используемый фотокатализатор $\text{fac-Ir}(\text{ppy})_3$. Несмотря на более высокий потенциал восстановления [143] Ir-содержащий катализатор приводил к меньшему выходу **2.6aa** (Таблица 3, № 3) по сравнению с Ru-содержащим катализатором. Следующим шагом явилось исследование возможностей применения альтернативных фотокаталитических систем. Так, в рамках развития фотокаталитических методов наблюдается тенденция к использованию катализаторов без переходных металлов, например, цианоаренов. Однако, использование таких производных как 4CzTPN, 4CzIPN и 3DPAFIPN не позволило увеличить выход целевого продукта **2.6aa** (Таблица 1, № 4-6) (Рисунок 2.11).

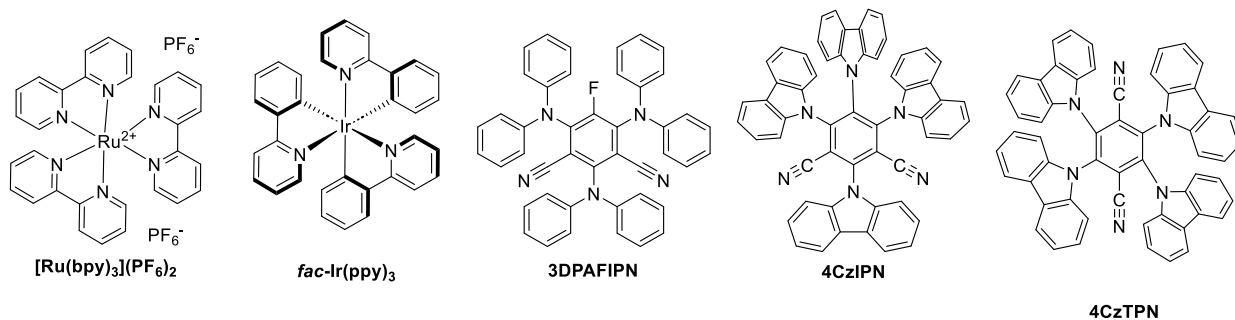


Рисунок 2.11 – Структуры катализаторов, используемых в рамках оптимизации

Стоит отметить, что использование органических катализаторов в данном случае значительно усложняет выделение целевого продукта реакции, так как в большинстве элюентов органические фотокатализаторы и бензамиды имели близкое значение факторов удерживания. Таким образом, мы остановились на проведении дальнейших исследований с использованием $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$.

Далее мы перешли к подбору оснований. Как известно, в ходе фотолиза иодониевой соли образуется кислота Брендстеда, способная катализировать гидролиз изонитрила до формамида [144]. Для подтверждения необходимости добавления основания мы провели реакцию в его отсутствие (Таблица 1, № 7), где наблюдали снижение выхода целевого продукта и образование формамида (согласно данным ГХ-МС) (Схема 2.10, А). Далее был реализован контрольный эксперимента с бензанилидом (Схема 2.10, Б), чтобы исключить возможность протекания реакции через арилирование формамида с получением целевого продукта **2.6aa**. Согласно данным ГХ-МС и спектроскопии ЯМР с внутренним стандартом образуется следовое количество

продукта арилирования **2.6'** и в реакционной массе остается около 92% от загруженного форманилида согласно данным ЯМР спектроскопии ^1H .

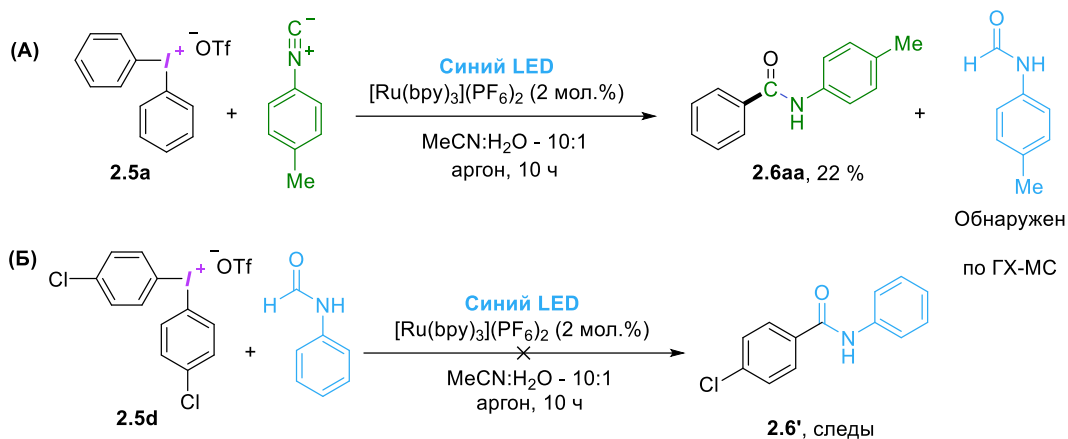


Схема 2.10 – Эксперимент в отсутствие основания (А) и контрольный эксперимент с форманилидом (Б)

Затем в данной реакции были протестированы более слабые основания, такие как моно- и дифосфат натрия (Таблица 3, № 8-9). При их использовании методом ГХ-МС были детектированы следовые количества формамида, образующиеся в ходе гидролиза изоцианида и снижающие выход целевого продукта. Более сильные основания, такие как Cs_2CO_3 (Таблица 3, № 10) и KOH (Таблица 3, № 11), приводили к значительному осмолению реакционной массы и снижению выхода продукта **2.6aa**. На этапе предварительных экспериментов нами были апробированы третичные амины как органические основания, однако они существенно снижали выход целевого продукта **2.6aa**. Для этого, по всей видимости, есть несколько причин. Во-первых, они выступают как восстановители и могут нарушать каталитический цикл. Во-вторых, на масс-спектре реакционной массы мы регистрировали продукты присоединения амина к одному из интермедиатов вместо воды, что также снижало выход по целевому продукту **2.6aa**. На основании проведенных экспериментов Na_2CO_3 был выбран как оптимальное основание.

В фотокаталитических реакциях важными параметрами являются концентрация реагентов и их соотношение. Установлено, что разбавление реакционной массы до $C_{\text{изонитрила}}$ равного 0,05 М и наоборот увеличение концентрации до 0,2 М приводит к снижению выхода реакции (Таблица 3, № 12-13) по сравнению с оптимальной концентрацией 0,1 М. При использовании различных соотношений ДАИС и изонитрила (Таблица 3, № 14-21) не наблюдается значимого увеличения выхода. Для случаев избытка изонитрила (Таблица 3, № 16-21) даже незначительное повышение выхода (Таблица 3, № 18) было нивелировано олигомеризацией изонитрила и образованием побочных продуктов, что подтверждалось образованием нерастворимого желтого осадка на стенках реакционного сосуда и детектированием посредством ГХ-МС продукта

последовательного присоединения нескольких молекул изонитрила (Рисунок 2.12). Образование этих продуктов затрудняло выделение целевого продукта **2.6aa** в чистом виде.

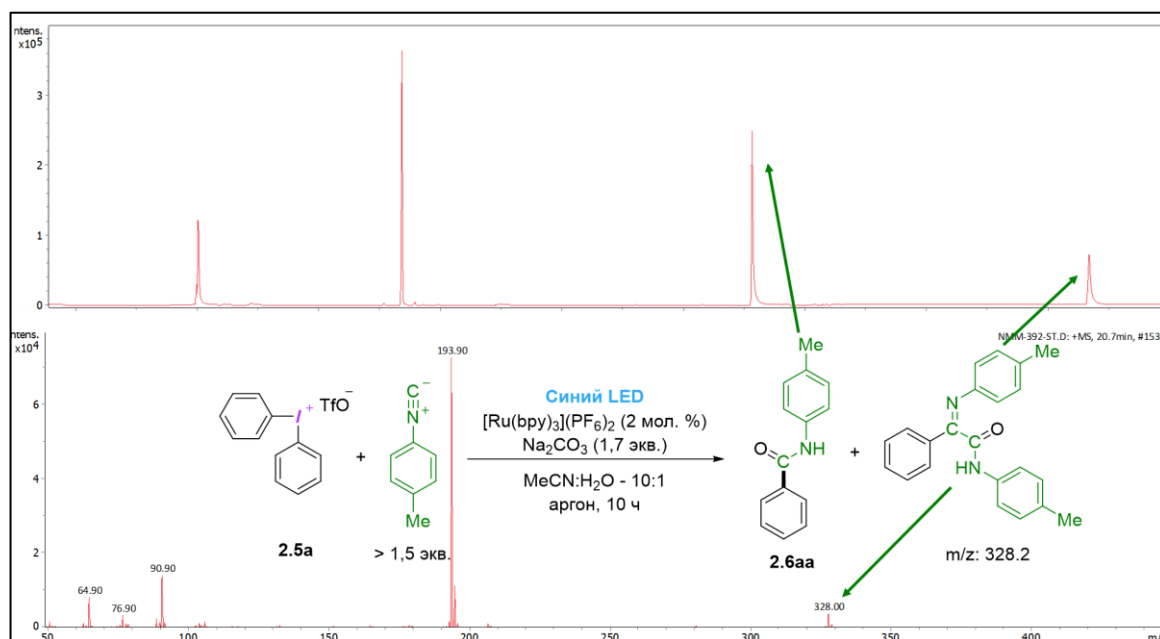


Рисунок 2.12 – Хроматограмма реакции с избытком изонитрила и масс-спектр продукта последовательного присоединения двух молекул изонитрила

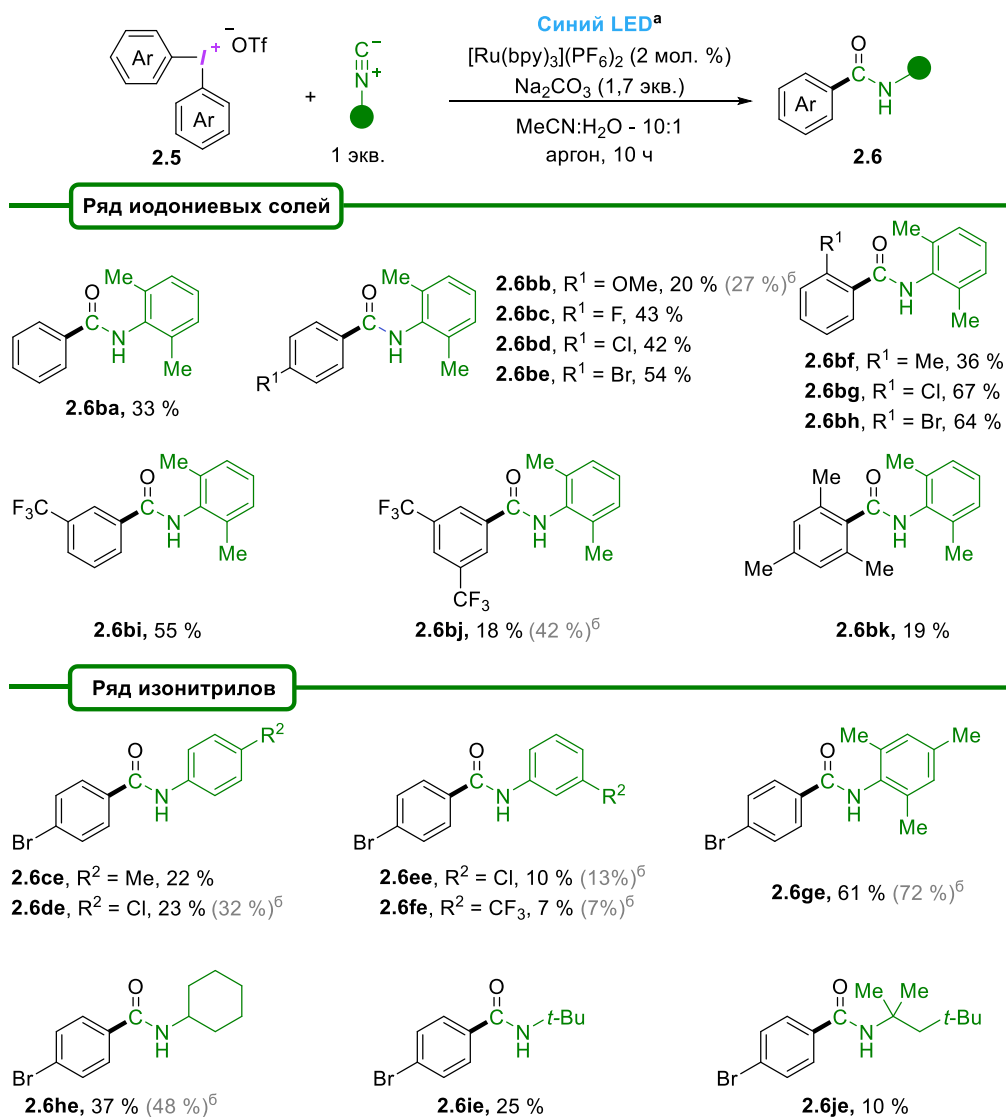
Наконец, известно, что противоион в иодониевых солях часто играет критическую роль при проведении реакций. Для установления влияния природы аниона на выход продукта **2.6aa** были проведены дополнительные эксперименты с тозилатом дифенилиодония **2.5a-TsO** и тетрафторборатом дифенилиодония **2.5a-BF₄** (Таблица 3, № 22-23). На основании данных экспериментов было решено продолжить эксперименты с трифлатными солями, как более синтетически доступными производными несмотря на то, что тозилат дифенилиодония **2.5a-TsO** показал незначительное увеличение выхода (Таблица 3, № 23).

Очевидным шагом также являлось изучение влияния условий реакции – облучения и атмосферы. В контрольных экспериментах без облучения обнаружены лишь следы бензамида **2.6aa** (Таблица 3, № 24). При проведении эксперимента в атмосфере воздуха выход снизился до 9 % (Таблица 3, № 24), что является логичным для фоторедокс-катализируемых процессов, где кислород воздуха часто является каталитическим ядом [145].

Таким образом, в ходе проведенной оптимизации были подобраны следующие условия: проведение реакции в атмосфере аргона с облучением синим светом в присутствии Na₂CO₃ и [Ru(bpy)₃](PF₆)₂ с загрузкой эквимольного соотношения ДАИС и изонитрила (Таблица 3, № 2).

После проведения оптимизации в реакцию был вовлечен широкий ряд симметричных иодониевых солей и изонитрилов (Схема 2.11). Строение всех продуктов **2.6** доказывалось

спектрами ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C и ^{19}F в случае фтор-содержащих соединений, также были определены температуры плавления. Для новых соединений **2.6bc**, **2.6bd**, **2.6bi**, **2.6bj**, **2.6ee**, **2.6fe**, **2.6ge**, **2.6ie**, **2.6je** были полученные масс-спектры высокого разрешения.



^а Условия реакции: изонитрил (0,2 ммоль), иодониевая соль **2.5** (0,2 ммоль), Na₂CO₃ (0,34 ммоль), [Ru(bpy)₃](PF₆)₂ (0,004 ммоль), MeCN (2 мл), H₂O (200 мкл) облучение синим LED (465 нм, 20 Вт) в течение 10 часов. ^б Выходы, выделенные серым для реакции с 2 экв. иодониевой соли **2.5** и 3,4 экв. Na₂CO₃.

Схема 2.11 – Ряд бензамидов **2.6**, полученный с использованием различных симметричных иодониевых солей **2.5**

На основе проведённых экспериментов установлено, что ДАИС, содержащие в структуре электроноакцепторные заместители, позволяют получить амиды **2.6** с более высокими выходами,

чем ДАИС с электронодонорными заместителями. Исключение составляет лишь бензамид **2.6bj**, который был выделен с выходом всего 18 %. Данное обстоятельство, вероятно, связано с низкой растворимостью исходной иодониевой соли **2.5j** в смеси MeCN:H₂O. Наибольшие выходы были достигнуты для бензамидов **2.6bg** и **2.6bh** в случае использования в качестве арилирующих агентов *орто*-галоген-замещённых ДАИС.

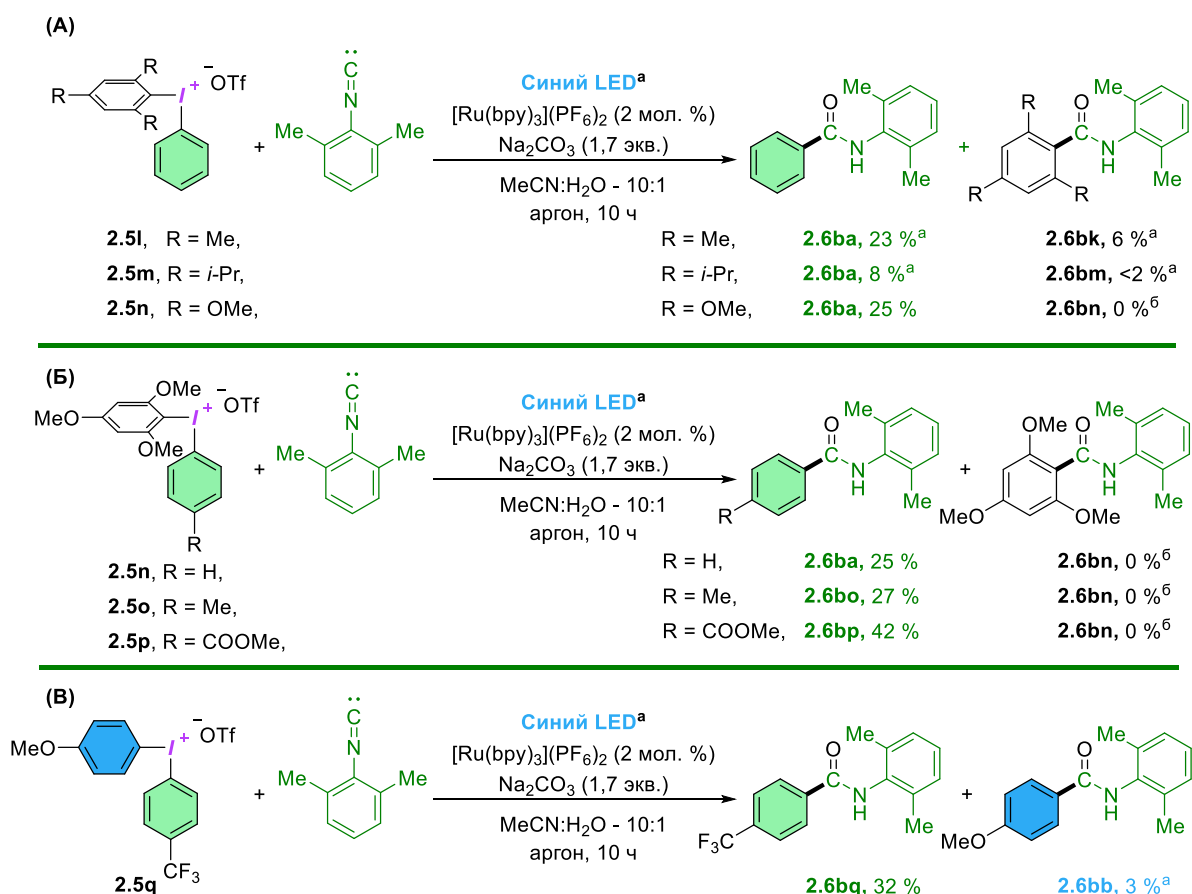
Далее была исследована возможность применения ряда изонитрилов в данном превращении. В качестве иодониевой соли в реакцию вводился бис(4-бромфенил)иодоний трифлат **2.5e**. Разработанный метод оказался применим для арирования как ароматических, так и алифатических изонитрилов, хоть и с низкими выходами. Наибольшие выходы наблюдались для бензамидов **2.6be** и **2.6ge** при использовании стерически нагруженных ароматических изонитрилов, таких как 2-изоциано-1,3,5-триметилбензола и 2-изоциано-1,3-диметилбензола. В ряде случаев мы наблюдали значительные количества исходного изонитрила после реакции из-за его неполной конверсии, поэтому дополнительно были проведены реакции с двухкратным избытком иодониевых солей **2.5**. Это позволило увеличить выход амидов **2.6bb**, **2.6bj**, **2.6de**, **2.6ee**, **2.6ge** и **2.6he**.

2.2.2 Изучение селективности переноса арильного фрагмента при использовании несимметричных иодониевых солей

Важным аспектом в химии иодониевых солей остается селективность реакции при использовании несимметричных иодониевых солей, в том числе и в радикальных реакциях [138, 146, 147]. В связи с тем, что несимметричные иодониевые соли являются более синтетически доступными, то при высокой селективности переноса одного из арильных фрагментов их использование оказывается предпочтительным. Таким образом, изучение селективности переноса арильного фрагмента остается необходимым при арировании иодониевыми солями, что и было сделано в рамках данного исследования.

В качестве несимметричных ДАИС были использованы различные арил(фенил)иодоний трифлаты, которые можно разделить на две группы. Для части несимметричных ДАИС в качестве второго арильного лиганда выступал 1,3,5-триметоксифенил, часто используемый как “dummy ligand” в реакциях нуклеофильного замещения [148, 149]. С другой стороны, для проверки влияния пространственного фактора в качестве лигандов использовались стерически нагруженные 1,3,5-триметилфенил и 1,3,5-три(изопропил)фенил (Схема 2.12, А). Установлено, что при использовании мезитил-замещенной соли образуются продукты **2.6ba** и **2.6bk** в соотношении $\approx 4:1$, в то время как производное 1,3,5-триизопропилбензола даёт смесь продуктов **2.6ba** и **2.6bm** с низкими выходами. Наибольшая селективность была достигнута при использовании фенил(2,4,6-триметоксифенил)иодоний трифлата **2.5bn**, так как амид **2.6bn** вовсе

не был обнаружен в реакционной смеси по данным ГХ-МС (Схема 2.10, А). При дальнейшем исследовании селективности переноса арильного фрагмента в реакцию были введены различные арил(1,3,5-триметоксифенил)иодоний трифлаты **2.5n–2.5p**, где вторыми арильными фрагментами уже выступали электроноизбыточные и электронодефицитные карбокси- и метил-замещенные арилы (Схема 2.10, Б). Для данного ряда солей также сохранялась высокая селективность, однако, как и ожидалось, для электронодефицитной 4-карбокси-замещенной соли выход оказался выше, чем для фенил- и 4-толил-замещенной иодониевой соли. Подобная закономерность наблюдалась и для симметричных солей. Для исключения влияния стерического фактора мы провели реакцию с *para*-замещённой солью **2.5q**, где вновь наблюдалось преимущественное образование амида **2.6bq** с электрон-дефицитным арильным фрагментом (Схема 2.12, В).



^a Выход определен по ¹H ЯМР-спектру с использованием в качестве внутреннего стандарта 1,2-дибромэтан

^b Не обнаружен с помощью ГХ-МС

Схема 2.12 – Изучение селективности переноса арильного фрагмента в несимметричных иодониевых солях

В попытках найти объяснение вышеописанной селективности мы пришли к выводу, что, вероятно, из-за более энергетически выгодного образования радикала с электрон-дефицитными аренами наблюдается их перенос в условиях реакции с несимметричными иодониевыми солями. Так, например, Romanczyk и Kurek рассчитали их восстановительные потенциалы и энергии

диссоциации связей [150]. Потенциал восстановления иодониевого катиона $(4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{I}^+$ отличается от потенциала восстановления $(4\text{-OMeC}_6\text{H}_4)_2\text{I}^+$ на 0,36 эВ. Если рассматривать несимметричные иодониевые катионы, где одним из арилов является фенил, а другим - 4-замещённый фенил, то энергия диссоциации связи в случае $(4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4)$ на 4,0 ккал/моль ниже по сравнению с $(4\text{-OMeC}_6\text{H}_4)$ [150]. В связи с этими литературными данными мы предполагаем, что именно это обстоятельство является основным для объяснения селективности переноса арильного фрагмента. Важно отметить, что это объясняет селективность для несимметричных ДАИС, однако причина повышенных выходов для электронодефицитных иодониевых солей остается не вполне ясной.

Для более глубокого понимания процессов, происходящих на элементарных стадиях реакции, нами был предложен возможный механизм данного превращения, для которого был проведен ряд контрольных экспериментов (Схема 2.13). Судя по всему, на первом этапе реакции иодониевая соль **2.5** восстанавливается с образованием арильного радикала, образование которого было подтверждено экспериментом с использованием широко применяемой ловушки радикалов – ТЕМПО. Далее высоко реакционноспособный арильный радикал атакует изонитрил, приводя к имидоильному радикалу **X1**, который, окисляясь, превращается в нитрилий-катион **X2**. На последней стадии происходит присоединение воды к катиону **X2** и после депротонирования и таутомеризации мы получаем целевой продукт **2.6**. Ионный характер стадии присоединения воды был косвенно подтвержден экспериментом, где в качестве основания выступал NaOAc. В нем мы наблюдали образование продукта присоединения ацетат-аниона – производного **2.7**.

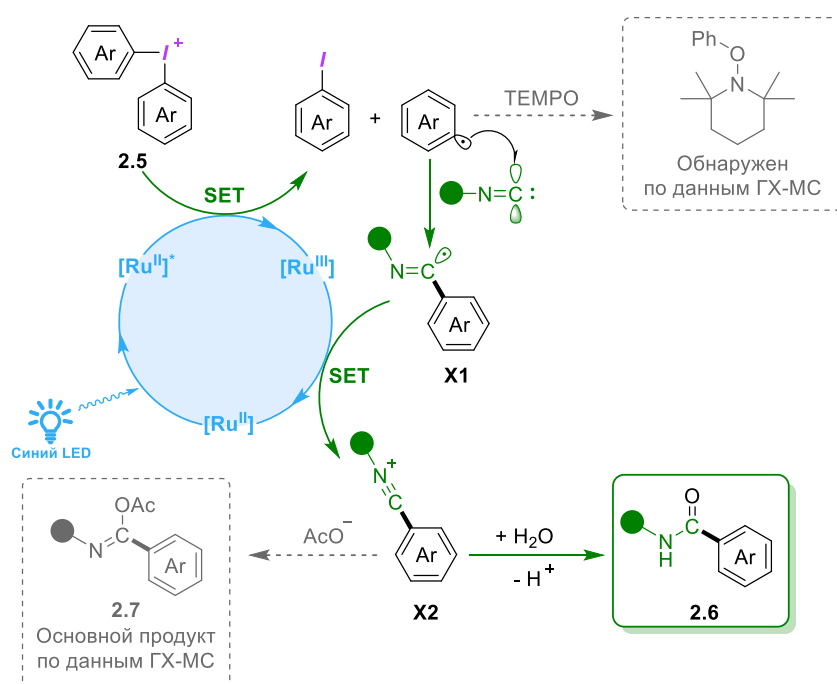


Схема 2.13 – Предположительный механизм реакции

Таким образом, нами был разработан метод получения *N*-замещённых бензамидов в фотокаталитической реакции арилирования изоцианидов иодониевыми солями с последующим присоединением воды. Метод апробирован на широком ряде субстратов, а также на примере ряда несимметричных ДАИС изучена селективность переноса арильного фрагмента [151]. Важным замечанием здесь является то, что возможность присоединения нуклеофила на последней стадии реакции, а в особенности *N*-нуклеофилов вроде третичных аминов дала нам еще большие основания утверждать, что возможно использование гетероцикла в *орто*-положении псевдоциклических *N*-гетероцикл-координированных иодониевых солей для реакций циклизации.

2.2.3 Арилирование изонитрилов *N*-координированными диарилииодониевыми солями в рамках [4+1]-циклоприсоединения

Как уже было сказано ранее, данные *N*-координированные соли **2.8** уже содержат нуклеофильный атом азота в *орто*-заместителе, который по аналогии с «внешними» нуклеофилами может присоединяться к углероду в молекуле изонитрила в рамках 1,1-присоединения. (Рисунок 2.13).

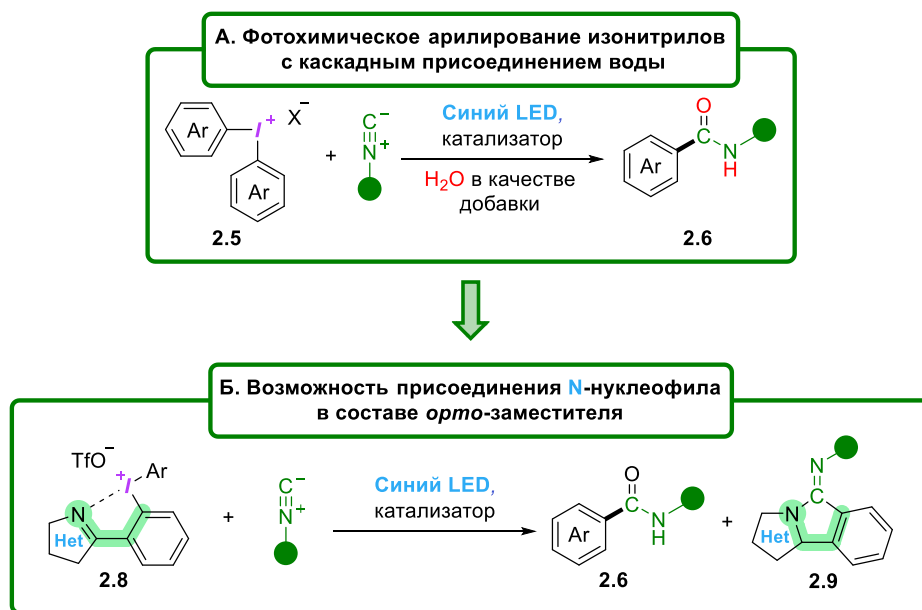


Рисунок 2.13 – Переход к [4+1]-циклоприсоединению

Мы начали исследование с того, что вовлекли в реакцию с 2,6-диметилизоцианобензолом в условиях оптимизированных для синтеза бензамидов **2.6** *N*-гетероцикл-координированную иодониевую соль **2.8'** (Рисунок 2.14). В результате реакции мы обнаружили лишь следовые количества соответствующих бензамидов согласно данным ГХ-МС (Рисунок 2.14, Б). Масс-спектр основного сигнала соответствовал продукту циклизации **2.9а**, структура которого затем была подтверждена спектроскопией ЯМР и рентгеноструктурным анализом (Рисунок 2.14, В).

Оказалось, что ранее в реакциях циклизации нециклические ДАИС выступали исключительно как C1- и C2-синтоны и опубликовано только несколько примеров реакций, где они выступали в качестве четырёхчленных синтонов [152–154]. При этом лишь одна из них является фотохимической и использует не диарилиодониевые соли, а редкие и нестабильные реагенты содержащие одновременно I(III) и S(VI) [154]. В то же время, реакции формального [4+1]-циклоприсоединения, в которых линейные иодониевые соли являются четырёхчленным синтоном неизвестны вовсе.

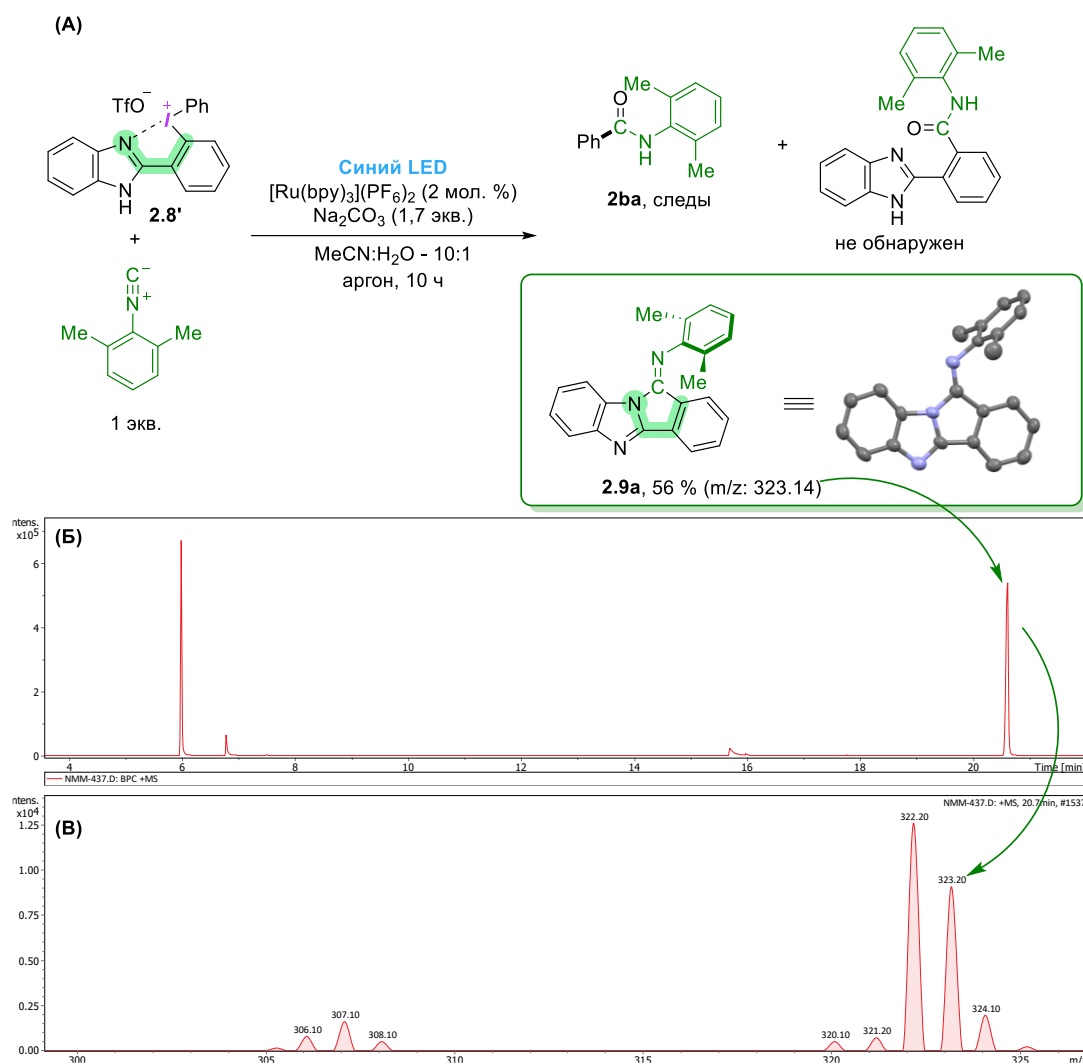


Рисунок 2.14 – (А) – Реакция N-координированной ДАИС с 2,6-диметилизоцианобензолом; (Б) газовая хроматограмма с реакционной массы; (В) Масс-спектр основного сигнала газовой хроматограммы

Открытая реакция интересна не только с точки зрения новой реакционной способности иодониевых солей, но и с точки зрения получаемых продуктов. Так, аналогичные продукту **2.9a** соединения были получены ещё в XX веке [155], однако долгое время всё равно оставались синтетически труднодоступными. Лишь недавно были представлены несколько подходов к их

получению из бромаренов и изонитрилов, однако недостатком этих методов является использование соединений Pd в качестве катализаторов и значительный нагрев [156, 157].

