

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

на правах рукописи



Власенко Юлия Александровна

**Синтез, исследование структуры и реакционной способности
азот-координированных соединений гипервалентного иода**

1.4.3 - Органическая химия

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:
Д.Х.Н.
Постников Павел Сергеевич

Томск - 2022

Оглавление	
Список сокращений и обозначений	4
Введение	7
Глава 1. Литературный обзор	12
Синтез и применение N-стабилизированных λ^3- иоданов	12
1.1 Синтетические подходы к получению псевдоциклических и циклических λ^3- и λ^5-иоданов	14
1.2 Применение псевдоциклических и циклических λ^3-иоданов в органическом синтезе	22
1.2.1 Реакционная способность псевдоциклических N-координированных λ^3-иоданов	22
1.2.2 Реакционная способность циклических N-координированных λ^3-иоданов	29
Глава 2. Синтез, исследование структуры и реакционной способности азот-координированных соединений гипервалентного иода	34
2.1 Синтез новых соединений гипервалентного иода на основе производных 2-(2-иодфенил)бензимидазола	34
2.2 Исследование термической стабильности N-координированных иоданов	45
2.3 Разработка методов орто-функционализации арил-замещенных гетероциклов с использованием N-стабилизированных иодониевых солей	57
2.4 Синтез новых имидазолсодержащих циклических иодониевых солей	75
Глава 3. Экспериментальная часть	84
3.1 Марки приборов, сырье и материалы	84
3.2 Синтез исходных веществ	85
3.3 Синтез арилиодидов 70a-70f, 79a1-79s1	87
3.4 Получение арил(имидазолил)иодоний ацетатов 82a1-82q1	106
3.5 Получение 1-арил-5-иодо-1H-имидазолов 82a-82q	112
3.6 Синтез [гидрокси(тозилокси)иодо]аренов 71a – 71f, 74a – 74l, 79d2, 79e2, 79h2, 79j2, 79n2 – 79s2	116
3.7 Синтез псевдоциклических диарилиодониевых солей 72a – 72r, 76a – 76j, 79a – 79t, 72c-Br, 78a-78b	129
3.8 Получение циклических производных гипервалентного иода 73a - 73r, 77a – 77d	152
3.9 Получение циклических иодониевых солей 83a – 83q	161
3.10 Получение бензо[d]имидазо[5,1-b]тиазолов 84a-84k	167
3.11 Получение o-азолилнитробензолов 80a - 80x	169
3.11.1 Получение 1-(2-нитрофенил)-1H-пиразола 80n на граммовом масштабе	177

3.11.2	Получение 1-(2-нитрофенил)-1 <i>H</i> -пиразол 80n начиная с 1-(2-иодофенил)-1 <i>H</i> -пиразола 79i1 без выделения промежуточных продуктов.....	177
3.12	Получение 1-(2-нитрофенил)-1 <i>H</i> -пиразол 80n начиная с 1-фенил-1 <i>H</i> -пиразола.....	179
3.13	Арилирование различных нуклеофилов иодониевой солью 79j	179
	Основные результаты и выводы	186
	Список литературы	187

Список сокращений и обозначений

СГИ – соединения гипервалентного иода

РСА – рентгеноструктурный анализ

ТГ – термогравиметрия

ДСК - дифференциальная сканирующая калориметрия

ЯМР – спектроскопия ядерного магнитного резонанса

Ph – фенил

ОАс – ацетат

Ts – тозил (п-толуолсульфонил)

Ms – метансульфонил

Tf – трифлил (трифторметансульфонил)

TsO – тозилат

TfO – трифлат

t-Bu – трет-бутил

TMS – триметилсилан

Me – метил

MsO – метансульфонат

Bu – бутил

DCM – дихлорометан

*m*CPBA – мета-хлоронадбензойная кислота

rt (к.т.) – комнатная температура

TIPS – три(изопропил)силан

TFE – 2,2,2-трифтороэтан-1-ол

DCE – 1,2-дихлороэтан

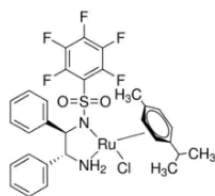
TCICA – трихлороизоциануровая кислота

TFA – трифтороуксусная кислота

Ar – арил или аргон

Alk – алкил

ee – энантиомерный избыток



$\text{RuCl}[(R,R)\text{-FsDPEN}](p\text{-cumene})$ -

Cbz – бензилоксикарбонил

Ac – ацетил

Selectfluor – дитетрафторборат 1-фтор-4-хлорметил-1,4-
дiazониабцикло[2.2.2]октана (окислитель и фторирующий агент)

HFIP – 1,1,1,3,3,3-гексафторпропан-2-ол

TBAF – тетрабутиламмоний фторид

THF (ТГФ) – тетрагидрофуран

TMG – 1,1,2,2-тетраметилгуанидин

IBA – 2-иодобензойная кислота

PPA – полифосфорная кислота

HRMS – масс-спектрометрия высокого разрешения

DFT – метод функционала плотности

Tol – толил

ТСХ – тонкослойная хроматография

МС – масс-спектрометрия

m/z – отношение массы к заряду частицы

EDG – электронодонорная группа

EWG – электроноакцепторная группа

Nu – нуклеофил

DMSO (ДМСО) – диметилсульфооксид

i-Pr – изопропил

Et – этил

DMF (ДМФА) – N,N-диметилформамид

$[\{\text{RhCp}^*\text{Cl}_2\}_2]$ – димер пентаметилциклопентадиенил родия дихлорида

Het – гетероцикл или гетероатом

DCC - N,N'-дициклогексилкарбодиимид

ТВАВ – тетрабутиламмоний бромид

MW – нагрев микроволновым излучением

ГХ-МС – газовая хроматография-масс-спектрометрия

ААС – азидо-алкиновое циклоприсоединение

Oxone – комплексная соль $\text{KHSO}_5 \cdot 0,5\text{KHSO}_4 \cdot 0,5\text{K}_2\text{SO}_4$

$\text{BH}_3 \cdot \text{DMS}$ – комплекс борана с диметилсульфидом

ESI – ионизация электроспреем

DMAP – 4-(диметиламино)пиридин

EI – ионизация электронным ударом

Введение

Актуальность темы исследования. Трендом развития синтетической органической химии является переход к более экологичным и возобновляемым ресурсам. Активно развивающаяся в последнюю четверть века область современного органического синтеза – химия гипервалентного иода является перспективным инструментом для достижения поставленных задач. Реагенты на основе гипервалентного иода уже успели зарекомендовать себя в качестве экологически безопасной альтернативы катализаторам на основе тяжелых металлов, не уступая им в реакционной способности. Активность соединений гипервалентного иода (СГИ) может варьироваться в широких пределах в зависимости от строения молекулы, причем критическое влияние имеет заместитель в орто-положении иодарена. Наличие координирующей группы в существенной степени оказывает влияние на физико-химические свойства реагентов. Тем не менее, традиционно, химия СГИ концентрировалась на формировании внутримолекулярного контакта атома иода с кислородом. Наличие же гетероциклических фрагментов в структуре СГИ (особенно азогетероциклов) способно привести к созданию новых реагентов с уникальными свойствами за счет формирования контактов между атомом иода(III) и азотом гетероцикла. Разработке новых СГИ, содержащих азогетероциклы, и исследованию их синтетической применимости, посвящено данное исследование.

Степень разработанности темы. На момент 2017-2018 гг СГИ, содержащие короткий контакт между атомами азота и иода, равно как и синтетические подходы к их получению, исследовались лишь эпизодически и фрагментарно. Были известны лишь единичные представители данного класса производных, демонстрирующие в некоторой степени преимущества перед традиционными O-координированными производными.

Целью исследования является разработка синтетических подходов к новым классам соединений гипервалентного иода, содержащих в своей структуре азотистые гетероциклы, исследование их структуры и стабильности, а также оценка синтетической применимости получающихся реагентов.

Для достижения цели решались следующие задачи:

- Разработка синтетических подходов к новым СГИ на основе производных 2-(2-иодфенил)бензимидазола и оценка их реакционной способности.
- Систематическое исследование термической стабильности псевдоциклических и циклических СГИ, содержащих в своей структуре различные азотистые гетероциклы.
- Разработка методов орто-функционализации арилзамещенных гетероциклов с использованием N-стабилизированных иодониевых солей.
- Разработка методов синтеза имидазолсодержащих циклических иодониевых солей и оценка их синтетического потенциала в тиоаннелировании.

Научная новизна.

1. Предложены синтетические подходы к новым производным λ^3 -иоданов, координированных с азотом, на основе 2-(2-иодфенил)-бензимидазолов и показана их высокая реакционная способность в реакциях синтеза новых N-координированных иодониевых солей.

2. Выявлено, что энергия термического разложения псевдоциклических N-координированных иоданов сильно зависит от их строения, особенно, от соотношения C/N в молекуле и показано, что менее термически стабильные реагенты проявляют большую активность в окислительных превращениях.

3. Обнаружены селективные реакции взаимодействия псевдоциклических N-координированных иодониевых солей, приводящие к ценным гетероциклическим продуктам.

4. Предложены синтетические подходы к новому классу имидазолсодержащих циклических иодониевых солей, и показана их высокая реакционная способность в реакции образования бензо[5,1-*b*]имидазотиазолов.

5. Получены и охарактеризованы 163 новых соединения (орто-функционализованные арилзамещенные гетероциклы, тозилаты, гетероциклические иодониевые соли, бензо[5,1-*b*]имидазотиазолы).

Практическая значимость.

1. Разработан удобный метод синтеза псевдоциклических λ^3 -иоданов, содержащих тесный контакт между атомами N-I на основе 2-(2-иодфенил)-бензимидазолов

2. Разработан удобный селективный методы орто-функционализации арилзамещенных гетероциклов с использованием N-стабилизированных иодониевых солей, в том числе в однореакторном исполнении.

3. Разработан метод синтеза новых имидазолсодержащих циклических иодониевых солей с использованием дешевых и экологичных окислителей и предложены синтетические процедуры их конверсии в бензо[5,1-*b*]имидазотиазолы.

4. Предложены рекомендации по подбору окислительных агентов на основе N-координированных λ^3 -иоданов с учетом принципов безопасности и эффективности окисления.

Методология и методы исследования. В ходе выполнения работы использовался широкий спектр современных методов органического синтеза. Выделение и очистка соединений осуществлялись методами экстракции, осаждения, хроматографии и кристаллизации. В работе использовались физико-химические методы установления структуры и чистоты химических соединений: ЯМР, масс-спектрометрия высокого разрешения, РСА. Термическая стабильность исследовалась с использованием методов ТГ-ДСК.

Положения, выносимые на защиту:

1. Синтез новых N-стабилизированных соединений гипервалентного иода на основе производных 2-(2-иодфенил)бензимидазола и анализ термических стабильности широкого ряда N-координированных СГИ.

2. Методы орто-функционализации арилзамещенных гетероциклов с использованием N-стабилизированных иодониевых солей.

3. Синтез новых имидазолсодержащих циклических иодониевых солей, и применение в синтезе бензо[5,1-*b*]имидазотиазолов.

Публикации. По теме работы было опубликовано 11 печатных работ: 4 публикации в рецензируемых научных изданиях, индексируемых международными базами данных (Web of Science, Scopus) и 7 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

Степень достоверности и апробация работы. Достоверность изложенных в работе результатов обеспечена использованием современных физико-химических методов исследования структур и тщательностью проведения эксперимента. Состав и структура соединений, обсуждаемых в диссертационной работе, подтверждены данными ^1H , ^{13}C , ^{19}F ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии высокого разрешения, температурой плавления (ДСК), данными рентгеноструктурного анализа. При выполнении данного исследования было синтезировано 253 соединения, из них 163 синтезированы впервые.

Полученные результаты представлялись на российских и международных конференциях: 6th International Conference on Hypervalent Iodine Chemistry (Кардифф, Великобритания, 2018), V Всероссийская конференция с международным участием по органической химии (Владикавказ, 2018), Международная научно-практическая конференция «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2019, 2020, 2021), 20th Tetrahedron Symposium (Бангкок, Таиланд, 2019), International conference «Chemistry of Organoelement Compounds and Polymers 2019» (Москва, 2019).

Личный вклад автора. Представленные в работе результаты получены автором при его непосредственном участии. Автором был проведен анализ литературных данных по тематике исследования, внесен вклад в формирование общего направления работы и постановку конкретных задач. Лично автором осуществлена большая часть химических экспериментов, включая выделение и очистку продуктов, структурную идентификацию продуктов с использованием спектральных данных, выращивание монокристаллов для РСА, получение термогравиметрических данных. Часть исследований выполнена магистрантом ИШХБМТ НИ ТПУ Антонкиным Н.С. под непосредственным руководством соискателя. Соискателем внесен существенный вклад в подготовку научных

публикаций по теме исследования, также автор представлял доклады о представленных результатах на научных конференциях.

Отдельные части работы выполнялись при поддержке РФФ (17-73-20066 с продлением), РФФИ (19-43-703004 р_мол_a и 20-33-90007 асп) и Мега-гранта в рамках 220ПП 075-15-2021-585 «Невалентные взаимодействия в кристаллохимическом дизайне 3D-молекулярных и 2D-поверхностных архитектур в целях создания функциональных материалов и решения задач химии устойчивого развития».

Структура и объем диссертационной работы. Работа изложена на 203 страницах машинописного текста, содержит 28 рисунков, 53 схемы и 4 таблицы. Диссертационная работа состоит из введения, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка сокращений и списка цитируемой литературы (158 наименований).

Благодарности. Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю д.х.н., доценту Постникову Павлу Сергеевичу. Отдельные слова благодарности автор хотел бы выразить проф. А. Shafir (IQAC-CSIC) и проф. В. J. Nachtsheim (Universität Bremen) за научное руководство в период стажировок. Автор также благодарен аспирантам: Антонкину Н.С. (НИ ТПУ), Voelke, A. и Kuczmera, T.J. (Universität Bremen) за участие в реализации отдельных частей работы.

Глава 1. Литературный обзор

Синтез и применение N-стабилизированных λ^3 - иоданов

Последние десятилетия химия соединений гипервалентного иода (СГИ) является одной из наиболее активно развивающихся областей органического синтеза [1-6]. Реагенты на основе иода в высоких степенях окисления нашли широкое применение в качестве источников электрофильных функциональных групп, мягких и селективных окислителей, а также субстратов для нуклеофильных реакций по sp^2 и sp^3 -гибридизованному углеродному атому [7-12]. На сегодняшний день насчитываются тысячи различных превращений, реализующихся с участием данного класса соединений, привлекающих внимание исследователей как доступные, дешевые и экологичные реагенты для синтетической органической химии. Значимые достижения в химии СГИ, а также различные аспекты реакционной способности СГИ, освещены в нескольких книгах и обзорах [1-6]. Однако, современные тенденции развития химии СГИ заставляют ученых искать новые реагенты для развития синтетической химии. Так, малоизученной областью является синтез и применение псевдоциклических и циклических λ^3 - и λ^5 -иоданов, содержащих в структуре тесный контакт между атомами N-I. В силу того, что диссертационное исследование сфокусировано именно на этом направлении, в литературном обзоре будет рассмотрен данный класс реагентов.

С точки зрения структурных особенностей, химия СГИ в большей степени связана с образованием прочных связей между атомом иода и электроотрицательными атомами, представленными, в первую очередь, кислородом и галогенами [13-16]. Особенно стоит отметить пример гетероциклических СГИ, где гетероциклический фрагмент достраивается с помощью тесных контактов между иодом и кислородом. Данный класс весьма широко распространен среди реагентов на основе λ^3 -иоданов *1-8* (Рисунок 1) [17-21].

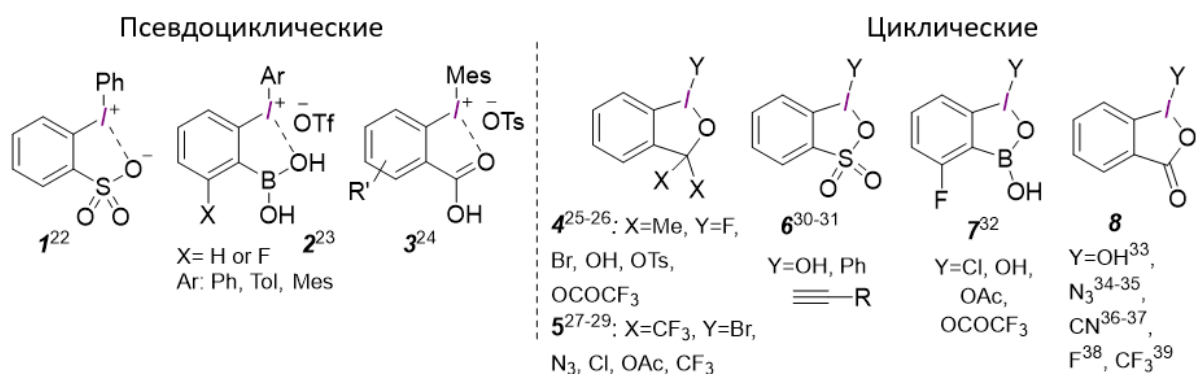


Рисунок 1 – Псевдоциклические и циклические λ^3 -иоданы

В свою очередь, стоит отметить, что на момент 2017-2018 гг. иоданы, содержащие связь N-I, были распространены значительно реже, и основными, хорошо изученными представителями являлись ациклические системы (Рисунок 2). Так, в настоящее время распространенными являются большое семейство ациклических реагентов (**9-18**), а также соединений, содержащих ионную связь между азот-центрированным анионом и иодониевой солью (**19-22**), часть из которых генерируется *in situ* **29** (Схема 1). Помимо этого, заслуживает внимания и химия иминоиданов, служащих источником нитрена (**23-26**). Вместе с тем, совсем недавно в литературе было представлено производное **27**, представляющее собой цвиттер-ионную иодониевую соль, формально положительный заряд атома иода в которой компенсируется отрицательным зарядом на атоме азота в структуре самой молекулы.

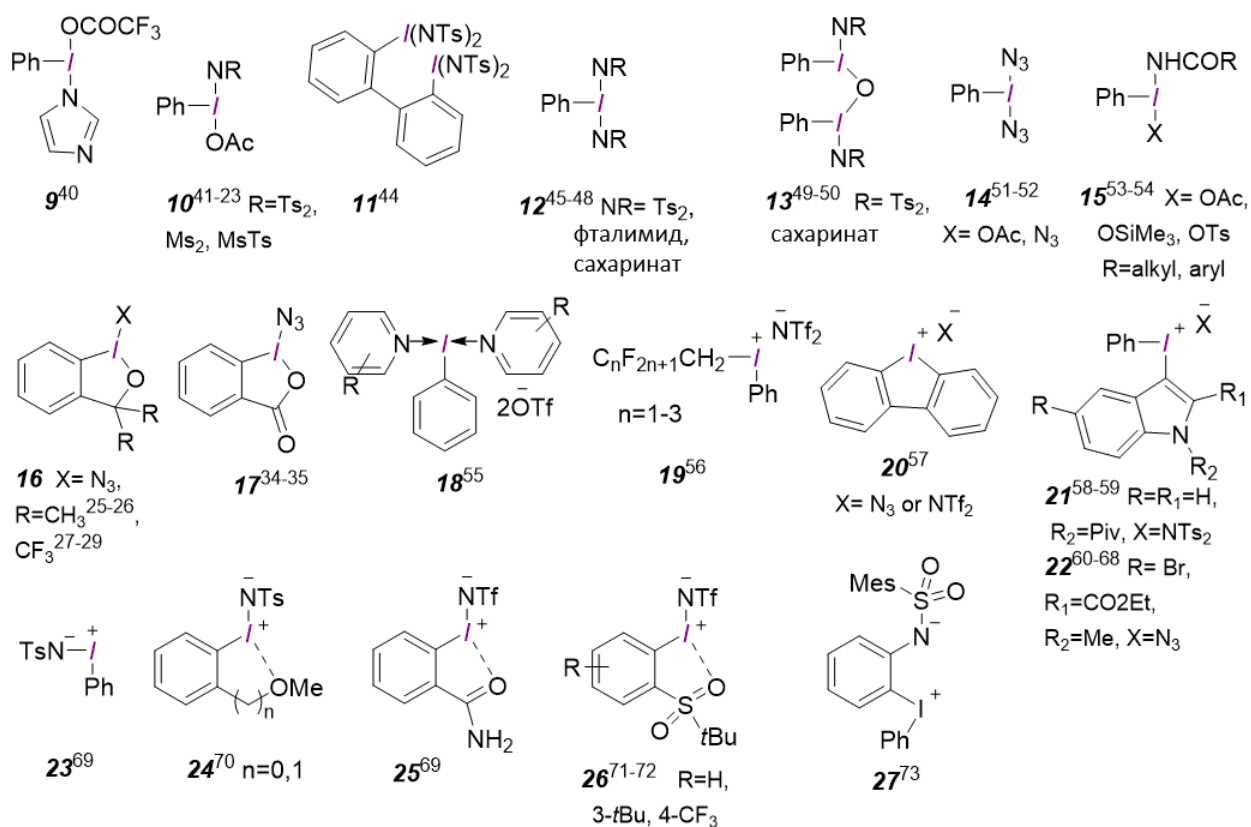


Рисунок 2 – λ^3 -иоданы, содержащие связь N-I

Несмотря на то, что первые гетероциклические λ^3 -иоданы были получены в 1975 и 1979 гг., до 2000-х сообщения о новых представителях данного класса появлялись лишь эпизодически. Активные исследования в области химии псевдогетероциклических и гетероциклических СГИ начали стремительно развиваться только в последние 10 лет. Данный обзор направлен на освещение синтетических подходов к известным псевдоциклическим и циклическим реагентам гипервалентного иода, содержащим короткий контакт между атомами N-I, и достижений в изучении их реакционной способности.

1.1 Синтетические подходы к получению псевдоциклических и циклических λ^3 - и λ^5 -иоданов

До 1997 года известны лишь незначительное количество работ, посвященных синтезу гетероциклических λ^3 -иоданов на основе о-иодбензолсульфамидов [74] (Схема 1) и о-иодбензолкарбоксамидов (Схема 2) [75, 76]. Так, окисление о-иодбензолсульфонамида надуксусной кислотой в среде уксусной кислоты приводит к образованию соответствующего циклического ацетата **28**. Кроме того, обработка

щелочного раствора **28** концентрированной соляной кислотой позволяет количественно перевести ацетат в хлорид **29**, а гидролиз ацетата **28** приводит к образованию соответствующего гидрокси-производного **30** с выходом 96%. К сожалению, строение данных молекул не изучалось методами монокристаллической рентгеновской дифракции.

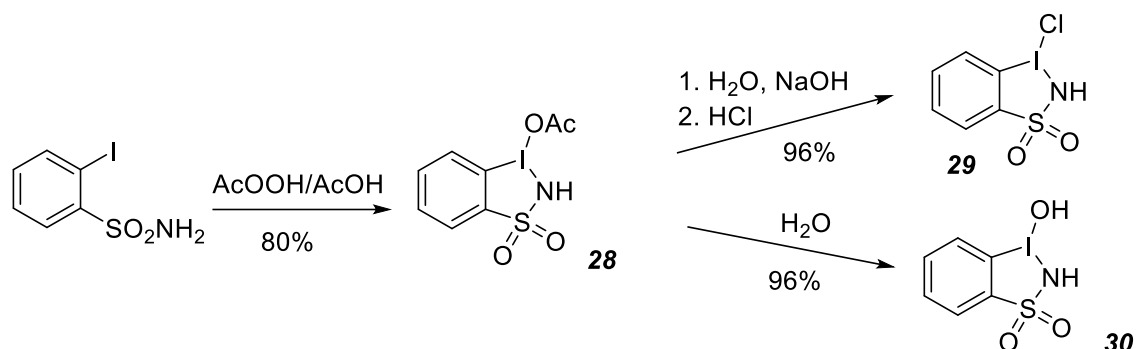


Схема 1

Синтез СГИ на основе *o*-иодбензолкарбоксамидов базировался на изученных общих подходах (на тот временной период) к получению соединений гипервалентного иода - циклизации дихлориодана в циклический хлорид **31** или непосредственное хлорирование с образованием циклического производного **32**. Кроме того обработка системой AcOOH/AcOH с легкостью переводит амид в циклический иодоацетат **33**.

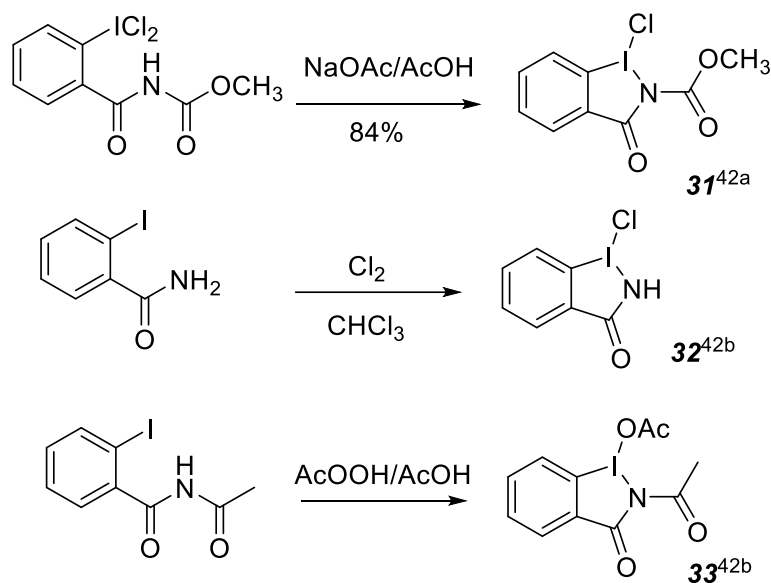


Схема 2

В 1979 году появились первые структурные данные представителя

гетероциклических λ^3 -иоданов **31**, содержащего связь N-I, [75]. В сравнении со структурно близким производным на основе о-иодбензойной кислоты **34** стоит отметить существенные отличия в структуре N-иоданов. Так, практически для всех гетероциклических структур связь N...I более прочная, чем связь I...O в их структурных аналогах (Рисунок 3). Прочность связей вносит существенный вклад в стабильность N-координированных реагентов по сравнению с классическими O-координированными гетероциклами на основе СГИ [77].

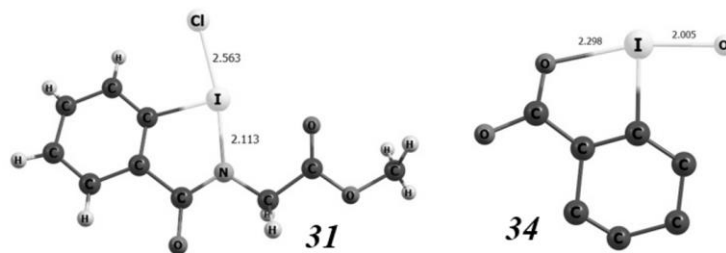


Рисунок 3 - Структура иоданов **31** и **34**.

Следующие результаты были опубликованы в 1997 году Zhdankin [78]. Им была изучена возможность трансформации бензиодазола **35** в различные производные гипервалентного иода (Схема 3). Так, обработка соединений **35** азидом триметилсилана приводила к образованию соответствующего азида **36**. Интересным фактом являлась перегруппировка ацетоксибензиодазола **35** в соответствующие 3-иминобензиодоксолы **37-38** в реакции с амидами или спиртами с предварительной активацией кислотой Льюиса или TMSOTf.

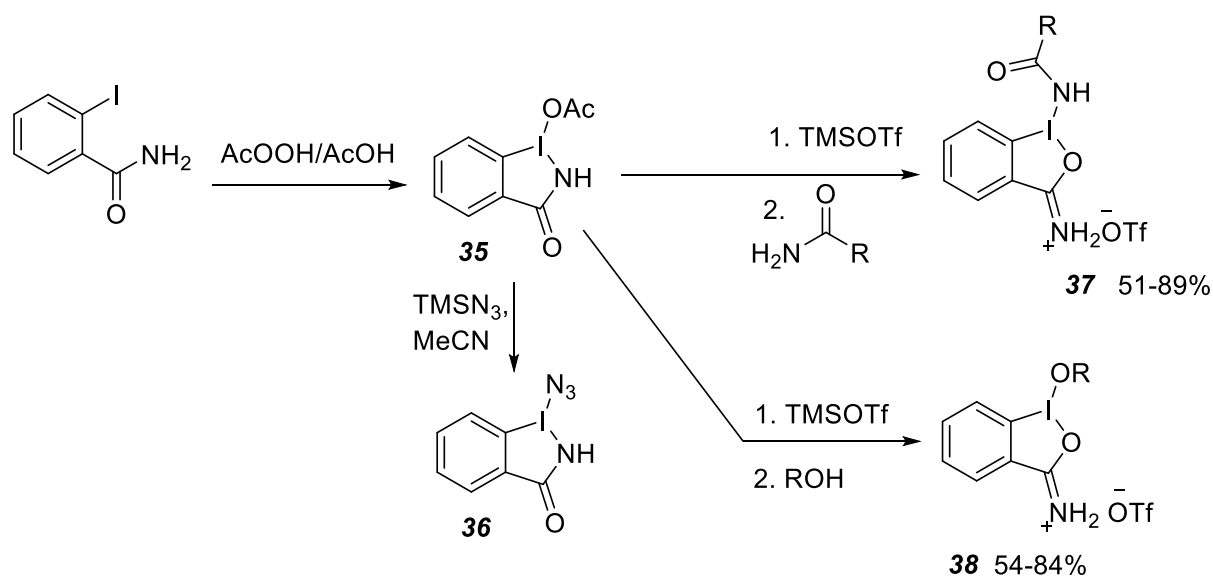


Схема 3

Годом позже, в продолжение работы, авторами получено семейство бензиодазолов обменом ацетокси-группы на N₃, OTs, OMs, OTf [79], однако, работа ограничивалась лишь разработкой методов синтеза и структурными исследованиями.

В продолжение исследований взаимных трансформаций бензиодазолов и бензиодоксолов тем же научным коллективом выявлен общий характер превращений для циклических и псевдоциклических структур, содержащих атомы N и O – при протонировании азота наблюдается разрыв связи N-I с образованием связи с атомом кислорода, выступающим донором электронной пары. Весьма логичным являлось предположение об обратимости данного процесса – обработка основаниями O-координированных производных гипервалентного иода на основе о-иодбензамидов должна приводить к образованию N-координированных гетероциклов. Возможность проведения данной трансформации была продемонстрирована на примере иодониевой соли **40** (Схема 4) [80].

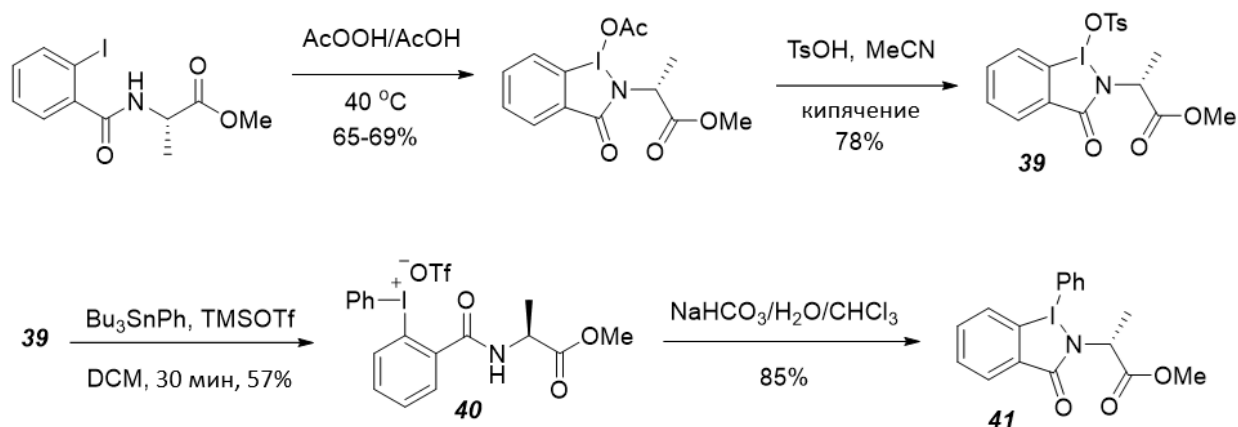


Схема 4

Метод получения псевдоциклической соли **40** представляет собой трехстадийный синтез, включающий окисление амида с последующим обменом ацетокси-группы на тозилат, а обработка циклического N-координированного тозилата **39** трибутилстаннилбензолом в присутствии TMSOTf приводит к изменению координации иода на кислород в иодониевой соли **40**. При обработке NaHCO_3 данная соль практически количественно превращалась в циклическую форму **41**, т.е. координация между атомами иода и азота восстанавливалась.

Иодониевая соль **41** является первым примером циклической иодониевой соли с коротким контактом между атомами N и I.

Позднее была показана возможность получения СГИ, координированного, как с азотом, так и с кислородом, окислением амида **42** диметилдиоксираном в ацетоне (Схема 5), стоит отметить, что в результате данной реакции образуется продукт **43** макроциклической структуры [81-82].

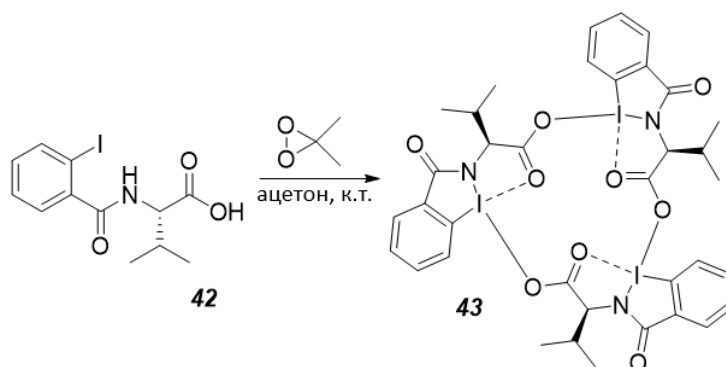


Схема 5

Введение же двух карбоксамидных групп в о-положения к иоду с последующим окислением *m*CPBA в ацетонитриле приводит к образованию бициклической структуры **44** (Схему 6) [83].

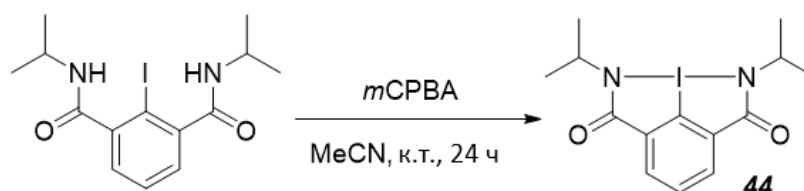


Схема 6

Научным коллективом под руководством Zhang удалось получить первый реагент, содержащий связь I-SCF₃, стабилизация которого достигалась благодаря высокой прочности связи N-I в структуре N-ацетилбензиодазолов [84]. Двухстадийный синтез реагента **45** представлен на Схеме 7.

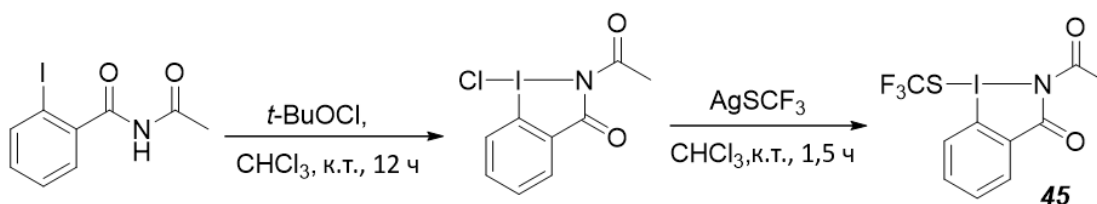


Схема 7

При всем разнообразии работ, посвященных реагентам, содержащим амидную группу в орто-положении относительно иода, в последние годы в литературе можно встретить работы по синтезу новых реагентов на гипервалентного иода на основе сульфоксиминов [85], амидинов и бензиодазолов [86].

Химия циклических соединений гипервалентного иода в большой степени сконцентрирована на разработке методов синтеза реагентов для переноса широкого ряда функциональных групп, в частности, весьма привлекательными являются электрофильные трифторалкилирующие реагенты. Так, в 2019 году Togni и Magnier опубликовали работу по синтезу нового трифторметилирующего реагента **46**, совместив структурные мотивы известных реагентов на основе гипервалентного иода и сульфоксиминов (Схема 8) [85]. Двумя годами позднее, в 2021 году, Waser была показана возможность получения этинилбензиодосульфоксиминына **47** окислением исходного иодида с последующим обменом с триметилсилильным производным (Схема 8) [86].

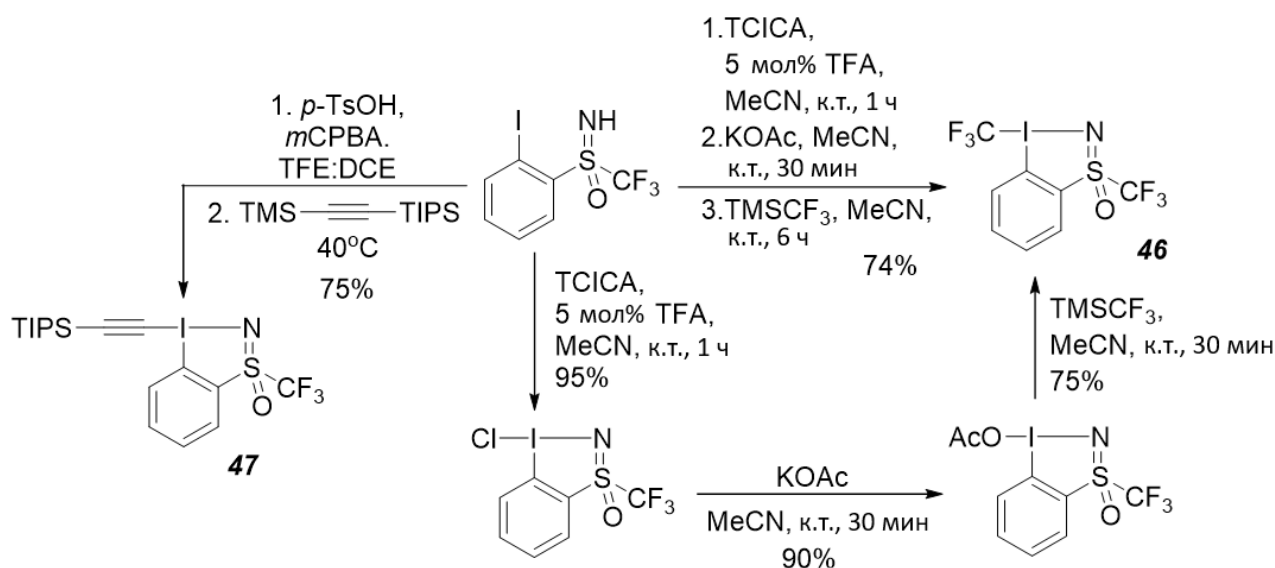


Схема 8

В той же работе упомянутый двустадийный метод был успешно апробирован для синтеза бензиодазола **48**, а реагенты на основе амидинов **49** и **50** требуют слегка модифицированной процедуры с промежуточным образованием циклического ацетата (Схема 9).

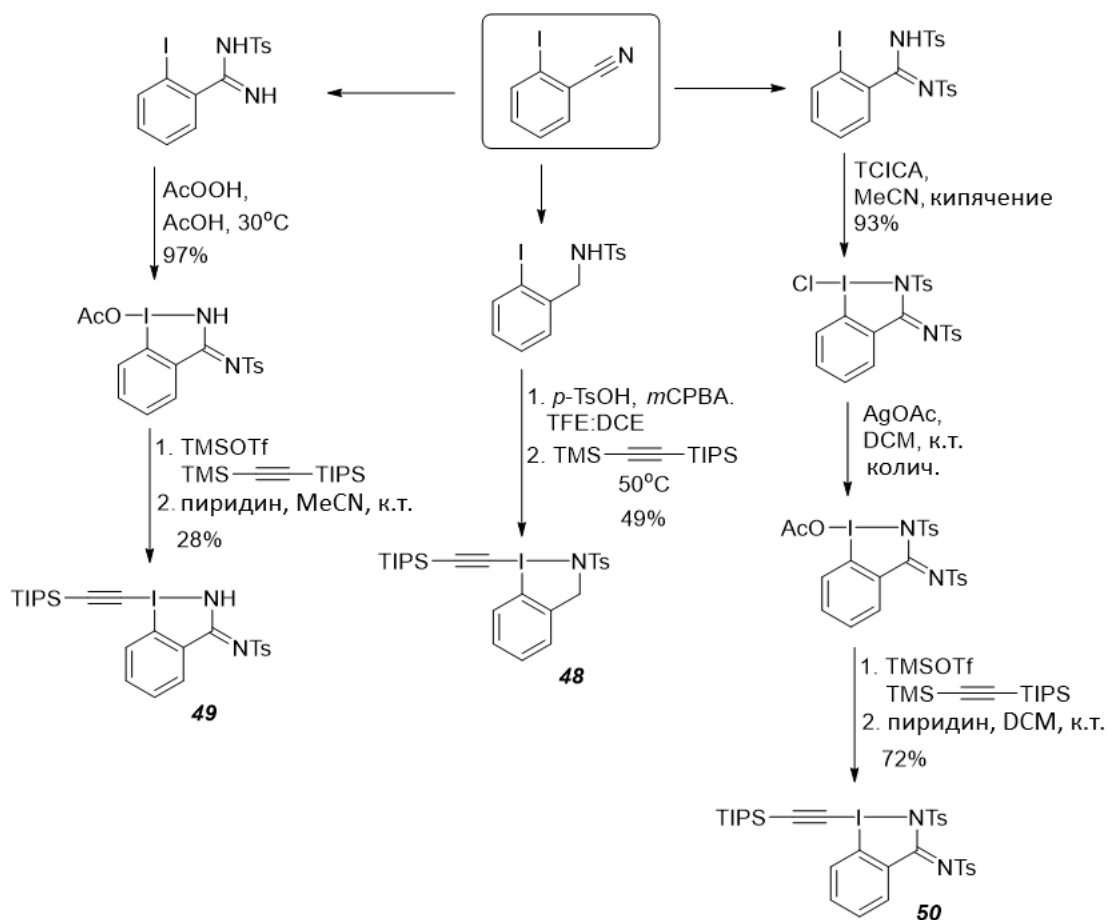


Схема 9

На основании работ, рассмотренных выше, можно сделать вывод о том, что на протяжении долгого времени химия гетероциклических λ^3 -иоданов была сконцентрирована на реагентах, образующих связь азот-иод за счет наличия амидной группы в о-положении, а химия псевдоциклических реагентов была не изучена вовсе.

Систематические работы в данной области были начаты лишь в 2017 году научными группами Muniz [87], и продолжены в нашей работе (Глава 2.1) и коллективом Nachtsheim [88]. Первым примером псевдоциклического N-координированного иодана является производное (2-иодфенил)пиридина **51**, легко образующееся при окислении иода системой AcOOH/AcOH (Схема 10) [87]. Длина контакта N...I составляет 2.407 Å, что существенно больше, чем у циклических N-координированных иоданов (2.113 Å).

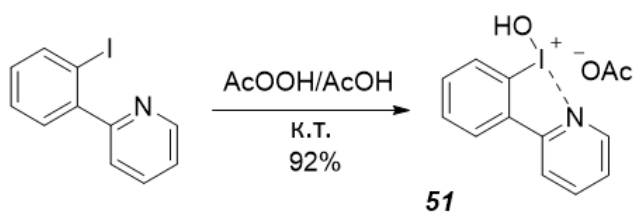


Схема 10

Сразу после публикации нами работы, представленной в Главе 2.1, научным коллективом под руководством Nachtsheim было представлено синтетический подход к семейству псевдоциклических реагентов **52**, содержащих в своей структуре широкий ряд гетероциклов (Схема 11) [89].

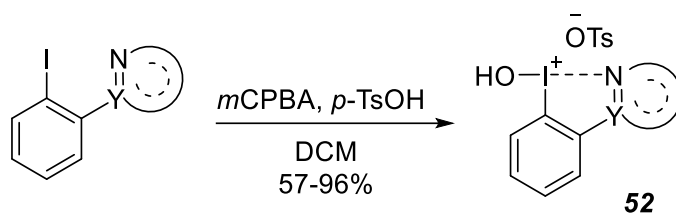


Схема 11

Для псевдоциклических N-координированных λ^3 -иоданов, содержащих подвижные N-H протоны в структуре также характерны внутримолекулярные трансформации при обработке основаниями. Так, например, тозилат **53** гладко вступает в реакцию с NaOH с образованием циклического производного **54** (Схема 12) [89]. Аналогичным образом ведут себя и иодониевые соли – например, иодониевая соль **55**, содержащая триазиольный фрагмент в структуре, легко претерпевает циклизацию в циклический продукт **56** при обработке щелочью.

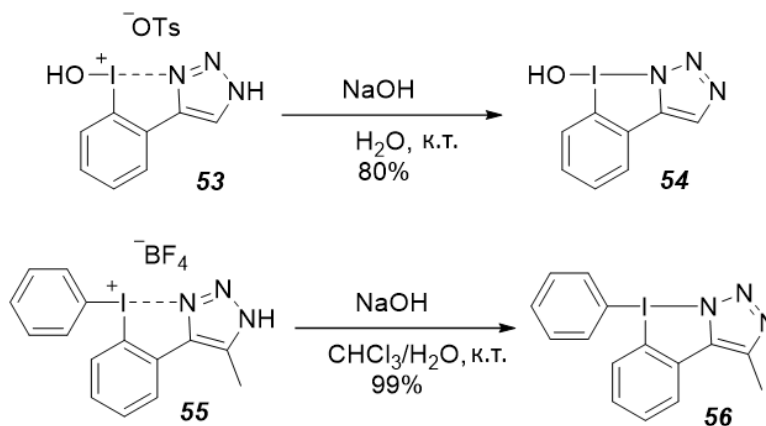


Схема 12

Окислительная система *m*CPBA/*p*-TsOH, при своей простоте и удобстве, показала свою эффективность в реакциях получения широкого класса N-координированных иоданов. Данная система успешно применялась и для получения псевдоциклического представителя **57** с выходом 72% (Схема 13) [89].

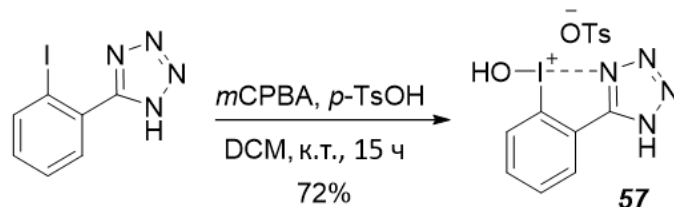


Схема 13

Год назад, в 2021 году, научным коллективом под руководством Nachtsheim был разработан метод синтеза λ^3 -иоданов **58**, стабилизированных двумя гетероциклами (Схема 14) [90]. Разработанные процедуры являются простыми и удобными, и реализуются с использованием хорошо изученных и доступных окислителей. Недостатком метода можно считать лишь несколько ограниченный ряд субстратов - так, успешно были получены реагенты, стабилизированные лишь пиразолами, триазолом и бензимидазолом.

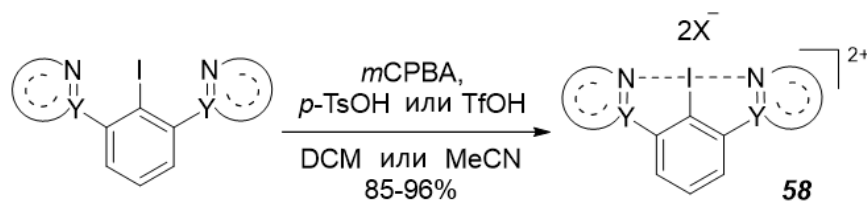


Схема 14

1.2 Применение псевдоциклических и циклических λ^3 -иоданов в органическом синтезе

1.2.1 Реакционная способность псевдоциклических N-координированных λ^3 -иоданов

Псевдоциклические N-координированные λ^3 -иоданы отличаются балансом растворимости, стабильности и реакционной способности, что является их ярким преимуществом перед известными производными гипервалентного иода. Взаимодействие между атомом азота гетероциклического заместителя во 2-ом положении и атомом гипервалентного иода вносит существенный вклад в столь

благоприятное сочетание свойств. Очевидно, что данные свойства могут использоваться в органическом синтезе. Первый пример использования N-координированных иоданов для окисления органических веществ - окислительное разложение реакционноспособных фосфатов, опубликованное в 1986 году Moss [91]. Несмотря на эффективность, широкого применения этот метод не получил. Однако, за последние 5 лет химия N-координированных иоданов получила столь бурное развитие, что можно отметить данный класс реагентов как достойных конкурентов их O-координированным предшественникам. Ниже будет рассмотрено применение N-координированных λ^3 -иоданов в органическом синтезе.

α -Тозилоксилирование и карбоксилирование кетонов

Рассмотрение реакционной способности данного класса соединений мы начали с реакций α -тозилоксилирования и карбоксилирования кетонов, как характерных реакций для широкого ряда реагентов на основе гипервалентного иода.

Так, в 2012 году Legault был разработан метод синтеза ряда иодооксазолинов, нашедших свое применение в каталитическом α -тозилоксилировании кетонов [92-94]. Авторами был получен ряд оксазолинов, содержащих иодоарильные заместители и хиральный индуктор в оксазолиновом кольце, но, как оказалось, наибольшую активность в реакциях проявило соединение **59**, способное существовать как в N-, так и в O-координированных формах. Расчетными методами было продемонстрировано, что взаимодействие I-O слабее, чем I-N в молекулах (Схема 15), что может свидетельствовать о большей реакционной способности протонированной формы. Вместе с тем, авторами было найдено сильное влияние *o*-эффекта на реакционную способность данных соединений, что является весьма характерным для всех классов СГИ. Так, при наличии метильной группы в *o*-положении бензольного кольца реакционная способность данных соединений существенно возрастала, что стало предпосылкой для ряда дальнейших работ в данном направлении.

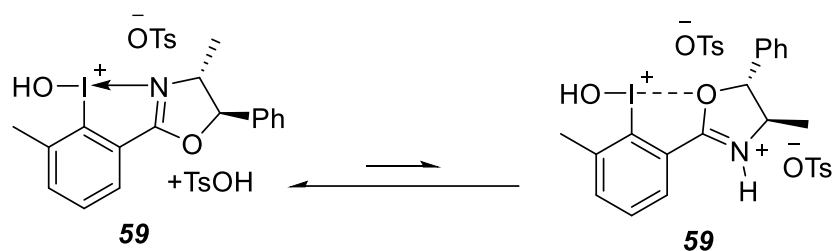


Схема 15

Использование подобных оксазолинов в каталитических количествах позволило добиться наивысших выходов и энантиоселективности для этого превращения на тот период (Схема 16). Годом позднее, авторами было изучено влияние модификаций оксазолинового фрагмента в семействе иодооксазолиновых катализаторов [94], однако, попытки повысить активность катализаторов и селективность данного превращения не увенчались успехом.

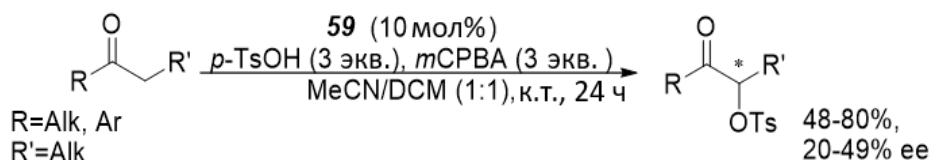


Схема 16

Позднее, в 2020 году проф. Nachtsheim и его коллеги провели систематические исследования реакционной способности *o*-функционализированных *N*-гетероциклических иодаренов в качестве органокатализаторов **60** в α -тозилоксилировании кетонов [95]. Было изучено влияние трех электронодонорных *o*-заместителей (Me, Cl и MeO) и показано возрастание выходов при переходе от метил- к метокси-производным (схема 17).

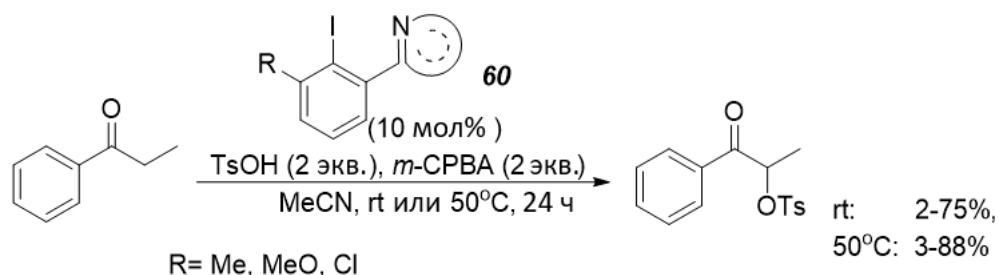


Схема 17

Модификация структуры реагентов, посредством введения метокси-группы в *o*-положение бензольного кольца относительно иода позволило разработать один из наиболее эффективных методов внедрения тозилокси-группы в молекулу кетонов с

использованием лишь 1 мол. % соединения **61** в качестве катализатора. В превращение был введен широкий ряд кетонов, имеющих как ароматические, так и алифатические заместители (схема 18). Однако, стоит отметить, что вопросы селективности превращения в данном исследовании освещены не были.

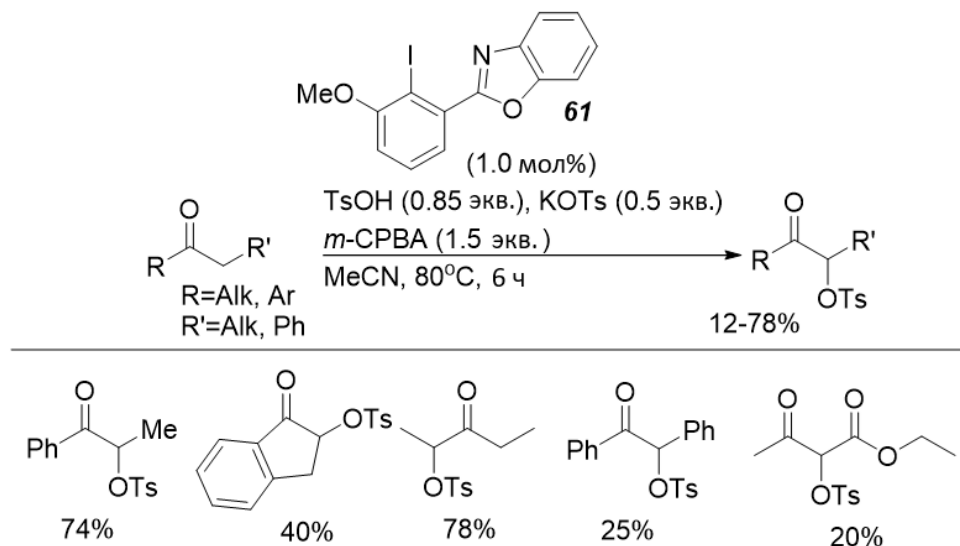


Схема 18

В целом, сравнивая производные оксазолинов **59**, для которых более выгодна координация с кислородом (согласно расчетным методам исследования), и производное бензоксазола **61**, для которого характерна координация иода с азотом (что было доказано методом рентгеноструктурного анализа на примере незамещенных производных **52**), можно сделать вывод о том, что псевдоциклические N-координированные λ^3 -иоданы являются перспективными реагентами для функционализации α -углеродного атома в структуре карбонильных соединений.

Бисфункционализация алкенов

Еще одним достаточно распространённым синтетическим применением реагентов гипервалентного иода являются реакции функционализации двойных связей (диаминирование и диацетоксилирование, в частности [96-99]). Псевдоциклические N-координированные иоданы также исследовались как реагенты для данной группы превращений.

Реакция внутримолекулярного диаминирования может считаться первой реакцией бисфункционализации с использованием N-координированного

псевдоциклического иодана. В 2014 году Wirth был разработан эффективный стереоселективный метод внутримолекулярного диаминирования алкенов с использованием нового хирального реагента на основе гипервалентного иода в качестве катализатора [100]. Реагент **63** был получен по простой схеме, с использованием коммерчески доступных реагентов (Схема 19).

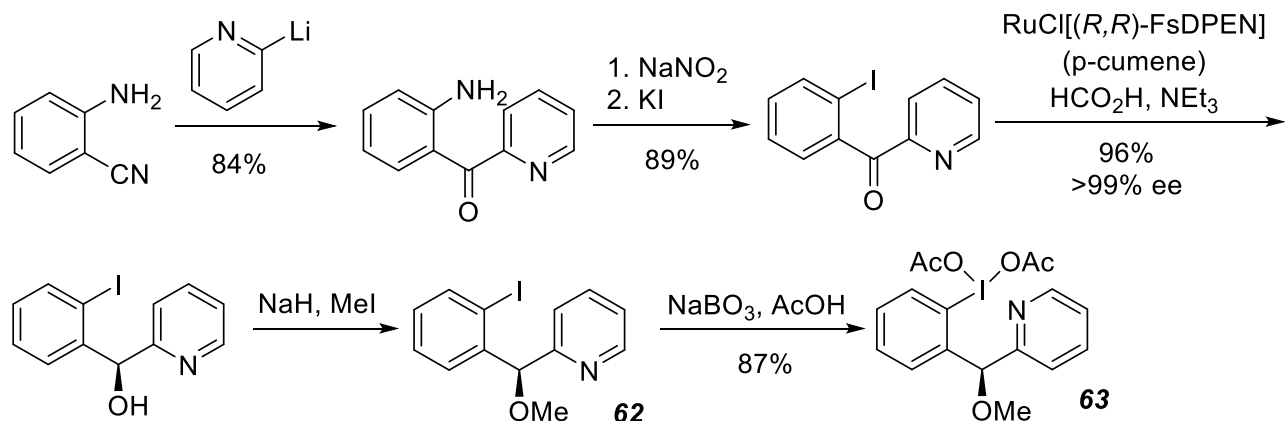


Схема 19

Важным фактом является то, что в сравнении с хорошо изученными O-координированными энантиомерно чистыми иоданами, именно реагент **63** показал наивысшие выходы и оптическую чистоту продукта.

Также стоит отметить, что иодан **63** проявлял высокую активность как в эквимолекулярных количествах, так и в каталитическом режиме при использовании прекурсора **62** (при добавках лишь 20 мол. % катализатора) (Схема 20).

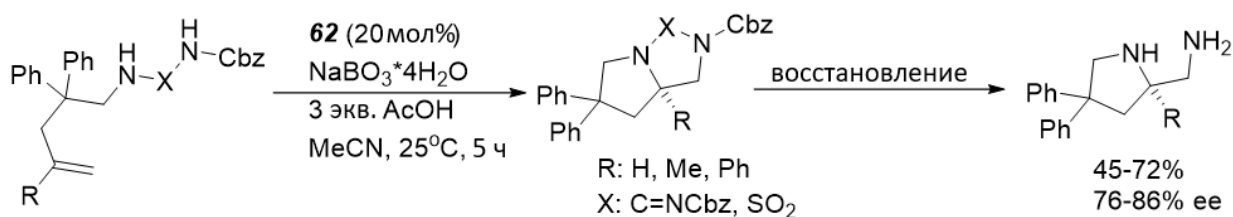


Схема 20

При рассмотрении вопроса функционализации алкенов нельзя не упомянуть работу Muniz, которая дала отсчет стремительному развитию химии N-координированных иоданов [87]. Как уже было упомянуто выше, в данной работе впервые была установлена псевдоциклическая структура соединения **51**, но, вместе с тем, была показана высокая активность реагента в реакциях диацетоксилирования

в каталитическом исполнении при использовании простого 2-(2-иодфенил)-пиридина (Схема 21). Причем, как показали кинетические эксперименты, наличие тесного контакта между иодом и азотом пиридинового цикла существенно ускоряет реакцию.

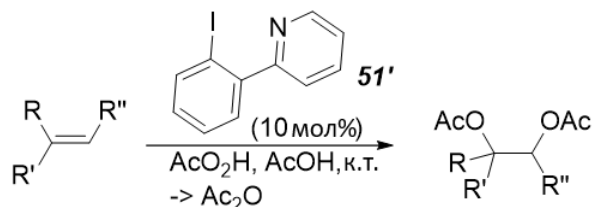


Схема 21

Также, к числу реакций бисфункционализации алкенов можно отнести окислительные внутримолекулярные перегруппировки енонов и аллиловых спиртов. Научной группой проф. Nachtsheim был продемонстрирован синтетический потенциал псевдоциклических N-координированных иоданов в данных трансформациях [88, 96]. На примере псевдоциклического тозилата **53** была показана эффективность использования этих реагентов для перегруппировки халкона в соответствующий 3,3-диметокси-1,2-дифенилпропан-1-он (Схема 22) [88].

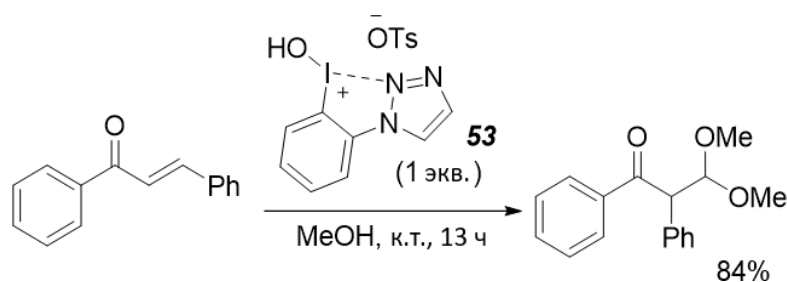


Схема 22

о-Метоксизамещенный аналог реагента **53** легко вступает в реакцию с производными аллилового спирта при использовании прекурсора **64** в каталитических количествах (Схема 23) [96].

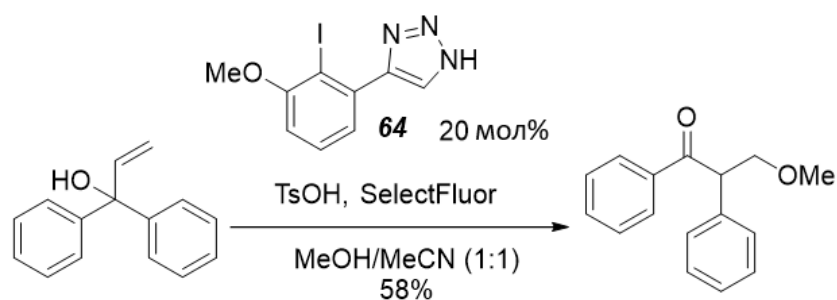


Схема 23

Иные окислительные превращения

Стабилизированные N-гетероциклами СГИ проявляют высокую реакционную способность в окислении тиоанизола до соответствующего сульфоксида [88-90] и деароматизации фенолов (Схема 24) [88]. Все этих превращениях удается достичь хороших выходов.

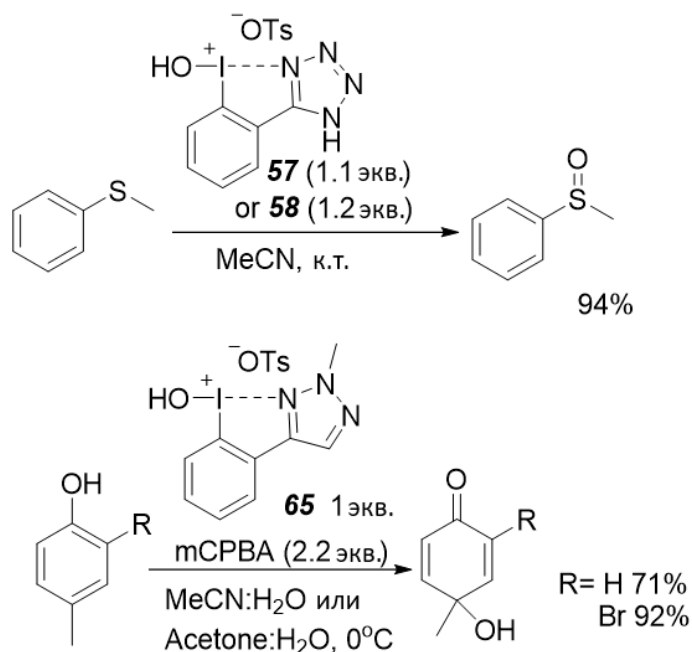


Схема 24

Немаловажным для органического синтеза является поиск удобных и простых путей конструирования гетероциклических систем, так как гетероциклические фрагменты являются типичными фрагментами природных соединений. Данный класс реагентов может быть с легкостью применен и в различных реакциях замыкания цикла. Например, стабилизированные N-гетероциклами СГИ позволяют получить N-ацилкарбазол и 6*H*-бензо[*c*]хромен-6-он посредством окислительной циклизации соответствующих производных

бифенила [90; 95], и 3,5-дифенил-1,2,4-тиадиазол в реакции окислительной димеризации тиобензамида (Схема 25) [89-90].

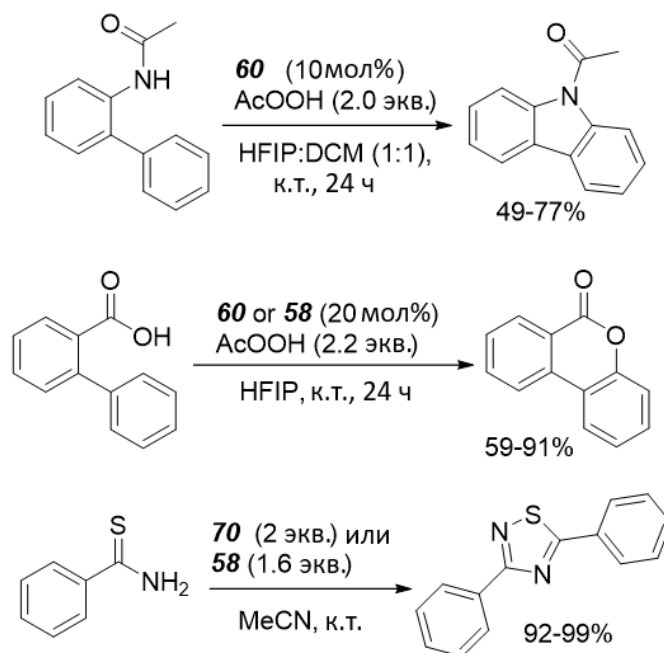


Схема 25

Таким образом, псевдоциклические N-координированные λ^3 -иоданы являются одними из самых перспективных реагентов на основе СГИ, проявляющим высокую активность в окислительных трансформациях органических соединений. Немаловажным преимуществом является их стабильность, простота получения, а также возможность реализовать целый ряд каталитических энантиоселективных превращений.

1.2.2 Реакционная способность циклических N-координированных λ^3 – иоданов

Несмотря на то, что циклические производные N-координированных λ^3 – иоданов были открыты первыми, и насчитывается немало опубликованных работ, их синтетический потенциал на протяжении долгого времени оставался малоизученной областью, но, в последние три года, к ним наблюдается большой интерес среди исследователей. В противопоставление ярким окислительным свойствам псевдоциклических реагентов, циклические СГИ имеют несколько иной профиль реакционной способности, в частности, для них характерны реакции переноса функциональных групп.

Реакции переноса функциональных групп

Первые исследования реакционной способности N-содержащих гетероциклов были проведены на примере аза-аналога реагента Жданкина **8** [34-35], а именно азиоидоксазола **36** [78]. Так, Zhdankin была продемонстрирована высокая реакционная способность азиоидоксазол **36** в реакции азидирования метильных групп в N,N-диметиланилинах (Схема 26) [78].

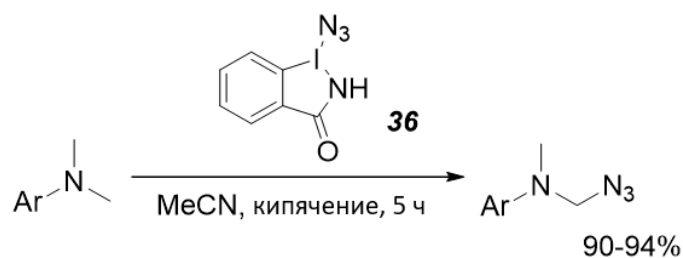


Схема 26

Только после практически 20-тилетнего перерыва в исследованиях реакционной способности данного класса реагентов в реакциях переноса функциональных групп Togni и Magnier были представлены синтетические возможности нового трифторметилирующего реагента **66** для широкого ряда нуклеофилов (Схема 27) [85]. Реагент **66** показал себя перспективной альтернативой широко известного реагента Togni, авторами с успехом было реализовано трифторметилирование S-, C-, O-, и P-центрированных нуклеофилов.

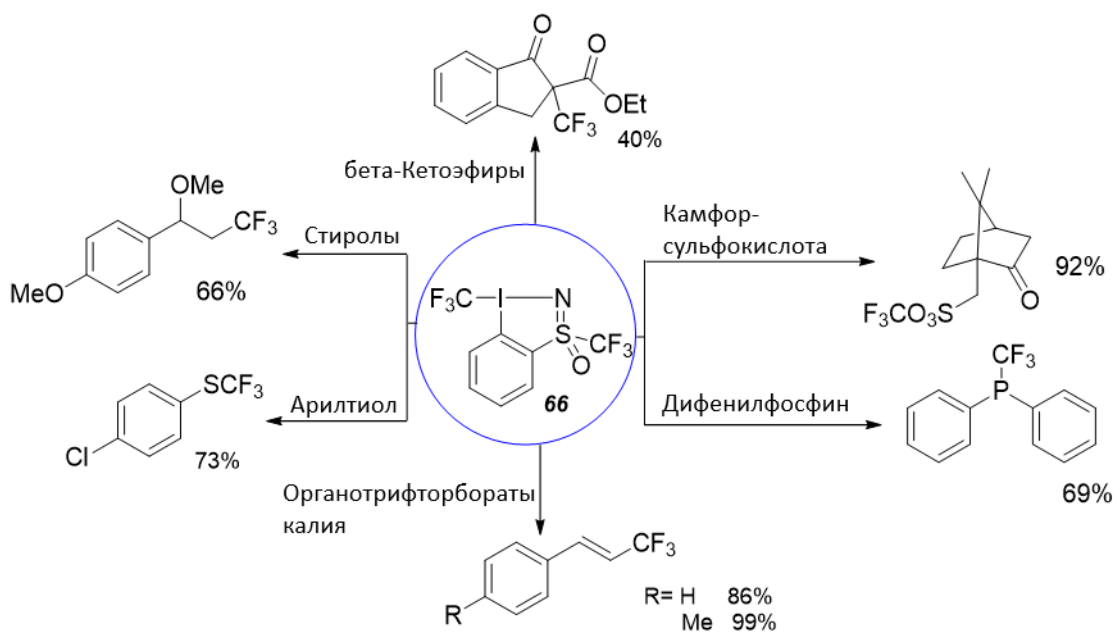


Схема 27

Двумя годами позднее авторами был представлен метод трифторметилирования алифатических спиртов с использованием реагента **46** (Схема 28) [101]. Метод показал свою применимость на первичных, вторичных и третичных спиртах, включая примеры на основе природных соединений.

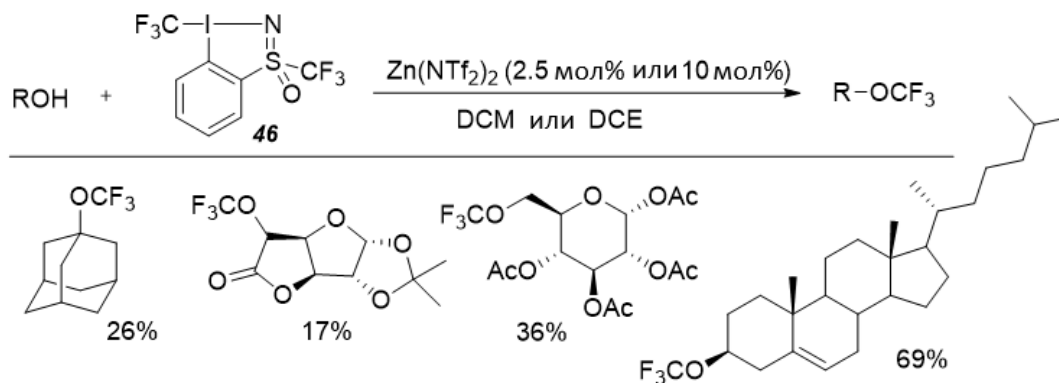


Схема 28

В работе 2020 года Zhang был представлен новый N-координированный реагент гипервалентного иода **67**, который можно отнести к первым реагентам на основе СГИ, содержащим SCF₃-группу в качестве лиганда [84]. К примеру, предыдущие попытки получения данного реагента на основе кислородсодержащих гетероциклов не привели к успеху [102], и лишь использование азота в качестве лиганда позволило получить данный реагент в чистом виде. Реагент **67** в мягких условиях вступает в реакции с различными нуклеофилами, сопровождающиеся переносом электрофильной -SCF₃-группы (Схема 29).

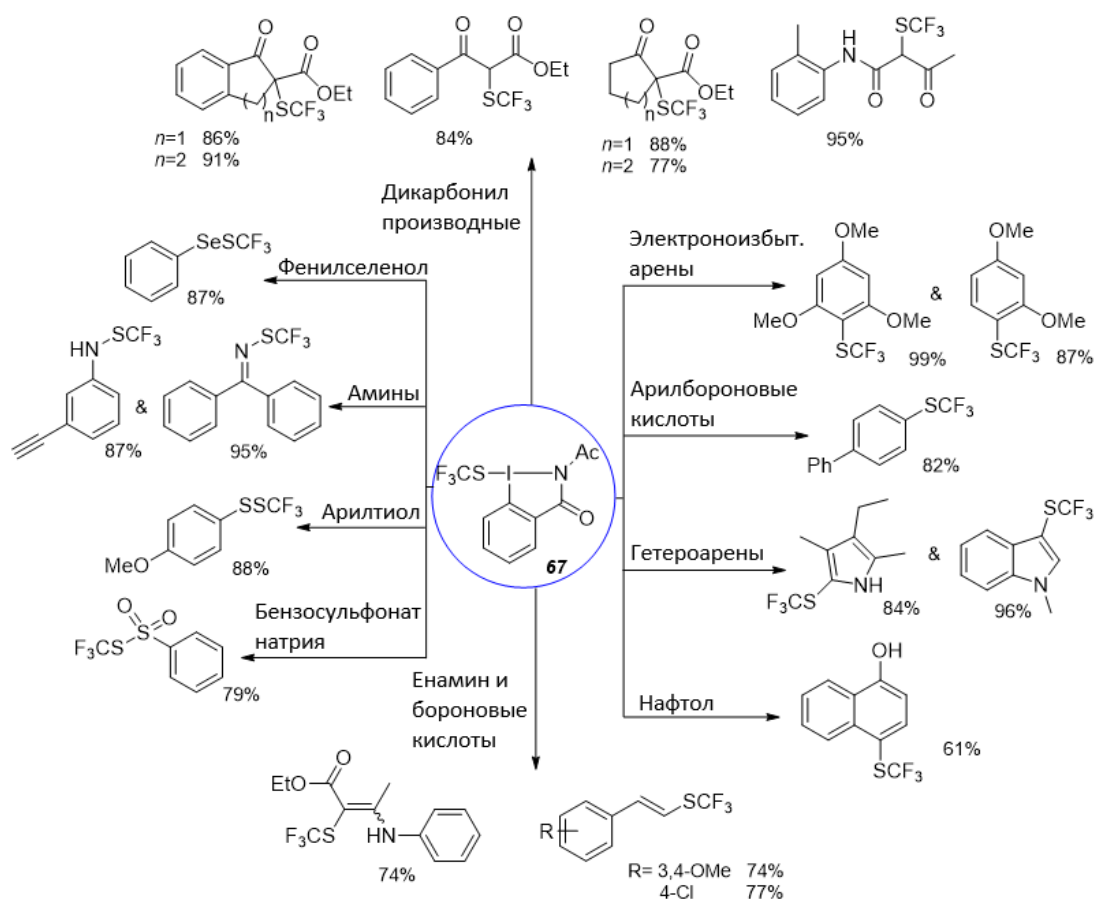


Схема 29

Одной из самых свежих работ в данной области являются исследования по разработке синтетических подходов к новым этинил-замещенным N-гетероциклическим СГИ, синтез которых был представлен ранее на схемах 8 и 9 [86]. К сожалению, при исследовании реакционной способности авторами было выявлено, что некоторые реагенты разлагаются в условиях реакции, или же выход продуктов не превышает 20-10%. Однако, в реакции алкинилирования кето-эфира реагенты **47** и **50** показали высокую реакционную способность, и выходы 90%-количественные являются сопоставимыми, с известными O-стабилизированными аналогами (Схема 30).

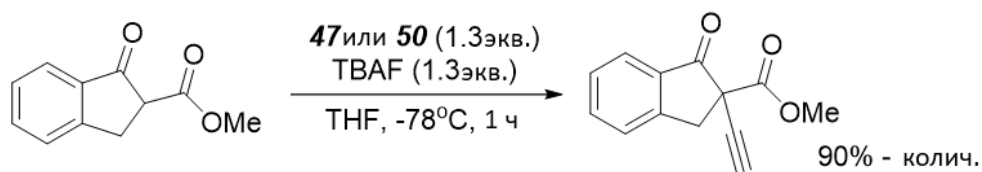


Схема 30

При исследовании активности в реакции алкинирования тиола реагенты **47** и **50**, наоборот, сильно уступают известным O-стабилизированным алкинил-СГИ, выход для которых составил 97% (Схема 31).

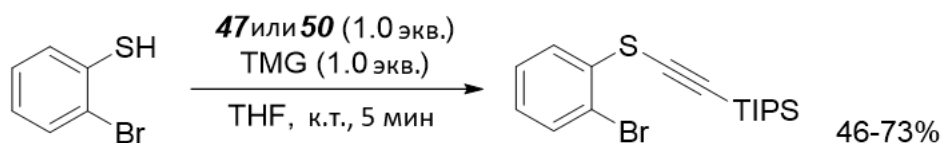


Схема 31

Таким образом, рассмотренный выше литературный обзор охватывает все научные достижения в области N-стабилизированных псевдоциклических и циклических производных гипервалентного иода: от разработки методов синтеза до исследований границ синтетической применимости. Уникальный баланс стабильности, растворимости и высокой активности реагентов в широком ряду органических превращений делает их весьма перспективным классом реагентов для синтетической химии. В то же время, столь немногочисленные научные результаты показывают большой потенциал исследований в данной предметной области.

Глава 2. Синтез, исследование структуры и реакционной способности азот-координированных соединений гипервалентного иода

2.1 Синтез новых соединений гипервалентного иода на основе производных 2-(2-иодфенил)бензимидазола

На основании литературного обзора можно отметить, что на момент 2017-2018 гг соединения гипервалентного иода, содержащие короткий контакт между атомами азота и иода, равно как и синтетические подходы к их получению, исследовались лишь эпизодически и фрагментарно. Тем не менее, уже известные классы N-координированных иоданов [78, 85, 86, 101, 102] позволяют предполагать, что данные производные обладают весьма привлекательными свойствами как аналоги традиционных O-координированных производных. Данный факт стал предпосылкой для начала наших исследований в данной области.

Как известно, наличие координирующего заместителя во 2-м положении относительно иода в бензольном кольце способен в значительной степени влиять как на физические, так и на химические свойства производных гипервалентного иода. Так, традиционно химия гипервалентного иода развивалась с точки зрения производных 2-иодбензойной кислоты [1, 103]. Именно поэтому мы предположили, что соответствующие 2-(гетероарил)иодбензолы, содержащие наличие азотистые гетероциклы в орто-положении могут стать перспективными прекурсорами для нового класса соединений гипервалентного иода.

