

РАЗРАБОТКА ОБЩИХ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОДХОДОВ К НОВЫМ РЕАГЕНТАМ ПОЛИВАЛЕНТНОГО ИОДА НА ОСНОВЕ ПОЛИИОДАРЕНОВ

И.А. КАРТАШОВ, И.А. МИРОНОВА

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

E-mail: kartashov.ilia.tomsk@gmail.com

Химия поливалентного иода является перспективной областью для ученых со всего мира. За последние 5 лет было опубликовано 1312 статей, что указывает на высокий интерес к реагентам поливалентного иода. Соединения поливалентного иода обладают следующими преимуществами: высокая хемоселективность; они проявляют реакционную способность, схожую с переходными металлами, соответственно являются более экологичными [1-3]. Эти соединения нашли широкое применение в органическом синтезе в качестве селективных окислителей и «зеленых» реагентов. Наиболее известными реагентами поливалентного иода являются 2-иодоксибензойная кислота (IBX), реактив Десс-Мартина (DMP), 2-иодоксибензолсульфокислота (IBS), фенилиодозоацетат (PIDA) и т.д. (рис. 1).

2-Иодоксибензойная кислота – типичный представитель циклических иодиларенов - используется в качестве окислителя спиртов до альдегидов, без риска дальнейшего окисления до карбоновой кислоты, как региоселективный реагент в деароматизации фенолов до 2,4-циклогекса-2,4- или 2,5-диена. IBX устойчив к влаге, однако взрывается при нагревании до 200 °С или механическом воздействии, плохо растворяется в органических растворителях. [1-3]

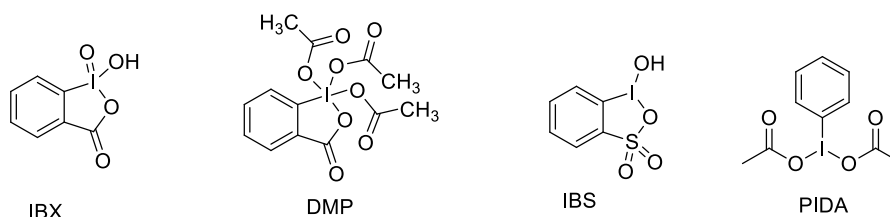


Рисунок 1 – Структуры IBX и DMP, IBS, PIDA

Реактив Десс-Мартина является продуктом взаимодействия 2-иодоксибензойной кислоты с уксусным ангидридом [4]. Такая дериватизация позволила получить более реакционноспособный продукт, чем IBX, а также значительно повысить растворимость в органических растворителях. DMP применяется как селективный окислитель спиртов до карбонильных соединений; в синтезе полициклических соединений и гетероциклов [5]; в реакции деароматизации пирролов в γ -лактамы [6] и др. Однако же, при работе с реактивом Десс-Мартина нужно соблюдать особые условия, связанные с его нестойкостью и чувствительностью к влаге [1-3], более того, данный реагент является дорогостоящим.

1,2-Дииодбензол известен как эффективный катализатор для межмолекулярного аминирования аренов в гомогенных условиях [7]. Ключевым аспектом для успешного C-N-сочетания является напряженная конформация связей с кислородами бис-соединения поливалентного иода (III), которые обуславливают их высокую реакционную способность [7]. Такими соединениями могут выступать 1,2,3-бенздииодоксолы, производные соединений 1,2-дииодбензола, 1,2,4,5-тетраидбензола, гексаидбензола.

Особая привлекательность аминирования C-H связей заключается в возможности заменить наиболее известные в настоящее время методы синтеза ариламинов (сочетание Бухвальда-Хартвига или Ульмана), которые требуют использования предварительно полученных арилгалогенидов и палладиевого или медного катализа [8-9].

Целью нашей работы является разработка общих синтетических подходов к новым реагентам поливалентного иода на основе полииодаренов, которые будут отличаться лучшими выходами, относительно традиционных методик.

В ходе исследований нами была разработана методика окисления 1,2-диодбензола и 1,2,4,5-тетраиодбензола в присутствии надуксусной и уксусной кислот при температуре 30°C (схема 1):

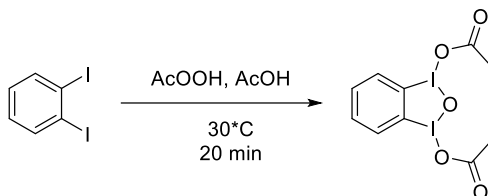


Схема 1 – Синтез 1,3-диацетокси-1,3-дигидро 1,2,3-бенздиодоксола

В результате нами был получен продукт с выходом 33%, что выше описанного выхода в оригинальной методике [10].

Мы предположили, что новый метод синтеза 1,2,3-бенздиодоксолов с использованием экологически безопасного Oxone® (схема 2) приведет к образованию целевого продукта с более высоким выходом, чем при использовании надуксусной кислоты в качестве окислителя.

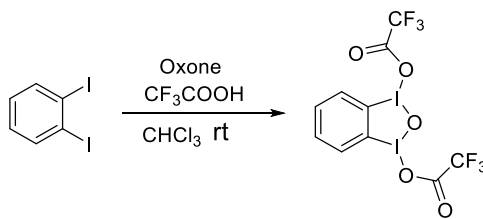


Схема 2 – Синтез 1,3-дитрифторацетокси-1,3-дигидро 1,2,3-бенздиодоксола

Однако в результате проведенной реакции нами был получен 1,2-диодилбензол с выходом 80%.

Полученные соединения были охарактеризованы современными физико-химическими методами. В ходе работы нами были получены вещества: 1,3-диацетокси-1,3-дигидро-1,2,3-бенздиодоксол, 1,3-дитрифторацетокси-1,3-дигидро 1,2,3-бенздиодоксола, 1,2-диодилбензол. В дальнейшем планируется оптимизация методик окисления данных иодпроизводных бензолов и изучение их реакционной способности.

Список литературы

1. Zhdankin, V.V. Hypervalent Iodine Chemistry: Preparation, Structure and Synthetic Applications of Polyvalent Iodine Compounds. John Wiley & Sons: Chichester, 2013, 468 p.
2. Yoshimura A., Zhdankin V. V. Chem. Rev. 2016, 116, 5, 3328-3435.
3. Hypervalent Iodine Chemistry, (Ed.: T. Wirth), Springer, Berlin, 2003, 1-4.
4. Dess D. B., Martin J. C. // J. Org. Chem. 1983, 48, 22, 4155-4156.
5. Kita, Y. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1994, 116, 3684–3691.
6. Mirk, D. et al. // Adv. Synth. Catal. 2004, 346, 675–681.
7. Wolf W., Chalekson E., Kobata D. Org. Chem. 1967, 32, 10, 3239-3241.
8. Maity A., Hyun S. M., Powers D. C. // Nature Chem. 2018, 10, 2, 200.
9. Zagulyaeva A. A., Yusubov M. S., Zhdankin V. V. // J. Org. Chem. 2010, 75, 6, 2119-2122.
10. Lucchetti N. et al. Synth. & Catal. 2016, 358, 1, 2093-2099.