Успехи в предварительных экспериментах и актуальность данного превращения побудили нас перейти к подбору оптимальных условий (Таблица 4). В качестве модельных субстратов были выбраны N-координированная соль **2.8a** и 1-изоциано-2,6-диметилбензол (Схема 2.14). Так, нам удалось заменить металлсодержащий катализатор на органический фотокатализатор 4CzIPN, который позволил получить уже 72% изоиндола **2.9a** (Таблица 4, № 3). Скрининг оснований (Таблица 4, № 4-10) позволил установить, что органические основания значительно снижают выход целевого продукта, что мы наблюдали и в модельной реакции арилирования изонитрилов. Это, по всей видимости, связано с тем, что амины могут выступать как восстановители в проводимых редокс-процессах и нарушать каталитический цикл. Среди неорганических оснований небольшая положительная динамика выхода целевого продукта **2.9a** была продемонстрирована при замене основания с Na₂CO₃ на Na₂HPO₄ (Таблица 4, №4), который и был выбран в качестве оптимального основания.

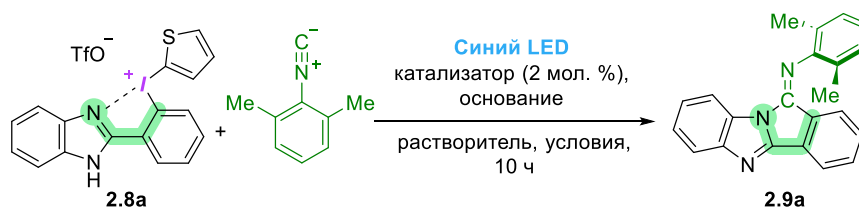


Схема 2.14 – Схема для оптимизации условий проведения реакции

Таблица 4 – Подбор оптимальных условий для реакции формального [4+1]-циклоприсоединения

№	Основание	Растворитель	Соотношение 2.8a :изонитрил	Катализатор	C ₁ , M	Выход, % ^a
Предварительные эксперименты						
1	Na ₂ CO ₃ (1,7 экв.)	MeCN:H ₂ O – 10:1	1:1.5	[Ru(bpy) ₃](PF ₆) ₂	0.09	56
2	Na ₂ CO ₃ (1,7 экв.)	MeCN:H ₂ O – 10:1	1:1.5	-	0.09	36
3	Na ₂ CO ₃ (1,7 экв.)	MeCN:H ₂ O – 10:1	1:1	4CzIPN	0.09	72
Скрининг оснований						
4	-	MeCN:H ₂ O – 10:1	1:1	4CzIPN	0.09	38
5	Na ₂ HPO ₄ (1,7 экв.)	MeCN:H ₂ O – 10:1	1:1	4CzIPN	0.09	75
6	NaH ₂ PO ₄ (1,7 экв.)	MeCN:H ₂ O – 10:1	1:1	4CzIPN	0.09	67
7	Cs ₂ CO ₃ (1,7 экв.)	MeCN:H ₂ O – 10:1	1:1	4CzIPN	0.09	53

Продолжение таблицы 4 – Подбор оптимальных условий для реакции формального [4+1]-циклоприсоединения

№	Основание	Растворитель	Соотношение 2.8a:изонитрил	Катализатор	C ₁ , М	Выход, % ^a
8	Et ₃ N (1,7 экв.)	MeCN:H ₂ O – 10:1	1:1	4CzIPN	0.09	17
9	TMEDA (1,7 экв.)	MeCN:H ₂ O – 10:1	1:1	4CzIPN	0.09	Следы
Скрининг растворителей						
10	Na ₂ HPO ₄ (1,7 экв.)	MeCN	1:1	4CzIPN	0.09	57
11	Na ₂ HPO ₄ (1,7 экв.)	DMCO	1:1	4CzIPN	0.09	21
12	Na ₂ HPO ₄ (1,7 экв.)	DMCO:H ₂ O – 10:1	1:1	4CzIPN	0.09	39
13	Na ₂ HPO ₄ (1,7 экв.)	Ацетон:H ₂ O – 10:1	1:1	4CzIPN	0.09	52
14	Na ₂ HPO ₄ (1,7 экв.)	MeOH:H ₂ O – 10:1	1:1	4CzIPN	0.09	40
15	Na ₂ HPO ₄ (1,7 экв.)	ТФЭ:H ₂ O – 10:1	1:1	4CzIPN	0.09	62
Скрининг соотношений ДАИС 2.8a : изонитрил						
16	Na ₂ HPO ₄ (1 экв.)	MeCN:H ₂ O – 10:1	1:1	4CzIPN	0.09	75
17	Na ₂ HPO ₄ (1 экв.)	MeCN:H ₂ O – 10:1	1:2	4CzIPN	0.09	76
18	Na ₂ HPO ₄ (1.5 экв.)	MeCN:H ₂ O – 10:1	1.5:1	4CzIPN	0.14	85
Скрининг катализаторов						
19	Na ₂ HPO ₄ (1.5 экв.)	MeCN:H ₂ O – 10:1	1.5:1	3DPAFIPN	0.14	55
20	Na ₂ HPO ₄ (1.5 экв.)	MeCN:H ₂ O – 10:1	1.5:1	4CzTPN	0.14	71
Эксперименты по разбавлению						
21	Na ₂ HPO ₄ (1,5 экв.)	MeCN:H ₂ O – 10:1	1.5:1	4CzIPN	0.07	68
22	Na ₂ HPO ₄ (1 экв.)	MeCN:H ₂ O – 10:1	1:3	4CzIPN	0.05	83
23	Na ₂ HPO ₄ (1 экв.)	MeCN:H ₂ O – 10:1	1:2	4CzIPN	0.05	74 ^б
Контрольные эксперименты						
24	Na ₂ HPO ₄ (1 экв.)	MeCN:H ₂ O – 10:1	1:3	4CzIPN	0.05	83
25 ^{в,г}	Na ₂ HPO ₄ (1 экв.)	MeCN:H ₂ O – 10:1	1:3	4CzIPN	0.05	61
26 ^{в,д}	Na ₂ HPO ₄ (1 экв.)	MeCN:H ₂ O – 10:1	1:3	4CzIPN	0.05	85

^a Выход определен с использованием ЯМР-спектроскопии с добавлением к пробе внутреннего стандарта – 1,2-дибромэтана. ^б Выход выделенного продукта. ^в Облучение светом проводили в течение 5 часов. ^г Реакция в присутствии кислорода воздуха. ^д Проведение дегазации растворителя методом «freeze-dry».

Далее мы попробовали исключить воду из реакции, так как она больше не выступает в роли нуклеофила. Однако, оказалось, что она играет значительную роль в растворимости соли, так как при проведении реакции в ацетонитриле в отсутствие воды мы наблюдали значительное снижение выхода **2.9a** до 57 % (Таблица 4, № 10). В попытке добиться лучшей растворимости мы провели реакцию в безводном ДМСО, но в данном случае мы наблюдали еще большее снижение выхода целевого продукта до 21 % и значительное осмоление (Таблица 4, № 11). При этом реакция проводимая в смеси ДМСО : H₂O показывала лучший выход (Таблица 1, № 12), чем реакция в чистом ДМСО, что по всей видимости указывает на необходимость добавки воды в связи с лучшей растворимостью неорганического основания в данных условиях. Дальнейшие эксперименты с различными растворителями (Таблица 4, № 13-15) показали, что смесь MeCN:H₂O – 10:1 является оптимальной (Таблица 4, № 5).

Также нами была проведена оптимизация загрузки оснований. Ранее мы добавляли основание в избытке, но, теоретически, оно может быть использовано в эквимольных количествах. Оказалось, что в результате снижения загрузки основания до 1 экв. по отношению к иодониевой соли удалось получить продукт **2.9a** без уменьшения выхода (Таблица 4, № 16).

Интересно, что увеличение загрузки изонитрила до 2 экв. не позволило повысить результативность метода и мы наблюдали практически аналогичный выход 76 % для продукта **2.9a** (Таблица 4, № 17). При этом увеличение загрузки иодониевой соли **2.8a** позволило получить изоиндол **2.9a** с выходом 85 % (Таблица 1, № 18). Дальнейший скрининг катализаторов указывал на то, что 4CzIPN является наиболее подходящим для данного превращения (Таблица 4, № 19-20). Несмотря на высокий выход при использовании 1,5 эквивалентов соли, это в значительной мере усложняло барботирование реакции и в целом делало реакционную массу крайне густой суспензией, что, том числе, затрудняло эффективное перемешивание. Разбавление реакционной массы в два раза резко снижало выход **2.9a** до 68 % (Таблица 4, № 21). Несмотря на это, при уменьшении загрузки иодониевой соли **2.8a** и увеличении избытка изонитрила до 3 эквивалентов при аналогичном количестве растворителя удалось получить целевой продукт с практически идентичным, по сравнению со случаем избытка иодониевой соли (Таблица 4, № 18), выходом в 83 % (Таблица 1, № 22). Не менее важным фактом является и то, что это позволяло уменьшить расход более ценной, чем изонитрил, иодониевой соли. Интересно, что при снижении загрузки изонитрила до 2 эквивалентов мы наблюдали практически такой же выход **2.9a** в 74 % (Таблица 1, № 23), как и при аналогичном соотношении реагентов и меньшем разбавлении (Таблица 4, № 17).

В последствие нам удалось в два раза сократить время реакции с 10 до 5 часов без потери эффективности (Таблица 4, № 24). Контрольный эксперимент на воздухе, как и ожидалось, дал пониженный выход **2.9a** равный 61% (Таблица 4, № 25). Процедура “freeze-dry” при дегазации

растворителя не позволила в значительной мере повысить выход **2.9a** по сравнению с простым барботированием (Таблица 4, № 26). Таким образом оптимизированные условия реакции указаны в таблице 4, строка № 24.

Весьма интересным являлся тот факт, что мы не наблюдали образования амидов из второго арильного фрагмента, т.е. реакция распада соли **2.8a** шла селективно. Тем не менее, мы провели ряд экспериментов с иодониевыми солями **2.8** на основе 2-(2-иодофенил)бензимидазола, содержащими различные арилы в качестве уходящей группы (Схема 2.15). Наибольший выход был получен с тиен-2-ил-замещённой солью.

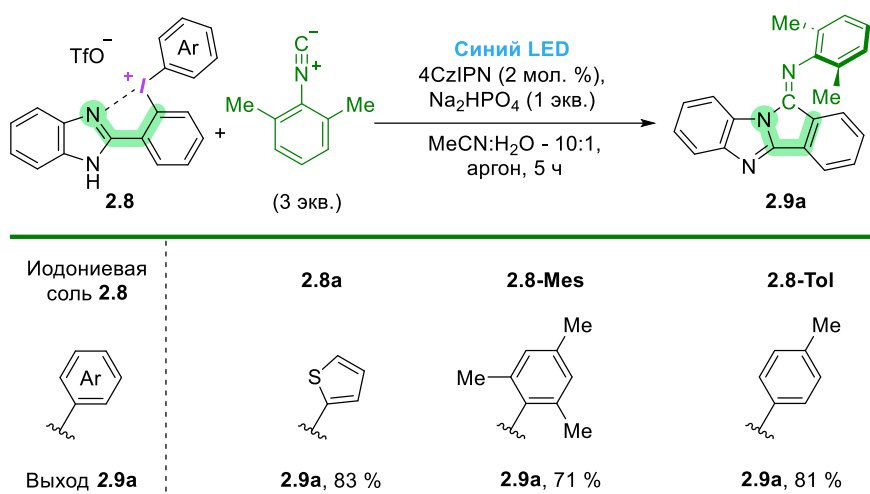
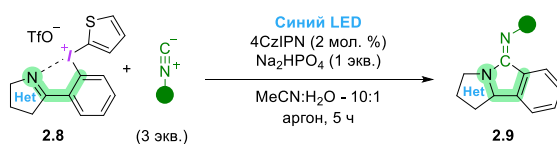
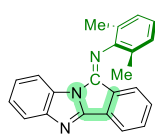


Схема 2.15 – Проведение реакции с различными уходящими иодарильными фрагментами в структуре ДАИС

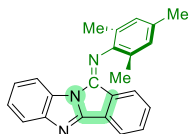
На следующем этапе работы мы проверили применимость метода на широком ряде N-координированных солей, методика синтеза которых была разработана ранее совместно с к.х.н. Власенко Ю. А. [158] и различных алифатических и ароматических изонитрилах (Схема 2.16). Для ароматических изонитрилов выходы, как правило, оставались высокими (от 78% до 94%, соединения **2.9a–2.9f**). В случае циклогексилизоцианида и *трет*-бутилизоцианида мы наблюдали значительное снижение выходов до 50 % для продукта **2.9g** и 40 % для продукта **2.9h**. Это может быть связано со стерическими затруднениями при присоединении и отсутствием сопряжения между заместителем в изонитриле и кратной связью C=N в нем. Для соединения **2.9a** был проведен синтез на граммовые количества с загрузкой, увеличенной в 30 раз (с 0,1 ммоль до 3 ммоль) по сравнению со стандартными условиями. Данный эксперимент показал пригодность разработанного метода для масштабирования – целевой продукт **2.9a** была выделен с выходом 76 %.



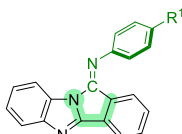
Ряд изонитрилов



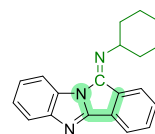
2.9a, 80 %
синтез на граммовую
загрузку: 76 %, 0.74 g



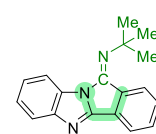
2.9b, 80 %



2.9c, R¹ = Me, 78 %
2.9d, R¹ = Cl, 88 %
2.9e, R¹ = I, 93 %
2.9f, R² = NO₂, 82 %

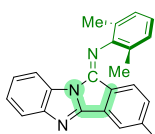


2.9g, 50 %

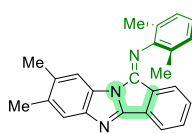


2.9h, 40 %

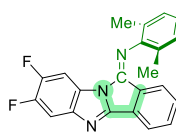
Ряд иодониевых солей



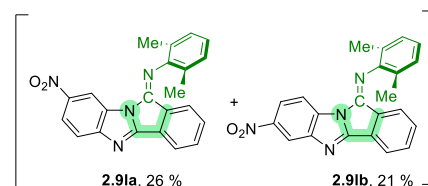
2.9i, 75 %



2.9j, 60 %

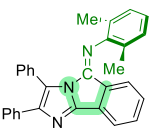


2.9k, 75 %



2.9ia, 26 %

2.9ib, 21 %

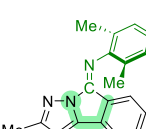


2.9m, 49 %

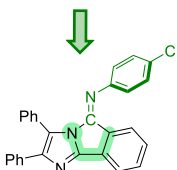
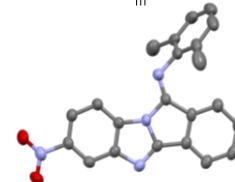
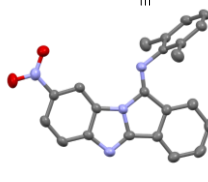


2.9n, 55 %*

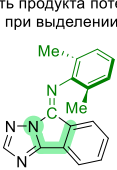
*Часть продукта потеряна при выделении



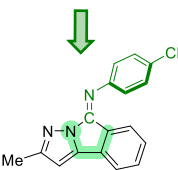
2.9p, 52 %



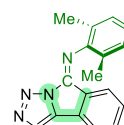
2.9o, 65 %



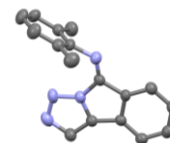
2.9r, 55 %



2.9q, 55 %



2.9s, 17 %



Условия реакции: иодониевая соль **2.8** (0,1 ммоль), изонитрил (0,3 ммоль), Na₂HPO₄ (0,1 ммоль, 14 мг), 4CzIPN (0,002 ммоль, 2 мг), MeCN (2 мл), H₂O (200 мкл) и облучение синим светом (450 нм) в течение 5 ч.

Схема 2.16 – Синтетическая применимость разработанного метода формального [4+1]-циклоприсоединения

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

увеличивался с 49% для **2.9m** до 64% для продукта **2.9o**. Схожий результат мы получали при использовании имидазол-замещенной соли **2.9g** без объемных фенильных заместителей – выход увеличивался до 55 % для продукта **2.9n** с учетом значительных потерь продукта при выделении. Интересно, что для пиразол-замещенной соли **2.8h** аналогичная замена изонитрила не принесла желаемого результаты, что по всей видимости свидетельствует о другой причине не слишком высоких выходов для продуктов **2.9p** и **2.9q**. Большинство из полученных веществ являются новыми и были охарактеризованы с помощью спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H и ^{13}C , масс-спектрометрии высокого разрешения и монокристалльного РСА.

Для более глубокого понимания процессов, происходящих во время реакции и установления её механизма было проведено несколько контрольных экспериментов. В первую очередь мы провели реакцию с различными ловушками радикалов, таких как ТЕМПО или ВНТ (Рисунок 2.15). В ходе данных экспериментов мы наблюдали практически полную остановку реакции с образованием лишь следовых количеств **2.9a** и смогли по данным МСВР зафиксировать аддукты ТЕМПО со всеми радикалами, которые предположительно образуются в ходе реакции.

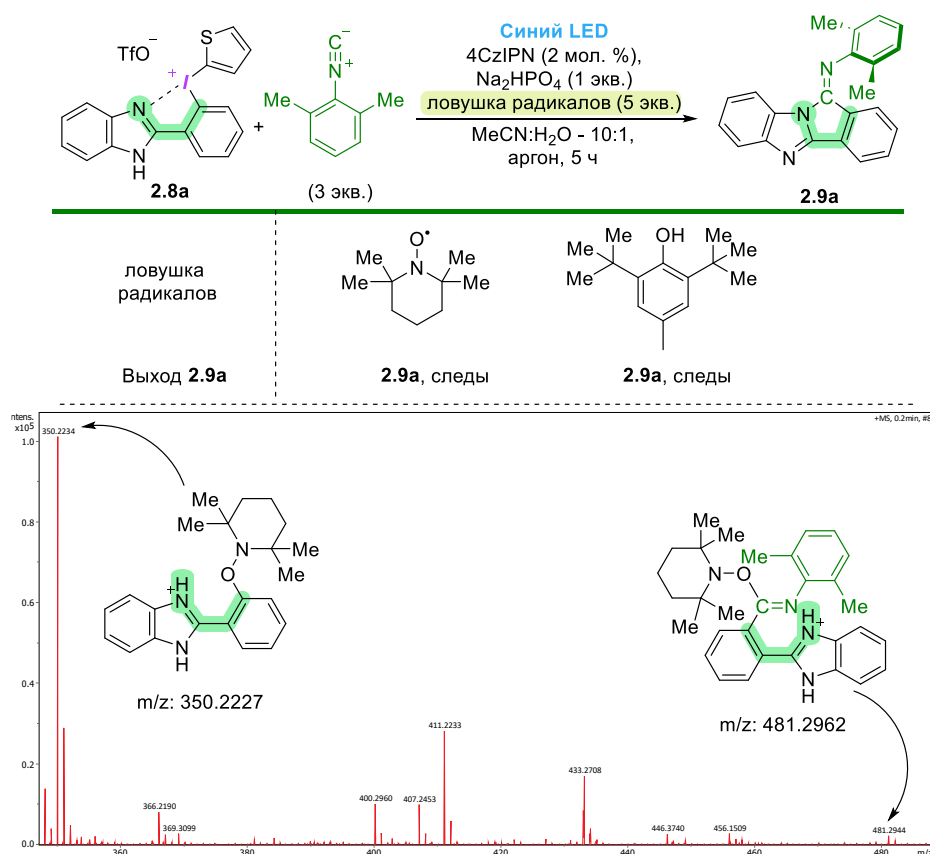


Рисунок 2.15 – Реакция N-координированной соли с изонитрилом с добавлением ловушек радикалов

Далее мы попробовали заменить в реакции Na_2HPO_4 на NaOAc аналогично эксперименту в синтезе бензамидов [пункт 2.2.2 Изучение селективности переноса арильного фрагмента при использовании несимметричных иодониевых солей]. В данных условиях мы не наблюдали продуктов присоединения AcO^- в качестве нуклеофила (Схема 2.17), в отличие от реакции получения бензамидов. Даже при увеличении избытка ацетата натрия до 5 эквивалентов результат оставался без изменений, что может свидетельствовать о радикальной природе циклизации. Стоит отметить, что выход целевого продукта незначительно снижался с 83 % до 70 %.

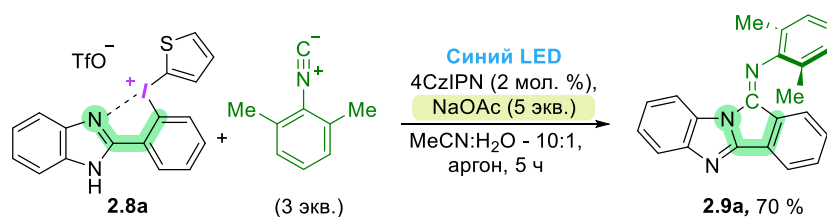


Схема 2.17 – Реакция с добавлением NaOAc

Основываясь на проведенных экспериментах и литературных данных, нами был предложен вероятный механизм протекания реакции (Схема 2.18).

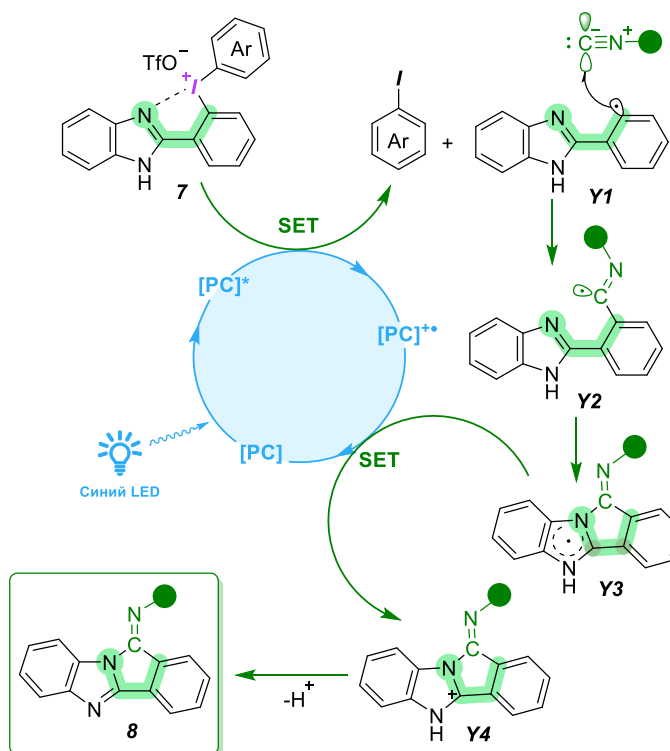


Схема 2.18 – Предположительный механизм формального [4+1]-циклоприсоединения N-координированных солей и изоцианидов

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

ГЛАВА 3. Экспериментальная часть

3.1 Общая информация

Реагенты были приобретены у abcr, Acros Organics, Alfa Aesar, Apollo Scientific, Carbolution Chemicals, Sigma Aldrich, TCI, fluorochem, BLD pharm и были использованы без дополнительной очистки.

Тонкослойная хроматография выполнялась на пластинах с нанесенным слоем силикагеля и флюоресцентным индикатором (Macherey-Nagel, ALUGRAM Xtra SIL G/UV254), пятна идентифицировались с помощью УФ-лампы (254 нм или 365 нм). Колоночная хроматография выполнялась на силикагеле (0,040 – 0,064 мм) с растворителями, указанными в синтетических процедурах. ^1H , ^{13}C и ^{19}F ЯМР спектры записывались на Bruker Avance Neo 600 (600 МГц), Bruker AVANCE III (500 МГц) или Bruker AVANCE III HD (400 МГц). Химические сдвиги для ^1H ЯМР спектров представлены в δ (в миллионных долях) относительно остаточных сигналов от протонов растворителя – 7,26 м.д. для CDCl_3 и 2,50 м.д. для $\text{DMCO-}d_6$. Химические сдвиги для ^{13}C ЯМР спектров представлены в δ (в миллионных долях) относительно сигналов растворителя – 77,0 м.д. (т) для CDCl_3 и 39,5 м.д. (септ.) для $\text{DMCO-}d_6$. Следующие сокращения были введены для обозначения мультиплетности: шир. = широкий, с = синглет, д = дублет, т = триплет, кв. = квартет, квин. = квинтет, секст. = секстет, септ. = септет, м = мультиплет. Константы спин-спинового взаимодействия J даны в герцах.

Масс-спектры высокого разрешения были записаны на Bruker impact II (QTOF). Масс-спектры с химической ионизацией и контроль реакции с помощью ТСХ-МС проводились на Advion Expression CMSL с использованием прямого входа. ЭУ масс-спектры были получены с помощью системы газовой хроматографии Agilent 7890B с масс-спектрометром Agilent 5977A MSD. Все сигналы были представлены с соотношением m/z . Растворитель для измерений масс-спектров высокого разрешения указаны для каждого соединения.

Температуры плавления соединений были определены на аппарате Büchi M-5600 с температурным режимом 1 °С/мин. Большинство СГИ претерпевали изменения (например, размягчение) перед окончательным плавлением/разложением.

Условия для роста кристаллов указаны для каждого соединения. Подходящие кристаллы были отобраны и измерены на дифрактометре Bruker D8 Venture при 100 К или Tonda TD-5000 при 200 К. Структуры были решены с помощью программы ShelXT [159] с использованием внутренней фазы и уточнены с помощью пакета уточнения ShelX [160], встроенного в пакет программ OLEX2 [161], с использованием минимизации методом наименьших квадратов. Изображения кристаллов были выполнены с помощью программы Mercury от CCDC.

Одновременное тестирование ТГ-ДСК проводилось с помощью Q600 TGA-DTA-DSC (TA Instruments) или системы Mettler Toledo TGA/DSC 3+ STARe в открытом корундовом тигле в атмосфере воздуха с указанными для каждого соединения скоростями. Образцы выдерживались при комнатной температуре в течение 1 минуты перед началом анализа, затем нагревалась от комнатной температуры до температуры, указанной на графиках.

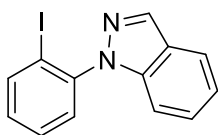
IBX был синтезирован по литературной методике [124]. Аналитические данные совпадают с известными в литературе [162]. ^1H ЯМР (600 МГц, $\text{DMSO-}d_6$) δ 8.14 (д, $J = 7,8$ Гц, 1H), 8.03 (д, $J = 7,8$ Гц, 1H), 8.00 (т, $J = 7,8$ Гц, 1H), 7.84 (т, $J = 7,2$ Гц, 1H). $T_{\text{пл.}} = 230 - 232$ °С (лит. 233 °С).

Фотокаталитические реакции проводились в трёх типах фотореакторов. Фотореактор А – самодельный фотореактор, состоящий из стеклянной трубки с закрытым дном, вокруг которой намотана LED-лента (20 Вт, 455–465 нм). Внутренняя полость охлаждается проточной водой (14 °С) (Рисунок 3.1, А). Фотореактор 2 – коммерческий реактор Penn PhD photoreactor m2 с УФ-LED источником света (3,4 Вт, 450 нм) (Рисунок 3.1, Б). Фотореактор В представляет собой пластину с диодами (10 Вт, 455 нм). Для охлаждения реакционной массы использована система вентиляторов (Рисунок 3.1, В).



Рисунок 3.1 – Самодельный фотореактор А (А); Коммерческий фотореактор Б (Б); Фотореактор В для граммового синтеза (В)

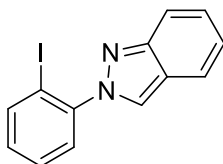
3.2 Синтез иодоаренов 2.1



2.1a: согласно модифицированной литературной процедуре [81], индазол (7 ммоль, 0,827 г) и K_3PO_4 (35 ммоль, 7,43 г) были загружены в круглодонную колбу объемом 250 мл, после чего к смеси добавили ДМФА (70 мл). 2-Иодофторобензол (10,5 ммоль, 2,33 г) был добавлен с помощью шприца. Реакционную смесь оставили перемешиваться в течение 4 часов при 150 °С (масляная баня). Затем смесь охладили до комнатной температуры и добавили 170 мл воды. Водный слой экстрагировали с помощью Et_2O (3×100 мл). Объединенный органический слой промывали насыщенным раствором $NaCl$ (2×10 мл), сушили над безводным Na_2SO_4 . Сушитель отфильтровывали и растворитель отгоняли под пониженным давлением. Продукт выделяли с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (гексан \rightarrow гексан:EtOAc – 30:1), в результате чего был получен 1-(2-иодофенил)-1*H*-индазол **2.1a** в виде белого медленно кристаллизующегося вещества (оно может кристаллизоваться от нескольких дней до нескольких недель), 1,24 г (55 %). $T_{пл.} = 74 - 75$ °С (в литературе указан как масло [81]). Спектральные данные совпадают с опубликованными в литературе [81].

1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$) δ 8.24 (с, 1H), 8.05 (д, $J = 8,0$ Гц, 1H), 7.83 (д, $J = 8,0$ Гц, 1H), 7.52 (т, $J = 7,6$ Гц, 1H), 7.45 – 7.38 (м, 2H), 7.25 – 7.20 (м, 3H).

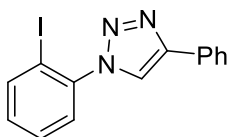
^{13}C ЯМР (100 МГц, $CDCl_3$) δ 142.1, 140.4, 140.2, 135.4, 130.7, 129.5, 129.3, 127.1, 124.4, 121.5, 121.3, 110.6, 96.8.



2.1k: получающийся по методике выше минорный изомер **2.1k** был также выделен с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (гексан \rightarrow гексан:EtOAc – 30:1) и с получением соответствующего 1-(2-иодофенил)-2*H*-индазола **2.1k** в виде желтоватого масла, 0,4 г (18 %). Спектральные данные совпадают с опубликованными в литературе [81].

1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$) δ 8.21 (д, $J = 1,2$ Гц, 1H), 8.02 – 8.00 (м, 1H), 7.81 (dd, $J = 7,6; 1,2$ Гц, 1H), 7.76 (дт, $J = 8,4; 1,2$ Гц, 1H), 7.52 – 7.50 (м, 2H), 7.36 (ддд, $J = 8,8; 6,4; 1,2$ Гц, 1H), 7.23 (ддд, $J = 9,2; 6,3; 3,2$ Гц, 1H), 7.16 (ддд, $J = 8,4; 6,8; 1,2$ Гц, 1H).

^{13}C ЯМР (101 МГц, $CDCl_3$) δ 149.5, 143.9, 140.1, 130.9, 129.1, 128.5, 127.0, 125.1, 122.6, 122.1, 120.7, 118.2, 94.4.

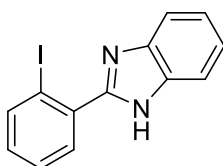


2.1b: согласно модифицированной литературной процедуре [81], 2-иоданилин (20 ммоль, 4,38 г) был суспендирован в смеси $\text{HCl}_{\text{конц.}}$ (32 мл) и H_2O (40 мл), и смесь была охлаждена в ледяной бане (примерно до 5-10 °С). К полученной суспензии добавляли по каплям раствор NaNO_2 (22 ммоль, 1,52 г) в воде (10 мл). Реакционная смесь перемешивалась в течение 30 минут при охлаждении ледяной баней. Затем при охлаждении в ледяной бане был добавлен водный раствор NaN_3 (30 ммоль, 1,95 г) после чего баня была убрана. Реакция продолжалась еще 3 часа при комнатной температуре, после чего реакционная масса была нейтрализована насыщенным раствором NaHCO_3 . Водный слой экстрагировали CH_2Cl_2 (4 × 50 мл). Объединенный органический слой был промыт H_2O (2 × 15 мл), высушен над безводным Na_2SO_4 , отфильтрован и растворитель отгоняли под пониженным давлением. Полученное масло было использовано далее без какой-либо очистки.

Полученное масло было растворено в MeOH (40 мл), и к раствору добавили фенилацетилен (30 ммоль, 3,3 мл), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (4 ммоль, 1 г) и аскорбат натрия (10 ммоль, 1,98 г). Смесь была оставлена при перемешивании в течение 24 часов при 50 °С (масляная баня). После охлаждения до комнатной температуры было добавлено 160 мл воды. Водный слой экстрагировался CH_2Cl_2 (3 × 100 мл). Объединенный органический сушили над безводным Na_2SO_4 , отфильтровывали и растворитель отгоняли под пониженным давлением. Продукт выделяли методом колоночной хроматографии на силикагеле (циклогексан:EtOAc – 9:1 → 4:1), в результате чего был получен 1-(2-иодфенил)-4-фенил-1H-1,2,3-триазол **2.1b** в виде желтоватого порошка, 2,43 г (35 %). $T_{\text{пл.}} = 152 - 155$ °С (лит. 156 – 158 °С [163]). Аналитические данные соответствуют ранее опубликованным [163].

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 8.09 (с, 1H), 8.03 (д, $J = 8,0$ Гц, 1H), 7.94 (д, $J = 7,6$ Гц, 2H), 7.57 – 7.43 (м, 4H), 7.38 (т, $J = 7,2$ Гц, 1H), 7.29 – 7.22 (м, 1H).

^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ 147.8, 140.4, 140.2, 131.7, 130.3, 129.4, 129.1, 128.6, 128.0, 126.0, 121.7, 94.1.