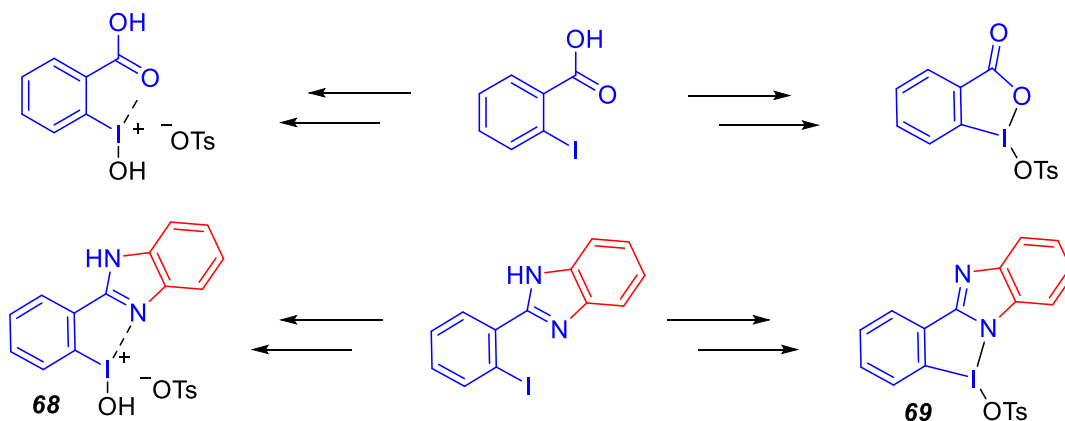


Рисунок 4 – Предполагаемая структура реагентов на основе 2-(2-иодфенил)бензимидазола в сравнении с производными ИВА

В эмпирических поисках рационального субстрата мы обратили внимание на производные 2-(2-иодфенил)бензимидазола. Потенциально, реагенты на его основе могут обладать в некоторой степени схожим пространственным и электронным строением с известными в литературе производными ИВА (Рисунок 4) [103]. В целом, интересными являются как структурные исследования, так и оценка реакционной способности реагентов данного класса, так как возможно образование либо псевдоциклических производных **68**, интересных в окислительных превращениях, либо циклических СГИ **69**, нашедших свое применение в качестве реагентов для переноса функциональных групп [104-109]. Кроме того, циклические СГИ на основе 2-(2-иодфенил)бензимидазола можно считать аналогами циклических иодониевых солей, что будет представлять еще больший интерес для конструирования конденсированных полигетероциклических систем.

Так, по модифицированной нами методике был получен ряд замещенных 2-(2-иодфенил)бензимидазолов **70a-f** путем конденсации соответствующих *o*-фенилендиаминов и *o*-иодбензойной кислоты в присутствии PPA и POCl₃ (Схема 32) [110]. С использованием предложенной процедуры нам удалось получить ряд бензимидазолов с выходами от хороших до отличных.

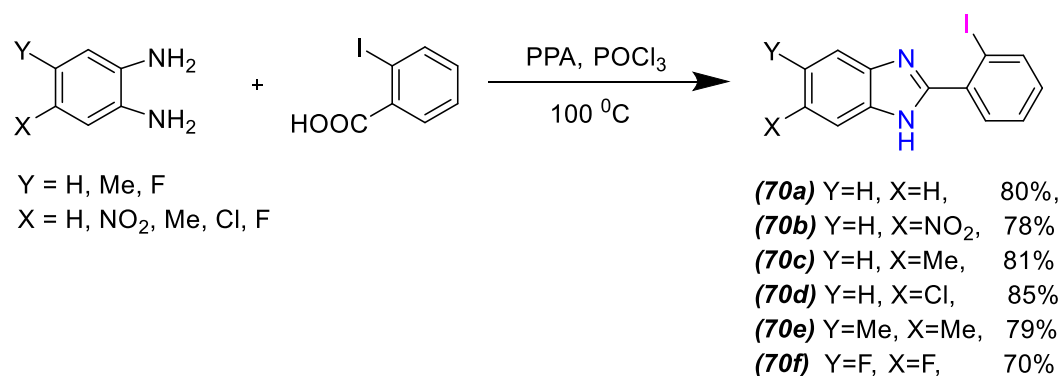


Схема 32

Наработав ряд субстратов, мы перешли непосредственно к разработке синтетического метода для получения СГИ на их основе. Принимая во внимание разнообразие окислительных систем для генерирования СГИ [1], мы протестировали различные реагенты на 2-(2-иодфенил)бензимидазоле в качестве модельного субстрата (Схема 33). В первых своих экспериментах мы использовали

Охоне в качестве окислителя (Табл 1, п/п 1-2). Используя систему Охоне/ H_2SO_4 [57], нам удалось окислить субстрат с полной конверсией и выделить соответствующий гидросульфат с выходом 67% (Табл 1, п/п 1). Невысокий выход продукта можно объяснить особенностями выделения – продукт высаживается из реакционной массы холодной водой, однако, в силу высокой растворимости гидросульфатов в воде, потери были неизбежны. Так, заменив серную кислоты на трифторуксусную (Табл 1, п/п 2), мы надеялись избежать подобной проблемы. В данном случае, образующийся трифторацетат при сушке частично превращался в соответствующее иодозил-производное, и разделение данных продуктов не представлялось возможным. Абсолютно идентичную картину мы наблюдали при попытках получения ацетатов с использованием окислительной системы $AcOOH/AcOH$ [72] (Табл 1, п/п 3). В связи с чем использование окислительных систем на основе пербората [111] или периодатом натрия [33] в сочетании с $AcOH$ представлялось не рациональным. Наконец, мы обратили свое внимание на методы получения СГИ окислением иодаренов *m*-хлорпероксибензойной кислотой в присутствии *p*-толуолсульфокислоты [112] или же трифторметансульфокислоты [112]. Согласно опубликованным методам, выделение продуктов окисления является весьма простым – удаление растворителя при пониженном давлении, и высаживание соответствующего СГИ диэтиловым эфиром. Так, в силу высокой растворимости трифлатов в органических растворителях, в частности, в диэтиловом эфире, при полной конверсии субстрата в реакции окисления выход выделенного нами трифлата оказался ниже соответствующего тозилата (Табл 1, п/п 4-5). Таким образом, основываясь на результатах оптимизации, мы остановили свой выбор на системе *m*CPBA/*p*-TsOH.

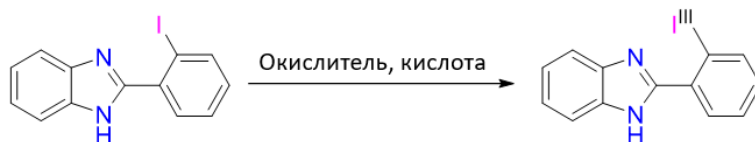


Схема 33

Таблица 1 - Подбор окислительной системы для 2-(2-иодфенил)бензимидазола

<i>n/n</i>	<i>Окислитель</i>	<i>Добавки</i>	<i>Температура</i>	<i>Выход, %</i>
1	Охоне	H ₂ SO ₄	от 0°C до к.т	67
2	Охоне	CF ₃ COOH	к.т.	0*
3	AcOOH	AcOH	к.т.	0*
4	<i>m</i> CPBA	TfOH	к.т.	75
5	<i>m</i> CPBA	<i>p</i> -TsOH	к.т.	98

*Смесь продукта окисления и частичного продукта разложения

Так, нами предложен метод синтеза N-координированных [гидрокси(тозилокси)иод]аренов **71a-f** обработкой *m*-хлорпероксибензойной кислотой в присутствии *p*-толуолсульфокислоты (Схема 34). Мы показали, что соответствующие тозилаты можно выделять с выходами от высоких до количественных простым осаждением диэтиловым эфиром. Чистота и структура полученных соединений подтверждена методами ЯМР и HRMS, а структура производного **71a** доказана с использованием метода монокристаллической рентгеновской дифракции.

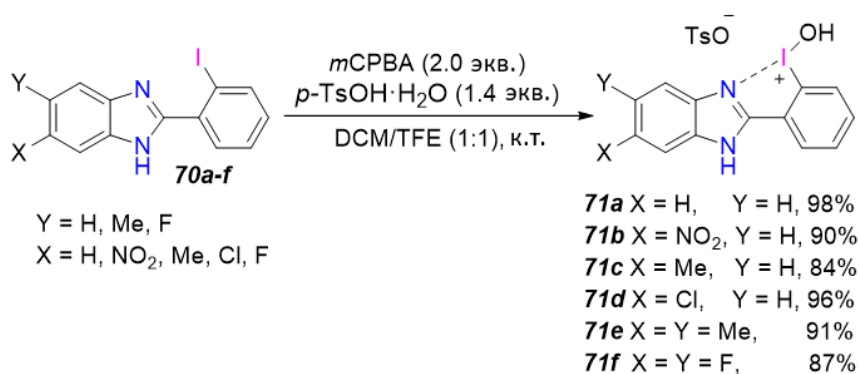


Схема 34

Таким образом, нами были получены новые производные гипервалентного иода, содержащие бензимидазолы в качестве заместителей в *орто*-положении. Однако, вопрос структурных особенностей, полученных производных нельзя назвать тривиальным. Наличие NH протона на спектрах ЯМР ¹H позволило нам исключить возможное образование циклической структуры **69**, однако,

зафиксировать наличие ОН-группы не всегда представлялось возможным из-за обменных процессов с водой в ДМСО-d₆. Кроме того, наличие координации между атомами иода и азота обнаружить посредством ЯМР было крайне затруднительно.

Для решения данной задачи нами был выращен монокристалл и исследована структура полученного тозилата **71a** при помощи метода монокристаллической рентгеновской дифракции (Рисунок 5).

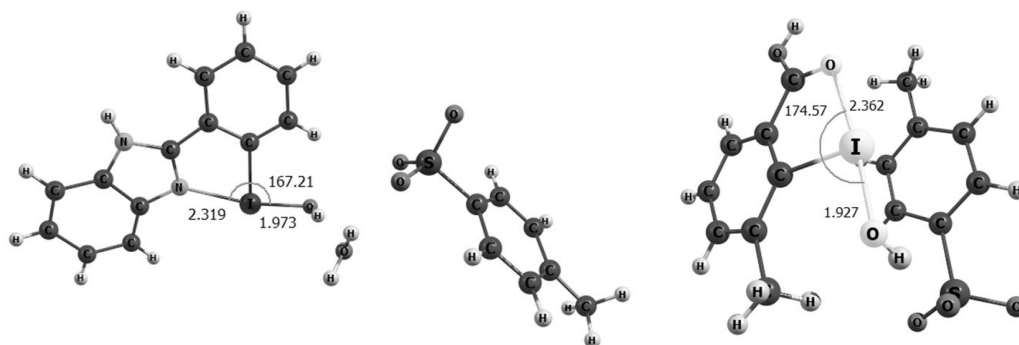


Рисунок 5 – Структура соединения **71a** и схожего производного ИВА [113].

На основании анализа данных можно сделать вывод о том, что полученное производное СГИ является ярким представителем псевдоциклического семейства реагентов. Также, сравнивая основные параметры, связи и валентные углы, можно сделать вывод о том, что связь N-I в **71a** несколько короче связи O-I в структуре известного производного ИВА [113]. Данный факт может косвенно говорить о более высокой стабильности реагентов данной группы в сравнении с кислородсодержащими аналогами.

Очевидно, что выявленный косвенным путем факт более высокой стабильности вероятнее всего окажет влияние на реакционную способность полученных реагентов. Так, нами были предприняты попытки трансформировать полученные N-координированных [гидрокси(тозилокси)иод]арены **71a-f** в соответствующие иодониевые соли путем непосредственного взаимодействия с аренами. Тозилат **71a**, выбранный в качестве модельного субстрата, демонстрировал крайне низкую реакционную способность по отношению к аренам: даже взаимодействие с электронно-избыточным мезитиленом не привело к образованию иодониевой соли **72a** после 32-часового перемешивания в

трифторэтаноле [114]. Тем не менее, добавление 1,5 экв. TfOH привело к резкому изменению реакционной способности и позволило выделить иодониевую соль **72a** с количественным выходом. Данный факт хорошо согласуется с опубликованными данными о механизмах активации СГИ под действием сильных кислот и связан, видимо, с образованием более активного иод-центрированного электрофила [115]. Используя данный подход, нам удалось получить ряд N-координированных солей диарилиодония **72a-r** в присутствии трифторметансульфоновой кислоты (Схема 35). Иодониевые соли были выделены с отличными выходами, и были охарактеризованы с помощью ЯМР и масс-спектрометрии.

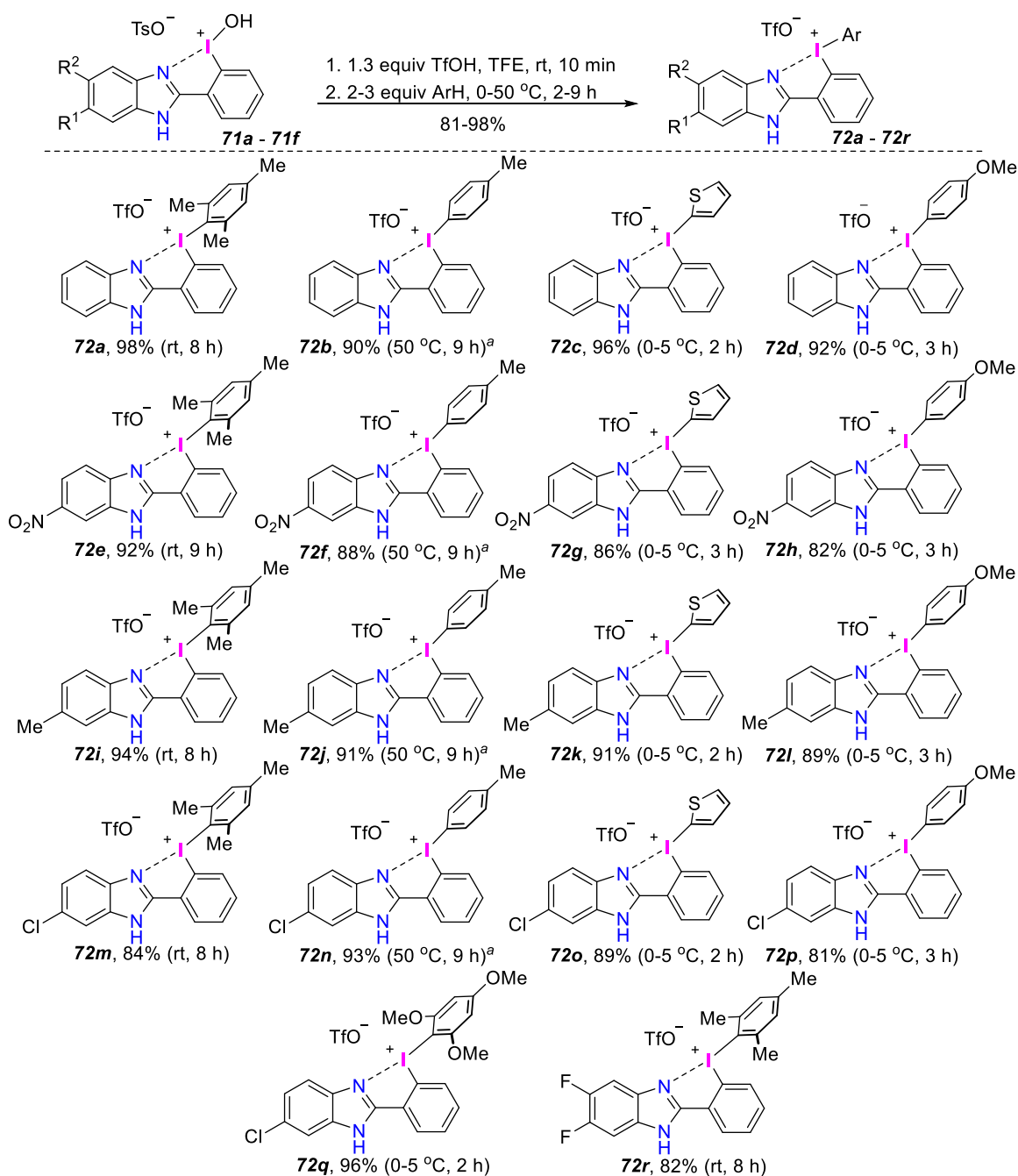


Схема 35

(^aNFIP был использован в качестве растворителя вместо TFE).

Структуры полученных иодониевых солей, а также наличие короткого контакта между атомами азота и иода были подтверждены методом рентгеноструктурного анализа на нескольких примерах (Рисунок 6).

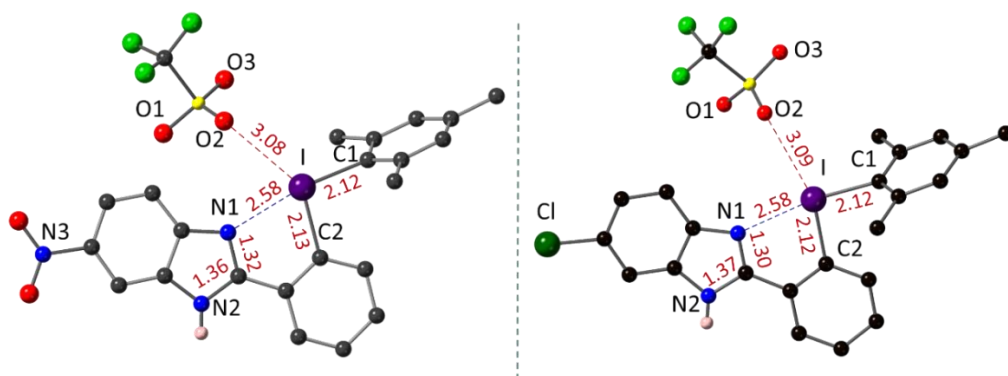


Рисунок 6 – Структура соединения *72e* (слева) и *72m* (справа).

Присутствие протона на одном из атомов азота бензимидазола в принципе должно приводить к тому, что С-Н протоны бензимидазольного цикла становятся химически различными. В растворах таутомерные превращения представляют собой динамический процесс, который легко фиксируется в ЯМР экспериментах. Это характерно для всех классов производных: исходных иодаренов, N-координированных [гидрокси(тозилокси)иод]аренов, а также псевдоциклических иодониевых солей. В то же время, при переходе к псевдоциклическим иодониевым солям, это проявляется в большей степени в двойном наборе сигналов на спектрах ЯМР ^{13}C . Следует отметить, что наличие заместителя в бензимидазольном фрагменте приводит к возможности существования двух таутомерных структур, обе из которых сосуществуют в твердом состоянии и в растворе (Рисунок 7).

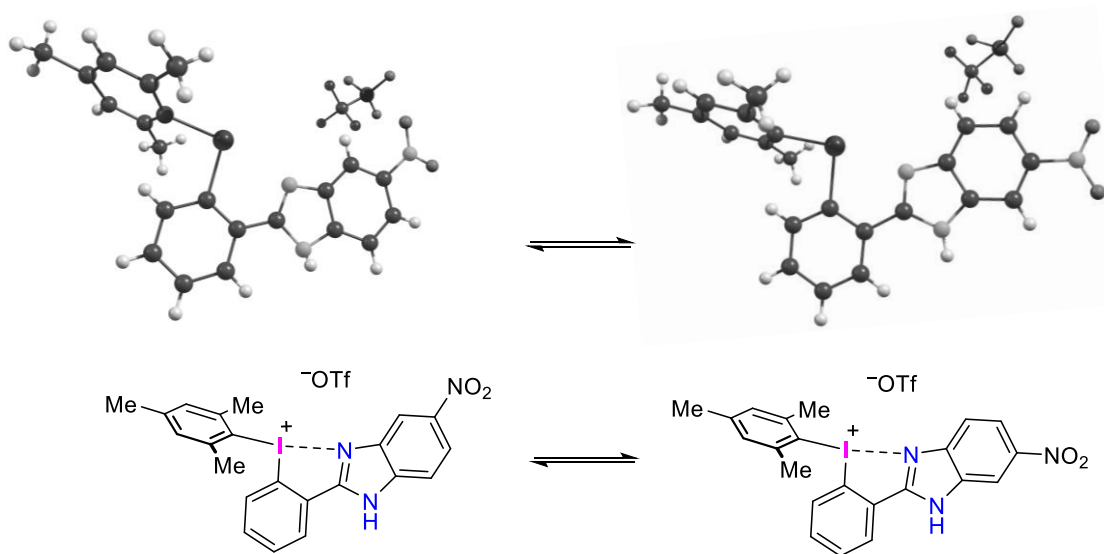


Рисунок 7 – Таутомерные превращения соединения *72e*.

Наличие кислотного N-H протона в бензимидазольном кольце заставило нас задуматься о получении и циклических иодониевых солей депротонированием в основной среде. Дизайн предварительных экспериментов представляется весьма простым – данные процессы должны легко фиксироваться посредством ЯМР спектроскопии. Так, эксперимент представляет собой запись спектра ЯМР ^1H псевдоциклической иодониевой соли **72c** в ДМСО- d_6 до и после добавления 1,0 экв KOH (Рисунок 8, а и б). Добавление основания приводило к значительному изменению спектра – химические сдвиги бензимидазольных протонов смещались в сильные поля до 0,2 м.д. (Рисунок 8, а и б), что соответствовало нашей гипотезе. Кроме того, обработка полученного раствора **73c** 1,0 экв. TfOH позволила восстановить исходные химические сдвиги **72c** (Рисунок 8, с), что свидетельствует об обратимости превращения псевдоциклической соли в циклическую.

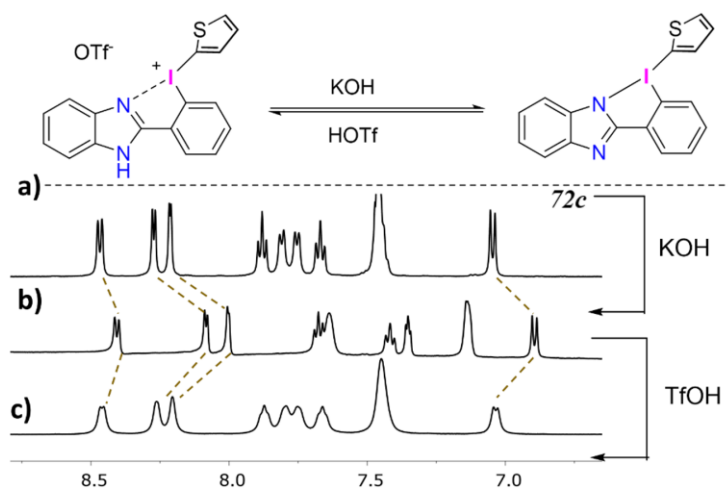


Рисунок 8 – Наблюдаемые изменения в спектре ЯМР ^1H соединения **72c** при добавлении KOH (1,0 экв.) (а и б). Нижний спектр (с) записан при добавлении TfOH (1,0 экв.) к образцу б.

Таким образом, данные, полученные в результате ЯМР эксперимента, стали предпосылкой разработки синтетической процедуры для получения семейства циклических иодониевых солей на основе производных 2-(2-иодфенил)бензимидазола. Так, обработка метанольного раствора псевдоциклической иодониевой соли **72c** гидроксидом калия приводила к осаждению соответствующей циклической соли **73c** с почти количественным выходом. Данная процедура показала себя универсальной и позволила получить

ряд циклических иодониевых солей **72a-r** (Схема 36), выделенных в виде термически стабильных твердых веществ с высокими выходами и охарактеризованных методами ЯМР и масс-спектрометрии высокого разрешения.

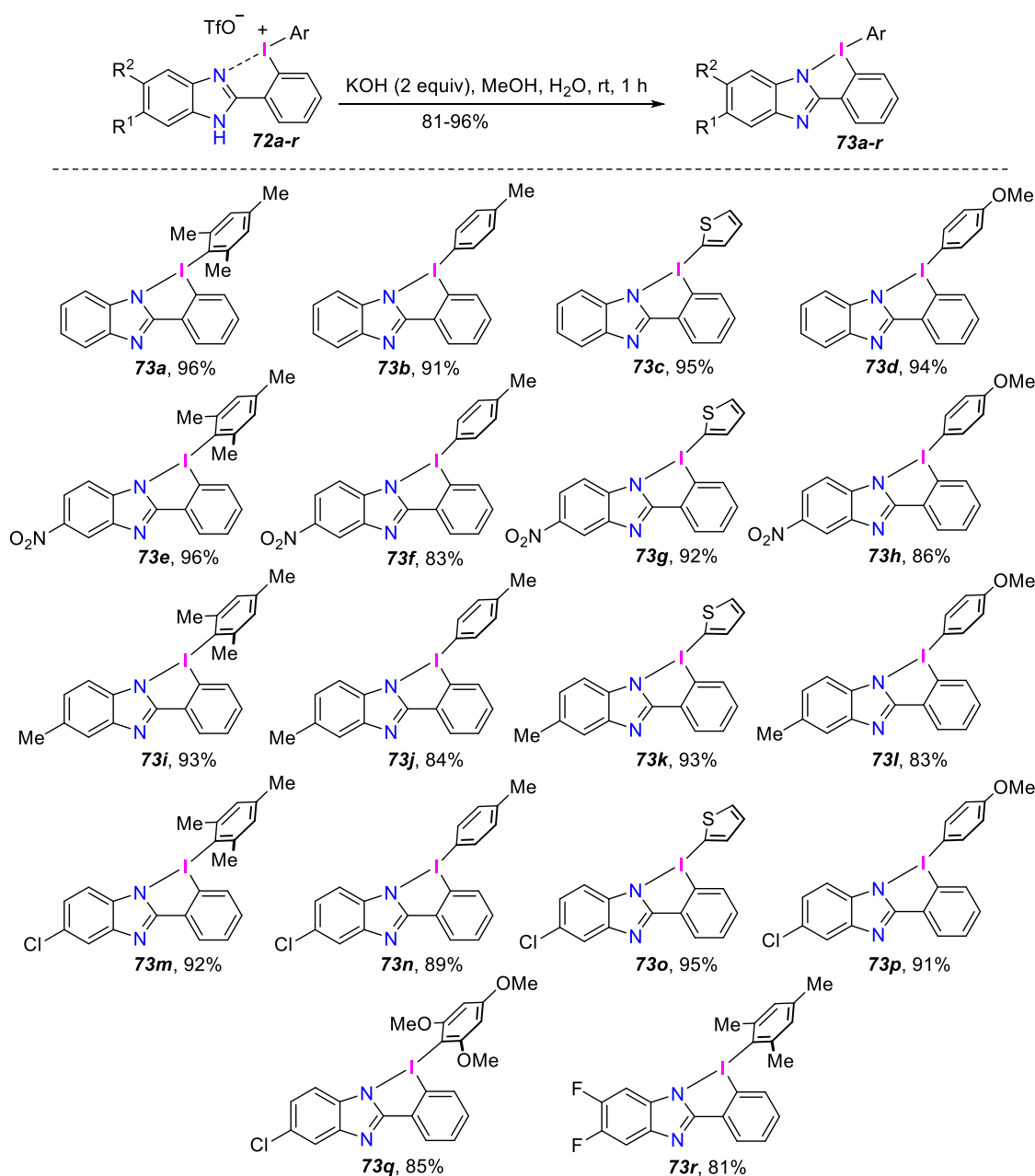


Схема 36

Интересным фактом стало то, что в отличие от псевдоциклических трифлатов, в спектрах ЯМР соединения **73a-r** мы не фиксировалось наличие таутомерных форм. Кроме того, спектр ЯМР ¹⁹F полученной циклической иодониевой соли **73r**, вызывал существенные вопросы. Так, в спектре ЯМР ¹⁹F псевдоциклического дифторпроизводного **72r** наблюдаются два сигнала фтора в

ароматическом кольце (дублеты в режиме подавления расщепления на протонах), а соответствующее циклическое производное **73r** дает достаточно четкий сигнал - синглет ^{19}F . Этот весьма интересный факт может указывать на низкий барьер вращения вокруг углерод-углеродной связи (Рисунок 9).

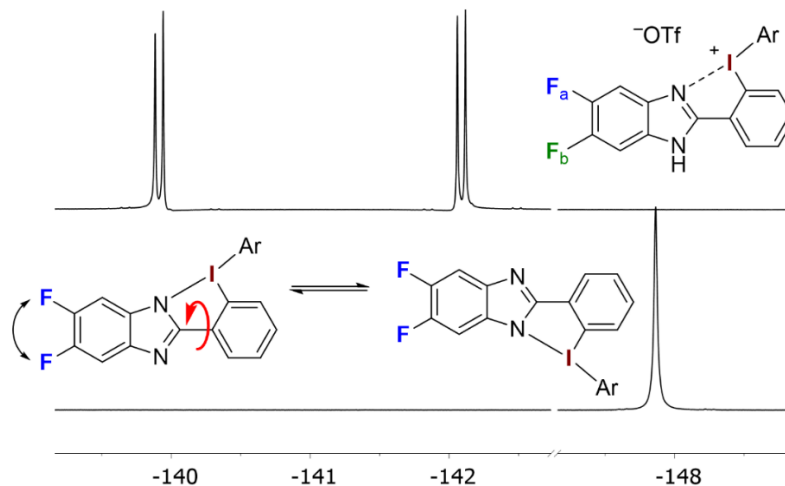


Рисунок 9 – Спектры ЯМР ^{19}F $\{^1\text{H}\}$ дифторпроизводных **72r** (сверху) и **73r** (снизу).

В силу того, что несимметрично замещенные производные должны проявлять ярче всего эту двойственность, чтобы пролить свет на это явление, был проведен конформационный анализ хлорзамещенного **73n** с использованием неэмпирических квантово-химических расчетов методом функционала плотности (DFT) с использованием базисного набора B3LYP/6-31+G(d,p) с псевдопотенциалом для атома иода (LANL2DZ(d,p)). Было обнаружено, что две циклические формы действительно представляют собой энергетические минимумы, а нециклические перпендикулярные формы представляют собой переходное состояние при превращении ротамеров друг в друга (Рисунок 10). Изомер **73n''** оказался несколько более стабильным (около ~ 2 ккал/моль), чем **73n'**, с барьером взаимного превращения ~ 16 ккал/моль, что позволяет ожидать достаточно высокой степени интерконверсии ротамеров в условиях съемки ЯМР спектров. Для сравнения, барьер вращения вокруг связи C-N в N,N-диметилформамиде близок к $\Delta G^\ddagger \sim 19$ ккал/моль [116]. Интересно отметить, что в случае псевдоциклических производных, таких как **72n**, явно более высокий барьер для таутомеризации может показаться противоречащим тому, что можно было бы

ожидать для более слабой связи I-N. Однако следует отметить, что, в то время как таутомерия в соединении **73n** может быть реализована простым вращением (как показано на рисунке 10), такой процесс в соединении **72n** исключен из-за протонирования по удаленному атому азота. Следовательно, таутомерия в этом случае, вероятно, протекает через многостадийную последовательность, включающую как перенос протона, так и поворот. Как следствие, такой процесс будет сложнее смоделировать, и он может быть сильно зависим от среды.

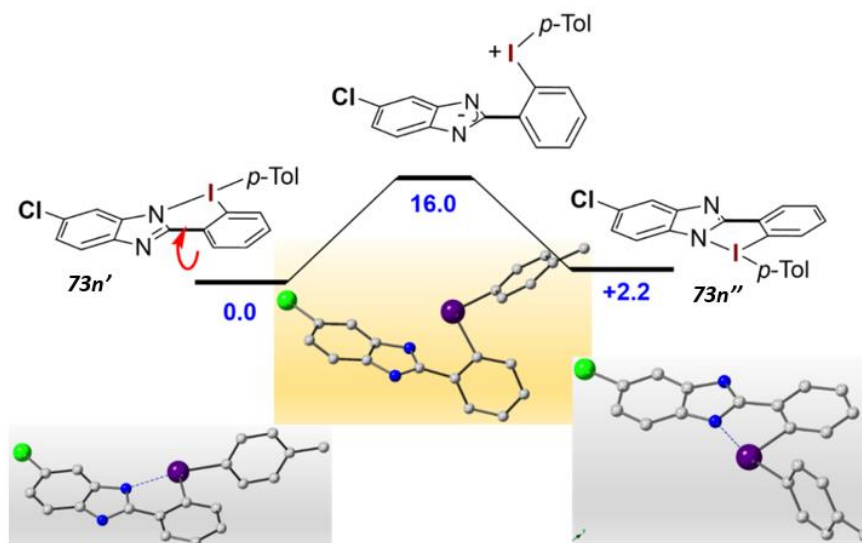


Рисунок 10 – Энергетически профиль интерконверсии ротамеров циклического бензимидазола **73n** (ккал/моль).

Таким образом, нами разработаны синтетические методы для получения нового класса N-координированных соединений гипервалентного иода: N-координированных [гидрокси(тозилокси)иод]аренов, псевдоциклических и циклических иодониевых солей.

2.2 Исследование термической стабильности N-координированных иоданов

Реагенты на основе гипервалентного иода являются высоко реакционноспособными, что, с другой стороны, сопряжено также с низкой термической стабильностью и необходимостью очевидных мер безопасности при работе. Известно лишь несколько примеров исследования термической деградации реагентов гипервалентного иода: дикарбоксилатов арилиодония (III) на алкильные

и арильные радикалы, ациклических арил- λ^3 -иоданов с их производными, ковалентно связанными с полимерной подложкой, реагента Togni, а также 2-иодоксибензойной кислоты и периодинана Dess-Martin, как широко используемых окислителей [117-122]. Но одними из самых интересных можно назвать результаты исследования термической стабильности реагента Жданкина и сравнение его со стабилизированным амидной группой производным (азидобензиодазолоном), полученные научной группой Waser [122]. Ими была обнаружена значительно более высокая термическая стабильность последнего соединения с помощью ДСК анализа, на что указывает более высокая температура начала разложения и более низкое выделение тепла во время разложения. Данные результаты демонстрируют многообещающие свойства с точки зрения реакционной способности и стабильности N-стабилизированных СГИ. Именно поэтому в рамках диссертационного исследования мы приняли решение изучить термическую стабильность полученных реагентов.

Так, наши результаты, а также находки группы проф. Nachtsheim, опубликованные в том же году, показали, что N-гетероциклы влияют на длины связей атома иода с лигандами и, следовательно, оказывает сильное влияние на реакционную способность иоданов [88]. Поскольку комбинация производных иода в высоких степенях окисления с N-гетероциклами с высоким соотношением N/C может привести к получению потенциально опасных материалов с высокой энергией разложения, исследование их термической стабильности с помощью термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии является очень важным аспектом для дальнейшего применения полученных реагентов.

Мы начали наши эксперименты с получения соответствующих λ^3 -иоданов, содержащих N- и O-центрированные лиганды (Рисунки 11, 15-16, 19), в соответствии с разработанными ранее методиками [88]. После чего, синтезированные соединения были разделены на несколько групп в соответствии со структурными особенностями иодониевого центра и проанализированы методом ТГ/ДСК.

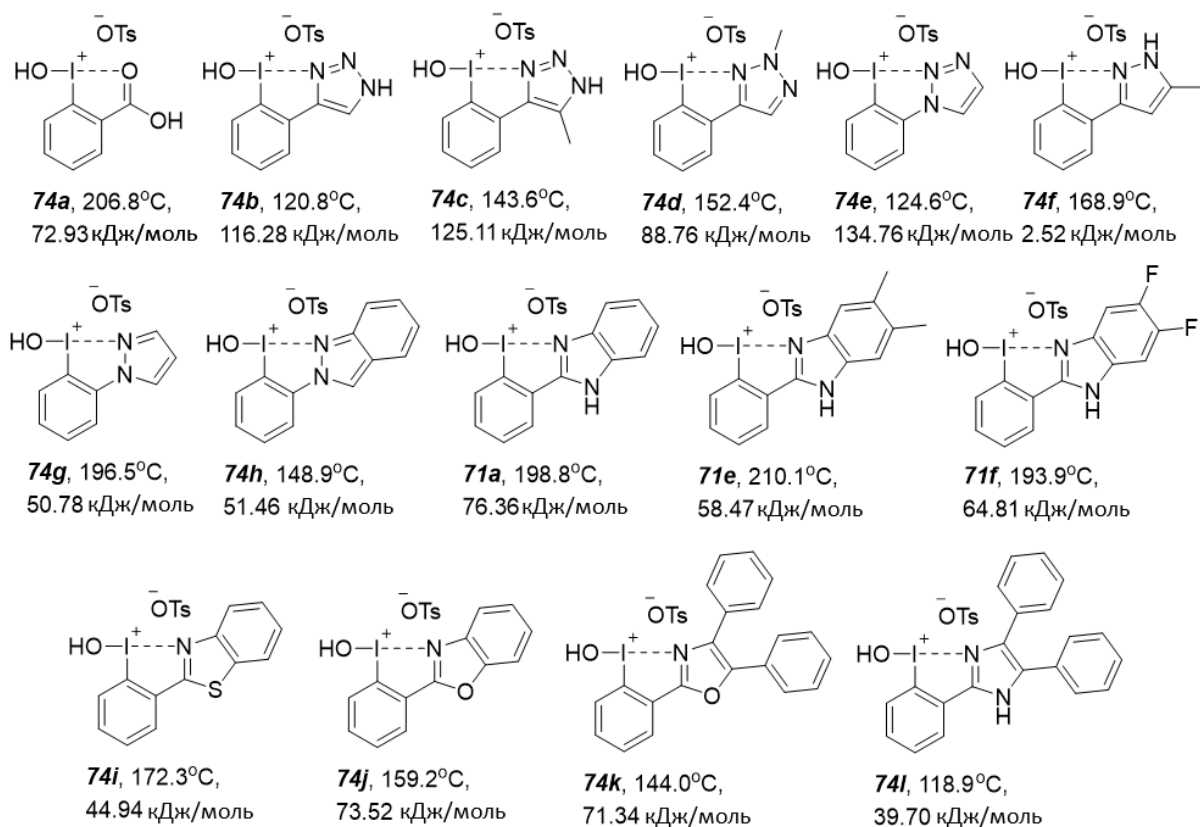


Рисунок 11 – Значения $T_{\text{пик}}$ и $\Delta H_{\text{разл}}$ для N- и O-координированных [гидрокси(тозилокси)иод]аренов.

Так, нами были проведены исследования термического разложения N-стабилизированных [гидрокси(тозилокси)иод]аренов **74b-l**, **71a**, **71e-f** (Рисунок 11). Для сравнения термических эффектов разложения нами был синтезирован структурно близкий представитель класса o-координированных иоданов - псевдоциклический бензиодоксолон **74a** [24]. Разложение **74a** носит двухстадийный характер и включает эндотермическое плавление при 185,1°C с последующим экзотермическим разложением при 206,8°C с $\Delta H_{\text{разл}}$ 72,9 кДж/моль (Рисунок 12 - а). Для псевдоциклического иодана **74b** с триазольным лигандом процесс плавления не зафиксирован. Вместо этого твердое вещество разлагалось с ярко выраженным и узким (менее 1°C) экзотермическим пиком при 120,8°C (Рисунок 12 - б). При разложении наблюдалось более высокое значение $\Delta H_{\text{разл}}$, равное 116,3 кДж/моль.

Схожий характер разложения наблюдался для всех триазолсодержащих псевдоциклических СГИ **74c-e**. Введение метильного заместителя при углероде C₅

триазола **74c** приводило к увеличению энтальпии разложения $\Delta H_{\text{разл}} = 125,1$ кДж/моль). При этом, термическая стабильность, о которой можно судить по более высокой $T_{\text{пик}}$, значительно увеличилась. Метилирование триазола по положению N_2 приводило к еще более высокому значению $T_{\text{пик}}$ $152,4$ °C и снижению энтальпии разложения. Если триазол связан с иодоареном через N_1 , как в случае СГИ **74e**, $T_{\text{пик}}$ уменьшается, а $\Delta H_{\text{разл}}$ увеличивается. Таким образом, можно сделать вывод о том, что триазол **74d** имеет наиболее благоприятный характер разложения: он термически наиболее стабилен среди триазол-стабилизированных [гидрокси(тозилокси)иод]аренов с самым низким значением $\Delta H_{\text{разл}}$ (Рисунок 11). Триазолы **74b**, **c**, **e** могут считаться безопасными реагентами, но все же заслуживают мер общей осторожности при применении в условиях повышенных температур. Собственно, несколько более активный характер разложения триазол-замещенных иоданов связан с наличием трех атомов азота, что, в целом, роднит данные производные с органическими азидами, традиционно имеющими высокие энтальпии разложения.

Пиразолы **74f** и **74g** термически более стабильны ($T_{\text{пик}} = 168,9$ и $196,5$ °C) со значительно более низким значением $\Delta H_{\text{разл}}$. NH-пиразол **74f** имеет самое низкое значение $\Delta H_{\text{разл}}$ среди всех исследованных N-стабилизированных [гидрокси(тозилокси)иод]аренов $\Delta H_{\text{разл}} = 2,5$ кДж/моль). Интересным является то, что на экзотермическое разложение **74f** накладывается эндотермический процесс плавления (Рисунок 12 - с). Прямое сравнение показало, что индазол **74h** термически менее стабилен, чем пиразол **74g**, однако имеет сопоставимое значение $\Delta H_{\text{разл}}$. Более высокая термостабильность пиразолов и индазола **74f-h** в сравнении с триазолами **74b-e**, может быть связана с более низким отношением C/N.

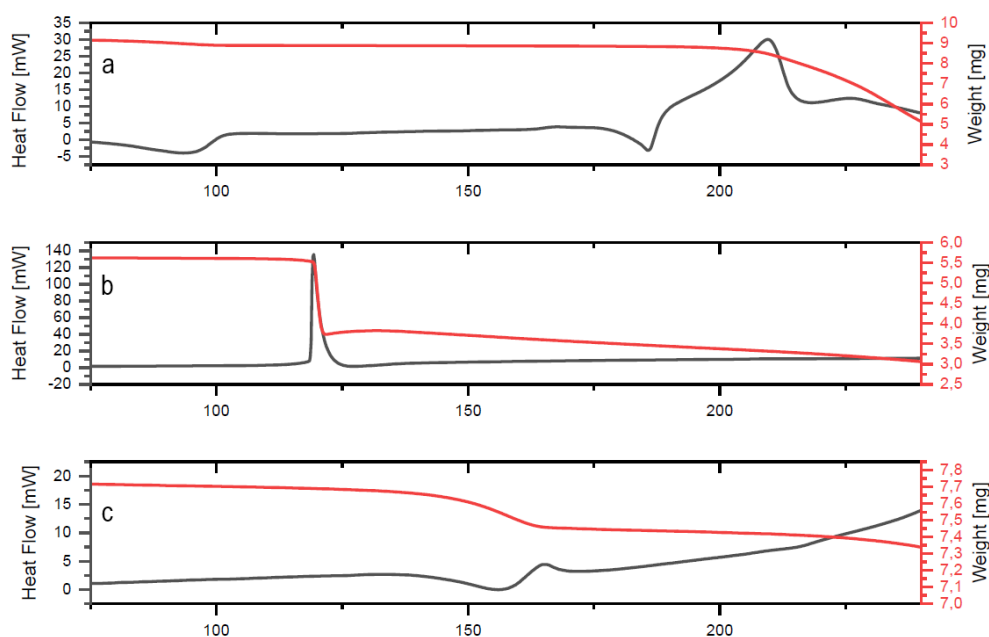


Рисунок 12 – Кривые ТГ/ДСК (а) бензидоксолона **74a**, (б) триазола **74b** и (с) пиразола **74f**.

Бензимидазолы **71a**, **71e**, **71f** показали более высокие значения $\Delta H_{\text{разл}}$ (58,5–76,4 кДж/моль) по сравнению с пиразолами **74f-h** (Рисунок 11). Уширенная форма пиков разложения (ширина пика до 14 °С) наблюдалась при очень высоких значениях $T_{\text{пик}}$ (193,9–210,1°С). Данные результаты натолкнули нас на мысль проанализировать влияние гетероатома в гетероциклической части на процесс термического разложения. Замена одного атома азота на серу, на примере триазола **74i**, привела к резкому снижению $\Delta H_{\text{разл}}$ до 44,9 кДж/моль. Напротив, оксазолы **74j** и **74k** имели $\Delta H_{\text{разл}}$, сравнимую с бензимидазолом **71a**, однако эти СГИ более термически лабильны ($T_{\text{пик}} = 159,2$ и $144,0^\circ\text{C}$). По сравнению с **71a**, дифенилимидазолзамещенное СГИ **74l** показало значительно более низкое значение $\Delta H_{\text{разл}}$ (39,7 кДж/моль). Среди 1,3-азолов наиболее термически лабильным можно считать соединение **74l** с $T_{\text{пик}} 118,9^\circ\text{C}$. Графическое сравнение обсуждаемых выше значений $\Delta H_{\text{разл}}$ приведено на рисунке 13.

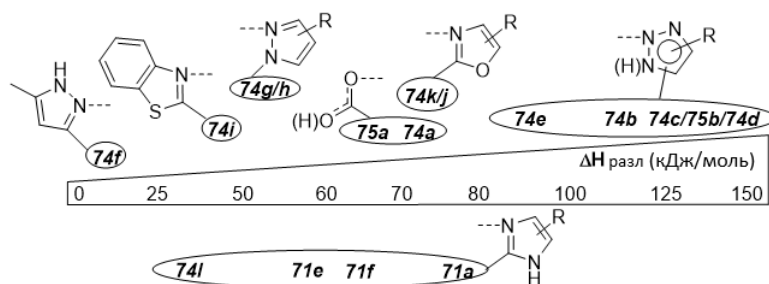


Рисунок 13 – Шкала энтальпии разложения ($\Delta H_{\text{разл}}$) N- и O-координированных [гидрокси(тозилокси)иод]аренов **74b-l**, **71a**, **71e-f** и их циклических аналогов **75a-b**.

В целом, энергетика разложения псевдоциклических N-координированных иоданов сильно зависит от строения данных веществ, и, особенно, от соотношения C/N в молекуле. Среди синтезированных производных можно встретить как соединения с более низкой энергией термического разложения, чем реперный бензиодоксол **74a**, так и более высокой.

После получения значений энергий и температур разложения для данного класса псевдоциклических СГИ закономерным шагом является оценка корреляции данных о термическом разложении с реакционной способностью этих производных. Так, в качестве модельной реакции нами было выбрано окисление тиоанизола при комнатной температуре и фиксированном времени реакции, опубликованное ранее (Схема 37, Рисунок 14) [88].

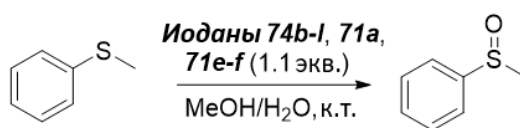


Схема 37

Как и предполагалось, наименее термически стабильные триазолы **74b-e** проявляют наибольшую активность в этой модельной реакции. Реакционная способность триазола **74c** сравнима с реакционной способностью бензоксазолов **74j-k**, пиразола **74g** и индазола **74h**. На наш взгляд, тиазол **74i** является лучшим компромиссом в этом отношении, поскольку он термически даже более стабилен, чем производные **74g** и **74h**, при сохранении достаточно высокой реакционной способности. Однако стоит отметить, что пиразол **74f** по-прежнему проявляет

значительную способность к окислению тиоанизола в сочетании с высокой, отличной от всех производных, термической стабильностью (Рисунок 14). Таким образом, если вопросы безопасности являются критичными, например, при крупнотоннажном синтезе, в первую очередь стоит остановить выбор на СГИ **74f** или **74i**. За исключением производных **74l** и **71a**, все диазолы более стабильны и более реакционноспособны, чем хорошо зарекомендовавший себя бензиодоксолон **74a**. Также стоит отметить, что даже наименее стабильное соединение **74d** все же можно считать «безопасным» для использования [123].

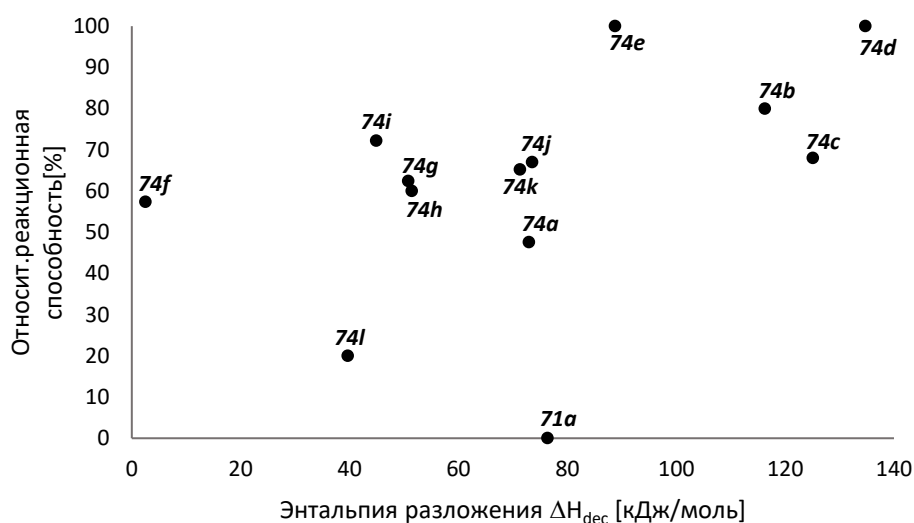


Рисунок 14 – Соотношение между относительной реакционной способностью псевдоциклических СГИ **74b-l**, **71a** в реакции окисления тиоанизола и соответствующей энтальпией разложения $\Delta H_{\text{разл}}$.

В силу того, что многие производные гипервалентного иода широко применяются в циклической форме, закономерным шагом является оценка влияния депротонирования на основные параметры ($\Delta H_{\text{разл}}$ и $T_{\text{пик}}$) термического разложения СГИ. В данном случае в качестве модельного субстрата, стабилизированного кислородом, была выбрана 2-иодозобензойная кислота ИВА **75a**. По сравнению со своим псевдоциклическим аналогом **74a**, ИВА **75a** продемонстрировало более высокое значение $T_{\text{пик}}$ (267,3°C [120]) и чуть сниженную $\Delta H_{\text{разл}}$ (65,0 кДж/моль против 72,9 кДж/моль) (Рисунок 15). Циклический триазол **75b** имеет значительно более высокое значение $T_{\text{пик}}$, но вместе с тем и более высокое значение $\Delta H_{\text{разл}}$ в

сравнении с соответствующим псевдоциклом **74b** (134,3 кДж/моль против 116,5 кДж/моль) (Рисунок 15).

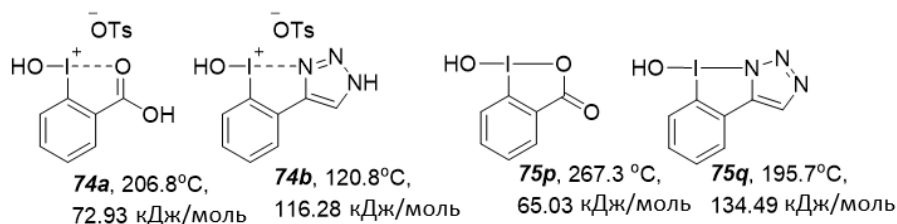


Рисунок 15 – Значения $T_{\text{пик}}$ и $\Delta H_{\text{разл}}$ для N- and O-координированных [гидрокси(тозилокси)иод]аренов и циклических аналогов.

Таким образом, более высокие параметры термического разложения подтверждают более высокую стабильность циклических N- и O-координированных СГИ в сравнении с их псевдоциклическими аналогами.

Безусловно в своем систематическом исследовании термической стабильности СГИ мы просто не могли обойти стороной такой класс широко используемых реагентов, как диарилиодониевые соли. Так, методом термогравиметрического анализа нами были проведены исследования серии мезитил(фенил)- λ^3 -иоданов **72a**, **72r**, **76a-j** (Рисунок 16). Мы начали оценку с термического разложения псевдоциклических солей диарилиодония **76a** и **76b**. Для обеих иодониевых солей за эндотермическим плавлением следовало экзотермическое разложение. В сравнении с гидрокси(фенил)- λ^3 -иоданами **74a** и **74b**, псевдоциклические диарилиодониевые соли **76a** и **76b** демонстрируют значительно сниженную $\Delta H_{\text{разл}}$ с 72,9 кДж/моль до 10,2 кДж/моль для бензиодоксолонов **74a** и **76a** и с 116,3 кДж/моль до 23,4 кДж/моль для производных триазола **74b** и **76b** соответственно. Схожая тенденция наблюдается для всего ряда псевдоциклических N-стабилизированных производных **72a**, **72r**, **76a-j** - термическая стабильность растет с закономерным снижением $\Delta H_{\text{разл}}$ для диарилиодониевых солей по сравнению с их гидроксизамещенными аналогами (Рисунок 16). Пиразол **74g** является единственным исключением. Все исследованные диарилиодониевые соли можно считать безопасными реагентами в силу значений $T_{\text{пик}}$, превышающих 180°C, и значений $\Delta H_{\text{разл}}$ менее 50 кДж/моль.

Графическое сравнение обсуждаемых значений $\Delta H_{\text{разл}}$ для мезитил(фенил)- λ^3 -иоданов представлено на рисунке 17.

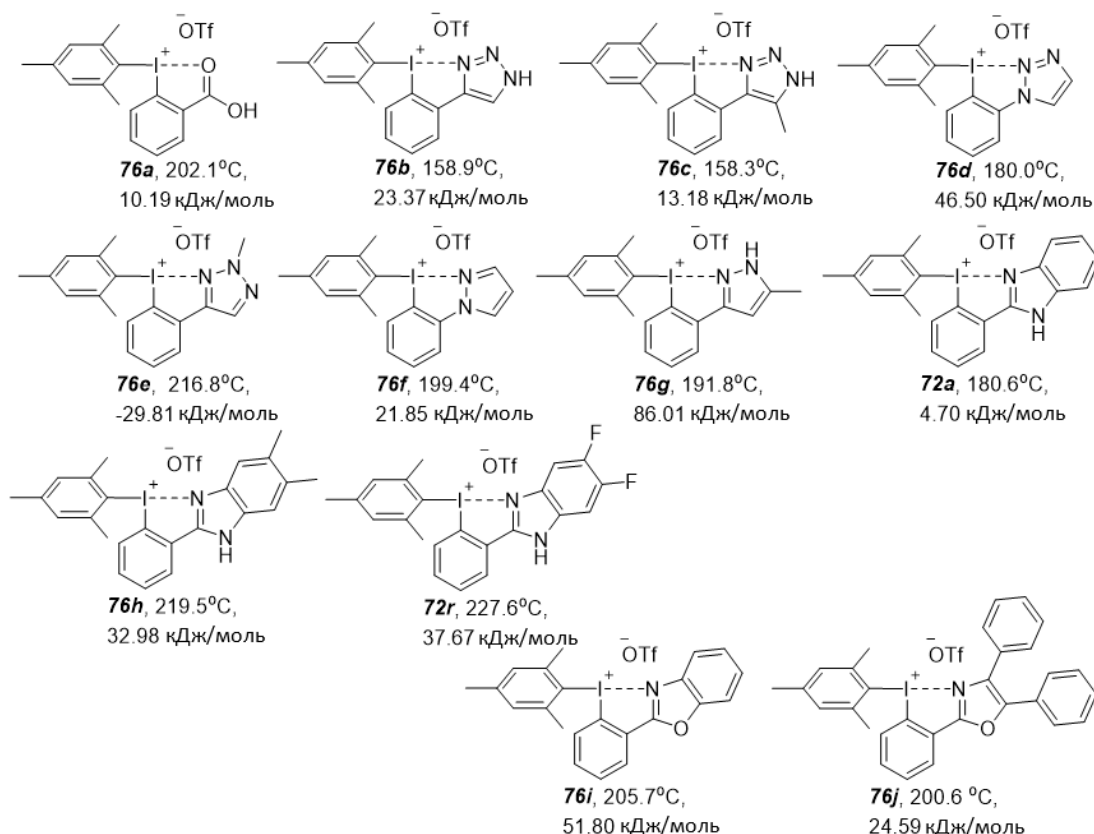


Рисунок 16 – Значения $T_{\text{пик}}$ и $\Delta H_{\text{разл}}$ для псевдоциклических диарилиодониевых солей.

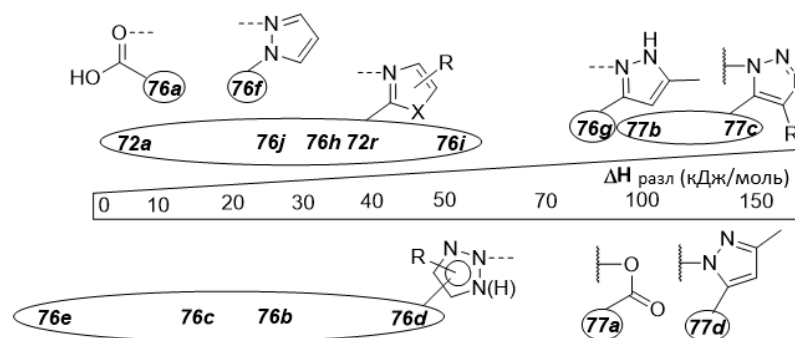


Рисунок 17 – Шкала энтальпии разложения ($\Delta H_{\text{разл}}$) псевдоциклических и циклических мезитил(арил)- λ^3 -иоданов **72a**, **72r**, **76a-j**, **77a-d**.

Такие значения энергии разложения хорошо согласуются с опубликованными данными в области реакционной способности и стабильности соединений гипервалентного иода [5]. Стоит также выделить и другую

обобщающую ключевую характеристику - экзотермическое разложение диарилиодониевых солей протекает одновременно с эндотермическим процессом плавления, как показано на рисунке 18. Исключением являются лишь фенилбензимидазолы **72a**, **76h**, **72r**, для которых эндотермический эффект, связанный с плавлением, не фиксируется в явном виде. Кроме того, стоит особо выделить производное **76e**, которое демонстрирует весьма необычный эндотермический распад -29,81 кДж/моль.

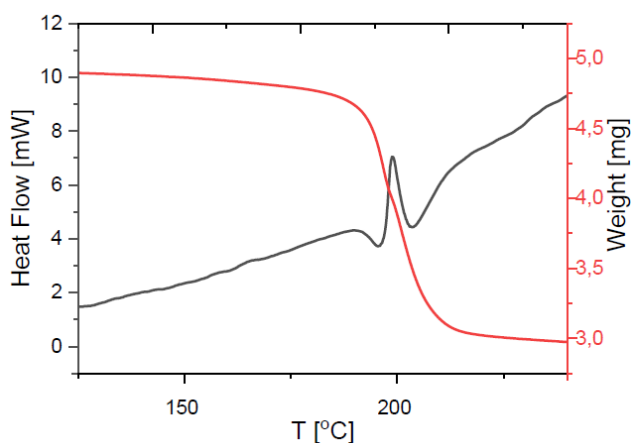


Рисунок 18 – Кривая ТГ/ДСК для псевдоциклической диарилиодониевой соли на основе бензимидазола **72a**.

По аналогии с гидрокси-производными, нами было получено несколько примеров циклических диарилиодониевых солей **77a-d** депротонированием псевдоциклических в основной среде. Результаты исследования термического разложения данного класса производных оказались весьма предсказуемыми и согласующимися с предыдущими исследованиями. Так, более высокие параметры термического разложения, в частности, $T_{\text{пик}}$, подтверждают более высокую стабильность циклических иодониевых солей в сравнении с их псевдоциклическими аналогами (Рисунок 19). Однако, образование циклических иоданов приводит к нежелательному увеличению $\Delta H_{\text{разл}}$, что делает их псевдоциклические предшественники более предпочтительными в использовании.

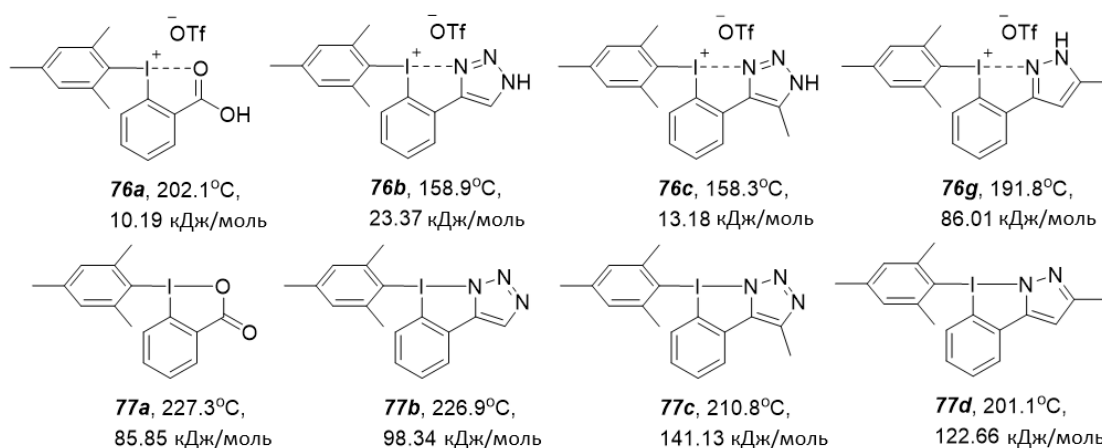


Рисунок 19 – Значения $T_{\text{пик}}$ и $\Delta H_{\text{разл}}$ для псевдоциклических и циклических диарилиодониевых солей.

Вместе с тем, хотелось бы выделить циклическую иодониевую соль на основе пиразола **77d**, характер термического разложения которой отличается от остальных производных, как и для ее псевдоциклического предшественника **76g**. Кривая ТГ/ДСК имеет сложный характер: после эндотермического плавления, мы наблюдали два пика экзотермического разложения (Рисунок 20). В то же время для псевдоциклического предшественника **76g** наблюдается лишь экзотермический пик разложения. Данная картина может указывать на комплексный характер процесса разложения для циклического пиразола **77d**.

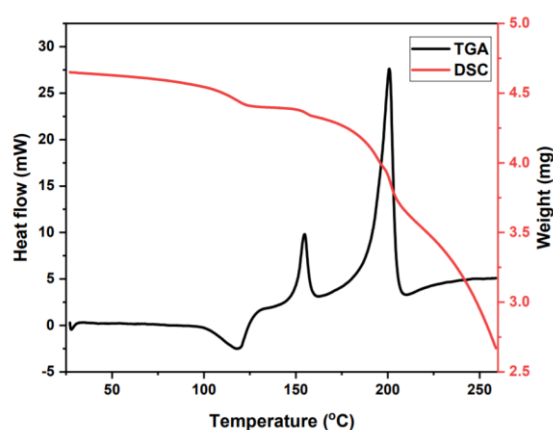


Рисунок 20 – Кривая ТГ/ДСК для циклического пиразола **77d**.

Для того, чтобы пролить свет на природу данных превращений, нами был спланирован и проведен эксперимент по разложению соединения **77d**. Так, циклическую иодониевую соль **77d** нагревали до 160°C и 210°C в соответствии с двумя экзотермическими пиками, наблюдаемыми на кривой ТГ/ДСК (Рисунок 20).

Полученную смесь продуктов дополнительно анализировали с помощью ТСХ-МС. Посредством ТСХ можно сделать вывод о том, что оба пика относятся к одному и тому же процессу: при 160°C процесс разложения только начинается, продукты разложения практически не детектировались, а уже при 210°C продукты разложения циклической иодониевой соли стали более заметны (Рисунок 21). МС-анализ выявил образование нескольких продуктов, однако, преимущественно наблюдалось образование двух N-ариллированных пиразолов в качестве основных продуктов (Рисунок 21).

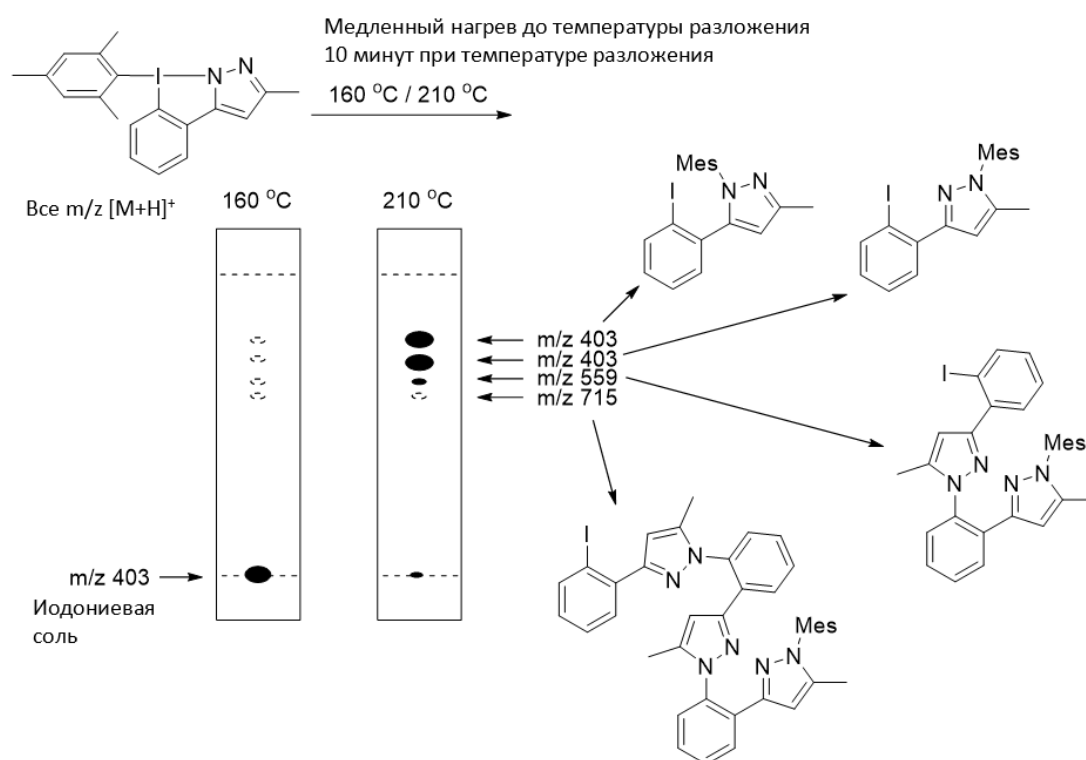


Рисунок 21 –Термическое разложение циклического пиразола **77d**.

На основании проведенных нами термоаналитических исследований N- и O-координированных производных гипервалентного иода, мы пришли к выводу, что псевдоциклические СГИ во всех случаях являются безопасными реагентами с достаточной термической стабильностью. Лишь некоторые производные триазола (**74b, c, e**) заслуживают общих мер предосторожности из-за относительно узкого пика разложения. В частности, бензотиазол- и пиразол-замещенные гидрокси(фенил)-λ³-иоданы (**74i** и **74f-h**) демонстрируют хорошую корреляцию между термостабильностью и реакционной способностью в сравнении с хорошо

известными бензидоксоконами. Также можно сделать вывод о том, что N-стабилизированные псевдоциклические арил(фенил)- λ^3 -иоданы предпочтительней в качестве реагентов электрофильного переноса арильной группы в сравнении с известными аналогами.

Проведенные исследования позволяют выявить следующие закономерности, учет которых необходим в рациональном дизайне реагентов на основе СГИ:

1. Энергетика разложения псевдоциклических N-координированных иоданов сильно зависит от их строения, особенно, от соотношения C/N в молекуле;

2. Менее термически стабильные реагенты проявляют большую активность в окислительных превращениях, однако, есть и уникальные примеры, сочетающие стабильность и высокую реакционную способность;

3. Увеличение термической стабильности с закономерным снижением $\Delta H_{\text{разл}}$ для диарилиодониевых солей по сравнению с их гидроксизамещенными аналогами;

4. Более высокая стабильность циклических N- и O-координированных СГИ в сравнении с их псевдоциклическими аналогами.

2.3 Разработка методов *орто*-функционализации арил-замещенных гетероциклов с использованием N-стабилизированных иодониевых солей

Базируясь на полученных ранее результатах исследований термической стабильности и активности N-стабилизированных псевдоциклических арил(фенил)- λ^3 -иоданов в реакции переноса арильной группы в сравнении с известными аналогами, именно данный класс соединений был выбран нами для дальнейших исследований реакционной способности в реакциях с нуклеофилами.

Диарилиодониевые соли широко известны в качестве арилирующих агентов для различных нуклеофилов, что объясняется в равной степени электроноакцепторным эффектом положительно заряженного иода и свойствами иодаренов как «гипернуклеофугов» [124].

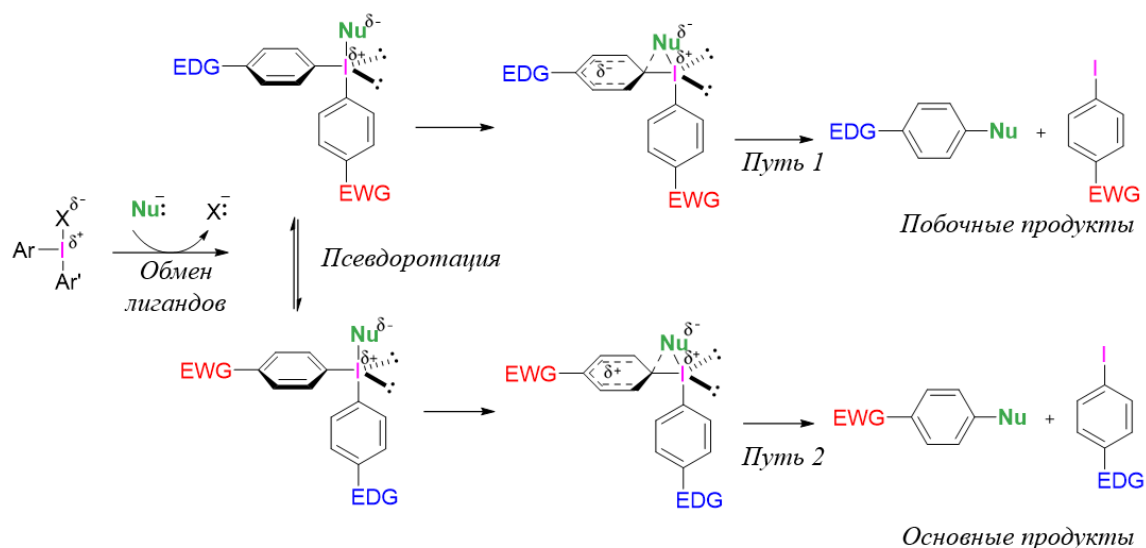


Рисунок 22 – Механизм нуклеофильного замещения в несимметричных иодониевых солях.

Тем не менее, несмотря на довольно большое количество опубликованных методов арилирования различных нуклеофилов как в присутствии металлов, так и в их отсутствии, проблема селективности процесса остается нерешенной (Рисунок 22). Селективность атаки нуклеофилов определяется следующими факторами:

1. Эффекты заместителей в уходящей группе и, собственно, в арильном фрагменте. Так, близкая к идеальной селективность наблюдается в случае использования электронодонорных заместителей для уходящей группы (например, триметоксибензол или тиофен [125]) и электроноакцепторных для арильной [125].
2. *орто*-эффект заместителей в арильных кольцах критическим образом способен оказать влияние на селективность за счет препятствий в псевдоротации. В таких иодониевых солях селективность нуклеофильного замещения носит более сложный характер, и предсказать ее однозначно зачастую затруднительно.

С точки зрения вышеозначенных факторов, исследование селективности взаимодействия псевдоциклических арил(фенил)- λ^3 -иоданов с нуклеофилами имеет высокую фундаментальную и прикладную значимость (Схема 38).

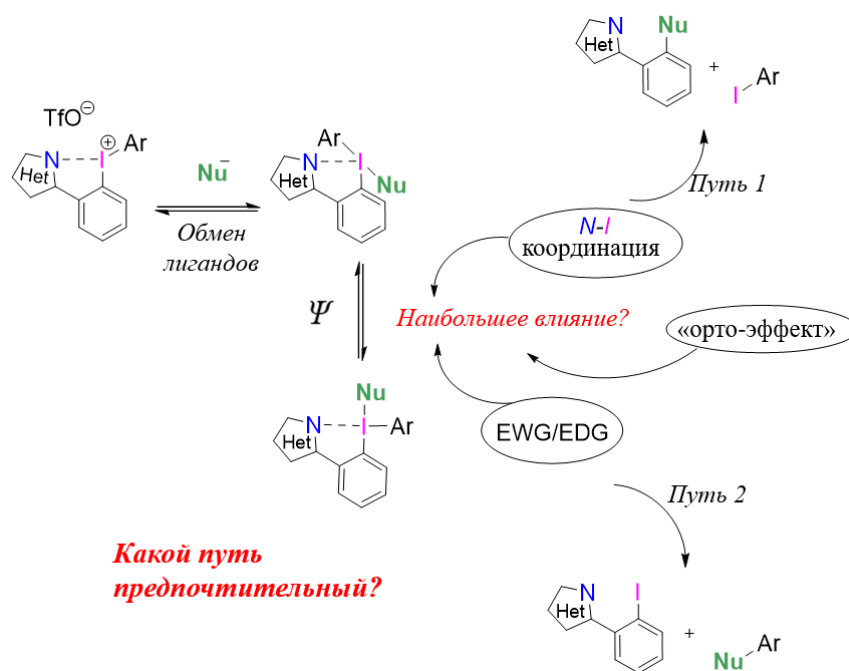


Схема 38

Так, гетероциклический фрагмент в структуре не является мощным электроноакцептором, способным к существенному снижению электронной плотности на арильном кольце, что должно оказывать негативный эффект на селективность замещения даже в случае использования электроноизбыточных уходящих групп. С другой стороны, влияние координации атома иода с атомом азота на процессы нуклеофильного замещения не изучены в современной литературе. Наконец, в случае успеха, иодониевые соли, содержащие в своей структуре гетероциклические фрагменты, смогут стать удобным инструментом для конструирования различных (2-арил)-замещенных гетероциклических систем с различными функциональными группами.

Как было показано ранее [Раздел 2.1], полученные [гидрокси(тозилокси)иодо]арены **71a-f** могут выступать удобными субстратами для получения широкого ряда иодониевых солей, содержащих азольный фрагмент. Для предварительных экспериментов по изучению селективности были получены производные иодониевые соли на основе 2-(2-иодофенил)бензимидазола, содержащие различные арилы **Ar** в качестве уходящей группы. В качестве модельной реакции - реакция нуклеофильного замещения иодарена на нитрогруппу с использованием NaNO_2 в качестве источника нуклеофила (Схема 39).

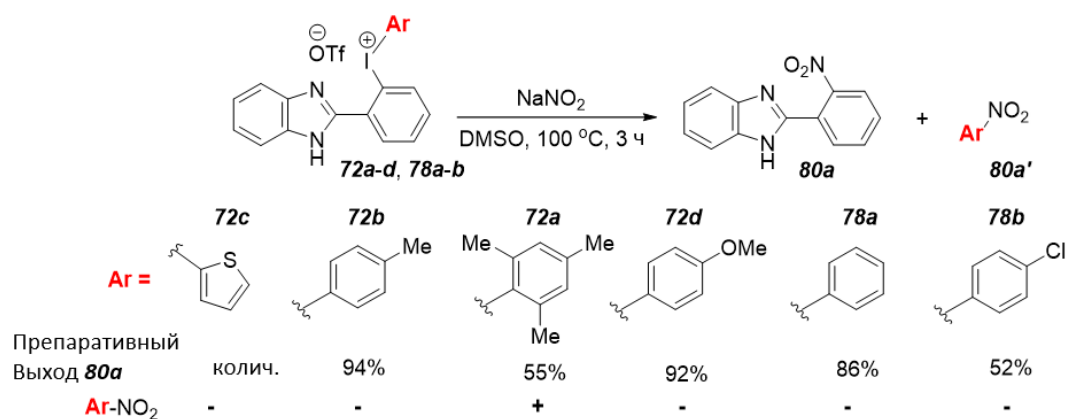


Схема 39

Реакция с тиенил-замещенной иодониевой солью **72c** протекала гладко с образованием соответствующего 2-(2-нитрофенил)бензимидазола **80a** как основного продукта с количественным выходом после экстракции и колоночной хроматографии. Использование в качестве уходящей группы 4-иодтолуола **72b** привело к незначительному снижению выхода до 94% за одинаковое время. Аналогичная реакционная способность наблюдалась и для метокси-замещенной иодониевой соли **72d**. Переход к более донорному *o*-замещенному мезитил-производному **72a** привел к драматическому падению выхода до 55% и появлению нитромезитилена, что свидетельствует о критическом влиянии *o*-эффекта на селективность процесса. Конечно же, очевидной являлась проверка и электронных эффектов заместителей в уходящей группе. Удивительно, но селективность процесса не падала даже при использовании фенильного заместителя **78a** – в реакционной массе мы не обнаружили следов нитробензола, хоть выход целевого 2-(2-нитрофенил)бензимидазола **80a** и несколько падал вследствие образования 2-(2-иодфенил)бензимидазола как продукта восстановления иодониевой соли. Более того, высокая селективность процесса сохранялась даже в случае электроннедостаточного 4-хлорфенильного производного **78b**. Мы не обнаружили даже следовых количеств 4-хлорнитробензола, несмотря на существенное падение выхода из-за низкой селективности процесса – в реакции соли **78b** с NaNO₂ нами фиксировались значительные количества восстановленного продукта. Таким образом, снижение электронной плотности в арильном заместителе практически не влияет на селективность процесса нуклеофильного замещения, однако

сопровождается появлением значительных количеств продуктов восстановления солей. В тоже время, *o*-эффекты заместителей в уходящей группе существенно влияют на селективность, что, в общем и целом, согласуется с ранее опубликованными данными по реакционной способности иодониевых солей [125]. Не исключено, что столь высокая селективность может быть связана лишь с координацией атома иода и атома азота.

Анализ выходов продуктов реакции замещения (Схема 39) позволил выбрать в качестве субстрата для дальнейшей оптимизации иодониевую соль **72c**. При проведении оптимизации нами варьировались растворители, загрузка нуклеофила и природа противоиона в структуре иодониевой соли (Схема 40, Таблица 2).

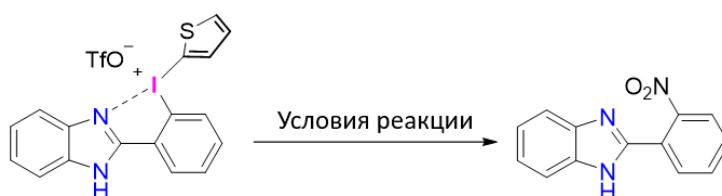


Схема 40

Таблица 2 - Оценка параметров, влияющих на протекание реакции

<i>n/n</i>	<i>Растворитель</i>	<i>Анион</i>	<i>Количество NaNO₂</i>	<i>Условия</i>	<i>Выход, %</i>
1	DMSO	OTf	1 экв	100°C, 8ч	75
2	DMSO	OTf	2 экв	100°C, 3ч	100
3	MeCN	OTf	2 экв	T _{кип} , 24ч	23*
4	EtOAc	OTf	2 экв	T _{кип} , 24ч	13*
5	<i>i</i> PrOH	OTf	2 экв	T _{кип} , 24ч	35**
6	H ₂ O	OTf	2 экв	95°C, 24ч	0
7	DMSO	Br	2 экв	100°C, 3ч	89

*Не была достигнута полная конверсия; **Не полная конверсия, было выделено 11% 2-фенилбензимидазола.

Избыток нуклеофила приводит к увеличению выхода продукта и позволяет сократить время реакции до 3 часов (Табл. 2, п/п 1-2). В попытках провести реакцию в более мягких условиях – в растворителях с более низкой температурой кипения – нам не удалось достичь выхода продукта **80a** выше 35% даже при

кипячении (Табл. 2, п/п 3-6). В ацетонитриле и этилацетате конверсия была слишком низкой даже при кипячении в течении 24 часов, что может быть связано с низкой растворимостью иодониевых солей и NaNO_2 в этих растворителях (Табл. 2, п/п 3-4). В изопропиловом спирте мы в равной степени наблюдали и низкую конверсию исходного вещества, и протекание побочных реакций (Табл. 2, п/п 5). В то же время, в воде реакция не протекала вовсе (Табл. 2, п/п 6). Кроме того, стоит отметить, что существенного влияния противоиона на ход протекания реакции нами не обнаружено, однако, выход оказался несколько ниже (Табл. 2, п/п 7), поэтому, иодоний трифлаты были выбраны в качестве субстратов для дальнейших исследований.

После подбора оптимальных условий реакции, мы приступили к наработке соответствующего ряда иодониевых солей для изучения границ синтетической применимости метода.

