

**Секция 2.** Химия и химическая технология органических веществ и материалов

Таким образом, целью данной работы является разработка надежного метода синтеза ранее неизвестных гетероарилкамфоросульфонов, исследование их структуры и физико-химических свойств.

На основе полученных результатов синтезированы первые представители ранее не известных пиридилкамфоросульфонов:

Полученные соединения были охарактеризованы с помощью современных методов физико-химического анализа.

Помимо этого, было показано, что в реакциях нуклеофильного замещения в пиридиновом

кольце камфоросульфонатная группа проявила себя как более хорошо уходящая группа чем трифлатная группа.

Таким образом, мы показали впервые, что при диазотировании  $\pi$ -недостаточных гетероциклов в системе  $\text{NaNO}_2$ /камфоросульфокислота происходит образование соответствующих гетероциклических эфиров сульфокислот. На модельном субстрате был протестирован ряд растворителей и наилучший результат показали ДМСО и водная паста.

**Список литературы**

1. Касанова А.Ж., Краснокутская Е.А., Филимонов В.Д. // *Известия Академии наук. Серия химическая*, 2016.– 11.– P.2559–2567.
2. Wu S., Yin Q., Zhao L., Fan N., Tang X., Zhao J., Wang X. // *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2016.– 14(4).– P.1413–1420.
3. Wang Y.-X., Liu L., Zeng Q.-X., Fan T.-Y., Jiang J.-D., Deng H.-B., Song D.-Q. // *Molecules*, 2017.– 22(8).– P.1257.
4. Tretyakov A.N., Krasnokutskaya E.A., Gorlushko D.A., Ogorodnikov V.D., Filimonov V.D. // *Tetrahedron Letters*, 2011.– 52.– 1.– P.85–87.
5. Krasnokutskaya E.A., Kasanova A. Zh., Estaeva M.T., Filimonov V.D. // *Tetrahedron Lett.*, 2014.– 55.– P.3771–3773.
6. Kasanova A.Zh., Krasnokutskaya E.A., Beisembei P.S., Filimonov V.D. // *Synthesis*, 2016.– 48.– 2.– P.256–262.

**ДИАРИЛИОДОНИЙ ТИОЦИАНАТЫ: ТВЕРДОФАЗНАЯ ИЗОМЕРИЯ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ**

Н.С. Солдатова<sup>1</sup>, Т.Ю. Кисслер<sup>1</sup>, В.В. Суслонов<sup>1</sup>, Д.М. Иванов<sup>1</sup>, М.С. Юсубов<sup>2</sup>, П.С. Постников<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет

199034, Россия, г. Санкт-Петербург, Университетская набережная 7–9, [soldatovans@tpu.ru](mailto:soldatovans@tpu.ru)

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30

Соединения поливалентного иода широко используются в современном органическом синтезе как мягкие, нетоксичные, селективные реагенты [1, 2]. Широчайший спектр реакционной способности данных соединений позволяет использовать их от реакций переноса функциональных групп, свойственных для  $\lambda^3$ -иоданов [3], до окислительных трансформаций под действием  $\lambda^3$ -иоданов [4]. Сочетание высокой активности окислительных реагентов с мягкими условиями реакций обуславливает применение их в полном синтезе природных соединений [5].

Одним из активно развивающихся направлений в химии соединений поливалентного иода является изучение диарилиодониевых солей, которые используются в основном как арилирующие агенты широкого ряда нуклеофилов (C, N, O, S, Hal) [6]. Относительно недавно они

начали привлекать внимание как доноры галогенных связей. Галогенные связи (ГС) являются нековалентными взаимодействиями между областями положительного потенциала на атоме галогена (I, Br, Cl) и нуклеофилами. В настоящее время данный тип взаимодействия более глубоко изучен для соединений моновалентных органических галогенидов. Одним из самых значимых практических открытий на стыке химии соединений поливалентного иода и ГС является обнаружение активности дибензиодолиевых солей для катализа ГС в реакциях катализируемых кислотами Льюиса [7].

Известно, что диарилиодониевые катионы способны образовывать две галогенные связи с противоионами. Согласно литературным данным [8], при анализе более 200 структур, полученных методом PCA, диарилиодониевых солей

было обнаружено, что в большинстве случаев в кристалле они могут существовать как гетеротетрамеры (рис. 1, А) или как полимеры (рис. 1, В).