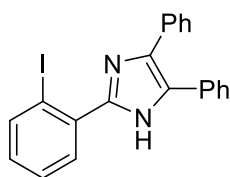


2.1c: согласно модифицированной литературной процедуре [81], 2-иодобензойная кислота (20 ммоль, 4,96 г) и 1,2-фенилендиамин (20 ммоль, 2,16 г) загрузили в круглодонную колбу на 250 мл. К смеси добавлялась полифосфорная кислота (30 г) и реакционная масса перемешивалась при 120 °С в течение 5 часов. Далее реакцию охлаждали до комнатной температуры, добавляли лёд (общий объем после таяния льда ~200 мл) и при

охлаждении ледяной баней нейтрализовывали раствором NaOH (30 масс. %) до щелочной среды. Далее суспензию фильтровали (при слишком густой суспензии можно добавить воды для более комфортного фильтрования) и промывали водой (4 × 50 мл). Осадок сушили и перекристаллизовывали из смеси EtOH:H₂O с получением 2-(2-иодофенил)-1*H*-бензо[*d*]имидазола **2.1c** в виде бежевого порошка, 3,65 г (57 %). $T_{пл.} = 240 - 243\text{ }^{\circ}\text{C}$ (лит. 246 – 247 $^{\circ}\text{C}$ [78]). Аналитические данные соответствуют ранее опубликованным [78].

¹H ЯМР (500 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 12.70 (с, 1H, NH), 8.06 (дд, $J = 8,0$; 1,0 Гц, 1H), 7.69 (д, $J = 7,5$ Гц, 1H), 7.62 (дд, $J = 7,5$; 1,5 Гц, 1H), 7.57 – 7.53 (м, 2H), 7.29 – 7.20 (м, 3H).

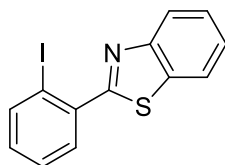
¹³C ЯМР (126 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 152.6, 143.2, 139.6, 136.6, 134.3, 131.3, 131.2, 128.1, 122.5, 121.5, 119.1, 111.5, 97.4.



2.1d: согласно модифицированной литературной процедуре [81], 2-иодобензальдегид (0,65 ммоль, 150 мг) был растворен в MeOH (1 мл). К раствору были добавлены 1,2-дифенилэтандион (1 экв., 0,65 ммоль, 137 мг) и NH₄OAc (4 экв., 2,6 ммоль, 201 мг). Реакционная масса кипятилась в течение 7 часов с обратным холодильником при перемешивании и охлаждалась до комнатной температуры. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали EtOH (2 × 0,5 мл) и сушили под вакуумом, что позволяло получить 2-(2-иодофенил)-4,5-дифенил имидазол **2.1d** в виде белого порошка, 208 мг (76 %). $T_{пл.} = 242 - 243\text{ }^{\circ}\text{C}$ (лит. 242 – 244 $^{\circ}\text{C}$ [81]). Аналитические данные совпадают с опубликованными в литературе [81].

¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 12.62 (с, 1H, NH), 8.04 (дд, $J = 8,0$; 1,2 Гц, 1H), 7.65 (дд, $J = 7,6$; 1,6 Гц, 1H), 7.59 – 7.56 (м, 2H), 7.54 – 7.50 (м, 3H), 7.45 – 7.41 (м, 2H), 7.38 – 7.29 (м, 3H), 7.25 – 7.18 (м, 2H).

¹³C ЯМР (101 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 146.6, 139.9, 136.4, 135.9, 135.3, 131.0, 131.0, 130.5, 128.7, 128.2, 128.1, 127.7, 127.6, 127.1, 126.5, 97.5.

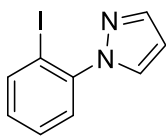


2.1e: согласно модифицированной литературной процедуре [81], 2-иодобензальдегид (3 ммоль, 696 мг) и Na₂S₂O₅ (1,05 экв., 3,15 ммоль, 599 мг) растворяли в ДМСО (2 мл). К раствору добавляли 2-аминотиофенол (1,05 экв., 3,15 ммоль, 394 мг) и полученную смесь нагревали при 120 $^{\circ}\text{C}$ в течение 2 часов (темно синяя окраска раствора). После охлаждения к реакционной массе добавляли воду (50 мл) и экстрагировали CH₂Cl₂ (3 × 75 мл). Органический слой сушили над безводным Na₂SO₄, фильтровали, растворитель отгоняли под пониженным

давлением и остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (гексан:EtOAc – 20:1), что позволяло получить 2-(2-иодофенил)бензо[*d*]тиазол **2.1e** в виде желтоватого порошка, 130 мг (13 %). $T_{пл.} = 61 - 61 \text{ } ^\circ\text{C}$ (лит. $60 - 61 \text{ } ^\circ\text{C}$ [81]). Аналитические данные совпадают с опубликованными в литературе [81].

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 8.16 (д, $J = 8,4$ Гц, 1H), 8.04 (дд, $J = 8,0$; 1,2 Гц, 1H), 7.96 (д, $J = 8,0$ Гц, 1H), 7.72 (дд, $J = 7,6$; 1,6 Гц, 1H), 7.55 (ддд, $J = 8,4$; 7,2; 1,2 Гц, 1H), 7.49 – 7.44 (м, 2H), 7.17 (тд, $J = 8,0$; 1,6 Гц, 1H).

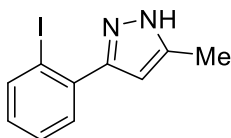
^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 168.1, 153.1, 140.7, 138.6, 136.3, 131.6, 131.4, 128.4, 126.5, 125.7, 123.9, 121.7, 96.5.



2.1f: согласно модифицированной литературной процедуре [81], пиразол (4 ммоль, 0,272 г) и K_3PO_4 (20 ммоль, 4,25 г) были загружены в круглодонную колбу объемом 250 мл, после чего к смеси добавили ДМФА (40 мл). 2-Иодифторобензол (6 ммоль, 1,33 г) был добавлен с помощью шприца. Реакционную смесь перемешивали в течение 4 часов при $150 \text{ } ^\circ\text{C}$. Затем смесь охладили до комнатной температуры и добавили 100 мл воды. Водный слой экстрагировали с помощью Et_2O (4×50 мл). Объединенный органический слой промыли насыщенным раствором хлорида натрия (2×10 мл), высушили над безводным Na_2SO_4 , отфильтровали, и растворитель был отогнан под пониженным давлением. Продукт выделяли с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (гексан \rightarrow гексан:EtOAc – 30:1), в результате чего был получен 1-(2-иодофенил)-*1H*-пиразол **2.1f** в виде желтой жидкости, 0,934 г (87 %). Аналитические данные совпадают с опубликованными в литературе [81].

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.96 (дд, $J = 8,0$; 0,8 Гц, 1H), 7.75 (д, $J = 1,6$ Гц, 1H), 7.71 (д, $J = 2,4$ Гц, 1H), 7.47 – 7.40 (м, 2H), 7.17 – 7.12 (м, 1H), 6.47 (т, $J = 2,0$ Гц, 1H).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 143.5, 140.9, 140.2, 131.2, 130.3, 129.1, 128.3, 106.7, 94.4.

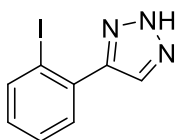


2.1g: согласно модифицированной литературной процедуре [81], 2-иодобензальдегид (3 ммоль, 696 мг) в смеси ацетон:вода – 10:1 (1 мл). К раствору добавляли 0,1 мл водного раствора NaOH (10 масс. %) и перемешивали при комнатной температуре в течение 6 часов. Далее реакционную массу закисляли 1М соляной кислотой и экстрагировали CH_2Cl_2 (2×20 мл). Органический слой сушили над безводным Na_2SO_4 , фильтровали и растворитель удаляли под пониженным давлением. Остаток очищали колоночной хроматографией на силикагеле (гексан:EtOAc – 10:1) с получением (*E*)-4-(2-иодофенил)бут-3-ен-2-он ($R_f = 0,1$ гексан:EtOAc \rightarrow 10:1) в виде коричневого порошка, 254 мг (31%).

(*E*)-4-(2-иодофенил)бут-3-ен-2-он (0,77 ммоль, 210 мг) и *p*TsNHNH₂ (1,2 экв., 0,93 ммоль, 173 мг) суспендировали в воде (3 мл). К суспензии добавляли NaOH (1,5 экв., 1,16 ммоль, 46 мг) и *n*Bu₄NBr (1,5 экв., 1,16 ммоль, 374 мг) и полученную смесь нагревали при 80 °С в течение 13 часов. После охлаждения до комнатной температуры к реакционной массе добавляли EtOAc (20 мл) и насыщенный раствор NaCl (20 мл). Слои разделяли и водный слой дополнительный экстрагировали EtOAc (20 мл). Объединенный органический слой сушили над безводным Na₂SO₄, фильтровали, растворитель отгоняли под пониженным давлением и остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (гексан:EtOAc – 4:1), что позволяло получить 3-(2-иодофенил)-5-метил-1*H*-пиразол **2.1g** в виде желтоватого порошка, 117 мг (54 %). *T*_{пл.} = 141 – 142 °С (лит. 144 – 146 °С [81]). Аналитические данные совпадают с опубликованными в литературе [81].

¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 7.94 (дд, *J* = 8,0; 1,2 Гц, 1H), 7.45 (дд, *J* = 8,0; 1,6 Гц, 1H), 7.36 (тд, *J* = 7,6; 1,2 Гц, 1H), 7.03 (тд, *J* = 7,6; 1,6 Гц, 1H), 6.35 (с, 1H), 2.30 (с, 3H).

¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ 140.2, 137.8, 130.8, 129.7, 128.9, 128.3, 125.8, 105.7, 97.3, 11.9.

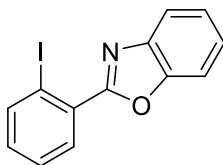


2.1h: согласно модифицированной литературной процедуре [81], 2-иодобензальдегид (0,91 ммоль, 210 мг) и MeNO₂ (2,5 экв., 2,26 ммоль, 0,12 мл) растворили в MeOH (10 мл) и при 0 °С к полученному раствору добавили водный раствор NaOH (10 масс. %, 0,1 мл). Далее реакционную массу перемешивали при 0 °С в течение 2 часов после чего выливали в 4М соляную кислоту при охлаждении в ледяной бане. Выпавший осадок отфильтровывали и промывали водой (3 × 10 мл) и сушили в вакууме с получением (*E*)-1-иодо-2-(2-нитровинил)бензола в виде желтоватого осадка, 166 мг (66 %).

(*E*)-1-иодо-2-(2-нитровинил)бензол (0,55 ммоль, 151 мг) и NaN₃ (1,5 экв., 54 мг) растворяли в ДМФА (5,5 мл) и к полученному раствору аккуратно добавляли *p*TsOH·H₂O (50 мол. %, 0,275 ммоль, 52 мг). Реакционную массу перемешивали при 0 °С в течение 1 часа. Далее реакцию охлаждали и разбавляли водой (15 мл) и экстрагировали EtOAc (3 × 20 мл). Органический слой промывали водой (15 мл), насыщенным раствором NaCl (10 мл) и сушили над безводным Na₂SO₄. Осушитель отфильтровывали и растворитель отгоняли под пониженным давлением. Остаток очищали с помощью колоночной хроматографии (CH₂Cl₂:MeOH – 100:1 + 2 % Et₃N → 10:1 + 2 % Et₃N) с получением 4-(2-иодофенил)-2*H*-1,2,3-триазола **2.1h**, 95 мг (64 %). *T*_{пл.} = 74 – 77 °С (лит. 86 – 89 °С [81]). Аналитические данные совпадают с опубликованными в литературе [81].

¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 8.28 (д, *J* = 13,5 Гц, 1H), 7.97 (дд, *J* = 7,9; 1,2 Гц, 1H), 7.54 (дд, *J* = 7,8; 1,7 Гц, 1H), 7.46 (д, *J* = 13,5 Гц, 1H), 7.40 (д, *J* = 1,2 Гц, 1H), 7.16 (тд, *J* = 7,7; 1,6 Гц, 1H).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 142.4, 140.8, 139.0, 133.9, 133.0, 129.0, 128.1, 102.2.

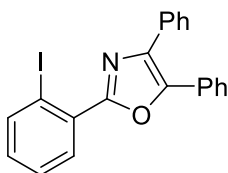


2.1i: согласно модифицированной литературной процедуре [81], тионил хлорид (35 мл) был добавлен к 2-иодобензойной кислоте (27,6 ммоль, 6,845 г) добавляли SOCl_2 и смесь нагревали при 65 °С в течение 3 часов. Далее тионил хлорид отгоняли при 100 °С и получившийся 2-иодобензоил хлорид высушивали под вакуумом.

2-аминофенол (1 экв., 818 мг) был добавлен в колбу к 2-иодобензоил хлорид (7,5 ммоль, 2 г), полученному на прошлой стадии. Колба вакуумировалась и перезаполнялась аргоном три раза после чего к раствору был добавлен сухой 1,4-диоксан (25 мл, *получен перегонкой с Na и бензофенона в инертной атмосфере*). Реакционную массу перемешивали в течение 15 минут при комнатной температуре после чего добавляли TfOH (2,5 мл) и продолжали перемешивание при 100 °С в течение 14 часов в атмосфере аргона. Далее добавляли концентрированную серную кислоту (1 мл) и реакцию продолжали при 100 °С в течение еще 2 часов. Реакцию охлаждали до комнатной температуры, отгоняли растворитель под пониженным давлением и добавляли EtOAc (50 мл) и насыщенный раствор NaHCO_3 (50 мл) к остатку. Далее водный слой экстрагировали EtOAc (3 × 50 мл) и органический слой сушили над безводным Na_2SO_4 . Осушитель отфильтровывали и растворитель отгоняли при пониженном давлении. Остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (гексан:EtOAc – 10:1). Фракцию с продуктом собирали, отгоняли растворитель и перекристаллизовывали из гексана для получения 2-(2-иодофенил)бензо[*d*]оксазола **2.1i** в виде желтоватого порошка. Выход: 754 мг, 31%. $T_{\text{пл}} = 65 - 67$ °С (лит. 67 – 68 °С [81]). Аналитические данные совпадают с опубликованными в литературе [81].

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 8.09 (д, $J = 7,6$ Гц, 1H), 7.99 (д, $J = 8,0$ Гц, 1H), 7.87 – 7.85 (м, 1H), 7.64 – 7.62 (м, 1H), 7.50 (т, $J = 7,6$ Гц, 1H), 7.45 – 7.36 (м, 2H), 7.20 (т, $J = 7,6$ Гц, 1H).

^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 162.4, 150.8, 141.7, 141.6, 132.3, 132.1, 131.9, 128.3, 125.7, 124.8, 120.7, 111.0, 94.6.



2.1j: Согласно модифицированной литературной процедуре [81], 2-иодобензойная кислота (3 ммоль, 744 мг) помещалась в колбу Шленка и колба вакуумировалась с перезаполнением аргоном 3 раза. Далее к ней добавляли сухой ТГФ (9 мл, *получен перегонкой с Na и бензофенона в инертной атмосфере*). После растворения к смеси

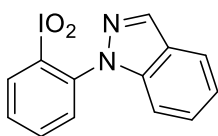
добавляли *N,N*-дициклогексилкарбодиимид (1,1 экв., 3,3 ммоль, 680 мг), DMAP (10 мол. %, 0,3 ммоль, 37 мг) и бензоин (1,1 экв., 3,3 ммоль, 700 мг) под током аргона. Полученную реакционную массу перемешивали при комнатной температуре в течение 6 часов в атмосфере аргона. После этого реакционную массу фильтровали и осадок промывали ТГФ (2 × 15 мл), фильтрат упаривали под пониженным давлением и остаток растворяли в CH₂Cl₂ (20 мл), промывали 1М соляной кислотой (20 мл), насыщенным раствором NaHCO₃ (20 мл) и насыщенным раствором NaCl (20 мл). Органический слой сушили над безводным Na₂SO₄, фильтровали, упаривали растворитель под пониженным давлением и к остатку добавляли EtOH (3 мл). К раствору добавляли NH₄OAc (7,5 ммоль, 576 мг) и раствор кипятили в течение 14 часов с обратным холодильником. Раствор охлаждали до комнатной температуры, добавляли 2 мл EtOH и оставляли при 4 °С в течение 3 часов. Выпавший желтый осадок отфильтровывали, промывали холодным EtOH (2 × 3 мл) и водой (3 × 5 мл) и сушили под вакуумом. Далее полученное твердое вещество смешивали с H₂SO₄конц. (9 мл) и перемешивали в течение 24 часов при комнатной температуре. После чего к смеси добавляли лёд и после таяния (конечный объем ~ 150 мл) экстрагировали EtOAc (2 × 100 мл). Органический слой сушили над безводным Na₂SO₄, отфильтровывали и удаляли растворитель под пониженным давлением. Остаток очищали колоночной хроматографией на силикагеле (гексан:EtOAc – 20:1) для получения 2-(2-иодофенил)-4,5-дифенилоксазола **2.1j** в виде желтоватого порошка. Выход: 199 мг, 16 %. T_{пл} = 109 – 111 °С (лит. 110 – 111 °С [81]). Аналитические данные совпадают с опубликованными в литературе [81].

¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 8.08 – 8.04 (м, 2H), 7.78 – 7.74 (м, 4H), 7.47 (тд, *J* = 7,6; 1,2 Гц, 1H), 7.44 – 7.34 (м, 6H), 7.14 (тд, *J* = 7,6; 1,6 Гц, 1H).

¹³C ЯМР (101 МГц, CDCl₃) δ 159.5, 146.3, 141.6, 136.6, 132.5, 132.0, 131.3, 131.2, 128.9, 128.9, 128.8, 128.4, 128.3, 128.2, 126.8, 93.5.

3.3 Получение *N*-координированных λ⁵-иоданов 2.2

Общая процедура синтеза λ⁵-иоданов 2.2 (ОП1): Иодоарен **2.1** (0,3 ммоль) был растворен в MeCN (3,75 мл). К раствору добавляли Oxone® (5 экв., 1,5 ммоль, 0,923 г) и после вода (3,75 мл) и смесь оставляли перемешиваться в течение указанного времени при 65 °С (масляная баня). Затем реакция была охлаждена до комнатной температуры и разбавлена водой (15 мл) для осаждения продукта. Реакционную массу дополнительно оставляли при 4 °С в течение 3 – 6 ч для достижения полного осаждения продукта. Затем осадок фильтровали, промывали холодной водой (3 × 10 мл) и ацетоном (3 × 3 мл) и высушивали в вакууме для получения иодана **2.2**.



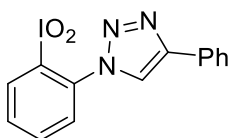
2.2a: согласно ОП1 иодоарен **2.1a** (0,3 ммоль, 96 мг) реагировал с Oxone® в течение 5 часов с получением 1-(2-иодилфенил)-1*H*-индазол **2.2a** в виде светло-желтого порошка, 76 – 86 мг (72 – 81 %). $T_{пл.} = 195 - 196 \text{ }^\circ\text{C}$ (разл.).

^1H ЯМР (600 МГц, ДМСО- d_6) δ 8.62 (с, 1H), 8.27 (дд, $J = 7,8$; 0,6 Гц, 1H), 8.15 (д, $J = 8,4$ Гц, 1H), 8.13 (д, $J = 7,8$ Гц, 1H), 8.00 (д, $J = 7,8$ Гц, 1H), 7.81 – 7.78 (м, 1H), 7.67 – 7.63 (м, 2H), 7.39 (т, $J = 7,2$ Гц, 1H).

^{13}C ЯМР (150 МГц, ДМСО- d_6) δ 141.4, 137.8, 136.9, 136.6, 132.9, 129.1, 126.3, 126.1, 125.7, 122.9, 122.3, 119.6, 111.4.

МСВР (положительная ионизация, MeCN+0,1 % муравьиной кислоты) рассчитано для $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{IN}_2\text{O}_2^+$ ($[\text{M}+\text{H}^+]$) 352,97815 (найдено 352,97821).

Подходящий для РСА кристалл был выращен медленным упаривание из раствора реагента в смеси вода : уксусная кислота.



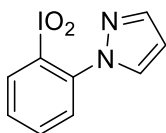
2.2b: согласно ОП1 иодоарен **9b** (0,3 ммоль, 104 мг) реагировал с Oxone® в течение 10 часов с получением 1-(2-иодилфенил)-4-фенил-1*H*-1,2,3-триазол **2.2b** в виде белого порошка, 73 мг (64 %). $T_{пл.} = 215 - 216 \text{ }^\circ\text{C}$ (разл. со взрывом).

^1H ЯМР (600 МГц, ДМСО- d_6) δ 9.61 (с, 1H), 8.31 (дд, $J = 7,8$; 1,2 Гц, 1H), 8.06 (дд, $J = 7,8$; 1,2 Гц, 1H), 7.98 (д, $J = 7,8$ Гц, 2H), 7.85 (тд, $J = 7,2$; 1,2 Гц, 1H), 7.81 (тд, $J = 7,8$; 1,2 Гц, 1H), 7.55 (т, $J = 7,8$ Гц, 2H), 7.44 (т, $J = 7,2$ Гц, 1H).

^{13}C ЯМР (150 МГц, ДМСО- d_6) δ 148.2, 140.5, 133.2, 133.0, 129.5, 129.3, 129.2, 128.9, 125.6, 125.5, 119.8, 119.8.

МСВР (положительная ионизация, MeCN+0,1 % муравьиной кислоты) рассчитано для $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{IN}_3\text{O}_2^+$ ($[\text{M}+\text{H}^+]$) 379,98905 (найдено 379,98815).

Подходящий для РСА кристалл был выращен медленным упаривание из раствора реагента в смеси вода : уксусная кислота.



2.2f: К 1-(2-иодифенил)-1*H*-пиразолу **2.1f** (0,3 ммоль, 81 мг) добавляли раствор DMDO в ацетоне (68 mM, 13 мл) при комнатной температуре. После образования осадка смесь оставляли перемешиваться в течение 3 часов. Далее осадок фильтровали и промывали ацетоном (2 × 5 мл). Порошок сушили на воздухе в течение ночи с получением 1-(2-иодилфенил)-1*H*-пиразола **2.2f** в виде белого порошка, 86 мг (95 %).

^1H ЯМР (600 МГц, ДМСО- d_6) δ 8.81 (д, $J = 2,4$ Гц, 1H), 8.27 (дд, $J = 7,8; 0,6$ Гц, 1H), 8.03 (д, $J = 7,8$ Гц, 1H), 7.94 (д, $J = 1,8$ Гц, 1H), 7.72 – 7.69 (м, 1H), 7.60 (т, $J = 7,2$ Гц, 1H), 6.71 (т, $J = 2,1$ Гц, 1H).

^{13}C ЯМР (151 МГц, ДМСО- d_6) δ 140.7, 138.0, 135.6, 132.8, 128.1, 126.5, 125.0, 117.5, 109.2.

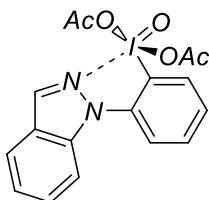
МСВР (положительная ионизация, MeCN+0,1 % муравьиной кислоты) рассчитано для $\text{C}_9\text{H}_8\text{IN}_2\text{O}_2^+$ ($[\text{M}+\text{H}^+]$) 302,9625 (найдено 302,96250).

Подходящий для РСА кристалл был выращен из водного раствора реагента медленным упаривание.

Граммовый синтез иодана 2.2а.

1-(2-Иодофенил)-*1H*-индазол **2.1а** (3,85 ммоль, 1,23 г) растворялся в MeCN (48 мл). Oxone® (9,23 ммоль, 11,83 г) добавлялся к раствору. Затем добавляли H_2O (48 мл), и смесь оставляли перемешиваться в течение 5 ч при 65 °С (масляная баня). После этого реакцию охлаждали до комнатной температуры и добавляли H_2O (190 мл) для осаждения продукта. Суспензия дополнительно хранилась при 4 °С в течение ночи для достижения полного осаждения продукта. Затем осадок фильтровали, промывали холодной водой (3×100 мл) и ацетоном (3×15 мл) и сушили под вакуумом, чтобы получить 1-(2-иодилфенил)-*1H*-индазол **2.2а** в виде желтоватого порошка, 1,02 г (75 %). $T_{\text{пл.}} = 194 - 195$ °С. Спектры ЯМР соответствуют продукту **2.2а**.

In situ получение иодана 2.2а'



2.2а': 1-(2-иодилфенил)-*1H*-индазол **2.2а** (0,1 ммоль, 35 мг) был суспендирован в CDCl_3 (2 мл) и к суспензии добавляли Ac_2O (3 экв., 28 мкл). Реакционная смесь была оставлена для перемешивания при комнатной температуре в течение 6 ч, пока не была получена прозрачный раствор. Образец из смеси (примерно 0,3 мл) был разбавлен CDCl_3 и с полученного раствора были записаны спектры ЯМР, на которых обнаруживалась полная конверсия иодана **2.2а**.

^1H ЯМР (600 МГц, CDCl_3) δ 8.63 (д, $J = 8,4$ Гц, 1H), 8.40 (с, 1H), 8.12 (д, $J = 8,4$ Гц, 1H), 8.04 (д, $J = 9,0$ Гц, 1H), 7.91 (д, $J = 8,4$ Гц, 1H), 7.83 (т, $J = 7,8$ Гц, 1H), 7.70 (т, $J = 7,8$ Гц, 1H), 7.66 (т, $J = 7,8$ Гц, 1H), 7.41 – 7.39 (м, 1H), 1.78 (с, 6H).

^{13}C ЯМР (150 МГц, CDCl_3) δ 177.2, 138.4, 137.3, 136.5, 135.7, 133.9, 130.1, 126.9, 126.7, 126.2, 123.9, 122.9, 118.8, 111.4, 20.9.

Подходящий для РСА кристалл был выращен из реакционной массы охлаждением раствора до $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.4 Получение карбонильных соединений 2.3

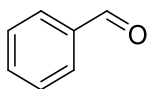
Для получения ряда карбонильных соединений 2.3 вместо CHCl_3 использовался CH_2Cl_2 , так как коммерческий хлороформ содержит этанол в качестве стабилизатора, который реагирует с иоданами. Замена растворителя позволила не проводить очистку растворителя.

Общая процедура окисления спиртов (ОП2): 1-(2-Иодилфенил)-1*H*-индазол **2.2a** (0,13 ммоль, 46 мг) был помещен в реакционный сосуд и к нему был добавлен CH_2Cl_2 (1 мл). Затем к суспензии добавляли As_2O (0,39 ммоль, 37 мкл), и смесь была оставлена для перемешивания при комнатной температуре в течение 30 мин, после чего была добавлен раствор спирта (0,1 ммоль) в CH_2Cl_2 (1 мл). Реакционный сосуд был закрыт, и реакция продолжалась в течение 24 ч при комнатной температуре.

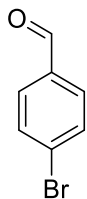
Процедура очистки А: после ОП2 растворитель был отогнан под пониженным давлением и продукт выделяли с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент описан для каждого соединения) с получением карбонильного соединения **2.3**.

Процедура очистки В: после ОП2 раствор был отфильтрован через слой из силикагеля (2-3 см) и силикагель промыт смесью гексан:EtOAc – 4:1 (примерно 70-80 мл), чтобы избавиться от оставшегося иодана. Затем растворитель был удален и к остатку добавили 5 мл насыщенного водного раствора NaHSO_3 . Раствор перемешивался не менее 3 ч при комнатной температуре, и все примеси были экстрагированы смесью гексан:EtOAc – 4:1 (4×5 мл). Водный слой доводили до $\text{pH} \sim 10-11$ с помощью 50 % раствора NaOH и экстрагирован CH_2Cl_2 (3×5 мл). Объединенные органические слои промывали водой (2×2 мл) и сушили над безводным Na_2SO_4 . Осушитель отфильтровывали и растворитель отгоняли под пониженным давлением, чтобы получить карбонильное соединение **2.3**.

Общая процедура окисления спиртов (ОП3): 1-(2-Иодил)-1*H*-индазол **2.2a** (0,13 ммоль, 46 мг) был суспендирован в CDCl_3 (1 мл). Затем к суспензии добавляли As_2O (0,39 ммоль, 36,6 мкл) или ТФУК (0,39 ммоль, 30 мкл), и смесь была оставлена для перемешивания при комнатной температуре в течение 30 мин, после чего был добавлен раствор спирта (0,1 ммоль) в CDCl_3 (1 мл). Реакционный сосуд был закрыт, и реакция продолжалась в течение 24 ч при комнатной температуре. Затем был добавлен NaHCO_3 (0,8 ммоль, 67 мг), и смесь была оставлена для перемешивания в течение 30 мин. 1,2-Дибромэтан (0,1 ммоль, 8,7 мкл) был добавлен в качестве внутреннего стандарта, 0,5 мл смеси отфильтровывали и записывали спектр ЯМР ^1H для определения выхода альдегида **2.3** по ЯМР.



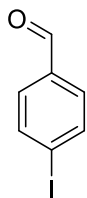
2.3a: согласно **ОПЗ** бензиловый спирт (0,1 ммоль, 11 мг) реагировал с иоданом **2.2a** в присутствии As_2O с получением бензальдегида **2.3a**, выход по ЯМР: 70 %.



2.3b: согласно **ОП2** 4-бромобензиловый спирт (0,1 ммоль, 19 мг) реагировал с иоданом **2.2a** с последующей колоночной хроматографией (циклогексан:EtOAc – 50:1) (**процедура очистки А**) с получением 4-бромобензальдегида **2.3b** в виде белого порошка, 18 мг (96 %). $T_{пл.} = 52 - 53$ °С (лит. $52 - 53$ °С [164]). Аналитические данные совпадают с ранее опубликованными [164].

1H ЯМР (600 МГц, $CDCl_3$) δ 9.98 (с, 1H), 7.75 (д, $J = 8,4$ Гц, 2H), 7.69 (д, $J = 8,4$ Гц, 2H).

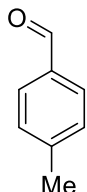
^{13}C ЯМР (150 МГц, $CDCl_3$) δ 191.2, 135.2, 132.6, 131.1, 129.9.



2.3c: согласно **ОП2** 4-иодобензиловый спирт (0,1 ммоль, 23,5 мг) реагировал с иоданом **2.2a** с последующей колоночной хроматографией (циклогексан:EtOAc – 30:1) (**процедура очистки А**) с получением 4-иодобензальдегида **2.3c** в виде белого порошка, 22,5 мг (96 %). $T_{пл.} = 74 - 74$ °С (лит. $74 - 75$ °С) [165]. Аналитические данные совпадают с ранее опубликованными [166].

1H ЯМР (600 МГц, $DMCO-d_6$) δ 9.96 (с, 1H), 8.01 (д, $J = 7,8$ Гц, 2H), 7.67 (д, $J = 7,8$ Гц, 2H).

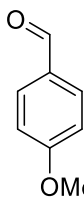
^{13}C ЯМР (150 МГц, $DMCO-d_6$) δ 192.7, 138.1, 135.4, 130.9, 103.6.



2.3d: согласно **ОП2** 4-метилбензиловый спирт (0,1 ммоль, 12 мг) реагировал с иоданом **2.2a** и после **процедуры очистки А** позволяла получить 4-метилбензальдегида **2.3d** в виде желтоватой жидкости, 6,5 мг (96 %). Аналитические данные совпадают с ранее опубликованным [167].

1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$) δ 9.96 (с, 1H), 7.78 (д, $J = 8,0$ Гц, 2H), 7.33 (д, $J = 8,0$ Гц, 2H), 2.44 (с, 3H).

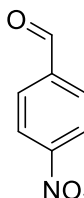
^{13}C ЯМР (100 МГц, $CDCl_3$) δ 192.2, 145.7, 134.3, 130.0, 129.9, 22.0.



2.3e: согласно **ОП2** 4-иодобензиловый спирт (0,1 ммоль, 14 мг) реагировал с иоданом **2.2a** с последующей колоночной хроматографией (градиентное элюирование: гексан:EtOAc – 20:1 → гексан:EtOAc – 10:1) (**процедура очистки А**) с получением 4-метоксибензальдегида **2.3e** в виде бесцветного масла, 8,5 мг (63 %). Аналитические данные совпадают с ранее опубликованными [168].

^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 9.87 (с, 1H), 7.87 (д, $J = 8,4$ Гц, 2H), 7.13 (д, $J = 8,4$ Гц, 2H), 3.86 (с, 3H).

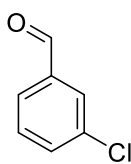
^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 191.3, 164.2, 131.8, 129.7, 114.5, 55.7.



2.3f: согласно **ОП2** 4-нитробензиловый спирт (0,1 ммоль, 15 мг) реагировал с иоданом **2.2a** с последующей колоночной хроматографией (градиентное элюирование: гексан → гексан:EtOAc – 10:1) (**процедура очистки А**) с получением 4-нитробензальдегид **2.3f** в виде белого порошка, 15 мг (> 99 %). $T_{\text{пл.}}$ = 104 – 105 °С (лит. 104 – 105 °С) [169]. Аналитические данные совпадают с ранее опубликованными [170].

^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 10.16 (с, 1H), 8.42 (д, $J = 8,4$ Гц, 2H), 8.16 (д, $J = 8,4$ Гц, 2H).

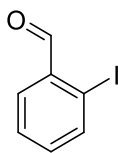
^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 192.4, 150.6, 140.1, 130.6, 124.3.



2.3g: согласно **ОП2** 3-хлоробензиловый спирт (0,1 ммоль, 14 мг) реагировал с иоданом **2.2a** и последующая **процедура очистки В** позволяла получить 3-хлоробензальдегид **2.3g** в виде желтой жидкости, 8 мг (57 %). Аналитические данные совпадают с ранее опубликованными [171].

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 9.98 (с, 1H), 7.86 (с, 1H), 7.77 (д, $J = 7,6$ Гц, 1H), 7.61 (д, $J = 8,0$ Гц, 1H), 7.49 (т, $J = 7,6$ Гц, 1H).

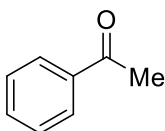
^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ 191.0, 137.9, 135.6, 134.6, 130.5, 129.5, 128.1.



2.3h: согласно ОП2 2-иодобензильный спирт (0,1 ммоль, 23 мг) реагировал с иоданом **2.2a** с последующей колоночной хроматографией (гексан:EtOAc – 20:1) (**процедура очистки А**) для получения 2-иодобензальдегида **2.3h** в виде белого порошка, 18,5 мг (80 %). $T_{пл.} = 32 - 33\text{ }^{\circ}\text{C}$ (лит. $30 - 31\text{ }^{\circ}\text{C}$). Аналитические данные совпадают с ранее опубликованными [172].

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 10.07 (д, $J = 0,8$ Гц, 1H), 7.96 (дд, $J = 8,0; 0,8$ Гц, 1H), 7.89 (дд, $J = 8,0; 1,6$ Гц, 1H), 7.47 (тт, $J = 7,6; 0,8$ Гц, 1H), 7.31 – 7.27 (м, 1H).