Мы начали исследования с получения широкого ряда иодобензолов, содержащих во втором положении различные азогетероциклы **70a-70f**, **79a1-79s1**. В ходе работы были получены как производные с C-N (**79h1-79k1**), так и с C-C связью (**70a-70f**, **79a1-79g1**, **79l1-79s1**) между азольным и фенильным фрагментами по ранее опубликованным методам (Рисунок 23) [Раздел 2.1, 88, 126]. Полученные иодиды вовлекались в реакцию окисления системой *m*CPBA/*p*-TsOH с образованием соответствующих [гидрокси(тозилокси)иодо]аренов **71a-71f**, **74a-74l** с выходами от хороших до количественных, которые вводились в реакцию с тиофеном в присутствии трифторметансульфо кислоты с образованием широкого ряда иодониевых солей **72c**, **g**, **k**, **o**, **79a-79t** (Схема 41) [Раздел 2.1, 113]. Стоит отметить, что для гетероциклов **79n-79t**, содержащих в своей структуре пиразольный фрагмент, использование 1,5 экв. трифторметансульфо кислоты частично приводило к образованию циклических солей, что было показано ранее [126]. Уменьшив количество TfOH до 1,1 экв., нам удалось получить соответствующие N-координированные иодониевые соли с высокими выходами.

Так, для всестороннего исследования реакционной способности и выявления влияния координации нами был получен широкий ряд N-координированных

иодониевых солей – с различными гетероциклическими фрагментами, с различными заместителями как в гетероциклическом, так и в ароматическом фрагментах. Также, нами была получена иодониевая соль **79f** из метилированного бензимидазола, что позволит оценить влияние структурных особенности на протекание реакции нуклеофильного замещения.

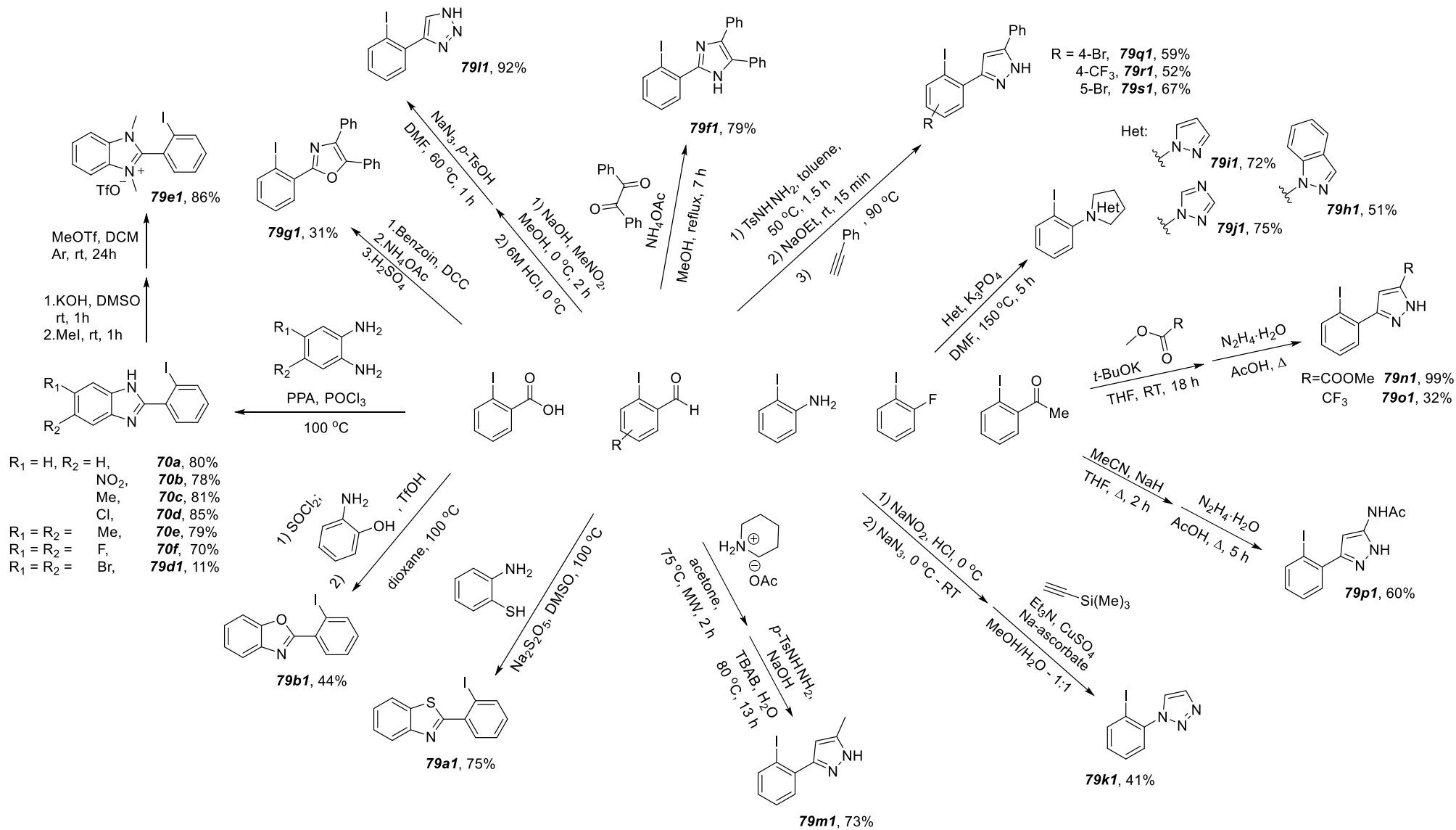


Рисунок 23 – Методы синтеза иодобензолов, содержащих во втором положении азогетероциклы.

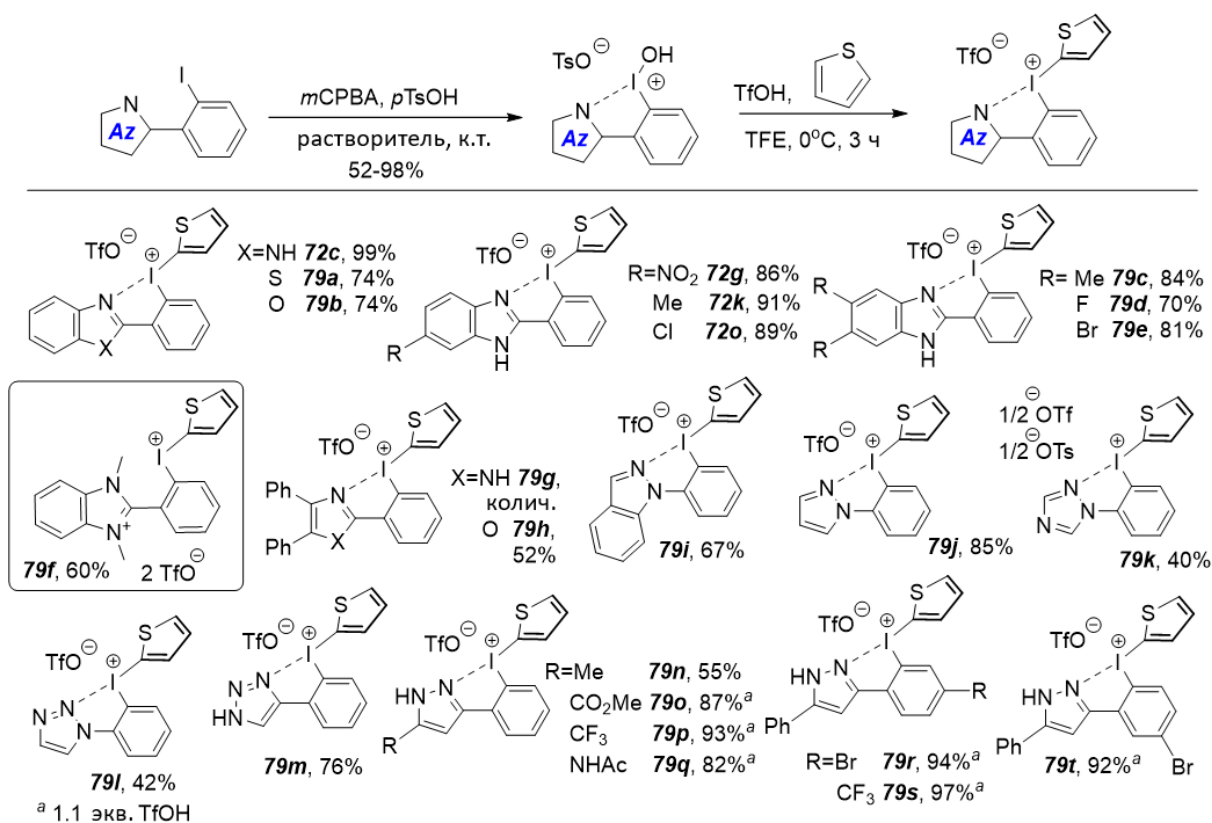


Схема 41

Нам удалось вырастить кристаллы иодониевой соли **79j** и исследовать их методом монокристаллической рентгеновской дифракции. Иодониевый катион имеет типичную T-образную геометрию, характерную для λ^3 -иоданов [5], о чем свидетельствует угол C-I-C 94.68°. Кроме того, подтверждено наличие короткого контакта между атомами азота и иода – 2.582 Å, что хорошо согласуется с ранее полученными данными [Раздел 2.1, Глава 1] (Рисунок 24).

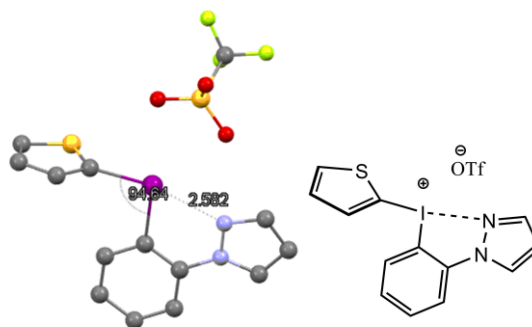


Рисунок 24 – Структура иодониевой соли **79j** (атомы водорода исключены для наглядности)

Таким образом, нами был получен широкий ряд иодониевых солей (24 представителя), и мы перешли к изучению их реакционной способности в реакциях нуклеофильного замещения.

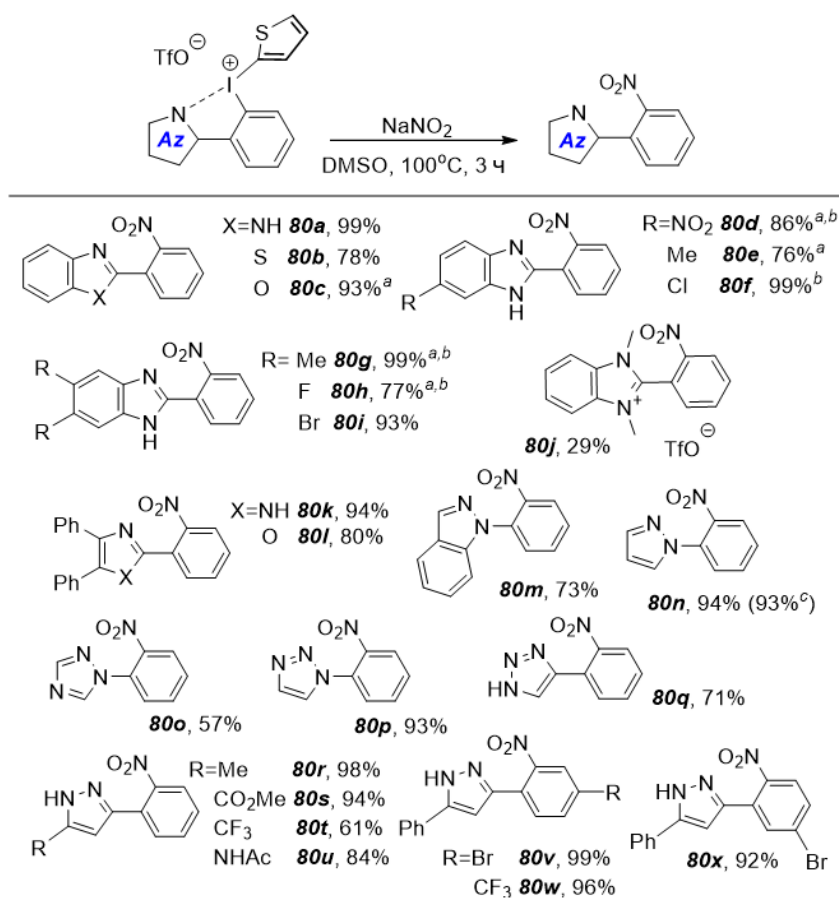


Схема 42

Условия реакции: иодониевая соль **72c**, **g**, **k**, **o**, **79a-79t** (0,2 ммоль), NaNO_2 (0,4 ммоль) в DMSO (2 мл) при 100°C 3 часа; ^aС добавками 1 экв NaOTf ; ^bДополнительная порция NaNO_2 ; ^cВыход для загрузки 2 ммоль.

В целом, реакция N-координированных иоданов с NaNO_2 проходила гладко, с высокими и количественными выходами соответствующих нитрозамещенных 2-(азогетероарил)аренов (Схема 42). Однако, в некоторых случаях мы столкнулись с необходимостью увеличения продолжительности протекания реакции - за 3 часа не достигалось полной конверсии. Так, в случае бензоксазол- и метилбензимидазол-замещенных иодониевых солей **80c** и **80e** соответственно, добиться полной конверсии удалось только при добавках 1 экв NaOTf . В случае иодониевой соли **72o** с хлорбензимидазолом в качестве орто-заместителя, дополнительная порция

NaNO₂ приводила к полной конверсии иодониевой соли в соответствующее нитропроизводное **80f** за 3 часа с выходом 99%. Только реакции трех иодониевых солей **72g**, **79c** и **79d** потребовали добавок и NaOTf, и NaNO₂ для смещения равновесия в сторону образования продуктов.

Тем не менее, наиболее интересным, на наш взгляд, являлся анализ реакционной способности соединений **80a**, **80d** – **80i** с точки зрения влияния электронных эффектов на региоселективность, и, соответственно, выходы целевых продуктов. Например, введение акцепторных заместителей в бензимидазольный цикл, должно снижать донорный эффект гетероцикла, тем самым приводя к увеличению выхода. Однако, мы наблюдали снижение выходов для дифтор- и нитрозамещенных производных **80h** и **80d** 77% и 86% соответственно, в сравнении с незамещенным **80a** 99%. Аналогичные закономерности наблюдаются и в случае замещенных пиразолов **80r** - **80u**. Так, введение акцепторной CF₃-группы приводило к снижению выхода продукта замещения до 61% в сравнении с Me-замещенным пиразолом **80r** 98%. Нами также была проведена оценка влияния заместителей непосредственно в бензольном кольце на примере производных **80v**-**80x**, где значимых эффектов на выход обнаружить не удалось. Стоит отметить, что для триазол-замещенных иодониевых солей **79m** в ходе реакции наблюдалось образование иодарена в качестве побочного продукта, что в большей степени связанных с разложением данных солей, как менее стабильных во всем ряде (Раздел 2.2).

В общем смысле, столь высокая селективность процесса позволяет предположить критическое влияние координации атома иода с азотом гетероциклического заместителя. Для проверки данного утверждения нами в реакцию была введена иодониевая соль, содержащая диметилированный бензимидазол в качестве заместителя. Несмотря на явный электроноакцепторный характер данного заместителя, целевое нитропроизводное **80j** образовывалось лишь с выходом 29%. Исчерпывающее метилирование приводит также и к потере координации между атомами иода и азота. Более того, нами были проведены эксперименты с дифенилимидазолом **79g** - протонирование данной иодониевой

соли аналогичным образом приводит к потере координации, что было подтверждено методом рентгеноструктурного анализа (Рисунок 25). При нитровании протонированной соли нами не было зафиксировано потерь в селективности реакции, а снижение выхода целевого нитропроизводного **80k** с 94% до 69% в большей степени связано с замедлением реакции (Схема 43). При переходе же к более сложным нуклеофилам, например, фенилсульфинату натрия, выход снижался в 3 раза, относительно N-координированной соли **79g**, что также было, отчасти, связано с замедлением реакции. Однако, в данном случае наблюдалась и потеря селективности реакции, что нашло подтверждение в детектировании 2-(фенилсульфонил)тиофена посредством ГХ-МС.

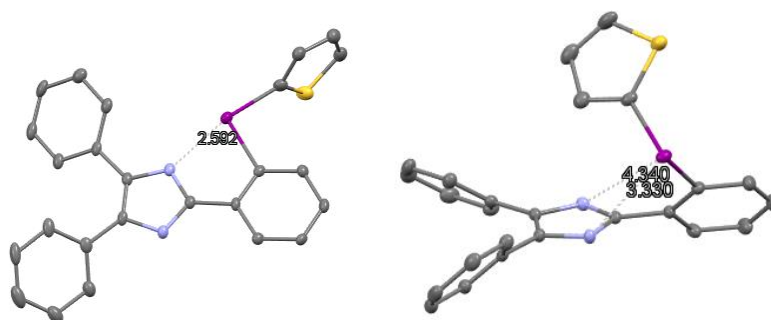


Рисунок 25 – Структуры катионов иодониевой соли **79g** и ее протонированной формы (анионы и атомы водорода исключены для ясности)

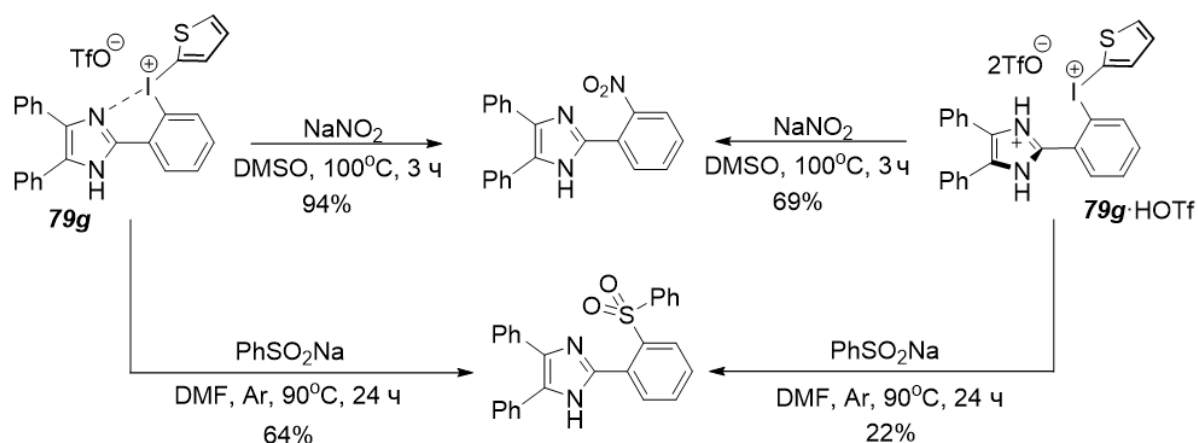


Схема 43 – Реакции нуклеофильного замещения иодониевой соли **79g** и ее протонированной формы **79g·HOTf**

Полученные результаты показывают критическое влияние координации между атомами иода и азота в структуре иодониевых солей на селективность нуклеофильного замещения.

Так, базируясь на опубликованных ранее механистических исследованиях [125] и полученных нами результатах, мы можем предположить протекание реакции нуклеофильного замещения в N-стабилизированных иодониевых солях по механизму, представленному на схеме 44. Столь высокую селективность реакции мы объясняем препятствием короткого контакта между атомами азота и иода для процесса псевдо-ротации после обмена лигандов.

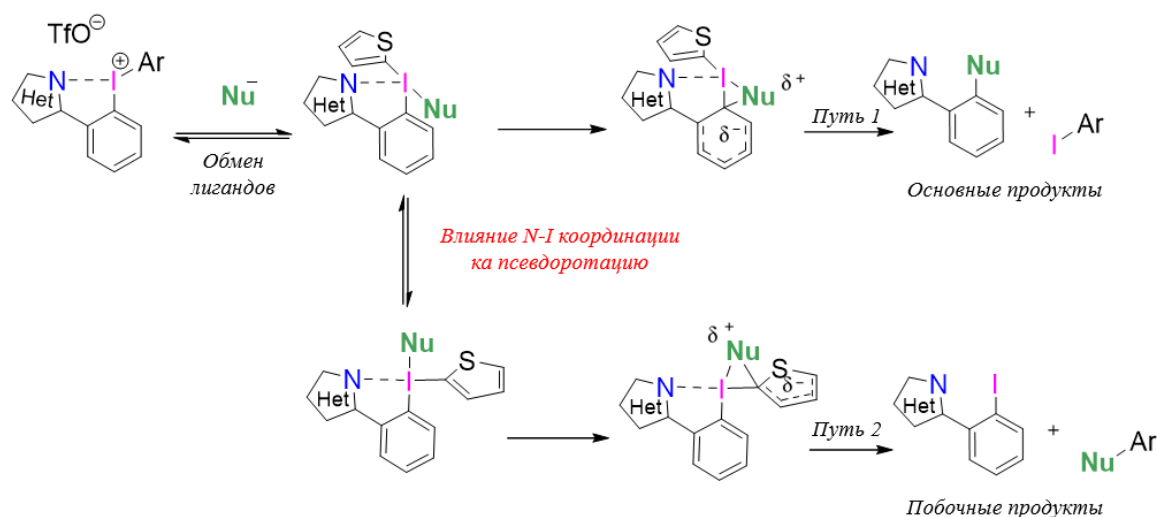


Схема 44

Вместе с тем, полученные нами результаты находят подтверждение и при рассмотрении данных рентгеноструктурного анализа. Нам удалось вырастить кристаллы пиразол-стабилизированных иодониевых солей **79j** и **76f** (Рисунок 26) - соли с тиофеном **79j**, отличающейся высокой селективностью и количественным выходом реакции замещения, а также соли с мезитиленом **76f** как единственного примера потери селективности. Сравнение основных структурных параметров иодониевых солей (Таблица 3) позволяет обнаружить наличие более короткого контакта между атомами азота и иода N-I 2.582 Å в тиофен-замещенной соли (для соли с мезитиленом данное расстояние 2.642 Å), что существенно затрудняет псевдо-ротацию. Более того, благоприятное влияние на селективность обнаруживается и при сравнении параметров связей C-I (Табл. 3). В случае

соединения **76f**, связь C-I существенно ослабляется по сравнению с **79j**, что термодинамически облегчает нежелательный процесс взаимодействия нуклеофила с мезитилом, и, соответственно, снижает селективность процесса.

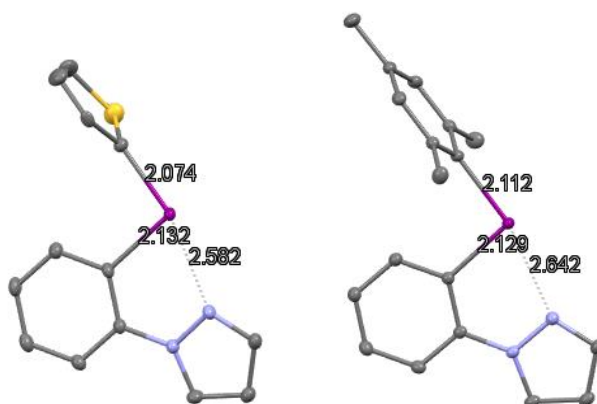


Рисунок 26 - Структуры катионов иодониевых солей **79j** и **76f** (анионы и атомы водорода исключены для ясности)

Таблица 3 - Сравнение основных структурных параметров иодониевых солей **79j** и **76f**.

Расстояние	Иодониевая соль 79j	Иодониевая соль 76f
C _{Ar} – I	2.074 Å	2.112 Å
I – C _{Het}	2.132 Å	2.129 Å
I – N	2.582 Å	2.642 Å

Безусловно, одним из важнейших аспектов разработки синтетических методов является оценка масштабируемости. В данном направлении нами были проведены эксперименты по увеличению загрузок до 1,2 г исходного иодарена для получения 2-(1*H*-пиразол-1-ил)нитробензола **80n** (Схема 42). Выход целевого продукта нитрования не уступает изначальному эксперименту на меньшие загрузки и составляет 93%, без необходимости увеличения продолжительности реакции.

Стоит отметить, что разработанный нами метод подразумевает реализацию 3х стадий – получение производного гипервалентного иода, трансформации его в иодониевую соль и последующее нуклеофильное замещение. Это требует энерго-

и ресурсозатрат, а также навыков в органическом синтезе для выделения двух промежуточных веществ. Именно поэтому нами была показана возможность реализации превращения 2-(1*H*-пиразол-1-ил)иодобензола в целевое нитропроизводное **80n** без необходимости очистки продуктов на каждой стадии (Схема 45).

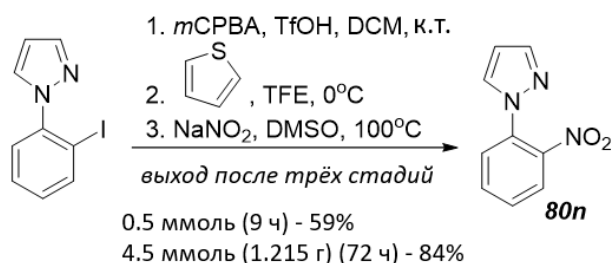


Схема 45

Так, при реализации процесса без выделения промежуточных соединений с заменой растворителя на каждой стадии, можно получить соответствующий нитропродукт с общим выходом 59%, что несколько уступает в выходе методу с выделением соответствующих производных гипервалентного иода (общий выход 78%). Однако, использование увеличенных загрузок с закономерным увеличением продолжительности реакции с 3 до 24 часов на каждой стадии, нам удалось добиться выхода 84% (Схема 45).

Интересной, на наш взгляд, представлялась возможность прямой орто-функционализации гетероциклов. В литературе известен лишь один пример методологии получения данного типа иодониевых солей с использованием металлокомплексных катализаторов на основе родия [127]. Так, наличие гетероцикла позволяет добиться координации родия в орто-положение бензольного кольца, что способствует образованию желаемой иодониевой соли. Базируясь на этих исследованиях, нам удалось реализовать одnoreакторную процедуру получения 2-(1*H*-пиразол-1-ил)нитробензола **80n**, начиная с 1-фенил-1*H*-пиразола, с высоким выходом (Схема 46).

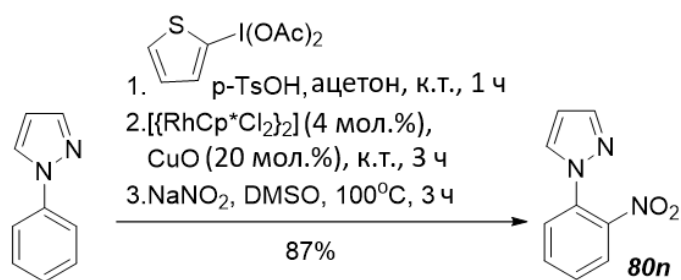


Схема 46

Показав на модельной реакции нитрования возможность функционализации широкого ряда гетероциклов, закономерным и важным шагом в исследовании является оценка возможности функционализации гетероциклических систем различными нуклеофилами. Мы начали исследование реакционной способности с введения в структуру таких галогенов, как бром и хлор. Термическое разложение полученного ионным обменом бромиды (без предварительной очистки) приводило к образованию 1-(2-бромфенил)-1*H*-пиразола **81a** с выходом 86%, а реакция с избытком CuCl позволила выделить целевой хлорид **81b** с количественным выходом (Схема 47). Арилгалогениды безусловно являются одними из наиболее важных строительных блоков в органической химии и являются субстратами целого ряда Pd-катализируемых реакций кросс-сочетания (реакции Хека, Стилле, Сузуки-Мияуры, Соногашира и др). Аналогичным образом нам удалось провести реакцию с NaN₃ с образованием производного **81c** с выходом 87%. Сложно недооценить важность данного результата, так как азиды являются крайне ценными субстратами для конструирования гетероциклических систем, например, посредством металл-катализируемых реакций ААС. Также нами была предпринята попытка синтеза триазола **81d**, минуя промежуточное выделение азиды, однако, выход составил всего 3%. Безусловно, это может быть связано со сложностью и многокомпонентностью системы, что способствует протеканию преимущественно побочных реакций, о чем свидетельствует большое количество детектируемых посредством ТСХ продуктов, в том числе продукта сочетания иодониевой соли с ацетиленом. Следующий блок реакций был посвящен исследованию реакции с кислородсодержащими нуклеофилами, которые, несомненно, являются важной структурной единицей множества веществ, нашедших свое применение в

фармацевтической и агрохимической промышленности. Так, основываясь на ранее разработанных методах [126, 128], нами разработаны методы введения кислородсодержащих функциональных групп без использования металлических катализаторов, которые позволяют получить фенокси-производное **81e**, TsO-производное **81f**, гетероциклический эфир **81g** и фенол **81h** с выходами 72%, 72%, 78% и 78% соответственно.

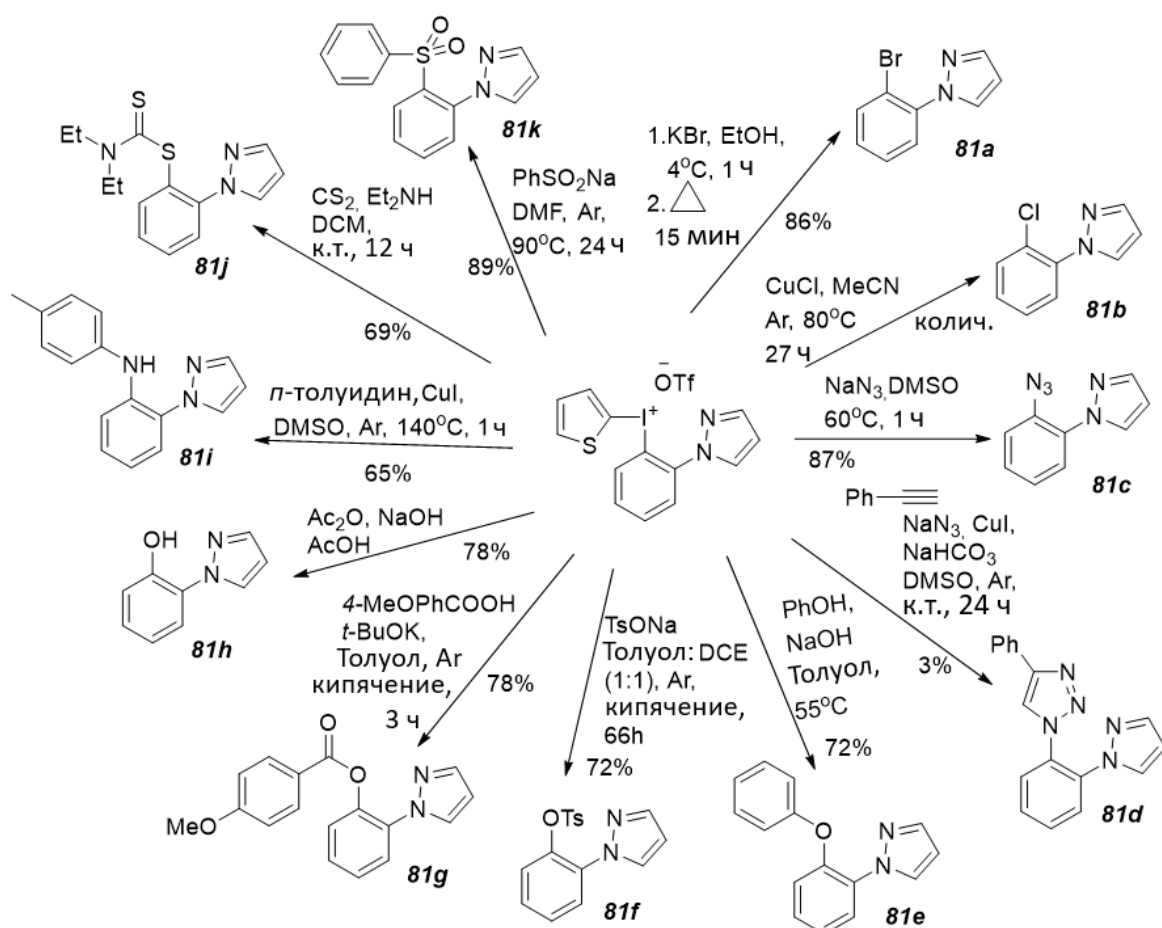


Схема 47

Не менее важными с точки зрения биологической активности являются амины, в связи с чем, модифицировав опубликованный метод [129], нами показана возможность получения вторичного амина, содержащего в своей структуре гетероциклический фрагмент, **81i** с выходом 65%. В завершение, нами была показана реакционная способность N-стабилизированных иодониевых солей в реакциях образования связи сера-углерод. Приняв во внимание одни из последних разработок в направлении синтетического применения иодониевых солей [130], нами разработан одnoreакторный метод получения S-арилдителиокарбаматов в

условиях трехкомпонентной реакции между иодониевой солью **79j**, диэтиламиноом и сероуглеродом, с выходом 69%. Кроме того, базируясь на опубликованных исследованиях [131], нами разработан метод получения пиразолилсодержащего диарилсульфона **81k**, без использования катализаторов на основе металлов (выход 89%).

Таким образом, всесторонние и систематические исследования реакционной способности псевдоциклических N-стабилизированных иодониевых солей позволили выявить влияние структуры данных соединений на региоселективность нуклеофильного замещения. Мы нашли, что координация атома иода и азота является важнейшим фактором в достижении высокой региоселективности процессов взаимодействия с нуклеофилами. Найденные закономерности позволили нам разработать общий метод получения нитропроизводных с использованием широкого ряда гетероциклических иодониевых солей даже в условиях увеличенных загрузок. Более того, нами предложены синтетические подходы к прямой *орто*-функционализации азолилбензолов, что открывает пути к использованию метода для функционализации сложных молекул на поздних стадиях синтеза. В сочетании с отсутствием необходимости использования металлических катализаторов для большинства показанных превращений, полученные результаты могут представлять ценность для фармацевтической промышленности.

Вместе с тем, помимо псевдоциклических иодониевых солей, ранее нами были разработаны синтетические подходы к их циклическим аналогам (Раздел 2.1). Основываясь на опубликованных литературных данных [124], этот класс соединений может представлять большой интерес для разработки удобных и простых методов синтеза полианнелированных гетероциклических систем (Рисунок 27), представляющих большой интерес как для фармацевтики, так и для органической электроники [132, 133].

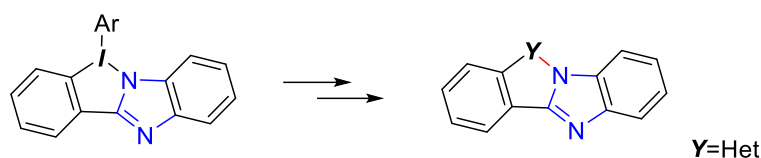


Рисунок 27 – Предполагаемая схема получения аннелированных гетероциклических соединений

Так, взяв за основу простую и удобную опубликованную ранее методику [134], мы протестировали ее на иодониевой соли **73m** в ожидании получения соответствующего тиазола, однако методами ГХ-МС и ЯМР нами были зафиксированы следующие продукты реакции (Схема 48). К сожалению, мы не наблюдали образования связи азот-сера. Однако, состав продуктов реакции хорошо согласуется с опубликованными в литературе [134].

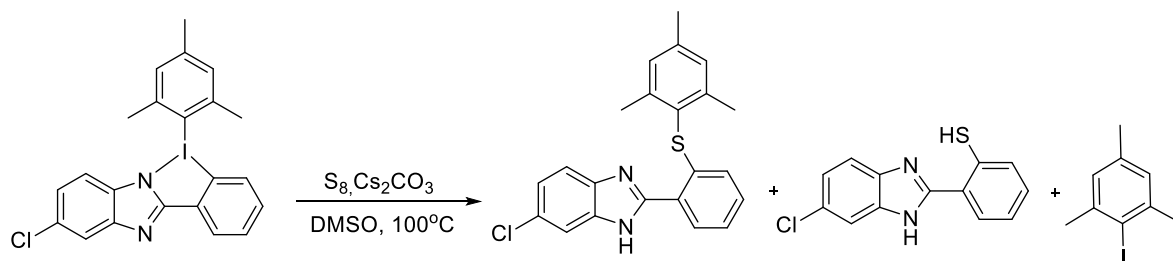


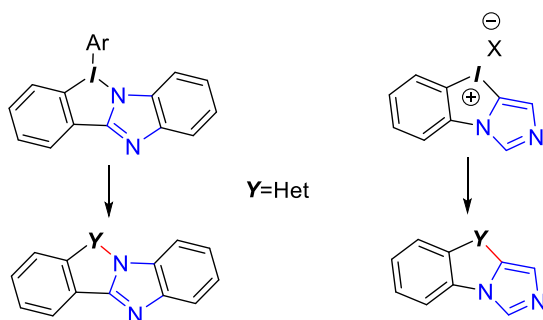
Схема 48

2.4 Синтез новых имидазолсодержащих циклических иодониевых солей

Развитие методов синтеза новых СГИ – производных азотистых гетероциклов – позволило обратить внимание и на такой важный класс реагентов, как циклические иодониевые соли, которые являются широко используемыми прекурсорами аннелированных систем [124]. Наличие гетероциклического фрагмента в структуре циклической иодониевой соли может открыть путь к полигетероциклическим аннелированным системам.

Так, ранее нами был разработан синтетический подход к циклическим бензимидазолсодержащим иодониевым солям [раздел 2.1], однако, исследование их реакционной способности в типичных для циклических иодониевых солей реакциях гетероциклизации не привело нас к желаемым результатам [раздел 2.3]. Вероятней всего, наибольшим препятствием в данном превращении является образование связи азот-гетероатом. Данный факт заставил нас задуматься о

получении новых имидазолсодержащих производных, где иодарильный заместитель связан с азотом имидазольного кольца.



Обратившись к литературным источникам в поисках наиболее подходящих субстратов для воплощения в жизнь наших гипотез, мы остановили свой выбор на опубликованном в 2016 году группой под руководством Shafir [135] удобном и простом методе синтеза 1-арил-5-иодоимидазолов **82a** – **82q** посредством медь-катализируемой перегруппировки арилимидазоидониевых солей. Уже имея синтетический опыт в химии гипервалентного иода нам не составило труда воспроизвести данную методику на широком ряде субстратов и наработать как уже известные 1-арил-5-иодоимидазолы **82a**, **82d**, **82f**, **82g**, **82i**, **82j**, **82k**, **82m**, **82q**, так и новые примеры данных производных **82b**, **82c**, **82e**, **82h**, **82l**, **82n**, **82o**, **82p** (Схема 49).

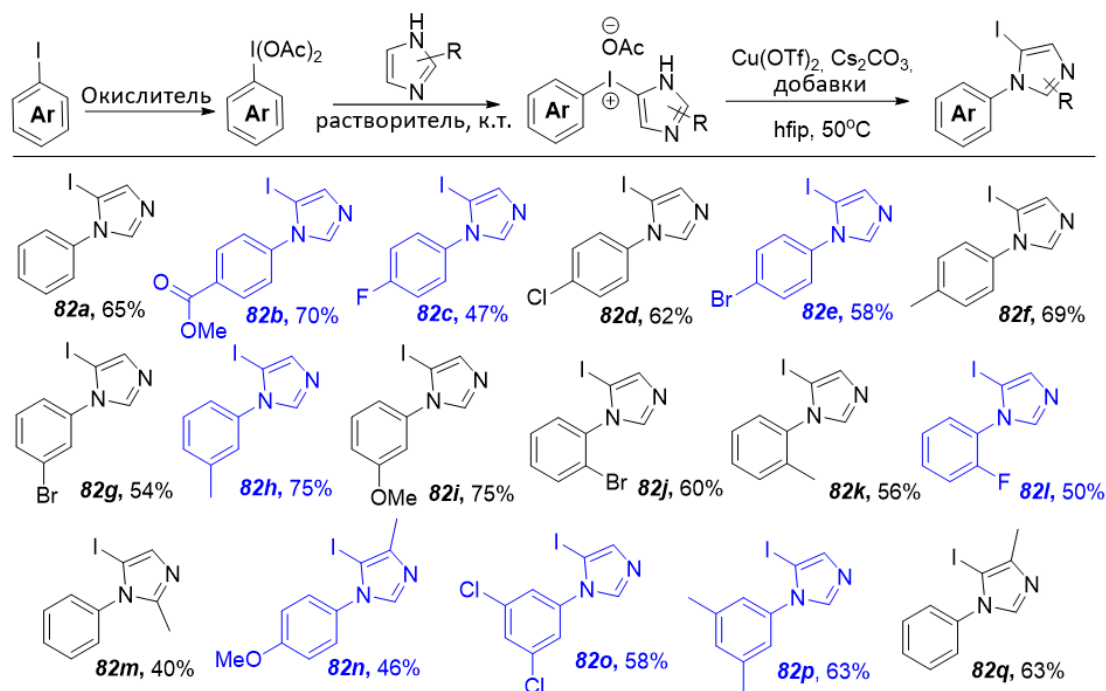


Схема 49

Перейдя от наработки субстратов к первому этапу исследований, посвященных разработке методов синтеза иодониевых солей, нами был проведен подбор окислителя для 1-фенил-5-иодимидазола **82a** в качестве модельного субстрата. (Схема 50, Таблица 4).

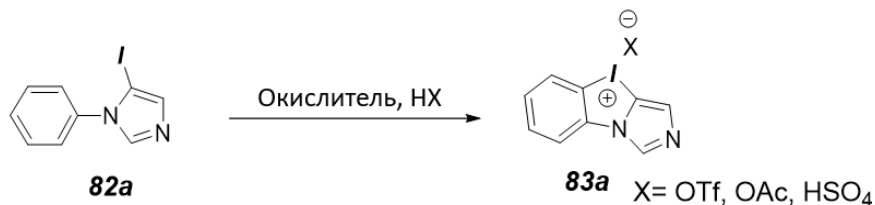


Схема 50

Таблица 4 - Подбор окислительной системы для 1-фенил-5-иодимидазола

<i>n/n</i>	<i>Окислитель</i>	<i>Добавки</i>	<i>Температура</i>	<i>Время, час</i>	<i>Выход, %</i>
1	<i>m</i> CPBA	<i>p</i> -TsOH, TFE	к.т	24	0 ^а
2	<i>m</i> CPBA	TfOH, TFE	к.т.	24	0 ^а
3	<i>m</i> CPBA	TfOH, DCE	50°C	65	0 ^а
4	<i>m</i> CPBA	AcOH	к.т.	24	0
5	«Белизна»	AcOH	к.т.	24	0
6	NaIO ₄	NaOAc, Ac ₂ O, AcOH	125°C	2	0 ^б
7	NaBO ₃	AcOH	50°C	24	0
8	Oxone [®]	H ₂ SO ₄	от 0°C до к.т	2	50 ^{в,г}
9	Oxone [®]	H ₂ SO ₄	от 0°C до к.т	2	84 ^{г,д}

^аБыл выделен протонированный **82a**; ^б Происходил процесс деиодирования; ^в Выделение посредством осаждения водой гидросульфата **83a**; ^г Условия реакции: 1-фенил-5-иодимидазол **82a** (0,5 ммоль), Oxone[®] (0,325 ммоль) в H₂SO₄ (0,8 мл) от 0°C до комнатной температуры более 2 часов; ^д Выделение путем осаждения 9М раствором NaOH.

Так, хорошо зарекомендовавшая себя *m*CPBA (раздел 2.1) оказалась абсолютно инертна в реакциях окисления 1-фенил-5-иодимидазола (Табл. 4, п/п 1-3). В случае *p*-толуолсульфокислоты или трифторметансульфокислоты были

выделены лишь соответствующие имидазолильные соли кислот (Табл. 4, п/п 1-2), и даже повышение температуры не позволило зафиксировать желаемый продукт (Табл. 4, п/п 3). Анализ литературных данных о закономерностях окисления иодаренов [5] позволил предположить, что данный феномен может быть связан с протонированием имидазольного кольца. Значительное снижение электронной плотности на кольце приводит к закономерному дефициту электронов и на атоме иода, что отрицательным образом сказывается на его способности окисляться. Логичным, на наш взгляд, шагом являлось замена кислоты на более слабую, например, уксусную. В качестве окислителей мы использовали *m*CPBA, NaVO₃, NaIO₄ и раствор гипохлорита натрия (продажный раствор под торговой маркой «Белизна») (Табл. 4, п/п 4-7). К сожалению, нами также не было зафиксировано образование желаемой иодониевой соли **83a**.

Итак, скрининг основных окислительных систем, к сожалению, не увенчавшийся успехом, привел нас к рассмотрению окислительных систем на основе персульфатов, в частности, хорошо зарекомендовавшего себя Oxone®. Действительно, известно, что система Oxone®/H₂SO₄ является эффективной для получения циклических и ациклических иодониевых солей [57, 136]. В нашем случае, добавление тонкоизмельченного Oxone® к раствору иодгетероарена **82a** в серной кислоте при интенсивном перемешивании приводило к полной конверсии субстрата уже через 2 часа. Последующее добавление воды приводило к осаждению целевого продукта **83a** с выходом 50% в виде гидросульфата. Мы предположили, что относительно низкий выход продукта может быть связан с высокой растворимостью гидросульфатов иодония в воде.

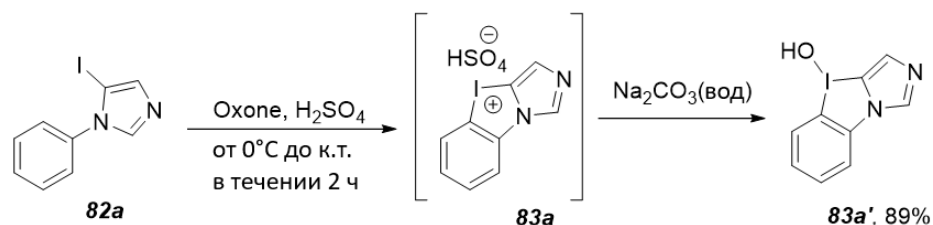


Схема 51

Поэтому, мы повторили эксперимент, но уже с добавлением насыщенного раствора Na₂CO₃ на стадии выделения, что привело к образованию

соответствующего иодоний гидроксида **83a'** с выходом 89% (Схема 51). Однако, чрезвычайно низкая растворимость продукта в ОН-форме не позволяет подтвердить структуру или чистоту даже посредством ЯМР спектроскопии, в связи с чем мы были вынуждены продолжить оптимизацию процедуры выделения продукта в форме гидросульфата. В ходе экспериментальных исследований, мы нашли, что наиболее эффективное осаждение продукта реализуется при добавках минимальных количеств воды при рН 4-5. Таким образом, оптимальными условиями выделения целевого продукта $3a-HSO_4$ является добавление 9M раствора NaOH до достижения оптимального рН, что позволяет выделить продукт **83a** с выходом 84%. Иодониевая соль **83a** хорошо растворима в ДМСО, в меньшей степени в воде и метаноле.

После оптимизации процедур окисления и выделения модельного субстрата, мы исследовали синтетическую применимость разработанного метода для более широкого ряда 1-арил-5-иодимидазолов (Схема 52). Окисление 1-арил-5-иодимидазолов, содержащих электронодонорные группы в арильном кольце, протекает легко с образованием соответствующих иодониевых солей **83f**, **83h** и **83i** с высокими выходами. В тех же условиях галогензамещенные иодгетероарены (**82c-82e**, **82g**, **82j**, **82l**, **82o**) также подвергались окислительной циклизации, хотя в предварительных экспериментах полной конверсии исходных веществ не удавалось достичь. Тем не менее добавки еще одной порции Oxone[®] и серной кислоты приводили к полной конверсии исходных иодидов **82**, что позволило существенно увеличить выходы целевых продуктов (**83c-83e**, **83g**, **83j**, **83l**, **83o**). Было обнаружено, что окисление иода чувствительно к стерическим эффектам заместителей в имидазольном и арильном циклах. Так, 1-арил-5-иодимидазолы **82j-82l**, содержащие заместитель в о-положении фенильного кольца, независимо от электронных эффектов дают выход целевых иодониевых солей ~60% **83j-83l**. Следует отметить, что для метазамещенных 1-арил-5-иодимидазолов **82g-82i** возможно образование двух изомерных продуктов, однако, в ходе реакции достигается селективное образование соединений **83g-83i** с заместителями в пара-положении относительно образовавшейся связи С-І в ароматическом фрагменте

(ЯМР реакционной массы без обработки подтвердил наличие менее 2% изомера). Вероятней всего столь высокая селективность обусловлена стерическими факторами, и согласуется с правилами ориентации при электрофильном замещении в ароматическом кольце (S_EAr) на стадии иодирования. Стоит также отметить, что применение сильной окислительной системы не позволило получить циклические иодониевые соли из 1-арил-5-иодимидазолов, содержащих электронодонорные N-(гетеро)арильные заместители, такие как нафтил-, 4-метоксифенил или 2-тиенильная группы. Во всех подобных случаях мы наблюдали полную конверсию субстрата с образованием трудно поддающейся обработке смеси, состоящей из продуктов глубокого окисления.

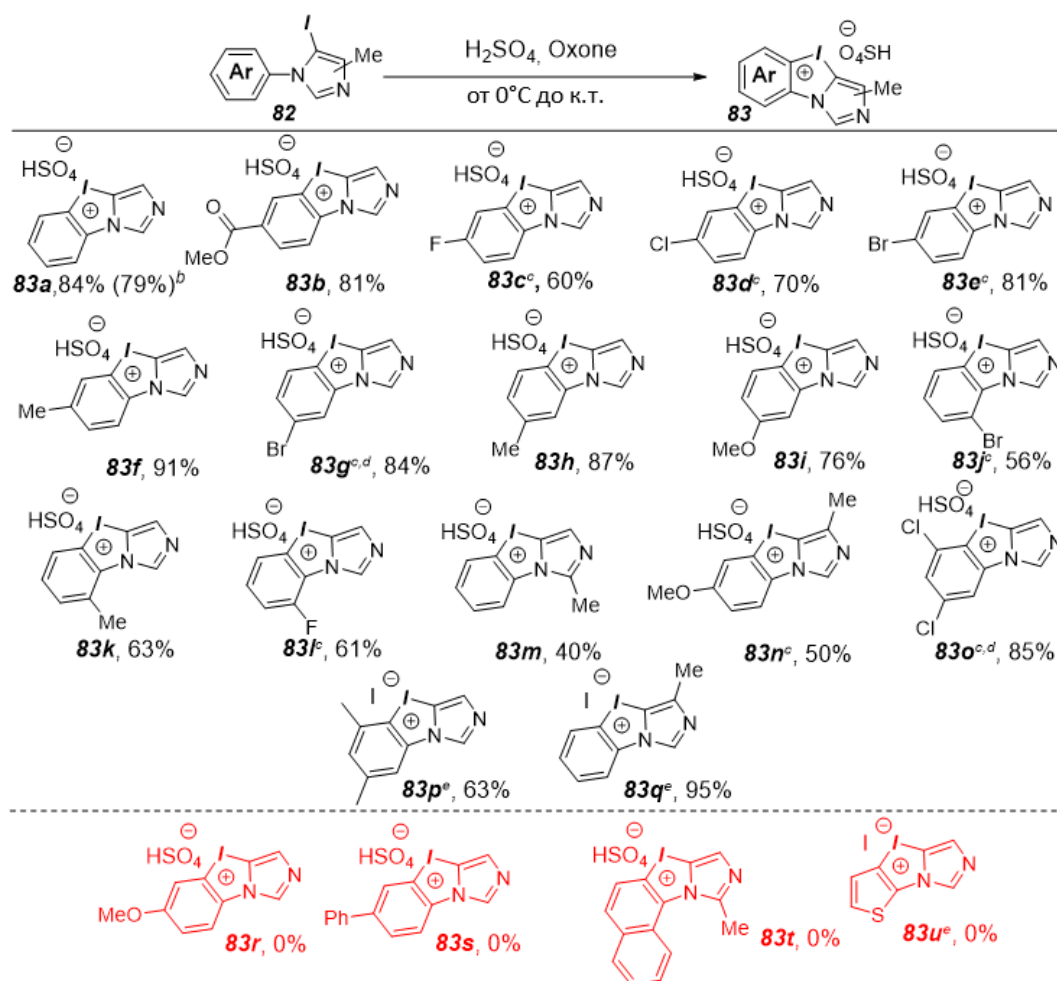


Схема 52^a

^aУсловия реакции: 1-арил-5-иодимидазол **82** (0,5 ммоль), Oxone[®] (0,325 ммоль) в H_2SO_4 (0,8 мл) от 0°C до комнатной температуры; ^bВыход для загрузки 2 ммоль;

^cУвеличение количества Oxone[®]; ^dУменьшенная загрузка; ^eВыделение добавлением KI.

В некоторых случаях растворимость образующихся гидросульфатов стала решающим фактором для при выборе процедуры выделения и дальнейшего подтверждения структуры. Например, соединение **83q** пришлось выделить в виде иодида, из-за высокой растворимости гидросульфатной формы в воде. Напротив, для продукта **83p** форма гидросульфата имеет очень низкую растворимость в ДМСО и других широко используемых растворителях, что не позволяло охарактеризовать его методом ЯМР.

Безусловно, лучшим методом подтверждения структур органических веществ неизменно остается метод монокристаллической рентгеновской дифракции. Кристаллы, пригодные для РСА, были выращены из водного раствора соли в виде сульфата **83c** медленным испарением растворителя (структура соединения **83j** представлена в экспериментальной части). В **83c** обнаружен димерный структурный мотив, образованный короткими контактами иода и кислорода в сульфат-анионах (I1 – O3 (2,559 Å и 3,330 Å)) (Рисунок 28). Кроме того, атомы иода образуют близкие контакты с соседними атомами O4 сульфатов (I1 – O4 (2,552 Å)), что можно рассматривать как еще один пример бифуркатных двухцентровых галогенных связей [137]. В целом кристаллическая структура **83c** хорошо согласуется с опубликованными ранее [57].

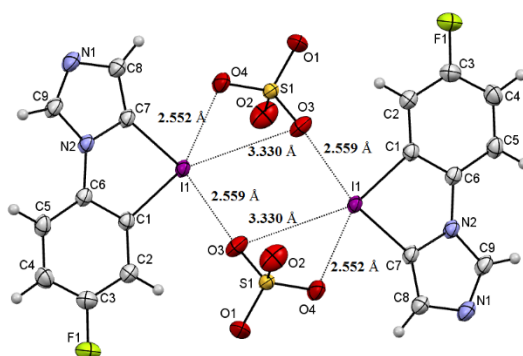


Рисунок 28 – Кристаллическая структура **83c**, показывающая димерную природу циклической иодониевой соли

Полученные циклические иодониевые соли представляют интерес для дальнейшей трансформации. Наличие имидазольного фрагмента позволяет задуматься о получении аннелированных гетероциклических систем. Примеры таких превращений для циклических иодониевых солей – например, реакция с элементарной серой в присутствии оснований в ДМСО [134]. Реакция полученных иодониевых солей в данных условиях способна привести к образованию ценных бензо[5,1-*b*]имидазотиазолов (Схема 53), которые имеют широкое применение в разработке лекарств [132].

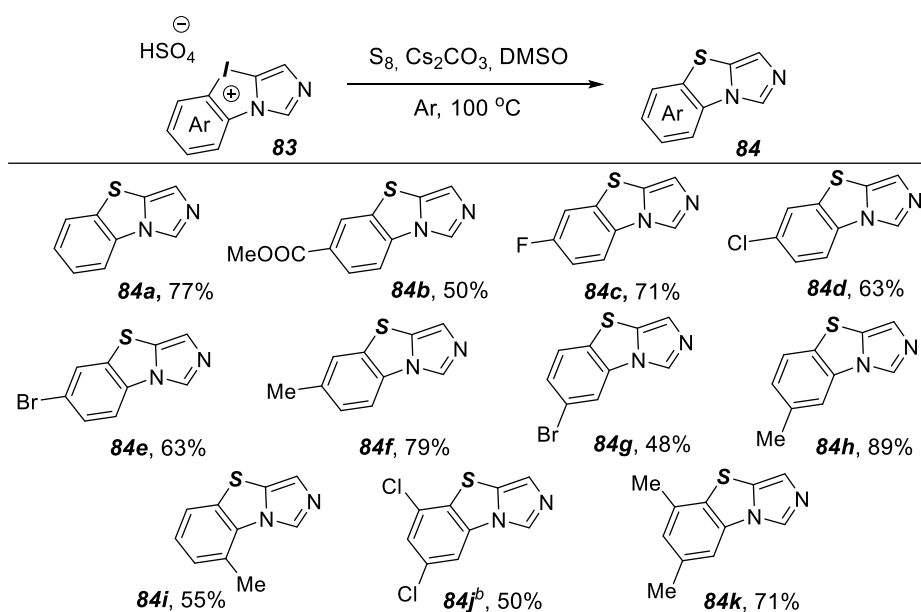


Схема 53^a

^aУсловия реакции: иодониевая соль **83** (0,25 ммоль), S₈ (0,125 ммоль), Cs₂CO₃ (1 ммоль) в ДМСО (2,5 мл) при 100°C в течение 4 ч; ^bУменьшенная загрузка.

Реакцию гетероциклизации проводили в ранее опубликованных условиях в ДМСО с использованием элементарной серы в присутствии Cs₂CO₃ [134]. Нагревание реакционной смеси приводило к образованию голубого раствора, что свидетельствует об образовании трисульфидного радикала [134]. Полная конверсия субстрата достигалась за 4 часа. В реакцию вовлекался широкий ряд полученных иодониевых солей **83a** – **83q**, которые реагировали с элементарной серой с образованием соответствующих гетероциклических производных. В целом выход целевого продукта **84** не имеет четкой зависимости от электронной природы

N-арильного фрагмента. Небольшое снижение выхода наблюдалось для *орто*-замещенных иодониевых солей, предположительно из-за стерических затруднений.

Мы с удивлением для себя отметили, что иодониевые соли *83m*, *83n*, *83q*, содержащие заместитель в имидазольном фрагменте, не склонны к гетероциклизации в данных условиях. Нами были выделены только продукты восстановления – соответствующие 1-арил-5-иодимидазолы. Соли *83j* и *83l* продемонстрировали сходное поведение: образование желаемых бензо[5,1-*b*]имидазотиазолов было зафиксировано с помощью ГХ-МС, но присутствие восстановленных иодгетероариллов затрудняло их выделение. В связи с чем данные бензотиазолы не были выделены в чистом виде.

Таким образом, нами был разработан синтетический подход к имидазолсодержащим иодониевым солям, включающий окисление 1-арил-5-иодимидазолов доступным и дешевым Oxone[®] в серной кислоте с последующим прямым осаждением желаемых соединений раствором NaOH. Показано, что данный класс иодониевых солей проявляют высокую реакционную способность в реакции гетероциклизации с элементарной серой. Так, нами разработан простой, удобный метод синтеза бензо[5,1-*b*]имидазотиазолов с использованием доступных реагентов в отсутствие металлических катализаторов, позволяющий получить соответствующие продукты с хорошими и высокими выходами. Эти особенности разработанного метода синтеза делают его крайне привлекательным для фармацевтической промышленности.

Глава 3. Экспериментальная часть

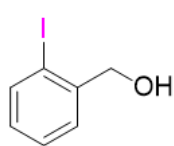
3.1 Марки приборов, сырье и материалы

Спектры ЯМР ^1H записывали с использованием спектрометров Bruker AVANCE III HD (400, 500 и 600 МГц). Химические сдвиги приведены в миллионных долях (мд), в качестве внутреннего стандарта – диметилсульфоксид (2,50 мд), метанол (3,31 мд), CDCl_3 (7,26 мд). Константы спин-спинового взаимодействия посчитаны в абсолютных величинах и выражены в Герцах (Гц). Спектры ЯМР ^{13}C и ^{19}F записывали с использованием спектрометров Bruker Avance 400 при частотах 100 и 376 МГц, соответственно. Контроль за ходом реакции и чистотой полученных продуктов проводили методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 и Merck, silica gel 60, F254. Детектирование пятен проводили УФ-светом при 254 нм. Анализ ГХ/МС проводили на газовом хроматографе TRACE DSQ (на базе системы Agilent 7890A) с квадрупольным масс-спектрометром в качестве детектора (ЭУ, 70 эВ), газ - носитель – гелий. Колоночную хроматографию проводили с использованием силикагеля (размер пор 60 Å, размер зерен 63-200 мкм). Масс-спектры высокого разрешения записывались на приборе maXis spectrometer и MicroTOF-Q (Bruker Daltronics) с ионизацией электроспреем (ESI) в положительном режиме и Agilent 7200 Accurate Mass Q-TOF GC/MS с ионизацией электронным ударом (EI). Данные рентгеновской дифракции на монокристалле были получены на дифрактометре BRUKER D8 VENTURE PHOTON 100 CMOS с облучением MoK_α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) используя φ и ω техники сканирования. Все растворители и реагенты фирмы Sigma Aldrich использовались без предварительной очистки.

3.2 Синтез исходных веществ

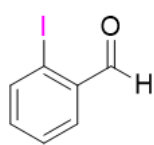
Синтез 2-иодобензальдегида *SMI*

Использовалась известная методика [126]. К раствору 2-иодобензойной кислоты (100 ммоль, 24,8 г) в сухом ТГФ (100 мл) был добавлен комплекс $\text{BH}_3 \cdot \text{DMS}$ (110 ммоль, 11 мл) в течение 10 минут при 0 °С и реакционную массу перемешивали в течение 16 часов при комнатной температуре. Реакция была остановлена добавлением MeOH (4 мл) после чего 1М раствор Na_2CO_3 (50 мл) был медленно добавлен к реакционной массе. Водный слой был отделен и экстрагирован EtOAc (2×100 мл). Объединенный органический слой был промыт бринном и высушен над безводным Na_2SO_4 , отфильтрован и сконцентрирован под пониженным давлением, что позволило получить (2-иодофенил)метанол. Выход: 23,4 г, 100%. Белые кристаллы. $T_{\text{пл}} = 88 - 89$ °С (лит. 89-90 °С [126]).



^1H ЯМР (600 МГц, CDCl_3) δ 7.82 (д, $J = 7.8$ Гц, 1H), 7.46 (д, $J = 7.2$ Гц, 1H), 7.38 – 7.36 (м, 1H), 7.00 (т, $J = 7.8$ Гц, 1H), 4.68 (д, $J = 4.2$ Гц, 2H), 2.08 (т, $J = 4.8$ Гц, 1H). ^{13}C ЯМР (150 МГц, CDCl_3) δ 142.7, 139.3, 129.5, 128.6, 128.6, 97.6, 69.5. Данные ЯМР спектров совпадают с известными в литературе [126].

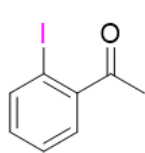
Согласно литературной методике [126], к раствору (2-иодофенил)метанола (100 ммоль, 23,4 г) в CHCl_3 (300 мл) был добавлен MnO_2 (1 моль, 86,9 г) маленькими порциями и полученную суспензию перемешивали при 50 °С в течение 20 часов. Далее смесь была отфильтрована через слой силикагеля (1 см) и осадок был промыт на фильтре CHCl_3 (2×150 мл) и горячим CHCl_3 (2×150 мл). Растворитель был удален из фильтрата под пониженным давлением, что позволило получить 2-иодобензальдегид *SMI*. Выход: 22,7 г, 98%. Белый порошок. $T_{\text{пл}} = 36 - 37$ °С (лит. 36-37 °С [126]).



^1H ЯМР (600 МГц, CDCl_3) δ 10.07 (с, 1H), 7.95 (д, $J = 7.8$ Гц, 2H), 7.88 (дд, $J = 7.8, 1.8$ Гц, 1H), 7.46 (т, $J = 7.2$ Гц, 1H), 7.30 – 7.27 (м, 1H). ^{13}C ЯМР (150 МГц, CDCl_3) δ 195.9, 140.8, 135.6, 135.3, 130.4, 128.9, 100.8. Данные ЯМР спектров совпадают с известными в литературе [126].

Синтез 2'-иодоацетофенона *SM2*.

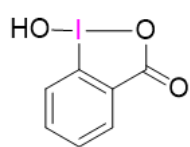
При синтезе была использована опубликованная методика [126]. *p*-TsOH·H₂O (120 ммоль, 22,8 г) был растворен в MeCN (160 мл) и 2'-аминоацетофенон (40 ммоль, 5,407 г) был добавлен к раствору. Смесь охладили до 0 °С и добавляли по каплям в течение 5 минут раствор NaNO₂ (80 ммоль, 5,52 г) в воде (12 мл). После чего раствор KI (100 ммоль, 16,6 г) в воде (12 мл) был также добавлен по каплям и перемешивание продолжали при 0 °С в течение 10 минут и после 2 часа при комнатной температуре. Далее в реакционную массу была добавлена вода (700 мл) и pH довели до прим. 9 с помощью насыщенного раствора гидрокарбоната натрия. После был добавлен насыщенный раствор Na₂S₂O₃ (80 мл). Смесь экстрагировали EtOAc (3 × 250 мл), объединенную органическую фракцию промыли брином и осушили над безводным Na₂SO₄. Далее осушающий агент был отфильтрован, и фильтрат был сконцентрирован под пониженным давлением. Колоночная хроматография на силикагеле (циклогексан:EtOAc – 10:1) позволила получить 2'-иодоацетофенон *SM2*. Выход: 9,32 г, 95%. Желтая жидкость.



¹H ЯМР (600 МГц, CDCl₃) δ 7.93 (д, *J* = 8.4 Гц, 1H), 7.46 (дд, *J* = 7.2, 0.6 Гц, 1H), 7.41 (т, *J* = 7.8 Гц, 1H), 7.13 – 7.11 (м, 1H), 2.61 (с, 3H). ¹³C NMR (150 МГц, CDCl₃) δ 201.9, 144.2, 141.0, 132.0, 128.5, 128.2, 91.1, 29.6.

Данные ЯМР спектров совпадают с известными в литературе [126].

Синтез (1-гидрокси-λ³-бензо[*d*][1,2]иодакса-3(*1H*)-он *75a*

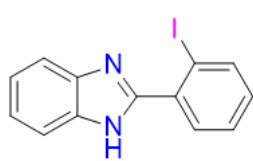


Согласно литературной методике [126] NaIO₄ (5,15 ммоль, 1,12 г) и 2-иодобензойная кислота (5 ммоль, 1,24 г) были суспендированы в смеси AcOH:H₂O – 1:2 (7,5 мл). Смесь кипятили в течение 4 часов, разбавляли водой (20 мл) и оставляли в темноте остывать до комнатной температуры. После одного часа при комнатной температуре продукт отфильтровывали, промывали холодной водой (3×5 мл) и холодным ацетоном (3×5 мл) и сушили в темноте на воздухе в течение ночи, что позволило получить (1-гидрокси-λ³-бензо[*d*][1,2]иодакса-3(*1H*)-он *75a*. Выход 1,25 г, 95%. T_{пл} = 174 – 176 °С (разложение).

^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 8.05 (с, 1H), 8.01 (д, $J = 7.6$ Гц, 1H), 7.96 (т, $J = 7.6$ Гц, 1H), 7.84 (д, $J = 8.0$ Гц, 1H), 7.70 (т, $J = 7.6$ Гц, 1H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 167.8, 134.6, 131.6, 130.5, 126.4, 120.5.

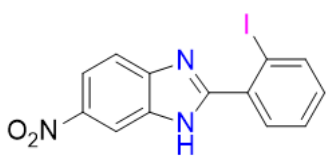
3.3 Синтез арилиодидов 70a-70f, 79a1-79s1.

Общая методика 1. Бензимидазолы 70a – 70f были получены по модифицированной литературной методике [138]. 2-Иodobензойная кислота (20 ммоль, 5,6 г) и соответствующий *o*-фенилендиамин (20 ммоль) были суспендированы в полифосфорной кислоте (ПФК) (200 ммоль, 30,2 г) и смесь нагревали до 100 °С. Далее POCl_3 (65 ммоль, 9,87 г, 6 мл) был добавлен порциями (1 мл каждые 15 минут) к реакционной смеси при перемешивании и 100 °С. После добавления реакция проходила при 100 °С до полной конверсии исходных веществ (конверсия отслеживалась по ТСХ, элюент гексан : этилацетат – 2 : 7). Реакционная смесь была охлаждена до комнатной температуры с образованием осадка. Осадок был суспендирован в воде (70 мл) и нейтрализован добавлением твердого NaHCO_3 до значений $\text{pH} = 7 - 8$. Осадок был отфильтрован, промыт водой (30 мл) и перекристаллизован из смеси этанол/вода с получением 2-(2-иодофенил)бензимидазола 70a – 70f. Для соединения 70f осадок после фильтрации суспендировали в 600 мл этилацетата и фильтровали через слой силикагеля, после чего растворитель упаривали.



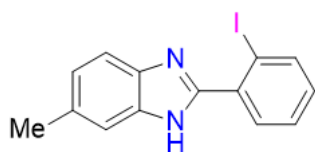
2-(2-иодофенил)бензимидазол 70a. Выход: 5,12 г, 80% (Общая методика 1). Бежевый порошок. $T_{\text{пл}} = 246 - 247$ °С (лит. 230 – 232 °С [111]).

^1H ЯМР (500 МГц, ДМСО- d_6) δ 12.70 (с, 1H), 8.06 (дд, $J = 8.0, 1.0$ Гц, 1H), 7.62 (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). ^{13}C ЯМР (125 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.



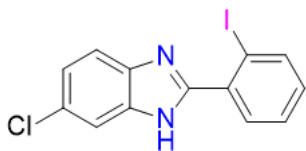
2-(2-иодофенил)-6-нитробензимидазол 70b. Выход: 5,69 г, 78% (Общая методика 1). Темно оранжевый порошок. $T_{\text{пл}} = 207 - 208$ °С.

^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 13.56 (ш. с, 1H), 10.20 (д, $J = 5.6$ Гц, 1H), 8.74 (с, 1H), 8.54 (с, 1H), 8.18 (д, $J = 8.8$ Гц, 1H), 8.09 (д, $J = 7.6$ Гц, 1H), 7.95 (д, $J = 7.2$ Гц, 1H), 7.81 (д, $J = 8.8$ Гц, 1H), 7.67 (д, $J = 7.6$ Гц, 1H), 7.60 (т, $J = 7.6$ Гц, 1H), 7.52 (т, $J = 7.6$ Гц, 1H), 7.34 (т, $J = 7.6$ Гц, 1H), 7.25 (т, $J = 7.2$ Гц, 1H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 157.1, 143.5, 142.8, 142.1, 142.0, 139.8, 139.2, 139.2, 136.1, 135.5, 132.0, 131.7, 131.5, 128.5, 128.3, 124.5, 120.8, 120.0, 118.1, 114.9, 112.7, 97.2. HRMS (ESI - положительная ионизация): рассчитано для $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{IN}_3\text{O}_2^+$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$): 365.9734, найдено: 365.9738.



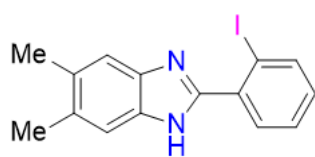
2-(2-иодофенил)-6-метилбензимидазол 70c. Выход: 5,41 г, 81% (Общая методика 1). Бежевый порошок. $T_{\text{пл}} = 85 - 86$ °С.

^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 12.59 (ш. с, 1H), 8.05 (д, $J = 7.6$ Гц, 1H), 7.60 (дд, $J = 7.6, 1.6$ Гц, 1H), 7.54 (т, $J = 7.4$ Гц, 1H), 7.49 (д, $J = 8.4$ Гц, 1H), 7.38 (с, 1H), 7.26 (тд, $J = 7.6, 1.6$ Гц, 1H), 7.05 (д, $J = 8.0$ Гц, 1H), 2.43 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 152.5, 152.1, 143.6, 141.4, 139.7, 136.7, 134.7, 132.4, 131.9, 131.3, 131.1, 130.5, 128.1, 124.0, 123.1, 118.9, 118.7, 111.2, 111.0, 97.4, 21.4, 21.3. HRMS (ESI - положительная ионизация): рассчитано для $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{IN}_2^+$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$): 335.0040, найдено: 335.0041.



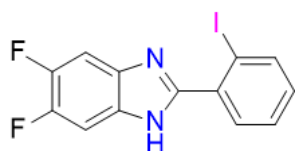
2-(2-иодофенил)-6-хлоробензимидазол 70d. Выход: 6,03 г, 85% (Общая методика 1). Кремевый порошок. $T_{\text{пл}} = 189 - 190$ °С.

^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 12.91 (д, $J = 11.6$ Гц, 1H), 8.06 (д, $J = 8.0$ Гц, 1H), 7.76 (с, 1H), 7.71 (д, $J = 8.4$ Гц, 1H), 7.62 (д, $J = 7.6$ Гц, 1H), 7.58–7.54 (м, 2H); 7.31–7.23 (м, 2H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 154.1, 153.7, 144.0, 141.9, 139.7, 136.1, 135.0, 133.1, 131.4, 131.3, 128.1, 126.9, 126.0, 122.7, 121.9, 120.4, 118.5, 112.8, 111.2, 97.2. HRMS (ESI - положительная ионизация): рассчитано для $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{ClIN}_2^+$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$): 354.9493, найдено: 354.9494.



2-(2-иодофенил)-6-метилбензимидазол 70e. Выход: 5,50 г, 79% (Общая методика 1). Бежевый порошок. $T_{\text{пл}} = 203 - 204$ °С.

^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 12.41 (с, 1H), 8.04 (д, $J = 8.0$ Гц, 1H), 7.59 (дд, $J = 7.6, 1.6$ Гц, 1H), 7.53 (тд, $J = 7.4, 0.8$ Гц, 1H), 7.44 (с, 1H), 7.28–7.23 (м, 2H), 2.33 (с, 6H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 152.1, 142.4, 140.1, 137.2, 133.4, 131.7, 131.6, 131.4, 130.2, 128.5, 119.6, 111.9, 97.8, 20.5. HRMS (ESI - положительная ионизация): рассчитано для $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{IN}_2^+$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$): 349.0196, найдено: 349.0198.

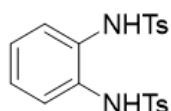


2-(2-иодофенил)-5,6-дифторбензимидазол 70f. Выход: 4,98 г, 70% (Общая методика 1). Темно фиолетовый порошок. $T_{\text{пл}} = 186 - 187$ °С.

^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 8.06 (д, $J = 7.6$ Гц, 1H), 7.70 (т, $J = 9.0$ Гц, 2H), 7.62 (дд, $J = 7.6, 1.6$ Гц, 1H), 7.56 (т, $J = 7.2$ Гц, 2H), 7.30 (тд, $J = 7.6, 1.6$ Гц, 1H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 154.5 (т, $J_{\text{C-F}} = 2$ Гц), 148.2 (д, $J_{\text{C-F}} = 16$ Гц), 145.8 (д, $J_{\text{C-F}} = 16$ Гц), 139.7, 135.7, 131.6, 131.4, 128.2, 103.1 (ш. с), 97.4. ^{19}F ЯМР (376 МГц, ДМСО- d_6) δ -143.7. HRMS (ESI - положительная ионизация): рассчитано для $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{F}_2\text{IN}_2^+$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$): 356.9695, найдено: 356.9700.

Синтез 2-(2-иодофенил)-5,6-дибромобензимидазол 79d1

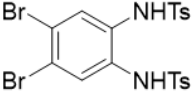
Согласно опубликованной методике [139] о-фенилендиамин (25.0 ммоль, 2.70 г) был добавлен к раствору TsCl (50.5 ммоль, 10.0 г) в сухом пиридине (25 мл); перемешивание продолжалось при 0 °С 30 минут, после чего, при 35 °С 18 ч. 6 М HCl (75 мл) была добавлена, и образовавшаяся суспензия была отфильтрована. Осадок был очищен перекристаллизацией из EtOH (40 мл). После остывания до комнатной температуры, фильтрования и сушки под вакуумом N,N'-(1,2-фенилен)бис(тозиламид) 79d1' был получен в виде окрашенного осадка, 10.2 г, (98%). $T_{\text{пл}} = 208$ °С.



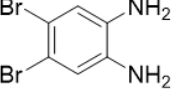
^1H ЯМР (600 МГц, CDCl_3) δ 7.57 (д, $J = 8.3$ Гц, 2H), 7.22 (д, $J = 8.0$ Гц, 2H), 7.04 (дд, $J = 6.0, 3.5$ Гц, 1H), 6.96 (дд, $J = 6.0, 3.6$ Гц, 1H), 6.82 (с, 1H), 3.57 (с, 2H), 2.39 (с, 3H); ^{13}C ЯМР (151 МГц, CDCl_3) $\delta = 144.4, 135.6, 131.0, 129.8, 127.7, 127.5, 126.4, 21.8$.

Согласно опубликованной методике Br_2 (10.0 ммоль, 510 мкл) был добавлен по каплям к раствору N,N'-(1,2-фенилен)бис(тозиламида) 79d1' (5.00 ммоль, 2.08 г) и NaOAc (13.4 ммоль, 1.10 г) в HOAc (8.5 мл) и реакция проводилась 3 ч при 110

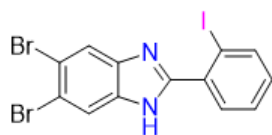
°С. Реакционная масса была добавлена к ледяной воде (27 мл) и перемешивание продолжалось 1 ч. Затем был добавлен EtOH (10 мл), суспензия была отфильтрована, и осадок промыт холодным EtOH (10 мл), так N,N'-(4,5-дибromo-1,2-фенилен)бис(тозиламид) **79d1''** был получен в виде окрашенного порошка после сушки, 2.40 г (85%). $T_{пл} = 221\text{ }^{\circ}\text{C}$.

^1H ЯМР (600 МГц, CDCl_3) δ 7.60 (д, $J = 8.4$ Гц, 4H), 7.28 (дд, $J = 7.73, 0.87$ Гц, 4H),
 7.20 (с, 2H), 6.73 (с, 2H), 2.43 (с, 6H); ^{13}C ЯМР (151 МГц, CDCl_3) δ 145.0, 135.0, 130.9, 130.2, 130.0, 127.7, 122.8, 21.8.

N,N'-(4,5-Дибromo-1,2-фенилен)бис(тозиламид) **79d1''** (1.50 ммоль, 861 мг) в H_2SO_4 (1.5 мл) перемешивался в течении 30 минут при $110\text{ }^{\circ}\text{C}$. После охлаждения раствор был добавлен к воде (20 мл) и суспензия была нейтрализована с использованием 1 М NaOH. Желтый осадок был отфильтрован и промыт водой (10 мл), так 1,2-диамино-4,5-дибромобензол **79d1'''** был получен в виде окрашенного осадка, 309 мг (77%). $T_{разл} = 145\text{ }^{\circ}\text{C}$.

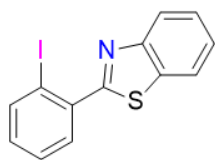
 ^1H ЯМР (600 МГц, CDCl_3) δ 6.93 (с, 2H), 3.41 (с, 4H); ^{13}C ЯМР (151 МГц, CDCl_3) $\delta = 135.5, 120.6, 113.7$. Аналитические данные соответствуют известным в литературе [140].

Согласно модифицированной опубликованной методике [88] 1,2-диамино-4,5-дибромобензол **79d1'''** (4.50 ммоль, 1.04 г) и 2-иодобензальдегид (4.50 ммоль, 1.20 г) перемешивались в MeCN (18 мл) в течении 1 ч при комнатной температуре. Затем к реакционной массе были добавлены NaOH (22.5 ммоль, 900 мг) и I_2 (9.00 ммоль, 2.29 г) и перемешивание продолжили при $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течении 1 ч. После чего к реакционной смеси были добавлены насыщенный раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (50 мл) и вода (100 мл) с последующей экстракцией EtOAc (3 x 100 мл). Отделенный органический слой был осушен Na_2SO_4 , отфильтрован и растворитель был удален при пониженном давлении. Остаток был очищен колоночной хроматографией на силикагеле (циклогексан: EtOAc от 7:1 до 1:1). 5,6-Дибromo-2-(2-иодофенил)-1H-бензо[d]имидазол **79d1** был получен в виде окрашенного осадка, 227 мг (11%). $T_{пл} = 253\text{-}254\text{ }^{\circ}\text{C}$.



