



Международная научная конференция
студентов, аспирантов и молодых учёных

ЛОМОНОСОВ – 2024

Секция «Химия»

12–26 апреля 2024

Материалы конференции

lomonosov2024.chem.msu.ru



УДК 54
ББК 24я43
М34

Отв. ред.: Дзубан А.В.

М34 **Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2024», секция «Химия».** – М.: Издательство «Перо», 2024. – 57 МБ. [Электронное издание]. – Систем. требования: процессор x86 с тактовой частотой 500 МГц и выше; 512 Мб ОЗУ; Windows XP/7/8; видеокарта SVGA 1280x1024 High Color (32 bit). – Загл. с экрана.

ISBN 978-5-00244-410-6

ISBN 978-5-00244-410-6

УДК 54
ББК 24я43
© Авторы статей, 2024

Элементоорганические соединения халькогенов(IV) и галогенов(III) как эффективные органокатализаторы для реакций электрофильной активации карбонильных соединений

И.О. Путнин, А.А. Сысоева

Студент, 1 курс магистратуры

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: st117584@student.spbu.ru

Элементоорганические соединения халькогенов(IV) и галогенов(III) становятся всё более актуальными для использования в органическом синтезе в качестве нековалентных органокатализаторов благодаря своим преимуществам перед традиционными металлокомплексными катализаторами, к которым следует отнести низкую чувствительность к воздуху и влаге и меньшую токсичность. В нашей предыдущей работе было показано, что элементоорганические соединения серы(IV), селена(IV) и иода(III) эффективно ускоряют многокомпонентную реакцию Грёбке-Блэкбёрна-Бьенайме [1].

В настоящей работе получены систематизированные данные о каталитической эффективности и стабильности элементоорганических соединений ряда халькогенов — серы(IV), селена(IV) и теллура(IV) — и ряда галогенов — хлора(III), брома(III) и иода(III) — на примере первой стадии реакции Грёбке-Блэкбёрна-Бьенайме (Схема 1).

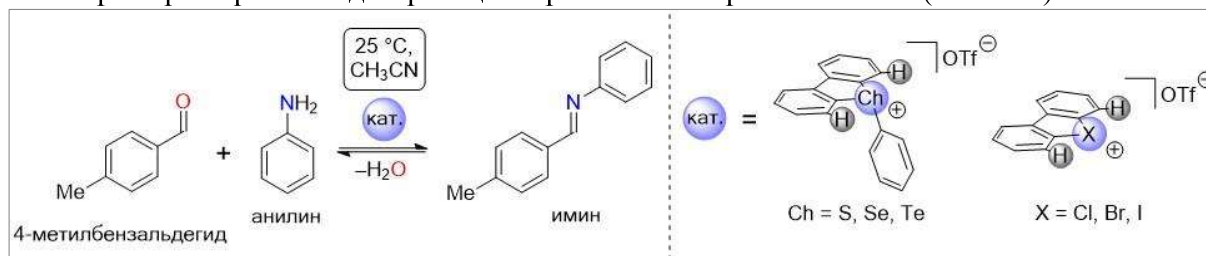


Схема 1. Модельная реакция и структуры исследуемых катализаторов

По результатам проведённых экспериментов в случае каждого катализатора был рассчитан ряд термодинамических и кинетических параметров реакции, в том числе и константы скорости прямой реакции (k): при катализе соединениями серы(IV), селена(IV) и теллура(IV) значения k при 25 °C составили 8.11×10^{-5} , 6.90×10^{-5} и $4.33 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$, соответственно, при катализе соединениями хлора(III), брома(III) и иода(III) — 1.29×10^{-4} , 9.88×10^{-5} и $1.15 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$, соответственно. Константы скорости определены согласно кинетическим уравнениям для обратимых реакций 2-го порядка. Факт высокой каталитической активности соединений теллура(IV) и иода(III) в сравнении с остальными испытанными образцами согласуется с результатами квантово-химических расчётов, представленными в работе [2].

Установлено, что все образцы катализаторов, кроме соединений брома(III) и хлора(III), демонстрируют высокую стабильность в условиях реакции (80 °C; 140 ч; растворитель — ацетонитрил; 10-кратный избыток анилина).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 20-73-10013) и СПбГУ (грант 103922061). Авторы выражают благодарность д.х.н., доц. Болотину Д.С. за ценные советы при проведении исследований.

Литература

1. Sysoeva A.A., Novikov A.S., Bolotin D.S. Diaryliodoniums as Hybrid Hydrogen- and Halogen-Bond-Donating Organocatalysts for the Groebke–Blackburn–Bienayme Reaction // *Org. Chem.* 2022. Vol. 87 (7). P. 4569-4579.
2. Novikov A.S., Bolotin D.S. Halonium, chalconium, and pnictonium salts as noncovalent organocatalysts: a computational study on relative catalytic activity // *Org. Biomol. Chem.* 2022. Vol. 20. P. 7632-7639.