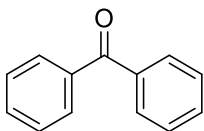
^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ 196.0, 140.8, 135.6, 135.3, 130.4, 128.9, 100.9.



2.3i: согласно ОП2 1-фенилэтанол (0,1 ммоль, 12 мг) реагировал с иоданом **2.2a** с последующей колоночной хроматографией (циклогексан:EtOAc – 50:1) (**процедура очистки А**) для получения ацетофенона **2.3i** в виде желтоватой жидкости, 9,5 мг (79 %). Аналитические данные совпадают с ранее опубликованными [173].

^1H ЯМР (600 МГц, CDCl_3) δ 7.97 (д, $J = 7,2$ Гц, 2H), 7.57 (т, $J = 7,2$ Гц, 1H), 7.47 (т, $J = 7,8$ Гц, 2H), 2.61 (с, 3H).

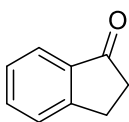
^{13}C ЯМР (150 МГц, CDCl_3) δ 198.3, 137.3, 133.3, 128.7, 128.5, 26.8.



2.3j: согласно ОП2 дифенилметанол (0,1 ммоль, 18,5 мг) реагировал с иоданом **2.2a** с последующей хроматографией (гексан:EtOAc – 20:1) (**процедура очистки А**) для получения бензофенона **2.3j** в виде бежевого порошка, 18 мг (98 %). $T_{пл.} = 43 - 44\text{ }^{\circ}\text{C}$ (лит. $46 - 47\text{ }^{\circ}\text{C}$ [172]). Аналитические данные совпадают с ранее опубликованными [174].

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.81 (д, $J = 7,6$ Гц, 4H), 7.59 (т, $J = 7,6$ Гц, 2H), 7.49 (т, $J = 7,6$ Гц, 4H).

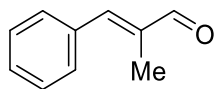
^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 196.9, 137.7, 132.6, 130.2, 128.4.



2.3k: согласно ОП2 2,3-дигидро-1H-инден-1-ол (0,1 ммоль, 13,5 мг) реагировал с иоданом **2.2a** с последующей колоночной хроматографией (градиентное элюирование: гексан \rightarrow гексан:EtOAc – 20:1) (**процедура очистки А**) для получения 2,3-дигидро-1H-инден-1-она **2.3k** в виде желтоватого порошка, 7,5 мг (57 %). $T_{пл.} = 37 - 38\text{ }^{\circ}\text{C}$ (лит. $37 - 39\text{ }^{\circ}\text{C}$ [175]). Аналитические данные совпадают с ранее опубликованными [176].

^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 7.66 – 7.63 (м, 2H), 7.59 (д, $J = 7,6$ Гц, 1H), 7.42 (т, $J = 7,2$ Гц, 1H), 3.10 (т, $J = 5,6$ Гц, 2H), 2.63 (т, $J = 5,6$ Гц, 2H).

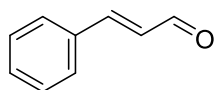
^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 206.3, 155.3, 136.7, 134.6, 127.2, 127.0, 122.9, 35.8, 25.4.



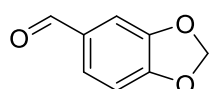
2.3l: согласно **ОП2** (*E*)-2-метил-3-фенилпроп-2-ен-1-ол (0,1 ммоль, 15 мг) реагировал с иоданом **2.2a** с последующей колоночной хроматографией (ПЭ:EtOAc – 30:1) (**процедура очистки А**) с получением (*E*)-2-метил-3-фенилакролеин **2.3l** в виде бесцветной жидкости, 10,5 мг (71 %). Аналитические данные совпадают с ранее опубликованными [177].

^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 9.58 (с, 1H), 7.63 (д, $J = 7,6$ Гц, 2H), 7.52 – 7.43 (м, 4H), 1.98 (с, 3H).

^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 195.7, 149.7, 137.5, 134.9, 130.1, 129.7, 128.8, 10.6.



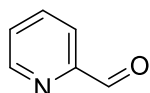
2.3m: согласно **ОП3** коричный спирт (0,1 ммоль, 14 мг) реагировал с иоданом **2.2a** в присутствии As_2O_3 с получением коричневого альдегида **2.3m**, выход по ЯМР: > 99 %.



2.3n: согласно **ОП2** бензо[*d*][1,3]диоксол-5-илметанол (0,1 ммоль, 15 мг) реагировал с иоданом **2.2a** и последующая **процедура очистки В** позволила получить бензо[*d*][1,3]диоксол-5-карбальдегид **2.3n** в виде желтого масла, 7 мг (47 %). Аналитические данные совпадают с ранее опубликованными [178].

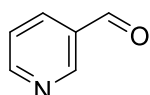
^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 9.81 (с, 1H), 7.42 (д, $J = 8,0$ Гц, 1H), 7.34 (с, 1H), 6.93 (д, $J = 8,0$ Гц, 1H), 6.08 (с, 2H).

^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ 190.4, 153.3, 148.9, 132.1, 128.8, 108.5, 107.1, 102.3.



2.3o: согласно **ОП3** (пирид-2-ил)метанол (0,1 ммоль, 11 мг) реагировал с иоданом **2.2a** в присутствии ТФУК позволил получить пиколиновый альдегид **2.3o**, выход по ЯМР: 57 %.

Синтез никотинового альдегида **2.3p**

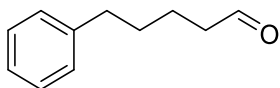


2.3p: 1-(2-Иодил)-1*H*-индазол **2.2a** (0,13 ммоль, 46 мг) был суспендирован в CH_2Cl_2 (1 мл). Затем к суспензии добавили ТФУК (0,39 ммоль, 30 мкл), и смесь была оставлена для перемешивания при комнатной температуре в течение 30 мин, после чего был добавлен (пиридин-3-ил)метанол (0,1 ммоль, 11 мг) в виде раствора в CH_2Cl_2 (1 мл). Реакционный сосуд был закрыт, и реакция продолжалась в течение 24 ч при комнатной температуре. Затем

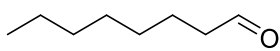
растворитель был удален под пониженным давлением продукт выделяли с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (градиентное элюирование $\text{CH}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{MeOH} - 20:1$), в результате чего был получен никотиновый альдегид **2.3p** в виде коричневой жидкости, 8,5 мг (78 %). Аналитические данные соответствуют ранее опубликованным [179].

^1H ЯМР (600 МГц, CDCl_3) δ 10.12 (с, 1H), 9.09 (с, 1H), 8.85 (с, 1H), 8.18 (д, $J = 7,8$ Гц, 1H), 7.50 – 7.48 (м, 1H).

^{13}C ЯМР (150 МГц, CDCl_3) δ 190.9, 154.9, 152.3, 135.9, 131.6, 124.3.

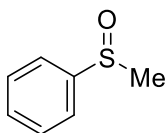


2.3q: согласно ОПЗ 5-фенилпентан-1-ол (0,1 ммоль, 16 мг) реагировал с иоданом **2.2a** в присутствии As_2O с получением 5-фенилпентаналь **2.3q**, выход по ЯМР: 40 %.



2.3r: согласно ОПЗ октан-1-ол (0,1 ммоль, 13 мг) реагировал с иоданом **2.2a** в присутствии As_2O с получением октаналь **2.3r**, выход по ЯМР: 31 %.

3.5 Получение метилфенилсульфоксида **2.4**



2.4: 1-(2-иодилфенил)-*1H*-индазол **2.2a** (0,11 ммоль, 39 мг) был помещен в реакционный сосуд, и к нему добавлен MeCN (1 мл). Затем к суспензии добавили тиоанизол (0,1 ммоль, 11,7 мкл) в чистом виде. Реакционный сосуд был закрыт, помещен в предварительно разогретый до 70 °С алюминиевый блок и перемешивался в течение 10 ч. Далее реакционный сосуд охладили до комнатной температуры, растворитель был удален под пониженным давлением, и продукт был очищен с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{MeOH} - 20:1$), в результате чего был получен метилфенилсульфоксид **2.4** в виде желтоватого масла (замерзает в холодильнике при 4 °С), 10,4 мг (75 %). Аналитические данные соответствуют ранее опубликованным [180].

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.65 (д, $J = 7,2$ Гц, 2H), 7.54 – 7.48 (м, 3H), 2.72 (с, 3H).

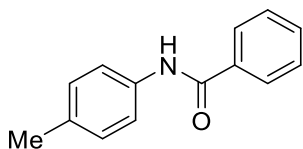
^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ 145.8, 131.2, 129.5, 123.6, 44.1.

3.6 Синтез N-замещенных бензамидов **2.6**

Иодониевые соли **2.5a–2.5q** [181–189] и соли **2.5a-BF₄** [190], **2.5a-TsO** [191] были получены по известным методикам.

Общая процедура синтеза N-замещенных бензамидов (ОП4): в пробирку с винтовой крышкой помещали изонитрил (1 экв., 0,2 ммоль), диарилиодоний трифлат **2.5** (1 экв., 0,2 ммоль), Na_2CO_3 (1,7 экв., 0,34 ммоль), $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ (2 моль. %, 0,004 ммоль). Затем к полученной смеси добавляли ацетонитрил (2 мл) и воду (200 мкл). Реакционную массу барботировали аргоном в течение 20 мин, после чего закрыли пробирку крышкой под током

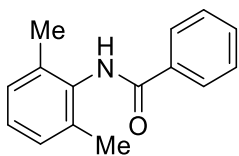
аргона. Пробирку устанавливали в фотореактор А. После облучения светом реакцию массу разбавляли H₂O (15 мл). Водный слой экстрагировали CH₂Cl₂ (4 × 10 мл). Затем объединённый органический слой осушили безводным MgSO₄. Продукт выделяли с помощью колоночной хроматографии (элюент указан для каждого продукта). Полученный продукт промывали гексаном и высушивали в вакууме с получением амид **2.6**.



2.6aa: реакция 4-изоциано-толуола (0,2 ммоль, 24 мг) с дифенилиодоний трифлатом **2.5a** (0,2 ммоль, 86 мг) согласно **ОП4** с выделением продукта с помощью колоночной хроматографии (градиентное элюирование: гексан → гексан:EtOAc – 10:1) позволила получить *N*-(4-толил)бензамид **2.6aa**, бежевый порошок, 13 мг (31 %). $T_{пл} = 155 - 157$ °C (лит. 158 – 159 °C [192]). Аналитические данные соответствуют ранее опубликованным в литературе [193].

¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 7.86 (д, $J = 7,6$ Гц, 3H(Ar+NH)), 7.55 – 7.51 (м, 3H), 7.46 (т, $J = 7,6$ Гц, 2H), 7.16 (д, $J = 8,0$ Гц, 2H), 2.34 (с, 3H).

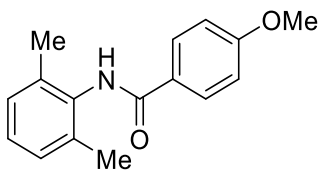
¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃) δ 165.8, 135.5, 135.2, 134.4, 131.9, 129.7, 128.9, 127.1, 120.4, 21.1.



2.6ba: реакция 2-изоциано-1,3-диметилбензола (0,2 ммоль, 26 мг) с дифенилиодоний трифлатом **2.5a** (0,2 ммоль, 86 мг) согласно **ОП4** с выделением продукта с помощью колоночной хроматографии (градиентное элюирование: гексан:EtOAc – 10:1 → 7:1) позволила получить *N*-(2,6-диметилфенил)бензамид **2.6ba**, желтоватый порошок, 15 мг (33 %). $T_{пл} = 156 - 157$ °C (лит. 155 – 157 °C [193]). Аналитические данные соответствуют ранее опубликованным в литературе [194].

¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 7.91 (д, $J = 7,6$ Гц, 2H), 7.56 (т, $J = 7,2$ Гц, 1H), 7.50 – 7.47 (м, 3H), 7.17 – 7.10 (м, 3H), 2.27 (с, 6H).

¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃) δ 166.0, 135.7, 134.6, 134.0, 131.9, 128.9, 128.4, 127.5, 127.4, 18.6.

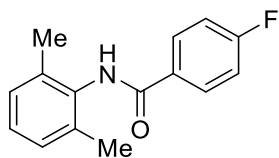


2.6bb: реакция 2-изоциано-1,3-диметилбензола (0,2 ммоль, 26 мг) с ди(4-метоксифенил)иодоний трифлатом **2.5b** (0,4 ммоль, 196 мг) согласно **ОП4** с выделением продукта с помощью колоночной хроматографии (градиентное элюирование: гексан:EtOAc –

10:1 → 7:1) позволила получить *N*-(2,6-диметилфенил)-4-метоксибензамид **2bb**, бежевый порошок, 14 мг (27 %). $T_{пл} = 169 - 170\text{ }^{\circ}\text{C}$ (лит. $168 - 170\text{ }^{\circ}\text{C}$ [195]). Аналитические данные соответствуют ранее опубликованным в литературе [195].

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.89 (д, $J = 8,0$ Гц, 2H), 7.36 (шир. с, 1H), 7.16 – 7.09 (м, 3H), 6.97 (д, $J = 8,0$ Гц, 2H), 3.88 (с, 3H), 2.27 (с, 6H).

^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ 165.5, 162.6, 135.7, 134.2, 129.2, 128.4, 127.4, 126.8, 114.0, 55.6, 18.6.



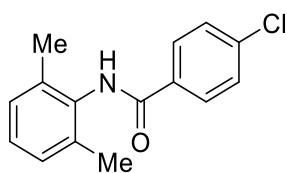
2.6bc: реакция 2-изоциано-1,3-диметилбензола (0,2 ммоль, 26 мг) с ди(4-фторфенил)иодоний трифлатом **2.5c** (0,2 ммоль, 93 мг) согласно **ОП4** с выделением продукта с помощью колоночной хроматографии (градиентное элюирование: гексан:EtOAc – 10:1 → 7:1) позволила получить *N*-(2,6-диметилфенил)-4-фторбензамид **2bc**, розоватый порошок, 21 мг (43 %). $T_{пл} = 180 - 181\text{ }^{\circ}\text{C}$ (лит. $179 - 181\text{ }^{\circ}\text{C}$ [195]). Аналитические данные соответствуют ранее опубликованным в литературе [195].

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.90 (дд, $J = 8,0; 5,6$ Гц, 2H), 7.47 (шир. с, 1H), 7.17 – 7.10 (м, 5H), 2.25 (с, 6H).

^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ 165.0 (д, $J = 251,0$ Гц), 165.0, 135.7, 133.9, 130.7 (д, $J = 3,0$ Гц), 129.7 (д, $J = 9,0$ Гц), 128.4, 127.7, 115.9 (д, $J = 21,0$ Гц), 18.6.

^{19}F ЯМР (376 МГц, CDCl_3) δ -107.6 – -107.7 (м).

МСВР (положительная ионизация, MeCN) вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{FNO}^+$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 244,1133 (измерено 244,1135).

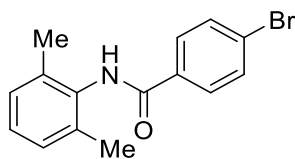


2.6bd: реакция 2-изоциано-1,3-диметилбензола (0,2 ммоль, 26 мг) с ди(4-хлорфенил)иодоний трифлатом **2.5d** (0,2 ммоль, 100 мг) согласно **ОП4** с выделением продукта с помощью колоночной хроматографии (градиентное элюирование: гексан:EtOAc – 10:1 → 7:1) позволила получить *N*-(2,6-диметилфенил)-4-хлорбензамид **2.6bd**, желтоватый порошок, 22 мг (42 %). $T_{пл} = 180 - 181\text{ }^{\circ}\text{C}$.

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.83 (д, $J = 8,0$ Гц, 2H), 7.50 (шир. с, 1H), 7.43 (д, $J = 8,0$ Гц, 2H), 7.17 – 7.10 (м, 3H), 2.24 (с, 6H).

^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ 165.1, 138.2, 135.6, 133.8, 132.9, 129.1, 128.8, 128.5, 127.7, 18.6.

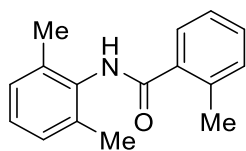
МСВР (положительная ионизация, MeCN) вычислено для $C_{15}H_{15}ClNO^+$ ($[M+H]^+$) 260,0837 (измерено 260,0834).



2.6be: реакция 2-изоциано-1,3-диметилбензола (0,2 ммоль, 26 мг) с ди(4-бромфенил)иодоний трифлатом **2.5e** (0,2 ммоль, 118 мг) согласно **ОП4** с выделением продукта с помощью колоночной хроматографии (градиентное элюирование: гексан:EtOAc – 10:1 → 7:1) позволила получить 4-бром-*N*-(2,6-диметилфенил)бензамид **2.6be**, розоватый порошок, 33 мг (54 %). $T_{пл} = 189 - 191$ °C (лит. 190 – 192 °C [195]). Аналитические данные соответствуют ранее опубликованным в литературе [195].

1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$) δ 7.74 (д, $J = 8,4$ Гц, 2H), 7.59 – 7.56 (м, 3H), 7.17 – 7.09 (м, 3H), 2.23 (с, 6H).

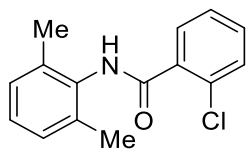
^{13}C ЯМР (100 МГц, $CDCl_3$) δ 165.2, 135.6, 133.8, 133.3, 132.1, 129.0, 128.4, 127.7, 126.6, 18.6.



2.6bf: реакция 2-изоциано-1,3-диметилбензола (0,2 ммоль, 26 мг) с ди(2-метилфенил)иодоний трифлатом **2.5f** (0,2 ммоль, 92 мг) согласно **ОП4** с выделением продукта с помощью колоночной хроматографии (градиентное элюирование: гексан:EtOAc – 10:1 → 7:1) позволила получить *N*-(2,6-диметилфенил)-2-метилбензамид **2.6bf**, бежевый порошок, 17 мг (36 %). $T_{пл} = 135 - 136$ °C (лит. 138 – 140 °C [195]). Аналитические данные соответствуют ранее опубликованным в литературе [195].

1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$) δ 7.56 (д, $J = 7,6$ Гц, 1H), 7.38 (т, $J = 7,2$ Гц 1H), 7.30 – 7.25 (м, 2H), 7.18 – 7.11 (м, 3H), 7.08 (шир. с, 1H), 2.54 (с, 3H), 2.34 (с, 6H).

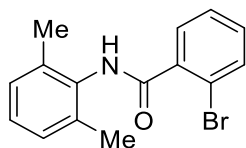
^{13}C ЯМР (100 МГц, $CDCl_3$) δ 168.6, 136.7, 136.4, 135.7, 133.7, 131.4, 130.3, 128.5, 127.7, 126.8, 126.0, 20.1, 18.8.



2.6bg: реакция 2-изоциано-1,3-диметилбензола (0,2 ммоль, 26 мг) с ди(2-хлорфенил)иодоний трифлатом **2.5g** (0,2 ммоль, 100 мг) согласно **ОП4** с выделением продукта с помощью колоночной хроматографии (градиентное элюирование: гексан:EtOAc – 10:1 → 7:1) позволила получить *N*-(2,6-диметилфенил)-2-хлорбензамид **2.6bg**, белый порошок, 35 мг (67 %). $T_{пл} = 148 - 150$ °C. Аналитические данные соответствуют ранее опубликованным в литературе [196].

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.79 (д, $J = 7,2$ Гц, 1H), 7.49 – 7.36 (м, 4H), 7.17 – 7.11 (м, 3H), 2.35 (с, 6H).

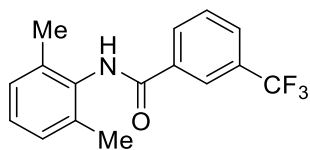
^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ 165.0, 135.8, 135.3, 133.5, 131.7, 130.7, 130.6, 130.5, 128.5, 127.8, 127.4, 18.9.



2.6bh: реакция 2-изоциано-1,3-диметилбензола (0,2 ммоль, 26 мг) с ди(2-бромфенил)иодоний трифлатом **2.5h** (0,2 ммоль, 118 мг) согласно **ОП4** с выделением продукта с помощью колоночной хроматографии (градиентное элюирование: гексан:EtOAc – 10:1 \rightarrow 7:1) позволила получить 2-бром-*N*-(2,6-диметилфенил)бензамид **2.6bh**, белый порошок, 39 мг (64 %). $T_{\text{пл}} = 172 - 173$ °C (лит. 166 – 168 °C [197]). Аналитические данные соответствуют ранее опубликованным в литературе [197].

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.67 (т, $J = 8,4$ Гц, 2H), 7.42 (т, $J = 7,6$ Гц, 1H), 7.35 – 7.31 (м, 2H), 7.18 – 7.11 (м, 3H), 2.37 (с, 6H).

^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ 166.0, 138.0, 135.9, 133.7, 133.4, 131.6, 130.0, 128.5, 127.9, 127.8, 119.4, 19.0.



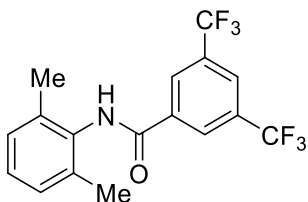
2.6bi: реакция 2-изоциано-1,3-диметилбензола (0,2 ммоль, 26 мг) с ди(3-(трифторметил)фенил)иодоний трифлатом **2.5i** (0,2 ммоль, 92 мг) согласно **ОП4** с выделением продукта с помощью колоночной хроматографии (градиентное элюирование: гексан \rightarrow гексан:EtOAc – 10:1) позволила получить *N*-(2,6-диметилфенил)-3-(трифторметил)бензамид **2.6bi**, желтоватый порошок, 32 мг (55 %). $T_{\text{пл}} = 234 - 236$ °C.

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 8.17 (с, 1H), 8.07 (д, $J = 7,6$ Гц, 1H), 7.82 (д, $J = 8,0$ Гц, 1H), 7.63 – 7.58 (м, 2H), 7.18 – 7.10 (м, 3H), 2.25 (с, 6H).

^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ 164.7, 135.6, 135.4, 133.5, 131.5 (кв., $J = 32,6$ Гц), 130.6, 129.5, 128.6 (кв., $J = 4,0$ Гц), 128.5, 127.9, 124.4 (кв., $J = 3,7$ Гц), 123.8 (кв., $J = 271,0$ Гц), 18.6.

^{19}F ЯМР (376 МГц, CDCl_3) δ -62.7.

МСВР (положительная ионизация, MeCN) вычислено для $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{F}_3\text{NO}^+$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 294,1100 (измерено 294,1105).



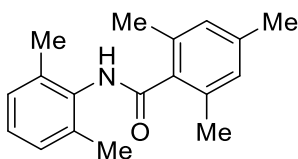
2.6bj: реакция 2-изоциано-1,3-диметилбензола (0,2 ммоль, 26 мг) с ди(3,5-ди(трифторметил)фенил)идоний трифлатом **2.5j** (0,4 ммоль, 281 мг) согласно **ОП4** с выделением продукта с помощью колоночной хроматографии (градиентное элюирование: гексан → гексан:EtOAc – 10:1) позволила получить *N*-(2,6-диметилфенил)-3,5-ди(трифторметил)бензамид **2.6bj**, белый порошок, 30 мг (42 %). $T_{пл} = 176 - 177$ °C.

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 8.36 (с, 2H), 8.07 (с, 1H), 7.59 (шир. с, 1H), 7.19 – 7.11 (м, 3H), 2.26 (с, 6H).

^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ 163.2, 136.6, 135.5, 133.1, 132.8 (кв., $J = 33,6$ Гц), 128.6, 128.2, 127.7 (д, $J = 2,0$ Гц), 125.5 (квин., $J = 3,5$ Гц), 123.0 (кв., $J = 271,3$ Гц), 18.6.

^{19}F ЯМР (376 МГц, CDCl_3) δ -62.9.

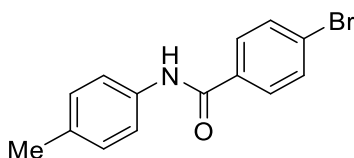
МСВР (положительная ионизация, MeCN) вычислено для $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{F}_6\text{NO}^+$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 360,0975 (измерено 360,0983).



2.6bk: реакция 2-изоциано-1,3-диметилбензола (0,2 ммоль, 26 мг) с ди(мезитил)идоний трифлатом **2.5k** (0,2 ммоль, 103 мг) согласно **ОП4** с выделением продукта с помощью колоночной хроматографии (градиентное элюирование: гексан:EtOAc – 10:1 → 7:1) позволила получить *N*-(2,6-диметилфенил)-2,4,6-триметилбензамид **2.6bk**, бежевый порошок, 10 мг (19 %). $T_{пл} = 192 - 193$ °C (лит. 197 – 199 °C [198]). Аналитические данные соответствуют ранее опубликованным в литературе [198].

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.17 – 7.11 (м, 3H), 6.96 (шир. с, 1H), 6.91 (с, 2H), 2.47 (с, 6H), 2.39 (с, 6H), 2.31 (с, 3H).

^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ 168.8, 138.9, 135.3, 135.0, 134.7, 133.6, 128.8, 128.7, 127.6, 21.2, 20.1, 19.7.

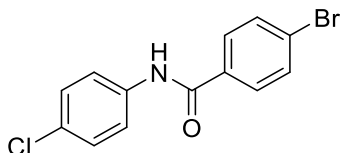


2.6ce: реакция 4-изоциано-толуола (0,2 ммоль, 24 мг) с ди(4-бромфенил)идоний трифлатом **2.5e** (0,2 ммоль, 118 мг) согласно **ОП4** с выделением продукта с помощью колоночной хроматографии (градиентное элюирование: гексан:EtOAc – 10:1 → 7:1) позволила получить 4-бromo-*N*-(4-толил)бензамид **2.6ce**, коричневый порошок, 13 мг (22 %). $T_{пл}$

= 186 – 187 °С (лит. 180 – 181 °С [199]). Аналитические данные соответствуют ранее опубликованным в литературе [199].

^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 10.23 (с, 1H), 7.90 (д, $J = 8,0$ Гц, 2H), 7.74 (д, $J = 8,0$ Гц, 2H), 7.64 (д, $J = 8,0$ Гц, 2H), 7.15 (д, $J = 8,0$ Гц, 2H), 2.28 (с, 3H).

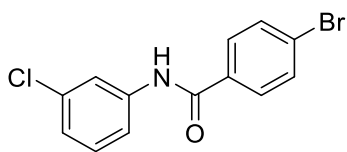
^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 164.3, 136.4, 134.1, 132.8, 131.4, 129.8, 129.1, 125.2, 120.4, 20.5.



2.6de: реакция 4-изоциано-1-хлорбензола (0,2 ммоль, 27 мг) с ди(4-бромфенил)иодоний трифлатом **2.5e** (0,4 ммоль, 235 мг) согласно **ОП4** с выделением продукта с помощью колоночной хроматографии (градиентное элюирование: гексан:EtOAc – 10:1 \rightarrow 7:1) позволила получить 4-бromo-*N*-(4-хлорфенил)бензамид **2.5de**, белый порошок, 20 мг (32 %). $T_{\text{пл}} = 219 - 220$ °С. Аналитические данные соответствуют ранее опубликованным в литературе [199].

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.80 (шир. с, 1H), 7.73 (д, $J = 8,0$ Гц, 2H), 7.63 (д, $J = 8,0$ Гц, 2H), 7.58 (д, $J = 8,4$ Гц, 2H), 7.34 (д, $J = 8,4$ Гц, 2H).

^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ 164.9, 136.3, 133.5, 132.3, 130.0, 129.3, 128.8, 127.0, 121.6.

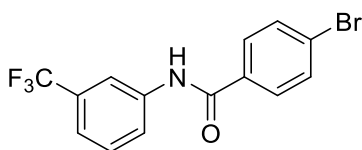


2.6ee: реакция 1-изоциано-3-хлорбензола (0,2 ммоль, 27 мг) с ди(4-бромфенил)иодоний трифлатом **2.5e** (0,4 ммоль, 235 мг) согласно **ОП4** с выделением продукта с помощью колоночной хроматографии (гексан:EtOAc – 15:1) позволила получить 4-бromo-*N*-(3-хлорфенил)бензамид **2.6ee**, белый порошок, 8 мг (13 %). $T_{\text{пл}} = 120 - 121$ °С.

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.80 (шир. с, 1H), 7.75 – 7.72 (м, 3H), 7.63 (д, $J = 8,0$ Гц, 2H), 7.47 (д, $J = 8,0$ Гц, 1H), 7.29 (т, $J = 8,0$ Гц, 1H), 7.14 (д, $J = 8,0$ Гц, 1H).

^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ 164.8, 138.9, 135.0, 133.5, 132.3, 130.3, 128.8, 127.1, 125.0, 120.5, 118.3.

МСВР (положительная ионизация, MeCN) вычислено для $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{BrClINNaO}^+$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 331,9454 (измерено 331,9444).



2.6fe: реакция 1-изоциано-3-(трифторметил)бензол (0,2 ммоль, 34 мг) с ди(4-бромфенил)иодоний трифлатом **2.5e** (0,2 ммоль, 118 мг) согласно **ОП4** с выделением продукта с помощью колоночной хроматографии (гексан:EtOAc – 15:1) позволила

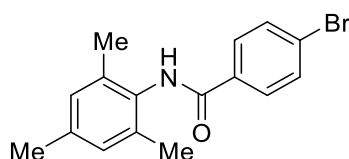
получить 4-бromo-*N*-(3-(трифторметил)фенил)бензамид **2.6fe**, белый порошок, 5 мг (7 %). $T_{пл} = 98 - 100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.92 (с, 1H), 7.85 (д, $J = 6,4$ Гц, 2H(Ar+NH)), 7.76 (д, $J = 8,4$ Гц, 2H), 7.65 (д, $J = 8,4$ Гц, 2H), 7.51 (т, $J = 8,0$ Гц, 1H), 7.43 (д, $J = 7,6$ Гц, 1H).

^{13}C ЯМР (125 МГц, CDCl_3) δ 165.0, 138.3, 133.3, 132.4, 131.7 (кв., $J = 32,5$ Гц), 129.9, 128.8, 127.2, 123.4, 122.8 (кв., $J = 271,5$ Гц), 121.5 (кв., $J = 3,8$ Гц), 117.1 (кв., $J = 3,8$ Гц).

^{19}F ЯМР (376 МГц, CDCl_3) δ -62.8.

МСВР (положительная ионизация, MeCN) вычислено для $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{BrF}_3\text{NNaO}^+$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 365,9717 (измерено 365,9715).

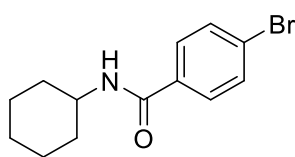


2.6ge: реакция 2-изоциано-1,3,5-триметилбензол (0,2 ммоль, 29 мг) с ди(4-бромфенил)иодоний трифлатом **2.5e** (0,4 ммоль, 235 мг) согласно **ОП4** с выделением продукта с помощью колоночной хроматографии (градиентное элюирование: гексан:EtOAc – 10:1 \rightarrow 7:1) позволила получить 4-бromo-*N*-меситилбензамид **2.6ge**, белый порошок, 46 мг (73 %). $T_{пл} = 222 - 223\text{ }^{\circ}\text{C}$.

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.76 (д, $J = 8,0$ Гц, 2H), 7.60 (д, $J = 8,0$ Гц, 2H), 7.37 (шир. с, 1H), 6.93 (с, 2H), 2.30 (с, 3H), 2.21 (с, 6H).

^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ 165.3, 137.4, 135.4, 133.5, 132.1, 131.1, 129.2, 129.0, 126.6, 21.1, 18.5.

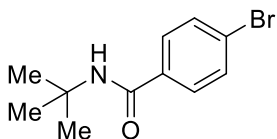
МСВР (положительная ионизация, MeCN) вычислено для $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{BrNO}^+$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 318,0489 (измерено 244,1135).



2.6he: реакция изоцианоциклогексана (0,2 ммоль, 22 мг) с ди(4-бромфенил)иодоний трифлатом **2.5e** (0,4 ммоль, 235 мг) согласно **ОП4** с выделением продукта с помощью колоночной хроматографии (градиентное элюирование: гексан \rightarrow гексан:EtOAc – 10:1) позволила получить 4-бromo-*N*-циклогексилбензамид **2.6he**, белый порошок, 27 мг (48 %). $T_{пл} = 200 - 201\text{ }^{\circ}\text{C}$ (лит. $180 - 181\text{ }^{\circ}\text{C}$ [200]). Аналитические данные соответствуют ранее опубликованным в литературе [200].

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.61 (д, $J = 8,4$ Гц, 2H), 7.55 (д, $J = 8,4$ Гц, 2H), 5.96 (д, $J = 4,4$ Гц, 1H), 4.00 – 3.90 (м, 1H), 2.02 (д, $J = 12,0$ Гц, 2H), 1.78 – 1.73 (м, 2H), 1.66 (с, 1H), 1.42 (кв., $J = 12,4$ Гц, 2H), 1.27 – 1.18 (м, 3H).

^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ 165.8, 134.0, 131.8, 128.6, 126.0, 49.0, 33.3, 25.7, 25.0.

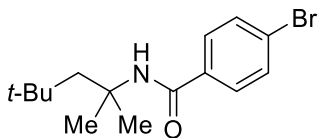


2.6ie: реакция 2-изоциано-2-метилпропан (0,2 ммоль, 17 мг) с ди(4-бромфенил)иодоний трифлатом **2.5e** (0,2 ммоль, 118 мг) согласно **ОП4** с выделением продукта с помощью колоночной хроматографии (гексан:EtOAc – 15:1) позволила получить 4-бromo-*N*-(*tert*-бутил)бензамид **2.6ie**, белый порошок, 13 мг (25 %). $T_{пл} = 135 - 136\text{ }^{\circ}\text{C}$ (лит. $132 - 133\text{ }^{\circ}\text{C}$ [201]). Аналитические данные соответствуют ранее опубликованным в литературе [201].

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.58 (д, $J = 8,4$ Гц, 2H), 7.54 (д, $J = 8,8$ Гц, 2H), 5.88 (шир. с, 1H), 1.46 (с, 9H).

^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ 166.1, 134.9, 131.8, 128.5, 125.8, 52.0, 29.0.

МСВР (положительная ионизация, MeCN) вычислено для $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{BrNNaO}^+$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 278,0156 (измерено 278,0151).