^1H ЯМР (600 МГц, MeOD) δ 8.08 (дд, $J = 8.0, 1.1$ Гц, 1H), 7.98 (с, 2H), 7.61 (дд, $J = 7.6, 1.9$ Гц, 1H), 7.57 (тд, $J = 7.4, 1.1$ Гц, 1H), 7.31 (тд, $J = 7.7, 1.9$ Гц, 1H). ^{13}C ЯМР (151 МГц, MeOD) δ 156.87, 141.23, 137.11, 132.91, 132.31, 129.41, 97.12. HRMS (ESI - положительная ионизация): расчит. для $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{Br}_2\text{IN}_2^+$ ($[\text{M}+\text{H}^+]$) 476.80935 (найдено 476.80969).

Синтез 2-(2-иодофенил)бензо[*d*]тиазола **79a1**



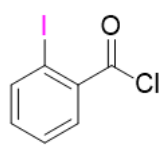
Согласно опубликованной ранее методике [88], 2-иодобензальдегид **SM1** (6 ммоль, 1,392 г) и бисульфит натрия (6,3 ммоль, 1,197 г) были растворены в ДМСО (4 мл) и к смеси был добавлен 2-аминотиофенол (6,3 ммоль, 0,788 г). Реакционную массу перемешивали при 120 °С в течение 1,5 часов. Далее реакцию охлаждали до комнатной температуры и добавляли воду (100 мл). Водный слой экстрагировали DCM (3 \times 150 мл) и объединенный органический слой сушили над безводным Na_2SO_4 . Сушитель фильтровали и маточный раствор упаривали под пониженным давлением. Остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (циклогексан:EtOAc – 30:1), что позволяло получить 2-(2-иодофенил)бензо[*d*]тиазол **79a1**. Выход: 1,5 г, 75%. Желтый порошок. $T_{\text{пл}} = 61 - 62$ °С (лит. 60 – 61 °С [88]).

^1H ЯМР (360 МГц, CDCl_3) δ 8.17 (дд, $J = 8.2, 0.4$ Гц, 1H), 8.03 (дд, $J = 8.0, 1.2$ Гц, 1H), 7.94 (ддд, $J = 8.0, 1.3, 0.6$ Гц, 1H), 7.72 (дд, $J = 7.7, 1.7$ Гц, 1H), 7.54 (ддд, $J = 8.3, 7.2, 1.3$ Гц, 1H), 7.50 – 7.40 (м, 2H), 7.15 (тд, $J = 7.7, 1.7$ Гц, 1H). ^{13}C ЯМР (91 МГц, CDCl_3): δ 167.8, 152.8, 140.5, 138.2, 136.0, 131.4, 131.2, 128.1, 126.3, 125.5, 123.6, 121.5, 96.3. Данные ЯМР спектров совпадают с известными в литературе [88].

Синтез 2-(2-иодофенил)бензо[*d*]оксазол **79b1**

Согласно литературной методике [88], тионил хлорид (35 мл) был добавлен к 2-иодобензойной кислоте (27,6 ммоль, 6,845 г) и смесь перемешивали при 65 °С в течение 3 часов. Далее тионил хлорид отгоняли при 100 °С и получившееся твердое вещество высушивали под вакуумом, чтобы получить 2-иодобензоил

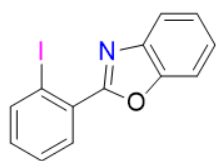
хлорид **79b1'**. Выход: 7,35 г, >99%. Желтый порошок. $T_{пл} = 30 - 31$ °С (лит. 30 – 31 °С [5]).



^1H ЯМР (600 МГц, CDCl_3) δ 8.07 (д, $J = 7.8$ Гц, 1H), 8.03 (дд, $J = 7.8, 0.6$ Гц, 1H), 7.45 (т, $J = 7.8$ Гц, 1H), 7.21 (тд, $J = 7.8, 1.2$ Гц, 1H). ^{13}C ЯМР (150 МГц, CDCl_3) δ 171.1, 142.1, 133.7, 133.3, 132.2, 128.2, 94.9. Данные

ЯМР спектров совпадают с известными в литературе [5].

Следуя опубликованной методике [88], 2-иодобензоил хлорид **79b1'** (7,5 ммоль, 2 г) был растворен в сухом 1,4-диоксане (25 мл) и к раствору был добавлен 2-аминофенол (7,5 ммоль, 0,818 г). Реакционную массу перемешивали в течение 5 минут при комнатной температуре после чего добавляли TfOH (2,5 мл) и продолжали перемешивание при 100 °С в течение 14 часов. Далее добавляли концентрированную серную кислоту (1 мл) и реакцию продолжали при 100 °С в течение дополнительных двух 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 (2 × 50 мл). Органическую фракцию сушили над безводным Na_2SO_4 , фильтровали и упаривали фильтрат. Остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (циклогексан:EtOAc – 20:1), что позволило получить 2-(2-иодофенил)бензо[*d*]оксазол **79b1**. Выход: 1,07 г, 44%. Желтоватый порошок. $T_{пл} = 68 - 69$ °С (лит. 67 – 68 °С [88]).



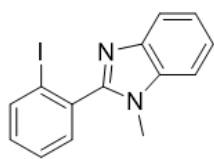
^1H ЯМР (600 МГц, $\text{DMSO-}d_6$) δ 8.14 (д, $J = 7.8$ Гц, 1H), 7.96 (д, $J = 7.2$ Гц, 1H), 7.88 (д, $J = 7.8$ Гц, 1H), 7.82 (д, $J = 7.8$ Гц, 1H), 7.62 (т, $J = 7.2$ Гц, 1H), 7.50 – 7.44 (м, 2H), 7.35 (тд, $J = 7.8, 1.2$ Гц, 1H). ^{13}C ЯМР (150 МГц, $\text{DMSO-}d_6$) δ 162.1, 150.1, 140.9, 140.9, 132.7, 131.7, 131.7, 128.5,

125.9, 125.0, 120.2, 111.1, 95.8.

Синтез 2-(2-иодофенил)-1,3-диметил-1*H*-бензо[*d*]имидазол-3-иум трифлата **79e1**

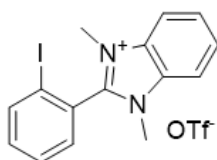
КОН (89,8 мг, 1,60 ммоль) перемешивали в DMSO (1,5 мл) при комнатной температуре в течении 15 минут, затем был добавлен 2-(2-иодофенил)-1*H*-бензо[*d*]имидазол **70a** (256 мг, 0,80 ммоль) в DMSO (1,5 мл) и раствор

перемешивался еще 45 минут. После чего, был добавлен MeI (54,8 мкл, 0,88 ммоль) и реакционная масса перемешивалась еще 1 ч. Затем была добавлена вода (30 мл) и смесь экстрагировали Et₂O (3 x 30 мл). Отделенный органический слой был осушен Na₂SO₄, отфильтрован, а растворитель был удален при пониженном давлении. Остаток был отфильтрован через силикагель (циклогексан:EtOAc 4:1), и 2-(2-иодофенил)-1-метил-1*H*-бензо[*d*]имидазол **79e1'** был получен в виде окрашенного осадка (255 мг, 95%). T_{пл} = 116-118 °С.



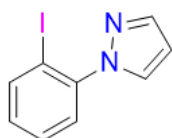
¹H ЯМР (601 МГц, CDCl₃) δ 7.98 (дд, *J* = 8.0, 1.2 Гц, 1H), 7.85 (д, *J* = 7.0 Гц, 1H), 7.52 – 7.45 (м, 2H), 7.42 (дд, *J* = 8.1, 1.3 Гц, 1H), 7.39 – 7.31 (м, 2H), 7.22 (ддд, *J* = 8.0, 6.9, 2.2 Гц, 1H), 3.64 (д, *J* = 1.9 Гц, 3H). ¹³C ЯМР (151 МГц, CDCl₃) δ 154.4, 142.5, 139.0, 136.3, 135.3, 131.5, 131.3, 128.1, 122.9, 122.4, 120.1, 109.6, 98.3, 30.9. HRMS (ESI - положительная ионизация): расчит. для C₁₄H₁₂IN₂⁺ ([M+H⁺]) 335.00397 (найдено 335.00367).

Согласно опубликованной методике [146] 2-(2-иодофенил)-1-метил-1*H*-бензо[*d*]имидазол **79e1'** (223 мг, 0,67 ммоль) был растворен в сухом DCM (2 mL) и добавлен MeOTf (219 мкл, 1,36 ммоль). Раствор перемешивался при комнатной температуре в течении 24 ч, после чего растворитель был удален при пониженном давлении. Остаток был суспендирован в Et₂O (2 мл) и нескольких каплях EtOAc, отфильтрован, промыт Et₂O (3 x 1 мл) и высушен под вакуумом, давая 2-(2-иодофенил)-1,3-диметил-1*H*-бензо[*d*]имидазол-3-иум трифлат **79e1** (209 мг, 86%) в виде окрашенного осадка. T_{пл} = 125-127 °С.



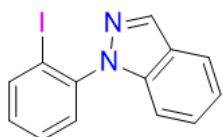
¹H ЯМР (601 МГц, Ацетонитрил-*d*₃) δ 7.74 (дд, *J* = 8.1, 1.1 Гц, 1H), 7.48 (дд, *J* = 6.3, 3.1 Гц, 2H), 7.36 – 7.27 (м, 3H), 7.18 (дд, *J* = 7.7, 1.6 Гц, 1H), 7.11 (тд, *J* = 7.7, 1.6 Гц, 1H), 1.46 (д, *J* = 2.5 Гц, 6H). ¹⁹F ЯМР (565 МГц, CDCl₃) δ -78.56. ¹³C ЯМР (151 МГц, CDCl₃) δ 150.8, 139.7, 134.9, 133.95, 131.9, 130.2, 127.8, 127.1, 120.62 (кв, *J* = 320.7 Гц), 113.3, 96.7, 32.9. HRMS (ESI - положительная ионизация): расчит. для C₁₅H₁₄IN₂⁺ ([M-OTf]⁺) 349.01962 (найдено 349.01882).

Общая методика 2: согласно литературной методике [88], 2-фтороидобензол (1,5 экв.), соответствующий пиразол (1 экв.) и K_3PO_4 (5 экв.) были добавлены в реакционный сосуд. К смеси добавили ДМФА (10 мл/ммоль пиразола) и проводили реакцию при 150 °С в течение 5 часов. После реакцию массу охлаждали до комнатной температуры и добавляли к ней воду (25 мл/ммоль пиразола) и водный слой экстрагировали Et_2O (4×15 мл/ммоль пиразола). Объединенный органический слой промывали бринном и сушили над безводным Na_2SO_4 . Растворитель удаляли под пониженным давлением и очищали продукт с помощью колоночной хроматографии на силикагеле, что позволяло получить иодоарен **79h1** – **79j1**, **74h1**.



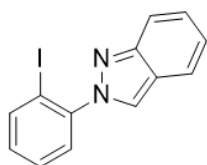
1-(2-иодофенил)-1H-пиразол 79i1. Выход: 1,17 г, 72% (Общая методика 2). Желтое масло.

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), 7.15 (ддд, $J = 8.0, 7.2, 2.0$ Гц, 1H), 6.47 (т, $J = 2.0$ Гц, 1H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, $CDCl_3$) δ 143.5, 140.9, 140.2, 131.2, 130.3, 129.1, 128.3, 106.7, 94.4. Данные ЯМР спектров совпадают с известными в литературе [88].



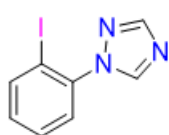
1-(2-иодофенил)-1H-индазол 79h1. Выход: 0.33 г, 51% (Общая методика 2). Желтый осадок. $T_{пл} = 54 - 56$ °С (лит. 54–56 °С [88]).

1H ЯМР (360 МГц, $CDCl_3$) δ 8.26 (д, $J = 1.0$ Гц, 1H), 8.04 (дд, $J = 7.9, 1.4$ Гц, 1H), 7.83 (дт, $J = 8.1, 1.1$ Гц, 1H), 7.49 (ддд, $J = 7.9, 7.3, 1.4$ Гц, 1H), 7.45 – 7.35 (м, 2H), 7.29 – 7.16 (м, 3H); ^{13}C ЯМР (91 МГц, $CDCl_3$) δ 141.8, 140.0, 139.9, 135.1, 130.4, 129.2, 129.0, 126.8, 124.1, 121.2, 121.0, 120.8, 110.26, 96.5. Данные ЯМР спектров совпадают с известными в литературе [88].



2-(2-иодофенил)-2H-индазол 74h1. Выход: 0.15 г, 23% (Общая методика 2). Желтое масло.

^1H ЯМР (360 МГц, CDCl_3) δ 8.18 (д, $J = 1.0$ Гц, 1H), 7.98 (дд, $J = 7.9, 1.2$ Гц, 1H), 7.82 (дд, $J = 8.8, 1.0$ Гц, 1H), 7.75 (дт, $J = 8.5, 1.1$ Гц, 1H), 7.53 – 7.41 (м, 2H), 7.35 (ддд, $J = 8.8, 6.6, 1.2$ Гц, 1H), 7.23 – 7.10 (м, 2H). ^{13}C ЯМР (91 МГц, CDCl_3): δ 149.2, 143.6, 139.8, 130.6, 128.8, 128.1, 126.6, 124.7, 122.2, 121.7, 120.4, 117.8, 94.1. Данные ЯМР спектров совпадают с известными в литературе [88].

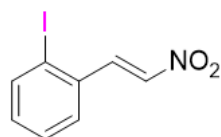


1-(2-иодофенил)-1H-1,2,4-триазол 79j1. Выход: 1.02 г, 75% (Общая методика 2). Окрашенный осадок. $T_{\text{пл}} = 178 - 179$ °С.

^1H ЯМР (601 МГц, CDCl_3) δ 8.39 (с, 1H), 8.14 (с, 1H), 7.99 (дд, $J = 8.0, 1.3$ Гц, 1H), 7.50 (тд, $J = 7.7, 1.4$ Гц, 1H), 7.41 (дд, $J = 7.8, 1.6$ Гц, 1H), 7.22 (тд, $J = 7.7, 1.6$ Гц, 1H). ^{13}C ЯМР (151 МГц, CDCl_3) δ 152.5, 144.4, 140.4, 140.0, 131.5, 129.4, 128.1, 94.5. HRMS (ESI - положительная ионизация): расчет. для $\text{C}_8\text{H}_7\text{IN}_3^+$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 271.96792 (найдено 271.96723).

Синтез 4-(2-иодофенил)-1H-1,2,3-триазола 79II

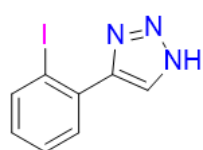
Согласно опубликованному методу [88], 10% раствор NaOH в воде (25 ммоль, 9 мл) был добавлен к раствору 2-иодобензальдегида **SMI** (10 ммоль, 2,32 г) и нитрометана (25 ммоль, 1,35 мл) в MeOH (100 мл) при 0 °С. После 2 часов перемешивания при 0 °С реакционная масса была перенесена малыми порциями в перемешивающийся 6M раствор HCl (240 ммоль, 40 мл) при 0 °С. Выпавший осадок был отфильтрован и промыт водой, что позволило получить (*E*)-1-иодо-2-(2-нитровинил)бензол **79II'**. Выход: 2,43 г, 88%. $T_{\text{пл}} = 113 - 115$ °С (лит. 113 – 115 °С [88]).



^1H ЯМР (600 МГц, CDCl_3) δ 8.28 (д, $J = 13.2$ Гц, 1H), 7.97 (д, $J = 8.4$ Гц, 1H), 7.54 (дд, $J = 7.8, 1.2$ Гц, 1H), 7.46 (д, $J = 13.8$ Гц, 1H), 7.42 (т, $J = 7.8$ Гц, 1H), 7.16 (тд, $J = 7.8, 1.2$ Гц, 1H). ^{13}C ЯМР (150 МГц, CDCl_3) δ 142.3, 140.7, 139.0, 133.9, 132.9, 129.0, 128.1, 102.2. Данные ЯМР спектров совпадают с известными в литературе [88].

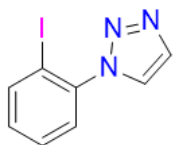
Данная стадия должна выполняться за защитным экраном! Согласно опубликованной процедуре [88], (*E*)-1-иодо-2-(2-нитровинил)бензол **79II'** (4,5 ммоль, 1,238 г) и азид натрия (6,75 ммоль, 0,439 г) были растворены в ДМФА (45 мл). *p*-TsOH·H₂O (2,25 ммоль, 0,428 г) был осторожно добавлен к смеси и реакция

проходила при 60 °С в течение 1 часа до того, как она была остановлена добавлением воды (140 мл). Водную фракцию экстрагировали EtOAc (3 × 140 мл) и объединенную органическую фракцию сушили над безводным Na₂SO₄. Сушитель фильтровали и растворитель из маточного раствора удаляли под пониженным давлением. Остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на дезактивированном силикагеле (циклогексан: EtOAc - 4:1→1:1), что позволило получить 4-(2-иодофенил)-1*H*-1,2,3-триазол **79II**. Выход: 1,12 г, 92%. Крайне вязкое масло, которое медленно кристаллизуется. T_{пл} = 86 – 89 (лит. 86 – 89 °С [88]).



¹H ЯМР (600 МГц, CDCl₃) δ 8.14 (с, 1H), 7.99 (д, *J* = 7.8 Гц, 1H), 7.60 (д, *J* = 7.2 Гц, 1H), 7.44 (т, *J* = 6.6 Гц, 1H), 7.10 (т, *J* = 7.2 Гц, 1H). ¹³C ЯМР (150 МГц, CDCl₃) δ 147.94, 140.43, 135.02, 132.10, 130.97, 130.36, 128.54, 97.11. Данные ЯМР спектров совпадают с известными в литературе [88].

Синтез 1-(2-иодофенил)-1*H*-1,2,3-триазола **79k1**



Согласно литературной методике [88], к суспензии 2-иодоанилина (10 ммоль, 2,19 г) в смеси концентрированной HCl (16 мл) и воды (20 мл) по каплям был добавлен раствор NaNO₂ (11 ммоль, 0,759 г) в воде (5 мл) при 0 °С. После перемешивания при 0 °С в течение 20 минут к смеси был добавлен раствор NaN₃ (12 ммоль, 0,78 г) в воде (5 мл) также при 0 °С. Далее реакционная масса перемешивалась при комнатной температуре в течение 3 часов. После окончания реакции смесь нейтрализовали насыщенным раствором NaHCO₃ и водный слой экстрагировали EtOAc (3 × 150 мл). Объединенную органическую фракцию сушили над безводным Na₂SO₄, фильтровали и растворитель отгоняли. Технический 2-азидоидобензол (2,33 г) использовали без дополнительной очистки.

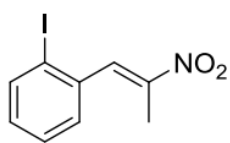
Половину от полученного азида (1,66 г) растворили в смеси MeOH/H₂O – 1:1 (50 мл) и к раствору добавили триметилсилилацетилен (7,5 ммоль, 1,04 мл), Et₃N (7,5 ммоль, 1,04 мл), CuSO₄·5H₂O (1 ммоль, 0,25 г) и аскорбат натрия (2,5 ммоль, 0,495 г). После перемешивания при комнатной температуре в течение 24 часов к реакционной смеси был добавлен насыщенный раствор NaHCO₃ (25 мл) и смесь

была проэкстрагирована DCM (50 мл) и EtOAc (3 × 50 мл). Объединенный органический слой был промыт брином, высушен над безводным Na₂SO₄, отфильтрован и растворитель из маточника упарен. Остаток очистили с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (циклогексан:EtOAc – 4:1), что позволило получить 1-(2-иодофенил)-1*H*-1,2,3-триазол **79k1**. Выход: 0,55 г, 41%. Желтоватый порошок. T_{пл} = 59 – 60 °С (лит. 59–60 °С [88]).

¹H ЯМР (600 МГц, CDCl₃) δ 8.00 (дд, *J* = 7.8, 1.2 Гц, 1H), 7.88 (д, *J* = 1.2 Гц, 1H), 7.86 (д, *J* = 1.2 Гц, 1H), 7.51 (тд, *J* = 7.8, 1.2 Гц, 1H), 7.44 (дд, *J* = 7.8, 1.8 Гц, 1H), 7.24 (тд, *J* = 7.8, 1.8 Гц, 1H). ¹³C ЯМР (150 МГц, CDCl₃) δ 140.4, 140.2, 133.7, 131.6, 129.4, 128.0, 125.7, 94.1. Данные ЯМР спектров совпадают с известными в литературе [88].

Синтез 4-(2-Иодофенил)-5-метил-1*H*-1,2,3-триазола **74c1**.

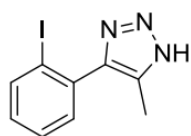
Согласно опубликованной процедуре [88] 2-иодобензальдегид (3.48 г, 15.0 ммоль), нитроэтан (1.8 мл, 1.88 г, 25.0 ммоль) и NH₄OAc (1.27 г, 16.5 ммоль) перемешивались при кипячении в AcOH (12 мл) 3 ч. Реакционная масса была нейтрализована водным раствором 1M Na₂CO₃ с последующей экстракцией Et₂O (3 × 50 мл). Органический слой был осушен Na₂SO₄, отфильтрован, а растворитель был удален при пониженном давлении. Остаток был очищен колоночной хроматографией на силикагеле (циклогексан/EtOAc 30:1) с выходом (*E*)-1-иодо-2-(2-нитропроп-1-ен-1-ил)бензола **74c1'** 3.21 г, 74% (желтое масло).



¹H ЯМР (360 МГц, CDCl₃): δ 8.02 (с, 1H), 7.94 (дд, *J* = 8.0, 1.2 Гц, 1H), 7.43 (тд, *J* = 7.6, 1.2 Гц, 1H), 7.26 (дд, *J* = 7.5, 1.5 Гц, 1H), 7.11 (тд, *J* = 7.7, 1.6 Гц, 1H), 2.29 (д, *J* = 1.2 Гц, 3H). ¹³C ЯМР (91 МГц, CDCl₃): δ 148.7, 139.5, 136.8, 136.7, 130.8, 129.7, 128.3, 99.7, 13.7. Данные ЯМР спектров совпадают с известными в литературе [88].

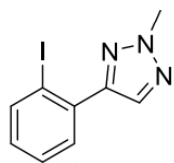
Данная стадия должна выполняться за защитным экраном! Согласно опубликованной процедуре [88], (*E*)-1-иодо-2-(2-нитропроп-1-ен-1-ил)бензола **74c1'** (11,0 ммоль, 3,18 г) и азид натрия (16,5 ммоль, 1,07 г) были растворены в ДМФА (100 мл). *p*-TsOH·H₂O (5,50 ммоль, 1,05 г) был осторожно добавлен к смеси

и реакция проходила при 60 °С в течение 2 часа до того, как она была остановлена добавлением воды (250 мл). Водную фракцию экстрагировали EtOAc (3 × 250 мл) и объединенную органическую фракцию сушили над безводным Na₂SO₄. Сушитель фильтровали и растворитель из маточного раствора удаляли под пониженным давлением. Остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на дезактивированном силикагеле (циклогексан: EtOAc - 2:1), что позволило получить 4-(2-иодофенил)-5-метил-1*H*-1,2,3-триазол **74c1**. Выход: 2,68 г, 85%. Окрашенный осадок. T_{пл} = 123 – 124 (лит. 123 – 124 °С [88]).



¹H ЯМР (360 МГц, CDCl₃): δ 13.56 (с, 1H), 7.93 (дд, *J* = 8.0, 1.2 Гц, 1H), 7.39 (тд, *J* = 7.5, 1.2 Гц, 1H), 7.31 (дд, *J* = 7.6, 1.8 Гц, 1H), 7.09 (тд, *J* = 7.6, 1.8 Гц, 1H), 2.29 (с, 3H). ¹³C ЯМР (91 МГц, CDCl₃): δ 146.0, 139.4, 138.5, 135.4, 131.3, 130.3, 128.1, 99.3, 10.1. Данные ЯМР спектров совпадают с известными в литературе [88].

Синтез 4-(2-иодофенил)-2-метил-2*H*-1,2,3-триазола **74d1**

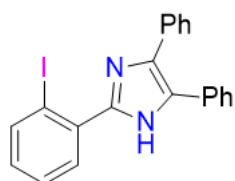


Согласно опубликованной методике [88] к раствору 4-(2-иодофенил)-1*H*-1,2,3-триазола **7911** (678 мг, 2.50 ммоль) и K₂CO₃ (691 мг, 5.00 ммоль) в ДМФА (15 мл) был добавлен по каплям нитрометан (234 мкл, 533 мг, 3.75 ммоль). После перемешивания в течении 45 минут при комнатной температуре были добавлены насыщенный раствор NH₄Cl (20 мл) и EtOAc (25 мл) и водная и органическая фазы отделены. Дополнительная экстракция водного слоя EtOAc (3 x 25 мл) и объединенный органический слой был осушен Na₂SO₄, отфильтрован и растворитель был удален при пониженном давлении. Остаток был очищен колоночной хроматографией на силикагеле (циклогексан/EtOAc 4:1) с выходом 4-(2-иодофенил)-2-метил-2*H*-1,2,3-триазола **74d1** 366 мг, 51% (коричневое масло).

¹H ЯМР (360 МГц, CDCl₃): δ 7.99 (с, 1H), 7.96 (дд, *J* = 8.0, 1.2 Гц, 1H), 7.54 (дд, *J* = 7.7, 1.7 Гц, 1H), 7.40 (тд, *J* = 7.5, 1.1 Гц, 1H), 7.06 (тд, *J* = 7.5, 1.6 Гц, 1H), 4.26 (с,

3H). ^{13}C ЯМР (91 МГц, CDCl_3): δ 148.7, 140.2, 135.4, 133.7, 130.6, 129.9, 128.3, 96.9, 41.8. Данные ЯМР спектров совпадают с известными в литературе [88].

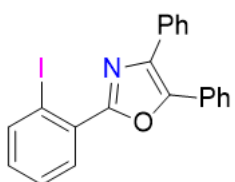
Синтез 2-(2-иодофенил)-4,5-дифенил-1H-имидазола 79f1



Согласно опубликованной процедуре [88], 2-иодобензальдегид *SMI* (5 ммоль, 1,16 г) был растворен в MeOH (8 мл) и 1,2-дифенилэтан-1,2-дион (5 ммоль, 1,051 г) и NH_4OAc (20 ммоль, 1,542 г) были добавлены. Реакционная смесь кипятили в течение 7 часов, далее полученная суспензия охлаждалась до комнатной температуры и хранилась при 4 °C в течение 1 часа. Смесь фильтровали и осадок промывали на фильтре EtOH (2 × 3 мл), что позволило получить 2-(2-иодофенил)-4,5-дифенил-1H-имидазол **79f1**. Выход: 1,67 г, 79%. Белый порошок. $T_{\text{пл}} = 242 - 243$ °C (лит. 242 – 244 °C [88]).

^1H ЯМР (600 МГц, $\text{DMSO}-d_6$) δ 12.60 (с, 1H), 8.04 (дд, $J = 7.8$, 0.6 Гц, 1H), 7.65 (дд, $J = 7.8$, 1.8 Гц, 1H), 7.57 (д, $J = 7.8$ Гц, 2H), 7.54 – 7.50 (м, 3H), 7.43 (т, $J = 7.8$ Гц, 2H), 7.36 (т, $J = 7.2$ Гц, 1H), 7.31 (т, $J = 7.8$ Гц, 2H), 7.24 – 7.19 (м, 2H). ^{13}C ЯМР (150 МГц, $\text{DMSO}-d_6$) δ 146.6, 139.9, 136.3, 135.9, 135.2, 131.0, 130.9, 130.4, 128.7, 128.2, 128.1, 127.7, 127.6, 127.1, 126.5, 97.5. Данные ЯМР спектров совпадают с известными в литературе [88].

Синтез 2-(2-иодофенил)-4,5-дифенилоксазола 79g1



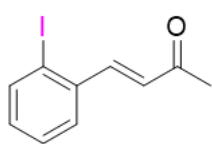
Согласно ранее опубликованной методике [88], 2-иодобензойная кислота (10 ммоль, 2,48 г) была растворена в сухом ТГФ (30 мл) и бензоин (11 ммоль, 2,335 г), DCC (11 ммоль, 2,27 г) и DMAP (1 ммоль, 0,122 г) были добавлены к раствору. После 6 часов перемешивания при комнатной температуре, реакционная масса была отфильтрована и осадок на фильтре промыли ТГФ (30 мл). Растворитель удалили под пониженным давлением. Остаток растворили в DCM (30 мл) и промыли 1M раствором HCl (20 мл), насыщенным раствором NaHCO_3 (20 мл) и брином. Органический слой сушили над безводным Na_2SO_4 , отфильтровывали и концентрировали под пониженным давлением. Остаток суспендировали в EtOH (10 мл), добавляли NH_4OAc (25 ммоль, 1,93 г) и кипятили реакционную массу в течение 14 часов. Далее реакционную массу охлаждали до комнатной температуры,

добавляли 10 мл EtOH и фильтровали, дополнительно промывали EtOH и водой. Полученный осадок растворяли в концентрированной серной кислоте (10 мл) и перемешивали в течение 14 часов при комнатной температуре. Далее смесь выливали в воду со льдом (300 мл) и экстрагировали EtOAc (400 мл). Органический слой сушили над безводным Na₂SO₄, фильтровали и концентрировали под пониженным давлением. Остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (циклогексан: EtOAc - 30:1), что позволило получить 2-(2-иодофенил)-4,5-дифенилоксазол **79g1**. Выход: 1,32 г, 31%. Желтоватый порошок. T_{пл} = 111 – 112 °С (лит. 110 – 111 °С [88]).

¹H ЯМР (600 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 8.13 (дд, *J* = 7.8, 0.6 Гц, 1H), 8.01 (дд, *J* = 7.8, 1.2 Гц, 1H), 7.71 – 7.69 (м, 4H), 7.61 – 7.59 (м, 1H), 7.51 – 7.41 (м, 6H), 7.30 (тд, *J* = 7.8, 1.2 Гц, 1H). ¹³C ЯМР (150 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 159.1, 145.6, 141.1, 135.7, 132.0, 131.7, 131.1, 131.0, 129.3, 129.1, 128.8, 128.5, 128.5, 128.0, 127.6, 126.5, 94.6.

Синтез 3-(2-иодофенил)-5-метил-1H-пиразола **79m1**

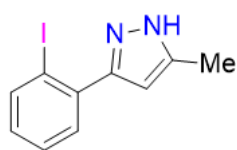
79m1 был получен по опубликованной ранее методике [88]. В пробирку для микроволнового реактора добавили раствор 2-иодобензальдегида **SM1** (10 ммоль, 2,32 г) в ацетоне (25 мл), к смеси был добавлен ацетат пиперидиния (2 ммоль, 0,29 г). Пробирка была закрыта, и реакция нагревалась в микроволновом реакторе в течение 2 часов при 75 °С (0-300 Вт). После окончания реакции к смеси добавили EtOAc (20 мл) и насыщенный раствор NaHCO₃ (25 мл), слои были разделены и водный слой экстрагировали EtOAc (3 × 20 мл). Объединенный органический слой сушили над безводным Na₂SO₄, фильтровали и растворитель удаляли под пониженным давлением. Остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (циклогексан:EtOAc - 20:1), что позволило получить (*E*)-4-(2-иодофенил)бут-3-ен-2-он **79m1'**. Выход: 1,77 г, 65%. Желтый порошок. T_{пл} = 52 – 53 °С (лит. 52 – 53 °С [88]).



¹H ЯМР (600 МГц, CDCl₃) δ 7.90 (д, *J* = 7.9 Гц, 1H), 7.73 (д, *J* = 16.2 Гц, 1H), 7.57 (д, *J* = 7.7 Гц, 1H), 7.38 – 7.36 (м, 1H), 7.08 – 7.05 (м, 1H), 6.54 (д, *J* = 16.2 Гц, 1H), 2.43 (с, 3H). ¹³C ЯМР (150 МГц, CDCl₃)

δ 198.3, 146.9, 140.2, 137.8, 131.6, 130.2, 128.8, 127.5, 101.8, 27.3. Данные ЯМР спектров совпадают с известными в литературе [88].

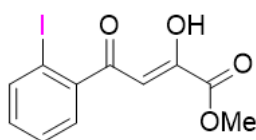
Согласно опубликованной методике [88], (*E*)-4-(2-иодофенил)бут-3-ен-2-он **79m1'** (3 ммоль, 0,816 г) и *n*-толуолсульфонил гидразин (3,6 ммоль, 0,67 г) были суспендированы в воде (12 мл). К полученной смеси добавляли NaOH (4,5 ммоль, 0,18 г) и ТВАВ (4,5 ммоль, 1,451 г) и реакция проводилась при перемешивании при 80 °С в течение 13 часов. После этого реакционная масса разбавлялась EtOAc (50 мл) и брином (50 мл), водный слой экстрагировали EtOAc (50 мл). Объединенный органический слой был дополнительно промыт брином, высушен над безводным Na₂SO₄, отфильтрован и сконцентрирован под пониженным давлением. Полученный остаток очищали с помощью колоночной хроматографией на силикагеле (циклогексан:EtOAc - 1:1), что позволило получить 3-(2-иодофенил)-5-метил-1*H*-пиразол **79m1**. Выход: 0,62 г, 73%. Желтоватый порошок. $T_{пл} = 145 - 147$ °С (лит. 144 – 146 °С [88]).



¹H ЯМР (600 МГц, CDCl₃) δ 11.11 (ш.с, 1H), 7.93 (дд, $J = 7.8, 1.2$ Гц, 1H), 7.45 (д, $J = 7.2$ Гц, 1H), 7.36 – 7.34 (м, 1H), 7.02 (тд, $J = 7.8, 1.8$ Гц, 1H), 6.34 (с, 1H), 2.26 (с, 3H). ¹³C ЯМР (150 МГц, CDCl₃) δ 151.4, 142.2, 140.1, 138.2, 130.8, 129.6, 128.2, 105.5, 97.6, 12.0.

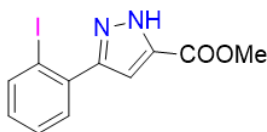
Синтез 3-(2-иодофенил)-1*H*-пиразол-5-карбоксилата **79n1**

Согласно литературной методике [126], 2'-иодоацетофенон **SM2** (15 ммоль, 3,691 г) и диметилноксалат (30 ммоль, 3,54 г) были растворены в сухом ТГФ (60 мл). К данной смеси медленно добавили *t*-BuOK (30 ммоль, 3,366 г) и перемешивали при комнатной температуре в течение 18 часов. Далее реакцию останавливали добавлением насыщенного раствора NH₄Cl (60 мл) и воды (40 мл). Водный слой экстрагировали Et₂O (3 × 60 мл). Объединенный органический слой промывали брином и сушили над безводным Na₂SO₄. Осушитель отфильтровывали и растворитель отгоняли. Остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (циклогексан:EtOAc - 9:1), что позволило получить метил (*Z*)-2-гидрокси-4-(2-иодофенил)-4-оксобут-2-енат **79n1'**. Выход: 3,15 г, 63%. Желтоватый порошок. $T_{пл} = 63 - 64$ °С (лит. 62 – 63 °С [126]).



^1H ЯМР (600 МГц, CDCl_3) δ 14.41 (ш. с, 1H), 7.98 (д, $J = 7.8$ Гц, 1H), 7.51 (д, $J = 7.8$ Гц, 1H), 7.45 (т, $J = 7.2$ Гц, 1H), 7.19–7.16 (м, 1H), 6.84 (с, 1H), 3.93 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (150 МГц, CDCl_3) δ 195.9, 166.7, 162.4, 141.4, 141.2, 132.7, 129.6, 128.4, 102.9, 92.5, 53.4. Данные ЯМР спектров совпадают с известными в литературе [126].

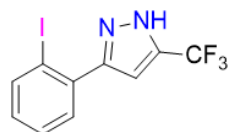
Согласно опубликованной методике [126], метил (*Z*)-2-гидрокси-4-(2-иодофенил)-4-оксобут-2-енат **79n1'** (5 ммоль, 1,66 г) растворяли в AcOH (15 мл) и добавляли к раствору гидрат гидразина (5,5 ммоль, 0,27 мл). Реакционную массу кипятили в течение 5 часов после чего упаривали при пониженном давлении. Остаток растворяли EtOAc (50 мл) и промывали насыщенным раствором NaHCO_3 (2×50 мл) и бринном. Органический слой сушили над безводным Na_2SO_4 , фильтовали и концентрировали под пониженным давлением, что позволило получить метил 3-(2-иодофенил)-1*H*-пиразол-5-карбоксилат **79n1**. Выход: 1,63 г, 99%. Светло желтый порошок. $T_{\text{пл}} = 125 - 126$ °C (лит. $125 - 126$ °C [126]).



^1H ЯМР (600 МГц, CDCl_3) δ 11.22 (с, 1H), 7.96 (д, $J = 7.8$ Гц, 1H), 7.47 (дд, $J = 7.2, 1.2$ Гц, 1H), 7.42–7.39 (м, 1H), 7.14 (с, 1H), 7.09 (тд, $J = 7.8, 1.8$ Гц, 1H), 3.94 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (151 МГц, CDCl_3): δ 195.8, 166.5, 162.3, 141.2, 141.0, 132.6, 129.4, 128.2, 102.7, 92.4, 53.3.

Данные ЯМР спектров совпадают с известными в литературе [126].

Синтез 3-(2-иодофенил)-5-(трифторометил)-1*H*-пиразола **79o1**



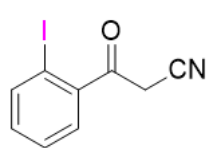
Согласно опубликованной методике [126], 2'-иодоацетофенон **SM2** (15 ммоль, 3,691 г) был растворен в сухом ТГФ (50 мл) и к полученному раствору порциями добавили *t*-BuOK (18 ммоль, 2,02 г) и после по каплям добавили этил(трифтор)ацетат (22,5 ммоль, 2,69 г). Реакционную массу перемешивали при комнатной температуре в течение 16 часов, после чего реакция была остановлена добавлением насыщенного раствора NH_4Cl (50 мл). Водный слой экстрагировали Et_2O (3×50 мл). Объединенный органический слой сушили над безводным Na_2SO_4 , фильтовали и фильтрат упаривали под пониженным давлением. Остаток растворяли в AcOH (15 мл) и добавляли к раствору гидрат гидразина (0,5 мл). После чего смесь кипятили в

течение 3 часов и после концентрировали под пониженным давлением. Остаток растворяли в EtOAc (150 мл), промывали насыщенным раствором NaHCO₃ (2 × 75 мл), брином и органический слой сушили над безводным Na₂SO₄, фильтровали и отгоняли растворитель под пониженным давлением. Очистка с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (циклогексан:EtOAc - 10:1→5:1) позволила получить 3-(2-иодофенил)-5-(трифторометил)-1H-пиразол **79o1**. Выход: 1,62 г, 32%. Бесцветный порошок. T_{пл} = 134 – 135 °С (лит. 134 – 135 °С [126]).

¹H ЯМР (601 МГц, CDCl₃) δ 10.53 (с, 1H), 8.00 (дд, J = 8.0, 1.2 Гц, 1H), 7.46 (тд, J = 7.5, 1.2 Гц, 1H), 7.40 (дд, J = 7.7, 1.8 Гц, 1H), 7.15 (тд, J = 7.8, 1.8 Гц, 1H), 6.77 (с, 1H). ¹³C ЯМР (151 МГц, CDCl₃): δ 145.7, 142.9 (кв, J = 42.2 Гц), 140.4, 133.5, 130.9, 130.7, 128.5, 121.0 (кв, J = 268.9 Гц), 104.7, 96.9. Данные ЯМР спектров совпадают с известными в литературе [126].

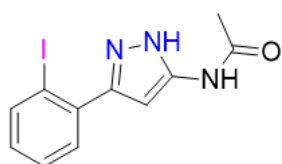
Синтез N-(3-(2-иодофенил)-1H-пиразол-5-ил)ацетамида **79p1**

Согласно опубликованной методике [126], NaN (60% дисперсия в минеральном масле, 30 ммоль, 1,2 г) был суспендирован в смеси сухого ТГФ (10 мл) и сухого MeCN (20 ммоль, 1 мл). К смеси был добавлен метил 2-иодобензоат (10 ммоль, 2,621 г) и реакционную массу кипятили в течение 2 часов. После охлаждения до комнатной температуры, реакционная масса была остановлена аккуратным добавлением H₂O (2 мл) и нейтрализована 1M раствором HCl. Смесь была проэкстрагирована EtOAc (3 × 50 мл) и объединенный органический слой промывали брином после чего сушили над безводным Na₂SO₄. Осушитель отфильтровывали и фильтрат концентрировали под пониженным давлением. Остаток был перекристаллизован из смеси циклогексан:EtOAc - 5:1, что позволило получить 3-(2-иодофенил)-3-оксопропаннитрил **79p1'**. Выход: 2,14 г, 79%. Бежевый порошок. T_{пл} = 90 – 91 °С (лит. 91 – 92 °С [126]).



¹H ЯМР (600 МГц, CDCl₃) δ 7.99 (д, J = 7.8 Гц, 1H), 7.50 – 7.45 (м, 2H), 7.24 – 7.21 (м, 1H), 4.07 (с, 2H). ¹³C ЯМР (150 МГц, CDCl₃) δ 190.9, 141.4, 141.0, 133.4, 129.0, 128.6, 113.4, 91.5, 31.7. Данные ЯМР спектров совпадают с известными в литературе [126].

Согласно опубликованной методике [126], 3-(2-иодофенил)-3-оксопропаннитрил **79p1'** (3 ммоль, 0,813 г) был растворен в AcOH (15 мл), к раствору добавили гидрат гидразина (4,5 ммоль, 0,22 мл) и реакционную смесь кипятили в течение 7 часов. После охлаждения до комнатной температуры к смеси добавили воду (50 мл) и экстрагировали водный слой EtOAc (2 × 75 мл). Объединенный органический слой промывали насыщенным раствором NaHCO₃ (4 × 50 мл), сушили над безводным Na₂SO₄. Осушитель фильтровали и концентрировали под пониженным давлением. Остаток экстрагировали горячей смесью циклогексан:EtOAc - 3:1, что позволило получить N-(3-(2-иодофенил)-1H-пиразол-5-ил)ацетамид **79p1**. Выход: 0,589 г, 60%. Бежевый порошок. T_{пл} = 191 – 193 °C (лит. 191 – 193 °C [126]).



¹H ЯМР (601 МГц, CDCl₃) δ 7.99 (дд, *J* = 8.0, 1.1 Гц, 1H), 7.48 (тд, *J* = 7.5, 1.1 Гц, 1H), 7.45 (дд, *J* = 7.7, 1.9 Гц, 1H), 7.23 (ддд, *J* = 7.9, 7.2, 1.9 Гц, 1H), 4.06 (с, 2H). ¹³C ЯМР (151 МГц, CDCl₃): δ 190.7, 141.3, 140.9, 133.2, 128.8, 128.5, 113.2, 91.4, 31.5. Данные ЯМР спектров совпадают с известными в литературе [126].

Синтез 3-(2-иодофенил)-5-фенил-1H-пиразолов **79q1-79s1**

Общая методика 3: согласно опубликованной методике [126], соответствующая 2-аминобензойная кислота (10 ммоль) была суспендирована в концентрированной соляной кислоте (10 мл) при 0 °C и к смеси была добавлена вода (5 мл). Смесь перемешивали в течение 15 минут при 0 °C перед добавлением по каплям в течение 5 минут раствора NaNO₂ (13 ммоль, 0,9 г) в H₂O (3 мл). Перемешивание продолжали при 0 °C в течение 1,5 часов при 0 °C после чего добавляли по каплям в течение 10 минут раствор KI (50 ммоль, 8,3 г) в H₂O (12 мл). Реакционная масса нагревалась до комнатной температуры в течение 1 часа и перемешивание продолжали в течение 21 часа. После к реакционной массе добавляли воду (50 мл) и водный слой экстрагировали (3 × 50 мл). Объединенный органический слой промывали насыщенным раствором Na₂S₂O₃ (50 мл) и брином, после чего сушили над безводным Na₂SO₄. Осушитель отфильтровывали и фильтрат концентрировали под пониженным давлением, что позволяло получить

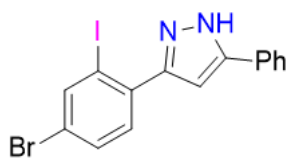
соответствующую 2-иодобензойную кислоту **79q1'-79s1'**, которая была использована без дополнительной очистки.

К раствору соответствующей 2-иодобензойной кислоты **79q1'-79s1'** (8 ммоль) в сухом ТГФ (8 мл) был в течение 10 минут при 0 °С добавлен комплекс $\text{BH}_3 \cdot \text{DMS}$ (9,6 ммоль, 0,96 мл) и перемешивание продолжали в течение 15 часов при комнатной температуре. Реакцию останавливали добавлением метанола (0,5 мл) после чего медленно добавляли 1М раствор Na_2CO_3 (5 мл). К смеси добавляли воду (15 мл) и Et_2O (30 мл), слои разделяли и водный слой дополнительно экстрагировали Et_2O (2×30 мл). Объединенный органический слой был промыт бринном и высушен над безводным Na_2SO_4 . Осушитель фильтровали и маточный раствор упаривали под пониженным давлением, что позволяло получить замещенный (2-иодофенил)метанол. Технический продукт использовали без дополнительной очистки.

К раствору соответствующего (2-иодофенил)метанола с предыдущей стадии в хлороформе (50 мл) добавляли малыми порциями MnO_2 (75 ммоль, 6,53 г, прим. 10 экв.) и перемешивание продолжали в течение 62 часов при комнатной температуре. Смесь фильтровали через слой Celite (1 см) и осадок на фильтре дополнительно промывали хлороформом (2×30 мл). Растворитель удаляли при пониженном давлении и остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (циклогексан: EtOAc - 20:1, если не указано иного), что позволило получить замещенные 2- иодбензальдегиды **79q1''-79s1''**.

Согласно опубликованной методике [126], соответствующий 2-иодбензальдегид **79q1''-79s1''** (2 ммоль) и *n*-толуолсульфонил гидразид (2 ммоль, 0,372 г) были растворены в сухом толуоле (15 мл) в атмосфере аргона в герметично закрытой пробирке и смесь перемешивали в течение 1,5 часов при 50 °С. Реакцию охлаждали до комнатной температуры, добавляли NaOEt (5 ммоль, 0,34 г) и продолжали перемешивание в течение еще 15 минут при комнатной температуре. Раствор фенилацетилена (6 ммоль, 0,614 г) в сухом толуоле (15 мл) был добавлен к реакционной массе и реакцию продолжали при 90 °С в течение 14 – 16 часов. Далее к смеси добавляли воду (16 мл) и экстрагировали EtOAc (3×16 мл). Объединенный

органический слой промывали бринном, сушили над безводным Na_2SO_4 , осушитель фильтровали и фильтрат упаривали под пониженным давлением. Остаток очищали с помощью перекристаллизации из смеси циклогексан:EtOAc - 10:1, чтобы получить иодид **79q1-79s1**.

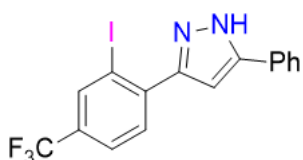


3-(4-Бromo-2-иодофенил)-5-фенил-1H-пиразол 79q1.

Выход: 0,498 г, 59% (Общая методика 3). Бесцветный порошок.

$T_{\text{пл}} = 171-172$ °С. (лит. $170 - 171$ °С [126]).

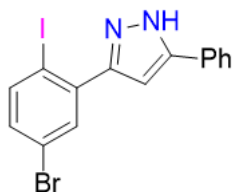
^1H ЯМР (600 МГц, CDCl_3) δ 10.61 (ш.с, 1H), 8.13 (д, $J = 1.8$ Гц, 1H), 7.72 (д, $J = 4.8$ Гц, 2H), 7.53 (дд, $J = 8.4, 1.8$ Гц, 1H), 7.44 (т, $J = 7.8$ Гц, 2H), 7.38 – 7.36 (м, 2H), 6.86 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (151 МГц, CDCl_3): δ 149.5, 147.1, 142.0, 135.8, 131.3, 131.3, 130.7, 128.9, 128.4, 125.7, 122.8, 103.7, 97.5. Данные ЯМР спектров совпадают с известными в литературе [126].



3-(2-Иодо-4-(трифторометил)фенил)-5-фенил-1H-пиразол 79r1.

Выход: 0,432 г, 52% (Общая методика 3). Бесцветный порошок. $T_{\text{пл}} = 158 - 159$ °С. (лит. $158 - 159$ °С [126]).

^1H ЯМР (600 МГц, CDCl_3) δ 11.16 (ш.с, 1H), 8.20 (с, 1H), 7.69 (д, $J = 7.2$ Гц, 2H), 7.62 (с, 2H), 7.44 – 7.41 (м, 2H), 7.39 – 7.36 (м, 1H), 6.93 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (150 МГц, CDCl_3) δ 140.8, 137.2 (кв, $J = 3.5$ Гц), 131.7 (кв, $J = 33$ Гц), 130.8, 130.4, 129.2, 128.8, 125.8, 125.2 (кв, $J = 3.5$ Гц), 122.9 (кв, $J = 271.5$ Гц), 104.1, 96.7. ^{19}F ЯМР (564 МГц, CDCl_3) δ -62.6. Данные ЯМР спектров совпадают с известными в литературе [126].



3-(5-Бromo-2-иодофенил)-5-фенил-1H-пиразол 79s1.

Выход: 0,566 г, 67% (Общая методика 3). Бесцветный порошок. $T_{\text{пл}} = 136 - 137$ °С. (лит. $136 - 137$ °С [126]).

^1H ЯМР (601 МГц, CDCl_3) δ 10.56 (с, 1H), 7.81 (д, $J = 8.4$ Гц, 1H), 7.72 (д, $J = 7.5$ Гц, 2H), 7.68 (д, $J = 2.5$ Гц, 1H), 7.46 (т, $J = 7.6$ Гц, 2H), 7.42 – 7.36 (м, 1H), 7.21 (дд, $J = 8.5, 2.4$ Гц, 1H), 6.88 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (151 МГц, CDCl_3): δ 149.6, 146.5, 141.3, 138.9, 133.3, 132.7, 130.5, 128.9, 128.4, 125.7, 122.5, 103.7, 95.1. Данные ЯМР спектров совпадают с известными в литературе [126].

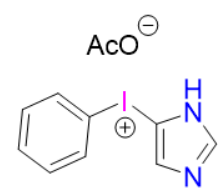
3.4 Получение арил(имидазолил)иодоний ацетатов 82a1-82q1

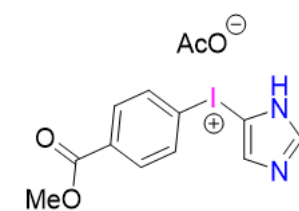
Синтез диарилиодониевых солей 82a1-82n1, 82p1, 82q1 осуществлялся по модифицированной литературной методике [135]. Все реакции проводились в атмосфере аргона.

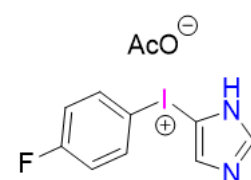
Общая методика 4 (описана для 5 ммоль арилиодида). В реакционную колбу добавляли в твердом виде NaIO_4 (1,05 экв., 5,25 ммоль, 1,12 г), NaOAc (2,2 экв., 11 ммоль, 0,902 г), и арилиодид (для твердых субстратов). Далее реакционный сосуд вакуумировали и перезаполняли аргоном (3 раза). Далее через обратный холодильник к реакционной массе добавляли смесь AcOH (7,5 мл) и Ac_2O (0,75 мл) (и арилиодида в случае жидких субстратов). Реакционная масса перемешивалась на масляной бане при 115 – 125 °С в течение 4 часов. Полная конверсия субстрата не достигалась, однако большее время реакции не приводило к увеличению выхода продукта. После реакция масса охлаждалась до комнатной температуры, к ней добавляли 30 мл воды и водный слой экстрагировали DCM (4 × 30 мл). Объединенные органические фракции сушили над безводным MgSO_4 , далее осушитель отфильтровывали и удаляли растворитель из субстрата под пониженным давлением. К остатку был добавлен соответствующий растворитель (5 мл) и имидазол (10 ммоль). Реакционная масса перемешивалась в течение 16 – 17 часов при комнатной температуре. Далее растворитель отгоняли под пониженным давлением и продукт осаждали из смеси $\text{MeCN}/\text{Et}_2\text{O}$. Осадок фильтровали и промывали MeCN (2 мл), далее Et_2O (3 × 10 мл).

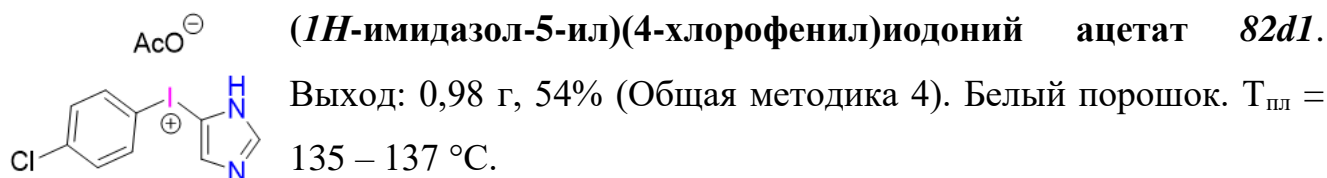
Общая методика 5 (описана для 5 ммоль арилиодида). в круглодонную колбу на 50 мл были помещены NaIO_4 (1,05 экв., 5,25 ммоль, 1,12 г), NaOAc (2,2 экв., 11 ммоль, 0,902 г) и арилиодид (для твердых субстратов). Колба вакуумировалась и перезаполнялась аргоном (3 раза). Далее смесь AcOH (7,5 мл) и Ac_2O (0,75 мл) (и арилиодида в случае жидких субстратов) была добавлена через обратный холодильник, и реакция протекала при 115 – 125 °С в течение 4 часов. По окончании реакции смесь охлаждалась до комнатной температуры и к ней было добавлено 30 мл воды. Водный слой экстрагировался DCM (4 × 30 мл). Объединенный органический слой был осушен безводным MgSO_4 . Растворитель был удален при пониженном давлении и к остатку добавлен пентан (200 мл). Колба

находилась при 4 °С в течении 3 часов. Выпавший осадок (диацетоксиидо)арена был отфильтрован и промыт пентаном. К полученному осадку был добавлен растворитель (5 мл), перемешивали в течение 10 минут при комнатной температуре после чего был добавлен соответствующий имидазол (2 эквивалента) и смесь перемешивали при комнатной температуре в течение еще 16-17 часов. Далее растворитель был удален при пониженном давлении и целевой продукт был высажен смесью MeCN/Et₂O. Осадок продукта был отфильтрован и промыт на фильтре MeCN (2 мл) и Et₂O (3 × 10 мл). Продукт был высушен под вакуумом.

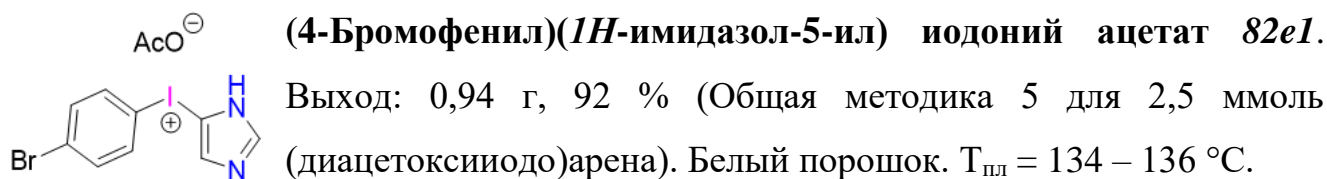
 **(1H-имидазол-5-ил)(фенил)иодоний ацетат 82a1**
 Выход: 1,35г, 82% (Общая методика 4). Белый порошок. ЯМР ¹H (400 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 7.93–7.90 (м, 2H), 7.69 (д, *J* = 0.8 Гц, 1H), 7.56–7.52 (м, 1H), 7.50 (д, *J* = 0.8 Гц, 1H), 7.46–7.42 (м, 2H), 1.77 (с, 3H). ЯМР ¹³C (100 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 173.3, 144.8, 133.3, 132.6, 131.2, 130.8, 118.1, 101.6, 23.1.

 **(1H-имидазол-5-ил)(4-(метоксикарбонил)фенил)иодоний ацетат 82b1**. Выход: 0,892 г, 46% (Общая методика 4). Белый порошок. *T*_{пл} = 135 – 136 °С.
¹H ЯМР (400 МГц, MeOD-*d*₄) δ 8.18–8.14 (м, 2H), 8.09–8.06 (м, 3H), 7.85 (д, *J* = 1.2 Гц, 1H), 3.92 (с, 3H), 1.89 (с, 3H). ¹³C (100 МГц, MeOD-*d*₄) δ 179.8, 166.8, 142.1, 135.5, 134.7, 133.3, 129.8, 121.8, 104.2, 53.2, 23.9. HRMS (ESI - положительная ионизация): рассчитано для C₁₁H₁₀IN₂O₂⁺ ([M – OAc]⁺): 328.9781, найдено: 328.9784.

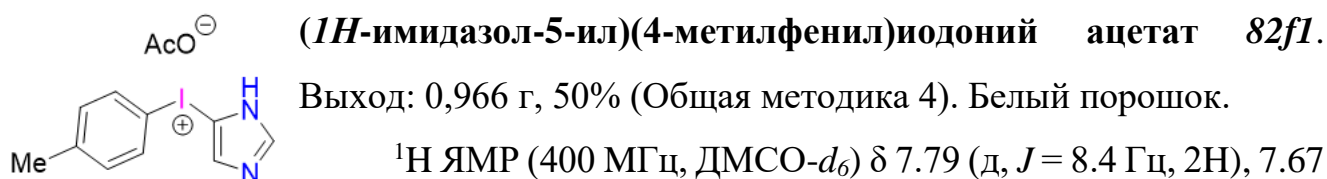
 **(1H-имидазол-5-ил)(4-фторофенил)иодоний ацетат 81c1**. Выход: 0,957 г, 72% (Общая методика 5 для 3,82 ммоль (диацетоксиидо)арена). Белый порошок. *T*_{пл} = 118 – 122 °С.
¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 7.94–7.91 (м, 2H), 7.59 (д, *J* = 0.8 Гц, 1H), 7.43 (д, *J* = 0.4 Гц, 1H), 7.34–7.30 (м, 2H), 1.81 (с, 3H). ¹³C (100 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 172.9, 163.3 (д, *J* = 247 Гц), 145.3, 135.7 (д, *J* = 8 Гц), 133.0, 118.3 (д, *J* = 23 Гц), 112.2, 101.4, 22.6. ¹⁹F ЯМР (376 МГц, ДМСО-*d*₆) δ -110.2 - -109.0 (м). HRMS (ESI - положительная ионизация): рассчитано для C₉H₇FIN₂⁺ ([M – OAc]⁺): 288.9632, найдено: 288.9651.



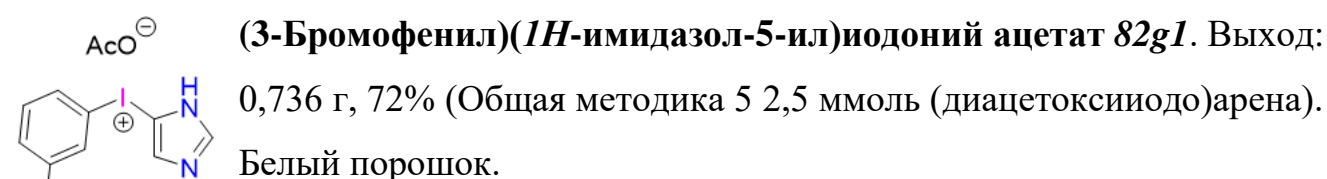
^1H ЯМР (400 МГц, MeOD- d_4) δ 8.06–8.02 (м, 3H), 7.85 (д, $J = 0.8$ Гц, 1H), 7.54–7.50 (м, 2H), 1.89 (с, 3H). ^{13}C (100 МГц, MeOD- d_4) δ 180.2, 143.1, 139.7, 136.9, 132.9, 130.8, 114.9, 103.4, 24.2. HRMS (ESI - положительная ионизация): рассчитано для $\text{C}_9\text{H}_7\text{ClIN}_2^+$ ($[\text{M} - \text{OAc}]^+$): 304.9337, найдено: 304.9328.



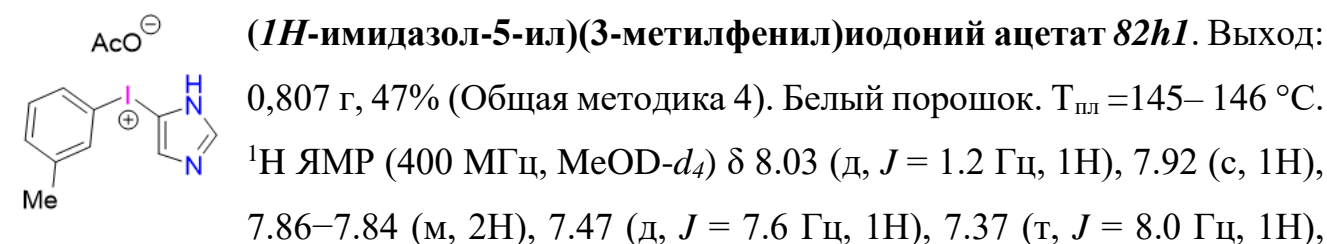
^1H ЯМР (400 МГц, MeOD- d_4) δ 8.04 (д, $J = 1.2$ Гц, 1H), 7.98–7.94 (м, 2H), 7.84 (д, $J = 1.2$ Гц, 1H), 7.69–7.65 (м, 2H), 1.89 (с, 3H). ^{13}C (100 МГц, MeOD- d_4) δ 180.1, 142.2, 137.1, 135.9, 129.8, 128.0, 115.7, 104.2, 24.1. HRMS (ESI - положительная ионизация): рассчитано для $\text{C}_9\text{H}_7\text{BrIN}_2^+$ ($[\text{M} - \text{OAc}]^+$): 348.8832, найдено: 348.8822.



^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 7.79 (д, $J = 8.4$ Гц, 2H), 7.67 (с, 1H), 7.50 (с, 1H), 7.25 (д, $J = 8.0$ Гц, 2H), 2.30 (с, 3H), 1.78 (с, 3H). ^{13}C (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 173.2, 144.6, 141.0, 133.3, 132.2, 131.7, 114.4, 101.8, 23.0, 20.7.

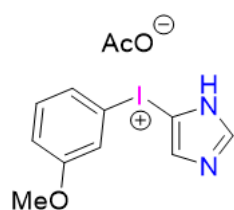


^1H ЯМР (400 МГц, MeOD- d_4) δ 8.29 (с, 1H), 8.05–8.03 (м, 2H), 7.85(с, 1H), 7.81 (д, $J = 8.0$ Гц, 1H), 7.42 (т, $J = 8.0$ Гц, 1H), 1.89 (с, 3H). ^{13}C (100 МГц, MeOD- d_4) δ 179.9, 142.1, 137.6, 136.4, 134.2, 134.1, 129.7, 125.1, 117.6, 104.5, 23.9. Данные ЯМР спектров совпадают с известными в литературе [135].



^1H ЯМР (400 МГц, MeOD- d_4) δ 8.03 (д, $J = 1.2$ Гц, 1H), 7.92 (с, 1H), 7.86–7.84 (м, 2H), 7.47 (д, $J = 7.6$ Гц, 1H), 7.37 (т, $J = 8.0$ Гц, 1H),

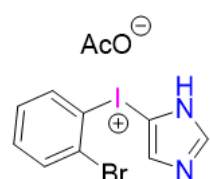
2.39 (с, 3H), 1.89 (с, 3H). ^{13}C (100 МГц, MeOD- d_4) δ 180.0, 143.8, 141.6, 135.7, 134.0, 132.5, 132.5, 129.1, 117.2, 104.3, 24.0, 21.3. HRMS (ESI - положительная ионизация): рассчитано для $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{IN}_2^+$ ($[\text{M} - \text{OAc}]^+$): 284.9883, найдено: 284.9866.



(1H-имидазол-5-ил)(3-метоксифенил)иодоний ацетат 82iI.

Выход: 0,828 г, 46% (Общая методика 4). Белый порошок.

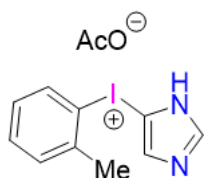
^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 7.70 (д, $J = 0.8$ Гц, 1H), 7.54–7.52 (м, 2H), 7.43 (ддд, $J = 8.0, 1.6, 0.8$ Гц, 1H), 7.35 (т, $J = 8.0$ Гц, 1H), 7.10 (ддд, $J = 8.4, 2.4, 0.8$ Гц, 1H), 3.75 (с, 3H), 1.77 (с, 3H). ^{13}C (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 173.3, 160.2, 144.7, 132.7, 131.8, 125.1, 118.8, 118.2, 116.5, 101.6, 55.7, 23.1.



(2-Бромфенил)(1H-имидазол-5-ил)иодоний ацетат 82jI. Выход:

0,742 г, 72% (Общая методика 5 для 2,51 ммоль (диацетокси)иодоарена). Белый порошок.

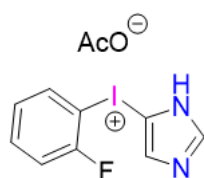
^1H ЯМР (400 МГц, MeOD- d_4) δ 8.26 (дд, $J = 8.0, 1.6$ Гц, 1H), 8.07 (д, $J = 0.8$ Гц, 1H), 7.91 (дд, $J = 8.0, 1.6$ Гц, 1H), 7.83 (д, $J = 1.2$ Гц, 1H), 7.56 (тд, $J = 7.6, 1.6$ Гц, 1H), 7.46 (тд, $J = 7.6, 1.6$ Гц, 1H), 1.89 (с, 3H). ^{13}C (100 МГц, MeOD- d_4) δ 179.9, 141.7, 139.4, 135.4, 134.9, 131.5, 129.5, 127.8, 123.2, 105.1, 23.9. Данные ЯМР спектров совпадают с известными в литературе [135].



(1H-имидазол-5-ил)(2-метилфенил)иодоний ацетат 82kI. Выход:

0,985 г, 57% (Общая методика 4). Белый порошок.

^1H ЯМР (400 МГц, MeOD- d_4) δ 8.21 (д, $J = 8.0$ Гц, 1H), 8.02 (д, $J = 0.4$ Гц, 1H), 7.81 (д, $J = 0.4$ Гц, 1H), 7.58–7.53 (м, 2H), 7.29–7.25 (м, 1H), 2.73 (с, 3H), 1.88 (с, 3H). ^{13}C (100 МГц, MeOD- d_4) δ 180.0, 142.1, 141.4, 138.0, 134.2, 132.7, 130.4, 128.7, 122.4, 104.0, 25.5, 24.0. Данные ЯМР спектров совпадают с известными в литературе [135].

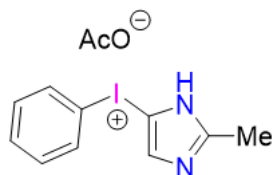


(1H-имидазол-5-ил)(2-фторофенил)иодоний ацетат 82lI. Выход:

0,652 г, 78% (Общая методика 5 для 2,51 ммоль (диацетокси)иодоарена). Белый порошок. $T_{\text{пл}} = 152 - 152$ °С.

^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 8.10 (ддд, $J = 7.6, 6.0, 1.6$ Гц, 1H), 7.64 (д, $J = 0.8$ Гц, 1H), 7.63–7.57 (м, 1H), 7.45 (тд, $J = 8.0, 1.2$ Гц, 2H), 7.24 (тд, $J = 7.6, 1.2$ Гц, 1H), 1,74 (с, 3H). ^{13}C (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 173.5, 159.3 (д, $J = 246$ Гц), 143.3, 136.6,

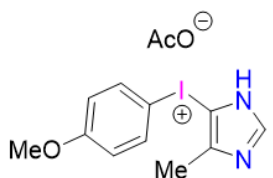
134.1 (д, $J = 7$ Гц), 130.8, 126.9 (д, $J = 3$ Гц), 116.3 (д, $J = 23$ Гц), 106.9 (д, $J = 24$ Гц), 103.9, 23.1. ^{19}F ЯМР (376 МГц, ДМСО- d_6) δ -99.1 - -99.0 (m). HRMS (ESI - положительная ионизация): рассчитано для $\text{C}_9\text{H}_7\text{FIN}_2^+$ ($[\text{M} - \text{OAc}]^+$): 288.9632, найдено: 288.9640.



(2-Метил-1H-имидазол-5-ил)(фенил)иодоний ацетат 82m1.

Выход: 0,999 г, 58% (Общая методика 5 для 5 ммоль (диацетокси)иодоарена). Белый порошок.

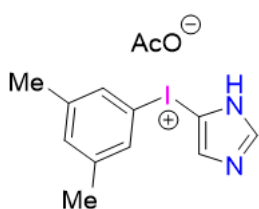
^1H ЯМР (400 МГц, MeOD- d_4) δ 8.08–8.05 (м, 2H), 7.93 (с, 1H), 7.68–7.63 (м, 1H), 7.54–7.48 (м, 2H), 2.42 (с, 3H), 1.89 (с, 3H). ^{13}C (100 МГц, MeOD- d_4) δ 180.1, 140.8, 138.5, 135.3, 133.2, 132.9, 117.2, 104.3, 24.1, 10.8. Данные ЯМР спектров совпадают с известными в литературе [135].



(4-Метоксифенил)(4-метил-1H-имидазол-5-ил) иодоний

ацетат 82n1. Выход: 0,447 г, 38% (Общая методика 5 для 3,16 ммоль (диацетокси)иодоарена). Белый порошок. $T_{\text{пл}} = 134\text{--}135$ °C.

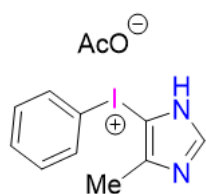
^1H ЯМР (400 МГц, MeOD- d_4) δ 7.96 (д, $J = 9.2$ Гц, 2H), 7.77 (с, 1H), 7.03 (д, $J = 9.2$ Гц, 2H), 3.83 (с, 3H), 2.49 (с, 3H), 1.88 (с, 3H). ^{13}C (100 МГц, MeOD- d_4) δ 180.0, 164.2, 140.4, 137.7, 137.5, 118.5, 105.9, 105.0, 56.3, 24.1, 10.8. ^{19}F ЯМР (376 МГц, ДМСО- d_6) δ -99.1 - -99.0 (m). HRMS (ESI - положительная ионизация): рассчитано для $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{IN}_2\text{O}^+$ ($[\text{M} - \text{OAc}]^+$): 314.9989, найдено: 314.9989.



(1H-имидазол-5-ил)(3,5-диметилфенил)иодоний ацетат 82p1.

Выход: 1,026 г, 57% (Общая методика 4). Белый порошок. $T_{\text{пл}} = 135\text{--}136$ °C.

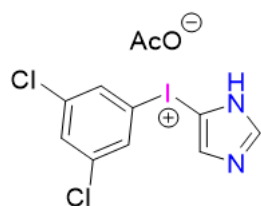
^1H ЯМР (400 МГц, MeOD- d_4) δ 8.02 (д, $J = 0.8$ Гц, 1H), 7.83 (д, $J = 0.8$ Гц, 1H), 7.70 (с, 2H), 7.29 (с, 1H), 2.34 (с, 6H), 1.89 (с, 3H). ^{13}C (100 МГц, MeOD- d_4) δ 180.1, 143.4, 141.7, 134.8, 132.8, 129.2, 117.0, 104.0, 24.1, 21.2. HRMS (ESI - положительная ионизация): рассчитано для $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{IN}_2^+$ ($[\text{M} - \text{OAc}]^+$): 299.0040, найдено: 299.0040.



(4-Метил-1H-имидазол-5-ил)(фенил)иодоний ацетат 82q1. Выход: 1,007 г, 59% (Общая методика 5 для 5 ммоль (диацетоксиидо)бензола). Белый порошок.

^1H ЯМР (400 МГц, MeOD- d_4) δ 8.05–8.02 (м, 2H), 7.79 (с, 1H), 7.67–7.63 (м, 1H), 7.53–7.48 (м, 2H), 2.50 (с, 3H), 1.89 (с, 3H). ^{13}C (100 МГц, MeOD- d_4) δ 180.1, 151.4, 135.5, 133.2, 132.9, 128.9, 117.4, 103.0, 24.1, 13.7. Данные ЯМР спектров совпадают с известными в литературе [135].

Синтез (3,5-дихлорофенил)(1H-имидазол-5-ил)иодоний ацетата 82o1



3,5-дихлороидобензол (2 ммоль, 0,546 г) растворяли в смеси AcOH (18 мл) и TfOH (12 ммоль, 1,1 мл). К полученной смеси порциями добавляли $\text{NaVO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (20 ммоль, 3,077 г) в течение 30 минут под током аргона. После смесь нагревали на масляной

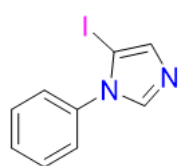
бане до 50 °C в течение 6 часов. После смесь охлаждали до комнатной температуры и добавляли 40 мл воды. Водный слой экстрагировали DCM (4 × 25 мл). Объединенные органические фракции сушили над MgSO_4 , фильтровали и отгоняли растворитель. 3,5-Дихлоро(диацетоксиидо)бензол (57%, 1,14 ммоль, 0,445 г) высаживали добавлением пентана. Полученный (диацетоксиидо)арен растворяли в MeOH (1,5 мл) и добавляли имидазол (2,3 ммоль, 0,156 г). Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 16 часов, после чего растворитель отгоняли под пониженным давлением. К остатку добавили MeCN (2 мл) и выпавший осадок отфильтровали и промыли Et_2O несколько раз, чтобы получить (3,5-дихлорофенил)(1H-имидазол-5-ил)иодоний ацетат **82o1**. Выход: 0,355 г, 78%. Белый порошок. $T_{\text{пл}} = 140 - 142$ °C.

^1H ЯМР (400 МГц, MeOD- d_4) δ 8.11 (д, $J = 1.6$ Гц, 2H), 8.06 (с, 1H), 7.87 (с, 1H), 7.75 (т, $J = 1.6$ Гц, 1H), 1.89 (с, 3H). ^{13}C (100 МГц, MeOD- d_4) δ 179.9, 142.0, 138.0, 133.5, 133.3, 129.7, 117.8, 105.3, 23.9. HRMS (ESI - положительная ионизация): рассчитано для $\text{C}_9\text{H}_6\text{Cl}_2\text{IN}_2^+$ ($[\text{M} - \text{OAc}]^+$): 338.8947, найдено: 338.8931.

3.5 Получение 1-арил-5-иодо-1H-имидазолов 82a-82q

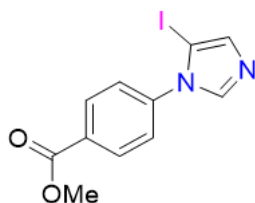
1-арил-5-иодо-1H-имидазолы были получены согласно опубликованной методике [135].

Общая методика 6: $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ (5 мол. %, 0,1 ммоль, 0,036 г), Cs_2CO_3 (1,5 экв., 3 ммоль, 0,978 г) и N-метилбензимидазол (если не указано иного) (20 мол. %, 0,4 ммоль, 0,053 г) были добавлены в круглодонную колбу на 50 мл. К смеси было добавлено 10 мл HFIP и реакционную массу перемешивали в течение 30 минут при комнатной температуре. Далее арил(имидазолил)иодоний ацетат **82a1-82q1** (2 ммоль) добавляли к смеси и реакцию проводили при нагревании масляной баней до 50 °C в течение 16 часов. После растворитель удаляли на роторном испарителе и продукт выделяли колоночной хроматографией на силикагеле (гексан:этилацетат - 10:1 → 3:2).



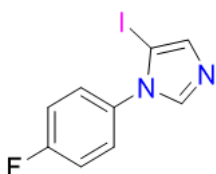
1-фенил-5-иодо-1H-имидазол 82a. Выход: 0,352 г, 65% (Общая методика 6). Бежевый порошок.

^1H ЯМР (400 МГц, $\text{DMSO-}d_6$) δ 8.05 (с, 1H), 7.59–7.51 (м, 3H), 7.44–7.42 (м, 2H), 7.19 (с, 1H). ^{13}C (100 МГц, $\text{DMSO-}d_6$) δ 140.5, 136.9, 136.7, 129.4, 128.9, 126.7, 74.1.



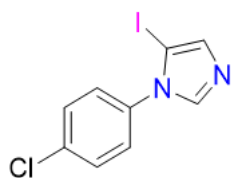
4-(5-Иодо-1H-имидазол-1-ил)бензоат 82b. Выход: 0,459 г, 70% (Общая методика 6). Белый порошок. $T_{\text{пл}} = 125 - 127$ °C.

^1H ЯМР (400 МГц, $\text{DMSO-}d_6$) δ 8.14–8.12 (м, 3H), 7.63 (д, $J = 7.6$ Гц, 2H), 7.24 (с, 1H), 3.90 (с, 3H). ^{13}C (100 МГц, $\text{DMSO-}d_6$) δ 165.5, 140.6, 140.4, 137.6, 130.3, 129.7, 126.8, 73.4, 52.5. HRMS (EI): рассчитано для $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{IN}_2\text{O}_2^+$ ($[\text{M}]^+$): 327.9703, найдено: 327.9703.



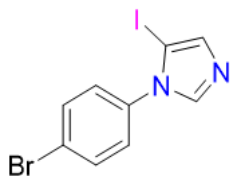
1-(4-Фторофенил)-5-иодоимидазол 82c. Выход: 0,271 г, 47% (Общая методика 6). Белый порошок. $T_{\text{пл}} = 93 - 95$ °C.

^1H ЯМР (400 МГц, $\text{MeOD-}d_4$) δ 7.99 (д, $J = 0.8$ Гц, 1H), 7.46–7.43 (м, 2H), 7.33–7.29 (м, 2H), 7.20 (д, $J = 0.8$ Гц, 1H). ^{13}C (100 МГц, $\text{MeOD-}d_4$) δ 164.3 (д, $J = 249.5$ Гц), 141.6, 137.6, 134.3 (д, $J = 3$ Гц), 130.3 (д, $J = 9.1$ Гц), 117.3 (д, $J = 24.2$ Hz), 74.2. ^{19}F NMR (376 МГц, $\text{MeOD-}d_4$) δ -113.7 - -113.6 (м). HRMS (EI): рассчитано для $\text{C}_9\text{H}_6\text{FIN}_2^+$ ($[\text{M}]^+$): 287.9554, найдено: 287.9553.



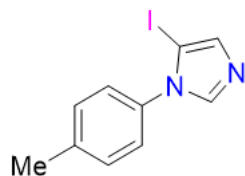
1-(4-Хлорофенил)-5-иодо-1H-имидазол 82d. Выход: 0,377 г, 62%
(Общая методика 6). Бежевый порошок.

^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 8.06 (д, $J = 0.4$ Гц, 1H), 7.65 (д, $J = 8.4$ Гц, 2H), 7.48 (д, $J = 8.4$ Гц, 2H), 7.20 (д, $J = 0.4$ Гц, 1H). ^{13}C (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 140.6, 137.1, 135.5, 133.6, 129.4, 128.6, 74.1.



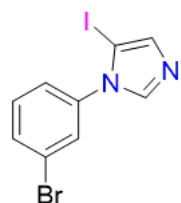
1-(4-Бромфенил)-5-иодо-1H-имидазол 82e. Выход: 0,401 г, 58%
(Общая методика 6). Светло коричневый порошок. $T_{\text{пл}} = 119\text{--}120$ °С.

^1H ЯМР (400 МГц, MeOD- d_4) δ 8.01 (д, $J = 1.2$ Гц, 1H), 7.75–7.72 (м, 2H), 7.37–7.35 (м, 2H), 7.21 (д, $J = 0.8$ Гц, 1H). ^{13}C (100 МГц, MeOD- d_4) δ 141.5, 137.9, 137.3, 133.8, 129.9, 124.4, 73.6. HRMS (ESI-положительная ионизация): рассчитано для $\text{C}_9\text{H}_7\text{BrIN}_2^+$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$): 348.8832, найдено: 348.8860.