В этой работе мы получили рентгеноструктурные данные для 8 диарилиодоний тиоцианатов и показали, что они могут образовывать 4 различных структурных изомера, в том числе два новых которые ранее не были известны для диарилиодоний тиоцианатов. Термолиз солей показал, что структурный изомеризм является определяющим фактором

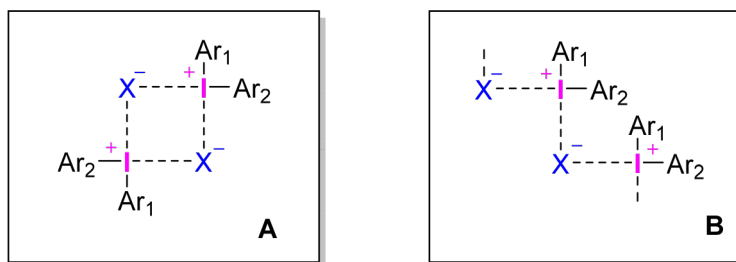


Рис. 1. Структурные каркасы в диарилиодониевых солях: А – гетеротетрамер; В – полимер

при арилировании амбидентного нуклеофила  $\text{SCN}^-$  в твердой фазе.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 19-73-00007.

### Список литературы

1. Zhdankin V.V. *Hypervalent iodine chemistry: preparation, structure, and synthetic applications of polyvalent iodine compounds*. – John Wiley & Sons, 2013.
2. Wirth T. *Hypervalent iodine chemistry in synthesis: Scope and new directions // Angewandte Chemie International Edition*, 2005.– 44.– 24.– 3656–3665.
3. Zhdankin V.V. *Benziodoxole-based hypervalent iodine reagents in organic synthesis // Current Organic Synthesis*, 2005.– 2.– 1.– 121–145.
4. Ladziata U., Zhdankin V. V. *Hypervalent iodine (V) reagents in organic synthesis // Arkivoc*, 2006.– 9.– 26–58.
5. Silva Jr L.F., Olofsson B. *Hypervalent iodine reagents in the total synthesis of natural products // Natural product reports*, 2011.– 28.– 10.– 1722–1754.
6. Yusubov M.S., Maskaev A.V., Zhdankin V.V. *Iodonium salts in organic synthesis // ARKIVOC: Online Journal of Organic Chemistry*, 2011.
7. Heinen F., Engelage, E., Dreger, A., Weiss, R., & Huber, S. M. *Iodine (III) derivatives as halogen bonding organocatalysts // Angewandte Chemie International Edition*, 2018.– 57.– 14.– 3830–3833.
8. Catalano L. et al. *Hypervalent Iodine Chemistry // Topics in Current Chemistry*, 2016.– 373.

## СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СХЕМ РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСЕЙ ВОДА – УКСУСНАЯ КИСЛОТА И ВОДА – 1-МЕТОКСИ-2-ПРОПАНОЛ

А.А. Сотников

Научный руководитель – д.т.н., профессор А.К. Фролкива

Московский технологический университет

Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова  
119571, Россия, г. Москва, пр. Вернадского 86, frolova@gmail.com

Экстрактивную (ЭР) и гетероазетропную (ГАР) ректификацию можно отнести к энергоэффективным приемам разделения смесей, содержащих термодинамические ограничения в виде азеотропов и относительной летучести компонентов, близкой к единице. Анализ литературы показывает, что при разделении смесей с температурой кипения до  $100^\circ\text{C}$  энергетически более выгодным оказывается ЭР. Целью настоящей работы является сравнение указанных методов разделения при ректификации смесей с высо-

кими (более  $100^\circ\text{C}$ ) температурами кипения. Объектами исследования выступают две системы: уксусная кислота (УК –  $118,1^\circ\text{C}$ ) – вода (В) (относительная летучесть компонентов близка к единице) и 1-метокси-2-пропанол (МЕТ –  $120,0^\circ\text{C}$ ) – вода (В) (смесь с положительным азеотропом). В качестве разделяющих агентов для процесса ЭР и ГАР выбраны растворители, рекомендованные в литературе (таблица 1).

Расчет проводился на основе модели NRTL в программном комплексе AspenPlus®. Для учета