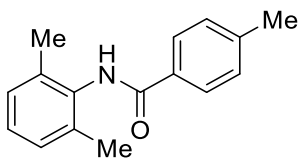


2.6je: реакция 2-изоциано-2,4,4-триметилпентана (0,2 ммоль, 28 мг) с ди(4-бромфенил)иодоний трифлатом **2.5e** (0,2 ммоль, 118 мг) согласно **ОП4** с выделением продукта с помощью колоночной хроматографии (гексан:EtOAc – 15:1) позволила получить 4-бromo-*N*-(2,4,4-триметилпент-2-ил)бензамид **2.6je**, белый порошок, 6 мг (10 %). $T_{пл} = 85 - 87\text{ }^{\circ}\text{C}$.

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.60 – 7.52 (м, 4H), 5.88 (с, 1H), 1.85 (с, 2H), 1.52 (с, 6H), 1.04 (с, 9H).

^{13}C ЯМР (125 МГц, CDCl_3) δ 165.8, 135.2, 131.9, 128.4, 125.8, 55.9, 51.8, 31.9, 31.7, 29.4.

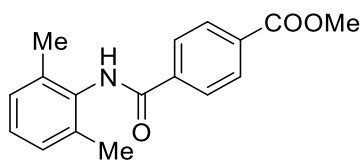
МСВР (положительная ионизация, MeCN) вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{BrNNaO}^+$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 334,0774 (измерено 334,0782).



2.6bo: реакция 2-изоциано-1,3-диметилбензола (0,2 ммоль, 26 мг) с 4-метилфенил(2,4,6-триметоксифенил)иодоний трифлатом **2.5o** (0,2 ммоль, 107 мг) согласно **ОП4** с выделением продукта с помощью колоночной хроматографии (градиентное элюирование: гексан \rightarrow гексан:EtOAc – 10:1 \rightarrow 7:1) позволила получить *N*-(2,6-диметилфенил)-4-метилбензамид **2.6bo**, белый порошок, 13 мг (26 %). $T_{пл} = 158 - 159\text{ }^{\circ}\text{C}$ (лит. $162 - 164\text{ }^{\circ}\text{C}$ [195]). Аналитические данные соответствуют ранее опубликованным в литературе [202].

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.83 (д, $J = 7,6$ Гц, 2H), 7.35 (шир. с, 1H), 7.30 (д, $J = 8,0$ Гц, 2H), 7.18 – 7.10 (м, 3H), 2.44 (с, 3H), 2.28 (с, 6H).

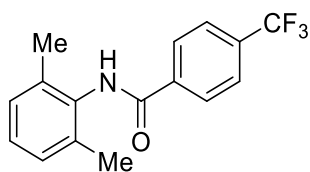
^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ 165.9, 142.5, 135.7, 134.1, 131.8, 129.6, 128.4, 127.5, 127.4, 21.7, 18.7.



2.6bp: реакция 2-изоциано-1,3-диметилбензола (0,2 ммоль, 26 мг) с (4-(метиоксикарбонил)фенил)(2,4,6-триметоксифенил)иодоний трифлатом **3e** (0,2 ммоль, 116 мг) согласно **ОП4** с выделением продукта с помощью колоночной хроматографии (градиентное элюирование: гексан \rightarrow гексан:EtOAc – 10:1 \rightarrow 7:1) позволила получить метил 4-((2,6-диметилфенил)карбонил)бензоат **4e**, белый порошок, 24 мг (42 %). $T_{\text{пл}} = 198 - 199$ °С (лит. 192 – 194 °С [203]). Аналитические данные соответствуют ранее опубликованным в литературе [203].

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 8.14 (д, $J = 8,0$ Гц, 2H), 7.96 (д, $J = 8,0$ Гц, 2H), 7.54 (шир. с, 1H), 7.18 – 7.12 (м, 3H), 3.96 (с, 3H), 2.27 (с, 6H).

^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ 166.4, 165.2, 138.5, 135.6, 133.6, 133.1, 130.1, 128.5, 127.8, 127.4, 52.6, 18.6.



2.6bq: Реакция 2-изоциано-1,3-диметилбензола (0,2 ммоль, 26 мг) с (4-метоксифенил)(4-(трифторметил)фенил)иодоний трифлатом **2.5q** (0,2 ммоль, 106 мг) согласно **ОП4** с выделением продукта с помощью колоночной хроматографии (градиентное элюирование: гексан \rightarrow гексан:EtOAc – 10:1 \rightarrow 7:1) позволила получить *N*-(2,6-диметилфенил)-4-(трифторметил)бензамид **2.6bq**, белый порошок, 19 мг (32 %). $T_{\text{пл}} = 206 - 207$ °С (лит. 205 – 207 °С [195]). Аналитические данные соответствуют ранее опубликованным в литературе [195].

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.97 (д, $J = 8,0$ Гц, 2H), 7.71 – 7.68 (м, 3H), 7.20 – 7.14 (м, 1H), 7.11 (д, $J = 7,2$ Гц, 2H), 2.24 (с, 6H).

^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ 164.9, 137.7, 135.6, 133.6 (кв., $J = 32,6$ Гц), 133.6, 128.5, 127.9, 127.8, 125.9 (кв., $J = 3,6$ Гц), 123.8 (кв., $J = 271,0$ Гц), 18.54.

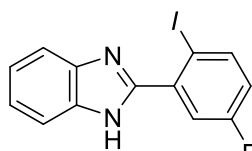
^{19}F ЯМР (376 МГц, CDCl_3) δ -62.9.

3.7 Синтез N-координированных иодониевых солей 2.8

Детальные методики синтеза N-координированных иодониевых солей **2.8a**, **2.8c–2.8e**, **2.8a-Mes** и **2.8a-Tol** были представлены ранее [127, 158].

Общая процедура синтеза [гидрокси(тозилокси)иодо]аренов 3.2 (ОП5): согласно модифицированной литературной методике [81]. Арилиодид **3.1** (1 экв.) и *p*TsOH·H₂O (1 экв.)

растворяли в CH_2Cl_2 (5 мл на ммоль субстрата **3.1**). Затем *m*CPBA (1,1 экв, 80 масс. %) осторожно добавлена к суспензии. Реакционная масса оставлена перемешиваться при комнатной температуре на ночь. Затем растворитель отогнали при пониженном давлении и продукт высаживали Et_2O (для вещества **3.2b** необходимо использовать сухой Et_2O). Осадок отфильтровывали и промывали Et_2O (3×10 мл на моль субстрата **3.1**). Продукт высушен на воздухе для получения [гидрокси(тозилокси)иодо]аренов.

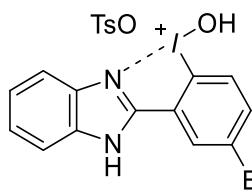


Br 3.1a: в круглодонную колбу на 100 мл поместили 3-бром-2-иодбензойную кислоту (3 ммоль, 981 мг) и 1,2-фенилендиамин (1 экв., 3 ммоль, 324 мг). После чего добавили к смеси полифосфорную кислоту (4,5 г). Реакционную массу оставили перемешиваться при температуре 180 °С в течение 3 часов. После этого смесь охладили до комнатной температуры, добавили лёд (до общего объема после таяния ~ 50 мл) и при охлаждении ледяной баней добавляли твердый NaOH до щелочной среды. Выпавший осадок отфильтровали и промыли водой (6×50 мл). Отфильтрованный осадок высушили под вакуумом и перекристаллизовали из смеси $\text{EtOH} : \text{H}_2\text{O}$, чтобы получить 2-(5-бromo-2-иодофенил)-1*H*-бензо[*d*]имидазол **3.1a** в виде белого порошка, 240 мг (20 %). $T_{\text{пл}} = 225 - 226$ °С.

^1H ЯМР (400 МГц, $\text{DMSO-}d_6$) δ 12.80 (с, 1H), 7.98 (д, $J = 8,4$ Гц, 1H), 7.83 (с, 1H), 7.70 (шир. с, 1H), 7.56 (шир. с, 1H), 7.48 (д, $J = 8,0$ Гц, 1H), 7.25 (с, 2H).

^{13}C ЯМР (100 МГц, $\text{DMSO-}d_6$) δ 151.0, 141.6, 138.4, 133.9, 133.6, 122.2, 121.4, 119.4, 111.6, 96.1 (несколько сигналов, соответствующих четвертичным атомам углерода, отсутствуют).

МСВР (Положительная ионизация, MeOH) вычислено для $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{BrIN}_2^+$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 398,8989 (измерено 398,9005).

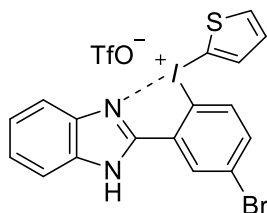


Br 3.2a: реакция 2-(5-бromo-2-иодофенил)-1*H*-бензо[*d*]имидазола **3.1a** (0,5 ммоль, 200 мг) с *m*CPBA (0,55 ммоль, 119 мг) и *p*TsOH· H_2O (0,5 ммоль, 85 мг) согласно ОП5 позволила получить (2-(1*H*-бензо[*d*]имидазол-2-ил)-4-бромфенил)(гидрокси)иодония тозилат **3.2a** в виде белого порошка, 200 мг (68 %). $T_{\text{пл}} = 155 - 156$ °С (разл.).

^1H ЯМР (400 МГц, $\text{DMSO-}d_6$) δ 14.64 (шир. с, 1H), 9.25 (шир. с, 1H), 8.70 (с, 1H), 8.14 (д, $J = 8.8$ Гц, 1H), 7.95 (д, $J = 8.0$ Гц, 2H), 7.82 (д, $J = 7.6$ Гц, 1H), 7.49 (д, $J = 6.8$ Гц, 4H), 7.11 (д, $J = 7.2$ Гц, 2H), 2.27 (с, 3H).

^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 150.3, 145.9, 138.3, 137.0, 136.4, 134.3, 130.9, 130.1, 128.6, 127.7, 126.2, 126.0, 125.2, 125.2, 120.3, 117.4, 114.1, 21.3.

МСВР (Положительная ионизация, MeOH) вычислено для $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{BrIN}_2^+$ ([M-OTs]⁺) 414,8938 (измерено 414,8967).



2.8b: (2-(1*H*-бензо[*d*]имидазол-2-ил)-4-бромфенил)(гидрокси)иодония тозилат **3.2a** (1 экв., 0,2 ммоль, 117 мг) растворили в ТФЭ (4 мл). При перемешивании реакционной массы добавляли TfOH (1,5 экв, 0,3 ммоль, 27 мкл). Реакционную массу оставили перемешиваться при комнатной температуре в течение 20 мин с закрытой крышкой. Затем смесь охладили на ледяной бане и добавили тиофен (2 экв., 0,4 ммоль, 32 мкл). Полученный раствор перемешивали в течение 9 ч при 50 °С. Затем растворитель отгоняли при пониженном давлении. Продукт высаживали Et₂O, отфильтровывали и промывали Et₂O (3 × 5 мл), EtOAc (5 мл). Твердое вещество высушили под вакуумом для получения (2-(1*H*-бензо[*d*]имидазол-2-ил)-4-бромфенил)(тиофен-2-ил)трифлата иодония **2.8b**, серый порошок, 120 мг (95 %). $T_{\text{пл}} = 214 - 215$ °С (разл.)

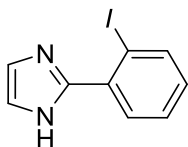
^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 14.05 (с, 1H), 8.70 (с, 1H), 8.27 (д, $J = 5.2$ Гц, 1H), 8.21 (д, $J = 1.6$ Гц, 1H), 7.87 (д, $J = 8.8$ Гц, 1H), 7.81 – 7.76 (м, 2H), 7.49 – 7.43 (м, 3H), 6.91 (д, $J = 8.8$ Гц, 1H).

^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 148.3, 143.7, 139.8, 139.2, 135.9, 134.4, 131.4, 131.1, 130.7, 128.4, 125.3, 124.9, 124.0, 120.7 (q, $J = 320.0$ Гц), 118.2, 115.8, 113.0, 102.0.

^{19}F ЯМР (376 МГц, ДМСО-*d*₆) δ -77.8.

МСВР (Положительная ионизация, MeOH) вычислено для $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{BrIN}_2\text{S}^+$ ([M-OTf]⁺) 480,8866 (измерено 480,8869).

МСВР (Отрицательная ионизация, MeOH) вычислено для $\text{CF}_3\text{O}_3\text{S}^-$ ([TfO⁻]) 148,9525 (измерено 148,9555).



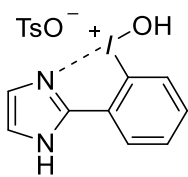
3.1b: в круглодонной колбе на 25 мл растворили 2-иодбензальдегид (2 ммоль, 464 мг) в MeOH. Затем к раствору добавили NH₄OAc (4 экв., 8 ммоль, 617 мг) и водный раствор глиоксаля (1 экв., 40 масс. %, 0,23 мл). Реакционную массу кипятили в течение 20 часов с обратным холодильником. После чего смесь охладили до комнатной температуры и отогнали

растворитель при пониженном давлении. Остаток очищали с помощью колоночной хроматографии (гексан:EtOAc – 30:1 → 10:1) для получения 2-(2-иодофенил)-1*H*-имидазола **3.1b** в виде бежевого порошка, 268 мг (50 %). $T_{пл} = 164 - 165 \text{ }^\circ\text{C}$.

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 10.04 (шир. с, 1H), 7.93 (д, $J = 8.0$ Гц, 1H), 7.87 (д, $J = 8.0$ Гц, 1H), 7.41 (т, $J = 7.6$ Гц, 1H), 7.20 (с, 2H), 7.06 (т, $J = 7.6$ Гц, 1H).

^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ 146.4, 140.5, 135.2, 133.1, 131.6, 130.3, 128.6, 94.2. (один сигнал либо отсутствует из-за низкой интенсивности, либо перекрывается, поскольку протоны имидазола C4-H и C5-H на спектре имеют вид одного синглета).

МСВР (Положительная ионизация, MeOH) вычислено для $\text{C}_9\text{H}_8\text{IN}_2^+$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 270,9727 (измерено 270,9726).

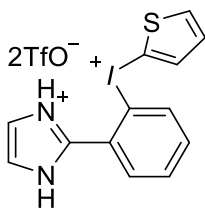


3.2b: реакция 2-(2-иодфенил)-1*H*-имидазол **3.1b** (0,5 ммоль, 135 мг) с *m*CPBA (0,55 ммоль, 119 мг) и *p*TsOH·H₂O (0,5 ммоль, 85 мг) согласно **ОП5** позволила получить (2-(1*H*-имидазол-2-ил)фенил)(гидроксид)иодония тозилат **3.2b** в виде белого порошка, 143 мг (62 %). $T_{пл} = 148 - 155 \text{ }^\circ\text{C}$ (начинает темнеть со $130 \text{ }^\circ\text{C}$) (разл.).

^1H ЯМР (400 МГц, $\text{DMSO-}d_6$) δ 14.24 (шир. с, 1H), 8.73 (шир. с, 1H), 8.29 (д, $J = 7.6$ Гц, 1H), 8.01 (д, $J = 8.0$ Гц, 1H), 7.86 – 7.80 (м, 2H), 7.67 (с, 1H), 7.49 – 7.44 (м, 3H), 7.11 (д, $J = 7.6$ Гц, 2H), 2.28 (с, 3H).

^{13}C ЯМР (100 МГц, $\text{DMSO-}d_6$) δ 145.8, 145.7, 137.7, 132.1, 131.1, 128.1, 127.5, 126.1, 125.5, 125.3, 124.3, 121.5, 119.5, 20.8.

МСВР (Положительная ионизация, MeOH) вычислено для $\text{C}_9\text{H}_8\text{IN}_2\text{O}^+$ ($[\text{M-OTs}]^+$) 286,9676 (измерено 286,9679).



2.8g: (2-(1*H*-имидазол-2-ил)фенил)(гидроксид)иодония тозилат **3.2b** (0,31 ммоль, 144 мг) растворили в ТФЭ (7 мл). При перемешивании реакционной массы добавляли TfOH (1,7 экв., 0,53 ммоль, 46 мкл). Смесь оставили перемешиваться при комнатной температуре в течение 20 мин с закрытой крышкой. Затем реакционную массу охладили на ледяной бане и добавили тиофен (2 экв., 0,62 ммоль, 50 мкл). Полученный раствор перемешивали в течение 8 часов при $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Затем растворитель отгоняли при пониженном давлении и высаживали продукт Et₂O. Осадок отфильтровывали, промывали Et₂O (3×10 мл). Твердое вещество

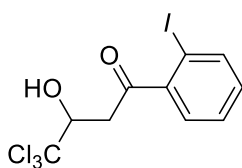
высушили под вакуумом для получения иодониевой соли **2.8g**, серый порошок, 98 мг (48 %). $T_{пл} = 152 - 153\text{ }^{\circ}\text{C}$ (разл.).

^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 13.69 (шир. с, 1H), 8.26 (д, $J = 7.6$ Гц, 1H), 8.22 (д, $J = 5.2$ Гц, 1H), 8.15 (д, $J = 6.0$ Гц, 1H), 7.76 (т, $J = 7.6$ Гц, 1H), 7.63 (шир. с, 1H), 7.52 – 7.41 (м, 4H), 6.92 (д, $J = 8.4$ Гц, 1H).

^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 144.1, 143.3, 139.2, 131.9, 131.2, 130.5, 129.2, 128.1, 126.9, 126.7, 126.3, 120.7 (q, $J = 320.3$ Гц), 115.2, 102.4.

^{19}F ЯМР (376 МГц, ДМСО- d_6) δ -77.8.

МСВР (Положительная ионизация, MeOH) вычислено для $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{IN}_2\text{S}^+$ 352,9604 ($[\text{M}-\text{HOTf}-\text{TfO}]^+$) (измерено 352,9595).

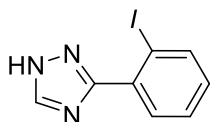


3.1c': синтез **3.1c'** согласно модифицированной литературной процедуре [204]. В круглодонную колбу на 100 мл поместили 2-иодбензамид (1 экв., 5 ммоль, 1,235 г) и хлораль гидрат (1,025 экв, 5,125 ммоль, 0,848 г). Реагенты перемешаны стеклянной палочкой. Смесь оставили перемешиваться в течение 2 часов при $95\text{ }^{\circ}\text{C}$. В ходе реакции наблюдалась плавление и обратная кристаллизация реакционной массы. По истечении времени реакционную массу охладили до комнатной температуры. С помощью колоночной флэш-хроматографии на силикагеле (градиентное элюирование: гексан:EtOAc – 5:1 \rightarrow 2:1) получили *N*-(2,2,2-трихлор-1-гидроксиэтил)-2-иод-бензамида **3.1c'** в виде белого порошка, 1,52 г (77 %). $T_{пл} = 135 - 136\text{ }^{\circ}\text{C}$.

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.92 (dd, $J = 8.0, 0.8$ Гц, 1H), 7.49 – 7.40 (м, 2H), 7.19 – 7.15 (м, 1H), 6.69 (д, $J = 9.2$ Гц, 1H), 6.15 (д, $J = 9.2$ Гц, 1H), 4.64 (шир. с, 1H).

^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ 169.3, 140.6, 140.3, 132.2, 128.7, 128.5, 100.4, 92.2, 81.5.

МСВР (Положительная ионизация, MeOH) вычислено для $\text{C}_9\text{H}_8\text{Cl}_3\text{INO}_2^+$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 393,8660 (измерено 393,8659).



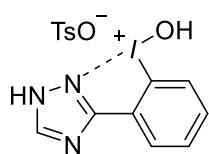
3.1c: синтез **3.1c** согласно модифицированной литературной процедуре [204]. В круглодонную колбу на 25 мл поместили *N*-(2,2,2-трихлор-1-гидроксиэтил)-2-иодбензамид **3.1c'** (3 ммоль, 1,183 ммоль), колбу вакуумировали и заполняли аргоном два раза. Оксид фосфора (V) (4,5 мл) добавлен в колбу. Хлорид фосфора (V) (2,44 экв., 7,32 ммоль, 1,526 г) добавляли маленькими порциями. Реакционная масса перемешивалась при кипении в течение 2 часов, после колбу охладили до комнатной температуры. Затем реакционную массу выливали

на лёд (общий объём после таяния ~80 мл). Водный слой экстрагировали CHCl_3 (4×15 мл). Затем объединённый органический слой сушили над безводным MgSO_4 , отфильтровывали и растворитель отгоняли при пониженном давлении. Розоватое масло перенесли в круглодонную колбу на 25 мл и растворили в CHCl_3 (3 мл). После этого к раствору добавляли гидразин гидрат (50-60 %, 1,5 мл) по каплям. Реакция оставлена перемешиваться на 24 ч при комнатной температуре. После этого к реакционной массе добавили воду (около 5 мл) по каплям для высаживания продукта из реакционной массы. Осадок отфильтрован и промыт CHCl_3 (3 мл). Осадок высушили на воздухе при комнатной температуре с получением 3-(2-иодфенил)-1*H*-1,2,4-триазол **3.1c** в виде белого порошка, 0,260 г (32 %). $T_{\text{пл}} = 186 - 187$ °С.

^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 8.49 (шир. с, 1H), 8.01 (д, $J = 8.0$ Гц, 1H), 7.60 (д, $J = 7.6$ Гц, 1H), 7.50 (т, $J = 7.6$ Гц, 1H), 7.20 (т, $J = 7.6$ Гц, 1H).

^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 168.1, 159.5, 148.1, 140.0, 130.9, 130.7, 128.1, 96.7.

МСВР (Положительная ионизация, MeOH) вычислено для $\text{C}_8\text{H}_7\text{IN}_3^+$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 271,9680 (измерено 271,9685).

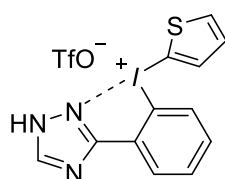


3.2c: реакция 3-(2-иодфенил)-1*H*-1,2,4-триазол **3.1c** (0,85 ммоль, 230 мг) с *m*CPBA (0,935 ммоль, 230 мг) и *p*TsOH·H₂O (0,893 ммоль, 171 мг) в CH_2Cl_2 (16 мл) согласно **ОП5** позволила получить (2-(1*H*-имидазол-2-ил)фенил)(гидрокси)иодония тозилат **3.2c** в виде белого порошка, 350 мг (92 %). $T_{\text{пл}} = 113 - 114$ °С (разл.).

^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 15.55 (шир. с, 1H), 9.55 (шир. с, 1H), 9.19 (шир. с, 1H), 8.31 (д, $J = 7.2$ Гц, 1H), 7.99 – 7.90 (м, 2H), 7.81 (т, $J = 6.8$ Гц, 1H), 7.49 (д, $J = 6.8$ Гц, 2H), 7.11 (д, $J = 6.8$ Гц, 2H), 2.28 (с, 3H).

^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 166.5, 146.0, 138.2, 133.9, 131.8, 131.1, 129.3, 128.6, 128.4, 127.9, 127.5, 126.0, 21.3.

МСВР (Положительная ионизация, MeOH) вычислено для $\text{C}_8\text{H}_7\text{IN}_3^+$ ($[\text{ArI}+\text{H}]^+$) 271.9680 (измерено 271,9679). В данном случае был обнаружен лишь продукт восстановления соответствующего иодана.



2.8i: В круглодонной колбе на 50 мл растворили 2-(1*H*-1,2,4-триазол-3-ил)фенил)(гидрокси)иодония тозилат **3.2c** (0,5 ммоль, 229 мг) в ТФЭ (10 мл). К раствору при перемешивании добавили TfOH (1,7 экв., 0,85 ммоль, 75 мкл) и оставили перемешиваться при

комнатной температуре в течение 20 минут с закрытой крышкой. Затем смесь охладил в ледяной бане и добавили тиофен (2 экв., 1 ммоль, 80 мкл). Полученный раствор перемешивали в течение 6 ч при 50 °С. Затем растворитель отгоняли при пониженном давлении и продукт высаживали с помощью Et₂O. Осадок отфильтровывали и промывали Et₂O (3 × 10 мл). Твердое вещество высушили под вакуумом для получения (2-(1*H*-1,2,4-триазол-3-ил)фенил)(тиофен-2-ил)иодония трифлат **2.8i** в виде серого порошка, 214 мг (85 %). T_{пл} = 176 – 177 °С (разл.).

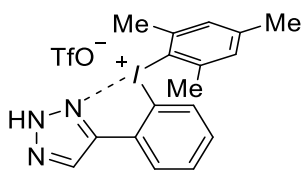
¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 15.09 (шир. с, 1H), 9.14 (с, 1H), 8.35 (д, *J* = 7.2 Гц, 1H), 8.25 – 8.22 (м, 2H), 7.75 (т, *J* = 6.8 Гц, 1H), 7.59 (т, *J* = 7.2 Гц, 1H), 7.43 (т, *J* = 8.0 Гц, 1H), 7.08 (д, *J* = 8.4 Гц, 1H).

¹³C ЯМР (101 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 158.1, 144.4, 143.7, 139.8, 133.1, 131.4, 130.6, 129.9, 128.8, 128.1, 120.7 (q, *J* = 320.3 Гц), 116.0, 99.2.

¹⁹F ЯМР (376 МГц, ДМСО-*d*₆) δ -77.8.

МСВР (Положительная ионизация, MeOH) вычислено для C₁₂H₉IN₃S⁺ ([M-OTf]⁺) 353,9557 (измерено 353,9554).

МСВР (Отрицательная ионизация, MeOH) вычислено для CF₃O₃S⁻ ([OTf]⁻) 148,9525 (измерено 148,9527).



2.8j: в круглодонную колбу на 50 мл поместили (2-(2*H*-1,2,3-триазол-4-ил)фенил)(гидрокси)иодоний тозилат (0,3 ммоль, 138 мг) и растворили его в ТФЭ (4,5 мл). После этого к смеси добавили TfOH (1,5 экв., 0,45 ммоль, 40 мкл) и оставили перемешиваться при комнатной температуре в течение 20 мин с закрытой крышкой. Затем реакционную массу охладил в ледяной бане и добавили мезитилен (2 экв., 0,6 ммоль, 84 мкл). Полученный раствор перемешивали в течение 3,5 ч при 50 °С. Затем растворитель отгоняли при пониженном давлении и продукт высаживали с помощью Et₂O. Осадок отфильтровывали и промывали Et₂O (3 × 5 мл). Твердое вещество высушили под вакуумом для получения иодониевой соли **2.8j** в виде белого порошка, 162 мг (96 %). T_{пл} = 177 – 178 °С (разл.).

¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 8.97 (шир. с, 1H), 8.18 (д, *J* = 7,6 Гц, 1H), 7.71 (т, *J* = 7,6 Гц, 1H), 7.42(т, *J* = 8,0 Гц, 1H), 7.38 (с, 2H), 6.93 (д, *J* = 8,0 Гц, 1H), 2.51 (с, 6H (накладывается с остаточными протонами растворителя)), 2.41 (с, 3H).

¹³C ЯМР (100 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 144.3, 143.9, 142.9, 132.0, 131.4, 130.1, 130.1, 129.9, 129.3, 120.7 (q, *J* = 320 Гц), 120.1, 109.6, 26.1, 20.8.

¹⁹F ЯМР (376 МГц, ДМСО-*d*₆) δ -77.8.

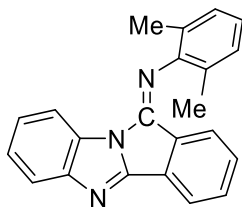
МСВР (Положительная ионизация, MeOH) вычислено для $C_{17}H_{17}IN_3^+$ ($[M-OTf]^+$) 390,0462 (измерено 390,0459).

МСВР (Отрицательная ионизация, MeOH) вычислено для $CF_3O_3S^-$ ($[OTf]^-$) 148,9525 (измерено 148,9529).

3.8 Синтез производных изоиндола 2.9

Общая процедура получения производных изоиндола 2.9 (ОП6): в пробирку с винтовой крышкой помещали диарилиодоний трифлат **2.8** (1 экв., 0,1 ммоль), Na_2HPO_4 (1 экв., 0,1 ммоль, 14 мг), 4CzIPN (2 моль. %, 2 мкмоль, 1,8 мг) и соответствующий изонитрил (3 экв., 0,3 ммоль). Затем к полученной смеси добавляли ацетонитрил (2 мл) и воду (200 мкл), закрывали септой и барботировали аргоном в течение 20 мин с помощью иглы, опущенной в раствор. Далее пробирку закрывали крышкой под током аргона. Ставили пробирку в фотореактор Б. После облучения светом реакцию массу разбавляли H_2O (15 мл). Водный слой экстрагировали CH_2Cl_2 (3×15 мл). Затем объединённый органический слой сушили над безводным $MgSO_4$, отфильтровывали и растворитель отгоняли при пониженном давлении. Продукт выделяли с помощью колоночной хроматографии (элюент указан для каждого производного). Полученный продукт высушивали в вакууме и получали изоиндол **2.9**.

Некоторые из продуктов 2.9 существуют в виде равновесной смеси E/Z-изомеров в растворе. Для каждого из изомеров представлен отдельный набор ЯМР спектров в случаях, где это было возможно.



2.9a: реакция 2-изоциано-1,3-диметилбензола (0,3 ммоль, 39 мг) с (2-(1*H*-бензо[*d*]имидазол-2-ил)фенил)(тиофен-2-ил)идоний трифлатом **2.8a** (0,1 ммоль, 55 мг) согласно **ОП6** с выделением продукта с помощью колоночной хроматографии (градиентное элюирование: гексан: CH_2Cl_2 – 1:1 → гексан → гексан:EtOAc – 10:1) позволила получить *N*-(2,6-диметилфенил)-11*H*-бензо[4,5]имидазо[2,1-*a*]изоиндол-11-имин **2.9a** в виде жёлтого порошка, 26 мг (80 %). $T_{пл} = 157 - 158$ °C.

***E*-изомер 2.9a (основной изомер):**

1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$) δ 8.06 (д, $J = 7,6$ Гц, 1H), 7.91 (д, $J = 7,6$ Гц, 1H), 7.80 (д, $J = 7,6$ Гц, 1H), 7.50 (т, $J = 7,6$ Гц, 1H), 7.40 – 7.31 (м, 2H), 7.20 – 7.06 (м, 4H, наложение сигналов минорного изомера), 6.60 (д, $J = 7,6$ Гц, 1H), 2.14 (с, 6H).

^{13}C ЯМР (100 МГц, $CDCl_3$) δ 156.3, 149.1, 146.3, 145.4, 133.4, 132.9, 131.4, 131.3, 130.7, 128.5, 128.1, 126.6, 126.2, 125.5, 124.3, 122.3, 121.1, 113.1, 18.4.

Z-изомер 2.9a (минорный изомер):

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 8.12 (д, $J = 8,4$ Гц, 1H), 7.96 (д, $J = 8,0$ Гц, 1H), 7.68 – 7.58 (м, 3H), 7.20 – 7.06 (м, 4H, наложение сигналов основного изомера), 6.82 (т, $J = 7,2$ Гц, 1H), 5.06 (д, $J = 7,6$ Гц, 1H), 2.08 (с, 6H).

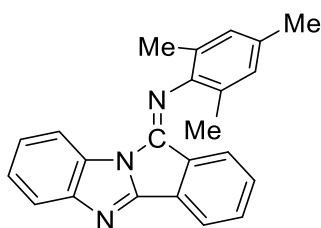
^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ 132.8, 131.4, 128.6, 125.2, 124.6, 124.5, 121.7, 120.6, 113.2, 18.2 (данные сигналы были найдены с помощью корреляционной спектроскопии HSQC, другие сигналы от ядер ^{13}C для минорного изомера не могут быть найдены в силу низкой интенсивности или их не удалось однозначно отнести к минорному изомеру).

Соотношение изомеров в CDCl_3 исходя из данных ЯМР: $E:Z \sim 5:1$

МСВР (Положительная ионизация, MeOH) вычислено для $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_3^+$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 324,1496 (измерено 324,1500).

Граммовый синтез изоиндола 2.9a

В колбу Шленка (100 мл) поместили (2-(1H-бензо[d]имидазол-2-ил)фенил)(тиофен-2-ил)иодоний трифлат **2.8a** (1 экв., 3 ммоль, 1,656 г), 2-изоциано-1,3-диметилбензол (3 экв, 9 ммоль, 1,179 г), Na_2HPO_4 (1 экв., 3 ммоль, 0,426 г) и 4CzIPN (2 мол. %, 0,06 ммоль, 50 мг). Полученную смесь суспендировали в MeCN (60 мл) и H_2O (6 мл). Суспензию дегазировали методом “freeze-dry” 3 раза. Затем реакционную массу оставляли перемешиваться при облучении синими светодиодами мощностью 10 Вт (455 нм) в течение 20 ч (Фотореактор В). После реакции реакционную массу разбавляли водой (150 мл) и водный слой экстрагировали с помощью CH_2Cl_2 (4 \times 50 мл). Объединенный органический слой осушили безводным Mg_2SO_4 , фильтровали и отгоняли растворитель при пониженном давлении. Остаток очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле (гексан: CH_2Cl_2 – 1:1) с получением *N*-(2,6-диметилфенил)-11H-бензо[4,5]имидазо[2,1-*a*]изоиндол-11-имина **2.9a** в виде жёлтого порошка, 740 мг (76 %). Аналитические данные соответствуют ранее представленным.



2.9b: Реакция 2-изоциано-1,3,5-триметилбензола (0,3 ммоль, 44 мг) с (2-(1H-бензо[d]имидазол-2-ил)фенил)(тиофен-2-ил)иодоний трифлатом **2.8a** (0,1 ммоль, 55 мг) согласно ОПБ с выделением продукта с помощью колоночной хроматографии (градиентное элюирование: гексан: CH_2Cl_2 – 2:1 \rightarrow 1:1 \rightarrow гексан \rightarrow гексан:EtOAc – 4:1) позволила получить *N*-(мезитил)-11H-бензо[4,5]имидазо[2,1-*a*]изоиндол-11-имин **2.9b** в виде жёлтого порошка, 27 мг (80 %). $T_{\text{пл}} = 171 - 173$ °C.