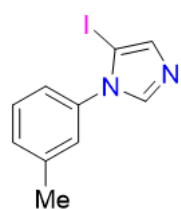
1-(4-Метилфенил)-5-иодоимидазол 82f. Выход: 0,392 г, 69%
(Общая методика 6). Бежевый порошок.

^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 8.00 (д, $J = 0.8$ Гц, 1H), 7.36 (д, $J = 8.4$ Гц, 2H), 7.29 (д, $J = 8.4$ Гц, 2H), 7.17 (д, $J = 0.8$ Гц, 1H), 2.39 (с, 3H). ^{13}C (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 140.5, 138.6, 136.8, 134.2, 129.8, 126.5, 74.3, 20.7.



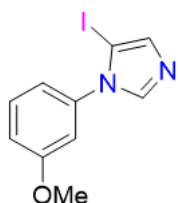
1-(3-Бромфенил)-5-иодо-1H-имидазол 82g. Выход: 0,377 г, 54%
(Общая методика 6). Светло коричневый порошок. $T_{\text{пл}} = 119\text{--}120$ °С.

^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 8.10 (с, 1H), 7.76–7.73 (м, 2H), 7.55–7.47 (м, 2H), 7.20 (с, 1H). ^{13}C (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 140.7, 138.0, 137.1, 131.8, 131.2, 129.4, 126.0, 121.8, 74.0.



1-(3-метилфенил)-5-иодо-1H-имидазол 82h. Выход: 0,426 г, 75%
(Общая методика 6). Бежевый порошок. $T_{\text{пл}} = 61\text{--}62$ °С.

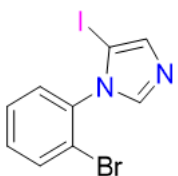
^1H ЯМР (400 МГц, MeOD- d_4) δ 7.95 (с, 1H), 7.43 (т, $J = 7.6$ Гц, 1H), 7.36 (д, $J = 7.6$ Гц, 1H), 7.22 (с, 1H), 7.19–7.17 (м, 2H), 2.44 (с, 3H). ^{13}C (100 МГц, MeOD- d_4) δ 141.4, 141.1, 138.0, 137.6, 131.2, 130.3, 128.5, 125.0, 73.7, 21.2. HRMS (ESI-положительная ионизация): рассчитано для $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{IN}_2^+$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$): 284.9883, найдено: 284.9874.



1-(3-Метоксифенил)-5-иодо-1H-имидазол 82i. Выход: 0,452 г, 75%
(Общая методика б). Бежевый порошок.

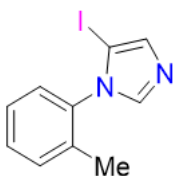
^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 8.04 (с, 1H), 7.47 (т, $J = 8.0$ Гц, 1H),
7.18 (с, 1H), 7.10 (дд, $J = 8.4, 2.4$ Гц, 1H), 7.01–6.98 (м, 2H), 3.82 (с, 3H).

^{13}C (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 159.7, 140.5, 137.6, 136.9, 130.2, 118.6, 114.6, 112.3, 73.8,
55.5.



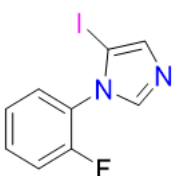
1-(2-Бромфенил)-5-иодо-1H-имидазол 82j. Выход: 0,42 г, 60%
(Общая методика б). Белый порошок.

^1H ЯМР (400 МГц, MeOD- d_4) δ 7.95 (д, $J = 1.2$ Гц, 1H), 7.83 (дд, $J = 8.0,$
1.2 Гц, 1H), 7.57 (тд, $J = 7.6, 1.6$ Гц, 1H), 7.53–7.48 (м, 1H), 7.44 (дд, $J = 7.6, 1.6$ Гц,
1H), 7.22 (д, $J = 1.2$ Гц, 1H). ^{13}C (100 МГц, MeOD- d_4) δ 141.6, 137.5, 137.0, 134.7,
132.9, 131.6, 129.8, 123.9, 74.9.



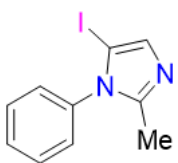
1-(2-Метилфенил)-5-иодо-1H-имидазол 82k. Выход: 0,318 г, 56%
(Общая методика б). Светло желтое масло.

^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 7.96 (д, $J = 0.8$ Гц, 1H), 7.49–7.44 (м,
2H), 7.40–7.36 (м, 1H), 7.24 (д, $J = 7.2$ Гц, 1H), 7.21 (д, $J = 0.8$ Гц, 1H), 1.95 (с, 3H).
 ^{13}C (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 140.5, 136.1, 136.1, 135.6, 130.9, 129.8, 128.5, 127.0, 75.2,
17.2.



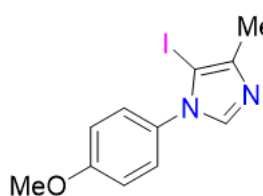
1-(2-Фторфенил)-5-иодо-1H-имидазол 82l. Выход: 0,288 г, 50%
(Общая методика б). Белый порошок. $T_{\text{пл}} = 60 - 62$ °С.

^1H ЯМР (400 МГц, MeOD- d_4) δ 7.99 (с, 1H), 7.64–7.58 (м, 1H), 7.45–7.36
(м, 3H), 7.23 (с, 1H). ^{13}C (100 МГц, MeOD- d_4) δ 158.7 (д, $J = 250$ Гц), 142.2, 137.4,
133.1 (д, $J = 8$ Гц), 131.0, 126.2 (д, $J = 4$ Гц), 125.9 (д, $J = 13$ Гц), 117.8 (д, $J = 20$ Гц),
74.8. ^{19}F NMR (376 МГц, MeOD- d_4) δ -123.2 - -113.1 (м). HRMS (EI): рассчитано
для $\text{C}_9\text{H}_6\text{FIN}_2^+$ ($[\text{M}]^+$): 287.9554, найдено: 287.9554.



1-Фенил-2-метил-5-иодо-1H-имидазол 82m. Выход: 0,230 г, 40%
(Общая методика б). Бежевый порошок.

^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 7.60–7.52 (м, 3H), 7.34–7.32 (м, 2H),
7.04 (с, 1H), 2.19 (с, 1H). ^{13}C (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 147.2, 137.1, 134.4, 129.5, 129.3,
128.2, 73.5, 14.5.

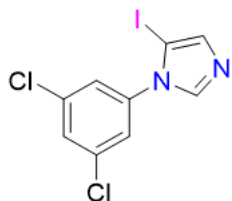


1-(4-Метоксифенил)-4-метил-5-иодо-1H-имидазол 82n.

Выход: 0,289 г, 46% (Общая методика б). Желтоватый порошок.

$T_{\text{пл}} = 83 - 85 \text{ } ^\circ\text{C}$.

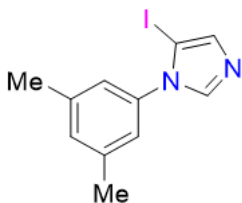
^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 7.93 (с, 1H), 7.32–7.28 (м, 2H), 7.10–7.06 (м, 2H), 3.82 (с, 3H), 2.16 (с, 3H). ^{13}C (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 159.3, 142.2, 140.1, 130.1, 128.1, 114.4, 74.3, 55.6, 14.6. HRMS (EI): рассчитано для $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{IN}_2\text{O}^+$ ($[\text{M}]^+$): 313.9911, найдено: 313.9911.



1-(3,5-Дихлорофенил)-5-иодо-1H-имидазол 82o.

Выход: 0,171 г, 58% (Общая методика б для 0,875 ммоль субстрата). Бежевый порошок. $T_{\text{пл}} = 127 - 131 \text{ } ^\circ\text{C}$.

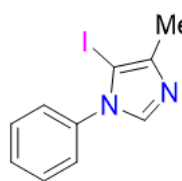
^1H ЯМР (400 МГц, MeOD- d_4) δ 8.06 (д, $J = 0.8$ Гц, 1H), 7.69–7.68 (м, 1H), 7.51 (д, $J = 2$ Гц, 2H), 7.23 (д, $J = 0.8$ Гц, 1H). ^{13}C (100 МГц, MeOD- d_4) δ 141.7, 140.0, 138.3, 136.8, 130.5, 127.1, 73.3. HRMS (ESI-положительная ионизация): рассчитано для $\text{C}_9\text{H}_6\text{Cl}_2\text{IN}_2^+$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$): 338.8947, найдено: 338.8966.



1-(3,5-Диметилфенил)-5-иодо-1H-имидазол 82p.

Выход: 0,375 г, 63% (Общая методика б). Бежевый порошок. $T_{\text{пл}} = 132 - 134 \text{ } ^\circ\text{C}$.

^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 7.99 (с, 1H), 7.17 (с, 2H), 7.03 (с, 2H), 2.35 (с, 6H). ^{13}C (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 140.4, 138.8, 136.8, 136.5, 130.2, 124.2, 74.0, 20.7. HRMS (EI): рассчитано для $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{IN}_2^+$ ($[\text{M}]^+$): 297.9961, найдено: 297.9961.



1-Фенил-4-метил-5-иодо-1H-имидазол 82q.

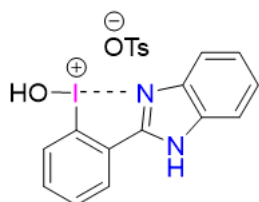
Выход: 0,484 г, 87% (Общая методика б). Бежевый порошок.

^1H ЯМР (400 МГц, MeOD- d_4) δ 7.95 (с, 1H), 7.58–7.53 (м, 3H), 7.39–7.37 (м, 2H), 2.27 (с, 3H). ^{13}C (100 МГц, MeOD- d_4) δ 144.0, 140.9, 138.6, 130.5, 130.4, 128.0, 73.0, 14.4.

3.6 Синтез [гидрокси(тозилокси)иодо]аренов 71a – 71f, 74a – 74l, 79d2, 79e2, 79h2, 79j2, 79n2 – 79s2

Общая методика 7: к раствору соответствующего иодоарена в соответствующем растворителе были добавлены *m*CPBA и *p*-TsOH·H₂O. Перемешивание продолжали при комнатной температуре до полной конверсии

субстрата (конверсию отслеживали по ТСХ). Далее растворитель удаляли под пониженным давлением и продукт высаживали Et₂O. Осадок отфильтровывали и промывали Et₂O несколько раз. Продукт сушили под вакуумом, что позволяло получить [гидрокси(тозилокси)иодо]арен **71a** – **71f**, **74a** – **74l**, **79d2**, **79e2**, **79h2**, **79j2**, **79n2** – **79s2**.



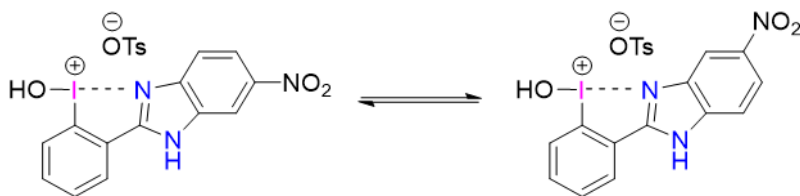
(2-(1H-бензо[d]имидазол-2-ил)фенил)(гидрокси)иодоний

тозилат 71a. Выход: 2,49 г, 98% (Общая методика 7 (иодоарен (5 ммоль, 1,601 г), *m*CPBA (77% содержание, 10 ммоль, 2,24 г), *p*-TsOH·H₂O (7 ммоль, 1,33 г) в TFE:DCM – 1:1 (25 мл)). Бежевый

порошок. T_{пл} = 191 – 192 °С.

¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 14.68 (ш. с, 1H), 9.08 (ш. с, 1H), 8.50 (дд, *J* = 7.2, 1.2 Гц, 1H), 8.11 (д, *J* = 8.0 Гц, 1H), 7.99 – 7.93 (м, 3H), 7.83 – 7.80 (м, 1H), 7.52 – 7.47 (м, 4H), 7.11 (д, *J* = 7.6 Гц, 2H), 2.28 (с, 3H). ¹³C ЯМР (100 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 151.2, 145.6, 137.8, 136.6, 134.0, 133.9, 131.3, 128.1, 128.1, 127.8, 125.5, 125.27, 124.6, 121.0, 116.8, 113.6, 20.8. HRMS (ESI - положительная ионизация): рассчитано для C₁₃H₁₀IN₂O⁺ ([M - TsO]⁺): 336.9838, найдено: 336.9832.

(2-(5-Нитро-1H-бензо[d]имидазол-2-ил)фенил)(гидрокси)иодоний

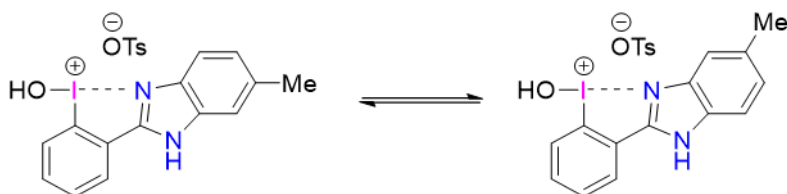


тозилат 71b.

Выход: 2,49 г, 90% (Общая методика 7 (иодоарен (5 ммоль, 1,826 г), *m*CPBA (77%

содержание, 10 ммоль, 2,24 г), *p*-TsOH·H₂O (7 ммоль, 1,33 г) в TFE:DCM – 1:1 (25 мл)). Желтый порошок. T_{пл} = 220 – 221 °С.

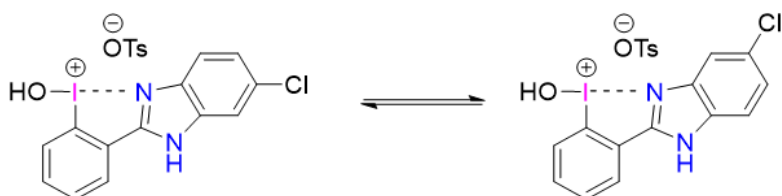
¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-*d*₆): δ 9.00 (д, *J* = 1.6 Гц, 1H), 8.61 (с, 1H), 8.55–8.51 (м, 2H), 8.35–8.30 (м, 2H), 8.12–8.09 (м, 2H), 8.05–7.93 (м, 4H), 7.49 (д, *J* = 7.6 Гц, 3H), 7.11 (д, *J* = 8.0 Гц, 3H), 2.28 (с, 4H); ¹³C ЯМР (100 МГц, ДМСО-*d*₆): δ 145.4, 144.1, 143.0, 141.3, 140.0, 139.2, 138.2, 136.5, 134.9, 133.6, 132.2, 131.6, 130.9, 129.0, 128.8, 128.4, 127.9, 127.7, 125.7, 125.1, 121.4, 121.3, 120.6, 119.9, 118.4, 117.5, 114.6, 113.7, 110.6, 21.0; HRMS (ESI - положительная ионизация): рассчитано для C₁₃H₉IN₃O₃⁺ ([M - TsO]⁺): 381.9689, найдено: 381.9685.



(2-(5-Метил-1H-бензо[d]имидазол-2-ил)фенил)(гидрокси)иодоний тозилат 71c. Выход: 2,19 г, 84%

(Общая методика 7 (иодоарен (5 ммоль, 1,671 г), *m*CPBA (77% содержание, 10 ммоль, 2,24 г), *p*-TsOH·H₂O (7 ммоль, 1,33 г) в TFE:DCM – 1:1 (25 мл)). Бежевый порошок. $T_{пл} = 176 - 177$ °C.

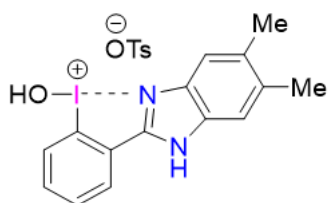
¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-*d*₆): δ 14.52 (ш. с, 1H), 14.46 (ш. с, 1H), 8.44–8.41 (м, 1H), 8.05 (д, *J* = 8.0 Гц, 1H), 7.95 – 7.91 (м, 1H), 7.87 (т, *J* = 7.4 Гц, 1H), 7.79 (д, *J* = 8.4 Гц, 1H), 7.71 (с, 1H), 7.62 (д, *J* = 8.4 Гц, 1H), 7.53–7.48 (м, 3H), 7.24 (т, *J* = 8.0 Гц, 1H), 7.11 (д, *J* = 8.0 Гц, 2H), 2.44 (д, *J* = 6.4 Гц, 3H), 2.27 (с, 3H); ¹³C ЯМР (100 МГц, ДМСО-*d*₆): δ 150.8, 150.6, 145.3, 138.0, 136.7, 135.4, 134.6, 134.2, 134.1, 133.7, 133.6, 132.0, 131.2, 128.2, 127.9, 127.7, 126.9, 126.0, 125.6, 125.2, 120.9, 120.8, 116.4, 116.3, 113.1, 112.9, 21.4, 21.3, 20.8; HRMS (ESI - положительная ионизация): рассчитано для C₁₄H₁₂IN₂O⁺ ([M - TsO]⁺): 350.9994, найдено: 350.9994.



(2-(5-Хлоро-1H-бензо[d]имидазол-2-ил)фенил)(гидрокси)иодоний тозилат 71d. Выход: 2,61 г, 96%

(Общая методика 7 (иодоарен (5 ммоль, 1,773 г), *m*CPBA (77% содержание, 10 ммоль, 2,24 г), *p*-TsOH·H₂O (7 ммоль, 1,33 г) в TFE:DCM – 1:1 (25 мл)). Бежевый порошок. $T_{пл} = 189 - 190$ °C.

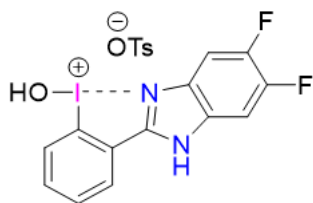
¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-*d*₆): δ 9.22 (ш. с, 1H), 8.44 (т, *J* = 7.0 Гц, 1H), 8.06 – 7.86 (м, 4H), 7.80 (с, 1H), 7.77 (д, *J* = 8.8 Гц, 1H), 7.52 (д, *J* = 8.0 Гц, 2H), 7.45 (д, *J* = 8.8 Гц, 1H), 7.12 (д, *J* = 7.6 Гц, 2H), 2.27 (с, 3H); ¹³C ЯМР (100 МГц, ДМСО-*d*₆): δ 152.3, 152.3, 145.1, 138.1, 137.4, 135.6, 134.8, 134.2, 134.1, 133.0, 131.3, 129.8, 128.7, 128.3, 127.7, 127.6, 125.6, 125.0, 124.9, 121.0, 120.9, 118.3, 116.6, 115.0, 113.3, 20.9; HRMS (ESI - положительная ионизация): рассчитано для C₁₃H₈ClIN₂⁺ ([M - TsO]⁺): 353.9415, найдено: 353.9415.



(2-(5,6-Диметил-1H-бензо[d]имидазол-2-

ил)фенил)(гидрокси)иодоний тозилат 71e. Выход: 0,97 г, 91% (Общая методика 7 (иодоарен (2 ммоль, 0,696 г), *m*CPBA (77% содержание, 4 ммоль, 0,896 г), *p*-TsOH·H₂O (2,8 ммоль, 0,532 г) в TFE:DCM – 1:1 (10 мл)). Бежевый порошок. T_{пл} = 185 – 186 °С.

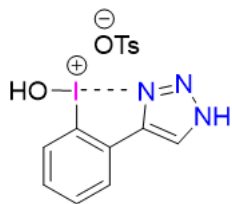
¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 14.40 (с, 1H), 8.44 (дд, *J* = 7.6, 1.6 Гц, 1H), 8.08 (д, *J* = 7.6 Гц, 1H), 7.97 – 7.88 (м, 2H), 7.71 (с, 1H), 7.54 (с, 1H), 7.49 (д, *J* = 8.0 Гц, 2H), 7.11 (д, *J* = 7.6 Гц, 2H), 2.39 (с, 3H), 2.37 (с, 3H), 2.28 (с, 3H), ¹³C ЯМР (100 МГц, ДМСО-*d*₆): δ 150.1, 145.6, 137.7, 135.0, 134.9, 133.6, 133.5, 132.4, 131.2, 128.1, 127.7, 125.5, 125.3, 120.7, 116.5, 113.1, 20.8, 20.1, 20.0; HRMS (ESI - положительная ионизация): рассчитано для C₁₅H₁₃IN₂⁺ ([M - TsO]⁺): 348.0118, найдено: 348.0120.



(2-(5,6-Дифторо-1H-бензо[d]имидазол-2-

ил)фенил)(гидрокси)иодоний тозилат 71f. Выход: 0,95 г, 87% (Общая методика 7 (иодоарен (2 ммоль, 0,71 г), *m*CPBA (77% содержание, 4 ммоль, 0,896 г), *p*-TsOH·H₂O (2,8 ммоль, 0,532 г) в TFE:DCM – 1:1 (10 мл)). Светло коричневый порошок. T_{пл} = 167 – 168 °С.

¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 14.95 (ш.с, 1H), 9.24 (ш. с, 1H), 8.49 (дд, *J* = 7.6, 1.6 Гц, 1H), 8.09 – 7.97 (м, 4H), 7.94 – 7.90 (м, 1H), 7.48 (д, *J* = 8.4 Гц, 2H), 7.11 (д, *J* = 8.0 Гц, 2H), 2.28 (с, 3H). ¹³C ЯМР (100 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 153.0, 145.5, 139.7, 137.9, 132.7 (д, *J* = 274 Гц), 132.4 (д, *J* = 11 Гц), 131.5, 129.9 (д, *J* = 12 Гц), 128.2, 126.3 (д, *J* = 251 Гц), 125.5, 120.8, 104.9 (д, *J* = 22 Гц), 102.1 (д, *J* = 23 Гц), 20.8. ¹⁹F ЯМР (376 Гц, ДМСО-*d*₆) δ -138.6 - -138.7 (м), -139.9 - -140.0 (м). HRMS (ESI - положительная ионизация): рассчитано для C₁₃H₇F₂IN₂⁺ ([M - TsO]⁺): 355.9616, найдено: 355.9621.

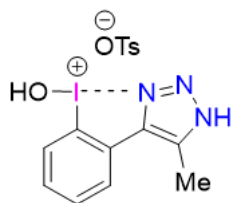


Гидрокси(2-(1H-1,2,3-триазол-4-ил)фенил)иодоний тозилат

74b. Выход: 0,848 г, 92% (Общая методика 7 (иодоарен (2 ммоль, 0,542 г), *m*CPBA (85% содержание, 2,2 ммоль, 0,446 г), *p*-TsOH·H₂O (2 ммоль, 0,38 г) в DCM (10 мл)). Белый порошок. T_{пл} =

136 - 138 °С.

^1H ЯМР (360 МГц, MeOD- d_4) δ 8.77 (с, 1H), 8.17 (д, $J = 5.4$ Гц, 1H), 7.93 (д, $J = 6.8$ Гц, 1H), 7.83 – 7.63 (м, 4H), 7.20 (д, $J = 6.3$ Гц, 2H), 2.34 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (90 МГц, MeOD- d_4) δ 145.6, 143.5, 141.7, 133.3, 132.8, 129.8, 129.5, 128.5, 128.3, 126.9, 123.4, 118.3, 21.3. HRMS (ESI - положительная ионизация): рассчитано для $\text{C}_9\text{H}_9\text{IN}_3\text{O}^+$ [M-OH-TsO+MeO] $^+$: 301.97849, найдено: 301.97815.

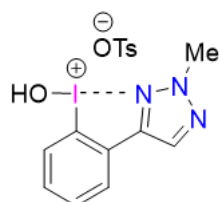


Гидрокси(2-(5-метил-1H-1,2,3-триазол-4-ил)фенил)иодоний

тозилат 74c. Выход: 1,66 г, 88% (Общая методика 7 (иодоарен (4 ммоль, 1,14 г), *m*CPBA (85% содержание, 4,4 ммоль, 0,89 г), *p*-TsOH·H₂O (4 ммоль, 0,76 г) в DCM (20 мл)). Бесцветный порошок.

$T_{\text{пл}} = 162 - 163$ °C.

^1H ЯМР (360 МГц, ДМСО- d_6) δ 9.73 (ш. с, 1H), 8.09 (дд, $J = 7.2, 1.7$ Гц, 1H), 7.95 (д, $J = 7.7$ Гц, 1H), 7.83 – 7.70 (м, 2H), 7.47 (д, $J = 8.0$ Гц, 2H), 7.10 (д, $J = 7.9$ Гц, 2H), 2.70 (с, 3H), 2.27 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (90 МГц, ДМСО- d_6) δ 145.4, 139.9, 137.8, 132.8, 131.2, 131.1, 128.1, 127.7, 127.1 (2 x C), 125.5, 117.7, 20.8, 9.3. HRMS (ESI - положительная ионизация): рассчитано для $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{IN}_3\text{O}^+$ [M-OH-TsO+MeO] $^+$: 315.99414, найдено: 315.99403.

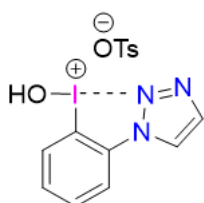


Гидрокси(2-(2-метил-2H-1,2,3-триазол-4-ил)фенил)иодоний

тозилат 74d. Выход: 0,337 г, 57% (Общая методика 7 (иодоарен (1,25 ммоль, 0,356 г), *m*CPBA (85% содержание, 1,38 ммоль, 0,279 г), *p*-TsOH·H₂O (1,25 ммоль, 0,238 г) в DCM (7 мл)). Продукт был

дополнительно суспендирован в MeCN (10 мл), отфильтрован, промыт MeCN (2 мл) и EtOAc (4 мл). Бесцветный порошок. $T_{\text{пл}} = 151 - 153$ °C.

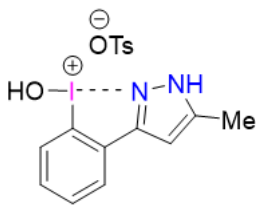
^1H ЯМР (360 МГц, ДМСО- d_6) δ 10.57 (ш.с, 1H), 8.60 (с, 1H), 8.22 (д, $J = 6.8$ Гц, 1H), 8.06 (д, $J = 7.3$ Гц, 1H), 7.86 – 7.72 (м, 2H), 7.46 (д, $J = 7.8$ Гц, 2H), 7.10 (д, $J = 7.8$ Гц, 2H), 4.34 (с, 3H), 2.27 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (90 МГц, ДМСО- d_6): δ 146.0, 145.7, 137.6, 132.0 (3 x C), 130.2, 129.2, 128.3, 128.1, 125.5, 120.1, 42.4, 20.8. HRMS (ESI - положительная ионизация) рассчитано для $\text{C}_9\text{H}_9\text{IN}_3\text{O}^+$ [M-TsO] $^+$: 301.97848, найдено: 301.97854.



Гидрокси(2-(1H-1,2,3-триазол-1-ил)фенил)иодоний тозилат 74e.

Выход: 0,711 г, 82% (Общая методика 7 (иодоарен (1,9 ммоль, 0,515 г), *m*CPBA (85% содержание, 2,1 ммоль, 0,424 г), *p*-TsOH·H₂O (1,9 ммоль, 0,361 г) в DCM (10 мл)). Продукт был промыт EtOAc (10 мл), после суспендирован в MeCN (5 мл), отфильтрован и дополнительно промыт MeCN (2 мл) и Et₂O (3×10 мл). Бесцветные кристаллы. T_{пл} = 132 - 133 °С.

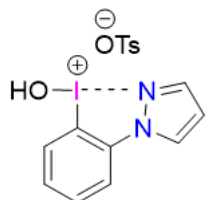
¹H ЯМР (360 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 10.91 (ш. с, 1H), 9.38 (с, 1H), 8.39 – 8.29 (м, 2H), 8.06 (дд, *J* = 7.6 Гц, 1H), 7.90 (т, *J* = 7.2 Гц, 1H), 7.84 (т, *J* = 7.4 Гц, 1H), 7.47 (д, *J* = 8.0 Гц, 2H), 7.10 (д, *J* = 7.8 Гц, 2H), 2.28 (с, 3H). ¹³C ЯМР (90 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 145.6, 138.0, 137.0, 133.6, 132.9, 131.8, 130.3, 128.3, 125.7, 124.8, 121.8, 111.2, 21.0. HRMS (ESI - положительная ионизация) рассчитано для C₈H₇IN₃O⁺ [M-TsO]⁺: 287.96283, found: 287.96309.



Гидрокси(2-(5-метил-1H-пиразол-3-ил)фенил)иодоний тозилат 74f.

Выход: 0,163 г, 82% (Общая методика 7 (иодоарен (0,42 ммоль, 0,515 г), *m*CPBA (85% содержание, 0,46 ммоль, 0,093 г), *p*-TsOH·H₂O (0,42 ммоль, 0,08 г) в DCM:MeCN – 1:4 (5 мл)). Бесцветный порошок. T_{пл} = 169 - 171 °С.

¹H ЯМР (360 МГц, MeOD-*d*₄) δ 8.12 (дд, *J* = 6.8, 1.9 Гц, 1H), 7.91 (д, *J* = 7.9 Гц, 1H), 7.80 – 7.67 (м, 4H), 7.23 (д, *J* = 7.9 Гц, 2H), 6.83 (с, 1H), 2.45 (с, 3H), 2.35 (с, 3H). ¹³C ЯМР (90 МГц, MeOD-*d*₄): δ 151.3, 148.7, 143.4, 141.8, 133.0, 132.6, 131.0, 129.9, 129.4, 128.3, 127.0, 117.8, 102.5, 21.3, 11.5. HRMS (ESI - положительная ионизация) рассчитано для C₁₁H₁₂IN₂O⁺ [M-OH-TsO+MeO]⁺: 314.99889, найдено: 314.99867.

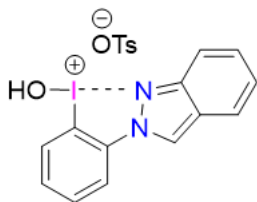


Гидрокси(2-(1H-пиразол-1-ил)фенил)иодоний тозилат 74g.

Выход: 0,884 г, 96% (Общая методика 7 (иодоарен (2 ммоль, 0,54 г), *m*CPBA (85% содержание, 2,2 ммоль, 0,446 г), *p*-TsOH·H₂O (2 ммоль, 0,38 г) в DCM (5 мл)). Бесцветный порошок. T_{пл} = 158 - 160 °С.

¹H ЯМР (360 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 10.02 (ш.с, 1H), 9.16 (д, *J* = 2.7 Гц, 1H), 8.32 (дд, *J* = 8.1, 1.2 Гц, 1H), 8.23 (д, *J* = 2.1 Гц, 1H), 7.86 (дд, *J* = 8.2, 1.2 Гц, 1H), 7.81 (тд, *J* = 7.7, 1.2 Гц, 1H), 7.75 – 7.69 (м, 1H), 7.47 (д, *J* = 8.1 Гц, 2H), 7.10 (д, *J* = 7.9

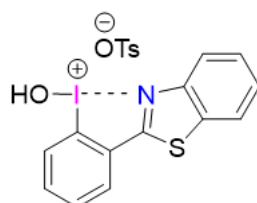
Гц, 2H), 6.92 (т, $J = 2.5$ Гц, 1H), 2.28 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (90 МГц, ДМСО- d_6) δ 145.3, 139.2, 137.9, 134.3, 132.1, 129.4, 129.0, 128.2, 127.7, 125.5, 118.2, 110.8, 106.5, 20.8. HRMS (ESI - положительная ионизация) рассчитано для $\text{C}_9\text{H}_8\text{IN}_2\text{O}^+$ [M-TsO] $^+$: 286.96759, найдено 286.96776.



Гидрокси(2-(2H-индазол-1-ил)фенил)иодоний тозилат 74h.

Выход: 0,146 г, 72% (Общая методика 7 (иодоарен (0,4 ммоль, 0,128 г), *m*CPBA (85% содержание, 0,44 ммоль, 0,089 г), *p*-TsOH·H₂O (0,4 ммоль, 0,076 г) в DCM (2 мл)). Продукт промывает EtOAc (2 × 5 мл) и MeCN (3 мл). Бесцветные кристаллы. $T_{\text{пл}} = 155 - 157$ °С.

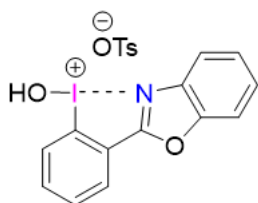
^1H ЯМР (360 МГц, ДМСО- d_6) δ 10.10 (ш.с, 1H), 9.85 (с, 1H), 8.60 (д, $J = 7.6$ Гц, 1H), 8.03 (д, $J = 8.5$ Гц, 1H), 8.00 – 7.79 (м, 4H), 7.70 (т, $J = 7.5$ Гц, 1H), 7.47 (д, $J = 7.6$ Гц, 2H), 7.39 (т, $J = 7.5$ Гц, 1H), 7.10 (д, $J = 7.6$ Гц, 2H), 2.28 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (90 МГц, ДМСО- d_6) δ 145.5, 144.2, 137.7, 134.4, 132.2, 131.0, 130.9, 128.1, 128.1, 125.5, 124.4, 124.1, 122.4, 122.2, 119.9, 114.7, 108.4, 20.7. HRMS (ESI - положительная ионизация) рассчитано для $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{IN}_2\text{O}^+$ [M-TsO] $^+$: 336.98323, найдено: 336.98303.



Гидрокси(2-(1H-бензо[d]тиазол-2-ил)фенил)иодоний тозилат 74i.

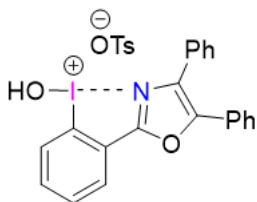
Выход: 0,342 г, 65% (Общая методика 7 (иодоарен (1 ммоль, 0,337 г), *m*CPBA (85% содержание, 1,1 ммоль, 0,223 г), *p*-TsOH·H₂O (1 ммоль, 0,19 г) в DCM (5 мл)). Продукт промыли EtOAc (2 × 5 мл). Бежевые кристаллы. $T_{\text{пл}} = 177 - 179$ °С.

^1H ЯМР (360 МГц, ДМСО- d_6) δ 9.79 (ш.с, 1H), 8.55 (д, $J = 7.2$ Гц, 1H), 8.41 (д, $J = 7.9$ Гц, 1H), 8.35 (д, $J = 8.0$ Гц, 1H), 8.17 – 8.00 (м, 2H), 7.90 (т, $J = 7.1$ Гц, 1H), 7.80 (т, $J = 7.6$ Гц, 1H), 7.69 (т, $J = 7.7$ Гц, 1H), 7.47 (д, $J = 7.9$ Гц, 2H), 7.10 (д, $J = 7.7$ Гц, 2H), 2.27 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (90 МГц, ДМСО- d_6) δ 168.8, 146.0, 145.5, 137.9, 135.2, 132.9, 131.6, 130.8, 129.3, 128.6, 128.2, 127.6, 127.6, 125.6, 124.4, 120.6, 120.0, 20.8. HRMS (ESI - положительная ионизация) рассчитано для $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{INOS}^+$ [M-TsO] $^+$: 353.94441, найдено: 353.94396.



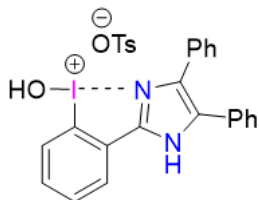
Гидрокси(2-(1H-бензо[d]оксазол-2-ил)фенил)иодоний тозилат 74j. Выход: 0,608 г, 95% (Общая методика 7 (иодоарен (1,25 ммоль, 0,401 г), *m*CPBA (85% содержание, 1,38 ммоль, 0,28 г), *p*-TsOH·H₂O (1,25 ммоль, 0,238 г) в DCM (6 мл)). Продукт промыли EtOAc (2 × 5 мл). Бесцветный порошок. T_{пл} = 169 - 170 °C.

¹H ЯМР (360 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 10.22 (ш.с, 1H), 8.51 (д, *J* = 7.6 Гц, 1H), 8.16 – 8.03 (м, 3H), 8.03 – 7.98 (м, 1H), 7.95 (т, *J* = 7.2 Гц, 1H), 7.73 – 7.58 (м, 2H), 7.48 (д, *J* = 7.9 Гц, 2H), 7.11 (д, *J* = 7.9 Гц, 2H), 2.28 (с, 3H). ¹³C ЯМР (90 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 163.9, 150.2, 145.7, 137.7, 135.7, 135.7, 131.5, 129.4, 128.1, 127.7, 127.5, 126.9, 125.5, 123.2, 121.8, 118.5, 112.5, 20.8. HRMS (ESI - положительная ионизация) рассчитано для C₁₃H₉INO₂⁺ [M-TsO]⁺: 337.96725, найдено: 337.96719.



Гидрокси(2-(4,5-дифенилоксазол-2-ил)фенил)иодоний тозилат 74k. Выход: 0,260 г, 86% (Общая методика 7 (иодоарен (0,5 ммоль, 0,212 г), *m*CPBA (85% содержание, 0,55 ммоль, 0,112 г), *p*-TsOH·H₂O (0,5 ммоль, 0,095 г) в DCM (2,5 мл)). Бесцветный порошок. T_{пл} = 153 - 154 °C.

¹H ЯМР (360 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 10.52 (ш. с, 1H), 8.44 (д, *J* = 7.5 Гц, 1H), 8.04 (д, *J* = 3.5 Гц, 2H), 7.94 – 7.86 (м, 1H), 7.76 – 7.62 (м, 4H), 7.62 – 7.50 (м, 6H), 7.47 (д, *J* = 7.9 Гц, 2H), 7.09 (д, *J* = 7.8 Гц, 2H), 2.27 (с, 3H). ¹³C ЯМР (90 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 160.4, 147.0, 145.6, 137.7, 134.6, 133.2, 131.4, 130.5, 130.0, 129.5, 129.4, 128.2, 128.1, 128.1, 127.9, 127.6, 126.8, 126.4, 125.5, 123.1, 120.2, 20.8. HRMS (ESI - положительная ионизация) рассчитано для C₂₁H₁₅INO₂⁺ [M-TsO]⁺: 440.01420, найдено: 440.01405.

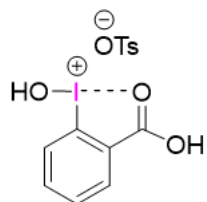


Гидрокси(2-(4,5-дифенил-1H-имидазол-2-ил)фенил)иодоний тозилат 74l. Выход: 1,1 г, 90% (Общая методика 7 (иодоарен (2 ммоль, 0,844 г), *m*CPBA (85% содержание, 2,2 ммоль, 0,446 г), *p*-TsOH·H₂O (2 ммоль, 0,38 г) в DCM (10 мл)). Продукт промыли EtOAc (2×5 мл) и MeCN (2×5 мл). Бесцветный порошок. T_{пл} = 121 - 123 °C.

¹H ЯМР (360 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 14.40 (ш.с, 1H), 9.31 (ш.с, 1H), 8.48 – 8.38 (м, 1H), 8.06 (д, *J* = 6.6 Гц, 1H), 7.95 – 7.76 (м, 2H), 7.53 – 7.42 (м, 12H), 7.10 (д, *J* = 7.5

Гц, 2H), 2.28 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (90 МГц, ДМСО- d_6): δ 145.5, 145.4, 137.8, 133.7, 132.2, 131.1, 130.4, 130.2, 129.4, 129.2, 129.1, 128.6, 128.5, 128.5, 128.3, 128.1, 127.7, 127.6, 126.5, 125.5, 118.6, 20.8. HRMS (ESI - положительная ионизация) рассчитано для $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{IN}_2\text{O}^+$ [M-OH-TsO+MeO] $^+$: 453.04584, найдено: 453.04552.

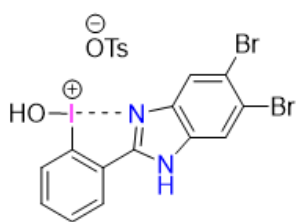
Синтез гидрокси(2-карбоксифенил)иодоний тозилат **74a**



Согласно опубликованной методике [24], p -TsOH·H₂O (0,4 ммоль, 0,076 г) был добавлен при перемешивании к смеси 2-иодосилбензойной кислоты **75a** (0,2 ммоль, 0,053 г) и MeCN (1 мл) и перемешивание продолжали при комнатной температуре в течение 2 часов. После растворитель был удален при пониженном давлении и твердый продукт был промыт Et₂O несколько раз, что позволило получить гидрокси(2-карбоксифенил)иодоний тозилат **74a**. Выход: 0,084 г, 97 %. Белый порошок. $T_{\text{пл}}$ = 115 - 117 °С.

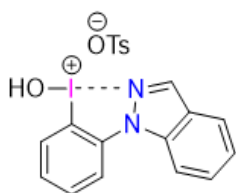
^1H ЯМР (500 МГц, ДМСО- d_6) δ 8.00 (д, J = 7.5 Гц, 1H), 7.94 (т, J = 7.5 Гц, 1H), 7.82 (д, J = 8.0 Гц, 1H), 7.69 (т, J = S20 7.5 Гц, 1H), 7.50 (д, J = 7.5 Гц, 2H), 7.13 (д, J = 7.5 Гц, 2H), 2.27 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 167.8, 145.2, 138.0, 134.6, 131.5, 131.1, 130.4, 128.2, 126.4, 125.6, 120.5, 20.8.

Гидрокси(2-(5,6-дибромобензимидазол-2-ил)фенил)иодоний тозилат **79d2**



79d2. Выход: 0,256 г, 89% (Общая методика 7 (иодоарен (0,43 ммоль, 0,206 г), m CPBA (77% содержание, 0,47 ммоль, 0,097 г), p -TsOH·H₂O (0,43 ммоль, 0,082 г) в DCM (2,5 мл)). Светло оранжевый осадок. $T_{\text{пл}}$ = 224 - 226 °С.

^1H ЯМР (600 МГц, MeOD) δ 8.43 (дд, J = 7.7, 1.5 Гц, 1H), 8.34 (с, 1H), 8.14 (д, J = 8.4 Гц, 1H), 8.10 (с, 1H), 8.03 (т, J = 7.7 Гц, 1H), 7.94 (т, J = 7.6 Гц, 1H), 7.70 (д, J = 8.0 Гц, 2H), 7.21 (д, J = 7.8 Гц, 2H), 2.36 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (151 МГц, MeOD) δ 141.6, 136.1, 133.0, 129.9, 129.8, 129.4, 127.0, 122.4, 119.2, 21.2. HRMS (ESI - положительная ионизация) рассчитано для $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{IN}_2\text{O}^+$ ([M-OTs-OH+OMe $^+$]) 506.81991 (найдено 506.82057).

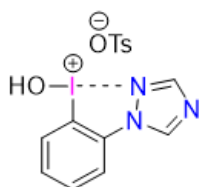


Гидрокси(2-(1H-индазол-1-ил)фенил)иодоний тозилат

79h2. Выход: 0,196 г, 62% (Общая методика 7 (иодоарен (0,63 ммоль, 0,200 г), *m*CPBA (85% содержание, 0,69 ммоль, 0,140 г), *p*-TsOH·H₂O (0,63 ммоль, 0,119 г) в DCM (6 мл)). Технический

продукт был ресуспендирован в MeCN (3 мл) и помещен в ультразвуковую баню на 15 минут. Суспензия была помещена в холодильник (4 °C) на 30 минут, отфильтрована и промыта Et₂O. Маточный раствор в MeCN был упарен до 1 мл и оставлен при 4 °C для получения дополнительного продукта. Белый порошок, $T_{пл} = 164 - 168$ °C. (lit. 164 – 168 °C [88]).

¹H ЯМР (360 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 10.20 (с, 1H), 8.95 (с, 1H), 8.55 (д, *J* = 8.2 Гц, 2H), 8.15 (д, *J* = 8.1 Гц, 1H), 7.94 (д, *J* = 8.3 Гц, 1H), 7.84 (т, *J* = 7.8 Гц, 2H), 7.70 (т, *J* = 7.6 Гц, 1H), 7.55 (т, *J* = 7.5 Гц, 1H), 7.48 (д, *J* = 7.9 Гц, 2H), 7.11 (д, *J* = 7.8 Гц, 2H), 2.28 (с, 3H). ¹³C ЯМР (91 МГц, ДМСО-*d*₆): δ 145.4, 137.8, 136.7, 136.1, 135.5, 132.4, 131.3, 128.1 (2хС), 127.9, 125.5, 125.0, 124.4, 123.4, 118.1, 112.6, 106.3, 20.8. Данные ЯМР спектров совпадают с известными в литературе [88].

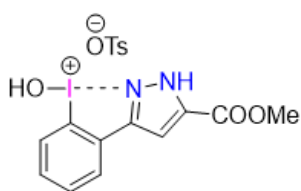


Гидрокси(2-(1H-1,2,4-триазол-1-ил)фенил)иодоний тозилат

79j2. Выход: 0,969 г, 79% (Общая методика 7 (иодоарен (2,68 ммоль, 0,726 г), *m*CPBA (85% содержание, 2,95 ммоль, 0,598 г), *p*-TsOH·H₂O (2,68 ммоль, 0,509 г) в DCM (20 мл)). Окрашенный

осадок. $T_{разл} = 164 - 165$ °C.

¹H ЯМР (600 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 10.65 (ш.с, 1H), 9.90 (с, 1H), 8.75 (с, 1H), 8.40 (дд, *J* = 7.8, 1.2 Гц, 1H), 7.91 (дд, *J* = 8.4, 0.6 Гц, 1H), 7.87 – 7.84 (м, 1H), 7.79 (ддд, *J* = 8.4, 7.2, 1.2 Гц, 1H), 7.48 (д, *J* = 8.4 Гц, 2H), 7.11 (д, *J* = 7.8 Гц, 3H), 2.29 (с, 3H). ¹³C ЯМР (150 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 150.3, 145.6, 142.4, 137.7, 132.4, 132.2, 130.7, 128.3, 128.1, 125.5, 119.7, 108.3, 20.8.

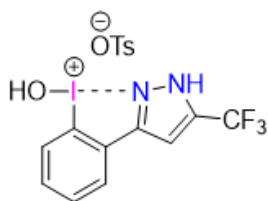


Гидрокси(2-(5-(метилкарбонил)-1H-пиразол-3-ил)фенил)иодоний тозилат

79n2. Выход: 0,494 г, 96% (Общая методика 7 (иодоарен (1 ммоль, 0,328 г), *m*CPBA (77%

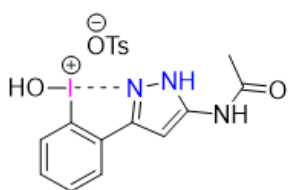
содержание, 1,1 ммоль, 0,224 г), *p*-TsOH·H₂O (1 ммоль, 0,19 г) в DCM (6 мл)). Окрашенный осадок. T_{пл} = 181 - 183 °С.

¹H ЯМР (600 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 8.26 (д, *J* = 7.2 Гц, 1H), 7.94 (д, *J* = 7.8 Гц, 1H), 7.76 – 7.71 (м, 2H), 7.68 (с, 1H), 7.47 (д, *J* = 7.8 Гц, 2H), 7.11 (д, *J* = 8.4 Гц, 2H), 3.90 (с, 3H), 2.28 (с, 3H). ¹³C ЯМР (150 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 149.3, 145.8, 137.6, 131.3, 131.1, 129.5, 128.1, 127.7, 127.2, 125.5, 117.8, 104.8, 52.4, 20.8. HRMS (ESI - положительная ионизация) рассчитано для C₁₁H₁₀IN₂O₃⁺ ([M-OTs-OH+OMe]) 358.9887 (найдено 358.98872).



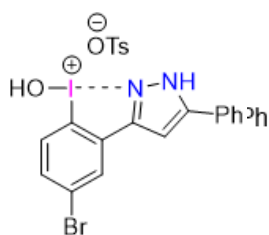
Гидрокси(2-(5-(трифторометил)-1H-пиразол-3-ил)фенил)иодоний тозилат 79o2. Выход: 0,188 г, 94% (Общая методика 7 (иодоарен (0,38 ммоль, 0,128 г), *m*CPBA (85% содержание, 0,42 ммоль, 0,086 г), *p*-TsOH·H₂O (0,38 ммоль, 0,073 г) в DCM (6 мл)). Белый осадок. T_{пл} = 165 - 167 °С.

¹H ЯМР (600 МГц, MeOD) δ 8.29 – 8.18 (м, 1H), 7.97 (д, *J* = 8.4 Гц, 1H), 7.82 (т, *J* = 7.6 Гц, 1H), 7.77 (т, *J* = 7.4 Гц, 1H), 7.71 (д, *J* = 8.1 Гц, 2H), 7.58 – 7.47 (м, 1H), 7.23 (д, *J* = 7.8 Гц, 2H). ¹³C ЯМР (151 МГц, MeOD) δ 143.5, 141.7, 133.5, 133.4, 132.8, 129.8, 129.7, 128.4, 127.0, 117.8, 102.8, 102.6, 21.3. ¹⁹F ЯМР (565 МГц, MeOD) δ - 62.69. HRMS (ESI - положительная ионизация) рассчитано для C₁₁H₉F₃IN₂O⁺ ([M-OTs-OH+OMe]⁺) 368.97062 (найдено 368.97077).



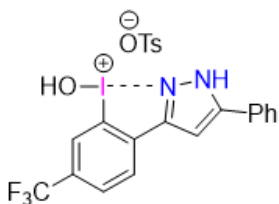
Гидрокси(2-(5-ацетидамо-1H-пиразол-3-ил)фенил)иодоний тозилат 79p2. Выход: 0,527 г, 96% (Общая методика 7 (иодоарен (1,07 ммоль, 0,349 г), *m*CPBA (85% содержание, 1,17 ммоль, 0,239 г), *p*-TsOH·H₂O (1,07 ммоль, 0,203 г) в DCM (5 мл)). Окрашенный осадок. T_{разл} = 187 - 189 °С.

¹H ЯМР (600 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 8.00 (д, *J* = 7.9 Гц, 1H), 7.53 – 7.41 (м, 4H), 7.18 (ддд, *J* = 8.6, 6.3, 2.8 Гц, 1H), 7.11 (д, *J* = 7.8 Гц, 2H), 6.14 (с, 1H), 2.29 (с, 3H), 1.91 (с, 3H). ¹³C ЯМР (151 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 179.0, 145.8, 139.8, 137.5, 130.6, 130.5, 128.3, 128.0, 125.5, 97.7, 95.3, 21.0, 20.8. HRMS (ESI - положительная ионизация) рассчитано для C₁₂H₁₃IN₃O₂⁺ ([M-OTs-OH+OMe]⁺) 358.00470 (найдено 358.00453).



Гидрокси(5-бromo-2-(5-фенил-1H-пиразол-3-ил)фенил)иодоний тозилат 79q2. Выход: 0,274 г, 92% (Общая методика 7 (иодоарен (0,5 ммоль, 0,213 г), *m*CPBA (77% содержание, 0,55 ммоль, 0,112 г), *p*-TsOH·H₂O (0,5 ммоль, 0,095 г) в DCM (4 мл)). Окрашенный порошок. T_{разл} = 184 - 185 °C.

¹H ЯМР (600 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 14.91 (ш. с, 1H), 10.01 (ш. с, 1H), 8.18 (д, *J* = 8.4 Гц, 1H), 8.03 (дд, *J* = 7.8, 1.2 Гц, 1H), 7.99 (д, *J* = 1.2 Гц, 1H), 7.85 (д, *J* = 7.2 Гц, 1H), 7.72 (с, 1H), 7.58 (т, *J* = 7.8 Гц, 1H), 7.52 – 7.48 (м, 3H), 7.11 (д, *J* = 7.8 Гц, 2H), 2.28 (с, 3H). ¹³C ЯМР (150 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 149.6, 147.8, 145.6, 137.7, 134.2, 130.0, 129.4, 129.3, 128.8, 128.1, 127.6, 126.0, 125.5, 124.0, 119.0, 100.0, 20.8. HRMS (ESI - положительная ионизация) рассчитано для C₁₆H₁₃BrIN₂O⁺ ([M-OTs-OH+OMe]⁺) 454.92505 (найдено 454.92474).

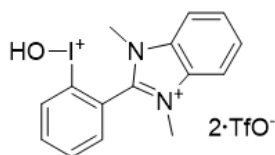


Гидрокси(2-(5-фенил-1H-пиразол-3-ил)-5-(трифторометил)фенил)иодоний тозилат 79r2. Выход: 0,277 г, 95% (Общая методика 7 (иодоарен (0,5 ммоль, 0,207 г), *m*CPBA (77% содержание, 0,55 ммоль, 0,112 г), *p*-TsOH·H₂O (0,5 ммоль, 0,095 г) в DCM (4 мл)). Окрашенный порошок, 0,277 г, выход 95 %. T_{пл} = 187 - 188 °C.

¹H ЯМР (600 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 15.08 (ш.с, 1H), 10.09 (ш.с, 1H), 8.45 (д, *J* = 7.8 Гц, 1H), 8.22 (д, *J* = 8.4 Гц, 1H), 8.17 (с, 1H), 7.87 (д, *J* = 7.2 Гц, 2H), 7.83 (с, 1H), 7.58 (т, *J* = 7.8 Гц, 2H), 7.51 (т, *J* = 7.2 Гц, 1H), 7.48 (д, *J* = 7.8 Гц, 2H), 7.11 (д, *J* = 8.4 Гц, 2H), 2.28 (с, 3H). ¹³C ЯМР (150 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 149.1, 145.7, 137.6, 137.5 (q, *J* = 21 Гц), 133.5, 130.9 (д, *J* = 4.5 Гц), 130.0, 129.4, 128.4, 128.4 (д, *J* = 4.5 Гц), 128.1, 126.0, 125.5, 124.0, 123.4 (кв, *J* = 270 Гц), 118.8, 100.6, 20.8. ¹⁹F ЯМР (565 МГц, ДМСО-*d*₆) δ -61.1. HRMS (ESI - положительная ионизация) рассчитано для C₁₆H₁₁F₃IN₂O⁺ [M-OTs-OH+OMe]⁺ 445.0019, найдено: 445.00192).

Гидрокси(4-бromo-2-(5-фенил-1H-пиразол-3-ил)фенил)иодоний тозилат 79s2. Выход: 0,416 г, 97% (Общая методика 7 (иодоарен (0,70 ммоль, 0,297 г), *m*CPBA (85% содержание, 0,77 ммоль, 0,157 г), *p*-TsOH·H₂O (0,70 ммоль, 0,133 г) в DCM (7 мл)). Окрашенный порошок. T_{пл} = 171 - 173 °C.

^1H ЯМР (601 МГц, ДМСО- d_6) δ 9.99 (с, 1H), 8.53 (д, $J = 2.3$ Гц, 1H), 7.98 (дд, $J = 8.8, 2.2$ Гц, 1H), 7.90 – 7.73 (м, 4H), 7.57 (т, $J = 7.6$ Гц, 2H), 7.50 (д, $J = 7.6$ Гц, 3H), 7.11 (д, $J = 7.7$ Гц, 2H), 2.28 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (151 МГц, ДМСО- d_6) δ 149.2, 147.5, 145.3, 137.9, 134.0, 131.2, 130.3, 130.1, 129.4, 129.0, 128.1, 127.4, 126.0, 125.5, 124.9, 116.6, 100.3, 20.8. HRMS (ESI - положительная ионизация) рассчитано для $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{BrIN}_2\text{O}^+$ ($[\text{M}-\text{OTs}-\text{OH}+\text{OMe}]^+$) 454.92505 (найдено 454.92474).

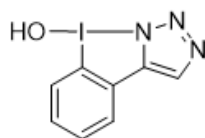


2-(2-(гидроксиидонии)фенил)-1,3-диметил-1H-бензо[d]имидазол-3-ий бистрифлат 79e2. Выход: 0,097 г, 73% (Общая методика 7 (иодоарен (0,20 ммоль, 0,100 г), *m*CPBA (85% содержание, 0,22 ммоль, 0,044 г), TfOH (0,30 ммоль, 0,027 мл) в TFE (1 мл)).

Окрашенный порошок. $T_{\text{пл}} = 165 - 166$ °C.

^1H ЯМР (600 МГц, CD_3CN) δ 8.78 (д, $J = 8.1$ Гц, 1H), 8.16 (т, $J = 7.6$ Гц, 1H), 8.11 – 8.05 (м, 1H), 8.03 – 7.93 (м, 4H), 7.88 – 7.75 (м, 2H), 3.87 (с, 6H). ^{13}C ЯМР (151 МГц, CD_3CN) δ 148.5, 140.3, 137.4, 136.3, 134.9, 133.2, 129.0, 125.6, 125.2, 121.4 (д, $J = 319.8$ Гц), 114.7, 34.4. ^{19}F ЯМР (565 МГц, CD_3CN) δ -79.22.

Синтез 8H-8 λ^3 -Бензо[4,5][1,2]идазоло[2,3-с][1,2,3]триазол-8-ола 75b

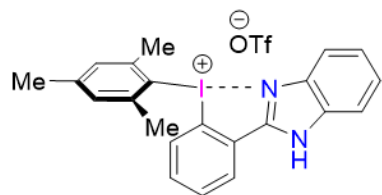


Согласно опубликованной методике [88] к (2-(1H-1,2,3-триазол-4-ил)фенил)(гидрокси)идоний тозилату **74b** (459 мг, 1.00 ммоль) был добавлен по каплям 10% NaOH водный раствор (4 мл) в течении 5 минут при перемешивании, образовавшийся оранжевый раствор перемешивался при комнатной температуре 1 ч. После чего была добавлена H_2O (4 мл) и перемешивание продолжили еще 2 ч. Реакционная масса была нейтрализована добавками водного раствора 1 М HCl по каплям до образования белого осадка. Колба была оставлена при 4 °C на 30 минут, затем осадок был отфильтрован, промыт H_2O (2 x 15 мл) и Et_2O (2 x 10 мл). После сушки под вакуумом получен 8H-8 λ^3 -Бензо[4,5][1,2]идазоло[2,3-с][1,2,3]триазол-8-ол **75b** (230 мг, 80%) как белый порошок. $T_{\text{пл}} = 170 - 172$ °C.

^1H ЯМР (360 МГц, d_4 -MeOH) δ 8.14 (с, 1H), 8.03 (д, $J = 7.2$ Гц, 1H), 7.91 (д, $J = 7.9$ Гц, 1H), 7.75 – 7.54 (м, 2H). ^{13}C ЯМР (91 МГц, d_4 -MeOH): δ 143.9, 132.4, 131.6, 130.4, 128.9, 128.4, 128.0, 119.5. Данные ЯМР спектров совпадают с известными в литературе [88].

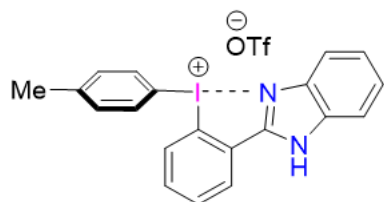
3.7 Синтез псевдоциклических диарилиодниевых солей **72a** – **72r**, **76a** – **76j**, **79a** – **79t**, **72c-Br**, **78a-78b**

Общая методика 8: к раствору соответствующего [гидрокси(тозилокси)иодо]арена (0,2 ммоль) в TFE или hfir (1,5 мл) при перемешивании добавляли TfOH (1,5 экв., 0,3 ммоль, 0,026 мл) и перемешивание продолжали в течение 10 минут. После к реакционной массе добавляли соответствующий арен (2 экв., 4 экв. для толуола) при соответствующей температуре и перемешивание продолжали до полной конверсии субстрата (конверсию отслеживали с помощью спектроскопии ЯМР). Далее растворитель удаляли под пониженным давлением, продукт высаживали Et_2O , отфильтровывали, несколько раз промывали Et_2O и сушили под вакуумом.



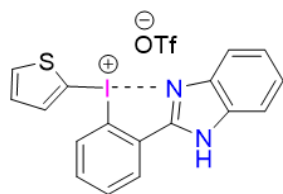
(2-(1H-бензо[d]имидазол-2-ил)фенил)(мезитил)иодоний трифлат **72a.** Выход: 0,115 г, 98% (Общая методика 8 в TFE при комнатной температуре). Бежевый порошок. $T_{\text{пл}} = 195 - 196$ °С.

^1H ЯМР (400 МГц, $\text{DMCO-}d_6$) δ 13.90 (с, 1H), 8.47 (дд, $J = 7.6, 1.6$ Гц, 1H), 7.86 (т, $J = 7.2$ Гц, 1H), 7.78–7.76 (м, 2H), 7.60–7.56 (м, 1H), 7.44–7.40 (м, 2H), 7.37 (с, 2H), 6.92 (д, $J = 8.0$ Гц, 1H), 2.53 (с, 6H), 2.42 (с, 3H); ^{13}C ЯМР (125 МГц, $\text{DMCO-}d_6$) δ 149.3, 144.0, 143.0, 133.8, 131.4, 130.0, 129.4, 128.9, 127.8, 124,2, 124.1, 121.0, 120.71 кв, $J_{\text{CF}} = 320$ Гц, CF_3SO_3^-), 111.6, 26.0, 20.8; ^{19}F ЯМР (376 МГц, $\text{DMCO-}d_6$) δ –77.7; HRMS (ESI - положительная ионизация) рассчитано для $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{IN}_2^+$ [M–OTf] $^+$: 439.0671, найдено: 439.0666.



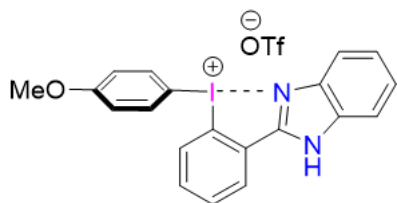
(2-(1H-бензо[d]имидазол-2-ил)фенил) (тол-4-ил)иодоний трифлат **72b.** Выход: 0,101 г, 90% (содержит 20 % орто-изомера) (Общая методика 8 в hfir при 50 °С). Бежевый порошок. $T_{\text{пл}} = 234 - 235$ °С.

^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 13.93 (с, 1H), 8.45 (дд, $J = 8.0, 1.2$ Гц, 1H), 8.36 (д, $J = 7.6$ Гц, 1H), 8.21 (д, $J = 8.0$ Гц, 2H), 7.84 (т, $J = 7.2$ Гц, 1H), 7.80 (д, $J = 7.2$ Гц, 1H), 7.74 (дд, $J = 7.6, 1.6$ Гц, 1H), 7.63–7.57 (м, 1H), 7.54 (д, $J = 8.0$ Гц, 2H), 7.49–7.46 (м, 1H), 7.42 (тд, $J = 7.2, 1.2$ Гц, 2H), 7.11 (д, $J = 8.0$ Гц, 1H), 7.02 (д, $J = 8.4$ Гц, 1H), 6.94 (д, $J = 8.4$ Гц, 1H), 2.57 (с, 3H), 2.50 (с, 3H); ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 149.3, 145.7, 143.7, 142.3, 140.1, 138.8, 137.7, 137.4, 134.6, 133.9, 133.7, 133.4, 132.9, 131.8, 131.4, 131.2, 130.5, 129.9, 129.6, 129.2, 129.0, 128.1, 127.4, 127.1, 124.8, 123.6, 120.70 (кв, $J_{\text{CF}} = 320$ Гц, CF_3SO_3^-), 118.4, 114.3, 113.0, 112.7, 111.9, 24.7, 21.3; ^{19}F ЯМР (376 МГц, ДМСО- d_6) δ -77.8; HRMS (ESI - положительная ионизация) рассчитано для $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{IN}_2^+ [\text{M}-\text{OTf}]^+$: 411.0353, найдено: 411.0360.



(2-(1H-бензо[d]имидазол-2-ил)фенил)(тиен-2-ил)иодоний трифлат 72c. Выход: 0,106 г, 96% (Общая методика 8 в TFE при 0-5 °C). Бежевый порошок. $T_{\text{пл}} = 221 - 222$ °C.

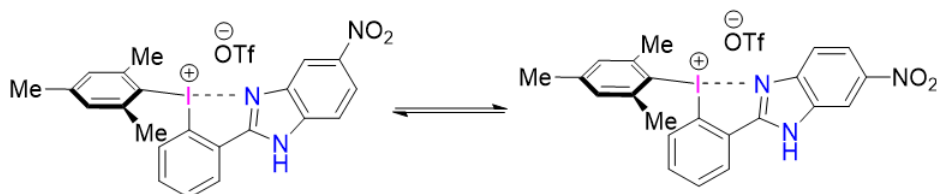
^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 14.03 (с, 1H), 8.43 (д, $J = 7.2$ Гц, 1H), 8.26 (д, $J = 4.4$ Гц, 1H), 8.19 (с, 1H), 7.85 (т, $J = 7.2$ Гц, 1H), 7.79 (д, $J = 6.4$ Гц, 1H), 7.73 (д, $J = 6.4$ Гц, 1H), 7.64 (т, $J = 7.6$ Гц, 1H), 7.44 (ш. с, 3H), 7.01 (д, $J = 8.4$ Гц, 1H); ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 149.5, 143.5, 139.5, 139.2, 134.4, 133.7, 131.7, 130.6, 129.5, 128.6, 126.6, 124.9, 123.8, 120.67 (кв, $J_{\text{CF}} = 320$ Гц, CF_3SO_3^-), 118.0, 116.9, 112.8, 102.2; ^{19}F ЯМР (376 МГц, ДМСО- d_6): δ -77.8; HRMS (ESI - положительная ионизация) рассчитано для $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{IN}_2\text{S}^+ [\text{M}-\text{OTf}]^+$: 402.9760, найдено: 402.9754.



(2-(1H-бензо[d]имидазол-2-ил)фенил)(4-метоксифенил)иодоний трифлат 72d. Выход: 0,099 г, 92% (содержит 15% орто-изомера) (Общая методика 8 в TFE при 0-5 °C). Бежевый порошок. $T_{\text{пл}} = 151 - 152$ °C.

^1H ЯМР (500 МГц, ДМСО- d_6) δ 8.44 (дд, $J = 8.0, 1.5$ Гц, 1H), 8.29 (дд, $J = 7.5, 1.5$ Гц, 1H), 8.26–8.21 (м, 2H), 8.19 (дд, $J = 7.5, 1.0$ Гц, 1H), 7.94–7.92 (м, 2H), 7.89–7.86 (м, 2H), 7.84 (тд, $J = 7.5, 1.0$ Гц, 1H), 7.76 (ш. с, 2H), 7.73 (дд, $J = 7.5, 1.0$ Гц, 1H), 7.68–7.66 (м, 2H), 7.60 (ддд, $J = 8.7, 7.4, 1.5$ Гц, 1H), 7.54–7.51 (м, 2H), 7.43–7.41 (м, 2H), 7.30–7.24 (м, 2H), 7.05 (дд, $J = 8.5, 1.0$ Гц, 1H), 3.92 (с, 3H); ^{13}C ЯМР (125 МГц, ДМСО- d_6) δ 162.8, 149.3, 140.1, 139.4, 134.1, 133.4, 132.3, 131.1,

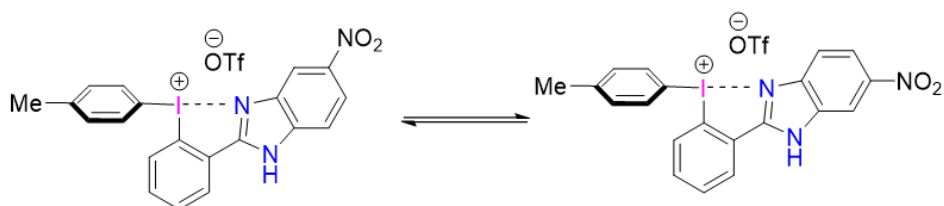
131.0, 130.3, 130.2, 128.9, 128.6, 127.0, 126.5, 120.68 (кв, $J_{CF} = 320$ Гц, $CF_3SO_3^-$), 118.0, 114.7, 114.4, 104.3, 55.8, 55.2; ^{19}F ЯМР (376 МГц, ДМСО- d_6) $\delta -77.8$; HRMS (ESI - положительная ионизация) рассчитано для $C_{20}H_{16}IN_2O^+$ [M-OTf] $^+$: 427.0302, найдено: 427.0301.



(Мезитил)(2-(6-Нитро-1H-бензо[d]имидазол-2-ил)фенил) иодоний

трифлат 72e. Выход: 0,106 г, 92% (смесь таутомеров) (Общая методика 8 в TFE при комнатной температуре). Бежевый порошок. $T_{пл} = 241 - 242$ °С.

1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 14.47 (с, 1H), 8.62 (с, 1H), 8.51–8.44 (м, 1H), 8.26 (т, $J = 8.4$ Гц, 1H), 7.96–7.88 (м, 2H), 7.65 (т, $J = 8.0$ Гц, 1H), 7.40 (с, 2H), 6.96 (д, $J = 8.4$ Гц, 1H), 2.55 (с, 6H), 2.43 (с, 3H); ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 154.0, 153.4, 144.5, 144.3, 144.0, 143.6, 143.1, 139.5, 139.1, 137.1, 134.8, 134.7, 134.0, 131.5, 130.3, 130.1, 129.2, 127.1, 126.8, 120.71 (кв, $J_{CF} = 321$ Гц, $CF_3SO_3^-$), 120.6, 119.9, 119.0, 114.6, 113.2, 112.0, 109.0, 26.1, 20.9; ^{19}F ЯМР (376 МГц, ДМСО- d_6) $\delta -77.8$; HRMS (ESI - положительная ионизация) рассчитано для $C_{22}H_{19}IN_3O_2^+$ [M-OTf] $^+$: 484.0516, найдено: 484.0534. Кристалл для РСА был получен медленной диффузией диэтилового эфира в насыщенный раствор **72e** в метаноле.

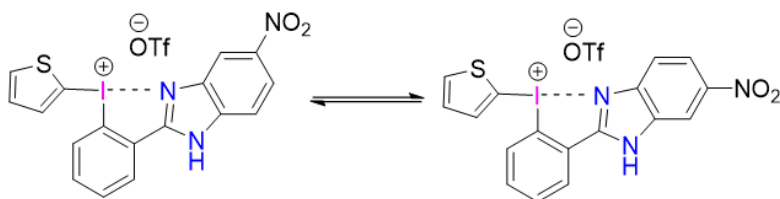


(2-(6-Нитро-1H-бензо[d]имидазол-2-ил)фенил)(тол-4-ил)иодоний трифлат

72f. Выход: 0,106 г, 88% (Общая методика 8 в hfir при 50 °С). Смесь таутомеров, содержит 20% *орто*-изомера. Бежевый порошок. $T_{пл} = 228 - 229$ °С.

1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 8.61 (с, 1H), 8.48 (д, $J = 7.6$ Гц, 1H), 8.37 (д, $J = 7.6$ Гц, 1H), 8.28 (дд, $J = 8.8, 2.0$ Гц, 1H), 8.23 (д, $J = 8.0$ Гц, 2H), 7.93 (д, $J = 8.8$ Гц, 1H), 7.87 (т, $J = 7.2$ Гц, 1H), 7.82–7.78 (м, 2H), 7.65 (т, $J = 7.2$ Гц, 1H), 7.55 (д, $J = 8.0$ Гц, 2H), 7.51–7.47 (м, 1H), 7.08 (д, $J = 8.4$ Гц, 1H), 6.99 (д, $J = 8.4$ Гц, 1H), 2.57 (с, 3H), 2.50 (с, 3H); ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 154.6, 143.8, 143.4, 142.3, 138.8,

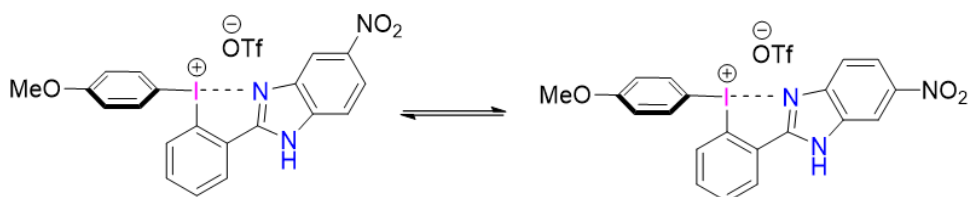
137.3, 134.0, 132.9, 131.8, 131.2, 130.7, 129.9, 129.7, 127.3, 122.3, 120.91 (кв, $J_{CF} = 322$ Гц, $CF_3SO_3^-$), 119.1, 115.9, 115.6, 114.8, 113.5, 111.7, 24.7, 21.2; ^{19}F ЯМР (376 МГц, ДМСО- d_6) $\delta -77.8$; HRMS (ESI - положительная ионизация) рассчитано для $C_{20}H_{15}IN_3O_2^+ [M-OTf]^+$: 456.0203, найдено: 456.0205.



(2-(6-Нитро-1H-бензо[d]имидазол-2-ил)фенил)(тиен-2-ил)иодоний трифлат 72g. Выход: 0,103 г,

86% (Общая методика 8 в TFE при 0-5 °C). Смесь таутомеров. Бежевые кристаллы. $T_{пл} = 229 - 230$ °C.

1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 8.63 (ш. с, 1H), 8.48 (д, $J = 7.2$ Гц, 1H), 8.29 (д, $J = 6.4$ Гц, 2H), 8.24 (д, $J = 3.2$ Гц, 1H), 7.95–7.89 (м, 2H), 7.72 (т, $J = 7.2$ Гц, 1H), 7.48–7.46 (м, 1H), 7.08 (д, $J = 8.0$ Гц, 1H); ^{13}C ЯМР (125 МГц, ДМСО- d_6) δ 154.0, 153.4, 144.1, 143.9, 143.7, 140.1, 138.9, 138.7, 134.6, 133.9, 131.5, 130.7, 129.7, 129.5, 129.3, 125.9, 120.67 (кв, $J_{CF} = 321$ Гц, $CF_3SO_3^-$), 120.1, 119.2, 118.6, 117.2, 114.2, 113.4, 109.2, 100.9, 100.7; ^{19}F ЯМР (376 МГц, ДМСО- d_6) $\delta -77.8$; HRMS (ESI - положительная ионизация) рассчитано для $C_{17}H_{11}IN_3O_2S^+ [M-OTf]^+$: 447.9611, найдено: 447.9622.

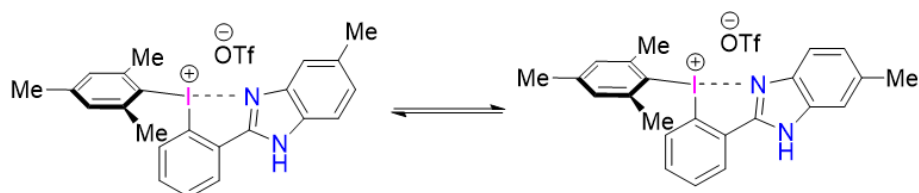


(2-(6-Нитро-1H-бензо[d]имидазол-2-ил)фенил)(4-метоксифенил)иодоний трифлат 72h. Выход: 0,102 г, 82%

(Общая методика 8 в TFE при 0-5 °C). Смесь таутомеров, содержит 15% *орто*-изомера. Бежевый порошок. $T_{пл} = 191 - 192$ °C.

1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 14.08 (д, $J = 9.2$ Гц, 1H), 8.43 (д, $J = 7.6$ Гц, 1H), 8.30 (дд, $J = 8.0, 1.6$ Гц, 1H), 8.24 (д, $J = 8.8$ Гц, 2H), 7.91–7.89 (м, 1H), 7.87–7.80 (м, 3H), 7.64–7.60 (м, 1H), 7.53–7.48 (м, 2H), 7.45–7.44 (м, 1H), 7.27 (д, $J = 9.2$ Гц, 2H), 7.11 (д, $J = 8.0$ Гц, 1H), 7.06 (д, $J = 8.0$, 1H), 3.92 (с, 3H); ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 162.9, 139.5, 133.7, 131.2, 130.5, 129.1, 128.1, 126.8, 123.9, 123.87 (кв,

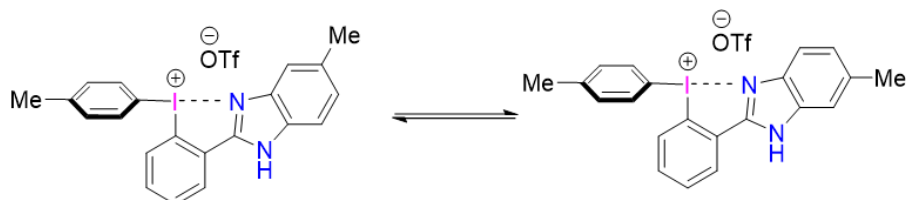
$J_{CF} = 322$ Гц, $CF_3SO_3^-$), 118.0, 114.7, 104.0, 55.8; ^{19}F ЯМР (376 МГц, ДМСО- d_6) δ -77.8; HRMS (ESI - положительная ионизация) рассчитано для $C_{20}H_{15}IN_3O_3$ $[M-OTf]^+$: 472.0158, найдено: 472.0149.



(Мезитил)(2-(6-метил-1H-бензо[d]имидазол-2-ил)фенил) иодоний

трифлат 72i. Выход: 0,113 г, 94% (Общая методика 8 в TFE при комнатной температуре). Смесь таутомеров. Бежевый порошок. $T_{пл} = 221 - 222$ °С.

1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 13.78 и 13.73 (2с, 1H), 8.44 (д, $J = 7.6$ Гц, 1H), 7.85 (т, $J = 7.2$ Гц, 1H), 7.67–7.51 (м, 3H), 7.31 (с, 2H), 7.26 и 7.22 (2д, $J = 8.4$ Гц, 1H), 6.91 (дд, $J = 8.4, 2.4$ Гц, 1H), 2.52 (с, 6H), 2.49 (с, 3H), 2.42 (с, 3H); ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 149.1, 148.8, 144.0, 143.0, 140.4, 138.3, 134.9, 134.5, 133.6, 133.5, 132.8, 132.7, 131.4, 130.0, 129.2, 128.8, 127.8, 126.3, 125.1, 121.1, 121.0, 120.70 (кв, $J_{CF} = 321$ Гц, $CF_3SO_3^-$), 118.0, 112.1, 111.4, 111.4, 26.0, 21.4, 21.3, 20.9; ^{19}F ЯМР (376 МГц, ДМСО- d_6) δ -77.8; HRMS (ESI - положительная ионизация) рассчитано для $C_{23}H_{22}IN_2^+$ $[M-OTf]^+$: 453.0822, найдено: 453.0824.

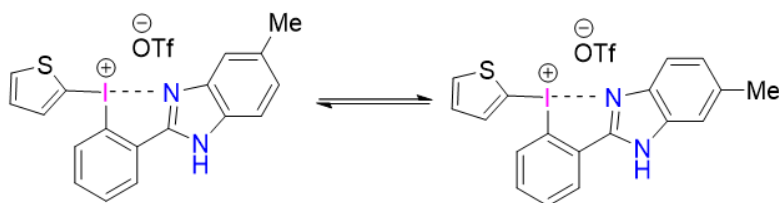


(2-(6-Метил-1H-бензо[d]имидазол-2-ил)фенил)(тол-4-ил)иодоний трифлат

72j. Выход: 0,104 г, 91% (Общая методика 8 в hfir при 50 °С). Смесь таутомеров, содержит 5% *орто*-изомера. Бежевый порошок. $T_{пл} = 223 - 224$ °С.