E-изомер 2.9b (основной изомер):

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 8.05 (д, $J = 7,6$ Гц, 1H), δ 7.91 (д, $J = 7,6$ Гц, 1H), 7.79 (д, $J = 7,6$ Гц, 1H), 7.50 (т, $J = 7,6$ Гц, 1H), 7.39 – 7.30 (м, 2H), 7.19 (т, $J = 7,6$ Гц, 1H), 6.97 (с, 2H, наложение сигналов минорного изомера), 6.67 (д, $J = 7,6$ Гц, 1H), 2.37 (с, 3H), 2.09 (с, 6H).

^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ 156.4, 149.1, 146.4, 142.9, 133.6, 133.5, 132.8, 131.4, 131.3, 130.8, 129.2, 126.4, 126.3, 125.5, 124.2, 122.2, 121.0, 113.1, 21.0, 18.3.

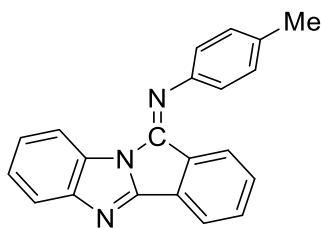
Z-изомер 2.9b (минорный изомер):

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 8.11 (д, $J = 7,6$ Гц, 1H), δ 7.95 (д, $J = 7,6$ Гц, 1H), 7.67 – 7.56 (м, 3H), 7.13 (т, $J = 7,6$ Гц, 1H), 6.97 (с, 2H, наложение сигналов основного изомера), 6.84 (т, $J = 7,6$ Гц, 1H), 5.16 (д, $J = 7,6$ Гц, 1H), 2.39 (с, 3H), 2.46 – 2.04 (м, 6H).

^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ 156.6, 132.7, 131.1, 125.1, 124.6, 124.1, 124.0, 113.4, 20.6, 18.2 (данные сигналы были найдены с помощью корреляционной спектроскопии *HSQC*, другие сигналы от ядер ^{13}C для минорного изомера не могут быть найдены в силу низкой интенсивности или их не удалось однозначно отнести к минорному изомеру).

Соотношение изомеров в CDCl_3 исходя из данных ЯМР: *E*:*Z* ~ 5:1

МСВР (Положительная ионизация, MeOH) вычислено для $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{N}_3^+$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 338,1652 (измерено 338,1659).



2.9c: Реакция 2-изоциано-4-толуола (0,3 ммоль, 35 мг) с (2-(1*H*-бензо[*d*]имидазол-2-ил)фенил)(тиофен-2-ил)иодоний трифлатом **2.8a** (0,1 ммоль, 55 мг) согласно **ОПб** с выделением продукта с помощью колоночной хроматографии (градиентное элюирование: гексан: CH_2Cl_2 – 2:1 \rightarrow 1:1 \rightarrow гексан \rightarrow гексан:EtOAc – 10:1) позволила получить *N*-(4-метилфенил)-11*H*-бензо[4,5]имидазо[2,1-*a*]индол-11-имин **2.9c** в виде жёлтого порошка, 24 мг (78 %). $T_{\text{пл}} = 206 - 207$ °C.

E-изомер 2.9c (основной изомер):

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.98 (дд, $J = 7,2; 0,8$ Гц, 1H), 7.90 (д, $J = 7,6$ Гц, 1H), 7.76 (д, $J = 7,6$ Гц, 1H), 7.48 (т, $J = 7,6$ Гц, 1H), 7.36 – 7.23 (м, 4H), 7.16 (дт, $J = 7,6; 0,8$ Гц, 1H), 6.98 (д, $J = 8,4$ Гц, 2H), 6.80 (д, $J = 8,0$ Гц, 1H), 2.43 (с, 3H).

^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ 156.3, 149.0, 146.3, 145.4, 134.3, 132.8, 132.6, 131.9, 130.6, 130.5, 130.1, 127.6, 125.4, 124.2, 122.3, 120.9, 119.6, 113.1, 21.2.

Z-изомер 2.9c (минорный изомер):

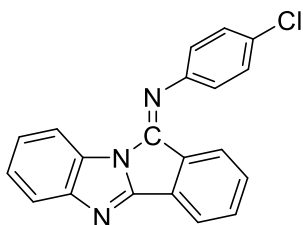
^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 8.01 – 8.00 (м, 1H, наложение сигналов основного изомера), 7.93 – 7.92 (м, 1H, наложение сигналов основного изомера), 7.62 (т, $J = 7,6$ Гц, 2H), 7.55 (т, $J =$

7,6 Гц, 1H), 7.36 – 7.28 (м, 2H, (*перекрывается с основным изомером*)), 7.13 – 7.08 (м, 1H, *наложение сигналов основного изомера*), 6.94 (1H, *наложение сигналов основного изомера*), 6.84 (1H, *наложение сигналов основного изомера*), 5.13 (д, $J = 8,4$ Гц, 1H), 2.45 (с, 3H). (*один из сигналов не обнаруживается даже по сумме интегральных интенсивностей*).

^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ 132.7, 132.5, 131.2, 124.6, 124.5, 123.9, 120.8, 120.6, 114.5, 21.2 (*совпадает с основным изомером*) (*данные сигналы были найдены с помощью корреляционной спектроскопии HSQC, другие сигналы от ядер ^{13}C для минорного изомера не могут быть найдены в силу низкой интенсивности или их не удалось однозначно отнести к минорному изомеру*).

Соотношение изомеров в CDCl_3 исходя из данных ЯМР: $E:Z \sim 9:1$

МСВР (Положительная ионизация, MeOH) вычислено для $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_3^+$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 310,1339 (измерено 310,1342)



2.9d: реакция 2-изоциано-4-хлорбензола (0,3 ммоль, 41 мг) с (2-(1*H*-бензо[*a*]имидазол-2-ил)фенил)(тиофен-2-ил)иодоний трифлатом **2.8a** (0,1 ммоль, 55 мг) согласно **ОП6** с выделением продукта с помощью колоночной хроматографии (Градиентное элюирование: гексан: CH_2Cl_2 – 1:1 → гексан → гексан:EtOAc – 10:1) позволила получить *N*-(4-хлорфенил)-11*H*-бензо[4,5]имидазо[2,1-*a*]изоиндол-11-имин **2.9d** в виде жёлтого порошка, 29 мг (88 %). $T_{\text{пл}} = 219 - 221$ °C (разл.).

***E*-изомер 2.9d (основной изомер):**

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.95 – 7.90 (м, 2H), 7.76 (д, $J = 7,6$ Гц, 1H), 7.51 (т, $J = 7,6$ Гц, 1H), 7.42 (д, $J = 8,0$ Гц, 2H), 7.37 – 7.29 (м, 2H), 7.20 (т, $J = 7,6$ Гц, 1H), 7.04 (д, $J = 8,0$ Гц, 2H), 6.80 (д, $J = 7,6$ Гц, 1H).

^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ 156.2, 149.1, 146.7, 146.5, 133.0, 132.7, 132.0, 130.7, 130.6, 130.2, 129.7, 127.5, 125.7, 124.5, 122.6, 121.2, 121.1, 113.1.

***Z*-изомер 2.9d (минорный изомер):**

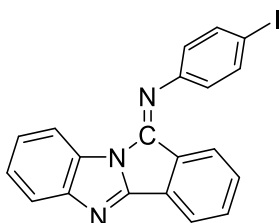
^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 8.10 – 8.05 (м, 1H), 8.00 – 7.98 (м, 1H), 7.64 (т, $J = 6,8$ Гц, 2H), 7.58 – 7.55 (м, 2H), 7.46 (м, 1H), 7.16 (т, $J = 6,4$ Гц, 1H), 7.00 (с, 1H), 6.91 (т, $J = 7,6$ Гц, 1H), 5.25 (д, $J = 8,0$ Гц, 1H). (*один из сигналов не обнаруживается даже по сумме интегральных интенсивностей*).

^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ 132.3, 131.4, 126.9, 124.8, 124.3, 122.4, 121.0, 120.9, 114.3 (*данные сигналы были найдены с помощью корреляционной спектроскопии HSQC, другие*

сигналы от ядер ^{13}C для минорного изомера не могут быть найдены в силу низкой интенсивности или их не удалось однозначно отнести к минорному изомеру).

Соотношение изомеров в CDCl_3 исходя из данных ЯМР: $E:Z \sim 9:1$

МСВР (Положительная ионизация, MeOH) вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{ClN}_3^+$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 330,0793 (измерено 330,0801).



2.9e: Реакция 1-изоциано-4-иодбензола (0,3 ммоль, 69 мг) с (2-(1*H*-бензо[*d*]имидазол-2-ил)фенил)(тиофен-2-ил)идоний трифлатом **2.8a** (0,1 ммоль, 55 мг) согласно **ОП6** с выделением продукта с помощью колоночной хроматографии (Градиентное элюирование: гексан: CH_2Cl_2 – 1:1 \rightarrow гексан:EtOAc – 7:1) позволила получить *N*-(4-(иодфенил)-11*H*-бензо[4,5]имидазо[2,1-*a*]изоиндол-11-имин **2.9e** в виде жёлтого порошка, 39 мг (93 %). $T_{\text{пл}} = 191\text{--}192\text{ }^\circ\text{C}$.

***E*-изомер 2.9d (основной изомер):**

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.92 (т, $J = 8,4$ Гц, 2H), 7.77 – 7.74 (м, 3H), 7.52 (т, $J = 7,6$ Гц, 1H), 7.37 – 7.29 (м, 2H), 7.22 (т, $J = 7,6$ Гц, 1H), 6.87 (д, $J = 8,0$ Гц, 2H), 6.82 (д, $J = 8,0$ Гц, 1H).

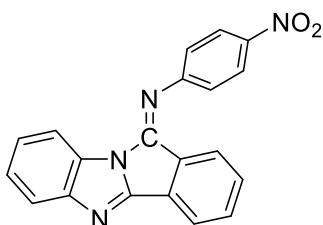
^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ 156.2, 149.1, 147.6, 146.4, 138.6, 133.0, 132.7, 132.0, 130.7, 130.6, 127.5, 125.7, 124.5, 122.6, 122.1, 121.1, 113.0, 88.4.

***Z*-изомер 2.9d (минорный изомер):**

Низкое содержание минорного изомера делало ненадежным его подробное описание в особенности в спектрах ЯМР ^{13}C .

Соотношение изомеров в CDCl_3 исходя из данных ЯМР: $E:Z > 20:1$

МСВР (Положительная ионизация, MeOH) вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{IN}_3^+$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 422,0149 (измерено 422,0158).



2.9f: Реакция 1-изоциано-4-нитробензола (0,3 ммоль, 44 мг) с (2-(1*H*-бензо[*d*]имидазол-2-ил)фенил)(тиофен-2-ил)идоний трифлатом **2.8a** (0,1 ммоль, 55 мг) согласно **ОП6** с выделением продукта с помощью колоночной хроматографии (Градиентное элюирование: гексан: CH_2Cl_2 – 1:1 \rightarrow гексан \rightarrow гексан:EtOAc – 5:1) позволила получить *N*-(4-

(нитрофенил)-11*H*-бензо[4,5]имидазо[2,1-*a*]изоиндол-11-имин **2.9f** в виде жёлтого порошка, 28 мг (82 %). $T_{пл} = 220 - 221$ °С.

***E*-изомер 2.9f (основной изомер):**

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 8.36 (д, $J = 8,4$ Гц, 2H), 7.94 – 7.91 (м, 2H), 7.77 (д, $J = 7,2$ Гц, 1H), 7.55 (т, $J = 7,2$ Гц, 1H), 7.37 – 7.22 (м, 5H), 6.73 (д, $J = 7,2$ Гц, 1H).

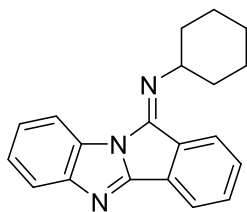
^{13}C ЯМР (101 МГц, CDCl_3) δ 154.0, 149.2, 146.1, 144.8, 133.5, 132.6, 132.2, 130.9, 130.5, 127.3, 126.0, 125.6, 124.8, 122.9, 121.4, 120.5, 113.0 (один из сигналов не обнаруживается).

***Z*-изомер 2.9f (минорный изомер):**

Низкое содержание минорного изомера делало ненадежным его подробное описание в особенности в спектрах ЯМР ^{13}C .

Соотношение изомеров в CDCl_3 исходя из данных ЯМР: $E:Z > 20:1$

МСВР (Положительная ионизация, MeOH) вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{O}^+$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 341,1034 (измерено 341,1040).



2.9g: Реакция изоцианоциклогексана (0,3 ммоль, 33 мг) с (2-(1*H*-бензо[*d*]имидазол-2-ил)фенил)(тиофен-2-ил)иодоний трифлатом **2.8a** (0,1 ммоль, 55 мг) согласно **ОП6** с выделением продукта с помощью колоночной хроматографии (Градиентное элюирование: гексан: CH_2Cl_2 – 1:1 \rightarrow гексан:EtOAc – 7:1) позволила получить *N*-циклогексил-11*H*-бензо[4,5]имидазо[2,1-*a*]изоиндол-11-имин **2.9g**, жёлтый порошок, 15 мг (50 %). $T_{пл} = 191 - 192$ °С.

Соединение **2.9g** кристаллизуется в виде *E*-изомера из раствора в EtOAc при медленном упаривании.

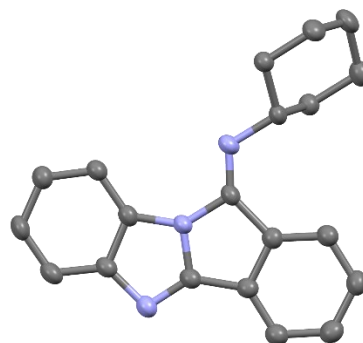


Рисунок 3.2 – Структура соединения **2.9g** (атомы водорода не показаны)

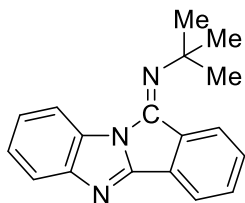
^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.98 – 7.95 (м, 2H), 7.88 (д, $J = 7,6$ Гц, 1H), 7.73 (д, $J = 8,0$ Гц, 1H), 7.57 (т, $J = 7,6$ Гц, 1H), 7.50 (т, $J = 7,6$ Гц, 1H), 7.31 (т, $J = 7,6$ Гц, 1H), 7.28 – 7.24 (м, 1H,

перекрывается с остаточными протонами растворителя), 4.37 – 4.31 (м, 1H), 2.00 – 1.92 (м, 4H), 1.75 – 1.64 (м, 4H), 1.54 – 1.40 (м, 2H, перекрывается с сигналом от воды в растворителе).

^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ 155.7, 148.8, 144.9, 133.1, 132.2, 132.1, 130.8, 127.4, 124.9, 123.7, 122.4, 120.6, 113.1, 57.7, 34.5, 25.9, 24.5 (один из сигналов не обнаруживается).

Судя по спектрам ЯМР соединение **2.9g** существует в растворе в виде одного, предположительно *E*-изомера, или имеет место процесс быстрой изомеризации.

МСВР (Положительная ионизация, MeOH) вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_3^+$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 302,1652 (измерено 302,1651).



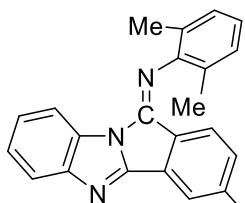
2.9h: Реакция *tert*-бутилизоцианида (0,3 ммоль, 25 мг) с (2-(1*H*-бензо[*d*]имидазол-2-ил)фенил)(тиофен-2-ил)иодоний трифлатом **2.8a** (0,1 ммоль, 55 мг) согласно **ОП6** с выделением продукта с помощью колоночной хроматографии (Градиентное элюирование: гексан: CH_2Cl_2 – 1:1 \rightarrow гексан:EtOAc – 7:1) позволила получить *N*-(*tert*-бутил)-11*H*-бензо[4,5]имидазо[2,1-*a*]изоиндол-11-имин **2.9h**, жёлтый порошок, 11 мг (40 %). $T_{\text{пл}}$ = 168–169 °C. (лит. 168 – 169 °C [157]). Аналитические данные соответствуют ранее опубликованным в литературе [157].

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 8.03 – 7.95 (м, 3H), 7.72 (д, $J = 7,6$ Гц, 1H), 7.57 (т, $J = 7,6$ Гц, 1H), 7.50 (т, $J = 7,6$ Гц, 1H), 1.65 (с, 9H).

^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ 155.1, 148.9, 143.3, 133.2, 132.3, 131.9, 131.0, 130.2, 129.1, 124.8, 123.7, 122.4, 120.6, 113.2, 54.6, 30.8.

Судя по спектрам ЯМР соединение **2.9h** существует в растворе в виде одного изомера, предположительно *E*-изомера, или имеет место процесс быстрой изомеризации.

МСВР (Положительная ионизация, MeOH) вычислено для $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_3^+$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 276,1496 (измерено 276,1502).



Br 2.9i: Реакция 2-изоциано-1,3-диметилбензола (0,3 ммоль, 39 мг) с (2-(1*H*-бензо[*d*]имидазол-2-ил)-4-бромфенил)(тиофен-2-ил)иодоний трифлатом **2.8b** (0,1 ммоль, 63 мг) согласно **ОП6** с выделением продукта с помощью колоночной хроматографии (Градиентное элюирование: гексан: CH_2Cl_2 – 1:1 \rightarrow гексан:EtOAc – 10:1) позволила получить 3-

бром-*N*-(2,6-диметилфенил)-11*H*-бензо[4,5]имидазо[2,1-*a*]изоиндол-11-имин **2.9i** в виде жёлтого порошка, 30 мг (75 %). $T_{пл} = 173 - 174$ °С.

***E*-изомер 2.9i (основной изомер):**

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 8.06 – 8.04 (м, 2H), 7.80 (д, $J = 8,0$ Гц, 1H), 7.42 – 7.33 (м, 2H), 7.30 (д, $J = 8,4$ Гц, 1H), 7.16 – 7.06 (м, 3H), 6.42 (д, $J = 8,0$ Гц, 1H), 2.12 (с, 6H).

^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ 154.8, 149.0, 145.6, 145.2, 134.2, 133.2, 131.9, 130.7, 128.6, 128.2, 127.7, 127.3, 126.6, 125.9, 125.6, 124.5, 121.3, 113.2, 18.4.

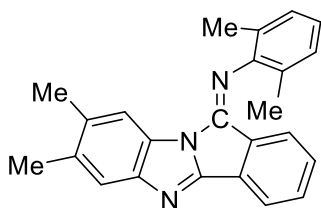
***Z*-изомер 2.9i (минорный изомер):**

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 8.08 (м, 1H, наложение сигналов основного изомера), 7.97 (д, $J = 7,2$ Гц, 1H), 7.73 (д, $J = 7,6$ Гц, 1H), 7.64 (д, $J = 8,0$ Гц, 1H), 7.16 – 7.06 (м, 4H, наложение сигналов основного изомера), 6.84 (т, $J = 7,2$ Гц, 1H), 5.05 (д, $J = 8,4$ Гц, 1H), 2.06 (с, 6H).

^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ 134.6, 128.3, 128.1, 124.5 (совпадает с основным изомером), 125.8, 120.9, 120.4, 113.1, 18.2 (данные сигналы были найдены с помощью корреляционной спектроскопии HSQC, другие сигналы от ядер ^{13}C для минорного изомера не могут быть найдены в силу низкой интенсивности или их не удалось однозначно отнести к минорному изомеру).

Соотношение изомеров в CDCl_3 исходя из данных ЯМР: *E*:*Z* ~ 5:1

МСВР (Положительная ионизация, MeOH) вычислено для $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{BrN}_3^+$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 402,0610 (измерено 402,0595).



2.9j: Реакция 2-изоциано-1,3-диметилбензола (0,3 ммоль, 39 мг) с (2-(5,6-диметил-1*H*-бензо[*d*]имидазол-2-ил)фенил)(тиофен-2-ил)иодоний трифлатом **2.8c** (0,1 ммоль, 58 мг) согласно **ОП6** с выделением продукта с помощью колоночной хроматографии (градиентное элюирование: гексан: CH_2Cl_2 – 1:1 → 2:1 → гексан:EtOAc – 10:1) позволила получить *N*-(2,6-диметилфенил)-7,8-диметил-11*H*-бензо[4,5]имидазо[2,1-*a*]изоиндол-11-имин **2.9j** в виде жёлтого порошка, 21 мг (60 %). $T_{пл} = 178 - 180$ °С.

***E*-изомер 2.9j (основной изомер):**

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.86 (д, $J = 7,6$ Гц, 1H), 7.82 (с, 1H), 7.54 (с, 1H), 7.47 (т, $J = 7,6$ Гц, 1H), 7.15 (д, $J = 8,0$ Гц, 4H), 7.09 – 7.05 (м, 1H), 6.56 (д, $J = 7,6$ Гц, 1H), 2.41 (с, 3H), 2.40 (с, 3H), 2.13 (с, 6H).

^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ 155.7, 147.6, 146.3, 145.5, 135.0, 133.5, 133.1, 132.8, 131.7, 130.9, 129.2, 128.5, 126.7, 126.1, 124.2, 122.0, 121.3, 113.4, 20.6, 20.5, 18.4.

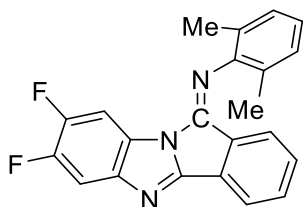
Z-изомер 2.9j (минорный изомер):

¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 8.09 (д, *J* = 7,6 Гц, 1H), 7.92 – 7.90 (м, 1H), 7.63 (д, *J* = 7,6 Гц, 1H), 7.58 – 7.56 (м, 1H), 7.37 (с, 1H), 7.18 – 7.05(м, 3H, *наложение сигналов основного изомера*), 4.73 (с, 1H), 2.23 (с, 3H), 2.08 (с, 6H), 1.94 (с, 3H).

¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃) δ 150.1, 142.7, 138.2, 134.1, 133.0, 132.6, 130.4, 128.1, 124.5, 121.5, 120.8, 113.9, 20.3, 20.1, 18.3 (*данные сигналы были найдены с помощью корреляционной спектроскопии HSQC, другие сигналы от ядер ¹³C для минорного изомера не могут быть найдены в силу низкой интенсивности или их не удалось однозначно отнести к минорному изомеру*).

Соотношение изомеров в CDCl₃ исходя из данных ЯМР: *E:Z* ~ 3:1

МСВР (Положительная ионизация, MeOH) вычислено для C₂₄H₂₂N₃⁺ ([M+H]⁺) 352,1809 (измерено 352,1822).



2.9k: Реакция 2-изоциано-1,3-диметилбензола (0,3 ммоль, 39 мг) с (2-(5,6-дифтор-1*H*-бензо[*d*]имидазол-2-ил)фенил)(тиофен-2-ил)иодоний трифлатом **2.8d** (0,1 ммоль, 59 мг) согласно **ОП6** с выделением продукта с помощью колоночной хроматографии (Градиентное элюирование: гексан:CH₂Cl₂ – 1:1 → 2:1 → гексан:EtOAc – 10:1) позволила получить *N*-(2,6-диметилфенил)-7,8-дифтор-1*H*-бензо[4,5]имидазо[2,1-*a*]изоиндол-11-имин **2.9k** в виде жёлтого порошка, 27 мг (75 %). *T*_{пл} = 195 – 200 °C (разл.).

E-изомер 2.9k (основной изомер):

¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 7.88 – 7.84 (м, 2H), 7.57 (дд, *J* = 10,0; 7,6 Гц, 1H), 7.51 (т, *J* = 7,6 Гц, 1H), 7.22 – 7.07 (м, 4H), 6.61 (д, *J* = 7,6 Гц, 1H), 2.12 (с, 6H).

¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃) δ 157.6 (д, *J* = 3 Гц), 150.8 (д, *J* = 14 Гц), 149.9 (д, *J* = 15 Гц), 145.9, 145.0, 144.4 (д, *J* = 10 Гц), 133.1, 131.6, 128.6, 126.5 (д, *J* = 16 Гц), 123.4 (д, *J* = 230 Гц), 108.9 (д, *J* = 21 Гц), 101.5 (д, *J* = 24 Гц), 18.4 (*некоторые сигналы от четвертичных атомов углерода не были обнаружены*).

¹⁹F ЯМР (376 МГц, CDCl₃) δ -138.1 – 138.3 (м, 1F, *перекрывается с сигналами от минорного изомера*), -140.9 – -141.0 (м, 1F).

Z-изомер 2.9k (минорный изомер):

¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 8.12 (д, *J* = 6,8 Гц, 1H), 8.05 – 8.03 (м, 1H), 7.92 (м, 1H, *наложение сигналов основного изомера*), 7.69 – 7.38 (м, 3H, *наложение сигналов основного*

изомера), 7.21 – 7.07 (м, 2H, наложение сигналов основного изомера), 4.70 (дд, $J = 10,8$; 7,2 Гц, 1H), 2.08 (с, 6H).

^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ 132.9, 131.1, 130.1, 128.4, 128.1, 126.1 (д, $J = 12$ Гц), 124.9 (д, $J = 18$ Гц), 121.7, 108.1 (д, $J = 16$ Гц), 102.3 (д, $J = 26$ Гц) (Низкая интенсивность и расщепление на атомы фтора не позволяют однозначно определить остальные сигналы от минорного изомера).

^{19}F ЯМР (376 МГц, CDCl_3) δ -138.1 – 138.3 (м, 1F, перекрывается с сигналами от основного изомера), -140.2 – -141.3 (м, 1F).

Соотношение изомеров в CDCl_3 исходя из данных ЯМР: $E:Z \sim 4:1$

МСВР (Положительная ионизация, MeOH) вычислено для $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{F}_2\text{N}_3^+$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 360,1307 (измерено 360,1306).

Соединение **2.9k** кристаллизуется в виде E -изомера из раствора EtOAc (Рисунок 3.2).

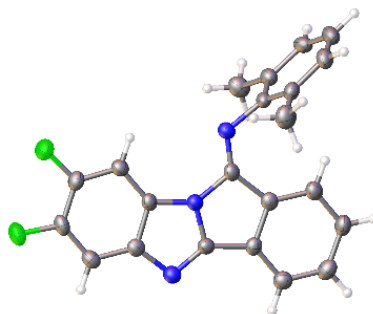
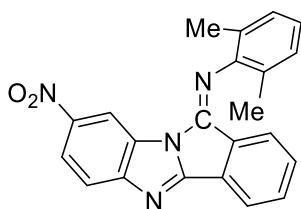


Рисунок 3.3 – Структура соединения **2.9k**



2.9la: реакция 2-изоциано-1,3-диметилбензола (0,3 ммоль, 39 мг) с (2-(6-нитро-1H-бензо[d]имидазол-2-ил)фенил)(тиофен-2-ил)иодоний трифлатом **2.8e** (0,1 ммоль, 60 мг) согласно **ОП6** с выделением продукта с помощью колоночной хроматографии (градиентное элюирование: гексан: CH_2Cl_2 – 2:1 → гексан → гексан:EtOAc – 10:1) позволила получить N -(2,6-диметилфенил)-8-нитро-11H-бензо[4,5]имидазо[2,1- a]изоиндол-11-имин **2.9la** в виде жёлтого порошка, 9 мг (26 %). $T_{\text{пл}} = 176 - 180$ °C (разл.).

Подходящий кристалл для РСА был выращен из раствора в EtOAc медленным упариванием. Структура представлена на схеме 2.16.

E -изомер 2.9la (основной изомер):

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 8.93 (с, 1H), 8.27 (д, $J = 8,8$ Гц, 1H), 7.97 (д, $J = 7,6$ Гц, 1H), 7.87 (д, $J = 8,8$ Гц, 1H), 7.58 (т, $J = 7,6$ Гц, 1H), 7.33 – 7.24 (м, 2H, перекрывается с сигналом от

остаточных протонов растворителя), 7.18 – 7.16 (м, 2H), 7.13 – 7.09 (м, 1H), 6.67 (д, $J = 7.6$ Гц, 1H), 2.14 (с, 6H).

^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ 160.4, 153.4, 145.8, 145.4, 144.8, 133.4, 133.2, 132.6, 130.5, 130.1, 128.7, 126.6, 126.3, 124.8, 123.0, 120.9, 120.1, 109.4, 18.4.

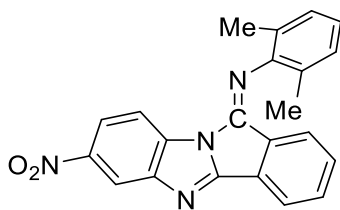
Z-изомер 2.9Ia (минорный изомер):

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 8.22 – 8.16 (м, 2H), 8.07 (д, $J = 8.8$ Гц, 1H), 8.02 (д, $J = 7.6$ Гц, 1H), 7.76 – 7.68 (м, 4H), 5.92 (с, 1H), 2.08 (с, 6H).

^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ 133.1, 126.1, 125.1, 120.4, 119.8, 110.2, 18.2. (данные сигналы были найдены с помощью корреляционной спектроскопии HSQC, другие сигналы от ядер ^{13}C для минорного изомера не могут быть найдены в силу низкой интенсивности или их не удалось однозначно отнести к минорному изомеру).

Соотношение изомеров в CDCl_3 исходя из данных ЯМР: $E:Z \sim 5:1$

МСВР (Положительная ионизация, MeOH) вычислено для $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{O}_2^+$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 369,1347 (измерено 369,1345).



2.9Ib: реакция 2-изоциано-1,3-диметилбензола (0,3 ммоль, 39 мг) с (2-(6-нитро-1H-бензо[d]имидазол-2-ил)фенил)(тиофен-2-ил)иодоний трифлатом **2.8e** (0,1 ммоль, 60 мг) согласно **ОП6** с выделением продукта с помощью колоночной хроматографии (Градиентное элюирование: гексан: CH_2Cl_2 – 2:1 \rightarrow гексан \rightarrow гексан:EtOAc – 10:1) позволила получить *N*-(2,6-диметилфенил)-7-нитро-1H-бензо[4,5]имидазо[2,1-*a*]изоиндол-11-имин **2.9Ib** в виде жёлтого порошка, 7 мг (21 %). $T_{\text{пл}} = 213 - 214$ °C (разл.).

Подходящий кристалл для PCA был выращен из раствора в EtOAc медленным упариванием. Структура представлена на Схеме 2.16.

E-изомер 2.9Ib (основной изомер):

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 8.69 (с, 1H), 8.33 (д, $J = 9,2$ Гц, 1H), 8.15 (д, $J = 8,8$ Гц, 1H), 7.99 (д, $J = 7,2$ Гц, 1H), 7.59 (т, $J = 7,6$ Гц, 1H), 7.30 – 7.28 (м, 1H, перекрывается с сигналом от остаточных протонов растворителя), 7.18 – 7.09 (м, 3H), 6.67 (д, $J = 8,0$ Гц, 1H), 2.13 (с, 6H).

^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ 159.1, 148.8, 145.9, 144.9, 144.8, 134.7, 133.5, 133.1, 132.4, 130.6, 128.7, 126.5, 126.4, 124.8, 123.1, 121.4, 117.3, 112.7, 18.4.

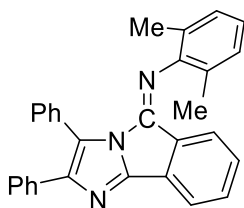
Z-изомер 2.9Ib (минорный изомер):

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 8.50 (с, 1H), 8.18 (м, 1H, наложение сигналов основного изомера), 8.03 (м, 1H, наложение сигналов основного изомера), 7.81 – 7.67 (м, 3H), 7.40 – 7.36 (м, 1H, наложение сигналов основного изомера), 5.04 (д, $J = 8,8$ Гц, 1H), 2.08 (с, 1H).

^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ 133.4, 133.4, 132.9, 132.2, 128.5, 125.2, 125.1, 120.8, 116.6, 113.4, 18.2. (данные сигналы были найдены с помощью корреляционной спектроскопии HSQC, другие сигналы от ядер ^{13}C для минорного изомера не могут быть найдены в силу низкой интенсивности или их не удалось однозначно отнести к минорному изомеру).

Соотношение изомеров в CDCl_3 исходя из данных ЯМР: $E:Z \sim 5:1$

МСВР (Положительная ионизация, MeOH) вычислено для $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{O}_2^+$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 369,1347 (измерено 369,1347, в данном случае совпадает).



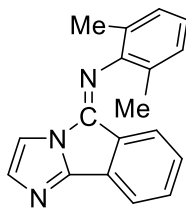
2.9m: Реакция 2-изоциано-1,3-диметилбензола (0,3 ммоль, 39 мг) с (2-(4,5-дифенил-1H-имидазол-2-ил)фенил)(тиофен-2-ил)иодоний трифлатом **2.8f** (0,1 ммоль, 65 мг) согласно **ОП6** с выделением продукта с помощью колоночной хроматографии (Градиентное элюирование: гексан:EtOAc – 30:1 \rightarrow 10:1) позволила получить E - N -(2,6-диметилфенил)-2,3-диметил-5H-имидазо[2,1- a]изоиндол-5-имин **2.9m** в виде жёлтого порошка, 21 мг (49 %). $T_{\text{пл}} = 224 - 226$ °C (разл.)

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.80 (д, $J = 7,6$ Гц, 1H), 7.65 – 7.60 (м, 2H), 7.57 – 7.54 (м, 2H), 7.44 (тд, $J = 7,6; 0,4$ Гц, 1H), 7.39 – 7.34 (м, 3H), 7.30 – 7.27 (м, 1H), 7.25 – 7.21 (м, 1H), 7.07 – 6.97 (м, 4H), 6.48 (д, $J = 8,0$ Гц, 1H), 2.01 (с, 6H).

^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ 151.9, 146.4, 145.4, 144.2, 134.1, 133.0, 131.9, 131.7, 130.7, 129.5, 129.2, 128.7, 128.4, 128.3, 127.7, 127.3, 126.6, 126.1, 125.9, 123.9, 120.4, 18.3. (один сигнал четвертичного атома углерода не обнаружен)

В растворе существует в виде E -изомера в силу стерических причин.

МСВР (Положительная ионизация, MeOH) вычислено для $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_3^+$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 426,1965 (измерено 426,1982).



2.9n: Реакция 2-изоциано-1,3-диметилбензола (0,3 ммоль, 39 мг) с иодониевой солью **2.8g** (0,1 ммоль, 65 мг) согласно **ОП6** (в данном случае использовалось 2 экв. Na_2HPO_4 (0,2 ммоль, 28 мг) по причине того, что соль **2.8g** дополнительно протонирована) с

выделением продукта с помощью колоночной хроматографии (Градиентное элюирование: гексан:CH₂Cl₂ – 2:1 → 1:1 → гексан:EtOAc – 10:1) позволила получить *N*-(2,6-диметилфенил)-5*H*-имидазо[2,1-*a*]изоиндол-5-имин **2.9n** в виде коричневого масла, 15 мг (55 %).

Z-изомер 2.9n (основной изомер):

¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 8.02 (д, *J* = 7,6 Гц, 1H), 7.74 (д, *J* = 7,6 Гц, 1H), 7.57 (т, *J* = 7,2 Гц, 1H), 7.46 (т, *J* = 7,6 Гц, 1H), 7.14 – 7.00 (м, 3H), 6.85 (шир. с, 1H), 5.86 (шир. с, 1H), 2.08 (с, 6H).

¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃) δ 134.8, 133.0, 129.4, 128.7, 124.8, 124.6, 124.5, 120.3, 115.6, 17.8 (некоторые сигналы не удалось однозначно отнести к основному изомеру).

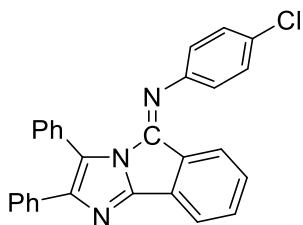
E-изомер 2.9n (минорный изомер):

¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 7.69 (шир. с, 1H, наложение сигналов основного изомера), 7.53 (шир. с, 1H, наложение сигналов основного изомера), 7.41 (шир. с, 1H, наложение сигналов основного изомера), 7.23 – 7.00 (м, 5H, наложение сигналов основного изомера), 6.47 (д, *J* = 8.0 Гц, 1H), 2.09 (с, 6H).

¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃) δ 134.6, 133.2, 129.5, 128.5, 126.3, 18.3 (некоторые сигналы не удалось однозначно отнести к минорному изомеру).

Соотношение изомеров в CDCl₃ исходя из данных ЯМР: *E*:*Z* ~ 1:2,5

МСВР (Положительная ионизация, MeOH) вычислено для C₁₈H₁₆N₃⁺ ([M+H]⁺) 274,1339 (измерено 274,1344).



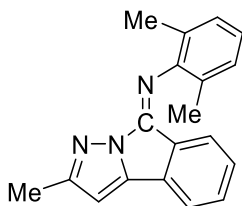
2.9o: Реакция 2-изоциано-4-хлорбензола (0,3 ммоль, 41 мг) с (2-(4,5-дифенил-1*H*-имидазол-2-ил)фенил)(тиофен-2-ил)иодоний трифлатом **2.8f** (0,1 ммоль, 65 мг) согласно **ОП6** с выделением продукта с помощью колоночной хроматографии (Градиентное элюирование: гексан:CH₂Cl₂ – 2:1 → 1:1 → 1:2) позволила получить *N*-(4-хлорфенил)-2,3-диметил-5*H*-имидазо[2,1-*a*]изоиндол-5-имин **2.9o** в виде оранжевого порошка, 28 мг (65 %). *T*_{пл} = 201 – 203 °С.

¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃) δ 7.72 (д, *J* = 7,6 Гц, 1H), 7.51 – 7.49 (м, 2H), 7.43 (д, *J* = 7,2 Гц, 2H), 7.36 (т, *J* = 7,6 Гц, 1H), 7.27 – 7.23 (м, 4H, наложение на сигнал остаточных протонов растворителя), 7.20 – 7.12 (м, 4H), 6.97 (т, *J* = 7,6 Гц, 1H), 6.76 (д, *J* = 8,0 Гц, 2H), 6.57 (д, *J* = 8,0 Гц, 1H).

¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃) δ 152.0, 147.0, 146.2, 144.5, 134.0, 133.1, 132.4, 131.1, 130.6, 129.9, 129.5, 128.9, 128.8, 128.4, 128.3, 127.9, 127.5, 127.4, 126.6, 120.7, 120.6.

В растворе существует в виде *E*-изомера в силу стерических причин.

МСВР (Положительная ионизация, MeOH) вычислено для $C_{30}H_{19}ClN_3^+$ ($[M+H]^+$) 432,1263 (измерено 432,1264).



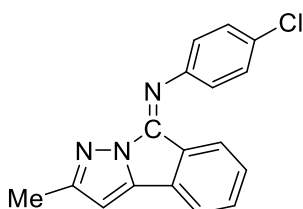
2.9p: Реакция 2-изоциано-1,3-диметилбензола (0,3 ммоль, 39 мг) с (2-(5-метил-1*H*-пиразол-3-ил)фенил)(тиофен-2-ил)иодоний трифлатом **2.8h** (0,1 ммоль, 52 мг) согласно **ОП6** с выделением продукта с помощью колоночной хроматографии (Градиентное элюирование: гексан:EtOAc – 30:1 → 10:1) позволила получить *N*-(2,6-диметилфенил)-2-метил-8*H*-пиразоло[5,1-*a*]изоиндол-8-имин **2.9p** в виде жёлтого порошка, 15 мг (52 %). $T_{пл} = 149 - 150$ °C.

1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$) δ 7.42 – 7.34 (м, 2H), 7.10 – 7.08 (м, 2H), 7.04 – 6.98 (м, 2H), 6.46 (д, $J = 8,0$ Гц, 1H), 6.21 (с, 1H), 2.42 (с, 3H), 2.12 (с, 6H).

^{13}C ЯМР (100 МГц, $CDCl_3$) δ 157.5, 145.7, 145.5, 132.5, 131.6, 130.3, 129.0, 128.3, 126.7, 126.2, 123.9, 121.0, 101.0, 18.4, 14.7. (сигнал от одного четвертичного углерода не обнаружен).

Судя по спектрам ЯМР соединение **2.9p** существует в растворе в виде одного изомера, предположительно *E*-изомера, или имеет место процесс быстрой изомеризации.

МСВР (Положительная ионизация, MeOH) вычислено для $C_{19}H_{18}N_3^+$ ($[M+H]^+$) 288,1496 (измерено 288,1506).



2.9q: Реакция 2-изоциано-4-хлорбензола (0,3 ммоль, 41 мг) с (2-(5-метил-1*H*-пиразол-3-ил)фенил)(тиофен-2-ил)иодоний трифлатом **2.8h** (0,1 ммоль, 52 мг) согласно **ОП6** с выделением продукта с помощью колоночной хроматографии (Градиентное элюирование: гексан: CH_2Cl_2 – 2:1 → 1:1) позволила получить *N*-(4-хлорфенил)-2-метил-8*H*-пиразоло[5,1-*a*]изоиндол-8-имин **2.9q**, жёлтый порошок, 16 мг (55 %). $T_{пл} = 182 - 184$ °C.

***E*-изомер 2.9q (основной изомер):**

1H ЯМР (400 МГц, $CDCl_3$) δ 7.42 (т, $J = 7.2$ Гц, 1H), 7.39 – 7.32 (м, 3H), 7.05– 7.01 (м, 3H), 6.77 (д, $J = 8.0$ Гц, 1H), 6.20 (с, 1H), 2.39 (с, 3H).

^{13}C ЯМР (100 МГц, $CDCl_3$) δ 158.1, 146.4, 145.7, 132.6, 132.4, 129.9, 129.5, 129.5, 128.8, 128.5, 127.5, 121.4, 121.3, 101.3, 14.6.

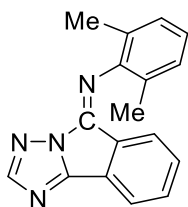
***Z*-изомер 2.9q (минорный изомер):**

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 7.88 (д, $J = 7.6$ Гц, 1H), 7.49 (т, $J = 7.6$ Гц, 1H), 7.44 – 7.40 (м, 1H, наложение сигналов основного изомера), 7.34 – 7.32 (м, 1H, наложение сигналов основного изомера), 7.15 (д, $J = 8.0$ Гц, 2H), 7.07 (м, 2H, наложение сигналов основного изомера), 6.08 (с, 1H), 2.39 (с, 3H).

^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ 145.8, 132.3, 128.9, 124.6, 122.9, 120.6, 100.6, 14.8 (данные сигналы были найдены с помощью корреляционной спектроскопии HSQC, другие сигналы от ядер ^{13}C для минорного изомера не могут быть найдены в силу низкой интенсивности или их не удалось однозначно отнести к минорному изомеру).

Соотношение изомеров в CDCl_3 исходя из данных ЯМР: $E:Z \sim 5:1$

МСВР (Положительная ионизация, MeOH) вычислено для $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{ClN}_3^+$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 294,0793 (измерено 294,0799).



2.9r: Реакция 2-изоциано-1,3-диметилбензола (0,3 ммоль, 39 мг) с (2-(1H-1,2,4-триазол-3-ил)фенил)(тиофен-2-ил)иодония трифлат **2.8i**, (0,1 ммоль, 51 мг) согласно ОП6 с выделением продукта с помощью колоночной хроматографии (Градиентное элюирование: гексан: CH_2Cl_2 – 2:1 \rightarrow гексан:EtOAc – 10:1) позволила получить *N*-(2,6-диметилфенил)-5H-[1,2,4]триазоло[5,1-*a*]изоиндол-5-имин **2.9r** в виде жёлтого масла, 15 мг (55 %).

***E*-изомер 2.9r (основной изомер):**

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 8.15 (с, 1H), 7.80 (д, $J = 7,6$ Гц, 1H), 7.52 (т, $J = 7,2$ Гц, 1H), 7.21 (т, $J = 7,6$ Гц, 1H), 7.14 – 7.06 (м, 3H), 6.59 (д, $J = 7,6$ Гц, 1H), 2.11 (с, 6H).

^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ 157.7, 144.5, 133.3, 131.6, 131.4, 128.6, 128.1, 126.8, 126.1, 122.0, 124.8, 18.3 (остальные сигналы не могут быть однозначно отнесены к основному изомеру).

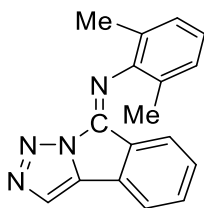
***Z*-изомер 2.9r (минорный изомер):**

^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 8.11 (д, $J = 6.4$ Гц, 1H), 7.88 (с, 1H), 7.83 (д, 1H, наложение сигналов основного изомера), 7.68 – 7.59 (м, 2H), 7.14 – 7.06 (м, 3H, наложение сигналов основного изомера), 2.10 (с, 6H, наложение сигналов основного изомера),).

^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3) δ 144.0, 136.0, 133.1, 131.2, 128.3, 126.6, 121.8, 18.3. (данные сигналы были найдены с помощью корреляционной спектроскопии HSQC, другие сигналы от ядер ^{13}C для минорного изомера не могут быть найдены в силу низкой интенсивности или их не удалось однозначно отнести к минорному изомеру).

Соотношение изомеров в CDCl_3 исходя из данных ЯМР: $E:Z \sim 1,4:1$

МСВР (Положительная ионизация, MeOH) вычислено для $C_{17}H_{15}N_4^+$ ($[M+H]^+$) 275,1292 (измерено 275,1293).



2.9s: Реакция 2-изоциано-1,3-диметилбензола (0,3 ммоль, 39 мг) с (2-(2*H*-1,2,3-триазол-4-ил)фенил)(мезитил)иодоний трифлатом **2.8j** (0,1 ммоль, 51 мг) согласно **ОП6**. Выделение данного продукта было значительно затруднено и нам не удалось выделить его в чистом виде. Выход **2.9s** по ЯМР: 17 %.

Подходящий для РСА кристалл был выращен из раствора в дихлорметане медленным упаривание и представлен на схеме 2.16.

МСВР (Положительная ионизация, MeOH) вычислено для $C_{17}H_{15}N_4^+$ ($[M+H]^+$) 275,1292 (измерено 275,1292, совпадает в этом случае).

Выводы

1. Показано, что прямое окисление 2-азолилодаренов Oxone® приводит к образованию новых представителей N-гетероцикл-координированных λ^5 -иоданов с экспериментально подтвержденной координацией гипервалентного атома иода и атома азота в азагетероцикле.

2. Исследование термической стабильности и реакционной способности полученного N-координированного 1-(2-иодилфенил)-1*H*-индазола выявило его схожую стабильность и бóльшую активность в реакции окисления 1-фенилэтанола в присутствии As₂O по сравнению с часто применяемым окислителем на основе иода(V) – IBX .

3. Разработан удобный и практичный метод окисления спиртов в соответствующие карбонильные соединения действием системы 1-(2-иодилфенил)-1*H*-индазол/As₂O в мягких условиях.

4. Впервые обнаружена новая фоторедокс-катализируемая реакция арилирования изонитрилов симметричными и несимметричными ДАИС с образованием соответствующих N-замещенных бензамидов и показано, что для успешного протекания реакции необходимы добавки нуклеофилов.

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

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

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

Список сокращений и условных обозначений

- ГФИП – 1,1,1,3,3,3-гексафторпропан-2-ол
- ГХ-МС – газовая хроматография с масс-спектрометрией
- ДАИС – диарилиодониевые соли
- ДМСО – диметилсульфоксид
- ДМФА – диметилформамид
- МСВР – масс-спектрометрия высокого разрешения
- МТБЭ – метил-*трет*-бутиловый эфир
- ПФК – полифосфорная кислота
- ПЭ – петролейный эфир 40-70
- ПЭГ – полиэтиленгликоль
- РСА – рентгеноструктурный анализ
- СГИ – соединения гипервалентного иода
- ТГФ – тетрагидрофуран
- ТФЭ – 2,2,2-трифторэтанол
- 1,2-DCE – 1,2-дихлорэтан
- 3DPAFIPN – органический фотокатализатор на основе тетра(дифениламин)-замещенного изофталонитрила
- 4CzIPN – органический фотокатализатор на основе тетра(карбазол)-замещенного изофталонитрила
- 4CzTPN – органический фотокатализатор на основе тетра(карбазол)-замещенного терефталонитрила
- Ac – ацетил
- Ar – арил
- BHT – 2,6-дитретбутил-4-метилфенол
- Bn – бензил
- Woc – *трет*-бутоксикарбонильная группа
- bpy – 2,2'-бипиридил
- DCC – N,N-дициклогексилкарбодиимид
- DMAP – 4-(диметиламино)пиридин
- DMDO – диметилдиоксиран
- DMP – Dess-Martin периодинан
- Et – этил
- HSQC – корреляционная спектроскопия между ядрами ^1H и ядрами ^{13}C

IBA – 2-иодозобензойная кислота

IBX – 2-иодоксибензойная кислота

LED – светодиод

*m*CPBA – 3-хлоробензойная кислота

Me – метил

Mes – 2,4,6-триметилфенил

Ms – метансульфонильная группа

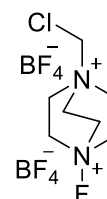
n-Bu – *n*-бутил

Oxone[®] - тройная соль 2KHSO₅·KHSO₄·K₂SO₄

Ph – фенил

rt – комнатная температура

Selectfluor[®] – коммерческий окислитель со структурной формулой



TBAF – тетра(*n*-бутил)аммоний фторид

TBD – 1,5,7-Триазабициклодек-5-ен

TBS – *tert*-бутил(диметил)силил

t-Bu – трет-бутил

TEMPO – 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-ил)оксил

Tf – трифторметансульфонильная группа

TIPS – триизопропилсилил

TMS – триметилсилил

Tol – *para*-метилфенил

Ts или *p*Ts – *para*-толуолсульфонильная группа

Список литературы

1. Yoshimura A., Zhdankin V. V. Advances in synthetic applications of hypervalent iodine compounds //Chemical reviews. – 2016. – Т. 116. – №. 5. – С. 3328-3435.
2. Yoshimura A., Zhdankin V. V. Recent progress in synthetic applications of hypervalent iodine (III) reagents //Chemical Reviews. – 2024. – Т. 124. – №. 19. – С. 11108-11186.
3. Zhdankin V. V. Organoiodine (V) reagents in organic synthesis //The Journal of Organic Chemistry. – 2011. – Т. 76. – №. 5. – С. 1185-1197.
4. Jovanovic D., Poliyodath Mohanan M., Huber S. M. Halogen, chalcogen, pnictogen, and tetrel bonding in non-covalent organocatalysis: An update //Angewandte Chemie International Edition. – 2024. – Т. 63. – №. 31. – С. e202404823.
5. Gusel'nikova O., Soldatova N. S., Postnikov P. S. Iodonium salts as reagents for surface modification: from preparation to reactivity in surface-assisted transformations //Aryl Diazonium Salts and Related Compounds: Surface Chemistry and Applications. – Cham : Springer International Publishing, 2022. – С. 79-96.
6. Yoshimura A., Yusubov M. S., Zhdankin V. V. Synthetic applications of pseudocyclic hypervalent iodine compounds //Organic & biomolecular chemistry. – 2016. – Т. 14. – №. 21. – С. 4771-4781.
7. Gakovic Z., Morgan K. J. Organic compounds of multivalent iodine. Part II. Ultraviolet spectra of some iodo- and iodoxy-benzenes //Journal of the Chemical Society B: Physical Organic. – 1967. – С. 416-418.
8. Sharefkin J. G., Saltzman H. Characterization of Iodobenzene and Its Homologs by Formation of Polyvalent Iodine Derivatives with Peracetic Acid //Analytical Chemistry. – 1963. – Т. 35. – №. 10. – С. 1428-1431.
9. Jaffe H., Leffler J. E. Synthesis of benziodathiazoles //The Journal of Organic Chemistry. – 1975. – Т. 40. – №. 6. – С. 797-799.
10. Balthazor T. M., Godar D. E., Stults B. R. Synthesis and structure of benziodazoles //The Journal of Organic Chemistry. – 1979. – Т. 44. – №. 9. – С. 1447-1449.
11. Macikenas D., Skrzypczak-Jankun E., Protasiewicz J. D. A new class of iodonium ylides engineered as soluble primary oxo and nitrene sources //Journal of the American Chemical Society. – 1999. – Т. 121. – №. 30. – С. 7164-7165.
12. Macikenas D., Skrzypczak-Jankun E., Protasiewicz J. D. Redirecting Secondary Bonds To Control Molecular and Crystal Properties of an Iodosyl-and an Iodylbenzene //Angewandte Chemie International Edition. – 2000. – Т. 39. – №. 11. – С. 2007-2010.

13. England J. *et al.* Oxoiron (IV) Complex of the Ethylene-Bridged Dialkylcyclam Ligand Me2EBC //Inorganic chemistry. – 2015. – T. 54. – №. 16. – C. 7828-7839.
14. Turlington C. R. *et al.* Half-sandwich Rh (Cp*) and Ir (Cp*) complexes with oxygen atom transfer reagents as ligands //Journal of Organometallic Chemistry. – 2015. – T. 792. – C. 81-87.
15. Turlington C. R. *et al.* Oxygen Atom Transfer to a Half-Sandwich Iridium Complex: Clean Oxidation Yielding a Molecular Product //Journal of the American Chemical Society. – 2014. – T. 136. – №. 10. – C. 3981-3994.
16. Turlington C. R. *et al.* Exploring oxidation of half-sandwich rhodium complexes: oxygen atom insertion into the rhodium–carbon bond of κ^2 -coordinated 2-phenylpyridine //Organometallics. – 2014. – T. 33. – №. 17. – C. 4442-4448.
17. Filimon S. A. *et al.* 3d-Metal Complexes Supported by a Bis(imidazolin-2-imino)pyridine Pincer Ligand–Synthesis, Structural Characterization, and Magnetic Properties //European Journal of Inorganic Chemistry. – 2014. – T. 2014. – №. 35. – C. 5997-6012.
18. Zhang K., Farha O. K., Hupp J. T., Nguyen S. T. Complete double epoxidation of divinylbenzene using Mn (porphyrin)-based porous organic polymers //Acs Catalysis. – 2015. – T. 5. – №. 8. – C. 4859-4866.
19. Wang B. Y., Žujović T., Turner D. A., Hadad C. M., Badjic J. D. Design, preparation, and study of catalytic gated baskets //The Journal of Organic Chemistry. – 2012. – T. 77. – №. 6. – C. 2675-2688.
20. Song F., Wang C., Lin W. A chiral metal–organic framework for sequential asymmetric catalysis //Chemical communications. – 2011. – T. 47. – №. 29. – C. 8256-8258.
21. Cho S. H., Gadzikwa T., Afshari M., Nguyen S. T., Hupp J. T. [Bis(catechol)salen]Mn^{III} Coordination Polymers as Support-Free Heterogeneous Asymmetric Catalysts for Epoxidation. – 2007 – №. 31. – C. 4863-4867.
22. Meprathu B. V., Protasiewicz J. D. Synthesis and characterization of novel polyvalent organoiodine compounds //Arkivoc. – 2003. – T. 6. – C. 83-90.
23. Meprathu B. V., Justik M. W., Protasiewicz J. D. *ortho*-Phosphoryl stabilized hypervalent iodosyl-and iodyl-benzene reagents //Tetrahedron letters. – 2005. – T. 46. – №. 31. – C. 5187-5190.
24. Meprathu B. V., Protasiewicz J. D. Enhancing the solubility for hypervalent *ortho*-sulfonyl iodine compounds //Tetrahedron. – 2010. – T. 66. – №. 31. – C. 5768-5774.
25. Ochiai M., Nakano A., Yoshimura A., Miyamoto K., Hayashi S., Nakanishi W. Imido transfer of sulfonylimino- λ 3-bromane makes possible the synthesis of sulfonylimino- λ^3 -iodanes //Chemical communications. – 2009. – №. 8. – C. 959-961.
26. Kimura T., Hamada S., Furuta T., Takemoto Y., Kobayashi Y. Synthesis and Properties of *ortho-t*-BuSO₂C₆H₄-Substituted Iodonium Ylides //Crystals. – 2021. – T. 11. – №. 9. – C. 1085.

27. Thai P., Frey B. L., Figgins M. T., Thompson R. R., Carmieli R., Powers D. C. Selective multi-electron aggregation at a hypervalent iodine center by sequential disproportionation //Chemical Communications. – 2023. – T. 59. – №. 29. – C. 4308-4311.
28. Wirth T., Hirt U. H. Chiral hypervalent iodine compounds //Tetrahedron: Asymmetry. – 1997. – T. 8. – №. 1. – C. 23-26.
29. Hirt U. H., Spingler B., Wirth T. New chiral hypervalent iodine compounds in asymmetric synthesis //The Journal of Organic Chemistry. – 1998. – T. 63. – №. 22. – C. 7674-7679.
30. Hirt U. H., Schuster M. F., French A. N., Wiest O. G., Wirth, T. Chiral hypervalent organoiodine (III) compounds //European Journal of Organic Chemistry. – 2001. – T. 2001. – №. 8. – C. 1569-1579.
31. Yudasaka M., Maruyama T., Yamaguchi E., Tada N., Itoh A. Synthesis, Characterization, and Reaction of a Both Inter-and Intramolecularly Coordinated Pseudocyclic Iodosylbenzene–Trifluoroacetic Acid Complexes //European Journal of Organic Chemistry. – 2018. – T. 2018. – №. 4. – C. 550-556.
32. Fujita M., Okuno S., Lee H. J., Sugimura T., Okuyama T. Enantiodifferentiating tetrahydrofuranylation of but-3-enyl carboxylates using optically active hypervalent iodine (III) reagents via a 1,3-dioxan-2-yl cation intermediate //Tetrahedron Letters. – 2007. – T. 48. – №. 49. – C. 8691-8694.
33. Fujita M., Ookubo Y., Sugimura T. Asymmetric cycloetherification based on a chiral auxiliary for 4-acyloxy-1-butene substrates during oxidation with iodosylbenzene via a 1, 3-dioxan-2-yl cation //Tetrahedron Letters. – 2009. – T. 50. – №. 12. – C. 1298-1300.
34. Fujita M., Yoshida Y., Miyata K., Wakisaka A., Sugimura T. Enantiodifferentiating endo-Selective Oxylactonization of ortho-Alk-1-enylbenzoate with a Lactate-Derived Aryl- λ^3 -Iodane //Angew. Chem. – 2010. – T. 122. – C. 7222-7225.
35. Fujita M., Wakita M., Sugimura T. Enantioselective Prévost and Woodward reactions using chiral hypervalent iodine (III): switchover of stereochemical course of an optically active 1, 3-dioxolan-2-yl cation //Chemical Communications. – 2011. – T. 47. – №. 13. – C. 3983-3985.
36. Fujita M., Mori K., Shimogaki M., Sugimura T. Asymmetric synthesis of 4, 8-dihydroxyisochroman-1-one polyketide metabolites using chiral hypervalent iodine (III) //Organic letters. – 2012. – T. 14. – №. 5. – C. 1294-1297.
37. Shimogaki M., Fujita M., Sugimura T. Enantioselective Oxidation of Alkenylbenzoates Catalyzed by Chiral Hypervalent Iodine (III) To Yield 4-Hydroxyisochroman-1-ones //European Journal of Organic Chemistry. – 2013. – T. 2013. – №. 31. – C. 7128-7138.

38. Takesue T., Fujita M., Sugimura T., Akutsu H. A series of two oxidation reactions of ortho-alkenylbenzamide with hypervalent iodine (III): a concise entry into (3 R, 4 R)-4-hydroxymellein and (3 R, 4 R)-4-hydroxy-6-methoxymellein // *Organic letters*. – 2014. – T. 16. – №. 17. – C. 4634-4637.
39. Malmedy F., Wirth T. Stereoselective ketone rearrangements with hypervalent iodine reagents // *Chemistry–A European Journal*. – 2016. – T. 22. – №. 45. – C. 16072-16077.
40. Farid U., Wirth T. Highly stereoselective metal-free oxyaminations using chiral hypervalent iodine reagents // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2012. – T. 51. – №. 14. – C. 3462-3465.
41. Röben C., Souto J. A., González Y., Lishchynskyi A., Muñiz K. Enantioselective metal-free diamination of styrenes // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2011. – T. 50. – №. 40. – C. 9478-9482.
42. Braddock D. C., Cansell G., Hermitage S. A. *Ortho*-substituted iodobenzenes as novel organocatalysts for bromination of alkenes // *Chemical communications*. – 2006. – №. 23. – C. 2483-2485.
43. Richardson R. D., Page T. K., Altermann S., Paradine S. M., French A. N., Wirth T. Enantioselective α -oxytosylation of ketones catalysed by iodoarenes // *Synlett*. – 2007. – T. 2007. – №. 04. – C. 0538-0542.
44. Altermann S. M., Wirth T. *et al.* Catalytic enantioselective α -oxysulfonylation of ketones mediated by iodoarenes. // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2008. – T. 2008. – №. 31. – C. 5315-5328.
45. Uyanik M., Yasui T., Ishihara K. Enantioselective Kita oxidative spirolactonization catalyzed by in situ generated chiral hypervalent iodine (III) species // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2010. – T. 49. – №. 12. – C. 2175-2177.
46. Uyanik M., Yasui T., Ishihara K. Chiral hypervalent iodine-catalyzed enantioselective oxidative Kita spirolactonization of 1-naphthol derivatives and one-pot diastereo-selective oxidation to epoxyspirolactones // *Tetrahedron*. – 2010. – T. 66. – №. 31. – C. 5841-5851.
47. Uyanik M., Ishihara K. Conformationally-flexible chiral hypervalent organoiodine catalysts for enantioselective oxidative transformations // *Journal of Synthetic Organic Chemistry, Japan*. – 2012. – T. 70. – №. 11. – C. 1116-1122.
48. Gelis C., Dumoulin A., Bekkaye M., Neuville L., Masson G. Chiral hypervalent iodine (III) catalyst promotes highly enantioselective sulfonyl- and phosphoryl-oxylactonizations // *Organic letters*. – 2017. – T. 19. – №. 1. – C. 278-281.
49. Haubenreisser S., Wöste T. H., Martínez C., Ishihara K., Muñiz K. Structurally defined molecular hypervalent iodine catalysts for intermolecular enantioselective reactions // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2016. – T. 55. – №. 1. – C. 413-417.

50. Muniz K., Fra L. Enantioselective 4-hydroxylation of phenols under chiral organoiodine (I/III) catalysis // *Synthesis*. – 2017. – T. 49. – №. 13. – C. 2901-2906.
51. Hokamp T., Wirth T. Hypervalent iodine (III)-catalysed enantioselective α -acetoxylation of ketones // *Chemistry–A European Journal*. – 2020. – T. 26. – №. 46. – C. 10417-10421.
52. Cots E., Rintjema J., Bravo F., Muniz K. Deciphering the keys for high enantioselectivity in hypervalent iodine-catalyzed 1, 2-difunctionalization: Improved synthesis of ishihara–muñiz precatalysts // *Organic letters*. – 2021. – T. 23. – №. 16. – C. 6429-6434.
53. Uyanik M., Yasui T., Ishihara K. Hydrogen bonding and alcohol effects in asymmetric hypervalent iodine catalysis: enantioselective oxidative dearomatization of phenols // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2013. – T. 52. – №. 35. – C. 9215-9218.
54. Mizar P., Laverny A., El-Sherbini M., Farid U., Brown M., Malmedy F., Wirth T. Enantioselective diamination with novel chiral hypervalent iodine catalysts // *Chemistry–A European Journal*. – 2014. – T. 20. – №. 32. – C. 9910-9913.
55. Hempel C., Maichle-Mössmer C., Pericàs M. A., Nachtsheim, B. J. Modular synthesis of triazole-based chiral iodoarenes for enantioselective spirocyclizations // *Advanced Synthesis & Catalysis*. – 2017. – T. 359. – №. 17. – C. 2931-2941.
56. Abazid A. H., Nachtsheim B. J. A triazole-substituted aryl iodide with omnipotent reactivity in enantioselective oxidations // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2020. – T. 59. – №. 4. – C. 1479-1484.
57. Abazid A. H., Clamor N., Nachtsheim B. J. An enantioconvergent benzylic hydroxylation using a chiral aryl iodide in a dual activation mode // *ACS Catalysis*. – 2020. – T. 10. – №. 15. – C. 8042-8048.
58. Abazid A. H., Nachtsheim B. J. Application of chiral triazole-substituted iodoarenes in the enantioselective construction of spirooxazolines // *Chemical Communications*. – 2021. – T. 57. – №. 70. – C. 8822-8825.
59. Abazid A. H., Hollwedel T. N., Nachtsheim B. J. Stereoselective oxidative cyclization of N-allyl benzamides to oxaz(ol)ines // *Organic letters*. – 2021. – T. 23. – №. 13. – C. 5076-5080.
60. Damrath M., Scheele T., Duvinage D., Neudecker T., Nachtsheim, B. J. Chiral triazole-substituted iodonium salts in enantioselective halogen bond catalysis // *ACS Catalysis*. – 2024. – T. 15. – №. 1. – C. 422-431.
61. Brown M., Delorme M., Malmedy F., Malmgren J., Olofsson B., Wirth T. Synthesis of new chiral diaryliodonium salts // *Synlett*. – 2015. – T. 26. – №. 11. – C. 1573-1577.
62. Rae J., Frey J., Jerhaoui S., Choppin S., Wencel-Delord J., Colobert F. Synthesis of axially chiral C–N scaffolds via asymmetric coupling with enantiopure sulfinyl iodanes // *ACS Catalysis*. – 2018. – T. 8. – №. 4. – C. 2805-2809.

63. Zhdankin V. V., Kuposov A. Y., Su L., Boyarskikh V. V., Netzel B. C., Young V. G. Synthesis and structure of amino acid-derived benziiodazoles: New hypervalent iodine heterocycles //Organic letters. – 2003. – T. 5. – №. 9. – C. 1583-1586.
64. Yoshimura A., Zhdankin V. V., Yusubov M. S. *et al.* Synthesis of arylbenziodoxoles using pseudocyclic benziodoxole triflate and arenes //Arkivoc. – 2020. – T. 2020. – №. 4. – C. 35-49.
65. Yoshimura A. *et al.* Preparation, structure, and reactivity of pseudocyclic β -trifluorosulfonyloxy vinylbenziodoxolone derivatives //Advanced Synthesis & Catalysis. – 2021. – T. 363. – №. 13. – C. 3365-3371.
66. Yoshimura A., Huss C. D., Saito A., Kitamura T., Zhdankin V. V. 2-Iodosylbenzoic acid activated by trifluoromethanesulfonic anhydride: Efficient oxidant and electrophilic reagent for preparation of iodonium salts //New Journal of Chemistry. – 2021. – T. 45. – №. 36. – C. 16434-16437.
67. Yoshimura A., Nguyen K. C., Klasen S. C., Saito A., Nemykin V. N., Zhdankin V. V. Preparation, structure, and versatile reactivity of pseudocyclic benziodoxole triflate, new hypervalent iodine reagent //Chemical Communications. – 2015. – T. 51. – №. 37. – C. 7835-7838.
68. Yoshimura A., Postnikov P. S., Yusubov M. S., Zhdankin V. V. *et al.* Hypervalent Iodine-Catalyzed Synthesis of 1, 2, 4-Oxadiazoles from Aldoximes and Nitriles //Asian Journal of Organic Chemistry. – 2016. – T. 5. – №. 9. – C. 1128-1133.
69. Yoshimura A., Postnikov P. S., Yusubov M. S., Zhdankin V. V. *et al.* Preparation, Structure, and Reactivity of Pseudocyclic Benziodoxole Tosylates: New Hypervalent Iodine Oxidants and Electrophiles //Chemistry–A European Journal. – 2017. – T. 23. – №. 3. – C. 691-695.
70. Koller R., Huchet Q., Battaglia P., Welch J. M., Togni, A. Acid-mediated formation of trifluoromethyl sulfonates from sulfonic acids and a hypervalent iodine trifluoromethylating agent //Chemical communications. – 2009. – №. 40. – C. 5993-5995.
71. Koller R., Stanek K., Stolz D., Aardoom R., Niedermann K., Togni, A. Zinc-mediated formation of trifluoromethyl ethers from alcohols and hypervalent iodine trifluoromethylation reagents //Angewandte Chemie International Edition. – 2009. – T. 48. – №. 24. – C. 4332-4336.
72. Wang Z., Herraiz A. G., Del Hoyo A. M., Suero M. G. Generating carbyne equivalents with photoredox catalysis //Nature. – 2018. – T. 554. – №. 7690. – C. 86-91.
73. Wang Z., Jiang L., Sarró P., Suero M. G. Catalytic cleavage of C (sp²)–C (sp²) bonds with Rh-carbynoids //Journal of the American Chemical Society. – 2019. – T. 141. – №. 39. – C. 15509-15514.
74. Saito M., Kobayashi Y., Takemoto Y. Divergent and chemoselective transformations of thioamides with designed carbene equivalents //Chemistry–A European Journal. – 2019. – T. 25. – №. 44. – C. 10314-10318.