1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 8.61 (с, 1H), 8.48 (д, $J = 7.6$ Гц, 1H), 8.37 (д, $J = 7.6$ Гц, 1H), 8.28 (дд, $J = 8.8, 2.0$ Гц, 1H), 8.23 (д, $J = 8.0$ Гц, 2H), 7.93 (д, $J = 8.8$ Гц, 1H), 7.87 (т, $J = 7.2$ Гц, 1H), 7.82–7.78 (м, 2H), 7.65 (т, $J = 7.2$ Гц, 1H), 7.55 (д, $J = 8.0$ Гц, 2H), 7.51–7.47 (м, 1H), 7.08 (д, $J = 8.4$ Гц, 1H), 6.99 (д, $J = 8.4$ Гц, 1H), 2.57 (с, 3H), 2.50 (с, 3H); ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 154.6, 143.8, 143.4, 142.3, 138.8, 137.3, 134.0, 132.9, 131.8, 131.2, 130.7, 129.9, 129.7, 127.3, 122.3, 120.91 (кв, $J_{CF} = 322$ Гц, $CF_3SO_3^-$), 119.1, 115.9, 115.6, 114.8, 113.5, 111.7, 24.7, 21.2; ^{19}F ЯМР (376

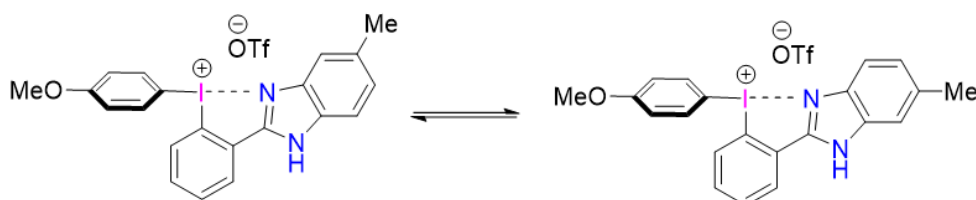
МГц, ДМСО-*d*₆) δ -77.8; HRMS (ESI - положительная ионизация) рассчитано для C₂₀H₁₅IN₃O₂⁺ [M-OTf]⁺: 456.0203, найдено: 456.0205.



(2-(6-Метил-1H-бензо[*d*]имидазол-2-ил)фенил)(тиен-2-ил)иодоний трифлат 72k. Выход: 0,103 г,

91% (Общая методика 8 в TFE при 0-5 °С). Смесь таутомеров. Бежевый порошок. T_{пл} = 220 – 221 °С.

¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 13.91 (с, 1H), 8.43 (д, *J* = 7.6 Гц, 1H), 8.26 (д, *J* = 5.2 Гц, 1H), 8.20 (т, *J* = 3.2 Гц, 1H), 7.86 (т, *J* = 7.6 Гц, 1H), 7.69– 7.60 (м, 2H), 7.56 (с, 1H), 7.51 (с, 1H), 7.45 (т, *J* = 3.6 Гц, 1H), 7.29–7.22 (м, 1H), 7.01 (д, *J* = 8.0 Гц, 1H), 2.49 (с, 3H); ¹³C ЯМР (125 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 149.3, 149.1, 143.5, 139.5, 137.4, 134.8, 134.7, 133.6, 133.5, 133.2, 132.5, 131.4, 130.6, 129.5, 128.5, 126.7, 126.5, 125.4, 120.70 (кв, *J*_{CF} = 320 Гц, CF₃SO₃⁻), 117.6, 117.5, 116.8, 112.4, 112.3, 102.5, 102.4, 21.4, 21.3; ¹⁹F ЯМР (376 МГц, ДМСО-*d*₆) δ -77.8; HRMS (ESI - положительная ионизация) рассчитано для C₁₈H₁₄IN₂S⁺ [M-OTf]⁺: 416.9917, найдено: 416.9918.

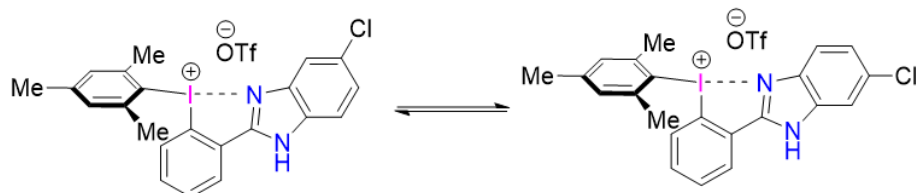


(2-(6-Метил-1H-бензо[*d*]имидазол-2-ил)фенил)(4-

метоксифенил)иодоний трифлат 72l. Выход: 0,105 г, 89% (Общая методика 8 в TFE при 0-5 °С). Смесь таутомеров, содержит 35% *орто*-изомера. Бежевый порошок. T_{пл} = 189 – 190 °С.

¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 13.80 (с, 1H), 13.75 (с, 1H), 8.42 (д, *J* = 7.2 Гц, 1H), 8.24 (д, *J* = 7.2 Гц, 2H), 8.15 (д, *J* = 8.0 Гц, 1H), 7.85–7.82 (м, 1H), 7.74 (д, *J* = 8.4 Гц, 1H), 7.68–7.46 (м, 4H), 7.46–7.39 (м, 2H), 7.28–7.22 (м, 3H), 7.03 (д, *J* = 8.0 Гц, 1H), 3.92 (с, 3H); ¹³C ЯМР (100 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 162.8, 148.9, 139.6, 139.5, 138.3, 134.9, 134.5, 133.3, 133.2, 132.1, 131.1, 130.3, 128.7, 128.5, 125.2, 124.66 (кв, *J*_{CF} = 329 Гц, CF₃SO₃⁻), 118.0, 114.5, 112.1, 104.4, 55.8, 21.4, 21.2; ¹⁹F ЯМР (376 МГц,

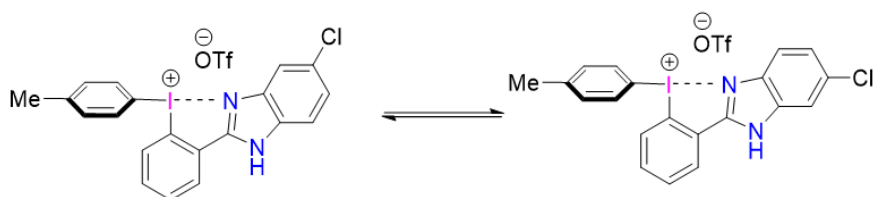
DMCO- d_6) δ -77.8 ; HRMS (ESI - положительная ионизация) рассчитано для $C_{21}H_{18}IN_2O^+$ [M-OTf] $^+$: 441.0458, найдено: 441.0468.



(Мезитил)(2-(6-хлоро-1H-бензо[d]имидазол-2-ил)фенил)иодоний трифлат 72m. Выход:

0,105 г, 84% (Общая методика 8 в TFE при комнатной температуре). Смесь таутомеров. Бежевый порошок. $T_{пл} = 222 - 223$ °C.

1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 14.05 (д, $J = 12.0$ Гц, 1H), 8.46 (д, $J = 7.6$ Гц, 1H), 7.87 (тд, $J = 7.6, 0.4$ Гц, 1H), 7.80 (ш. с, 2H), 7.59 (ддд, $J = 8.6, 7.5, 1.4$ Гц, 1H), 7.44 (ш. с, 1H), 7.38 (с, 2H), 6.93 (д, $J = 8.0$ Гц, 1H), 2.53 (с, 6H), 2.43 (с, 3H); ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 150.8, 150.6, 144.1, 143.0, 141.0, 139.0, 135.4, 134.1, 133.5, 131.5, 130.0, 129.7, 129.0, 128.2, 127.5, 124.8, 123.9, 120.9, 120.72 (кв, $J_{CF} = 321$ Гц, $CF_3SO_3^-$), 119.9, 117.9, 114.1, 112.3, 111.7, 26.0, 20.9; ^{19}F ЯМР (376 МГц, ДМСО- d_6) δ -77.8 ; HRMS (ESI - положительная ионизация) рассчитано для $C_{22}H_{19}ClIN_2^+$ [M-OTf] $^+$: 473.0276, найдено: 473.0274. Кристалл для РСА был получен медленной диффузией диэтилового эфира в насыщенный раствор **72m** в метаноле.

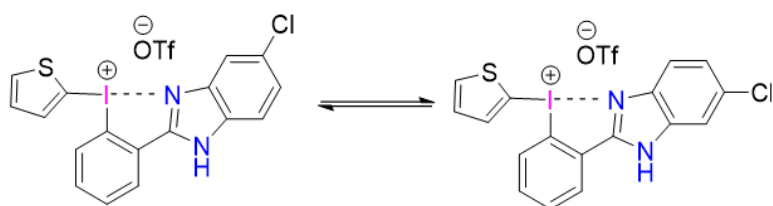


(2-(6-Хлоро-1H-бензо[d]имидазол-2-ил)фенил)(тол-4-ил)иодоний трифлат 72n.

Выход: 0,111 г, 93% (Общая методика 8 в hfp при 50 °C). Смесь таутомеров, содержит 20% *орто*-изомера. Бежевый порошок. $T_{пл} = 158 - 159$ °C.

1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 14.09 (с, 1H), 8.47 (с, 1H), 8.43 (дд, $J = 8.0, 1.2$ Гц, 1H), 8.35 (д, $J = 7.2$ Гц, 1H), 8.21 (д, $J = 8.0$ Гц, 2H), 7.88–7.76 (м, 4H), 7.63–7.59 (м, 1H), 7.54 (д, $J = 8.0$ Гц, 2H), 7.50–7.48 (м, 1H), 7.44 (дд, $J = 8.4, 1.2$ Гц, 1H), 7.04 (д, $J = 7.6$ Гц, 1H), 6.95 (д, $J = 7.6$ Гц, 1H), 2.57 (с, 3H), 2.50 (с, 3H); ^{13}C NMR (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 150,7, 148.8, 143.8, 142.3, 138.8, 137.3, 133.9, 133.6, 132.9, 131.8, 131.3, 131.2, 130.0, 129.6, 129.4, 129.2, 127.2, 126.9, 120.67 (кв, $J_{CF} = 321$ Гц,

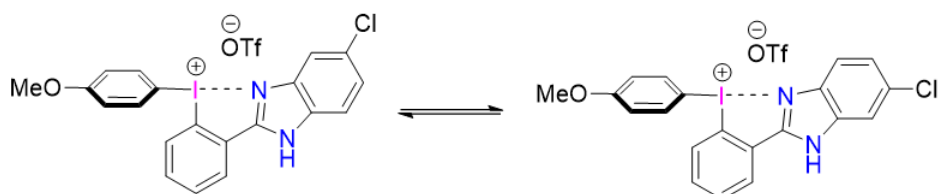
CF₃SO₃⁻), 119.9, 114.4, 113.0, 111.6, 111.1, 24.7, 21.2; ¹⁹F ЯМР (376 МГц, ДМСО-*d*₆) δ -77.8; HRMS (ESI - положительная ионизация) рассчитано для C₂₀H₁₅ClN₂⁺ [M-OTf]⁺: 444.9963, найдено: 444.9956.



(2-(6-Хлоро-1H-бензо[*d*]имидазол-2-ил)фенил)(тиен-2-ил)иодоний трифлат 72o. Выход: 0,104 г,

89% (Общая методика 8 в TFE при 0-5 °C). Смесь таутомеров. Бежевый порошок. T_{пл} = 238 – 239 °C.

¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 8.43 (т, *J* = 6.4 Гц, 1H), 8.27 (д, *J* = 5.2 Гц, 1H), 8.21 (с, 1H), 7.87 (т, *J* = 7.6 Гц, 1H), 7.82–7.74 (м, 2H), 7.67 (т, *J* = 7.6 Гц, 1H), 7.47–7.43 (м, 2H), 7.03 (д, *J* = 8.4 Гц, 1H); ¹³C ЯМР (100 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 151.0, 150.8, 143.8, 140.2, 139.8, 138.2, 135.3, 134.1, 134.0, 133.5, 131.5, 130.7, 129.6, 129.2, 128.9, 128.0, 126.5, 126.4, 125.1, 124.3, 120.72 (кв, *J*_{CF} = 320 Гц, CF₃SO₃⁻), 119.4, 117.5, 117.0, 114.3, 112.6, 101.7; ¹⁹F ЯМР (376 МГц, ДМСО-*d*₆) δ -77.8; HRMS (ESI - положительная ионизация) рассчитано для C₁₇H₁₁ClN₂S [M - OTf]⁺: 436.9371, найдено: 436.9373.

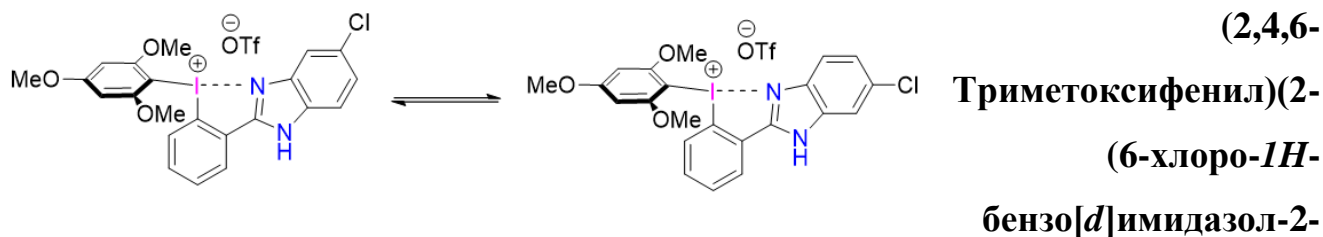


(2-(6-Хлоро-1H-бензо[*d*]имидазол-2-ил)фенил)(4-

метоксифенил)иодоний трифлат 72p. Выход: 0,099 г, 81% (Общая методика 8 в TFE при 0-5 °C). Смесь таутомеров, содержит 13% *орто*-изомеров. Бежевый порошок. T_{пл} = 191 – 192 °C.

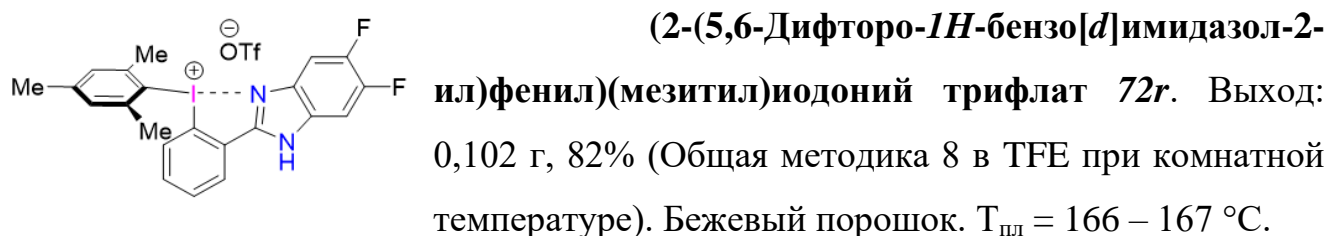
¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 14.06 (д, *J* = 9.2 Гц, 1H), 8.43 (д, *J* = 7.6 Гц, 1H), 8.29 (дд, *J* = 8.0, 1.6 Гц, 1H), 8.24 (д, *J* = 8.8 Гц, 2H), 7.90 (д, *J* = 7.6 Гц, 1H), 7.87–7.80 (м, 3H), 7.64–7.59 (м, 1H), 7.53–7.48 (м, 2H), 7.45 (м, 1H), 7.27 (д, *J* = 9.2 Гц, 2H), 7.11 (д, *J* = 8.0 Гц, 1H), 7.06 (д, *J* = 8.0 Гц, 1H), 3.92 (с, 3H); ¹³C ЯМР (100 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 162.9, 150.6, 139.5, 138.4, 133.7, 132.2, 131.2, 130.5, 129.1, 128.1, 126.8, 124.9, 123.9, 120.67 (кв, *J*_{CF} = 320 Гц, CF₃SO₃⁻), 119.7, 114.7, 114.1, 112.3,

104.0, 55.8; ^{19}F ЯМР (376 МГц, ДМСО- d_6) δ -77.8; HRMS (ESI - положительная ионизация) рассчитано для $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{ClIN}_2\text{O}^+$ [M-OTf] $^+$: 460.9912, найдено: 460.9914.

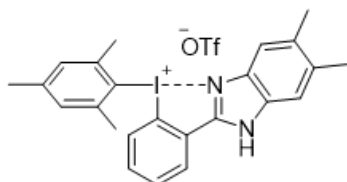


ил)фенил) иодоний трифлат 72q. Выход: 0,129 г, 96% (Общая методика 8 в TFE при 0-5 °C). Смесь таутомеров. Бежевый порошок. $T_{\text{пл}} = 236 - 237$ °C.

^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 14.10 (с, 1H), 8.44 (т, $J = 6.4$ Гц, 1H), 7.87-7.73 (м, 3H), 7.61 (т, $J = 7.6$ Гц, 1H), 7.46-7.40 (м, 1H), 7.10 (д, $J = 8.0$ Гц, 1H), 6.63 (с, 2H), 3.98 (с, 4H), 3.89 (с, 7H); ^{13}C NMR (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 167.3, 161.0, 150.8, 150.6, 140.7, 138.7, 135.3, 134.0, 133.9, 133.4, 131.3, 129.4, 129.0, 128.2, 127.7, 127.0, 124.9, 124.0, 122.3, 120.71 (кв, $J_{\text{CF}} = 320$ Гц, CF_3SO_3^-), 119.7, 117.7, 114.1, 112.6, 112.4, 92.4, 85.7, 57.4, 56.4; ^{19}F NMR (376 МГц, ДМСО- d_6) δ -77.8; HRMS (ESI - положительная ионизация) рассчитано для $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{ClIN}_2\text{O}_3$ [M-OTf] $^+$: 521.0123, найдено: 521.0117.



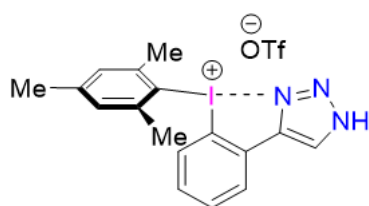
^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 14.14 (с, 1H), 8.45 (дд, $J = 7.6, 1.2$ Гц, 1H), 7.88-7.83 (м, 3H), 7.61-7.56 (м, 1H), 7.38 (с, 2H), 6.92 (д, $J = 8.0$ Гц, 1H), 2.52 (с, 6H), 2.42 (с, 3H); ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО- d_6): δ 151.3, 144.1, 142.9, 135.8 (д, $J_{\text{CF}} = 10.3$ Гц), 134.0, 131.5, 130.3 (д, $J_{\text{CF}} = 10.3$ Гц), 130.0, 129.6, 129.0, 128.3, 128.2, 127.5, 120.9, 120.63 (кв, $J_{\text{CF}} = 320$ Гц, CF_3SO_3^-), 111.5, 106.0 (д, $J_{\text{CF}} = 21.3$ Гц), 100.8 (д, $J_{\text{CF}} = 23.0$ Гц), 26.0, 20.8; ^{19}F ЯМР (376 МГц, ДМСО- d_6) δ -77.8, -139.9 (д, $J = 5.8$ Гц), -142.1 (д, $J = 5.8$ Гц); HRMS (ESI - положительная ионизация) рассчитано для $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{F}_2\text{IN}_2^+$ [M-OTf] $^+$: 475.0477, найдено: 475.0480.



(2-(5,6-Диметил-1H-бензо[d]имидазол-2-ил)фенил)(мезитил)иодоний трифлат 76h. Выход: 0,113 г, 92% (Общая методика 8 в TFE при комнатной

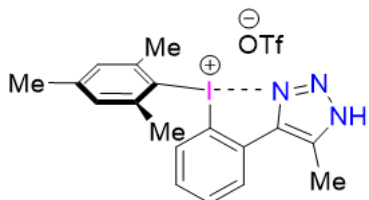
температуре). Бежевый порошок. $T_{пл} = 215 - 216$ °С.

^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) $\delta = 13.64$ (с, 1H), 8.43 (дд, $J = 8.0, 1.6$ Гц, 1H), 7.84 (тд, $J = 7.6, 0.4$ Гц, 1H), 7.57 – 7.52 (м, 2H), 7.49 (с, 1H), 7.37 (с, 2H), 6.90 (дд, $J = 8.4, 0.4$ Гц, 1H), 2.52 (с, 6H), 2.42 (с, 3H), 2.40 (с, 3H), 2.39 (с, 3H); ^{13}C ЯМР (150 МГц, ДМСО- d_6): $\delta = 148.3, 144.0, 143.0, 139.6, 138.8, 134.0, 133.4, 133.1, 132.3, 131.4, 130.0, 129.1, 128.8, 127.9, 121.1, 120.70$ (кв, $J_{\text{CF}} = 320$ Гц, CF_3SO_3^-), 118.2, 112.3, 111.3, 26.0, 20.9, 20.2, 20.1; ^{19}F ЯМР (376 МГц, ДМСО- d_6): $\delta = -77.8$; HRMS (ESI - положительная ионизация) рассчитано для $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{IN}_2^+([\text{M}-\text{OTf}]^+)$: 467.09787, найдено: 467.09757.



(2-(1H-1,2,3-триазол-4-ил)фенил)(мезитил)иодоний трифлат 76b. Выход: 0,102 г, 95% (Общая методика 8 в TFE при комнатной температурe). Бесцветный порошок. $T_{пл} = 142 - 144$ °С.

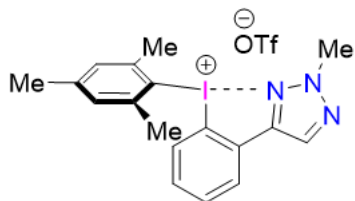
^1H ЯМР (600 МГц, ДМСО- d_6) $\delta 8.97$ (с, 1H), 8.17 (д, $J = 7.6$ Гц, 1H), 7.70 (т, $J = 7.5$ Гц, 1H), 7.41 (т, $J = 7.8$ Гц, 1H), 7.37 (с, 2H), 6.92 (д, $J = 8.1$ Гц, 1H), 2.49 (с, 6H), 2.40 (с, 3H); ^{13}C ЯМР (150 МГц, ДМСО- d_6) $\delta 144.3, 143.9, 142.9, 132.0, 131.5, 130.2, 130.1, 130.0, 129.4, 120.7$ (кв, $J = 322.4$ Гц), 120.1, 109.7, 26.1, 20.8; ^{19}F ЯМР (564 МГц, ДМСО- d_6) $\delta -77.8$; ИК (ATR): (cm^{-1}) 3125, 1600, 1452, 1280, 1222, 1155, 1020, 988, 757. HRMS (ESI - положительная ионизация) рассчитано для $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{IN}_3^+[\text{M}-\text{OTf}]^+$: 390.04617, найдено: 390.04596.



(2-(5-Метил-1H-1,2,3-триазол-4-ил)фенил)(мезитил)иодоний трифлат 76c. Выход: 0,105 г, 95% (Общая методика 8 в TFE при комнатной температурe). Бесцветный порошок. $T_{пл} = 149 - 151$ °С.

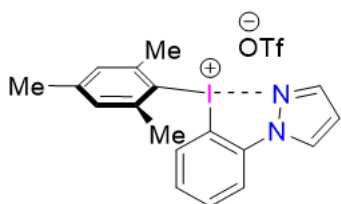
^1H ЯМР (600 МГц, ДМСО- d_6) $\delta 7.95$ (д, $J = 7.5$ Гц, 1H), 7.72 (т, $J = 7.5$ Гц, 1H), 7.43 (т, $J = 7.7$ Гц, 1H), 7.34 (с, 2H), 7.08 (д, $J = 8.1$ Гц, 1H), 2.57 (с, 3H), 2.46 (с, 6H), 2.39 (с, 3H); ^{13}C ЯМР (150 МГц, ДМСО- d_6) $\delta 144.1, 142.6, 140.0, 131.6, 131.4, 131.0,$

130.4, 130.0, 129.6, 120.8, 120.7 (кв, $J = 322.3$ Гц), 111.4, 26.0, 20.8, 9.7. ^{19}F ЯМР (564 МГц, ДМСО- d_6) δ -77.8; ИК (ATR): (cm^{-1}) 2647, 1637, 1457, 1286, 1221, 1157, 1019, 991, 766. HRMS (ESI - положительная ионизация) рассчитано для $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{IN}_3^+$ [M-OTf] $^+$: 404.06182, найдено: 404.06160.



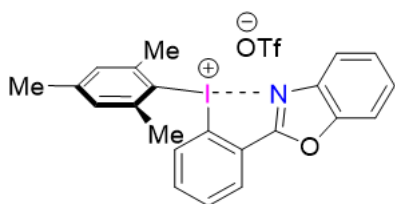
(2-(2-Метил-2H-1,2,3-триазол-4-ил)фенил)(мезитил)иодоний трифлат 76e. Выход: 0,093 г, 81% (Общая методика в TFE при комнатной температуре). Бежевый порошок. $T_{\text{пл}} = 211 - 212$ °С.

^1H ЯМР (600 МГц, ДМСО- d_6) δ 8.57 (с, 1H), 8.17 (д, $J = 7.8$ Гц, 1H), 7.73 (т, $J = 7.2$ Гц, 1H), 7.45 (т, $J = 7.8$ Гц, 1H), 7.35 (с, 2H), 7.11 (д, $J = 8.4$ Гц, 1H), 4.34 (с, 3H), 2.47 (с, 6H), 2.39 (с, 3H); ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 145.2, 144.2, 142.6, 132.8, 132.3, 131.6, 130.8, 130.6, 130.2, 130.0, 120.69 (кв, $J_{\text{CF}} = 320$ Гц, CF_3SO_3^-), 120.4, 111.1, 42.3, 26.1, 20.7; ^{19}F ЯМР (564 МГц, ДМСО- d_6) δ -77.8; HRMS (ESI - положительная ионизация) рассчитано для $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{IN}_3^+$ [M-OTf] $^+$: 404.06182, найдено: 404.06148.



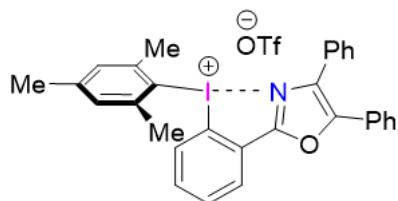
(2-(1H-пиразол-1-ил)фенил)(мезитил)иодоний трифлат 76f. Выход: 0,094 г, 84% (Общая методика в TFE при комнатной температуре). Бежевый порошок. $T_{\text{пл}} = 201 - 202$ °С.

^1H ЯМР (600 МГц, ДМСО- d_6) δ 8.93 (д, $J = 2.4$ Гц, 1H), 8.21 (д, $J = 8.4$ Гц, 1H), 8.14 (с, 1H), 7.75 (т, $J = 7.8$ Гц, 1H), 7.37 – 7.34 (м, 3H), 6.89 – 6.87 (м, 2H), 2.51 (с, 6H), 2.41 (с, 3H); ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 144.3, 142.8, 140.5, 137.0, 132.2, 130.0, 129.8, 129.5, 121.5, 120.69 (кв, $J_{\text{CF}} = 320$ Гц, CF_3SO_3^-), 110.1, 101.0, 26.0, 20.8; ^{19}F ЯМР (564 МГц, ДМСО- d_6) δ -77.8; HRMS (ESI - положительная ионизация) рассчитано для $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{IN}_2^+$ [M-OTf] $^+$: 389.05092, найдено: 389.05062.



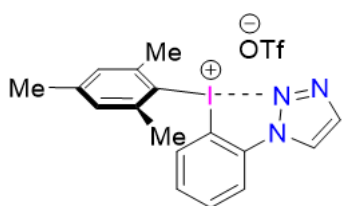
2-(Бензо[d]оксазол-2-ил)фенил)(мезитил)иодоний трифлат 76i. Выход: 0,098 г, 80% (Общая методика в TFE при комнатной температуре). Бежевый порошок. $T_{\text{пл}} = 199 - 200$ °С.

^1H ЯМР (600 МГц, ДМСО- d_6) δ 8.51 (д, $J = 7.2$ Гц, 1H), 7.99 (д, $J = 7.8$ Гц, 1H), 7.95 (д, $J = 7.2$ Гц, 1H), 7.87 (т, $J = 7.8$ Гц, 1H), 7.69 (т, $J = 7.8$ Гц, 1H), 7.63 – 7.58 (м, 2H), 7.41 (с, 2H), 6.97 (д, $J = 8.4$ Гц, 1H), 2.55 (с, 6H), 2.43 (с, 3H); ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 161.0, 150.0, 144.5, 143.1, 138.9, 135.6, 131.7, 131.0, 130.2, 129.3, 127.2, 126.1, 125.6, 120.69 (кв, $J_{\text{CF}} = 320$ Гц, CF_3SO_3^-), 119.9, 119.8, 112.2, 111.8, 26.2, 20.8; ^{19}F ЯМР (564 МГц, ДМСО- d_6) δ -77.8; HRMS (ESI - положительная ионизация) рассчитано для $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{INO}^+ [\text{M-OTf}]^+$: 440.05059, найдено: 440.05028.



(2-(4,5-Дифенилоксазол-2-ил)фенил)(мезитил)иодоний трифлат 76j. Выход: 0,021 г, 15% (Общая методика 8 в TFE при комнатной температуре). Бежевый порошок. $T_{\text{пл}} = 188 - 189$ °С.

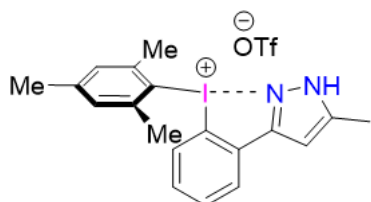
^1H ЯМР (600 МГц, ДМСО- d_6) δ 8.47 (д, $J = 7.2$ Гц, 1H), 7.84 (т, $J = 7.2$ Гц, 1H), 7.78 (т, $J = 6.0$ Гц, 4H), 7.63 (т, $J = 7.2$ Гц, 1H), 7.57 – 7.51 (м, 6H), 7.42 (с, 2H), 6.95 (д, $J = 8.4$ Гц, 1H), 2.56 (с, 6H), 2.44 (с, 3H); ^{13}C ЯМР (150 МГц, ДМСО- d_6) δ 157.9, 146.6, 144.5, 143.1, 136.4, 134.8, 134.5, 131.6, 130.2, 130.1, 129.7, 129.3, 129.2, 129.1, 127.5, 127.2, 127.0, 125.3, 120.67 (кв, $J_{\text{CF}} = 319$ Гц, CF_3SO_3^-), 119.8, 117.0, 114.5, 110.9, 26.1, 20.8; ^{19}F ЯМР (564 МГц, ДМСО- d_6) δ -77.8; HRMS (ESI - положительная ионизация) рассчитано для $\text{C}_{30}\text{H}_{25}\text{INO}^+ [\text{M-OTf}]^+$: 542.09754, найдено: 542.09727.



(2-(1H-1,2,3-триазол-1-ил)фенил)(мезитил)иодоний трифлат 76d. согласно опубликованной методике [5], мезитилен (0,24 ммоль, 0,029 г) и (2-(1H-1,2,3-триазол-1-ил)фенил)(гидрокси)иодоний тозилат (0,2 ммоль, 0,092 г) растворяли в TFE (1 мл) и по каплям добавляли TfOH (0,6 ммоль, 0,053 мл). Красный раствор перемешивали в течение 2 часов при комнатной температуре, после чего удаляли растворитель под пониженным давлением. Остаток растворяли в малом количестве DCM и очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент DCM:MeOH 100:0 \rightarrow 20:1 \rightarrow 10:1. После удаления растворителя маслянистый остаток растворяли в CHCl_3 (1 мл) и Et_2O (3 мл) и после растворитель отгоняли под вакуумом, что позволяло получить (2-(1H-1,2,3-

триазол-1-ил)фенил)(мезитил)иодоний трифлат **76d** в виде бесцветных кристаллов, 0,095 г, выход 88 %. $T_{пл} = 182 - 184$ °С.

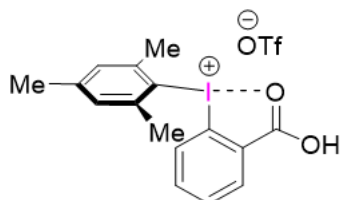
^1H ЯМР (360 МГц, ДМСО- d_6) δ 9.07 (д, $J = 1.2$ Гц, 1H), 8.24 (д, $J = 1.2$ Гц, 1H), 8.11 (дд, $J = 8.0, 1.4$ Гц, 1H), 7.85 (тд, $J = 7.9, 1.2$ Гц, 1H), 7.56 (тд, $J = 7.9, 1.4$ Гц, 1H), 7.45 (дд, $J = 8.2, 1.2$ Гц, 1H), 7.31 (с, 2H), 2.45 (с, 6H), 2.36 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (91 МГц, ДМСО- d_6) δ 144.2, 142.4, 135.7, 135.6, 133.0, 132.8, 132.2, 130.1, 125.5, 125.1, 122.0, 120.7 (кв, $J = 322.6$ Гц), 105.8, 26.0, 20.7. ^{19}F ЯМР (188 МГц, ДМСО- d_6) δ -78.97. ИК (ATR): (cm^{-1}) 3109, 2929, 1587, 1497, 1449, 1244, 1162, 1025, 978, 820. HRMS (ESI - положительная ионизация) рассчитано для $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{IN}_3^+$ [M-TfO] $^+$: 390.04617, найдено: 390.04556.



(2-(5-Метил-1H-пиразол-3-ил)фенил)(мезитил)иодоний трифлат 76g. Выход: 0,706 г, 94% (модифицированная общая методика 8 для TFE при комнатной температуре (масштабирована для 0,75 ммоль субстрата)).

Очистка с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент DCM:MeOH 40:1 \rightarrow 10:1). Бесцветный порошок. $T_{пл} = 87 - 88$ °С.

^1H ЯМР (600 МГц, CDCl_3) δ 12.39 (с, 1H), 7.86 (дд, $J = 7.6, 1.7$ Гц, 1H), 7.57 (т, $J = 7.4$ Гц, 1H), 7.20 (т, $J = 7.8$ Гц, 1H), 7.17 (с, 2H), 6.77 (д, $J = 8.4$ Гц, 1H), 6.48 (с, 1H), 2.52 (с, 6H), 2.43 (с, 6H). ^{13}C ЯМР (150 МГц, CDCl_3) δ 147.1, 144.9, 143.9, 142.7, 132.2, 131.1, 130.8, 130.2, 129.2, 127.4, 120.6 (кв, $J = 319.7$ Гц), 118.0, 108.2, 100.9, 26.7, 21.4, 11.1. ^{19}F ЯМР (565 МГц, CDCl_3) δ -77.8. ИК (ATR): (cm^{-1}) 3221, 1578, 1446, 1251, 1223, 1156, 1026, 963, 760. HRMS (ESI - положительная ионизация) рассчитано для $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{IN}_2^+$ [M-TfO] $^+$: 403.06657, найдено: 403.06637.



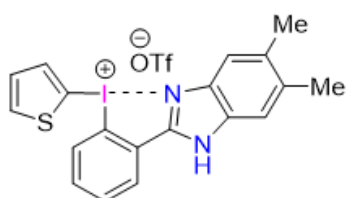
Синтез (2-карбоксифенил)(мезитил)иодоний трифлата 76a. Согласно модифицированной литературной методике [147], TfOH (2 ммоль, 0,176 мл) была добавлена при комнатной температуре к смеси 2-иодосилбензойной кислоты **75a** (1 ммоль, 0,264 г) и TFE (3 мл).

Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 10 минут после чего был добавлен мезитилен (2 ммоль, 0,278 мл). После окончания реакции растворитель был удален при пониженном давлении

и твердый остаток несколько раз промыли Et₂O и высушили под вакуумом. Белый порошок. Выход: 0,469 г, 91%. T_{пл} = 206 – 207 °С (разложение).

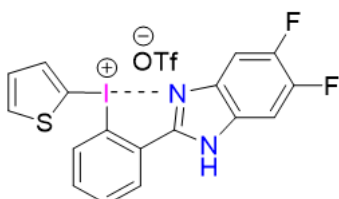
¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 8.29 (дд, *J* = 7.6, 1.6 Гц, 1H), 7.75 (тд, *J* = 7.2, 0.8 Гц, 1H), 7.68 (тд, *J* = 7.2, 2.0 Гц, 1H), 7.37 (с, 2H), 6.80 (дд, *J* = 8.0, 0.8 Гц, 1H), 2.50 (с, 6H), 2.41 (с, 3H). ¹³C ЯМР (100 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 168.7, 144.0, 143.2, 136.4, 132.9, 131.2, 129.9, 129.8, 127.6, 120.69 (кв, *J*_{CF} = 320 Гц, CF₃SO₃⁻), 118.5, 113.6, 26.0, 20.8; ¹⁹F ЯМР (376 МГц, ДМСО-*d*₆) δ -77.8.

Общая методика 9: Соответствующий [гидрокси(тозилокси)иодо]арен был растворен/суспендирован в растворителе. Далее к раствору была добавлена TfOH (1,5 или 1,1 экв.). Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 20-30 минут. Далее реакционную массу охлаждали с помощью бани со льдом до 0 – 5 °С. После чего был добавлен тиофен (2 экв.) и реакция продолжалась при охлаждении в течение указанного времени. Далее растворитель из реакционной массы удаляли при пониженном давлении и добавляли к остатку Et₂O. Выпавший осадок перемешивали в течение 1-2 часов, отфильтровывали, промывали несколькими порциями Et₂O и сушили под вакуумом.



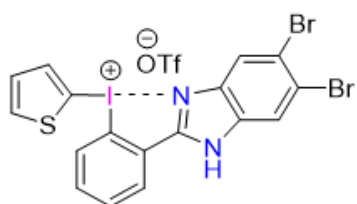
(2-(5,6-Диметил-1H-бензо[d]имидазол-2-ил)фенил)(тиен-2-ил)иодоний трифлат 79c. Выход: 0,243 г, 84% (Общая методика 9 для 0,5 ммоль субстрата, 1,5 экв. TfOH). Бежевый порошок. T_{пл} = 218-220 °С.

¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 13.80 (с, 1H), 8.42 (д, *J* = 7.6 Гц, 1H), 8.26 (д, *J* = 5.2 Гц, 1H), 8.20 (д, *J* = 3.6 Гц, 1H), 7.85 (т, *J* = 7.6 Гц, 1H), 7.63 (т, *J* = 8.0 Гц, 1H), 7.54 (с, 1H), 7.50 (с, 1H), 7.45 (т, *J* = 8.4 Гц, 1H), 7.00 (д, *J* = 8.4 Гц, 1H), 2.40 (с, 3H), 2.38 (с, 3H). ¹³C ЯМР (100 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 148.6, 143.5, 139.5, 137.9, 134.3, 133.3, 133.0, 132.7, 131.3, 130.6, 129.4, 128.3, 126.8, 120.7 (кв, *J* = 320 Гц), 117.7, 116.7, 112.5, 102.6, 20.1, 20.1. ¹⁹F ЯМР (376 МГц, ДМСО-*d*₆) δ -77.8.



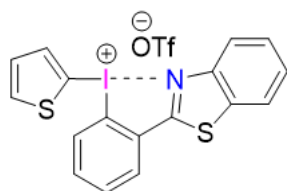
(2-(5,6-Дифторо-1H-бензо[d]имидазол-2-ил)фенил)(тиен-2-ил)иодоний трифлат 79d. Выход: 0,205 г, 70% (Общая методика 9 для 0,5 ммоль субстрата, 1,5 экв. TfOH). Светло коричневый порошок. T_{пл} = 224-227 °С.

^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 14.30 (ш. с, 1H), 8.44 (дд, $J = 7.6, 1.6$ Гц, 1H), 8.27 (дд, $J = 5.2, 1.2$ Гц, 1H), 8.21 (дд, $J = 3.6, 1.2$ Гц, 1H), 7.90 – 7.81 (м, 3H), 7.69 – 7.64 (м, 1H), 7.45 (дд, $J = 5.2, 3.6$ Гц, 1H), 7.04 (дд, $J = 8.4, 0.8$ Гц, 1H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 151.5, 143.8, 139.8, 135.0 (д, $J = 11$ Гц), 133.9, 131.4, 130.7, 130.3 (д, $J = 12$ Гц), 129.6, 128.8, 128.2, 126.5, 125.5, 120.7 (кв, $J = 320$ Гц), 116.9, 105.7 (д, $J = 21$ Гц), 101.4, 101.2 (д, $J = 23$ Гц). ^{19}F ЯМР (376 МГц, ДМСО- d_6) δ -77.78, -139.5 – -139.6 (м), -140.5 – -141.6 (м). HRMS (ESI - положительная ионизация) рассчитано для $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{F}_2\text{IN}_2\text{S}^+$ [M-OTf] $^+$: 438.9572, найдено: 438.9584.



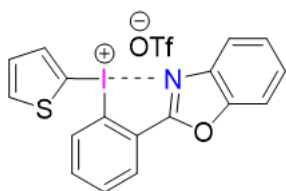
(2-(5,6-Дибромо-1H-бензо[d]имидазол-2-ил)фенил)(тиен-2-ил)иодоний трифлат 79e. Выход: 0,285 г, 81% (Общая методика 9 для 0,35 ммоль субстрата, 1,5 экв. TfOH). Серый порошок. $T_{\text{пл}} = 211\text{-}213$ °С.

^1H ЯМР (600 МГц, MeOD) δ 8.44 (дд, $J = 7.7, 1.5$ Гц, 1H), 8.35 (с, 1H), 8.15 (д, $J = 8.4$ Гц, 1H), 8.11 (с, 1H), 8.04 (т, $J = 7.7$ Гц, 1H), 7.95 (т, $J = 7.6$ Гц, 1H), 7.71 (д, $J = 7.9$ Гц, 2H), 7.22 (д, $J = 7.8$ Гц, 2H), 2.37 (с, 4H). ^{13}C ЯМР (151 МГц, MeOD) δ 141.6, 136.1, 133.9, 133.0, 129.9, 129.8, 129.4, 127.0, 126.1, 122.4, 121.4, 121.2, 119.2, 21.3. HRMS (ESI - положительная ионизация) рассчитано для $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{IN}_2\text{S}^+$ ([M-OTf] $^+$) 558.79707 (найдено 558.797841).



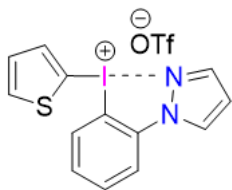
2-(Бензо[d]тиазол-2-ил)фенил)(тиен-2-ил)иодоний трифлат 79a. Выход: 0,252 г, 74% (Общая методика 9 для 0,6 ммоль субстрата, 1,5 экв. TfOH). Бежевый порошок. $T_{\text{пл}} = 180\text{-}182$ °С.

^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 8.42 – 8.36 (м, 2H), 8.31 – 8.26 (м, 2H), 8.17 (д, $J = 7.6$ Гц, 1H), 7.86 – 7.65 (м, 4H), 7.48 (с, 1H), 7.13 (д, $J = 8.0$ Гц, 1H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 166.8, 149.2, 144.1, 140.2, 135.0, 133.9, 131.9, 131.7, 130.8, 130.0, 129.9, 128.2, 127.4, 123.7, 121.9, 120.7 (кв, $J = 320$ Гц), 116.0, 99.5. ^{19}F ЯМР (376 МГц, ДМСО- d_6) δ -77.8. HRMS (ESI - положительная ионизация) рассчитано для $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{INS}_2^+$ [M-OTf] $^+$: 419.9364, найдено 419.9377.



2-(Бензо[*d*]оксазол-2-ил)фенил(тиен-2-ил)иодоний трифлат 79b. Выход: 0,247 г, 74% (Общая методика 9 для 0,6 ммоль субстрата, 1,5 экв. TfOH). Бежевый порошок. $T_{пл} = 212-214$ °С.

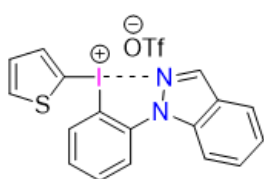
^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 8.48 (д, $J = 7.2$ Гц, 1H), 8.26 (с, 2H), 7.98 (т, $J = 8.8$ Гц, 2H), 7.90 (т, $J = 7.2$ Гц, 1H), 7.79 (т, $J = 7.2$ Гц, 1H), 7.65 – 7.58 (м, 2H), 7.43 – 7.39 (м, 2H). ^{13}C ЯМР (150 МГц, ДМСО- d_6) δ 160.9, 150.1, 143.7, 140.0, 138.6, 135.4, 132.0, 131.5, 130.6, 130.4, 127.4, 126.2, 124.8, 120.7 (кв, $J = 320$ Гц), 119.7, 117.6, 111.9, 98.5. ^{19}F ЯМР (376 МГц, ДМСО- d_6) δ -77.8. HRMS (ESI - положительная ионизация) рассчитано для $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{INOS}^+$ $[\text{M-OTf}]^+$: 403.9601, найдено: 403.9603.



(2-(1H-пиразол-1-ил)фенил(тиен-2-ил)иодоний трифлат 79j.

Выход: 0,464 г, 92% (Общая методика 9 для 1 ммоль субстрата, 1,5 экв. TfOH). Бежевый порошок. $T_{пл} = 116-117$ °С.

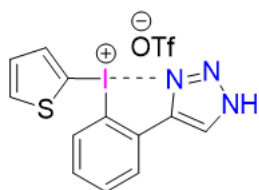
^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 8.94 (д, $J = 2.8$ Гц, 1H), 8.24 – 8.18 (м, 4H), 7.76 (ддд, $J = 8.4, 7.2, 1.2$ Гц, 1H), 7.45 – 7.40 (м, 2H), 7.09 (дд, $J = 8.4, 0.8$ Гц, 1H), 6.88 (т, $J = 2.4$ Гц, 1H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 143.7, 140.3, 139.8, 136.1, 132.3, 130.9, 130.5, 129.7, 129.5, 120.8, 120.7 (кв, $J = 320$ Гц), 110.2, 106.2, 101.3. ^{19}F ЯМР (376 МГц, ДМСО- d_6) δ -77.8. HRMS (ESI - положительная ионизация) рассчитано для $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{IN}_2\text{S}^+$ $[\text{M-OTf}]^+$: 352.9604, найдено: 352.9603.



(2-(1H-индазол-1-ил)фенил(тиен-2-ил)иодоний трифлат 79i.

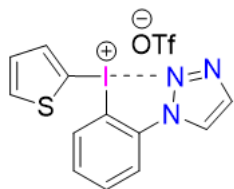
Выход: 0,143 г, 67% (Общая методика 9 для 0,39 ммоль субстрата, 1,5 экв. TfOH). Серый порошок. $T_{пл} = 207-208$ °С.

^1H ЯМР (600 МГц, MeOD) δ 8.62 (с, 1H), 8.21 (дд, $J = 8.1, 1.4$ Гц, 1H), 8.12 – 8.06 (м, 3H), 8.03 (д, $J = 8.2$ Гц, 1H), 7.83 (т, $J = 7.6$ Гц, 1H), 7.72 (ддд, $J = 8.5, 7.0, 1.1$ Гц, 1H), 7.51 – 7.45 (м, 2H), 7.43 (т, $J = 8.5$ Гц, 1H), 7.34 (дд, $J = 5.3, 3.8$ Гц, 1H). ^{19}F ЯМР (565 Гц, MeOD) δ -80.04. ^{13}C ЯМР (151 МГц, MeOD) δ 144.8, 140.4, 139.8, 139.2, 137.5, 134.0, 133.3, 131.5, 131.2, 30.4, 127.5, 125.0, 123.7, 123.5, 121.8 (д, $J = 318.5$ Гц), 112.5, 109.8, 100.1. HRMS (ESI - положительная ионизация) рассчитано для $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{IN}_2\text{S}^+$ $[\text{M-OTf}]^+$ 402.97604 (найдено 402.97526).



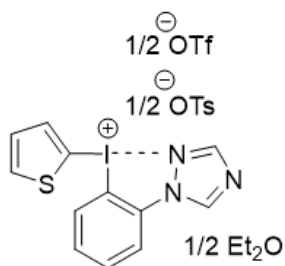
(2-(1H-1,2,3-триазол-4-ил)фенил)(тиен-2-ил)иодоний трифлат 79m. Выход: 0,305 г, 76% (Общая методика 9 для 0,8 ммоль субстрата, 1,5 экв. TfOH). Темно коричневый порошок. $T_{пл} = 150-152\text{ }^{\circ}\text{C}$.

^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 8.52 (с, 1H), 8.17 (д, $J = 4.8$ Гц, 1H), 8.13 (д, $J = 3.2$ Гц, 1H), 8.03 (дд, $J = 7.6, 0.8$ Гц, 1H), 7.65 (т, $J = 7.2$ Гц, 1H), 7.40 – 7.36 (м, 2H), 7.16 (д, $J = 8.0$ Гц, 1H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 142.6, 142.6, 138.7, 131.3, 130.5, 130.5, 130.5, 130.3, 128.6, 125.8, 120.7 (кв, $J = 320$ Гц), 115.7, 102.3. ^{19}F ЯМР (376 МГц, ДМСО- d_6) δ -77.76 (с). HRMS (ESI - положительная ионизация) рассчитано для $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{IN}_3\text{S}^+ [\text{M}-\text{OTf}]^+$: 353.9556, найдено: 353.9544.



(2-(1H-1,2,3-триазол-1-ил)фенил)(тиен-2-ил)иодоний трифлат 79l. Выход: 0,212 г, 42% (Общая методика 9 для 1 ммоль субстрата, 1,5 экв. TfOH). Белый порошок. $T_{пл} = 154-156\text{ }^{\circ}\text{C}$.

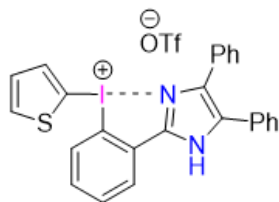
^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 8.82 (д, $J = 1.2$ Гц, 1H), 8.44 (дд, $J = 8.0, 1.2$ Гц, 1H), 8.20 (д, $J = 1.2$ Гц, 1H), 8.03 (дд, $J = 5.2, 1.2$ Гц, 1H), 7.97 (дд, $J = 3.6, 1.2$ Гц, 1H), 7.95 – 7.88 (м, 2H), 7.70 (ддд, $J = 8.0, 7.2, 2.0$ Гц, 1H), 7.23 (дд, $J = 5.2, 4.0$ Гц, 1H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 141.3, 138.2, 136.8, 136.0, 135.1, 133.8, 132.7, 129.8, 127.0, 126.6, 120.7 (кв, $J = 320$ Гц), 115.2, 101.0. ^{19}F ЯМР (376 МГц, ДМСО- d_6) δ -77.8. HRMS (ESI - положительная ионизация) рассчитано для $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{IN}_3\text{S}^+ [\text{M}-\text{OTf}]^+$: 353.9556, найдено: 353.9568.



(2-(1H-1,2,4-триазол-1-ил)фенил)(тиен-2-ил)иодоний трифлат 79k (смесь трифлата и тозилата – 1:1 в качестве противоионов). Выход: 0,176 г, 40% (Общая методика 9 для 0,6 ммоль субстрата, 1,5 экв. TfOH). Белый порошок. $T_{пл} = 107-109\text{ }^{\circ}\text{C}$.

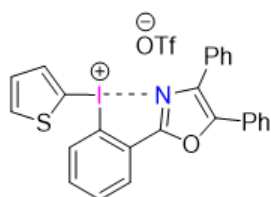
^1H ЯМР (601 МГц, ДМСО- d_6) δ 9.32 (с, 1H), 8.60 (с, 1H), 8.13 – 8.06 (м, 2H), 8.05 (дд, $J = 3.8, 1.3$ Гц, 1H), 8.03 (дд, $J = 7.9, 1.5$ Гц, 1H), 7.85 (тд, $J = 7.7, 1.3$ Гц, 1H), 7.62 (тд, $J = 7.8, 1.5$ Гц, 1H), 7.48 (д, $J = 8.1$ Гц, 1H), 7.27 (дд, $J = 5.3, 3.8$ Гц, 1H), 7.12 (д, $J = 7.8$ Гц, 1H), 3.38 (кв, $J = 7.0$ Гц, 2H), 2.29 (с, 1.5H), 1.09 (т, $J = 7.0$ Гц, 3H). ^{19}F ЯМР (565 МГц, ДМСО- d_6) δ -80.04. ^{13}C ЯМР (151 МГц, ДМСО- d_6) δ

152.3, 145.5, 145.0, 141.9, 138.6, 137.8, 135.5, 135.3, 133.3, 131.9, 129.9, 128.1, 125.5, 125.3, 120.7 (кв, $J = 322.3$ Гц), 112.7, 100.5, 64.9, 20.8, 15.2 HRMS (ESI - положительная ионизация) рассчитано для $C_{12}H_9IN_3S^+$ ($[M-OTf]^+$) 353.95564 (найдено 353.95521).



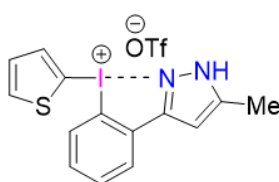
(2-(4,5-Дифенил-1H-имидазол-2-ил)фенил)(тиен-2-ил)иодоний трифлат 79g. Выход: 1.38 г, >99% (Общая методика 9 для 2,0 ммоль субстрата, 1,5 экв. TfOH). Белый порошок. $T_{пл} = 194-196$ °С.

1H ЯМР (600 МГц, ДМСО- d_6) δ 11.89 (с, 1H), 8.40 (дд, $J = 7.7, 1.5$ Гц, 1H), 8.24 (д, $J = 5.6$ Гц, 1H), 8.17 (д, $J = 3.3$ Гц, 1H), 7.76 (т, $J = 7.5$ Гц, 1H), 7.62 – 7.30 (м, 12H), 6.98 (д, $J = 8.4$ Гц, 1H). ^{13}C ЯМР (151 МГц, ДМСО- d_6) δ 143.7, 143.4, 139.4, 135.1, 132.2, 132.1, 131.2, 130.6, 130.3, 129.4, 129.0, 127.9, 127.3, 126.8, 124.0, 121.8, 119.7, 117.6, 114.9, 102.2. ^{19}F ЯМР (565 МГц, ДМСО- d_6) δ -77.71. HRMS (ESI - положительная ионизация) рассчитано для $C_{25}H_{18}IN_2S^+$ ($[M-OTf]^+$) 505.02299 (найдено 505.02271).



(2-(4,5-Дифенилоксазол-2-ил)фенил)(тиен-2-ил)иодоний трифлат 79h. Выход: 0,189 г, 52% (Общая методика 9 для 0,55 ммоль субстрата, 1,5 экв. TfOH). Серый порошок. $T_{пл} = 197-198$ °С.

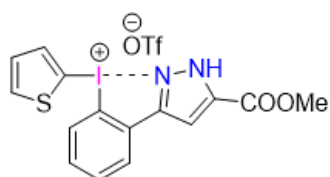
1H ЯМР (600 МГц, ДМСО- d_6) δ 8.45 (дд, $J = 7.7, 1.6$ Гц, 1H), 8.25 (ддд, $J = 8.2, 4.5, 1.3$ Гц, 2H), 7.86 (т, $J = 7.5$ Гц, 1H), 7.81 – 7.70 (м, 4H), 7.72 (тд, $J = 7.8, 7.4, 1.6$ Гц, 1H), 7.60 – 7.49 (м, 6H), 7.44 (дд, $J = 5.4, 3.8$ Гц, 1H), 7.33 (д, $J = 8.3$ Гц, 1H). ^{13}C ЯМР (151 МГц, ДМСО- d_6) δ 158.0, 146.9, 143.7, 140.0, 134.7, 134.4, 131.8, 131.0, 130.6, 130.2, 129.9, 129.4, 129.3, 129.2, 127.5, 127.1, 124.5, 120.68 (кв, $J = 322.1$ Гц), 116.4, 98.3. ^{19}F ЯМР (565 МГц, ДМСО- d_6) δ -77.73. HRMS (ESI - положительная ионизация) рассчитано для $C_{25}H_{17}INOS^+$ ($[M-OTf]^+$) 506.00701 (найдено 506.00654).



(2-(5-Метил-1H-пиразол-3-ил)фенил)(тиен-2-ил)иодоний трифлат 79n. Выход: 0,17 г, 55% (Общая методика 9 для 0,6 ммоль субстрата, 1,5 экв. TfOH). Бежевый порошок. $T_{пл} = 153-155$ °С.

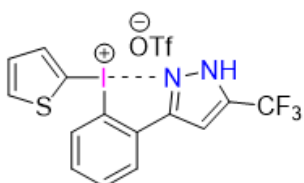
155 °С.

^1H ЯМР (600 МГц, ДМСО- d_6) δ 13.66 (ш. с, 1H), 8.24 (д, $J = 4.8$ Гц, 1H), 8.20 (д, $J = 2.4$ Гц, 1H), 8.10 (д, $J = 7.2$ Гц, 1H), 7.67 (т, $J = 7.2$ Гц, 2H), 7.45 – 7.42 (м, 2H), 6.93 (д, $J = 8.4$ Гц, 1H), 6.88 (с, 1H), 2.38 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (150 МГц, ДМСО- d_6) δ 149.0, 143.6, 142.9, 139.6, 131.3, 131.2, 131.1, 130.5, 129.3, 129.1, 120.7 (кв, $J = 320$ Гц), 114.3, 101.9, 99.9, 10.6. ^{19}F ЯМР (564 МГц, ДМСО- d_6) δ -77.8. HRMS (ESI - положительная ионизация) рассчитано для $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{IN}_2\text{S}^+$ [M-OTf] $^+$: 366.9760, найдено: 366.9749.



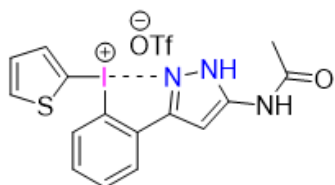
(2-(5-(Метилкарбонил)-1H-пиразол-3-ил)фенил)(тиен-2-ил)иодоний трифлат 79o. Выход: 0,298 г, 87% (Общая методика 9 для 0,6 ммоль субстрата, 1,1 экв. TfOH). Бежевый порошок. $T_{\text{разл}} = 228\text{-}229$ °С.

^1H ЯМР (600 МГц, ДМСО- d_6) δ 8.23 (д, $J = 7.2$ Гц, 1H), 8.20 (д, $J = 5.4$ Гц, 1H), 8.17 (д, $J = 3.0$ Гц, 1H), 7.71 – 7.69 (м, 2H), 7.49 (т, $J = 7.8$ Гц, 1H), 7.38 (т, $J = 4.2$ Гц, 1H), 7.22 (д, $J = 8.4$ Гц, 1H), 3.94 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (150 МГц, ДМСО- d_6) δ 159.0, 149.5, 143.3, 139.5, 136.2, 131.9, 131.5, 131.0, 130.9, 130.3, 129.9, 120.7 (кв, $J = 324.5$ Гц), 115.2, 106.8, 99.2, 52.6. ^{19}F ЯМР (564 МГц, ДМСО- d_6) δ -77.8. HRMS (ESI - положительная ионизация) рассчитано для $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{IN}_2\text{O}_2\text{S}^+$ [M-OTf] $^+$: 410.9659, найдено 410.96513.



(2-(5-(Трифторометил)-1H-пиразол-3-ил)фенил)(тиен-2-ил)иодоний трифлат 79p. Выход: 0,136 г, 75% (Общая методика 9 для 0,32 ммоль субстрата, 1,1 экв. TfOH). Белый порошок. $T_{\text{пл}} = 176\text{-}178$ °С.

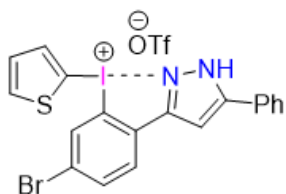
^1H ЯМР (600 МГц, MeOD) δ 8.25 – 8.03 (м, 3H), 7.72 (т, $J = 7.5$ Гц, 1H), 7.54 (м, 1H), 7.47 (т, $J = 7.9$ Гц, 1H), 7.40 (м, 1H), 7.11 (м, 1H). ^{13}C NMR (151 МГц, MeOD) δ 154.9, 151.4, 145.3, 140.9, 137.0, 133.4, 132.9, 131.8, 131.1, 130.6, 122.9, 120.7, 118.6, 114.8, 104.4, 98.3. ^{19}F ЯМР (565 МГц, MeOD) δ -62.23 (3F), -80.09 (3F). HRMS (ESI - положительная ионизация) рассчитано для $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{F}_3\text{IN}_2\text{S}^+$ ([M-OTf] $^+$) 420.94778 (найдено 420.94748).



2-(5-Ацетидамо-1*H*-пиразол-3-ил)фенил(тиен-2-ил)иодоний трифлат 79q. Выход: 0,365 г, 82% (Общая методика 9 для 0,8 ммоль субстрата, 1,1 экв. TfOH).

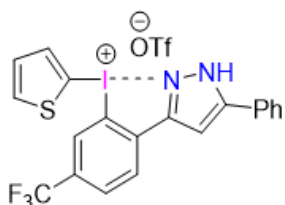
Окрашенный порошок. $T_{пл} = 220-221\text{ }^{\circ}\text{C}$

^1H ЯМР (600 МГц, ДМСО- d_6) δ 13.66 (с, 1H), 11.09 (с, 1H), 8.19 (дд, $J = 17.4, 4.4$ Гц, 2H), 8.12 (д, $J = 7.7$ Гц, 1H), 7.65 (т, $J = 7.5$ Гц, 1H), 7.42 (дт, $J = 20.8, 6.3$ Гц, 2H), 6.95 (с, 1H), 6.64 (с, 1H), 2.14 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (151 МГц, ДМСО- d_6) δ 168.5, 147.4, 143.3, 141.3, 139.2, 131.5, 131.1, 131.1, 130.4, 129.4, 129.3, 120.7 (кв, $J = 322.3$ Гц), 114.5, 101.2, 90.3, 23.0. ^{19}F ЯМР (565 МГц, ДМСО- d_6) δ -77.71. HRMS (ESI - положительная ионизация) рассчитано для $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{IN}_3\text{OS}^+$ ($[\text{M}-\text{OTf}]^+$) 409.98186 (найдено 409.98153).



(5-Бромо-2-(5-фенил-1*H*-пиразол-3-ил)фенил(тиен-2-ил)иодоний трифлат 79r. Выход: 0,217 г, 94% (Общая методика 9 для 0,35 ммоль субстрата, 1,1 экв. TfOH). Бежевый порошок. $T_{пл} = 232-234\text{ }^{\circ}\text{C}$.

^1H ЯМР (600 МГц, ДМСО- d_6) δ 14.40 (с, 1H), 8.27 – 8.26 (м, 2H), 8.12 (д, $J = 8.4$ Гц, 1H), 7.97 (дд, $J = 8.4, 1.2$ Гц, 1H), 7.88 (д, $J = 7.8$ Гц, 2H), 7.63 (с, 1H), 7.56 (т, $J = 7.8$ Гц, 2H), 7.49 – 7.45 (м, 2H), 7.02 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (150 МГц, ДМСО- d_6) δ 149.0, 145.8, 143.8, 140.0, 134.2, 132.1, 130.6, 130.5, 129.5, 129.3, 128.0, 125.7, 123.4, 120.7 (кв, $J = 321$ Гц), 115.7, 100.7, 100.2. ^{19}F ЯМР (565 МГц, ДМСО- d_6) δ -77.8. HRMS (ESI - положительная ионизация) рассчитано для $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{BrIN}_2\text{S}^+$ ($[\text{M}-\text{OTf}]^+$): 506.9022, найдено: 506.90221.

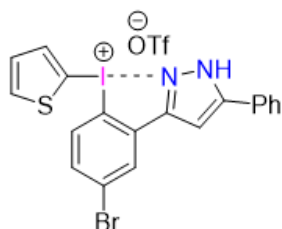


(2-(5-Фенил-1*H*-пиразол-3-ил)-5-(трифторометил)фенил(тиен-2-ил)иодоний трифлат 79s. Выход: 0,189 г, 97% (Общая методика 9 для 0,3 ммоль субстрата, 1,1 экв. TfOH). Светло бежевый порошок. $T_{разл} =$

247-248 $^{\circ}\text{C}$.

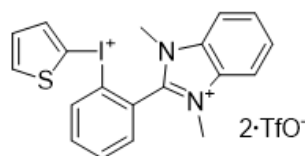
^1H ЯМР (600 МГц, ДМСО- d_6) δ 14.54 (с, 1H), 8.39 (д, $J = 7.8$ Гц, 1H), 8.28 (д, $J = 4.2$ Гц, 2H), 8.16 (д, $J = 8.4$ Гц, 1H), 7.90 (д, $J = 7.2$ Гц, 2H), 7.76 (д, $J = 1.2$ Гц, 1H), 7.58 (т, $J = 7.8$ Гц, 2H), 7.51 – 7.46 (м, 2H), 7.17 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (150 МГц,

ДМСО-*d*₆) δ 148.7, 146.0, 144.0, 140.1, 135.1, 130.6, 130.3, 129.7, 129.6, 129.4, 128.3, 127.9, 126.7 (кв, $J = 4.5$ Гц), 125.8, 122.9 (кв, $J = 271.5$ Гц), 120.7 (кв, $J = 319.5$ Гц), 115.3, 101.4, 100.4. ¹⁹F ЯМР (564 МГц, ДМСО) δ -61.7, -77.8; HRMS (ESI - положительная ионизация) рассчитано для C₂₀H₁₃F₃IN₂S⁺ [M-OTf]⁺: 496.9791, найдено: 496.97876.



(4-Бromo-2-(5-фенил-1H-пиразол-3-ил)фенил)(тиен-2-ил)иодоний трифлат 79t. Выход: 0,364 г, 92% (Общая методика 9 для 0,6 ммоль субстрата, 1,1 экв. TfOH). Окрашенный порошок. T_{пл} = 201-203 °С.

¹H ЯМР (600 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 14.41 (с, 1H), 8.42 (д, $J = 2.4$ Гц, 1H), 8.25 (д, $J = 5.4$ Гц, 1H), 8.23 (д, $J = 3.7$ Гц, 1H), 7.87 (д, $J = 7.7$ Гц, 2H), 7.73 (с, 1H), 7.68 (дд, $J = 8.9$, 2.4 Гц, 1H), 7.56 (т, $J = 7.6$ Гц, 2H), 7.48 (т, $J = 7.4$ Гц, 1H), 7.43 (дд, $J = 5.3$, 3.7 Гц, 1H), 6.93 (д, $J = 8.8$ Гц, 1H). ¹³C ЯМР (151 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 148.5, 145.7, 143.7, 139.8, 133.9, 133.0, 131.8, 131.4, 130.5, 129.4, 129.3, 127.9, 125.7, 125.1, 120.7 (кв, $J = 322.5$ Гц), 113.3, 101.1, 99.7. ¹⁹F ЯМР (565 МГц, ДМСО-*d*₆) δ -77.71. HRMS (ESI - положительная ионизация) рассчитано для C₁₉H₁₃BrIN₂S⁺ ([M-OTf]⁺) 506.90221 (найдено 506.90175).

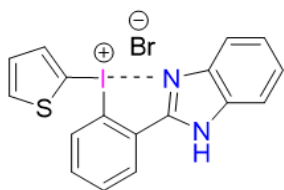


1,3-dimethyl-2-(2-(thiophen-2-yl)iodonio)phenyl)-1H-benzo[d]imidazol-3-ium bistriflate 79f. Выход: 0,057 г, 60% (Общая методика 9 для 0,13 ммоль субстрата, 1,0 экв. TfOH).

Окрашенный порошок. T_{разл} = 240 °С.

¹H ЯМР (600 МГц, CD₃CN) δ 8.69 (д, $J = 8.3$ Гц, 1H), 8.09 (т, $J = 7.6$ Гц, 1H), 8.02 (т, $J = 7.8$ Гц, 1H), 7.95 (дд, $J = 6.3$, 3.1 Гц, 2H), 7.91 – 7.85 (м, 3H), 7.84 (д, $J = 5.4$ Гц, 1H), 7.36 (д, $J = 3.9$ Гц, 1H), 7.05 (т, $J = 4.7$ Гц, 1H), 3.59 (с, 6H). ¹³C ЯМР (151 МГц, CD₃CN) δ 143.2, 140.6, 140.2, 137.9, 137.6, 136.0, 135.8, 133.0, 131.2, 129.3, 125.0, 121.2, 118.7, 114.8, 34.0. ¹⁹F ЯМР (565 МГц, CD₃CN) δ -79.32. HRMS (ESI - положительная ионизация) рассчитано для C₁₉H₁₇IN₂S²⁺ ([M-2 OTf]²⁺) 216.00731 (найдено 216.00751).

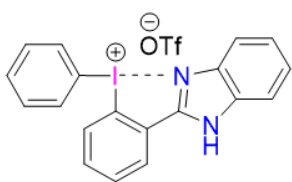
Синтез (2-(1*H*-бензо[*d*]имидазол-2-ил)фенил)(тиенил-2-ил)иодоний бромида **72c-Br**



(2-(1*H*-бензо[*d*]имидазол-2-ил)фенил)(тиенил-2-ил)иодоний трифлат **72c** (0,5 ммоль, 0,276 г) был растворен в MeCN (30 мл) после чего к раствору добавили раствор KBr (0,6 ммоль, 0,072 г) в воде (3 мл). Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 30 минут. После чего было добавлено дополнительные 30 мл воды и перемешивание продолжали в течение 30 минут. Осадок отфильтровали, промыли водой (2×10 мл) и высушили под вакуумом, что позволило получить (2-(1*H*-бензо[*d*]имидазол-2-ил)фенил)(тиенил-2-ил)иодоний бромид **72c-Br**. Выход: 0,211 г, 87 %. Белый порошок. $T_{пл} = 219 - 220$ °С.

^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 14.06 (с, 1H), 8.47 (дд, $J = 7.6, 0.8$ Гц, 1H), 8.24 (дд, $J = 5.2, 0.8$ Гц, 1H), 8.18 (дд, $J = 3.6, 0.8$ Гц, 1H), 7.87 – 7.84 (м, 2H), 7.75 – 7.73 (м, 1H), 7.66 – 7.62 (м, 1H), 7.47 – 7.40 (м, 3H), 7.00 (д, $J = 8.4$ Гц, 1H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 149.6, 143.4, 139.3, 134.4, 133.6, 131.2, 130.6, 129.6, 128.6, 126.7, 124.9, 123.7, 118.6, 118.2, 112.8, 102.4. HRMS (ESI - положительная ионизация) рассчитано для $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{IN}_2\text{S}^+ [\text{M-Br}]^+$: 402.9760, найдено: 402.9767.

Синтез (2-(1*H*-бензо[*d*]имидазол-2-ил)фенил)(фенил)иодоний трифлата **78a**

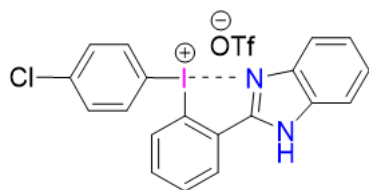


Согласно модифицированной опубликованной методике [143], ((2-(1*H*-бензо[*d*]имидазол-2-ил)фенил)(гидрокси)иодоний тозилат **70a** (0,9 ммоль, 0,457 г) был суспендирован в MeCN (10 мл). Далее был добавлен $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (3,6 ммоль, 0,456 мл) и смесь перемешивали в течение 15 минут при комнатной температуре. К раствору была добавлена фенилбороновая кислота (0,99 ммоль, 0,12 г). После 6,5 часов перемешивания к реакционной массе добавили TfOH (2,7 ммоль, 0,238 мл) и перемешивание продолжали в течение еще 30 минут. Растворитель был удален при пониженном давлении и продукт был выделен с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (градиентное элюирование DCM:MeOH – 100:1 \rightarrow DCM:MeOH – 10:1) что позволило получить (2-(1*H*-бензо[*d*]имидазол-2-

ил)фенил)(фенил)иодоний трифлат **78a**. Выход: 0,448 г, 91%. Белый порошок. $T_{пл} = 199 - 201 \text{ } ^\circ\text{C}$

^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 13.95 (с, 1H), 8.46 (дд, $J = 7.6, 1.2$ Гц, 1H), 8.35 (д, $J = 7.6$ Гц, 2H), 7.90 (т, $J = 7.6$ Гц, 1H), 7.85 (т, $J = 7.6$ Гц, 1H), 7.80 (д, $J = 7.2$ Гц, 1H), 7.76 – 7.72 (м, 3H), 7.61 – 7.57 (м, 1H), 7.46 – 7.39 (м, 2H), 7.01 (д, $J = 8.4$ Гц, 1H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 149.3, 140.0, 137.4, 134.6, 133.5, 133.2, 132.2, 131.3, 130.7, 129.0, 127.1, 124.8, 123.58, 120.7 (кв, $J = 320$ Гц), 118.3, 115.7, 114.3, 112.7. ^{19}F ЯМР (376 МГц, ДМСО- d_6) δ -77.8. HRMS (ESI - положительная ионизация) рассчитано для $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{IN}_2^+ [\text{M-OTf}]^+$: 397.0196, найдено: 397.0195.

Синтез (2-(1H-бензо[d]имидазол-2-ил)фенил)(4-хлорофенил)иодоний трифлата 78b



Согласно модифицированной опубликованной методике [143], (2-(1H-бензо[d]имидазол-2-ил)фенил)(гидрокси)иодоний тозилат **70a** (0,9 ммоль, 0,457 г) был суспендирован в MeCN (10 мл). Далее был добавлен $\text{VF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (3,6 ммоль, 0,456 мл) и смесь перемешивали в течение 15 минут при комнатной температуре. К раствору была добавлена (4-хлорофенил)бороновая кислота (0,99 ммоль, 0,154 г). После 6,5 часов перемешивания к реакционной массе добавили TfOH (2,7 ммоль, 0,238 мл) и перемешивание продолжали в течение еще 30 минут.

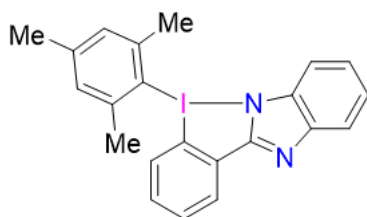
Растворитель был удален при пониженном давлении и продукт был выделен с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (градиентное элюирование DCM:MeOH – 100:1 \rightarrow DCM:MeOH – 10:1) что позволило получить (2-(1H-бензо[d]имидазол-2-ил)фенил)(4-хлорофенил)иодоний трифлат **78b**. Выход: 0,367 г, 70%. $T_{пл} = 247 - 249 \text{ } ^\circ\text{C}$

^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 13.99 (с, 1H), 8.46 (дд, $J = 8.0, 1.2$ Гц, 1H), 8.37 (д, $J = 8.8$ Гц, 2H), 7.88 – 7.80 (м, 4H), 7.74 (д, $J = 7.2$ Гц, 1H), 7.64 – 7.59 (м, 1H), 7.47 – 7.40 (м, 2H), 7.07 (д, $J = 8.4$ Гц, 1H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 149.4, 139.8, 139.2, 138.5, 134.6, 133.7, 132.3, 131.3, 130.9, 128.9, 126.9, 124.9, 123.7, 120.7 (кв, $J = 320$ Гц), 118.2, 114.7, 114.02, 112.71. ^{19}F ЯМР (376 МГц, ДМСО- d_6) δ -77.8.

HRMS (ESI - положительная ионизация) рассчитано для $C_{19}H_{13}ClIN_2^+$ $[M-OTf]^+$: 430.9806, найдено: 430.9805.

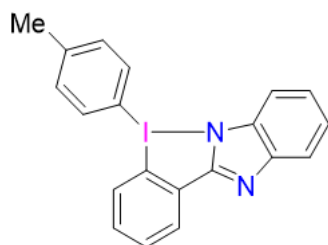
3.8 Получение циклических производных гипервалентного иода **73a** - **73r**, **77a** – **77d**

Общая методика 10: псевдоциклическая иодониевая соль **72a** - **72r** (0,2 ммоль) была растворена в метаноле (2,5 – 10,0 мл). К раствору добавляли водный раствор KOH (2 экв., 0,4 ммоль в 0,1 мл H_2O) при интенсивном перемешивании. Наблюдалось немедленное выпадение циклического иодониевого соединения **73a** - **73r**. Перемешивание продолжали в течение 1 часа. Метанол был удален на ротационном испарителе и к остатку добавляли воду (3 мл). Перемешивали смесь в течение 15 минут, осадок отфильтровывали, промывали водой ($2 \times 1,5$ мл) и сушили под вакуумом.



5-Мезитил-5H-5λ³-бензо[d]бензо[4,5]имидазо[1,2-b][1,2]иодазол **73a.** Выход: 0,084 г, 96% (Общая методика 10). Кремевый порошок. $T_{пл} = 235-236$ °С.

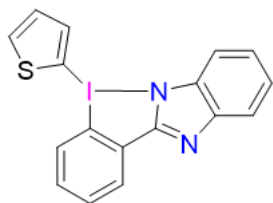
1H ЯМР (400 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 8.51 (д, $J = 7.6$ Гц, 1H), 7.80 (т, $J = 7.2$ Гц, 1H), 7.73 (ш. с, 2H), 7.52 (т, $J = 7.6$ Гц, 1H), 7.37–7.34 (м, 4H), 6.87 (д, $J = 8.4$ Гц, 1H), 2.52 (с, 6H), 2.41 (с, 3H); ^{13}C ЯМР (125 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 150.2, 143.5, 142.7, 133.2, 131.1, 129.8, 129.3, 128.8, 128.6, 124.0, 123.7, 123.5, 123.4, 122.1, 118.9, 113.5, 26.0, 20.8; HRMS (ESI - положительная ионизация) рассчитано для $C_{22}H_{20}IN_2^+$ $[M + H]^+$: 439.0666, найдено: 439.0668.



5-п-Толил-5H-5λ³-бензо[d]бензо[4,5]имидазо[1,2-b][1,2]иодазол **73b.** Выход: 0,075 г, 91% (10% орто-изомера) (Общая методика 10). Бежевый порошок. $T_{пл} = 228-229$ °С.

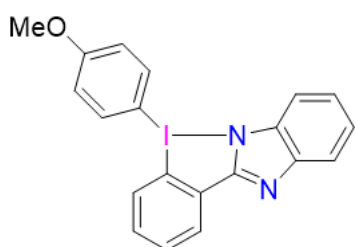
1H ЯМР (500 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 8.46 (д, $J = 8.0$ Гц, 1H), 8.30 (д, $J = 8.0$ Гц, 1H), 8.16 (д, $J = 8.0$ Гц, 2H), 8.06 (д, $J = 8.0$ Гц, 1H), 7.72 (т, $J = 7.5$ Гц, 1H), 7.65–7.63 (м, 2H), 7.50 (д, $J = 8.0$ Гц, 2H), 7.45 (т, $J = 8.5$ Гц, 1H), 7.20–7.18 (м, 2H), 7.11 (д, $J = 7.5$ Гц, 2H), 6.93 (д, $J = 8.5$ Гц, 1H), 6.85 (д, $J = 8.5$ Гц, 1H), 2.48 (с, 3H); ^{13}C ЯМР (125 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 143.0, 141.3, 137.1, 132.5, 131.6, 130.7, 129.5, 128.4, 128.0, 125.5, 121.7,

116.0, 114.2, 21.2; HRMS (ESI - положительная ионизация) рассчитано для $C_{20}H_{16}IN_2^+$ $[M + H]^+$: 411.0353, найдено: 411.0356.



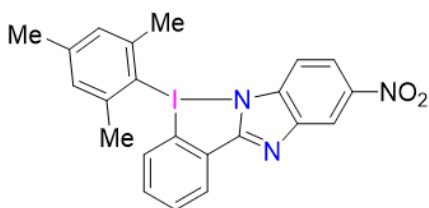
5-Тиен-2-ил-5H-5λ³-бензо[d]бензо[4,5]имидазо[1,2-b][1,2]иодазол 73c. Выход: 0,076 г, 95% (Общая методика 10). Порошок льняного цвета. $T_{пл} = 210-211$ °С.

1H ЯМР (400 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 8.44 (д, $J = 6.8$ Гц, 1H), 8.17 (дд, $J = 5.2, 1.2$ Гц, 1H), 8.11 (дд, $J = 3.6, 1.2$ Гц, 1H), 7.73 (т, $J = 7.6$ Гц, 1H), 7.66–7.63 (м, 2H), 7.52–7.47 (м, 1H), 7.39 (дд, $J = 5.2, 3.6$ Гц, 1H), 7.19–7.17 (м, 2H), 6.95 (д, $J = 8.4$ Гц, 1H); ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 153.4, 142.2, 138.1, 131.7, 130.9, 130.7, 130.3, 128.6, 127.9, 121.57, 121.55, 121.54, 116.8, 116.0, 107.4; HRMS (ESI - положительная ионизация) рассчитано для $C_{17}H_{12}IN_2S^+$ $[M + H]^+$: 402.9760, найдено: 402.9762.



5-(4-Метоксифенил)-5H-5λ³-бензо[d]бензо[4,5]имидазо[1,2-b][1,2]иодазол 73d. Выход: 0,08 г, 94% (содержит 15% *орто*-изомера) (Общая методика 10). Бежевый порошок. $T_{пл} = 229-230$ °С.