75. Yoshimura A., Postnikov P. S., Yusubov M. S., Zhdankin V. V. *et al.* Pseudocyclic arylbenziodoxaboroles: efficient benzyne precursors triggered by water at room temperature //Chemistry–A European Journal. – 2017. – T. 23. – №. 66. – C. 16738-16742.
76. Vlasenko Y. A., Yusubov M. S., Shafir A., Postnikov P. S. Hypervalent iodine in the structure of N-heterocycles: Synthesis, structure, and application in organic synthesis //Chemistry of Heterocyclic Compounds. – 2020. – T. 56. – №. 7. – C. 854-866.
77. Xie F., Zhang Z., Yu X., Tang G., Li X. Diaryliodoniums by Rhodium (III)-Catalyzed C-H Activation: Mild Synthesis and Diversified Functionalizations //Angewandte Chemie. – 2015. – T. 127. – №. 25. – C. 7513-7517.
78. Vlasenko Y. A., Postnikov P. S., Trusova M. E., Shafir A., Zhdankin V. V., Yoshimura A., Yusubov M. S. Synthesis of five-membered iodine–nitrogen heterocycles from benzimidazole-based iodonium salts //The Journal of organic chemistry. – 2018. – T. 83. – №. 19. – C. 12056-12070.
79. Boelke A., Vlasenko Y. A., Yusubov M. S., Nachtsheim B. J., Postnikov P. S. Thermal stability of N-heterocycle-stabilized iodanes – a systematic investigation //Beilstein Journal of Organic Chemistry. – 2019. – T. 15. – №. 1. – C. 2311-2318.
80. Aertker K., Rama R. J., Opalach J., Muniz K. Vicinal difunctionalization of alkenes under iodine (III) catalysis involving Lewis base adducts //Advanced Synthesis & Catalysis. – 2017. – T. 359. – №. 8. – C. 1290-1294.
81. Boelke A., Lork E., Nachtsheim B. J. N-heterocycle-stabilized iodanes: from structure to reactivity //Chemistry–A European Journal. – 2018. – T. 24. – №. 70. – C. 18653-18657.
82. Kuczmera T. J., Puylaert P., Nachtsheim B. J. Oxidation of benzylic alcohols to carbonyls using N-heterocyclic stabilized λ^3 -iodanes //Beilstein Journal of Organic Chemistry. – 2024. – T. 20. – №. 1. – C. 1677-1683.
83. Boelke A., Sadat S., Lork E., Nachtsheim B. J. Pseudocyclic bis-N-heterocycle-stabilized iodanes–synthesis, characterization and applications //Chemical Communications. – 2021. – T. 57. – №. 60. – C. 7434-7437.
84. Kuczmera T. J., Boelke A., Nachtsheim B. J. Stabilization of Ethynyl-Substituted Aryl- λ^3 -Iodanes by Tethered N-Heterocycles //European Journal of Organic Chemistry. – 2022. – T. 2022. – №. 22. – C. e202200276.
85. Boelke A., Nachtsheim B. J. Evolution of N-Heterocycle-substituted iodoarenes (NHAs) to efficient organocatalysts in iodine (I/III)-mediated oxidative transformations //Advanced Synthesis & Catalysis. – 2020. – T. 362. – №. 1. – C. 184-191.
86. Di Tommaso E. M., Walther M., Staubitz A., Olofsson B. *ortho*-Functionalization of azobenzenes via hypervalent iodine reagents //Chemical Communications. – 2023. – T. 59. – №. 34. – C. 5047-5050.

87. Zhdankin V. V., Koposov A. Y., Netzel B. C., Yashin N. V., Rempel B. P., Ferguson M. J., Tykwinski R. R. IBX amides: a new family of hypervalent iodine reagents // *Angewandte Chemie-International Edition*. – 2003. – T. 42. – №. 19. – C. 2194-2196.
88. Zhdankin V. V., Litvinov D. N., Koposov A. Y., Luu T., Ferguson M. J., McDonald R., Tykwinski R. R. Preparation and structure of 2-iodoxybenzoate esters: soluble and stable periodinane oxidizing reagents // *Chemical Communications*. – 2004. – №. 1. – C. 106-107.
89. Zhdankin V. V., Koposov 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. – T. 70. – №. 16. – C. 6484-6491.
90. Koposov A. Y., Zhdankin V. V. Selective oxidation of sulfides to sulfoxides using IBX-esters // *Synthesis*. – 2005. – T. 2005. – №. 01. – C. 22-24.
91. Chung W. J., Kim D. K., Lee Y. S. Simple preparation of polymer supported IBX esters and amides and their oxidative properties // *Tetrahedron letters*. – 2003. – T. 44. – №. 52. – C. 9251-9254.
92. Jang H. S., Chung W. J., Lee Y. S. Macroporous polystyrene-supported IBX amide: the improved oxidative properties in various solvents // *Tetrahedron letters*. – 2007. – T. 48. – №. 21. – C. 3731-3734.
93. Jeffery E. A., Andrews L. J., Keefer R. M. The Nitro Group as an *ortho*-Participant in the Dissociation of Iodobenzene Dichloride // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1965. – T. 30. – №. 2. – C. 617-620.
94. Nikiforov V. A., Karavan V. S., Miltsov S. A., Selivanov S. I., Kolehmainen E., Wegelius E., Nissinen M. Hypervalent iodine compounds derived from *o*-nitroiodobenzene and related compounds: syntheses and structures // *Arkivoc*. – 2003. – T. 6. – C. 191-200.
95. Koposov A. Y., Litvinov D. N., Zhdankin V. V. 2-Iodoxybenzenesulfamides: new pseudobenziodoxole-based hypervalent iodine reagents // *Tetrahedron letters*. – 2004. – T. 45. – №. 13. – C. 2719-2721.
96. Koposov A. Y., Nemykin V. N., Zhdankin V. V. Intra- and intermolecular interactions in the solid state structure of 2-iodylbenzenesulfonamides: a heptacoordinated organic iodine (V) compound // *New Journal of Chemistry*. – 2005. – T. 29. – №. 8. – C. 998-1000.
97. Zhdankin V. V., Goncharenko R. N., Litvinov D. N., Koposov, A. Y. Derivatives of 2-iodoxybenzenesulfonic acid: new pseudocyclic hypervalent iodine reagents // *Arkivoc*. – 2005. – T. 4. – C. 8-18.
98. Ladziata U., Koposov A. Y., Lo K. Y., Willging J., Nemykin V. N., Zhdankin V. V. Synthesis, structure, and chemoselective reactivity of *N*-(2-iodylphenyl) acylamides: hypervalent

iodine reagents bearing a pseudo-six-membered ring scaffold //Angewandte Chemie International Edition. – 2005. – T. 44. – №. 43. – C. 7127-7131.

99. Ladziata U., Willging J., Zhdankin V. V. Facile preparation and reactivity of polymer-supported N-(2-Iodyl-phenyl)-acylamide, an efficient oxidizing system //Organic Letters. – 2006. – T. 8. – №. 1. – C. 167-170.

100. Ladziata U., Carlson J., Zhdankin V. V. Synthesis and oxidative reactivity of new chiral hypervalent iodine (V) reagents based on (S)-proline //Tetrahedron letters. – 2006. – T. 47. – №. 35. – C. 6301-6304.

101. Mailyan A. K., Geraskin I. M., Nemykin V. N., Zhdankin V. V. Preparation, X-ray structure, and oxidative reactivity of N-(2-iodylphenyl) tosylamides and 2-iodylphenyl tosylate: iodylarenes stabilized by *ortho*-substitution with a sulfonyl group //The Journal of organic chemistry. – 2009. – T. 74. – №. 21. – C. 8444-8447.

102. Altermann S. M., Schäfer S., Wirth T. New chiral hypervalent iodine (V) compounds as stoichiometric oxidants //Tetrahedron. – 2010. – T. 66. – №. 31. – C. 5902-5907.

103. Moorthy J. N., Senapati K., Parida K. N. 6-Membered pseudocyclic IBX acids: syntheses, X-ray structural characterizations, and oxidation reactivities in common organic solvents //The Journal of Organic Chemistry. – 2010. – T. 75. – №. 24. – C. 8416-8421.

104. Koposov A. Y., Karimov R. R., Geraskin I. M., Nemykin V. N., Zhdankin V. V. 2-Iodylphenol ethers: Preparation, X-ray crystal structure, and reactivity of new hypervalent iodine (V) oxidizing reagents //The Journal of Organic Chemistry. – 2006. – T. 71. – №. 22. – C. 8452-8458.

105. Yoshimura A., Banek C. T., Yusubov M. S., Nemykin V. N., Zhdankin V. V. Preparation, X-ray structure, and reactivity of 2-iodylpyridines: recyclable hypervalent iodine (V) reagents //The Journal of organic chemistry. – 2011. – T. 76. – №. 10. – C. 3812-3819.

106. Cui L. Q., Dong Z. L., Liu K., Zhang C. Design, synthesis, structure, and dehydrogenation reactivity of a water-soluble o-iodoxybenzoic acid derivative bearing a trimethylammonium group //Organic Letters. – 2011. – T. 13. – №. 24. – C. 6488-6491.

107. Duan Y. N., Cui L. Q., Zuo L. H., Zhang C. Recyclable Hypervalent-Iodine-Mediated Dehydrogenative α , β' -Bifunctionalization of β -Keto Esters Under Metal-Free Conditions //Chemistry—A European Journal. – 2015. – T. 21. – №. 37. – C. 13052-13057.

108. Duan Y. N., Zhang Z., Zhang C. Recyclable hypervalent-iodine-mediated dehydrogenative cyclopropanation under metal-free conditions //Organic Letters. – 2016. – T. 18. – №. 23. – C. 6176-6179.

109. Jiang S., Yan T. S., Han Y. C., Cui L. Q., Xue X. S., Zhang C. Hypervalent-iodine-mediated formation of epoxides from carbon (sp²)–carbon (sp³) single bonds //The Journal of Organic Chemistry. – 2017. – T. 82. – №. 22. – C. 11691-11702.

110. Shen H. J., Duan Y. N., Zheng K., Zhang C. Redetermination of the structure of a water-soluble hypervalent iodine (V) reagent AIBX and its synthetic utility in the oxidation of alcohols and synthesis of isoxazoline N-oxides //The Journal of Organic Chemistry. – 2019. – T. 84. – №. 22. – C. 14381-14393.
111. Shen H. J., Hu Z. N., Zhang C. Singlet oxygen generation from a water-soluble hypervalent iodine (V) reagent AIBX and H₂O₂: an access to artemisinin //The Journal of Organic Chemistry. – 2021. – T. 87. – №. 6. – C. 3885-3894.
112. Harschneck T., Hummel S., Kirsch S. F., Klahn P. Practical azidation of 1, 3-dicarbonyls //Chemistry–A European Journal. – 2012. – T. 18. – №. 4. – C. 1187-1193.
113. Klahn P., Erhardt H., Kotthaus A., Kirsch S. F. The synthesis of α -azidoesters and geminal triazides //Angewandte Chemie International Edition. – 2014. – T. 53. – №. 30. – C. 7913-7917.
114. Bredenkamp A., Mohr F., Kirsch S. F. Synthesis of isatins through direct oxidation of indoles with IBX-SO₃K/NaI //Synthesis. – 2015. – T. 47. – №. 13. – C. 1937-1943.
115. Boppiseti J. K., Birman V. B. Asymmetric Oxidation of o-Alkylphenols with Chiral 2-(o-Iodoxyphenyl)-oxazolines //Organic letters. – 2009. – T. 11. – №. 6. – C. 1221-1223.
116. Maity A., Hyun S. M., Wortman A. K., Powers D. C. Oxidation catalysis by an aerobically generated Dess–Martin periodinane analogue //Angewandte Chemie International Edition. – 2018. – T. 57. – №. 24. – C. 7205-7209.
117. Zhdankin V. V., Kuposov A. Y., Yashin N. V. Complexes of hypervalent iodine compounds with nitrogen ligands //Tetrahedron letters. – 2002. – T. 43. – №. 33. – C. 5735-5737.
118. Xiao X., Greenwood N. S., Wengryniuk S. E. Dearomatization of Electron-Deficient Phenols to *ortho*-Quinones: Bidentate Nitrogen-Ligated Iodine (V) Reagents //Angewandte Chemie. – 2019. – T. 131. – №. 45. – C. 16327-16333.
119. Xiao X., Roth J. M., Greenwood N. S., Velopolcek M. K., Aguirre J., Jalali M., Ariaifard A., Wengryniuk S. E. Bidentate nitrogen-ligated I (V) reagents, Bi (N)-HVI: preparation, stability, structure, and reactivity //The Journal of organic chemistry. – 2021. – T. 86. – №. 9. – C. 6566-6576.
120. Jalali M., Bissember, A. C., Yates, B. F., Wengryniuk, S. E., Ariaifard, A. Oxidation of electron-deficient phenols mediated by hypervalent iodine (V) reagents: Fundamental mechanistic features revealed by a density functional theory-based investigation //The Journal of organic chemistry. – 2021. – T. 86. – №. 17. – C. 12237-12246.
121. Antonkin N. S., Vlasenko Y. A., Yoshimura A., Smirnov V. I., Borodina T. N., Zhdankin V. V., Yusubov M. S., Shafir A., Postnikov P. S. Preparation and Synthetic Applicability of Imidazole-Containing Cyclic Iodonium Salts //The Journal of organic chemistry. – 2021. – T. 86. – №. 10. – C. 7163-7178.

122. Peng X., Rahim A., Peng W., Jiang F., Gu Z., Wen S. Recent progress in cyclic aryliodonium chemistry: syntheses and applications //Chemical Reviews. – 2023. – Т. 123. – №. 4. – С. 1364-1416.
123. Greenbaum F. R. Improved method for the preparation of calcium or ammonium salts of iodoxybenzoic acid //Am. J. Pharm. – 1936. – Т. 108. – С. 17-22.
124. Frigerio M., Santagostino M., Sputore S. A user-friendly entry to 2-iodoxybenzoic acid (IBX) //Journal of Organic Chemistry. – 1999. – Т. 64. – №. 12. – С. 4537-4538.
125. Dess D. B., Martin J. C. Readily accessible 12-I-5 oxidant for the conversion of primary and secondary alcohols to aldehydes and ketones //The Journal of Organic Chemistry. – 1983. – Т. 48. – №. 22. – С. 4155-4156.
126. Ireland R. E., Liu L. An improved procedure for the preparation of the Dess-Martin periodinane //The Journal of Organic Chemistry. – 1993. – Т. 58. – №. 10. – С. 2899-2899.
127. Власенко Ю.А. Синтез, исследование структуры и реакционной способности азот-координированных соединений гипервалентного иода: дис. ... канд. хим. наук: 1.4.3 / Власенко Ю.А. – Новосибирск, 2022. – Режим доступа: https://web3.nioch.nsc.ru/nioch/templates/purity_iii/files/avtoreferats/VlasenkoYuA_diss.pdf
128. Soldatova N., Postnikov P., Troyan A. A., Yoshimura A., Yusubov M. S., Zhdankin V. V. Mild and efficient synthesis of iodylarenes using oxone as oxidant //Tetrahedron Letters. – 2016. – Т. 57. – №. 37. – С. 4254-4256.
129. McQuaid K. M., Pettus T. R. R. Chemoselective epoxidation of electron deficient enones with iodosylbenzene //Synlett. – 2004. – Т. 2004. – №. 13. – С. 2403-2405.
130. Fletcher J. C. The reaction of iodobenzene-p-sulphonyl chloride (pipsyl chloride) with certain amino acids and peptides, and with insulin //Biochemical Journal. – 1967. – Т. 102. – №. 3. – С. 815-824.
131. Plumb J. B., Harper D. J. 2-Iodoxybenzoic Acid //ChemInform. – 1990. – Т. 21. – №. 51. – С. 3.
132. Рекомендации комитета экспертов по транспортировке опасных товаров и по глобальной универсальной системе классификации и маркировки химикатов при ООН, 2018. Режим доступа: <https://unece.org/DAM/trans/doc/2018/dgac10c3/ST-SG-AC.10-C.3-2018-78e.pdf> (дата обращения 03/12/2025).
133. Nicolaou K. C., Montagnon T., Baran P. S., Zhong Y. L. Iodine (V) reagents in organic synthesis. Part 4. o-Iodoxybenzoic acid as a chemospecific tool for single electron transfer-based oxidation processes //Journal of the American Chemical Society. – 2002. – Т. 124. – №. 10. – С. 2245-2258.

134. Antonkin N. S., Vlasenko Y. A., Puylaert P., Nachtsheim B. J., Postnikov P. S. N-Heterocycle-coordinated λ^5 -iodanes as IBX alternatives for alcohol oxidations //Chemical Communications. – 2025. – T. 61. – №. 4. – C. 756-759.
135. Yu Z. *et al.* Recent Advances of Hypervalent Iodine (III) Reagents upon Visible Light Irradiation //Chinese Journal of Organic Chemistry. – 2023. – T. 43. – №. 12. – C. 4106-4140.
136. Wang R., Jiang H., Cheng Y., Kadi A. A., Fun H. K., Zhang Y., Yu S. Somophilic isocyanide insertion: synthesis of 6-arylated and 6-trifluoromethylated phenanthridines //Synthesis. – 2014. – T. 46. – №. 20. – C. 2711-2726.
137. He Z., Bae M., Wu J., Jamison T. F. Synthesis of highly functionalized polycyclic quinoxaline derivatives using visible-light photoredox catalysis //Angewandte Chemie International Edition – 2014. – T. 126. – №. 52. – C. 14679-14683.
138. Jiang H., Cheng Y., Wang R., Zhang Y., Yu S. Synthesis of isoquinolines via visible light-promoted insertion of vinyl isocyanides with diaryliodonium salts //Chemical Communications. – 2014. – T. 50. – №. 46. – C. 6164-6167.
139. Chen J. Y., Wu H. Y., Song H. Y., Li H. X., Jiang J., Yang T. B., He W. M. Visible-light-induced annulation of iodonium Ylides and 2-isocyanobiaryls to access 6-arylated phenanthridines //The Journal of Organic Chemistry. – 2023. – T. 88. – №. 13. – C. 8360-8368.
140. Curran D. P., Liu H. New 4+1 radical annulations. A formal total synthesis of (+)-camptothecin //Journal of the American Chemical Society. – 1992. – T. 114. – №. 14. – C. 5863-5864.
141. Kaur T., Wadhwa P., Bagchi S., Sharma, A. Isocyanide based [4+ 1] cycloaddition reactions: an indispensable tool in multi-component reactions (MCRs) //Chemical Communications. – 2016. – T. 52. – №. 43. – C. 6958-6976.
142. DeVoe R. J., Olofson P. M., Sahyun M. R. V. Photochemistry and photophysics of σ -onium salts //Advances in photochemistry. – 1992. – T. 17. – C. 313-355.
143. Majek M., Jacobi von Wangelin A. Mechanistic perspectives on organic photoredox catalysis for aromatic substitutions //Accounts of Chemical Research. – 2016. – T. 49. – №. 10. – C. 2316-2327.
144. Sung K., Chen C. C. Kinetics and mechanism of acid-catalyzed hydrolysis of cyclohexyl isocyanide and pKa determination of N-cyclohexylnitrilium ion //Tetrahedron Letters. – 2001. – T. 42. – №. 29. – C. 4845-4848.
145. Grewer C., Brauer H. D. Mechanism of the triplet-state quenching by molecular oxygen in solution //The Journal of Physical Chemistry. – 1994. – T. 98. – №. 16. – C. 4230-4235.
146. Neufeldt S. R., Sanford M. S. Combining Transition Metal Catalysis with Radical Chemistry: Dramatic Acceleration of Palladium-Catalyzed C–H Arylation with Diaryliodonium Salts //Advanced synthesis & catalysis. – 2012. – T. 354. – №. 18. – C. 3517-3522.

147. Bunescu A., Abdelhamid Y., Gaunt M. J. Multicomponent alkene azidoarylation by anion-mediated dual catalysis // *Nature*. – 2021. – T. 598. – №. 7882. – C. 597-603.
148. Hatton J., Stuart D. R. Synthesis of N-Aryl Carbamates from Aryl (TMP) iodonium Salts via C–N Coupling // *Organic Letters*. – 2025. – T. 27. – №. 5. – C. 1130-1135.
149. Basu S., Sandtorv A. H., Stuart D. R. Imide arylation with aryl (TMP) iodonium tosylates // *Beilstein Journal of Organic Chemistry*. – 2018. – T. 14. – №. 1. – C. 1034-1038.
150. Romańczyk P. P., Kurek S. S. Reliable reduction potentials of diaryliodonium cations and aryl radicals in acetonitrile from high-level ab initio computations // *Electrochimica Acta*. – 2020. – T. 351. – C. 136404.
151. Metalnikova N. M., Antonkin N. S., Nguyen T. K., Soldatova N. S., Nyuchev A. V., Kinzhalov M. A., Postnikov P. S. Photoredox-catalyzed arylation of isonitriles by diaryliodonium salts towards benzamides // *Beilstein Journal of Organic Chemistry*. – 2025. – T. 21. – №. 1. – C. 1480-1488.
152. Li J., Wang H., Sun J., Yang Y., Liu L. Synthesis of phenanthridine derivatives via cascade annulation of diaryliodonium salts and nitriles // *Organic & Biomolecular Chemistry*. – 2014. – T. 12. – №. 40. – C. 7904-7908.
153. Wang W., Zhou J., Wang C., Zhang C., Zhang X. Q., Wang Y. Design, development and applications of copper-catalyzed regioselective (4+2) annulations between diaryliodonium salts and alkynes // *Communications Chemistry*. – 2022. – T. 5. – №. 1. – C. 145.
154. Li L. et al. Synthesis of I (III)/S (VI) reagents and their reactivity in photochemical cycloaddition reactions with unsaturated bonds // *Nature Communications*. – 2022. – T. 13. – №. 1. – C. 6588.
155. Siling S. A., Siling S. A., Ponomarev I. I., Vasyukova N. I., Korshak V. V., Vinogradova S. V. Reaction of phthalodinitrile with o-phenylenediamine and 1, 2, 4-triaminobenzene // *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science*. – 1980. – T. 29. – C. 1651-1654.
156. Ahmadi F., Goli H. R., Balmohammadi Y., Bazgir A. Isocyanide Insertion–Cyclization Reaction for Imidazoisoindol-5-imine Scaffold Synthesis: A Selective Solvatochromic Fluorescent Probe for Methanol Detection // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2020. – T. 86. – №. 1. – C. 146-152.
157. Hou S. Y., Wang X., Fu J. P., Li, Q., Huang W. Y., Cheng H., Zhang S. F. Design, synthesis, crystal structure and DFT analysis of (E)-N-(tert-butyl)-11H-benzo [4, 5] imidazo [2, 1-a] isoindol-11-imines with dual-state emission property // *Journal of Molecular Structure*. – 2024. – T. 1299. – C. 137217.
158. Vlasenko Y. A., Kuczmera T. J., Antonkin N. S., Valiev R. R., Postnikov P. S., Nachtsheim B. J. Site Selective Concerted Nucleophilic Aromatic Substitutions of Azole-Ligated Diaryliodonium Salts // *Advanced Synthesis & Catalysis*. – 2023. – T. 365. – №. 4. – C. 535-543.

159. Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G. M., Stalke D. Comparison of silver and molybdenum microfocus X-ray sources for single-crystal structure determination //Applied Crystallography. – 2015. – T. 48. – №. 1. – C. 3-10.
160. Sheldrick G. M. A short history of SHELX //Foundations of crystallography. – 2008. – T. 64. – №. 1. – C. 112-122.
161. Sheldrick G. M. SHELXT–Integrated space-group and crystal-structure determination //Foundations of Crystallography. – 2015. – T. 71. – №. 1. – C. 3-8.
162. Giuffredi G. T., Purser S., Sawicki M., Thompson A. L., Gouverneur V. Asymmetric *de novo* synthesis of fluorinated D-glucitol and D-mannitol analogues //Tetrahedron: Asymmetry. – 2009. – T. 20. – №. 6-8. – C. 910-920.
163. Wang D., Li N., Zhao M., Shi W., Ma C., Chen B. Solvent-free synthesis of 1, 4-disubstituted 1, 2, 3-triazoles using a low amount of Cu (PPh₃)₂NO₃ complex //Green chemistry. – 2010. – T. 12. – №. 12. – C. 2120-2123.
164. Liu B., Cheng L., Hu P., Xu F., Li D., Gu W. J., Han W. Iron-catalyzed oxidative C–C (vinyl) σ -bond cleavage of allylarenes to aryl aldehydes at room temperature with ambient air //Chemical Communications. – 2019. – T. 55. – №. 33. – C. 4817-4820.
165. Tripathi S., Singha S. N., Yadav L. D. S. Visible light photocatalysis with CBr₄: a highly selective aerobic photooxidation of methylarenes to aldehydes //RSC Advances. – 2016. – T. 6. – №. 18. – C. 14547-14551
166. Guan M., Wang C., Zhang J., Zhao Y. Practical organic solvent-free Cu (OAc)₂/DMAP/TEMPO-catalyzed aldehyde and imine formation from alcohols under air atmosphere //RSC Advances. – 2014. – T. 4. – №. 90. – C. 48777-48782.
167. Liu X., Xia Q., Zhang Y., Chen C., Chen W. Cu-NHC-TEMPO catalyzed aerobic oxidation of primary alcohols to aldehydes //The Journal of Organic Chemistry. – 2013. – T. 78. – №. 17. – C. 8531-8536.
168. Zhou Z., Liu M., Li C. J. Selective copper–N-heterocyclic carbene (copper-NHC)-catalyzed aerobic cleavage of β -1 lignin models to aldehydes //ACS Catalysis. – 2017. – T. 7. – №. 5. – C. 3344-3348.
169. Keypour H, Saremi S. G., Veisi H., Azadbakht R. Novel Schiff base Mn (III) and Co (II) complexes supported on Co nanoparticles: efficient and recyclable magnetic nanocatalysts for alcohol oxidation //RSC advances. – 2016. – T. 6. – №. 80. – C. 77020-77029.
170. Wu X. F., Schranck J., Neumann H., Beller M. Convenient and mild synthesis of nitroarenes by metal-free nitration of arylboronic acids //Chemical Communications. – 2011. – T. 47. – №. 46. – C. 12462-12463.

171. Jiang N., Ragauskas A. J. Cu (II)-catalyzed selective aerobic oxidation of alcohols under mild conditions //The Journal of organic chemistry. – 2006. – T. 71. – №. 18. – C. 7087-7090.
172. Ang W. J., Chng Y. S., Lam Y. Fluorous bispidine: a bifunctional reagent for copper-catalyzed oxidation and Knoevenagel condensation reactions in water //RSC Advances. – 2015. – T. 5. – №. 99. – C. 81415-81428.
173. Barker G., Webster S., Johnson D. G., Curley R., Andrews M., Young P. C., Macgregor S. A., Lee A.-L. Gold-catalyzed proto- and deuterodeboronation //The Journal of Organic Chemistry. – 2015. – T. 80. – №. 20. – C. 9807-9816.
174. Huang T., Chen T., Han L. B. Oxidative dephosphorylation of benzylic phosphonates with dioxygen generating symmetrical trans-stilbenes //The Journal of Organic Chemistry. – 2018. – T. 83. – №. 5. – C. 2959-2965.
175. Kim B. R., Lee H. G., Kim E. J., Lee S. G., Yoon Y. J. Conversion of Oximes to Carbonyl Compounds with 2-Nitro-4, 5-dichloropyridazin-3(2H)-one //The Journal of organic chemistry. – 2010. – T. 75. – №. 2. – C. 484-486.
176. Liu K. J. и др. Bis(methoxypropyl) ether-promoted oxidation of aromatic alcohols into aromatic carboxylic acids and aromatic ketones with O₂ under metal- and base-free conditions //Green Chemistry. – 2018. – T. 20. – №. 13. – C. 3038-3043.
177. Kelly C. B., Ovian J. M., Cywar R. M., Gosselin T. R., Wiles R. J., Leadbeater N. E. Oxidative cleavage of allyl ethers by an oxoammonium salt //Organic & Biomolecular Chemistry. – 2015. – T. 13. – №. 14. – C. 4255-4259.
178. Haraguchi R., Tanazawa S. G., Tokunaga N., Fukuzawa S. I. Palladium-catalyzed formylation of arylzinc reagents with S-phenyl thioformate //Organic Letters. – 2017. – T. 19. – №. 7. – C. 1646-1649.
179. Prebil R., Stavber G., Stavber S. Aerobic Oxidation of Alcohols by Using a Completely Metal-Free Catalytic System //European journal of organic chemistry. – 2014. – T. 2014. – №. 2. – C. 395-402.
180. Bassanini I., Ferrandi E. E., Vanoni M., Ottolina G., Riva S., Crotti M., Brenna E., Monti D. Peroxygenase-Catalyzed Enantioselective Sulfoxidations //European Journal of Organic Chemistry. – 2017. – T. 2017. – №. 47. – C. 7186-7189.
181. Podrezova E. V. *et al.* Ligand-free Ullmann-type arylation of oxazolidinones by diaryliodonium salts //Organic & Biomolecular Chemistry. – 2023. – T. 21. – №. 9. – C. 1952-1957.
182. Bielawski M., Zhu M., Olofsson B. Efficient and general one-pot synthesis of diaryliodonium triflates: optimization, scope and limitations //Advanced Synthesis & Catalysis. – 2007. – T. 349. – №. 17-18. – C. 2610-2618.

183. 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. – T. 73. – №. 12. – C. 4602-4607.
184. Guseynikova O. *et al.* The covalent functionalization of few-layered MoTe₂ thin films with iodonium salts //Materials Today Chemistry. – 2022. – T. 24. – C. 100846.
185. Phipps R. J., Grimster N. P., Gaunt M. J. Cu (II)-catalyzed direct and site-selective arylation of indoles under mild conditions //Journal of the American Chemical Society. – 2008. – T. 130. – №. 26. – C. 8172-8174.
186. Malmgren J. *et al.* Arylation with unsymmetrical diaryliodonium salts: a chemoselectivity study //Chemistry–A European Journal. – 2013. – T. 19. – №. 31. – C. 10334-10342.
187. Gallagher R. T., Basu S., Stuart D. R. Trimethoxyphenyl (TMP) as a useful auxiliary for in situ formation and reaction of aryl (TMP) iodonium salts: synthesis of diaryl ethers //Advanced Synthesis & Catalysis. – 2020. – T. 362. – №. 2. – C. 320-325.
188. Seidl T. L., Stuart D. R. An admix approach to determine counter anion effects on metal-free arylation reactions with diaryliodonium salts //The Journal of Organic Chemistry. – 2017. – T. 82. – №. 22. – C. 11765-11771.
189. Kervefors G., Kersting L., Olofsson B. Transition Metal-Free N-Arylation of Amino Acid Esters with Diaryliodonium Salts //Chemistry–A European Journal. – 2021. – T. 27. – №. 18. – C. 5790-5795.
190. Soldatova N. *et al.* One-pot synthesis of diaryliodonium salts from arenes and aryl iodides with Oxone–sulfuric acid //Beilstein journal of organic chemistry. – 2018. – T. 14. – №. 1. – C. 849-855.
191. Petersen T. B., Khan R., Olofsson B. Metal-free synthesis of aryl esters from carboxylic acids and diaryliodonium salts //Organic letters. – 2011. – T. 13. – №. 13. – C. 3462-3465.
192. Chang R. K., Clairmont B. P., Lin S., MacArthur A. H. R. Amidation of aryl chlorides using a microwave-assisted, copper-catalyzed concurrent tandem catalytic methodology // Organometallics. – 2019. – T. 38. – №. 22. – C. 4448-4454.
193. Gockel S. N., Hull K. L. Chloroform as a carbon monoxide precursor: In or ex situ generation of CO for Pd-catalyzed aminocarbonylations //Organic Letters. – 2015. – T. 17. – №. 13. – C. 3236-3239.
194. Shi S., Szostak M. Pd–PEPPSI: a general Pd–NHC precatalyst for Buchwald–Hartwig cross-coupling of esters and amides (transamidation) under the same reaction conditions //Chemical communications. – 2017. – T. 53. – №. 76. – C. 10584-10587.
195. Guo W., Huang J., Wu H., Liu T., Luo Z., Jian J., Zeng Z. One-pot transition-metal free transamidation to sterically hindered amides // Organic Chemistry Frontiers. – 2018. – T. 5. – №. 20. – C. 2950-2954.

196. Quesnel J. S., Arndtsen B. A. A palladium-catalyzed carbonylation approach to acid chloride synthesis // *Journal of the American Chemical Society*. – 2013. – T. 135. – №. 45. – C. 16841-16844.
197. Huy P. H., Mbouhom C. Formamide catalyzed activation of carboxylic acids—versatile and cost-efficient amidation and esterification // *Chemical Science*. – 2019. – T. 10. – №. 31. – C. 7399-7406.
198. Zhu Y. P., Sergeyev S., Franck P., Orru R. V., Maes B. U. Amine activation: synthesis of N-(Hetero) arylamides from isothioureas and carboxylic acids // *Organic letters*. – 2016. – T. 18. – №. 18. – C. 4602-4605.
199. Wang S. P., Cheung C. W., Ma J. A. Direct amidation of carboxylic acids with nitroarenes // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2019. – T. 84. – №. 21. – C. 13922-13934.
200. Pelletier G., Bechara W. S., Charette A. B. Controlled and chemoselective reduction of secondary amides // *Journal of the American Chemical Society*. – 2010. – T. 132. – №. 37. – C. 12817-12819.
201. Singh G., Dada R., Yaragorla S. TfOH catalyzed One-Pot Schmidt–Ritter reaction for the synthesis of amides through N-acylimides // *Tetrahedron Letters*. – 2016. – T. 57. – №. 39. – C. 4424-4427.
202. Meng G., Lei P., Szostak M. A general method for two-step transamidation of secondary amides using commercially available, air- and moisture-stable palladium/NHC (N-heterocyclic carbene) complexes // *Organic letters*. – 2017. – T. 19. – №. 8. – C. 2158-2161.
203. Huang P. Q., Chen H. Ni-Catalyzed cross-coupling reactions of N-acylpyrrole-type amides with organoboron reagents // *Chemical Communications*. – 2017. – T. 53. – №. 93. – C. 12584-12587.
204. Guirado A. et al. A new, high-yield synthesis of 3-aryl-1, 2, 4-triazoles // *Tetrahedron*. – 2016. – T. 72. – №. 49. – C. 8055-8060.