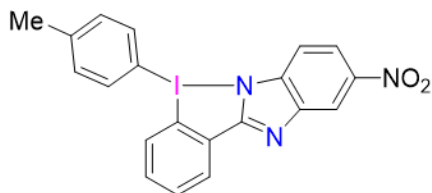
1H ЯМР (500 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 8.45 (д, $J = 7.5$ Гц, 1H), 8.28 (д, $J = 8.5$ Гц, 1H), 8.23 (д, $J = 8.5$ Гц, 2H), 8.05 (д, $J = 8.0$ Гц, 1H), 7.87 (м, 1H), 7.83 (т, $J = 7.5$ Гц, 1H), 7.75 (ш. с, 2H), 7.62 (с, 2H), 7.59 (т, $J = 7.5$ Гц, 1H), 7.57–7.56 (м, 2H), 7.52 (д, $J = 8.5$ Гц, 1H), 7.40–7.38 (м, 2H), 7.26 (д, $J = 8.5$ Гц, 2H), 7.04 (д, $J = 8.0$ Гц, 1H), 7.01 (д, $J = 8.0$ Гц, 1H), 3.92 (с, 3H); ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 163.2, 150.2, 140.1, 139.9, 133.6, 131.8, 131.7, 131.6, 130.7, 129.3, 128.6, 127.9, 124.3, 118.4, 115.1, 105.1, 56.3; HRMS (ESI - положительная ионизация) рассчитано для $C_{20}H_{16}IN_2O$ $[M + H]^+$: 427.0302, найдено: 427.0304.



5-Мезитил-9-нитро-5H-5λ³-бензо[d]бензо[4,5]имидазо[1,2-b][1,2]иодазол 73e. Выход: 0,093 г, 96% (Общая методика 10). Светло желтый порошок. $T_{пл} = 237-238$ °С.

1H ЯМР (400 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 8.55–8.52 (м, 2H), 8.12 (дд, $J = 9.2, 2.4$ Гц, 1H), 7.81–7.78 (м, 2H), 7.53 (т, $J = 8.0$ Гц, 1H), 7.36 (с, 2H), 6.89 (д, $J = 8.4$ Гц, 1H), 2.53

(с, 6H), 2.42 (с, 3H); ^{13}C ЯМР (125 МГц, ДМСО- d_6) δ 157.7, 157.6, 145.8, 143.7, 142.9, 142.0, 140.7, 134.0, 133.3, 132.7, 132.6, 131.8, 131.2, 130.48, 130.46, 130.3, 129.8, 129.2, 128.3, 127.6, 121.6, 111.9, 25.9, 20.8; HRMS (ESI - положительная ионизация) рассчитано для $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{IN}_3\text{O}_2^+$ $[\text{M} + \text{H}]^+$: 484.0516, найдено: 484.0526.



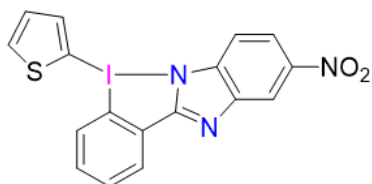
5-п-Толлил-9-нитро-5H-5λ³-

бензо[d]бензо[4,5]имидазо[1,2-b][1,2]иодазол 73f.

Выход: 0,076 г, 83% (содержит 30% *орто*-изомера)
(Общая методика 10). Желтый порошок. $T_{\text{пл}} =$

208–209 °С.

^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 8.57(д, $J = 1.6$ Гц, 1H), 8.54 (дд, $J = 7.6, 1.6$ Гц, 1H), 8.47 (д, $J = 2.0$ Гц, 1H), 8.32(д, $J = 7.2$ Гц, 1H), 8.17 (д, $J = 8.4$ Гц, 2H), 8.01 (дд, $J = 8.8, 2.4$ Гц, 1H), 7.74–7.67 (м, 3H), 7.51 (д, $J = 8.0$ Гц, 2H), 7.49–7.44 (м, 2H), 6.92 (д, $J = 8.4$ Гц, 1H), 6.84 (д, $J = 8.4$ Гц, 1H), 2.56 (с, 3H), 2.48(с, 3H); ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 160.3, 143.1, 142.7, 142.1, 141.0, 139.0, 137.1, 133.4, 132.5, 132.3, 132.0, 131.7, 131.4, 130.8, 130.7, 129.4, 129.3, 129.2, 128.8, 121.7, 116.2, 116.0, 114.3, 113.9, 113.0, 112.7, 24.6, 21.2; HRMS (ESI - положительная ионизация) рассчитано для $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{IN}_3\text{O}_2^+$ $[\text{M} + \text{H}]^+$: 456.0203, найдено: 456.0208.

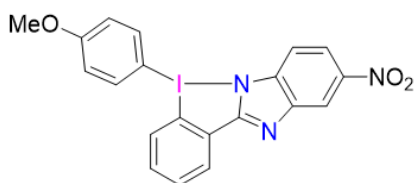


5-Тиен-2-ил-9-нитро-5H-5λ³-

бензо[d]бензо[4,5]имидазо[1,2-b][1,2]иодазол 73g.

Выход: 0,082 г, 92% (Общая методика 10). Желтый порошок. $T_{\text{пл}} = 231–232$ °С.

^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 8.51 (дд, $J = 6.0, 1.2$ Гц, 2H), 8.29 (д, $J = 6.4$ Гц, 2H), 8.19 (дд, $J = 5.2, 0.8$ Гц, 1H), 8.13 (дд, $J = 3.6, 0.8$ Гц, 1H), 8.00 (дд, $J = 8.8, 2.0$ Гц, 1H), 7.74–7.68 (м, 2H), 7.54–7.50 (м, 1H), 7.41 (дд, $J = 5.2, 3.6$ Гц, 1H), 6.94 (д, $J = 8.0$ Гц, 1H); ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 160.6, 142.4, 141.0, 138.3, 132.1, 131.7, 130.9, 130.4, 128.6, 128.4, 117.0, 116.1, 112.75, 112.71, 112.0, 106.7; HRMS (ESI - положительная ионизация) рассчитано для $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{IN}_3\text{O}_2\text{S}$ $[\text{M} + \text{H}]^+$: 447.9611, найдено: 447.9617.

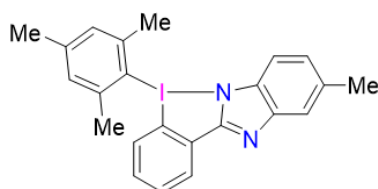


5-(4-Метоксифенил)-9-нитро-5H-5λ³-

бензо[d]бензо[4,5]имидазо[1,2-*b*][1,2]иодазол 73h.

Выход: 0,081 г, 86% (Общая методика 10). Желтый порошок. $T_{пл} = 227-228$ °C.

¹H ЯМР (500 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 8.54 (д, $J = 7.0$ Гц, 1H), 8.46 (с, 1H), 8.20 (д, $J = 8.0$ Гц, 2H), 7.98 (д, $J = 8.0$ Гц, 1H), 7.70–7.65 (м, 2H), 7.46 (т, $J = 7.5$ Гц, 1H), 7.23 (д, $J = 8.5$ Гц, 2H), 6.92 (д, $J = 8.5$ Гц, 1H), 3.91 (с, 3H); ¹³C ЯМР (125 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 162.4, 160.8, 149.6, 143.2, 140.7, 139.1, 132.1, 131.8, 130.5, 129.0, 128.0, 125.4, 117.6, 116.0, 115.8, 114.6, 112.7, 106.8, 55.7; HRMS (ESI - положительная ионизация) рассчитано для C₂₀H₁₅IN₃O₃⁺ [M + H]⁺: 472.0158, найдено: 472.0154.

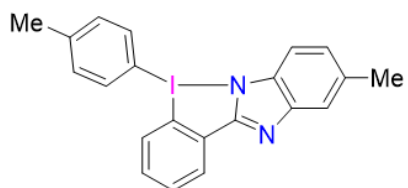


5-Мезитил-9-метил-5H-5λ³-

бензо[d]бензо[4,5]имидазо[1,2-*b*][1,2]иодазол 73i.

Выход: 0,084 г, 93% (Общая методика 10). Кремовый порошок. $T_{пл} = 198-199$ °C.

¹H ЯМР (500 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 8.45 (д, $J = 7.5$ Гц, 1H), 7.77 (т, $J = 7.5$ Гц, 1H), 7.56 (д, $J = 8.0$ Гц, 1H), 7.48–7.46 (м, 2H), 7.34 (с, 2H), 7.11–7.09 (м, 1H), 6.86 (д, $J = 8.6$ Гц, 1H), 2.52 (с, 6H), 2.47 (с, 3H), 2.41 (с, 3H); ¹³C ЯМР (100 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 143.5, 142.8, 132.4, 131.1, 129.7, 128.9, 128.2, 128.04, 128.99, 127.6, 125.5, 124.1, 122.1, 111.4, 25.8, 21.4, 20.8; HRMS (ESI - положительная ионизация) рассчитано для C₂₃H₂₂IN₂⁺ [M + H]⁺: 453.0822, найдено: 453.0826.

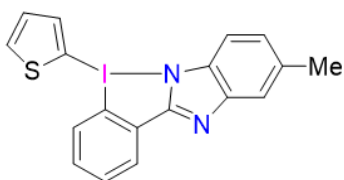


5-*n*-Толил-9-метил-5H-5λ³-

бензо[d]бензо[4,5]имидазо[1,2-*b*][1,2]иодазол 73j.

Выход: 0,071 г, 84% (Общая методика 10). Бежевый порошок. $T_{пл} = 204-205$ °C.

¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 8.42 (д, $J = 7.6$ Гц, 1H), 8.14 (д, $J = 8.0$ Гц, 1H), 7.68 (т, $J = 7.2$ Гц, 1H), 7.57–7.48 (м, 3H), 7.40 (т, $J = 7.6$ Гц, 2H), 6.99 (д, $J = 8.0$ Гц, 1H), 6.89 (д, $J = 8.4$ Гц, 1H), 2.48 (с, 3H), 2.44 (с, 3H); ¹³C ЯМР (100 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 152.9, 142.8, 141.9, 140.1, 137.1, 137.0, 136.9, 132.4, 131.4, 131.2, 131.1, 130.6, 129.4, 128.2, 123.0, 115.8, 115.6, 115.5, 114.7, 114.1, 21.5, 21.2; HRMS (ESI - положительная ионизация) рассчитано для C₂₁H₁₈IN₂ [M + H]⁺: 425.0509, найдено: 425.0512.

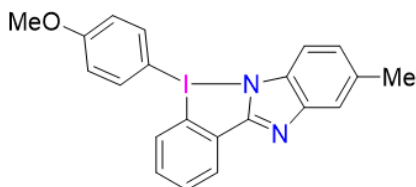


5-Тиен-2-ил-9-метил-5H-5λ³-

бензо[d]бензо[4,5]имидазо[1,2-b][1,2]иодазол 73k. Выход: 0,077 г, 93% (Общая методика 10). Бежевый порошок. T_{пл} =

222–223 °С.

¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 8.42 (д, *J* = 6.8 Гц, 1H), 8.21 (д, *J* = 4.8 Гц, 1H), 8.14 (д, *J* = 3.6 Гц, 1H), 7.79 (т, *J* = 7.6 Гц, 1H), 7.58–7.54 (м, 2H), 7.48 (с, 1H), 7.42 (дд, *J* = 5.2, 3.6 Гц, 1H), 7.14 (д, *J* = 8.4 Гц, 1H), 6.98 (д, *J* = 8.4 Гц, 1H), 2.47 (с, 3H); ¹³C ЯМР (125 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 142.9, 138.91, 138.89, 136.8, 132.70, 132.66, 132.3, 131.1, 130.4, 129.4, 129.1, 128.9, 128.2, 126.3, 116.7, 21.4; HRMS (ESI - положительная ионизация) рассчитано для C₁₈H₁₄IN₂S⁺ [M + H]⁺: 416.9917, найдено: 416.9922.



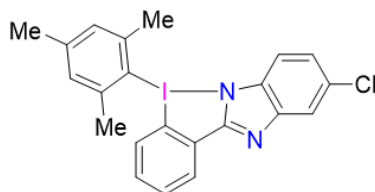
5-(4-Метоксифенил)-9-метил-5H-5λ³-

бензо[d]бензо[4,5]имидазо[1,2-b][1,2]иодазол 73l.

Выход: 0,073 г, 83% (содержит 20% *орто*-изомера)

(Общая методика 10). Кремный порошок. T_{пл} = 235–236 °С.

¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 13.81 (с, 1H), 13.76 (с, 1H), 8.43 (д, *J* = 7.6 Гц, 1H), 8.23 (дд, *J* = 9.2, 3.2 Гц, 2H), 8.07 (д, *J* = 8.0 Гц, 1H), 7.83 (т, *J* = 7.2 Гц, 1H), 7.67–7.51 (м, 3H), 7.44 (с, 1H), 8.32 (д, *J* = 8.0 Гц, 1H), 7.28–7.22 (м, 3H), 7.13 (д, *J* = 7.6 Гц, 1H), 7.03 (д, *J* = 8.4 Гц, 1H), 3.92 (с, 3H); ¹³C ЯМР (100 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 162.8, 149.1, 148.9, 140.4, 139.7, 139.4, 138.3, 134.9, 134.5, 133.2, 132.9, 132.7, 131.1, 130.3, 128.7, 127.1, 125.2, 122.3, 121.5, 119.1, 118.0, 117.9, 114.7, 114.6, 114.4, 112.2, 112.1, 104.5, 104.4, 55.8, 21.4, 21.3; HRMS (ESI - положительная ионизация) рассчитано для C₂₁H₁₈IN₂O⁺ [M + H]⁺: 441.0458, найдено: 441.0463.



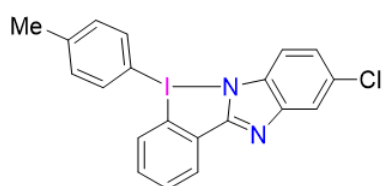
5-Мезитил-9-хлоро-5H-5λ³-

бензо[d]бензо[4,5]имидазо[1,2-b][1,2]иодазол 73m.

Выход: 0,087 г, 92% (Общая методика 10). Бежевый порошок. T_{пл} = 223–224 °С.

¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 8.48 (дд, *J* = 7.6, 1.6 Гц, 1H), 7.74 (т, *J* = 7.6 Гц, 1H), 7.65–7.61 (м, 2H), 7.47–7.42 (м, 1H), 7.33 (с, 2H), 7.17 (дд, *J* = 8.8, 2.4 Гц, 1H), 6.83 (д, *J* = 8.4 Гц, 1H), 2.52 (с, 6H), 2.41 (с, 3H); ¹³C ЯМР (125 МГц, ДМСО-

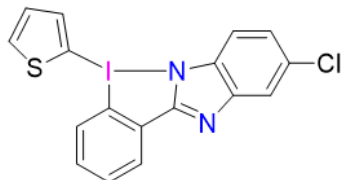
d_6): δ 155.2, 143.8, 143.2, 141.1, 132.7, 131.9, 131.4, 130.2, 129.6, 128.4, 126.1, 122.8, 121.9, 117.7, 115.9, 115.8, 112.0, 26.3, 21.3; HRMS (ESI - положительная ионизация) рассчитано для $C_{22}H_{19}ClN_2^+$ $[M + H]^+$: 473.0276, найдено: 473.0279.



5-*n*-Толил-9-хлоро-5H-5λ³-бензо[*d*]бензо[4,5]имидазо[1,2-*b*][1,2]иодазол 73n.

Выход: 0,079 г, 89% (содержит 20 % *орто*-изомера) (Общая методика 10). Бежевый порошок. $T_{пл} = 175-176$ °С.

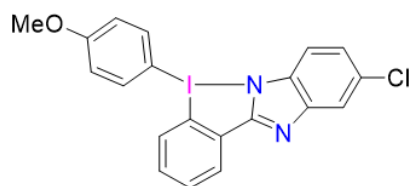
1H ЯМР (500 МГц, ДМСО- d_6) δ 8.49 (с, 1H), 8.46 (дд, $J = 7.5, 1.5$ Гц, 1H), 8.28 (д, $J = 8.0$ Гц, 1H), 8.14 (д, $J = 8.0$ Гц, 2H), 7.73–7.70 (м, 2H), 7.65 (т, $J = 8.0$ Гц, 1H), 7.57–7.54 (м, 2H), 7.48 (д, $J = 8.0$ Гц, 2H), 7.42–7.41 (м, 1H), 7.40–7.36 (м, 2H), 7.05 (дд, $J = 8.5, 2.0$ Гц, 1H), 6.86 (д, $J = 8.0$ Гц, 1H), 6.79 (д, $J = 8.0$ Гц, 1H), 2.54 (с, 3H), 2.47 (с, 3H); ^{13}C ЯМР (125 МГц, ДМСО- d_6) δ 156.7, 142.7, 142.0, 138.4, 137.0, 132.5, 132.3, 130.96, 130.64, 130.5, 129.0, 128.4, 124.3, 122.7, 120.1, 117.3, 115.6, 115.0, 114.1, 112.7, 24.5, 21.2; HRMS (ESI - положительная ионизация) рассчитано для $C_{20}H_{15}ClN_2^+$ $[M + H]^+$: 444.9963, найдено: 444.9959.



5-Тиен-2-ил-9-хлоро-5H-5λ³-бензо[*d*]бензо[4,5]имидазо[1,2-*b*][1,2]иодазол 73o. Выход:

0,083 г, 95% (Общая методика 10). Бежевый порошок. $T_{пл} = 227-228$ °С.

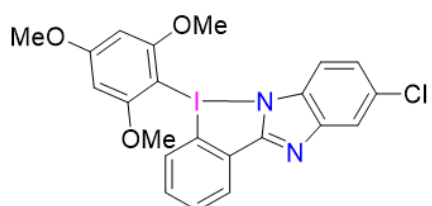
1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 8.43 (д, $J = 6.8$ Гц, 1H), 8.20 (д, $J = 4.8$ Гц, 1H), 8.13 (д, $J = 2.8$ Гц, 1H), 7.76 (т, $J = 7.6$ Гц, 1H), 7.69–7.64 (м, 2H), 7.54 (т, $J = 7.2$ Гц, 1H), 7.41 (дд, $J = 4.8, 4.0$ Гц, 1H), 7.23 (дд, $J = 8.4, 1.6$ Гц, 1H), 6.97 (д, $J = 8.4$ Гц, 1H); ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 154.2, 142.7, 141.5, 139.5, 138.6, 132.4, 131.0, 130.4, 128.8, 128.3, 122.27, 122.16, 122.14, 116.8, 105.5; HRMS (ESI - положительная ионизация) рассчитано для $C_{17}H_{11}ClN_2S^+$ $[M + H]^+$: 436.9371, найдено: 436.9376.



5-(4-Метоксифенил)-9-хлоро-5H-5λ³-бензо[*d*]бензо[4,5]имидазо[1,2-*b*][1,2]иодазол 73p.

Выход: 0,084 г, 91% (Общая методика 10). Бежевый порошок. $T_{пл} = 196-197$ °С.

^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 8.45 (д, $J = 7.2$ Гц, 1H), 8.15 (д, $J = 8.4$ Гц, 2H), 7.64 (т, $J = 7.6$ Гц, 1H), 7.54 (д, $J = 9.2$ Гц, 2H), 7.38 (т, $J = 7.6$ Гц, 1H), 7.20 (д, $J = 8.4$ Гц, 2H), 7.04 (дд, $J = 8.0, 0.8$ Гц, 1H), 6.88 (д, $J = 8.4$ Гц, 1H), 3.90 (с, 3H); ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 162.2, 156.8, 144.91, 144.88, 142.68, 142.65, 139.0, 132.6, 130.9, 130.4, 128.9, 128.3, 124.2, 120.1, 117.4, 117.3, 115.6, 114.4, 107.8, 55.6. HRMS (ESI - положительная ионизация) рассчитано для $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{ClIN}_2\text{O}^+$ [$\text{M} + \text{H}$] $^+$: 460.9912, найдено: 460.9919.

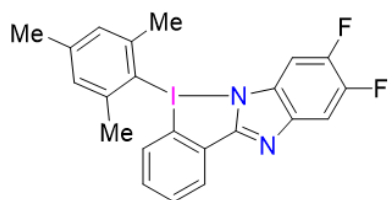


5-(2,4,6-Триметоксифенил)-9-хлоро-5H-5λ³-

бензо[d]бензо[4,5]имидазо- [1,2-b][1,2]иодазол 73q.

Выход: 0,089 г, 85% (Общая методика 10). Бежевый порошок. $T_{\text{пл}} = 178\text{--}179$ °С.

^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 8.44 (д, $J = 5.6$ Гц, 1H), 7.68 (т, $J = 5.6$ Гц, 1H), 7.61–7.58 (м, 2H), 7.43 (т, $J = 6.0$ Гц, 1H), 7.11 (д, $J = 6.4$ Гц, 1H), 6.99 (д, $J = 6.4$ Гц, 1H), 6.57 (с, 2H), 3.96 (с, 3H), 3.87 (с, 6H); ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 166.6, 161.1, 155.6, 131.8, 131.5, 130.6, 128.6, 127.8, 125.0, 120.9, 117.2, 115.5, 112.8, 92.0, 88.7, 57.0, 56.1; HRMS (ESI - положительная ионизация) рассчитано для $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{ClIN}_2\text{O}_3$ [$\text{M} + \text{H}$] $^+$: 521.0123, найдено: 521.0121.



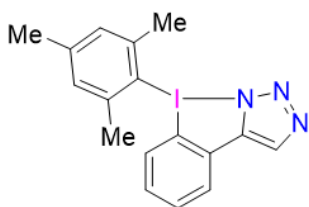
5-Мезитил-8,9-дифторо-5H-5λ³-

бензо[d]бензо[4,5]имидазо[1,2-b][1,2]иодазол 73r.

Выход: 0,077 г, 81% (Общая методика 10). Светло коричневый порошок. $T_{\text{пл}} = 178\text{--}179$ °С.

^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 8.44 (д, $J = 7.2$ Гц, 1H), 7.60 (т, $J = 7.2$ Гц, 1H), 7.40 (т, $J = 8.4$ Гц, 2H), 7.31–7.27 (м, 3H), 6.72 (д, $J = 8.0$ Гц, 1H), 2.47 (с, 6H), 2.36 (с, 3H); ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 158.4, 146.8 (д, $J_{\text{C-F}} = 17.5$ Гц), 144.4 (д, $J_{\text{C-F}} = 17.5$ Гц), 142.9, 142.6, 134.2, 130.8, 130.7, 129.5, 128.6, 127.2, 123.2, 111.2, 102.8, 25.8, 20.8; ^{19}F ЯМР (376 МГц, ДМСО- d_6) δ -147.9; HRMS (ESI - положительная ионизация) рассчитано для $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{F}_2\text{IN}_2^+$ [$\text{M} + \text{H}$] $^+$: 475.0477, найдено: 475.0483.

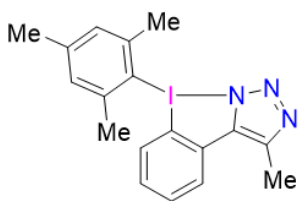
Синтез 8-мезитил-8H-8λ³-бензо[4,5][1,2]иодазоло[2,3-с][1,2,3]триазола 77b



Иодониевая соль **76b** (0,2 ммоль, 0,108 г) была суспендирована в CHCl_3 (5 мл) и к полученной смеси добавили 10% водный раствор NaOH (1 мл). Реакционную массу интенсивно перемешивали в течение 1 часа при комнатной температуре. После чего смесь разбавили CHCl_3 (5 мл) и водой (5 мл). Слои разделили и водный слой экстрагировали CHCl_3 (2×5 мл). Объединенную органическую фазу концентрировали под вакуумом, что позволило получить 8-мезитил-8*H*-8 λ^3 -бензо[4,5][1,2]иодазоло[2,3-*c*][1,2,3]триазол **77b**. Выход: 0,078 мг, >99%. Бежевый порошок. $T_{\text{пл}} = 197 - 199$ °C.

^1H ЯМР (600 МГц, CDCl_3) δ 8.00 (с, 1H), 7.84 (дд, $J = 7.7, 1.6$ Гц, 1H), 7.44 (тд, $J = 7.4, 1.1$ Гц, 1H), 7.23 (с, 2H), 7.02 (ддд, $J = 8.5, 7.1, 1.6$ Гц, 1H), 6.85 (дд, $J = 8.3, 1.1$ Гц, 1H), 2.64 (с, 6H), 2.46 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (150 МГц, CDCl_3) δ 143.2, 142.9, 142.7, 133.6, 130.1, 129.8, 128.6, 128.5, 128.1, 122.4, 113.2, 26.8, 21.4. ИК (ATR): (cm^{-1}) 2975, 1588, 1524, 1437, 1298, 1124, 1069, 998, 966, 760. HRMS (ESI - положительная ионизация) рассчитано для $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{IN}_3^+$ [M-TfO] $^+$: 390.04617, найдено: 390.04594.

Синтез 8-мезитил-3-метил-8*H*-8 λ^3 -бензо[4,5][1,2]иодазоло[2,3-*c*][1,2,3]триазола **77c**

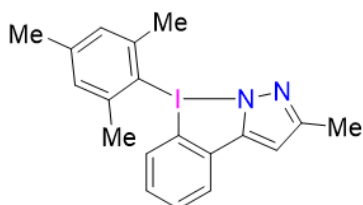


Иодониевая соль **76c** (0,2 ммоль, 0,111 г) была суспендирована в CHCl_3 (5 мл) и к полученной смеси добавили 10% водный раствор NaOH (1 мл). Реакционную массу интенсивно перемешивали в течение 1 часа при комнатной температуре. После чего смесь разбавили CHCl_3 (5 мл) и водой (5 мл). Слои разделили и водный слой экстрагировали CHCl_3 (2×5 мл). Объединенную органическую фазу концентрировали под вакуумом, что позволило получить 8-мезитил-3-метил-8*H*-8 λ^3 -бензо[4,5][1,2]иодазоло[2,3-*c*][1,2,3]триазол **77c**. Выход: 0,0725 мг, 90%. Бежевый порошок. $T_{\text{пл}} = 184 - 187$ °C.

^1H ЯМР (600 МГц, CDCl_3) δ 7.81 (дд, $J = 7.8, 1.6$ Гц, 1H), 7.45 (тд, $J = 7.5, 1.1$ Гц, 1H), 7.17 (с, 2H), 6.98 (ддд, $J = 8.6, 7.2, 1.6$ Гц, 1H), 6.78 (дд, $J = 8.4, 1.1$ Гц, 1H), 2.59 (с, 3H), 2.58 (с, 6H), 2.42 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (150 МГц, CDCl_3) δ 143.1, 142.8,

138.2, 137.7, 134.7, 130.1, 129.8, 128.2, 127.5, 127.1, 123.2, 113.5, 26.7, 21.4, 13.2. ИК (ATR): (cm⁻¹) 3278, 2914, 1673, 1591, 1437, 1295, 1252, 1167, 1028, 985. HRMS (ESI - положительная ионизация) рассчитано для C₁₈H₁₉IN₃⁺ [M-TfO]⁺: 404.06182, найдено: 404.06154.

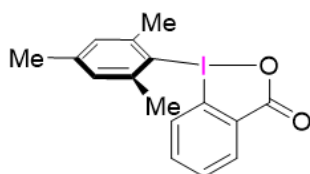
Синтез 8-мезитил-2-метил-8*H*-8λ³-бензо[*d*]пиразоло[1,5-*b*][1,2]иодазола **77d**



Иодониевая соль **76g** (0,2 ммоль, 0,11 г) была суспендирована в CHCl₃ (2 мл) и к полученной смеси добавили 1М водный раствор Na₂CO₃ (1 мл). Реакционную массу интенсивно перемешивали в течение 4 часов при комнатной температуре. После чего смесь разбавили CHCl₃ (5 мл) и водой (5 мл). Слои разделили и водный слой экстрагировали CHCl₃ (2×5 мл). Объединенную органическую фазу концентрировали под вакуумом, после чего остаток промывали горячим EtOAc, что позволило получить 8-мезитил-2-метил-8*H*-8λ³-бензо[*d*]пиразоло[1,5-*b*][1,2]иодазол **77d**. Выход: 0,0735 мг, 79%. Желтоватый порошок. T_{пл} = 188 – 190 °С.

¹H ЯМР (600 МГц, CDCl₃) δ 7.70 (дд, *J* = 7.7, 1.7 Гц, 1H), 7.32 (т, *J* = 7.4 Гц, 1H), 7.14 (с, 2H), 6.87 (ддд, *J* = 8.6, 7.0, 1.6 Гц, 1H), 6.75 (дд, *J* = 8.3, 1.2 Гц, 1H), 2.58 (с, 6H), 2.43 (с, 3H), 1.49 (с, 3H). ¹³C ЯМР (150 МГц, CDCl₃) δ 148.4, 148.2, 142.8, 141.9, 135.8, 129.3, 129.0, 128.9, 126.9, 126.8, 126.6, 113.7, 98.5, 26.7, 21.3, 11.3. ИК (ATR): (cm⁻¹) 2950, 2914, 1581, 1439, 1374, 1298, 1125, 998, 963, 852. HRMS (ESI - положительная ионизация) рассчитано для C₁₇H₁₇IN₃⁺ [M-TfO]⁺: 403.06657, найдено: 403.06633.

Синтез 1-мезитил-1λ³-бензо[*d*][1,2]иодаксол-3(1*H*)-она **77a**



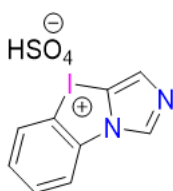
(2-карбоксифенил)(мезитил)иодоний трифлат **76a** (0,2 ммоль, 0,103 г) была растворен в метаноле (1,5 мл). К раствору при интенсивном перемешивании был добавлен водный раствор Na₂CO₃ (0,2 мл, содержащих 0,24 ммоль, 0,025 г Na₂CO₃). Перемешивание продолжали в течение 2 часов после чего метанол был удален на ротационном испарителе. К остатку была добавлена вода (3 мл) и смесь

перемешивали в течение 15 минут. Осадок отфильтровали, промыли водой (2×1.5 мл) и высушили под вакуумом, что позволило получить 1-мезитил-1*λ*³-бензо[*d*][1,2]иодаксол-3(1*H*)-он **77a**. Выход: 0,0717 г, 98 %. Белый порошок. $T_{пл} = 221 - 222$ °С (разл.) (лит. 223 – 223,5 °С [144]).

¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 8.16 (дд, $J = 7.6, 1.6$ Гц, 1H), 7.62 (тд, $J = 7.6, 0.4$ Гц, 1H), 7.50 (тд, $J = 7.2, 1.6$ Гц, 1H), 7.27 (с, 2H), 6.65 (д, $J = 7.6$ Гц, 1H), 2.45 (с, 6H), 2.38 (с, 3H). ¹³C ЯМР (100 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 165.6, 142.8, 142.7, 135.3, 133.7, 131.8, 130.5, 129.3, 125.6, 121.1, 113.6, 25.7, 20.8.

3.9 Получение циклических иодониевых солей **83a** – **83q**

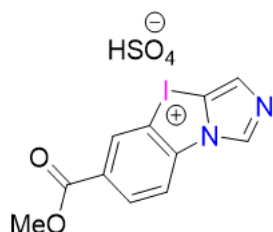
Общая методика 11 (описана для 0,5 ммоль субстрата). В реакционный сосуд на 10 мл была добавлена концентрированная H₂SO₄ (0,8 мл) и была охлаждена до 0-5 °С. Далее измельченный 1-арил-5-иодоимидазол **82a** – **82q** (0,5 ммоль) был добавлен к кислоте, перемешивали в течение 20 минут при охлаждении. К раствору субстрата одной порцией был добавлен измельченный Охоне (1,3 экв., 0,325 ммоль, 0,2 г). Перемешивание продолжали при охлаждении в течение 1 часа после чего баню со льдом убирали и перемешивание продолжали в течение еще 1 часа при комнатной температуре. Для некоторых субстратов было необходимо добавление еще одной порции Охоне (0,325 ммоль, 0,2 г (если не указано иное)) и H₂SO₄ (0,8 мл) после 2 часов реакции (добавление осуществляли при охлаждении баней со льдом). После полной конверсии субстрата, которую контролировали с помощью ТСХ (гексан:EtOAc – 2:1) к реакционной массе добавляли лёд (1-2 г). Далее масса разбавлялась холодной водой до объема в 7 мл. 9М раствор NaOH по каплям был добавлен к реакционной массе при охлаждении до появления осадка (2-2,5 мл для 0,8 мл H₂SO₄), реакционная масса перемешивалась в течение часа. После этого выпавший осадок отфильтровывали и промывали холодной водой (2 × 3 мл), высушивали в вакууме.



Бензо[*d*]имидазо[5,1-*b*][1,3]иодазол-4-ий гидросульфат **83a.**

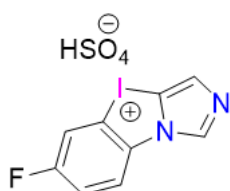
Выход: 0,154 г, 84% (Общая методика 11). Белый порошок. $T_{пл.} = 201-203$ °С.

^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 9.19 (с, 1H), 8.33 (д, $J = 7,6$ Гц, 1H), 8.13 (д, $J = 8,0$ Гц, 1H), 7.81 (т, $J = 7,6$ Гц, 1H), 7.53 (т, $J = 7,6$ Гц, 1H), 7.41 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 135.7, 134.8, 131.9, 131.50, 131.3, 128.6, 117.3, 112.2, 97.9. HRMS (ESI-положительная ионизация) рассчитано для $\text{C}_9\text{H}_6\text{IN}_2^+$ $[\text{M-HSO}_4]^+$: 268.9570, найдено 268.9580.



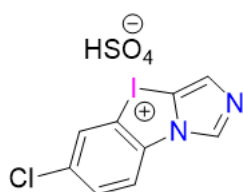
6-(Метоксикарбонил)бензо[d]имидазо[5,1- b][1,3]идазол-4-ий гидросульфат 83b. Выход: 0,212 г, 81% (Общая методика 11). Бежевый порошок. $T_{\text{пл.}} = 248\text{-}249$ °С.

^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 9.28 (с, 1H), 8.67 (д, $J = 1,6$ Гц, 1H), 8.43 (д, $J = 8,4$ Гц, 1H), 8.35 (дд, $J = 8,4; 2$ Гц, 1H), 7.45 (с, 1H), 3.92 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 164.4, 138.3, 136.4, 132.9, 132.3, 131.9, 129.1, 117.2, 113.1, 98.9, 52.9. HRMS (ESI-положительная ионизация) рассчитано для $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{IN}_2\text{O}_2^+$ $[\text{M-HSO}_4]^+$: 326.9625, найдено: 326.9625.



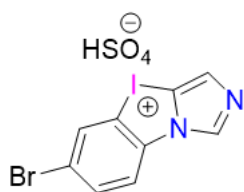
6-Фторобензо[d]имидазо[5,1- b][1,3]идазол-4-ий гидросульфат 83c. Выход: 0,115 г, 60% (Общая методика 11). Бежевый порошок. $T_{\text{пл.}} = 224\text{-}227$ °С.

^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 9.16 (с, 1H), 8.38 (дд, $J = 9,2; 4,4$ Гц, 1H), 7.91 (дд, $J = 7,6; 2,8$ Гц, 1H), 7.78 (тд, $J = 8,8; 2,8$ Гц, 1H), 7.41 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 159.9 (д, $J = 247$ Гц), 135.7, 132.1 (д, $J = 2$ Гц), 131.6, 119.4 (д, $J = 24$ Гц), 118.3 (д, $J = 18$ Гц), 118.1, 113.1 (д, $J = 10$ Гц), 98.6. ^{19}F ЯМР (376 МГц, ДМСО- d_6) δ 111.8-111.7 (м). HRMS (ESI-положительная ионизация) рассчитано для $\text{C}_9\text{H}_5\text{FIN}_2^+$ $[\text{M-HSO}_4]^+$: 286.9476, найдено: 286.9462.



6-Хлоробензо[d]имидазо[5,1- b][1,3]идазол-4-ий гидросульфат 83d. Выход: 0,140 г, 70% (Общая методика 11). Бежевый порошок. $T_{\text{пл.}} = 243\text{-}245$ °С.

^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 9.06 (с, 1H), 8.38 (с, 1H), 8.24 (д, $J = 8,8$ Гц, 1H), 7.81 (д, $J = 8,4$ Гц, 1H), 7.32 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 135.9, 134.3, 132.0, 131.6, 131.5, 130.4, 118.2, 113.5, 98.6. HRMS (ESI-положительная ионизация) рассчитано для $\text{C}_9\text{H}_5\text{ClIN}_2^+$ $[\text{M-HSO}_4]^+$: 302.9180, найдено: 302,9165.

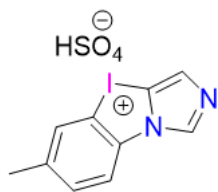


6-Бромобензо[*d*]имидазо[5,1-*b*][1,3]иодазол-4-ий

гидросульфат 83e. Выход: 0,18 г, 81% (Общая методика 11).

Бежевый порошок. $T_{пл.} = 255-258\text{ }^{\circ}\text{C}$.

^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 9.20 (с, 1H), 8.29 (д, $J = 8,4$ Гц, 1H), 8.20 (д, $J = 2,0$ Гц, 1H), 8.06 (дд, $J = 8,8; 2,0$ Гц, 1H), 7.41 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 136.0, 134.8, 134.6, 133.1, 131.6, 119.4, 118.7, 113.8, 98.5. HRMS (ESI-положительная ионизация) рассчитано для $\text{C}_9\text{H}_5\text{BrIN}_2^+ [\text{M}-\text{HSO}_4]^+$: 346.8675, найдено: 346.8701.

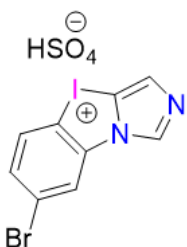


6-Метилбензо[*d*]имидазо[5,1-*b*][1,3]иодазол-4-ий гидросульфат

83f. Выход: 0,173 г, 91% (Общая методика 11). Бежевый порошок.

$T_{пл.} = 231-233\text{ }^{\circ}\text{C}$.

^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 9.14 (с, 1H), 8.21 (д, $J = 8,0$ Гц, 1H), 7.89 (с, 1H), 7.62 (д, $J = 8,4$ Гц, 1H), 7.39 (с, 1H), 2.44 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 138.7, 135.4, 132.6, 132.5, 131.4, 130.8, 116.8, 112.0, 97.6, 20.8. HRMS (ESI-положительная ионизация) рассчитано для $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{IN}_2^+ [\text{M}-\text{HSO}_4]^+$: 282.9727, найдено: 282.9713.



7-Бромобензо[*d*]имидазо[5,1-*b*][1,3]иодазол-4-ий гидросульфат

83g. Выход: 0,145 г, 84% (Общая методика 11 для 0,39 ммоль субстрата). Бежевый порошок. $T_{пл.} = 244-247\text{ }^{\circ}\text{C}$.

^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 9.20 (с, 1H), 8.69 (д, $J = 2,0$ Гц, 1H), 8.01 (д, $J = 8,8$ Гц, 1H), 7.71 (дд, $J = 8,8; 2,0$ Гц, 1H), 7.40 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 136.3, 136.0, 132.8, 131.6, 131.1, 125.1, 120.1, 111.5, 98.6. HRMS (ESI-положительная ионизация) рассчитано для $\text{C}_9\text{H}_5\text{BrIN}_2^+ [\text{M}-\text{HSO}_4]^+$: 346.8675, найдено: 346.8678.



7-Метилбензо[*d*]имидазо[5,1-*b*][1,3]иодазол-4-ий гидросульфат

83h. Выход: 0,165 г, 87% (Общая методика 11). Белый порошок. $T_{пл.} = 245-246\text{ }^{\circ}\text{C}$.

^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 9.10 (s, 1H), 8.18 (d, $J = 0.8$ Гц, 1H), 8.05 (d, $J = 8.4$ Гц, 1H), 7.37 (s, 1H), 7.2-7.30 (m, 1H), 2.47 (s, 3H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 142.3, 135.3, 134.8, 131.5, 131.1, 129.2, 117.4, 108.8, 99.0, 20.8. HRMS

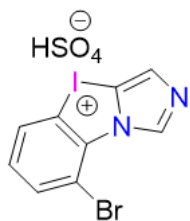
(ESI-положительная ионизация) рассчитано для $C_{10}H_8IN_2^+ [M-HSO_4]^+$: 282.9727, найдено: 282.9726.



7-Метоксибензо[d]имидазо[5,1-*b*][1,3]имидазол-4-ий гидросульфат 83i. Выход: 0,150 г, 76% (Общая методика 11). Бежевый порошок. $T_{пл.} = 251-253$ °С.

$T_{пл.} = 251-253$ °С.

1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 9.19 (с, 1H), 7.98 (д, $J = 2,8$ Гц, 1H), 7.96 (д, $J = 9,2$ Гц, 1H), 7.38 (с, 1H), 7.12 (дд, $J = 9,2; 2,8$ Гц, 1H), 3.91 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 162.4, 135.9, 135.7, 131.8, 131.6, 115.2, 102.9, 100.8, 98.1, 56.4. HRMS (ESI-положительная ионизация) рассчитано для: $C_{10}H_8IN_2O^+ [M-HSO_4]^+$: 298.9676, найдено: 298.9665.



8-Бромобензо[d]имидазо[5,1-*b*][1,3]имидазол-4-ий гидросульфат 83j. Выход: 0,125 г, 56% (Общая методика 11). Бежевый порошок. $T_{пл.} = 179-181$ °С.

1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 9.59 (с, 1H), 8.18 (д, $J = 8,4$ Гц, 1H),

8.10 (д, $J = 8,0$ Гц, 1H), 7.52 (с, 1H), 7.44 (т, $J = 8,0$ Гц, 1H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 137.6, 137.1, 133.7, 131.4, 130.8, 128.9, 114.5, 110.1, 99.0. HRMS (ESI-положительная ионизация) рассчитано для $C_9H_5BrIN_2^+ [M-HSO_4]^+$: 346.8675, найдено: 346.8676.



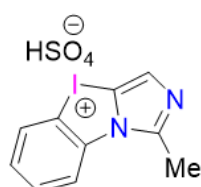
8-Метилбензо[d]имидазо[5,1-*b*][1,3]имидазол-4-ий гидросульфат 83k. Выход: 0,119 г, 63% (Общая методика 11). Бежевый порошок. $T_{пл.} = 215-217$ °С.

1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 9.01 (с, 1H), 8.01 (д, $J = 8,4$ Гц, 1H), 7.66 (д, $J = 7,2$ Гц, 1H), 7.49 (с, 1H), 7.44 (т, $J = 8,0$ Гц, 1H), 2.79 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 138.1, 134.8, 134.1, 131.2, 129.0, 128.9, 127.8, 112.3, 97.7, 21.4. HRMS (ESI-положительная ионизация) рассчитано для $C_{10}H_8IN_2^+ [M-HSO_4]^+$: 282.9727, найдено: 282.9731.



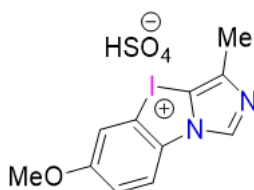
8-Фторобензо[d]имидазо[5,1-*b*][1,3]имидазол-4-ий гидросульфат 83l. Выход: 0,118 г, 61% (Общая методика 11). Бежевый порошок. $T_{пл.} = 244-247$ °С.

^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 8.84 (д, $J = 2,0$ Гц, 1H), 7.97 (д, $J = 8,0$ Гц, 1H), 7.83 (дд, $J = 10,8; 8,4$ Гц, 1H), 7.56 (тд, $J = 8,4; 5,2$ Гц, 1H), 7.46 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 152.3 (д, $J = 252$ Гц), 137.4 (д, $J = 13$ Гц), 131.3, 128.7 (д, $J = 6$ Гц), 127.1 (д, $J = 3$ Гц), 124.3 (д, $J = 14$ Гц), 119.1 (д, $J = 18$ Гц), 113.8, 98.9. ^{19}F ЯМР (376 МГц, ДМСО- d_6) δ -120.2 - -120.1 (м). HRMS (ESI-положительная ионизация) рассчитано для $\text{C}_9\text{H}_5\text{FIN}_2^+ [\text{M-HSO}_4]^+$: 286.9476, найдено: 286.9473.



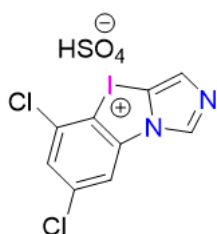
1-Метилбензо[*d*]имидазо[5,1-*b*][1,3]идазол-4-ий гидросульфат 83*m*. Выход: 0,076 г, 40% (Общая методика 11). Бежевый порошок. $T_{\text{пл.}} = 203-206$ °С.

^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 8.16 (д, $J = 8,0$ Гц, 1H), 8.06 (д, $J = 8,0$ Гц, 1H), 7.80 (т, $J = 7,2$ Гц, 1H), 7.55 (т, $J = 7,6$ Гц, 1H), 7.26 (с, 1H), 2.87 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 145.7, 135.6, 131.9, 131.4, 130.3, 128.0, 118.3, 111.7, 96.4, 16.9. HRMS (ESI-положительная ионизация) рассчитано для $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{IN}_2^+ [\text{M-HSO}_4]^+$: 282.9727, найдено: 282.9751.



6-Метокси-3-метилбензо[*d*]имидазо[5,1-*b*][1,3]идазол-4-ий гидросульфат 83*n*. Выход: 0,103 г, 50% (Общая методика 11). Бежевый порошок. $T_{\text{пл.}} = 225-227$ °С.

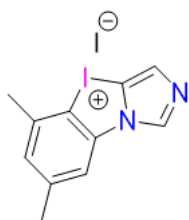
^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 8.11 (с, 1H), 7.82 (дд, $J = 8,8; 2,8$ Гц, 1H), 7.57 (д, $J = 8,8$ Гц, 1H), 7.16 (д, $J = 2,4$ Гц, 1H), 4.02 (с, 3H), 2.52 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 157.6, 148.9, 143.4, 138.4, 133.9, 128.2, 113.9, 106.6, 95.0, 57.9, 14.3. HRMS (ESI-положительная ионизация) рассчитано для $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{IN}_2\text{O}^+ [\text{M-HSO}_4]^+$: 312.9832, найдено: 312.9838.



5,7-Дихлорбензо[*d*]имидазо[5,1-*b*][1,3]идазол-4-ий гидросульфат 83*o*. Выход: 0,11 г, 85% (Общая методика 11 для 0,3 ммоль субстрата). Бежевый порошок. $T_{\text{пл.}} = 205-208$ °С.

^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 9.18 (с, 1H), 8.45 (с, 1H), 7.80 (с, 1H), 7.56 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 137.3, 137.1, 136.7, 133.9, 133.3, 126.8, 115.8, 99.5, 95.8. HRMS (ESI-положительная ионизация) рассчитано для $\text{C}_9\text{H}_4\text{Cl}_2\text{IN}_2^+ [\text{M-HSO}_4]^+$: 336.8791, найдено: 336.8817.

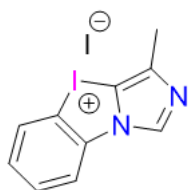
Синтез 5,7-диметилбензо[*d*]имидазо[5,1-*b*][1,3]идазол-4-ий иодида 83*p*



Охоне (0,325 ммоль, 0,2 г) был добавлен при перемешивании и охлаждении до 0-5 °С к раствору 1-(3,5-диметилфенил)-5-йодоимидазола **82p** (0,5 ммоль, 0,149 г) в H₂SO₄ (0,8 мл). После полной конверсии субстрата реакционная масса была разбавлена льдом (1-2 г) и водой до объема 10 мл и частично нейтрализовалась 9М NaOH (1-1,5 мл). После этого реакционная масса была разбавлена водой до объема 50 мл и к ней был добавлен раствор KI (1,5 экв., 0,124 г) в 2 мл воды. Выпавший осадок был отфильтрован и промыт водой и ацетоном с получением 5,7-диметилбензо[*d*]имидазо[5,1-*b*][1,3]иодазол-4-ий иодида **83p**. Выход: 0,134 г, 63 %. Желтый порошок. T_{пл.} = 164-167 °С.

¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 9.15 (с, 1H), 7.95 (с, 1H), 7.55 (с, 1H), 7.14 (с, 1H), 2.51 (с, 3H), 2.40 (с, 3H). ¹³C ЯМР (100 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 141.9 139.3, 136.1, 134.4, 132.7, 129.9, 115.9, 114.6, 93.5, 22.9, 20.7. HRMS (ESI-положительная ионизация) рассчитано для C₁₁H₁₀IN₂⁺ [M-I]⁺: 296.9883, найдено: 296.9883.

Синтез 3-метилбензо[*d*]имидазо[5,1-*b*][1,3]иодазол-4-ий иодида **83q**

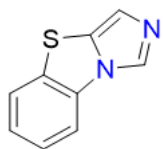


Охоне (0,325 ммоль, 0,2 г) был добавлен при перемешивании и охлаждении до 0-5 °С к раствору 1-фенил-4-метил-5-йодоимидазола **82q** (0,5 ммоль, 0,142 г) в H₂SO₄ (0,8 мл). После полной конверсии субстрата реакционная масса была разбавлена льдом (1-2 г) и водой до объема 10 мл и частично нейтрализовалась 9М NaOH (1-1,5 мл). После этого реакционная масса была разбавлена водой до объема 50 мл и к ней был добавлен раствор KI (1,5 экв., 0,124 г) в 2 мл воды. Выпавший осадок был отфильтрован и промыт водой и ацетоном с получением 3-метилбензо[*d*]имидазо[5,1-*b*][1,3]иодазол-4-ий иодида **83q**. Выход: 0,195 г, 95 %. Желтый порошок. T_{пл.} = 126-129 °С.

¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 9.02 (с, 1H), 8.49 (дд, *J* = 8,4; 0,8 Гц, 1H), 8.20 (дд, *J* = 8,0; 1,6 Гц, 1H), 7.81 – 7.77 (м, 1H), 7.50 (ддд, *J* = 8,4; 7,2; 1,2 Гц, 1H), 2.40 (с, 3H). ¹³C ЯМР (100 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 138.0, 134.7, 133.6, 132.2, 131.4, 128.1, 116.8, 110.0, 97.0, 13.9. HRMS (ESI-положительная ионизация) рассчитано для C₁₀H₈IN₂⁺ [M-I]⁺: 282.9727, найдено: 282.9731.

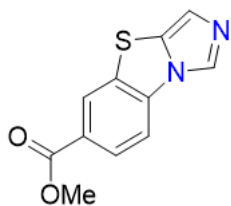
3.10 Получение бензо[d]имдазо[5,1-b]тиазолов 84a-84k

Общая методика 12 (описана для 0,25 ммоль субстрата): Реакции были проведены под атмосферой аргона. В колбу Шленка были помещены магнитная мешалка, циклическая иодониевая соль **83**, S₈ (0,125 ммоль, 0,032 г) and Cs₂CO₃ (1 ммоль, 0,326 г). После 3 циклов вакуумирования/заполнения аргоном с помощью шприца был добавлен безводный ДМСО (2,5 мл), реакцию проводили при 100 °С на масляной бане в течение 4 часов. Далее реакционную массу охлаждали до комнатной температуры и разбавляли водой. Водной слой экстрагировали EtOAc. Объединенный органический слой сушили над безводным MgSO₄ и растворитель отгоняли при пониженном давлении. Технический продукт был очищен при помощи колоночной хроматографии, элюент гексан:EtOAc (10:1 → 2:1).



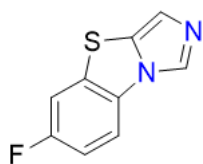
Бенз[d]имдазо[5,1-b]тиазол 84a. Выход: 0,0335 г, 77% (Общая методика 12). Светло желтый порошок. T_{пл.} = 99-101 °С.

¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d₆) δ 8.78 (с, 1H), 8.10 (д, J = 8,0 Гц, 1H), 7.89 (д, J = 8,0 Гц, 1H), 7.51-7.48 (м, 1H), 7.42-7.38 (м, 1H), 7.14 (с, 1H). ¹³C ЯМР (100 МГц, ДМСО-d₆) δ 132.6, 130.9, 128.2, 127.5, 126.3, 125.8, 124.9, 118.3, 113.8. HRMS (ESI) m/z: [M+Na]⁺ Вычислено для C₉H₆N₂SNa⁺ 197.0144; Измерено 197.0145.



Метил бенз[d]имдазо[5,1-b]тиазол-6-карбоксилат 84b. Выход: 0,029 г, 50% (Общая методика 12). Масло.

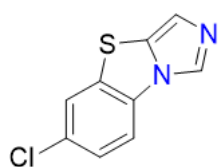
¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d₆) δ 8.92 (с, 1H), 8.55 (с, 1H), 8.22 (д, J = 8,4 Гц, 1H), 8.08 (д, J = 8,4 Гц, 1H), 7.22 (с, 1H), 3.89 (с, 3H). ¹³C ЯМР (100 МГц, ДМСО-d₆) δ 165.4, 134.1, 133.6, 127.6, 127.0, 126.4, 113.8, 52.5. HRMS (EI) m/z: [M]⁺ Вычислено для C₁₁H₈N₂O₂S⁺ 232.0301; Измерено 232.0301.



6-Фторобенз[d]имдазо[5,1-b]тиазол 84c. Выход: 0,034 г, 71% (Общая методика 12). Масло.

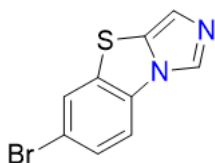
¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-d₆) δ 8.75 (с, 1H), 8.13 (дд, J = 8,8; 4,8 Гц, 1H), 7.88 (дд, J = 9,2; 2,4 Гц, 1H), 7.41 – 7.36 (м, 1H), 7.13 (с, 1H). ¹³C ЯМР (100 МГц, ДМСО-d₆) δ 159.5(д, J = 240 Гц), 134.5 (д, J = 10 Гц), 127.9, 118.7, 114.8 (д, J = 10 Гц), 113.6 (д, J = 24 Гц), 111.9 (д, J = 27 Гц). ¹⁹F ЯМР (376 МГц, ДМСО-d₆) δ -

116.0 – 115.9 (м). HRMS (ESI) m/z : $[M+H]^+$ Вычислено для $C_9H_6FN_2S^+$ 193.0230; Измерено 193.0230.



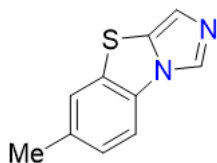
6-Хлоробенз[d]имдазо[5,1-*b*]тиазол 84d. Выход: 0,039 г, 63% (Общая методика 12). Светло желтый порошок. $T_{пл.} = 165-168\text{ }^\circ\text{C}$.

^1H ЯМР (400 МГц, MeOD- d_4) δ 8.61 (с, 1H), 7.89 (д, $J = 8,4$ Гц, 1H), 7.76 (д, $J = 2,0$ Гц, 1H), 7.42 (дд, $J = 8,8; 2,0$ Гц, 1H), 7.09 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, MeOD- d_4) δ 136.3, 132.6, 131.3, 130.1, 129.0, 127.5, 125.3, 118.8, 115.6. HRMS (ESI) m/z : $[M+H]^+$ Вычислено для $C_9H_6ClN_2S^+$ 208.9935; Измерено 208.9936.



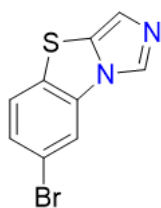
6-Бромобенз[d]имдазо[5,1-*b*]тиазол 84e. Выход: 0,04 г, 63% (Общая методика 12). Светло желтый порошок. $T_{пл.} = 186-188\text{ }^\circ\text{C}$.

^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 8.78 (с, 1H), 8.21 (д, $J = 1,6$ Гц, 1H), 8.06 (д, $J = 8,4$ Гц, 1H), 7.69 (дд, $J = 8,4; 2,0$ Гц, 1H), 7.14 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 135.0, 130.3, 129.1, 128.5, 127.7, 127.3, 118.5, 117.5, 115.3. HRMS (ESI) m/z : $[M+Na]^+$ Вычислено для $C_9H_5BrN_2SNa^+$ 274.9249; Измерено 274.9248.



6-Метилбенз[d]имдазо[5,1-*b*]тиазол 84f. Выход: 0,037 г, 79% (Общая методика 12). Масло.

^1H ЯМР (400 МГц, MeOD- d_4) δ 8.54 (с, 1H), 7.75 (д, $J = 8,4$ Гц, 1H), 7.47 (с, 1H), 7.22 (д, $J = 8,4$ Гц, 1H), 7.05 (с, 1H), 2.41 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, MeOD- d_4) δ 137.8, 134.4, 130.4, 130.0, 128.5, 128.2, 125.4, 118.3, 114.2, 21.3. HRMS (EI) m/z : $[M]^+$ Вычислено для $C_{10}H_8N_2S^+$ 188.0403; Измерено 188.0403.



7-Бромобенз[d]имдазо[5,1-*b*]тиазол 84g. Выход: 0,03 г, 48% (Общая методика 12). Масло.

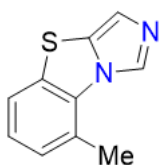
^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 8.79 (с, 1H), 8.47 (д, $J = 2,0$ Гц, 1H), 7.86 (д, $J = 8,4$ Гц, 1H), 7.57 (дд, $J = 8,4; J = 2,0$ Гц, 1H), 7.13 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 132.2, 132.1, 128.6, 128.4, 128.1, 126.6, 118.5, 118.5, 116.9. HRMS (EI) m/z : $[M]^+$ Вычислено для $C_9H_5BrN_2S^+$ 251.9351; Измерено 251.9357.



7-Метилбенз[d]имдазо[5,1-*b*]тиазол 84h. Выход: 0,042 г, 89% (Общая методика 12). Масло.

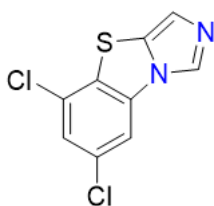
^1H ЯМР (400 МГц, MeOD- d_4) δ 8.57 (с, 1H), 7.74 (с, 1H), 7.53 (д, $J = 8,0$ Гц, 1H), 7.19 (д, $J = 8,0$ Гц, 1H), 7.06 (с, 1H), 2.46 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (100

МГц, MeOD-*d*₄) δ 138.1, 132.5, 131.1, 130.4, 128.4, 125.1, 118.3, 118.2, 115.1, 21.3. HRMS (EI) m/z: [M]⁺ Вычислено для C₁₀H₈N₂S⁺ 188.0403; Измерено 188.0403.



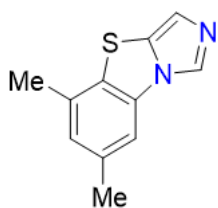
8-Метилбенз[*d*]имдазо[5,1-*b*]тиазол 84i. Выход: 0,026 г, 55% (Общая методика 12). Масло.

¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 8.64 (с, 1H), 7.74 – 7.69 (м, 1H), 7.31 – 7.29 (м, 2H), 7.18 (с, 1H), 2.73 (с, 3H). ¹³C ЯМР (100 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 132.7, 130.6, 129.9, 128.2, 127.8, 125.5, 125.1, 122.2, 117.7, 19.5. HRMS (EI) m/z: [M]⁺ Вычислено для C₁₀H₈N₂S⁺ 188.0403; Измерено 188.0403.



5,7-Дихлоробенз[*d*]имдазо[5,1-*b*]тиазол 84j. Выход: 0,0245 г, 50% (Общая методика 12 для 0,2 ммоль субстрата). Масло.

¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 8.81 (с, 1H), 8.38 (д, *J* = 2,0 Гц, 1H), 7.76 (д, *J* = 1,6 Гц, 1H), 7.20 (д, *J* = 1,2 Гц, 1H). ¹³C ЯМР (100 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 132.6, 131.5, 131.3, 129.2, 128.0, 126.9, 125.0, 119.3, 113.3. HRMS (ESI) m/z: [M+H]⁺ Вычислено для C₉H₅Cl₂N₂S⁺ 242.9545; Измерено 242.9539.



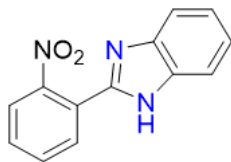
5,7-Диметилбенз[*d*]имдазо[5,1-*b*]тиазол 84k. Выход: 0,036 г, 71% (Общая методика 12). Масло.

¹H ЯМР (400 МГц, MeOD-*d*₄) δ 8.51 (с, 1H), 7.52 (с, 1H), 7.05 (с, 1H), 6.99 (с, 1H), 2.41 (с, 3H), 2.33 (с, 3H). ¹³C ЯМР (100 МГц, MeOD-*d*₄) δ 138.2, 134.8, 132.2, 130.7, 130.2, 128.8, 128.6, 118.3, 112.5, 21.3, 19.5. HRMS (ESI) m/z: [M+H]⁺ Вычислено для C₁₁H₁₁N₂S⁺ 203.0637; Измерено 203.0648.

3.11 Получение *o*-азолилнитробензолов 80a - 80x

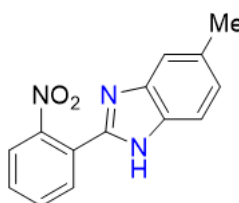
Общая методика 13: в реакционный сосуд помещались иодониевая соль 72c, g, k, o, 79a-79t (0,2 ммоль), NaNO₂ (0,4 ммоль, 0,028 г), NaOTf (0,2 ммоль, 0,035 г) (если указано в тексте). К смеси добавляли ДМСО (2 мл) и перемешивали реакционную массу при комнатной температуре в течение 5-10 минут. После чего реакционную массу нагревали и проводили реакцию при 100 °С в течение указанного времени (в некоторых случаях была необходима дополнительная порция NaNO₂ для достижения полной конверсии). По окончании реакции реакционная масса охлаждалась до комнатной температуры и к ней добавляли воду (15 мл). Водный слой экстрагировали EtOAc (3×15 мл). Объединенный органический слой

промывали водой (2×10 мл) и сушили над безводным Na₂SO₄. Далее осушитель отфильтровывали, растворитель удаляли под пониженным давлением, а остаток очищали с помощью колоночной хроматографии (элюент указан для каждого соединения).



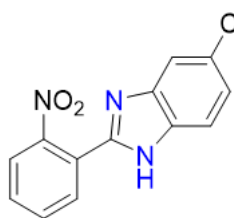
2-(2-нитрофенил)-1H-бензо[d]имидазол 80a. Выход: 0,048 г, >99% (Общая методика 13, элюент гексан:EtOAc – 10:1 → 1:1). Желтый порошок. T_{пл} = 266 – 267 °С.

¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 13.10 (ш. с, 1H), 8.03 (д, *J* = 7.6 Гц, 1H), 7.98 (д, *J* = 7.6 Гц, 1H), 7.87 (т, *J* = 7.6 Гц, 1H), 7.76 (т, *J* = 7.6 Гц, 1H), 7.63 – 7.61 (м, 2H), 7.27 – 7.23 (м, 2H). ¹³C ЯМР (100 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 149.0, 147.3, 132.7, 131.0, 124.4, 124.2, 122.6. HRMS (ESI-положительная ионизация) рассчитано для C₁₃H₁₀N₃O₂⁺ [M+H]⁺: 240.0768, найдено: 240.0782.



5-Метил-2-(2-нитрофенил)-1H-бензо[d]имидазол 80e. Выход: 0,038 г, 75% (Общая методика 13 с добавлением NaOTf, элюент гексан:EtOAc – 10:1 → 1:1). Желтый порошок. T_{пл} = 223–225 °С.

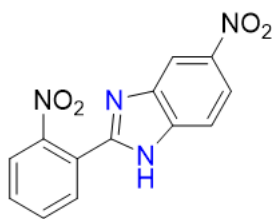
¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 12.93 (ш. с, 1H), 8.01 (дд, *J* = 8.0, 1.2 Гц, 1H), 7.96 (дд, *J* = 7.6, 1.2 Гц, 1H), 7.85 (тд, *J* = 7.6, 1.2 Гц, 1H), 7.76 – 7.72 (м, 1H), 7.49 (д, *J* = 8.0 Гц, 1H), 7.39 (с, 1H), 7.07 (д, *J* = 8.0 Гц, 1H), 2.43 (с, 3H). ¹³C ЯМР (100 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 149.0, 146.8, 144.0, 141.9, 134.9, 132.6, 130.8, 130.8, 124.3, 124.3, 123.6, 118.9, 111.3, 21.3. HRMS (ESI-положительная ионизация) рассчитано для C₁₄H₁₂N₃O₂⁺ [M+H]⁺: 254.0924, найдено: 254.0927.



5-Хлоро-2-(2-нитрофенил)-1H-бензо[d]имидазол 80f. Выход: 0,054 г, 99% (Общая методика 13 с дополнительной порцией NaNO₂ (0,2 ммоль, 0,014 г), элюент гексан:EtOAc – 10:1 → 1:1). Желтоватый порошок. T_{пл} = 187 – 188 °С.

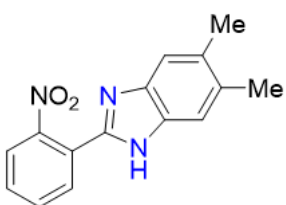
¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 13.28 (с, 1H), 8.06 (дд, *J* = 8.0, 0.8 Гц, 1H), 7.97 (дд, *J* = 7.6, 1.2 Гц, 1H), 7.88 (тд, *J* = 7.6, 1.2 Гц, 1H), 7.80 – 7.61 (м, 3H), 7.28 (с, 1H). ¹³C ЯМР (100 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 148.9, 144.6, 142.4, 135.4, 133.5, 132.8, 131.3, 131.1, 127.4, 126.4, 124.5, 123.9, 123.3, 122.4, 120.6, 118.7, 113.2, 111.5. HRMS (ESI-

положительная ионизация) рассчитано для $C_{13}H_{19}ClN_3O_2^+$ $[M+H]^+$: 274.0378, найдено: 274.0392.



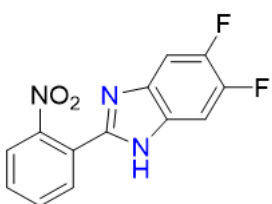
5-Нитро-2-(2-нитрофенил)-1H-бензо[d]имидазол 80d. Выход: 0,049 г, 86% (Общая методика 13 с NaOTf и дополнительной порцией $NaNO_2$ (0,4 ммоль, 0,014 г), элюент гексан:EtOAc – 10:1 → 1:1). Желтый порошок. $T_{пл} = 144-145$ °C.

1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 13.79 (ш.с, 1H), 8.54 (с, 1H), 8.17 (д, $J = 8.8$ Гц, 1H), 8.13 (д, $J = 8.0$ Гц, 1H), 8.01 (д, $J = 7.6$ Гц, 1H), 7.93 (т, $J = 7.6$ Гц, 1H), 7.86 – 7.81 (м, 2H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 152.3, 148.8, 143.0, 133.2, 131.9, 131.5, 124.7, 123.6, 118.3. HRMS (ESI-положительная ионизация) рассчитано для $C_{13}H_9N_4O_4^+$ $[M+H]^+$ 285.0618, найдено: 285.0623.



5,6-Диметил-2-(2-нитрофенил)-1H-бензо[d]имидазол 80g. Выход: 0,053 г, 99% (Общая методика 13 с NaOTf и дополнительной порцией $NaNO_2$ (0,4 ммоль, 0,014 г), элюент гексан:EtOAc – 10:1 → 1:1). Бежевый порошок. $T_{пл} = 203-204$ °C.

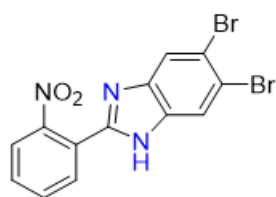
1H ЯМР (600 МГц, ДМСО- d_6) δ 12.81 (ш. с, 1H), 7.99 (дд, $J = 8.4, 1.8$ Гц, 1H), 7.95 (дд, $J = 7.8, 1.8$ Гц, 1H), 7.83 (тд, $J = 7.8, 1.2$ Гц, 1H), 7.72 (тд, $J = 7.8, 1.2$ Гц, 1H), 7.38 (с, 2H), 2.33 (с, 6H). ^{13}C ЯМР (150 МГц, ДМСО- d_6) δ 148.9, 146.2, 137.8, 132.5, 131.2, 130.7, 130.6, 124.2, 124.2, 115.5, 20.0. HRMS (ESI-положительная ионизация) рассчитано для $C_{15}H_{14}N_3O_2^+$ $[M+H]^+$: 268.1081, найдено: 268.1082.



5,6-Дифторо-2-(2-нитрофенил)-1H-бензо[d]имидазол 80h. Выход: 0,043 г, 78% (Общая методика 13 с NaOTf и дополнительной порцией $NaNO_2$ (0,4 ммоль, 0,014 г), элюент гексан:EtOAc – 10:1 → 1:1). Продукт перекристаллизован из смеси $H_2O:MeCN$ -1:1. Желтый порошок. $T_{пл} = 211 - 212$ °C.

1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 13.33 (ш. с, 1H), 8.05 (дд, $J = 8.0, 0.8$ Гц, 1H), 7.96 (дд, $J = 8.0, 1.2$ Гц, 1H), 7.87 (тд, $J = 7.6, 0.8$ Гц, 1H), 7.79 – 7.69 (м, 3H). ^{13}C ЯМР (150 МГц, ДМСО- d_6) δ 149.4, 148.8, 147.2 (дд, $J = 229.5, 60$ Гц), 139.0, 132.8, 131.2, 131.0, 130.0, 124.4, 123.8, 106.6, 99.8. ^{19}F ЯМР (564 МГц, ДМСО- d_6) δ -142.3,

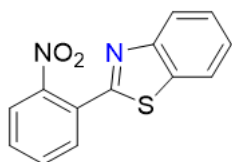
-144.5. HRMS (ESI-положительная ионизация) рассчитано для $C_{13}H_8F_2N_3O_2^+$ $[M+H]^+$: 276.0579, найдено: 276.0580.



5,6-Дибромо-2-(2-нитрофенил)-1H-бензо[d]имидазол 80i.

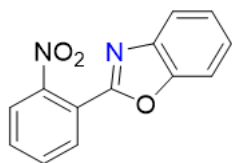
Выход: 0,187 г, 93% (Общая методика 13, элюент гексан:EtOAc – 10:1 → 2:1). Желтый порошок. $T_{пл} = 213 - 215$ °С.

1H ЯМР (600 МГц, ДМСО- d_6) δ 13.39 (с, 1H), 8.10 (с, 1H), 8.08 (дд, $J = 8.1, 1.2$ Гц, 1H), 8.00 (с, 1H), 7.96 (дд, $J = 7.7, 1.4$ Гц, 1H), 7.89 (тд, $J = 7.6, 1.2$ Гц, 1H), 7.80 (тд, $J = 7.8, 1.4$ Гц, 1H). ^{13}C ЯМР (151 МГц, ДМСО- d_6) δ 150.0, 148.8, 144.1, 135.0, 133.0, 131.5, 131.3, 124.5, 123.7, 123.6, 117.2, 116.3. HRMS (ESI-положительная ионизация) рассчитано для $C_{13}H_8Br_2N_3O_2^+$ ($[M+H]^+$) 395.89778 (найдено 395.89817).



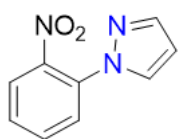
2-(2-Нитрофенил)бензо[d]тиазол 80b. Выход: 0,04 г, 78% (Общая методика 13, элюент гексан:EtOAc – 10:1 → 2:1). Коричневый порошок. $T_{пл} = 118 - 119$ °С.

1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 8.24 (дд, $J = 7.6, 0.8$ Гц, 1H), 8.09 (дд, $J = 8.0, 1.2$ Гц, 1H), 8.05 (дд, $J = 8.0, 0.8$ Гц, 1H), 8.00 (дд, $J = 7.6, 1.6$ Гц, 1H), 7.90 – 7.86 (м, 1H), 7.85 – 7.81 (м, 1H), 7.59 (тд, $J = 7.2, 1.2$ Гц, 1H), 7.56 – 7.52 (м, 1H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 162.4, 153.1, 148.5, 135.3, 133.2, 132.0, 131.8, 127.0, 126.3, 126.2, 124.7, 123.3, 122.6. HRMS (ESI-положительная ионизация) рассчитано для $C_{13}H_9N_2O_2S^+$ $[M+H]^+$: 257.0379, найдено: 257.0373.



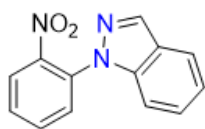
2-(2-Нитрофенил)бензо[d]оксазол 80c. Выход: 0,045 г, 93% (Общая методика 13, элюент гексан:EtOAc – 10:1 → 2:1). Коричневый порошок. $T_{пл} = 103 - 104$ °С.

1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 8.21 (дд, $J = 7.6, 1.6$ Гц, 1H), 8.13 (дд, $J = 7.6, 1.6$ Гц, 1H), 7.96 – 7.86 (м, 3H), 7.84 – 7.81 (м, 1H), 7.53 – 7.44 (м, 2H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 158.3, 150.4, 148.8, 141.0, 133.3, 133.1, 131.2, 126.4, 125.3, 124.5, 120.4, 119.8, 111.3. HRMS (ESI-положительная ионизация) рассчитано для $C_{13}H_9N_2O_3^+$ $[M+H]^+$: 241.0608, найдено: 241.0609.



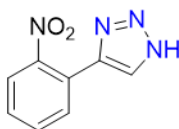
1-(2-Нитрофенил)-1H-пиразол 80n. Выход: 0,036 г, 95% (Общая методика 13, элюент гексан:EtOAc – 10:1 →2:1). Желтоватый порошок. $T_{пл} = 87 - 88 \text{ } ^\circ\text{C}$.

^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 8.33 (д, $J = 2.4$ Гц, 1H), 8.01 (д, $J = 8.0$ Гц, 1H), 7.85 – 7.76 (м, 2H), 7.76 (д, $J = 0.8$ Гц, 1H), 7.65 – 7.61 (м, 1H), 6.58 – 6.57 (м, 1H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 144.0, 142.2, 133.5, 132.2, 130.7, 128.6, 125.5, 125.0, 108.2. HRMS (ESI-положительная ионизация) рассчитано для $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_3\text{O}_2^+$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 190.0611, найдено: 190.0608.



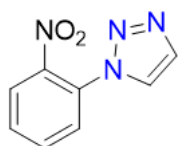
1-(2-Нитрофенил)-1H-индазола 80m. Выход: 0,035 г, 73% (Общая методика 13, элюент гексан:EtOAc – 10:1 →2:1). Желтоватый порошок. $T_{пл} = 151 - 152 \text{ } ^\circ\text{C}$ (лит. 152 – 153 $^\circ\text{C}$ [150]).

^1H ЯМР (601 МГц, CDCl_3) δ 8.21 (с, 1H), 8.00 (д, $J = 8.1$ Гц, 1H), 7.81 (д, $J = 8.1$ Гц, 1H), 7.75 (д, $J = 4.0$ Гц, 2H), 7.56 (дт, $J = 8.6, 4.4$ Гц, 1H), 7.44 (дд, $J = 3.5, 1.0$ Гц, 2H), 7.33 – 7.20 (м, 1H). ^{13}C ЯМР (151 МГц, CDCl_3) δ 145.5, 139.7, 137.1, 133.4, 133.0, 128.4, 127.9, 127.4, 125.8, 125.2, 122.3, 121.7, 109.5. ЯМР соответствует ранее опубликованным данным [146]



4-(2-Нитрофенил)-1H-1,2,3-триазол 80q. Выход: 0,027 г, 71% (Общая методика 13, элюент гексан:EtOAc – 10:1 →3:1). Желтый порошок. $T_{пл} = 126 - 127 \text{ } ^\circ\text{C}$.

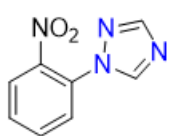
^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 15.36 (ш.с, 1H), 8.28 (с, 1H), 7.93 (дд, $J = 8.0, 0.8$ Гц, 1H), 7.84 (дд, $J = 7.6, 1.2$ Гц, 1H), 7.76 (тд, $J = 7.6, 1.2$ Гц, 1H), 7.66 – 7.61 (м, 1H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 148.4, 141.3, 132.5, 130.54, 129.6, 123.9, 123.6. HRMS (ESI-положительная ионизация) рассчитано для $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4\text{NaO}_2^+$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 213.0383, найдено: 213.0373.



1-(2-Нитрофенил)-1H-1,2,3-триазол 80p. Выход: 0,035 г, 92% (Общая методика 13, элюент гексан:EtOAc – 10:1 →3:1). Желтый порошок. $T_{пл} = 91 - 92 \text{ } ^\circ\text{C}$.

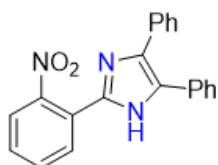
^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 8.73 (д, $J = 1.2$ Гц, 1H), 8.22 (дд, $J = 8.0, 1.2$ Гц, 1H), 8.02 (д, $J = 1.2$ Гц, 1H), 7.99 – 7.94 (м, 1H), 7.89 – 7.82 (м, 2H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 144.2, 134.4, 134.2, 131.2, 129.2, 127.6, 126.5, 125.5. HRMS (ESI-

положительная ионизация) рассчитано для $C_8H_7N_4O_2^+$ $[M+H]^+$: 191.0564, найдено: 191.0568.



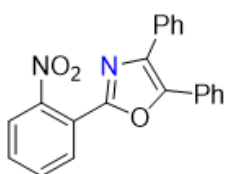
1-(2-Нитрофенил)-1H-1,2,4-триазол 80o. Выход: 0,020 г, 57% (Общая методика 13, элюент гексан:EtOAc – 10:1 →3:1). Желтый порошок. $T_{пл} = 116 - 118$ °C (лит. 113-115 °C [147]).

1H ЯМР (600 МГц, $CDCl_3$) δ 8.41 (с, 1H), 8.11 (с, 1H), 8.02 (дд, $J = 8.1, 1.4$ Гц, 1H), 7.76 (тд, $J = 7.7, 1.4$ Гц, 1H), 7.66 (тд, $J = 7.9, 1.4$ Гц, 1H), 7.59 (дд, $J = 7.9, 1.3$ Гц, 1H). ^{13}C ЯМР (151 МГц, $CDCl_3$) δ 153.2, 144.7, 143.9, 133.8, 130.5, 130.3, 127.6, 125.7. HRMS (ESI-положительная ионизация) рассчитано для $C_8H_7N_4O_2^+$ ($[M+H]^+$) 191.05635 (найдено 191.05624). ЯМР соответствует ранее опубликованным данным [148]



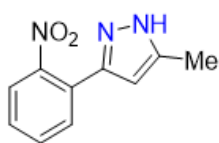
2-(2-Нитрофенил)- 4,5-дифенил-1H-имидазол 80k. Выход: 0,064 г, 94% (Общая методика 13, элюент гексан:EtOAc – 10:1 →3:1). Желтый порошок. $T_{пл} = 240 - 242$ °C (лит. 246-250 °C [149]).

1H ЯМР (601 МГц, $CDCl_3$) δ 10.21 (с, 1H), 8.35 (дд, $J = 8.0, 1.4$ Гц, 1H), 7.91 (дд, $J = 8.2, 1.2$ Гц, 1H), 7.70 (ддд, $J = 8.5, 7.5, 1.3$ Гц, 1H), 7.56 (с, 4H), 7.52 (ддд, $J = 8.5, 7.4, 1.4$ Гц, 1H), 7.41 – 7.30 (с, 6H). ^{13}C ЯМР (151 МГц, $CDCl_3$) δ 147.9, 141.0, 133.3, 132.4, 129.4, 128.8, 127.9, 125.1, 124.6.



2-(2-Нитрофенил)- 4,5-дифенилоксазол 80l. Выход: 0,055 г, 80% (Общая методика 13, элюент гексан:EtOAc – 7:1). Желтое масло.

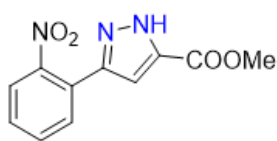
1H ЯМР (600 МГц, $CDCl_3$) δ 8.17 (дд, $J = 7.8, 1.4$ Гц, 1H), 7.81 (дд, $J = 8.0, 1.2$ Гц, 1H), 7.75 – 7.71 (м, 2H), 7.69 (тд, $J = 7.6, 1.3$ Гц, 1H), 7.65 – 7.57 (м, 3H), 7.45 – 7.33 (м, 6H). ^{13}C ЯМР (151 МГц, $CDCl_3$) δ 155.8, 148.8, 147.2, 137.0, 132.2, 132.0, 131.1, 130.6, 129.2, 128.9, 128.8, 128.6, 128.4, 128.2, 126.8, 124.1, 121.0. ЯМР соответствует ранее опубликованным данным [150].



3-(2-Нитрофенил)-5-метил-1H-пиразол 80r. Выход: 0,040 г, 98% (Общая методика 13, элюент гексан:EtOAc – 10:1 →3:1). Желтый порошок. $T_{пл} = 98 - 99$ °C (лит. 103 – 104 °C [151]).

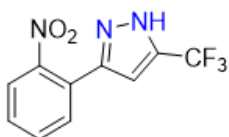
1H ЯМР (400 МГц, $DMCO-d_6$) δ 12.81 (с, 1H), 7.75 (д, $J = 8.0$ Гц, 2H), 7.65 (т, $J = 7.6$ Гц, 1H), 7.51 (т, $J = 7.6$ Гц, 1H), 6.29 (с, 1H), 2.26 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (100 МГц,

ДМСО-*d*₆) δ 148.7, 146.0, 139.7, 131.8, 129.8, 128.4, 126.6, 123.3, 102.7, 10.4. HRMS (ESI-положительная ионизация) рассчитано для C₁₀H₁₀N₃O₂⁺ [M+H]⁺: 204.0768, найдено: 204.0761.



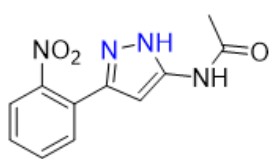
3-(2-Нитрофенил)-1H-пиразол-5-карбоксилат 80s. Выход: 0,046 г, 94% (Общая методика 13, элюент гексан:EtOAc – 10:1 →3:1). Окрашенный порошок. T_{пл} = 151 – 152 °С.

¹H ЯМР (600 МГц, CDCl₃) δ 11.23 (ш.с, 1H), 7.81 (д, *J* = 8.4 Гц, 1H), 7.72 (дд, *J* = 7.8, 1.2 Гц, 1H), 7.64 (тд, *J* = 7.8, 1.2 Гц, 1H), 7.53 (тд, *J* = 7.8, 1.2 Гц, 1H), 6.99 (с, 1H), 3.95 (с, 3H). ¹³C ЯМР (151 МГц, CDCl₃) δ 160.0, 149.1, 147.4, 136.3, 132.5, 131.3, 129.5, 126.2, 124.2, 108.6, 52.6. HRMS (ESI-положительная ионизация) рассчитано для C₁₁H₁₀N₃O₄⁺ [M+H]⁺: 248.0666, найдено: 248.06658.



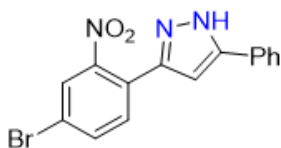
3-(2-Нитрофенил)-1H-пиразол 80t. Выход: 0,031 г, 61% (Общая методика 13, элюент гексан:EtOAc – 10:1 →3:1). Желтое масло.

¹H ЯМР (600 МГц, CDCl₃) δ 12.08 (с, 1H), 7.97 (дд, *J* = 8.2, 1.3 Гц, 1H), 7.69 (тд, *J* = 7.6, 1.3 Гц, 1H), 7.62 (тд, *J* = 7.8, 1.5 Гц, 1H), 7.57 (дд, *J* = 7.7, 1.5 Гц, 1H) 6.69 (с, 1H). ¹³C ЯМР (151 МГц, CDCl₃) δ 148.6, 142.7 (кв, *J* = 41.3, 40.0 Гц), 140.7, 133.3, 132.1, 130.7, 125.0, 123.2, 120.9 (кв, *J* = 269.0 Гц), 105.2. HRMS (ESI-положительная ионизация) рассчитано для C₁₀H₇F₃N₃O₂⁺ ([M+H]⁺) 258.04849 (найдено 258.04820).



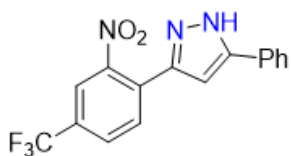
5-Ацетидамо-3-(2-нитрофенил)-1H-пиразол 80u. Выход: 0,042 г, 84% (Общая методика 13, элюент гексан:EtOAc – 1:1 → EtOAc). Желтый порошок. T_{пл} = 148 – 149 °С.

¹H ЯМР (601 МГц, CDCl₃) δ 8.07 (с, 1H), 7.79 (дд, *J* = 8.1, 1.3 Гц, 1H), 7.71 (дд, *J* = 7.8, 1.4 Гц, 1H), 7.62 (тд, *J* = 7.6, 1.3 Гц, 1H), 7.50 (т, *J* = 7.3 Гц, 1H), 6.38 (с, 1H), 2.21 (с, 3H). ¹³C ЯМР (151 МГц, CDCl₃) δ 168.8, 149.1, 143.1, 132.3, 131.3, 129.9, 129.1, 126.3, 124.0, 93.5, 23.6. HRMS (ESI-положительная ионизация) рассчитано для C₁₁H₁₀N₄NaO₃⁺ ([M+Na]⁺) 269.06451 (найдено 269.06419).



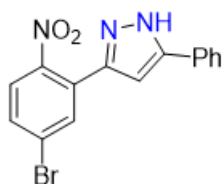
3-(4-Бромо2-нитрофенил)-5-фенил-1H-пиразол 80v. Выход: 0,068 г, 99% (Общая методика 13, элюент гексан:EtOAc – 10:1 →3:1). Окрашенный порошок. T_{пл} = 167 – 168 °С.

^1H ЯМР (600 МГц, CDCl_3) δ 7.90 (д, $J = 1.8$ Гц, 1H), 7.74 (дд, $J = 8.4, 2.4$ Гц, 1H), 7.81 (д, $J = 8.4$ Гц, 1H), 7.61 – 7.59 (м, 2H), 7.47 – 7.45 (м, 2H), 7.41 – 7.39 (м, 1H), 6.69 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (151 МГц, CDCl_3) δ 135.2, 132.2, 129.3, 129.2, 126.9, 125.7, 122.1, 102.6. HRMS (ESI-положительная ионизация) рассчитано для $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{BrN}_3\text{O}_2^+$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 344.0029, найдено: 344.00292.



3-(2-Нитро-4-(трифторометил)фенил)-5-фенил-1H-пиразол 80w. Выход: 0,064 г, 96% (Общая методика 13, элюент гексан:EtOAc – 10:1 \rightarrow 3:1). Окрашенный порошок. $T_{\text{пл}} = 188 - 189$ °С.

^1H ЯМР (600 МГц, CDCl_3) δ 10.80 (ш.с, 1H), 7.99 (с, 1H), 7.95 (д, $J = 7.8$ Гц, 1H), 7.85 (д, $J = 8.4$ Гц, 1H), 7.60 – 7.59 (м, 2H), 7.45 (т, $J = 7.8$ Гц, 2H), 7.42 – 7.39 (м, 1H), 6.74 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (150 МГц, CDCl_3) δ 148.9, 145.7, 141.6, 131.6, 131.2 (кв, $J = 34.5$ Гц), 130.4, 129.4, 129.3, 128.9, 128.6 (кв, $J = 3$ Гц), 125.8, 123.0 (кв, $J = 271.5$ Гц), 121.2 (кв, $J = 3$ Гц), 102.8. ^{19}F ЯМР (564 МГц, CDCl_3) δ -62.8. HRMS (ESI-

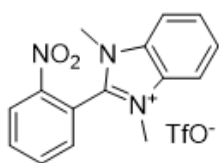


положительная ионизация) рассчитано для $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{F}_3\text{N}_3\text{O}_2^+$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 334.0798, найдено: 334.07979.

3-(5-Бромо-2-нитрофенил)-5-фенил-1H-пиразол 80x. Выход: 0,064 г, 92% (Общая методика 13, элюент гексан:EtOAc – 5:1 \rightarrow 2:1). Желтый порошок. $T_{\text{пл}} = 141 - 143$ °С.

^1H ЯМР (600 МГц, CDCl_3) δ 7.90 (д, $J = 2.1$ Гц, 1H), 7.63 (д, $J = 8.6$ Гц, 1H), 7.58 (тд, $J = 5.9, 2.7$ Гц, 3H), 7.40 (т, $J = 7.4$ Гц, 2H), 7.35 (т, $J = 7.3$ Гц, 1H), 6.68 (с, 1H). ^{13}C ЯМР (151 МГц, CDCl_3) δ 148.9, 147.8, 146.0, 133.9, 131.9, 129.3, 129.2, 129.0, 128.8, 126.6, 125.8, 125.4, 102.8. HRMS (ESI-положительная ионизация) рассчитано для $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{BrN}_3\text{NaO}_2^+$ ($[\text{M}+\text{Na}]$) 365.98486 (найдено 365.98455).

Синтез 1,3-диметил-2-(2-нитрофенил)-1H-бензо[d]имидазол-3-иум трифлата 80j



1,3-Диметил-2-(2-(тиофен-2-илиодонио)фенил)-1H-бензо[d]имидазол-3-иум бистрифлат **79f** (73.4 μmol , 53.6 mg) и NaNO_2 (147 мкмоль, 10.1 мг) в ДМСО (1 мл) 3 ч (общая методика 13, элюент от DCM до DCM 1:1 MeOH), последующее суспендирование в Et_2O и

нескольких каплях DCM позволяет получить 1,3-диметил-2-(2-нитрофенил)-1*H*-бензо[*d*]имидазол-3-иум трифлат **80j** как желтый осадок (8.8 мг, 29%). $T_{\text{разл}} = 275 - 177$ °С.

^1H ЯМР (600 МГц, CD_3CN) δ 8.63 (дт, $J = 7.5, 1.4$ Гц, 1H), 8.20 – 8.11 (м, 2H), 7.94 (дд, $J = 6.3, 3.0$ Гц, 2H), 7.88 (дт, $J = 7.0, 1.4$ Гц, 1H), 7.80 (дд, $J = 6.3, 2.9$ Гц, 2H), 3.77 (с, 6H). ^{19}F ЯМР (565 МГц, CD_3CN) δ -79.33. ^{13}C ЯМР (151 МГц, CD_3CN) δ 148.9, 148.2, 137.1, 136.3, 133.9, 133.0, 128.4, 127.8, 122.2 (д, $J = 320.9$ Гц), 116.9, 114.3, 33.6.

3.11.1 Получение 1-(2-нитрофенил)-1*H*-пиразола **80n** на граммовом масштабе.

(2-(1*H*-пиразол-1-ил)фенил)(тиен-2-ил)иодоний трифлат **79j** (2 ммоль, 1,004 г) был растворен в ДМСО (12 мл). Далее к раствору был добавлен NaNO_2 (4 ммоль, 0,28 г) и смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 10 минут. После чего реакционная масса нагревалась и реакцию проводили при перемешивании в течение 3 часов при 100 °С. После реакцию охлаждали до комнатной температуры, добавляли воду (30 мл) и водный слой экстрагировали EtOAc (4×30 мл). Объединенные органические слои дополнительно промывали водой и сышили над безводным Na_2SO_4 . Осушитель отфильтровывали и растворитель удаляли под пониженным давлением. Остаток очищали с помощью колоночной хроматографии (гексан: EtOAc -10:1 \rightarrow 2:1), что позволяло получить 1-(2-нитрофенил)-1*H*-пиразол **80n**. Выход: 0,351 г, 93%. Желтоватый порошок.

3.11.2 Получение 1-(2-нитрофенил)-1*H*-пиразол **80n** начиная с 1-(2-иодофенил)-1*H*-пиразола **79i1** без выделения промежуточных продуктов.

К раствору 1-(2-иодофенил)-1*H*-пиразола **79i1** (0,5 ммоль, 0,135 г) в DCM (3 мл) добавляли при перемешивании *m*CPBA (85%, 0,55 ммоль, 0,112 г) и TfOH (0,5 ммоль, 0,04 мл). Перемешивание продолжали при комнатной температуре в течение 3 часов. После растворитель удаляли при пониженном давлении и остаток растворяли в TFE (3 мл). Раствор охлаждали до 0-5 °С с помощью ледяной бани и добавляли к смеси тиофен (1 ммоль, 0,08 мл), после чего реакционная масса медленно нагревалась до комнатной температуры (около 30 минут) и

перемешивание продолжали при комнатной температуре в течение 2,5 часов. После этого растворитель снова удаляли под пониженным и маслянистый остаток растворяли в ДМСО (3 мл) и добавляли к полученному раствору NaNO_2 (3 ммоль, 0,207 г). Далее реакционную массу перемешивали при 100 °С в течение 3 часов. После этого реакция охлаждалась до комнатной температуры, разбавлялась водой (30 мл) и водный слой экстрагировали EtOAc (3×20 мл). Объединенный органический слой дополнительно промывали водой (2×10 mL) и сушили над безводным Na_2SO_4 . Осушитель отфильтровывали и растворитель отгоняли под пониженным давлением. Продукт был выделен с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (гексан: EtOAc - 10:1 \rightarrow 2:1), что позволило получить 1-(2-нитрофенил)-1*H*-пиразол **80n**. Выход: 0,056 г, выход 59% за три стадии. Желтоватый порошок.

Граммовый масштаб: к раствору 1-(2-иодофенил)-1*H*-пиразола **79i1** (4,5 ммоль, 1,215 г) в DCM (27 мл) добавляли при перемешивании *m*CPBA (85%, 4,95 ммоль, 1,005 г) и TfOH (4,5 ммоль, 0,4 мл). Перемешивание продолжали при комнатной температуре в течение 24 часов. После растворитель удаляли при пониженном давлении и остаток растворяли в TFE (27 мл). Раствор охлаждали до 0-5 °С с помощью ледяной бани и добавляли к смеси тиофен (9 ммоль, 0,72 мл), после чего реакционная масса медленно нагревалась до комнатной температуры (около 30 минут) и перемешивание продолжали при комнатной температуре в течение 23,5 часов. После этого растворитель снова удаляли под пониженным и маслянистый остаток растворяли в ДМСО (27 мл) и добавляли к полученному раствору NaNO_2 (27 ммоль, 1,863 г). Далее реакционную массу перемешивали при 100 °С в течение 24 часов. После этого реакция охлаждалась до комнатной температуры, разбавлялась водой (180 мл) и водный слой экстрагировали EtOAc (3×180 мл). Объединенный органический слой дополнительно промывали водой (2×90 mL) и сушили над безводным Na_2SO_4 . Осушитель отфильтровывали и растворитель отгоняли под пониженным давлением. Продукт был выделен с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (гексан: EtOAc - 10:1 \rightarrow 2:1),

что позволило получить 1-(2-нитрофенил)-1*H*-пиразол **80n**. Выход: 0,714 г, выход 84% за три стадии. Желтоватый порошок.

3.12 Получение 1-(2-нитрофенил)-1*H*-пиразол **80n** начиная с 1-фенил-1*H*-пиразола

2-(диацетоксиiodo)тиофен (0,118 г, 0,36 ммоль, 1,8 экв.) и *p*-TsOH·H₂O (0,057 г, 0,3 ммоль, 1,5 экв.) были прелварительно смешаны в ацетоне, и перемешивание продолжалось при комнатной температуре в течении 1 ч. После чего в реакционной смеси были добавлены 1-фенил-1*H*-пиразол (0,029 г, 0,2 mmol), [RhCp·Cl₂]₂ (0,005 г, 0,008 ммоль, 4 mol. %) and CuO (0,003 г, 0,04 ммоль, 20 mol. %), перемешивание продолжалось при комнатной температуре в течении 3 ч. Зачем были добавлены NaNO₂ (0,041 г, 0,6 ммоль, 3 экв.) и ДМСО (3 мл) и реакционную массу перемешивали при 100 °С в течение 3 часов. После этого реакция охлаждалась до комнатной температуры, разбавлялась водой (15 мл) и водный слой экстрагировали EtOAc (3×15 мл). Объединенный органический слой дополнительно промывали водой (2×10 mL) и сушили над безводным Na₂SO₄. Осушитель отфильтровывали и растворитель отгоняли под пониженным давлением. Продукт был выделен с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (гексан:EtOAc - 10:1→2:1), что позволило получить 1-(2-нитрофенил)-1*H*-пиразол **80n**. Выход: 0,033 г, выход 87% за три стадии. Желтоватый порошок.

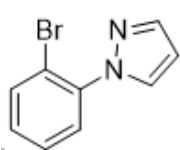
3.13 Арилирование различных нуклеофилов иодониевой солью **79j**

Синтез 1-(2-бромфенил)-1*H*-пиразола **81a**.

Следуя опубликованной процедуре [126] иодониевая соль **79j** (0,20 ммоль, 101 мг) была растворена в горячем EtOH (примерно 1 мл), к полученному раствору был добавлен раствор KBr (0,40 ммоль, 47,6 мг) в воде (0,75 мл). Суспензия была оставлена при 4 °С на 1 ч, после чего осадок был отфильтрован, промыт водой (2 x 1 мл) и высушен под вакуумом. Полученный соответствующий иодониевый бромид (49,4 мг, 57%) далее был использован без предварительной очистки.

Так, иодониевый бромид (0,10 ммоль, 43,3 мг) был нагрет в атмосфере Ag при 100 °С в течении 15 минут, а остаток был очищен колоночной хроматографией

(циклогексан 9:1 EtOAc) без предварительной обработки. 1-(2-Бромфенил)-1H-пиразол **81a** был получен в виде окрашенного масла. Выход 19,2 мг, 86%.

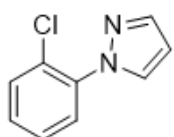


^1H ЯМР (601 МГц, CDCl_3) δ 7.82 (д, $J = 2.4$ Гц, 1H), 7.75 (д, $J = 1.9$ Гц, 1H), 7.70 (дд, $J = 8.1, 1.3$ Гц, 1H), 7.52 (дд, $J = 7.9, 1.6$ Гц, 1H), 7.42 (тд, $J = 7.7, 1.4$ Гц, 1H), 7.28 (тд, $J = 7.8, 1.7$ Гц, 1H), 6.47 (т, $J = 2.1$ Гц, 1H).

^{13}C ЯМР (151 МГц, CDCl_3) δ 141.0, 140.0, 133.9, 131.4, 129.7, 128.5, 128.4, 118.7, 106.6. ЯМР соответствует опубликованным ранее данным [152].

Синтез 1-(2-хлорофенил)-1H-пиразол **81b**.

Согласно модифицированной процедуре [153] к раствору иодониевой соли **79j** (0,20 ммоль, 101 мг) в сухом MeCN (5 мл) был добавлен CuCl (0,30 ммоль, 29,7 мг) и реакция проводилась в атмосфере Ar в течении 3 ч при 80 °C. Для полной конверсии субстрата понадобилось еще CuCl (2,00 ммоль, 198 мг) и еще 24 ч. Реакционная масса была отфильтрована через небольшой слой Celite, просыто MeCN (30 мл), далее растворитель был удален при пониженном давлении. Остаток был очищен колоночной хроматографией на силикагеле (циклогексан 10:1 EtOAc), получая 1-(2-хлорофенил)-1H-пиразол **81b** в виде окрашенного масла. Выход 35,5 мг, >99%.



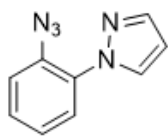
^1H ЯМР (600 МГц, CDCl_3) δ 7.88 (д, $J = 2.4$ Гц, 1H), 7.75 (д, $J = 1.8$ Гц, 1H), 7.59 (дд, $J = 7.8, 1.7$ Гц, 1H), 7.52 (дд, $J = 7.9, 1.5$ Гц, 1H), 7.38 (тд, $J = 7.7, 1.5$ Гц, 1H), 7.33 (тд, $J = 7.7, 1.7$ Гц, 1H), 6.48 (т, $J = 2.1$ Гц, 1H).

^{13}C ЯМР (151 МГц, CDCl_3) δ 141.1, 138.34, 131.4, 130.8, 129.1, 128.5, 128.0, 127.8, 106.8. ЯМР соответствует опубликованным ранее данным [154].

Синтез 1-(2-азидофенил)-1H-пиразола **81c**

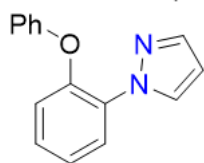
Согласно модифицированной методике [155], иодониевая соль **79j** (0,20 ммоль, 101 мг) и NaN_3 (0,40 ммоль, 26,0 мг) были суспендированы в ДМСО (2 мл), и смесь перемешивалась в течении 1 ч при 60 °C. После этого, к реакционной массе были добавлены вода (5 мл) и brine (10 мл) с последующей экстракцией EtOAc (3 x 10 мл). Объединенный органический слой был осушен над Na_2SO_4 , отфильтрован, и растворитель был удален при пониженном давлении. Остаток был очищен

колоночной хроматографией на силикагеле (циклогексан 10:1 EtOAc), давая 1-(2-азидофенил)-1*H*-пиразол **81c** в виде окрашенного масла. Выход 32,3 мг, 87%.



¹H ЯМР (600 МГц, CDCl₃) δ 7.94 (д, *J* = 2.4 Гц, 1H), 7.73 (д, *J* = 1.8 Гц, 1H), 7.66 (дд, *J* = 8.0, 1.5 Гц, 1H), 7.39 (тд, *J* = 7.7, 1.5 Гц, 1H), 7.28 (дд, *J* = 8.1, 1.3 Гц, 1H), 7.25 (тд, *J* = 8.4, 7.6, 2.1 Гц, 1H), 6.46 (т, *J* = 2.1 Гц, 1H). ¹³C ЯМР (151 МГц, CDCl₃) δ 140.9, 133.0, 131.9, 131.5, 128.7, 126.8, 125.6, 119.6, 106.8. ЯМР соответствует опубликованным ранее данным [156].

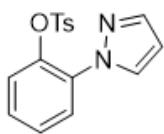
Синтез 1-(2-феноксифенил)-1*H*-пиразола **81e**.



Согласно модифицированной литературной методике [128], фенол (0,22 ммоль, 0,021 г), NaOH (0,6 ммоль, 0,024 г) и иодониевая соль **79j** (0,2 ммоль, 0,1 г) были помещены в реакционный сосуд вместе с якорем магнитной мешалки. К полученной смеси добавили свежеперегнанный толуол (1,5 мл). Реакцию проводили при 55 °С в течение 2 часов. Далее реакционная масса охлаждалась до комнатной температуры и к смеси добавляли 10 мл насыщенного раствора NH₄Cl. Полученную смесь перемешивали в течение 10 минут и далее экстрагировали EtOAc (3×10 мл). Объединенный органический слой дополнительно промывали брином и сушили над безводным Na₂SO₄. Осушитель отфильтровывали и растворитель удаляли под пониженным давлением. Остаток очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (петролейный эфир 40-70 → петролейный эфир 40-70:EtOAc – 17:3), что позволило получить 1-(2-феноксифенил)-1*H*-пиразол **81e**. Выход: 0,034 г, 72%. Желтоватое медленно кристаллизующийся порошок.

¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 8.16 (д, *J* = 2.4 Гц, 1H), 7.78 (дд, *J* = 8.0, 1.6 Гц, 1H), 7.70 (д, *J* = 1.2 Гц, 1H), 7.39 – 7.32 (м, 4H), 7.12 – 7.09 (м, 2H), 7.00 – 6.98 (м, 2H), 6.45 (дд, *J* = 2.4, 2.0 Гц, 1H). ¹³C ЯМР (100 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 156.3, 147.5, 140.4, 131.9, 131.4, 130.1, 128.5, 125.5, 124.8, 123.6, 120.7, 117.9, 107.1. HRMS (ESI-положительная ионизация) рассчитано для C₁₅H₁₃N₂O⁺ [M+H]⁺: 237.1022, найдено: 237.1024.

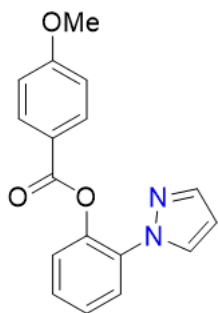
Синтез 2-(1*H*-пиразол-1-ил)фенил 4-метилбензосульфат **81f**.



Иодониевая соль **79j** (0,20 ммоль, 101 мг) и NaOTs (0,40 ммоль, 77,7 мг) были суспендированы в смеси толуол (2 мл) и DCE (2 мл) и перемешивались при кипячении 66 ч в атмосфере Ar. После этого была добавлена вода (10 мл) и смесь экстрагировалась EtOAc (3 x 10 мл). Объединенный органический слой был осушен над Na₂SO₄, отфильтрован и растворитель был удален при пониженном давлении. Остаток был очищен колоночной хроматографией на силикагеле (циклогексан 20:1 EtOAc). 2-(1*H*-пиразол-1-ил)фенил 4-метилбензосульфат **81f** был получен в виде окрашенного масла. Выход 14,4 мг, 72%.

¹H ЯМР (600 МГц, CDCl₃) δ 7.84 (д, *J* = 2.5 Гц, 1H), 7.60 (дд, *J* = 7.6, 2.1 Гц, 1H), 7.51 (д, *J* = 1.8 Гц, 1H), 7.48 (дд, *J* = 7.8, 1.9 Гц, 1H), 7.39 – 7.30 (м, 4H), 7.10 (д, *J* = 8.0 Гц, 2H), 6.34 (т, *J* = 2.1 Гц, 1H), 2.36 (с, 3H). ¹³C ЯМР (151 МГц, CDCl₃) δ 145.6, 140.9, 140.8, 133.5, 131.5, 131.2, 129.7, 128.1, 128.1, 128.0, 125.9, 124.5, 107.4, 21.8. HRMS (ESI-положительная ионизация) рассчитано для C₁₆H₁₅N₂O₃S⁺ ([M+H]⁺) 315.07979 (найдено 315.07929).

Синтез 2-(1*H*-пиразол-1-ил)фенил-4-метоксибензоата **81g**.

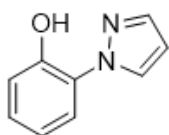


Согласно модифицированной литературной методике [128], *t*-BuOK (0,24 ммоль, 0,027 г) добавили в колбу Шленка вместе с якорем магнитной мешалки и сушили под вакуумом при 60 °С в течение 30 минут. Далее колба была перезаполнена аргоном и через шприц добавили свежеперегнанный толуол (5 мл). К смеси под током аргона в сухом виде были добавлены 4-метоксибензойная кислота (0,24 ммоль, 0,037 г) и иодониевая соль **79j** (0,2 ммоль, 0,1 г). Реакцию проводили при перемешивании в течение 4 часов при 105 °С. Далее реакционную массу охлаждали до комнатной температуры, добавляли 15 мл воды и водный слой экстрагировали DCM (3x15 мл). Объединенный органический слой дополнительно промывали брином и сушили над безводным Na₂SO₄. Осушитель отфильтровывали и растворитель удаляли под пониженным давлением. Очистка остатка с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (градиентное элюирование от гексана к

15 % EtOAc в гексане) позволила получить 2-(1*H*-пиразол-1-ил)фенил-4-метоксибензоат **8Ig**. Выход: 0,046 г, 78%. Белый порошок. $T_{пл} = 95 - 96$ °С.

^1H ЯМР (400 МГц, ДМСО- d_6) δ 8.12 (д, $J = 2.4$ Гц, 1H), 8.00 (д, $J = 8.8$ Гц, 2H), 7.73 – 7.71 (м, 1H), 7.63 (д, $J = 2.0$ Гц, 1H), 7.50 – 7.45 (м, 3H), 7.09 (д, $J = 8.8$ Гц, 2H), 6.42 – 6.41 (м, 1H), 3.86 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, ДМСО- d_6) δ 163.9, 163.6, 142.8, 140.8, 133.0, 132.2, 130.9, 128.4, 127.0, 125.4, 124.7, 120.4, 114.3, 107.2, 55.7. HRMS (ESI-положительная ионизация) рассчитано для $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{NaO}_3^+$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 317.0897, найдено: 317.0901.

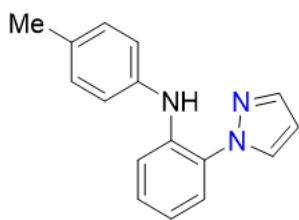
Синтез 2-(1*H*-пиразол-1-ил)фенола **8Ih**



Согласно модифицированной методике [126] иодониевая соль **79j** (0,20 ммоль, 101 мг), NaOAc (0,53 ммоль, 43,7 мг) и $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (0,02 ммоль, 5,0 мг) были растворены в смеси Ac_2O (0,25 мл) и AcOH (1,3 мл), и реакционная масса перемешивалась в атмосфере N_2 в течении 7 ч при 120 °С. Затем был добавлен толуол (1 мл) и растворители были удалены при пониженном давлении. Остаток был растворен в смеси DCM (5 мл) и воды (5 мл) с последующим разделением фаз. Дополнительная экстракция водного слоя DCM (2 x 5 мл) и объединенный органический слой был промыт 1 М NaOH (5 мл), осушен над Na_2SO_4 , отфильтрован и растворитель удален при пониженном давлении. Остаток был растворен в смеси DCM (1 мл) и MeOH (4 мл), затем был добавлен NaOH (0,40 ммоль, 16,0 мг) и смесь перемешивалась 30 минут при комнатной температуре. Растворители были удалены при пониженном давлении, а остаток очищен колоночной хроматографией на силикагеле (циклогексан : EtOAc от 10:1 до 5:1). 2-(1*H*-пиразол-1-ил)фенол **8Ih** был получен в виде окрашенного масла. Выход 24,9 мг, 78%.

^1H ЯМР (601 МГц, CDCl_3) δ 11.39 (с, 1H), 8.01 (д, $J = 2.6$ Гц, 1H), 7.73 (д, $J = 2.0$ Гц, 1H), 7.38 (дд, $J = 8.1, 1.5$ Гц, 1H), 7.18 (ддд, $J = 8.6, 7.3, 1.5$ Гц, 1H), 7.11 (дд, $J = 8.2, 1.5$ Гц, 1H), 6.92 (ддд, $J = 8.4, 7.3, 1.5$ Гц, 1H), 6.51 (т, $J = 2.3$ Гц, 1H). ^{13}C ЯМР (151 МГц, CDCl_3) δ 149.4, 139.0, 127.7, 126.8, 125.0, 119.6, 119.2, 118.9, 106.9. ЯМР соответствует опубликованным ранее данным [157].

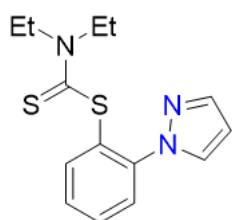
Синтез 2-(1*H*-пиразол-1-ил)-*N*-(*n*-толил)анилина **81i**.



Согласно модифицированной литературной методике [129], 4-метиланилин (0,6 ммоль, 0,064 г), CuI (0,02 ммоль, 0,004 г) и иодониевая соль **79j** (0,2 ммоль, 0,1 г) были помещены в колбу Шленка вместе с якорем магнитной мешалки. Колба трижды вакуумировалась и перезаполнялась аргоном. Далее через шприц был добавлен безводный ДМСО (1,5 мл). Реакцию проводили при 140 °С на масляной бане в течение 1 часа. После реакцию массу охлаждали до комнатной температуры. Смесь разбавляли 10 мл воды и экстрагировали водный слой DCM (3×15 мл). Объединенный органический слой дополнительно промывали брином и сушили над безводным Na₂SO₄. Осушитель отфильтровывали и растворитель удаляли под пониженным давлением. Остаток очищали с помощью колоночной на силикагеле (градиентное элюирование от гексана до 10% EtOAc в гексане), что позволяло получить 2-(1*H*-пиразол-1-ил)-*N*-(*n*-толил)анилин **81i**. Выход: 0,032 г, 64%. Желтое масло.

¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 8.22 (с, 1H), 8.19 (д, *J* = 2.4 Гц, 1H), 7.81 (д, *J* = 1.6 Гц, 1H), 7.47 (дд, *J* = 8.0, 1.2 Гц, 1H), 7.32 – 7.23 (м, 2H), 7.04 (д, *J* = 8.0 Гц, 2H), 7.00 – 6.96 (м, 1H), 6.92 (д, *J* = 8.0 Гц, 2H), 6.52 (т, *J* = 2.0 Гц, 1H), 2.22 (с, 3H). ¹³C ЯМР (100 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 140.5, 139.8, 137.0, 130.9, 130.0, 129.8, 129.0, 128.1, 124.7, 120.4, 118.6, 118.1, 106.8, 20.4. HRMS (ESI-положительная ионизация) рассчитано для C₁₆H₁₆N₃⁺ [M+H]⁺: 250.1339, найдено: 250.1343.

Синтез 2-(1*H*-пиразол-1-ил)фенил диэтилкарбамотиоата **81j**.

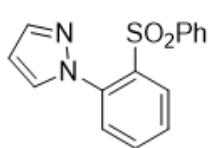


Согласно модифицированной опубликованной методике [130], к раствору CS₂ (1 ммоль, 0,076 г, 0,06 мл) в DCM (2,5 мл) по каплям был добавлен диэтиламин (0,5 ммоль, 0,037 г, 0,052 мл). Смесь перемешивалась при комнатной температуре в течение 10 минут. Далее в сухом виде к раствору была добавлена иодониевая соль **79j** (0,2 ммоль, 0,1 г) и реакция протекала при комнатной температуре в течение ночи. После растворитель был удален под пониженным давлением и реакционная смесь была очищена с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (гексан 9:1 EtOAc),

что позволило получить 2-(1*H*-пиразол-1-ил)фенил диэтилкарбамодитиоат **81j**. Выход: 0,04 г, 69%. Желтое масло.

¹H ЯМР (400 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 7.82 (д, *J* = 2.4 Гц, 1H), 7.58 – 7.50 (м, 2H), 7.49 – 7.43 (м, 2H), 7.40 (м, 1H), 6.32 (т, *J* = 2.4 Гц, 1H), 3.78 (кв, *J* = 7.2 Гц, 2H), 3.60 (кв, *J* = 7.2 Гц, 2H), 1.06 (т, *J* = 7.2 Гц, 3H), 1.02 (т, *J* = 7.2 Гц, 3H). ¹³C ЯМР (100 МГц, ДМСО-*d*₆) δ 193.1, 143.6, 140.5, 139.9, 131.7, 131.2, 128.7, 127.0, 126.0, 106.4, 49.5, 47.4, 12.6, 11.3. HRMS (ESI-положительная ионизация) рассчитано для C₁₄H₁₈N₃S₂⁺ [M+H]⁺: 292.0937, найдено: 292.0937.

Синтез 1-(2-(фенилсульфонил)фенил)-1*H*-пиразол **81k**.



Согласно модифицированной опубликованной методике [131], смесь иодониевой соли **79j** (0,20 ммоль, 101 мг) и PhSO₂Na (0,22 ммоль, 36,1 мг) перемешивались в сухом ДМФА (1 мл) в атмосфере Ar при 90 °C в течении 24 ч. Затем к реакционной массе был добавлен насыщенный раствор NH₄Cl (2 мл) и смесь перемешивалась еще 30 минут при комнатной температуре. Затем смесь экстрагировалась DCM (3 x 5 мл), фильтровалась и растворитель был удален при пониженном давлении. Остаток был очищен колоночной хроматографией на силикагеле (циклогексан 3:1 EtOAc). 1-(2-(фенилсульфонил)фенил)-1*H*-пиразол **81k** был получен в виде окрашенного осадка. Выход 50,5 мг, 89%. T_{пл} = 98 – 99 °C. (лит. 94 – 95 °C) [158].

¹H ЯМР (600 МГц, CDCl₃) δ 8.41 (дд, *J* = 7.8, 1.8 Гц, 1H), 7.91 (д, *J* = 2.5 Гц, 1H), 7.67 (тд, *J* = 7.6, 1.8 Гц, 1H), 7.64 (тд, *J* = 7.7, 1.6 Гц, 1H), 7.47 (т, *J* = 7.4 Гц, 1H), 7.45 – 7.40 (м, 3H), 7.36 (дд, *J* = 7.6, 1.5 Гц, 1H), 7.32 (дд, *J* = 8.5, 7.3 Гц, 2H), 6.40 (т, *J* = 2.1 Гц, 1H). ¹³C ЯМР (151 МГц, CDCl₃) δ 141.1, 139.9, 139.2, 137.4, 134.6, 134.4, 133.4, 130.5, 129.8, 129.2, 128.8, 127.6, 106.6. ЯМР соответствует опубликованным ранее данным [158].

Основные результаты и выводы

1. Впервые получены псевдоциклические реагенты на основе иода(III), содержащих тесный контакт между атомами N-I на основе производных 2-(2-иодфенил)-бензимидазола и показана их высокая реакционная способность в реакциях образования иодониевых солей в присутствии трифторметансульфокислоты.

2. Впервые продемонстрирована возможность обратимого перехода псевдоциклических иодониевых солей на основе 2-(2-иодфенил)-бензимидазолов в циклические при обработке основаниями и разработан простой синтетический метод получения циклических N-координированных иодониевых солей.

3. Выявлено, что энергия разложения псевдоциклических N-координированных иоданов сильно зависит от их строения, особенно, от соотношения C/N в молекуле. Показано, что менее термически стабильные реагенты проявляют большую активность в окислительных превращениях, однако, найдены и уникальные примеры, сочетающие стабильность и высокую реакционную способность.

4. Впервые выявлено влияние короткого контакта между атомами азота и иода в иодониевых солях на селективность нуклеофильного замещения. Разработаны методы орто-функционализации арилзамещенных гетероциклов с использованием N-стабилизированных иодониевых солей широким рядом Hal-, O-, N-, S- нуклеофилов.

5. Разработан синтетический метод получения имидазолсодержащих циклических иодониевых солей с использованием Oxone[®] как дешевого и экологичного окислителя. Показана высокая реакционная способность данных иодониевых солей в реакции образования бензо[5,1-*b*]имидазотиазолов.

Список литературы

1. Yoshimura, A., Zhdankin, V.V. Advances in Synthetic Applications of Hypervalent Iodine Compounds // Chem. Rev. – 2016. – V. 116. – N. 5. – P. 3328-3435.
2. Zhdankin, V.V. Hypervalent iodine compounds: reagents of the future // Arkivoc. – 2020. - part iv, P. 1-11.
3. Hypervalent Iodine Chemistry, Editor: T. Wirth, Springer 2016
4. The Chemistry of Hypervalent Halogen Compounds; B. Olofsson, I. Marek, Z. Rappoport, Eds.; Wiley Interscience: 2019
5. Zhdankin, V. V. Hypervalent Iodine Chemistry: Preparation, Structure and Synthetic Application of Polyvalent Iodine Compounds; John Wiley & Sons Ltd.: New York, 2014
6. Yusubov, M. S., Zhdankin, V. V. Iodine catalysis: A green alternative to transition metals in organic chemistry and technology // Resource-Efficient Technologies. – 2015. – V. 1. – N. 1. – P. 49 – 67.
7. Chen, W.W., Cuenca, A.B., Shafir, A. The Power of Iodane-Guided C–H Coupling: A Group-Transfer Strategy in Which a Halogen Works for Its Money // Angew. Chem. Int. Ed. – 2020. – V. 59. – N. 38. – P. 16294-16309.
8. Yoshimura, A., Saito, A., Zhdankin, V.V. Iodonium salts as benzyne precursors // Chem. Eur. J. – 2018. V. 24. – N. 57. – P. 15156-15166.
9. Hari, D.P., Caramenti, P., Waser, J. Cyclic hypervalent iodine reagents: enabling tools for bond disconnection via reactivity umpolung // Acc. Chem. Res. – 2018. – V. 51. – N. 12. – P. 3212 – 3225.
10. Ghosh, M.K., Rajkiewicz, A.A., Kalek, M. Organocatalytic Group Transfer Reactions with Hypervalent Iodine- Reagents // Synthesis. – 2019. – V. 51. – N. 02. – P. 359 -370.
11. Flores, A., Cots, E., Berges, J., Muniz, K. Enantioselective Iodine(I/III) Catalysis in Organic Synthesis // Adv. Synth. Catal. – 2019. – V. 361. – N. 1. – P. 2-25.

12. Hyatt, I.F.D., Dave, L., David, N., Kaur, K., Medard, M., Mowdawalla, C. Hypervalent iodine reactions utilized in carbon-carbon bond formations // *Org. Biomol. Chem.* – 2019. – V. 17. – P. 7822-7848.
13. Scilabra, P., Terraneo, G., Resnati, G. The Chalcogen Bond in Crystalline Solids: A World Parallel to Halogen Bond // *Acc. Chem. Res.* – 2019. – V. 52. – N. 5. – P. 1313-1324.
14. Sreenithya, A., Sunoj, R.B. On the activation of hypercoordinate iodine (iii) compounds for reactions of current interest // *Dalton Trans.* – 2019. – V. 48. – P. 4086-4093.
15. Grelier, G., Darses, B., Dauban, P. Hypervalent organoiodine compounds: from reagents to valuable building blocks in synthesis // *Beilstein J. Org. Chem.* – 2018. – V. 14. – P. 1508-1528.
16. Boelke, A., Finkbeiner, P., Nachtsheim, B.J. Atom-economical group-transfer reactions with hypervalent iodine compounds // *Beilstein J. Org. Chem.* – 2018. – V. 14. – P. 1263-1280.
17. Richter, H. W., Koser, G. F., Incarvito, C. D., Rheingold, A. L. Preparation and structure of a solid-state hypervalent-iodine polymer containing iodine and oxygen atoms in fused 12-atom hexagonal rings // *Inorg. Chem.* – 2007. – V. 46. – N. 14. – P. 5555-5561.
18. Yusubov, M.S., Postnikov, P.S., Yoshimura, A., Zhdankin V.V. Benziodoxole-derived organosulfonates: the strongest hypervalent iodine electrophiles and oxidants // *Synlett.* – 2020. – V. 31. – N. 04. – P. 315-326.
19. Yannacone, S., Oliveira, V., Verma, N., Kraka, E. A Continuum from Halogen Bonds to Covalent Bonds: Where Do λ^3 Iodanes Fit? // *Inorganics.* – 2019. – V. 7. – N. 4. – P. 47.
20. Bauzá, A., Onero, D.Q., Frontera, A. Substituent effects in multivalent halogen bonding complexes: A combined theoretical and crystallographic study // *Molecules.* – 2018. – V. 23. – P. 18.

21. Pinto de Magalhães, H., Togni, A., Lüthi, H.P. Importance of Nonclassical σ -Hole Interactions for the Reactivity of λ^3 -Iodane Complexes // *J. Org. Chem.* – 2017. – V. 82. – N. 22. – P. 11799-11805.
22. Justik, M. W., Protasiewicz, J. D., Updegraff, J. B. Preparation and X-ray structures of 2-[(aryl)iodonio]benzenesulfonates: novel diaryliodonium betaines // *Tetrahedron Lett.* – 2009. – V. 50. – N. 44. – P. 6072-6075.
23. Yoshimura, A., Fuchs, J. M., Middleton, K. R., Maskaev, A. V., Rohde, G. T., Saito, A., Postnikov, P. S., Yusubov, M. S., Nemykin, V. N., Zhdankin, V. V. Pseudocyclic Arylbenziodoxaboroles: Efficient Benzyne Precursors Triggered by Water at Room Temperature // *Chem. – Eur. J.* – 2017. – V. 23. – N. 66. – P. 16738-16742.
24. Yoshimura, A., Klasen, S. C., Shea, M. T., Nguyen, K. C., Rohde, G. T., Saito, A., Postnikov, P. S., Yusubov, M. S., Nemykin, V. N., Zhdankin, V.V. Preparation, Structure, and Reactivity of Pseudocyclic Benziodoxole Tosylates: New Hypervalent Iodine Oxidants and Electrophiles // *Chem. Eur. J.* – 2017. – V. 23. – N. 3. – P. 691-695.
25. Legault, C. Y., Prevost, J. 1-Fluoro-3,3-dimethyl-1,3-dihydro-1 λ (3)-benzo[d][1,2]iodoxole // *Acta Crystallogr. - Sect. E: Struct. Rep. Online* 2012, E68, o1238.
26. Geary, G. C., Hope, E. G., Singh, K., Stuart, A. M. Electrophilic fluorination using a hypervalent iodine reagent derived from fluoride // *Chem. Commun.* – 2013. – V. 49. – P. 9263-9265.
27. Braddock, D. C., Cansell, G., Hermitage, S. A., White, A. J. P. Bromiodinanes with an I(III)–Br bond: preparation, X-ray crystallography and reactivity as electrophilic brominating agents // *Chem. Commun.* – 2006. – P. 1442-1444.
28. Zhdankin, V. V., Krasutsky, A. P., Kuehl, C. J., Simonsen, A. J., Woodward, J. K., Mismash, B., Bolz, J. T. Preparation, X-ray Crystal Structure, and Chemistry of Stable Azidoiodinanes Derivatives of Benziodoxole // *J. Am. Chem. Soc.* – 1996. – V. 118. – N. 22. – P. 5192-5197.

29. Eisenberger, P., Gischig, S., Togni, A. Novel 10-I-3 hypervalent iodine-based compounds for electrophilic trifluoromethylation // Chem. - Eur. J. – 2006. – V. 12. – N. 8. – P. 2579-2586.
30. Koser, G. F., Sun, G., Porter, C. W., Youngs, W. J. Synthesis of 1*H*-1-(1-Alkynyl)-5-methyl-1,2,3-benziodoxathiole 3,3-Dioxides: Alkynyl(aryl)iodonium Sulfonates with Heterocyclic Iodine // J. Org. Chem. – 1993. – V. 58. – P. 7310-7312.
31. Kuposov, A. Y., Litvinov, D. N., Zhdankin, V. V., Ferguson, M. J., McDonald, R., Tykwinski, R. R. Preparation and Reductive Decomposition of 2-Iodoxybenzenesulfonic Acid. X-ray Crystal Structure of 1-Hydroxy-1*H*-1,2,3-benziodoxathiole 3,3-Dioxide // Eur. J. Org. Chem. – 2006. – V. 2006. – N. 21. – P. 4791-4795.
32. Nemykin, V. N., Maskaev, A. V., Geraskina, M. R., Yusubov, M. S., Zhdankin, V. V. Preparation and X-ray crystal study of benziodoxaborole derivatives: new hypervalent iodine heterocycles // Inorg. Chem. – 2011. – V. 50. – N. 21. – P. 11263-11272.
33. Kraszkievicz, L., Skulski, L. Optimized syntheses of iodylarenes from iodoarenes, with sodium periodate as the oxidant. Part II // Arkivoc. – 2003. – V. 2003. – N. 6. – P. 120-125.
34. Zhdankin, V. V., Kuehl, C. J., Krasutsky, A. P., Formanek, M. S., Bolz, J. T. Preparation and chemistry of stable azidoiodinanes: 1-Azido-3,3-bis(trifluoromethyl)-3-(1*H*)-1,2-benziodoxol and 1-Azido-1,2-benziodoxol-3-(1*H*)-one // Tetrahedron Lett. – 1994. – V. 35. – N. 52. – P. 9677-9680.
35. Vita, M. V., Waser, J. Azidation of β -keto esters and silyl enol ethers with a benziodoxole reagent // Org. Lett. – 2013. – V. 15. – N. 13. – P. 3246-3249.
36. Zhdankin, V.V., Kuehl, C. J., Krasutsky, A. P., Bolz, J. T., Mismash, B., Woodward, J. K., Simonsen, A. J. 1-Cyano-3-(1*H*)-1, 2-benziodoxols: stable cyanoiodinanes and efficient reagents for direct *N*-alkyl cyanation of *N*, *N*-dialkylarylamines // Tetrahedron Lett. – 1995. – V. 36. – N. 44. – P. 7975-7978.

37. Shen, H., Li, J., Liu, Q., Pan, J., Huang, R., Xiong, Y. Umpolung Strategy for Synthesis of β -Ketonitriles through Hypervalent Iodine-Promoted Cyanation of Silyl Enol Ethers // *J. Org. Chem.* – 2015. – V. 80. – N. 14. – P. 7212-7218.
38. Matoušek, V., Václavík, J., Hájek, P., Charpentier, J., Blastik, Z. E., Pietrasiak, E., Budinská, A., Togni, A., Beier, P. Expanding the scope of hypervalent iodine reagents for perfluoroalkylation: from trifluoromethyl to functionalized perfluoroethyl // *Chem. - Eur. J.* – 2016. – V. 22. – N. 1. – P. 417-424.
39. Matousek, V., Pietrasiak, E., Schwenk, R., Togni, A. One-pot synthesis of hypervalent iodine reagents for electrophilic trifluoromethylation // *J. Org. Chem.* – 2013. – V. 78. – N. 13. – P. 6763-6768.
40. Veretennikov, E. A., Gavrilov, A. E. Reactions of phenyliodosobis-(trifluoroacetate) with derivatives of imidazole // *Chem. Heterocycl. Compd.* – 2007. – V. 43. – N. 8. – P. 1081-1082.
41. Lishchynskiy, A., Muniz, K. An approach to the regioselective diamination of conjugated di- and trienes // *Chem. - Eur. J.* – 2012. – V. 18. – N. 8. – P. 2212-2216.
42. Souto, J. A., Becker, P., Iglesias, A., Muniz, K. Metal-free iodine (III)-promoted direct intermolecular C–H amination reactions of acetylenes // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – V. 134. – N. 37. – P. 15505-15511.
43. Souto, J. A., Zian, D., Muniz, K. Iodine (III)-mediated intermolecular allylic amination under metal-free conditions // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – V. 134. – N. 17. – P. 7242-7245.
44. Roben, C., Souto, J. A., Escudero-Adan, E. C., Muniz, K. Oxidative diamination promoted by dinuclear iodine (III) reagents // *Org. Lett.* – 2013. – V. 15. – N. 5. – P. 1008-1011.
45. Hadjarapoglou, L., Spyroudis, S., Varvoglis, A. Phenyliodine(III) Bis[phthalimide]: A Novel Polyvalent Iodine Compound // *Synthesis.* – 1983. – V. 1983. – N. 3. – P. 207-208.
46. Papadopoulou, M., Varvoglis, A. Phenyliodine(III) bisim idates, a novel class of trivalent iodine compounds // *J. Chem. Res. (Synop).* – 1983. – V. 66. – P. 207-208.

47. Souto, J. A., Gonzalez, Y., Iglesias, A., Zian, D., Lishchynskyi, A., Muniz, K. Iodine(III)-Promoted Intermolecular Diamination of Alkenes // Chem. - Asian J. – 2012. – V. 7. – N. 5. – P. 1103-1111.
48. Kantak, A. A., Marchetti, L., DeBoef, B. Regioselective C–H bond amination by aminoiodanes // Chem. Commun. – 2015. – V. 51. – P. 3574 – 3577.
49. Souto, J. A., Martinez, C., Velilla, I., Muniz, K. Defined hypervalent iodine (III) reagents incorporating transferable nitrogen groups: nucleophilic amination through electrophilic activation // Angew. Chem., Int. Ed. – 2013. - 52, 1324
50. Yoshimura, A., Koski, S. R., Fuchs, J. M., Saito, A., Nemykin, V. N., Zhdankin, V. V. Saccharin-Based μ -Oxo Imidoiodane: A Readily Available and Highly Reactive Reagent for Electrophilic Amination // Chem. - Eur. J. – 2015. - 21, 5328
51. Han, H., Tsarevsky, N. V. Employing exchange reactions involving hypervalent iodine compounds for the direct synthesis of azide-containing linear and branched polymers // Chem. Sci. – 2014. – V. 5. – P. 4599-4609.
52. Magnus, P., Lacour, J., Evans, P. A., Roe, M. B., Hulme, C. Hypervalent Iodine Chemistry: New Oxidation Reactions Using the Iodosylbenzene – Trimethylsilyl Azide Reagent Combination. Direct α - and β -Azido Functionalization of Triisopropylsilyl Enol Ethers // J. Am.Chem. Soc. – 1996. – V. 118. – N. 14. – P. 3406-3418.
53. Lazbin, I. M., Koser, G. F. N-phenyliodonio carboxamide tosylates: synthesis and hydrolysis to alkylammonium tosylates // J. Org. Chem. – 1987. – V. 52. – P. 476-477.
54. Koser, G. F., Kokil, P. B., Shah, M. Direct functionalization of sulfides with hypervalent iodine reagents: Methoxysulfonium and amidosulfonium tosylates // Tetrahedron Lett. – 1987. – V. 28. – N. 45. – P. 5431-5434.
55. Mikhael, M., Adler, S. A., Wengryniuk, S. E. Chemoselective Oxidation of Equatorial Alcohols with N-Ligated λ^3 -Iodanes // Org. Lett. – 2019. – V. 21. – N. 15. – P. 5889-5893.

56. Montanari, V., DesMarteau, D. D., Pennington, W. T. Synthesis and structure of novel perfluorinated iodinanones // *J. Mol. Struct.* – 2000. – V. 550–551. – P. 337-348.
57. Postnikov, P. S., Gusel'nikova, O. A., Yusubov, M. S., Yoshimura, A., Nemykin, V. N., Zhdankin, V. V. Preparation and X-ray structural study of dibenziodolium derivatives // *J. Org. Chem.* – 2015. – V. 80. – N. 11. – P. 5783-5788.
58. Ishida, K., Togo, H., Moriyama, K. Preparation of Heteroaromatic (Aryl)iodonium Imides as I–N Bond-Containing Hypervalent Iodine // *Chem. Asian J.* – 2016. – V. 11. – N. 24. – P. 3583-3588.
59. Moriyama, K., Ishida, K., Togo, H. Regioselective C_{sp2}–H dual functionalization of indoles using hypervalent iodine(III): bromo-amination via 1,3-migration of imides on indolyl(phenyl)iodonium imides // *Chem. Commun.* – 2015. – V. 51. – P. 2273-2276.
60. Marchetti, L., Katak, A., Davis, R., DeBoef, B. Regioselective gold-catalyzed oxidative C–N bond formation // *Org. Lett.* – 2015. – V. 17. – N. 2. – P. 358-361.
61. Cho, S. H., Yoon, J., Chang, S. Intramolecular oxidative C–N bond formation for the synthesis of carbazoles: comparison of reactivity between the copper-catalyzed and metal-free conditions // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – V. 133. – N. 5. – P. 5996-6005.
62. Kim, H. J., Kim, J., Cho, S. H., Chang, S. Intermolecular Oxidative C–N Bond Formation under Metal-Free Conditions: Control of Chemoselectivity between Aryl sp² and Benzylic sp³ C–H Bond Imidation // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – V. 133. – N. 41. – P. 16382-16385.
63. Roeben, C., Souto, J. A., Gonzalez, Y., Lishchynskyi, A., Muniz, K. Enantioselective metal-free diamination of styrenes // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2011. – 50, 9478
64. Lubriks, D., Sokolovs, I., Suna, E. Indirect C–H Azidation of Heterocycles via Copper-Catalyzed Regioselective Fragmentation of Unsymmetrical λ³-Iodanes // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – V. 134. – N. 37. – P. 15436-15442.

65. Galligan, M. J., Akula, R., Ibrahim, H. Unified strategy for iodine (III)-mediated halogenation and azidation of 1, 3-dicarbonyl compounds // *Org. Lett.* – 2014. – V. 16. – N. 2. – P. 600-603.
66. Xu, L., Mou, X.-Q., Chen, Z.-M., Wang, S.-H. Copper-catalyzed intermolecular azidocyanation of aryl alkenes // *Chem. Commun.* – 2014. – V. 50. – P. 10676-10679.
67. Pedersen, C. M., Marinescu, L. G., Bols, M. Radical substitution with azide: TMSN₃-PhI(OAc)₂ as a substitute of IN₃ // *Org. Biomol. Chem.* – 2005. – V. 3. – P. 816-822.
68. Xie, F., Qi, Z., Li, X. Rhodium (III)-Catalyzed Azidation and Nitration of Arenes by C- H Activation // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2013. - 52, 11862
69. Ochiai, M., Nakano, A., Yoshimura, A., Miyamoto, K., Hayashib, S., Nakanishi, W. Imido transfer of sulfonylimino- λ^3 -bromane makes possible the synthesis of sulfonylimino- λ^3 -iodanes // *Chem. Commun.* – 2009. – V. 8. – P. 959-961.
70. Kobayashi, Y., Masakado, S., Takemoto, Y. Photoactivated N-Acyliminoiodinanes Applied to Amination: an ortho-Methoxymethyl Group Stabilizes Reactive Precursors // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2018. - 57, 693
71. Boucher, M., Macikenas, D., Ren, T., Protasiewicz, J. D. Secondary Bonding as a Force Dictating Structure and Solid-State Aggregation of the Primary Nitrene Sources (Arylsulfonylimino)iodoarenes (ArINSO₂Ar') // *J. Am. Chem. Soc.* – 1997. – V. 119. – N. 40. – P. 9366-9376.
72. Macikenas, D., Skrzypczak-Jankun, E., Protasiewicz, J. D. A new class of iodonium ylides engineered as soluble primary oxo and nitrene sources // *J. Am. Chem. Soc.* – 1999. – V. 121. – N. 30. – P. 7164-7165.
73. Han, J., Chen, H., An, G., Sun, X., Li, X., Liu, Y., Zhao, S., Wang, L. Hypervalent Iodonium Zwitterions and Nucleophilic Aromatic Substitution: A Multiple-Step Experiment in Organic Chemistry // *J. Chem. Educ.* – 2021. – V. 98. – N. 12. – P. 3992–3998.
74. Jaffe, H., Leffler, J.E. Synthesis of Benziodathiazoles // *J. Org. Chem.* – 1975. – V. 40. – N. 6. – P. 797-799.

75. Balthazor, T.M., Godar, D.E., Ray Stults, B. Synthesis and structure of benziodazoles // *J. Org. Chem.* – 1979. – V. 44. – N. 9. – P. 1447-1449.
76. Wolf, W., Steinberg, L. Benziodazole: a new heterocyclic ring system // *Chem. Commun. (London)*. – 1965. – P. 449.
77. 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 J. Org. Chem.* – 2019. – V. 15. – P. 2311-2318.
78. Zhdankin, V.V., Arbit, R.M., McSherry, M., Mismash, B., Young, V.G. Structure and chemistry of acetoxybenziodazole. Acid-catalyzed rearrangement of benziodazoles to 3-iminobenziodoxoles // *J. Am. Chem. Soc.* – 1997. – V. 119. – N. 31. – P. 7408-7409.
79. Zhdankin, V.V., Arbit, R.M., Lynch, B., Kiprof, P. Structure and chemistry of hypervalent iodine heterocycles: Acid-catalyzed rearrangement of benziodazol-3-ones to 3-iminiumbenziodoxoles // *J. Org. Chem.* – 1998. – V. 63. – N. 19. – P. 6590-6596.
80. Zhdankin, V.V., Koposov, A.Y., Su, L., Boyarskikh, V.V., Netzel, B.C., Young, V.G. Synthesis and structure of amino acid-derived benziodazoles: New hypervalent iodine heterocycles // *Org. Lett.* – 2003. – V. 5. – N. 9. – P. 1583-1586.
81. Zhdankin, V.V., Koposov, A.E., Smart, J.T., Tykwinski, R.R., McDonald, R., Morales-Izquierdo, A. Secondary bonding-directed self-assembly of amino acid derived benziodazoles: Synthesis and structure of novel hypervalent iodine macrocycles // *J. Am. Chem. Soc.* – 2001. – V. 123. – N. 17. – P. 4095-4096.
82. Kiprof, P., Zhdankin V.V. Self-assembly of hypervalent iodine through primary and secondary bonding // *Arkivoc.* – 2003. - (vi). – P. 170-178.
83. Yoshimura, A., Shea, M.T., Makitalo, C.D., Jarvi, M.E., Rohde, G.T., Saito, A., Yusubov, M.S., Zhdankin, V.V. Preparation, structure, and reactivity of bicyclic benziodazole: a new hypervalent iodine heterocycle // *Beilstein J. Org. Chem.* – 2018. – V. 14. – P. 1016-1020.
84. Yang, X.-G., Zheng, K., Zhang, C. Electrophilic hypervalent trifluoromethylthioiodine (III) reagent // *Org. Lett.* – 2020. – V. 22. – N. 5. – P. 2026-2031.

85. Kalim, J., Duhail, T., Le, T.-N., Vanthuynne, N., Anselmi, E., Togni, A., Magnier, E. Merging hypervalent iodine and sulfoximine chemistry: a new electrophilic trifluoromethylation reagent // *Chem. Sci.* – 2019. – V. 10. – P. 10516–10523.
86. Le Du, E., Duhail, T., Wodrich, M. D., Scopelliti, R., Fadaei-Tirani, F., Anselmi, E., Magnier, E., Waser, J. Structure and Reactivity of N-Heterocyclic Alkynyl Hypervalent Iodine Reagents // *Chem. Eur. J.* – 2021. – V. 27. – P. 10979–10986.
87. Aertker, K., Rama, R.J., Opalach, J., Muniz, K. Vicinal difunctionalization of alkenes under iodine (III) catalysis involving lewis base adducts // *Adv. Synth. Catal.* – 2017. – V. 359. – N. 8. – P. 1290-1294.
88. Boelke, A., Lork, E., Nachtsheim, B.J. N-Heterocycle-Stabilized Iodanes: From Structure to Reactivity // *Chem. Eur. J.* – 2018. – V. 24. – N. 70. – P. 18653-18657.
89. Vaish, A., Sayala, K.D., Tsarevsky N.V. N-Heterocycle (tetrazole)-stabilized pseudocyclic λ^3 -iodane: Synthesis and reactivity // *Tetrahedron Lett.* – 2019. – V. 60. – N. 35. – P. 150995.
90. Boelke, A., Sadat, S., Lork, E., Nachtsheim, B. J. Pseudocyclic bis-N-heterocycle-stabilized iodanes—synthesis, characterization and applications // *Chem. Commun.* – 2021. – V. 57. – P. 7434–7437.
91. Moss, R.A., Chatterjee, S., Wilk, B. Organoiodinane oxyanions as reagents for the cleavage of a reactive phosphate // *J. Org. Chem.* – 1986. – V. 51. – P. 4303-4307.
92. Guilbault, A.-A., Legault C.Y. Drastic enhancement of activity in iodane-based α -tosyloxylation of ketones: iodine (III) does the hypervalent twist // *ACS Catal.* – 2012. – V. 2. – N. 2. – P. 219-222.
93. Guilbault, A.-A., Basdevant, B., Wanie, V., Legault C.Y. Catalytic Enantioselective α -Tosyloxylation of Ketones Using Iodoaryloxazoline Catalysts: Insights on the Stereoinduction Process // *J. Org. Chem.* – 2012. – V. 77. – N. 24. – P. 11283-11295.
94. Thérien, M.-È., Guilbault, A.-A., Legault C.Y. New chiral iodooxazoline catalysts for the I (III)-mediated α -tosyloxylation of ketones: refining the stereoinduction model // *Tetrahedron: Asymmetry.* – 2013. – V. 24. – N. 19. – P. 1193-1197.

95. Boelke, A., Nachtsheim B.J. Evolution of *N*-Heterocycle-Substituted Iodoarenes (NHIA) to Efficient Organocatalysts in Iodine(I/III)-Mediated Oxidative Transformations // *Adv. Synth. Catal.* – 2020. – V. 362. – N. 1. – P. 184-191.
96. Li, X., Chen, P., Liu, G. Recent advances in hypervalent iodine (III)-catalyzed functionalization of alkenes // *Beilstein J. Org. Chem.* – 2018. – V. 14. – P. 1813-1825.
97. Muniz, K. Promoting intermolecular C–N bond formation under the auspices of iodine (III) // *Acc. Chem. Res.* – 2018. – V. 51. – N. 6. – P. 1507-1519.
98. Romero, R.M., Wöste, T.H. and Muñiz, K. Vicinal difunctionalization of alkenes with iodine (III) reagents and catalysts // *Chem. Asian J.* – 2014. – V. 9. – N. 4. – P. 972-983.
99. Lee, J.H., Choi, S., Hong, K.B. Alkene difunctionalization using hypervalent iodine reagents: progress and developments in the past ten years // *Molecules.* – 2019. – V. 24. – N. 14. – P. 2634.
100. Mizar, P., Laverny, A., El-Sherbini, M., Farid, U., Brown, M., Malmedy, F., Wirth, T. Enantioselective diamination with novel chiral hypervalent iodine catalysts // *Chem. Eur. J.* – 2014. – V. 20. – N. 32. – P. 9910-9913.
101. Kalim, J., Duhail, T., Pietrasiak, E., Anselmi, E., Magnier, E., Togni, A. Direct Trifluoromethylation of Alcohols Using a Hypervalent Iodosulfoximine Reagent // *Chem. Eur. J.* – 2021. – V. 27. – P. 2638 – 2642.
102. Cao, Y., Kumar, R., Tsarevsky, N.V. Employing Heterocyclic Hypervalent Iodine Compounds with I-Cl Bonds as Initiators and Chain Transfer Agents in the Synthesis of Branched Polymers // *Macromol. Chem. Phys.* – 2019. – V. 220. – N. 4. – P. 1800471.
103. Yoshimura, A., Yusubov, M. S., Zhdankin, V. V. Synthetic applications of pseudocyclic hypervalent iodine compounds // *Organic & biomolecular chemistry.* – 2016. – V. 14. – N. 21. – P. 4771-4781.
104. Sharma, A., Hartwig, J. F. Metal-catalysed azidation of tertiary C–H bonds suitable for late-stage functionalization // *Nature.* – 2015. – V. 517. – N. 7536. – P. 600-604.

105. Krasutsky, A. P., Kuehl, C. J., Zhdankin, V.V. Direct azidation of adamantane and norbornane by stable azidoiodinanes // *Synlett.* – 1995. – V. 1995. – N. 10. – P. 1081-1082.
106. Hu, X. H., Yang, X. F., Loh, T. P. Chelation-Assisted Rhodium-Catalyzed Direct Amidation with Amidobenziodoxolones: C (sp²)–H, C (sp³)–H, and Late-Stage Functionalizations // *ACS Catalysis.* – 2016. – V. 6. – N. 9. – P. 5930-5934.
107. Ma, B., Lin, X., Lin, L., Feng, X., Liu, X. Chiral N, N'-dioxide organocatalyzed asymmetric electrophilic α -cyanation of β -keto esters and β -keto amides // *The Journal of Organic Chemistry.* – 2017. – V. 82. – N. 1. – P. 701-708.
108. Hari, D. P., Waser, J. Enantioselective copper-catalyzed oxy-alkynylation of diazo compounds // *Journal of the American Chemical Society.* – 2017. – V. 139. – N. 25. – P. 8420-8423.
109. Egami, H., Yoneda, T., Uku, M., Ide, T., Kawato, Y., Hamashima, Y. Difunctionalization of alkenes using 1-chloro-1, 2-benziodoxol-3-(1 H)-one // *The Journal of Organic Chemistry.* – 2016. – V. 81. – N. 10. – P. 4020-4030.
110. Hikawa, H., Imani, M., Suzuki, H., Yokoyama, Y., Azumaya, I. Benzoyl methyl phosphates as efficient reagents in the one-pot tandem approach for the synthesis of 2-phenylbenzimidazoles in water // *RSC advances.* – 2014. – V. 4. – N. 8. – P. 3768-3773.
111. McKillop, A., Kemp, D. Further functional group oxidations using sodium perborate // *Tetrahedron.* – 1989. – V. 45. – N. 11. – P. 3299-3306.
112. Merritt, E. A., Olofsson, B. Synthesis of a range of iodine (III) compounds directly from iodoarenes // *Eur. J. Org. Chem.* – 2011. – P. 3690–3694.
113. Yoshimura, A., Klasen, S. C., Shea, M. T., Nguyen, K. C., Rohde, G. T., Saito, A., Postnikov, P. S., Yusubov, M. S., Nemykin, V. N., Zhdankin, V. V. Preparation, Structure, and Reactivity of Pseudocyclic Benziodoxole Tosylates: New Hypervalent Iodine Oxidants and Electrophiles // *Chem. Eur. J.* – 2017. – V. 23. – N. 3. – P. 691-695.

114. Dohi, T., Yamaoka, N., Kita, Y. Fluoroalcohols: versatile solvents in hypervalent iodine chemistry and syntheses of diaryliodonium (III) salts // *Tetrahedron*. – 2010. – V. 66. – N. 31. – P. 5775-5785.
115. Izquierdo, S., Essafi, S., Del Rosal, I., Vidossich, P., Pleixats, R., Vallribera, A., Ujaque, G., Lledós, A., Shafir, A. Acid activation in phenyliodine dicarboxylates: direct observation, structures, and implications // *Journal of the American Chemical Society*. – 2016. – V. 138. – N. 39. – P. 12747-12750.
116. Wiberg, K. B., Rablen, P. R., Rush, D. J., Keith, T. A. Amides. 3. Experimental and theoretical studies of the effect of the medium on the rotational barriers for N, N-dimethylformamide and N, N-dimethylacetamide // *Journal of the American Chemical Society*. – 1995. – V. 117. – N. 15. – P. 4261-4270.
117. Katsoulos, G. A., Lalia-Kantouri, M., Varvoglis, A. Kinetic data computation from thermogravimetric curves of some aryliodine (III) dicarboxylates // *Thermochimica acta*. – 1992. – V. 197. – N. 2. – p. 285-294.
118. Varvoglis, A. Aryliodine (III) dicarboxylates // *Chemical Society Reviews*. – 1981. – V. 10. – N. 3. – P. 377-407.
119. Verma, V., Singh, K., Kumar, A., Kumar, D. Thermal studies of hypervalent iodine reagents // *Journal of thermal analysis and calorimetry*. – 2013. – V. 114. – N. 1. – P. 339-344.
120. Fiederling, N., Haller, J., Schramm, H. Notification about the explosive properties of Togni's reagent II and one of its precursors // *Organic Process Research & Development*. – 2013. – V. 17. – N. 3. – p. 318-319.
121. Dallaston, M. A., Bettencourt, C. J., Chow, S., Gebhardt, J., Spangler, J., Johnston, M. R., Wall, C., Brusnahan, J. S., Williams, C. M. Ranking Oxidant Sensitiveness: A Guide for Synthetic Utility // *Chemistry—A European Journal*. – 2019. – V. 25. – N. 41. – C. 9614-9618.
122. Alazet, S., Preindl, J., Simonet-Davin, R., Nicolai, S., Nanchen, A., Meyer, T., Waser, J. Cyclic hypervalent iodine reagents for azidation: safer reagents and photoredox-catalyzed ring expansion // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2018. – V. 83. – N. 19. – P. 12334-12356.

123. UN/SCETDG/53/INF.17 Transport of energetic samples for further testing. – 2018.
124. Grelier, G., Darses, B., Dauban, P. Hypervalent organoiodine compounds: from reagents to valuable building blocks in synthesis // *Beilstein Journal of Organic Chemistry*. – 2018. – V. 14. – N. 1. – P. 1508-1528.
125. Malmgren, J., Santoro, S., Jalalian, N., Himo, F., Olofsson, B. Arylation with unsymmetrical diaryliodonium salts: a chemoselectivity study // *Chemistry–A European Journal*. – 2013. – V. 19. – N. 31. – P. 10334-10342.
126. Boelke, A., Kuczmera, T. J., Caspers, L. D., Lork, E., Nachtsheim, B. J. Iodolopyrazolium salts: Synthesis, derivatizations, and applications // *Organic letters*. – 2020. – V. 22. – N. 18. – P. 7261-7266.
127. 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. – V. 127. – N. 25. – P. 7513-7517.
128. Jalalian, N., Petersen, T. B., Olofsson, B. Metal-Free Arylation of Oxygen Nucleophiles with Diaryliodonium Salts // *Chemistry–A European Journal*. – 2012. – V. 18. – N. 44. – P. 14140-14149.
129. Kang, S. K., Lee, S. H., Lee, D. Copper-catalyzed N-arylation of amines with hypervalent iodonium salts // *Synlett*. – 2000. – N. 07. – P. 1022-1024.
130. Parida, S. K., Jaiswal, S., Singh, P., Murarka, S. Multicomponent Synthesis of Biologically Relevant S-Aryl Dithiocarbamates Using Diaryliodonium Salts // *Organic Letters*. – 2021. – V. 23. – N. 16. – P. 6401-6406.
131. Umierski, N., Manolikakes, G. Metal-free synthesis of diaryl sulfones from arylsulfonic acid salts and diaryliodonium salts // *Organic letters*. – 2013. – V. 15. – N. 1. – P. 188-191.
132. Kamal, A., Syed, M. A. H., Mohammed, S. M. Therapeutic potential of benzothiazoles: a patent review (2010–2014) // *Expert opinion on therapeutic patents*. – 2015. – V. 25. – N. 3. – P. 335-349.
133. Dey, S. Recent progress in molecular design of fused ring electron acceptors for organic solar cells // *Small*. – 2019. – V. 15. – N. 21. – P. 1900134.

134. Wang, M., Fan, Q., Jiang, X. Transition-metal-free diarylannulated sulfide and selenide construction via radical/anion-mediated sulfur–iodine and selenium–iodine exchange // *Organic letters*. – 2016. – V. 18. – N. 21. – P. 5756-5759.
135. Wu, Y., Izquierdo, S., Vidossich, P., Lledós, A., Shafir, A. NH-Heterocyclic Aryliodonium Salts and their Selective Conversion into N1-Aryl-5-iodoimidazoles // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2016. – T. 55. – №. 25. – C. 7152-7156.
136. Soldatova, N., Postnikov, P., Kukurina, O., Zhdankin, V. V., Yoshimura, A., Wirth, T., Yusubov, M. S. One-pot synthesis of diaryliodonium salts from arenes and aryl iodides with Oxone–sulfuric acid // *Beilstein journal of organic chemistry*. – 2018. – V. 14. – N. 1. – P. 849-855.
137. Aliyarova, I. S., Ivanov, D. M., Soldatova, N. S., Novikov, A. S., Postnikov, P. S., Yusubov, M. S., Kukushkin, V. Y. Bifurcated halogen bonding involving diaryliodonium cations as iodine (III)-based double- σ -hole donors // *Crystal Growth & Design*. – 2021. – V. 21. – N. 2. – P. 1136-1147.
138. Lim, C. J., Kim, N., Lee, E. K., Lee, B. H., Oh, K. S., Yoo, S. E., Yi, K. Y. Synthesis and SAR investigations of novel 2-arylbenzimidazole derivatives as melanin-concentrating hormone receptor 1 (MCH-R1) antagonists // *Bioorganic & medicinal chemistry letters*. – 2011. – V. 21. – N. 8. – P. 2309-2312.
139. Shang, H., Xue, Z., Wang, K., Liu, H., Jiang, J. Multinuclear Phthalocyanine-Fused Molecular Nanoarrays: Synthesis, Spectroscopy, and Semiconducting Property // *Chemistry–A European Journal*. – 2017. – V. 23. – N. 36. – P. 8644-8651.
140. Ramadoss, V., Alonso-Castro, A. J., Campos-Xolalpa, N., Ortiz-Alvarado, R., Yahuaca-Juárez, B., Solorio-Alvarado, C. R. Total synthesis of kealiiquinone: the regio-controlled strategy for accessing its 1-methyl-4-arylbenzimidazolone core // *RSC advances*. – 2018. – V. 8. – N. 54. – P. 30761-30776.
141. Wonner, P., Vogel, L., Düser, M., Gomes, L., Kniep, F., Mallick, B., Werz, D. B., Huber, S. M. Carbon–Halogen Bond Activation by Selenium-Based

- Chalcogen Bonding // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2017. – V. 56. – N. 39. – P. 12009-12012.
142. 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. – V. 51. – N. 37. – P. 7835-7838.
143. Ochiai, M., Toyonari, M., Nagaoka, T., Chen, D. W., Kida, M. Stereospecific synthesis of vinyl (phenyl) iodonium tetrafluoroborates via boron-iodane exchange of vinylboronic acids and esters with hypervalent phenyliodanes // *Tetrahedron letters*. – 1997. – V. 38. – N. 38. – P. 6709-6712.
144. Yusubov, M. S., Yusubova, R. Y., Nemykin, V. N., Zhdankin, V. V. Preparation and X-ray structural study of 1-arylbenziodoxolones // *The Journal of organic chemistry*. – 2013. – V. 78. – N. 8. – P. 3767-3773.
145. Crawford, L. A., McNab, H., Mount, A. R., Verhille, J., Wharton, S. I. Synthesis of Azapyrrolo [3, 2, 1-jk] carbazoles, Azaindolo [3, 2, 1-jk] carbazoles, and Carbazole-1-carbonitriles by Gas-Phase Cyclization of Aryl Radicals // *Synthesis*. – 2010. — N. 06. – P. 923-928.
146. Damkaci, F., Alawaed, A., Vik, E. N-Picolinamides as ligands for Ullmann-type CN coupling reactions // *Tetrahedron Letters*. – 2016. – V. 57. – N. 20. – P. 2197-2200.
147. Yang, K., Qiu, Y., Li, Z., Wang, Z., Jiang, S. Ligands for copper-catalyzed C–N bond forming reactions with 1 Mol% CuBr as catalyst // *The Journal of organic chemistry*. – 2011. – V. 76. – N. 9. – P. 3151-3159.
148. Maity, T., Ghosh, P., Das, S., Saha, D., Koner, S. A post-synthetically modified metal–organic framework for copper catalyzed denitrative C–N coupling of nitroarenes under heterogeneous conditions // *New Journal of Chemistry*. – 2021. – V. 45. – N. 12. – P. 5568-5575.
149. Kadu, V. D., Mali, G. A., Khadul, S. P., Kothe, G. J. Simple practical method for synthesis of trisubstituted imidazoles: an efficient copper catalyzed

- multicomponent reaction // RSC Advances. – 2021. – V. 11. – N. 36. – P. 21955-21963.
150. Hsieh, M. T., Lee, K. H., Kuo, S. C., Lin, H. C. Lewis acid-mediated defluorinative [3+ 2] cycloaddition/aromatization cascade of 2, 2-difluoroethanol systems with nitriles // Advanced Synthesis & Catalysis. – 2018. – V. 360. – N. 8. – P. 1605-1610.
151. Koenigs, E., Freund, J. Über die Einwirkung von Hydrazinen auf 4-Chlorchinaldin // Chemische Berichte. – 1947. – V. 80. – N. 2. – P. 143-149.
152. Diness, F., Fairlie, D. P. Catalyst-Free N-Arylation Using Unactivated Fluorobenzenes // Angewandte Chemie. – 2012. – V. 124. – N. 32. – P. 8136-8140.
153. Li, J., Liu, L., Ding, D., Sun, J. T. Halogen exchange via a halogenation of diaryliodonium salts with cuprous halide // Letters in Organic Chemistry. – 2013. – V. 10. – N. 8. – P. 541-548.
154. Kalyani, D., Dick, A. R., Anani, W. Q., Sanford, M. S. Scope and selectivity in palladium-catalyzed directed C–H bond halogenation reactions // Tetrahedron. – 2006. – V. 62. – N. 49. – P. 11483-11498.
155. Grushin, V. V., Kantor, M. M., Tolstaya, T. P., Shcherbina, T. M. Arylation of anions with diarylhalonium fluoroborates under conditions of interphase catalysis // Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science. – 1984. – V. 33. – N. 10. – P. 2130-2135.
156. Xie, F., Qi, Z., Li, X. Rhodium (III)-Catalyzed Azidation and Nitration of Arenes by C-H Activation // Angewandte Chemie. – 2013. – V. 125. – N. 45. – P. 12078-12082.
157. Tanaka, J., Nagashima, Y., Araujo Dias, A. J., Tanaka, K. Photo-Induced ortho-C–H Borylation of Arenes through In Situ Generation of Rhodium (II) Ate Complexes // Journal of the American Chemical Society. – 2021. – V. 143. – N. 30. – P. 11325-11331.
158. Yu, T. Y., Zheng, Z. J., Bai, J. H., Fang, H., Wei, H. Nickel-Catalyzed Intramolecular Coupling of Sulfones via the Extrusion of Sulfur Dioxide // Advanced Synthesis & Catalysis. – 2019. – V. 361. – N. 9. – P. 2020-2024.