

ПОИСК ЭФФЕКТИВНЫХ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ РЕАГЕНТОВ НА ОСНОВЕ 2-ИОДБЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ

И.А. Бычкова, И.А. Миронова

Научный руководитель – к.х.н., доцент Р.Я. Юсубова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, avan.95@bk.ru

В последнее время виден большой интерес к соединениям на основе поливалентного иода (СПИ) в органической химии, так как данные соединения обладают мягкими и селективными окислительными свойствами. Это подтверждает количество статей в журналах, рецензируемых базами Web of Science и Scopus. Соединения поливалентного иода имеют свойства, подобные переходным металлам, но применение первых в различных окислительных превращениях экологически более благоприятно. Они участвуют в различных реакциях окисления, такие как окисление спиртов, кетонов и других органических соединений. Окислительная циклизация альдоксимов является важным химическим превращением, приводящим к образованию гетероциклических соединений с кислородом и азотом в кольце, которые являются важными синтонами в биологически активных веществах [1].

Наиболее известными представителями СПИ являются IBX (2-иодоксибензойная кислота) и DMP (реактив Десс-Мартина), однако, они

обладают некоторыми существенными недостатками, поэтому поиск новых окислительных реагентов, обладающих высокой активностью, селективностью и соответствующих принципам «зеленой» химии, является весьма актуальным. [2–5].

Нами была разработана новая методика синтеза водорастворимой 2-иодозилбензолсульфонокислоты с использованием йодной кислоты (схема 1).

Окисление протекало при 60 °С и после 2 часов нагревания образовывалось соединение иода (III) – IBS-H. Так же нами был получен трифторметансульфонат гидрокси(2-сульфофенил)иодония (схема 2), с помощью которого альдоксимы и его производные легко циклизуются в бензопирано-2-изоксазолы (схема 3).

Бензопирано-2-изоксазолы были получены с хорошими либо отличными выходами в мягких условиях, при этом не требовалась их дополнительная очистка.

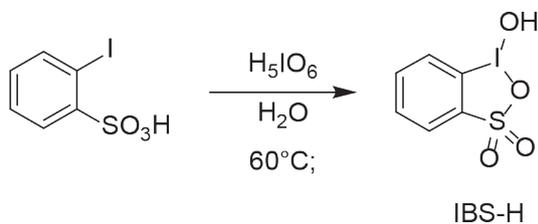


Схема 1. Получение IBS-H

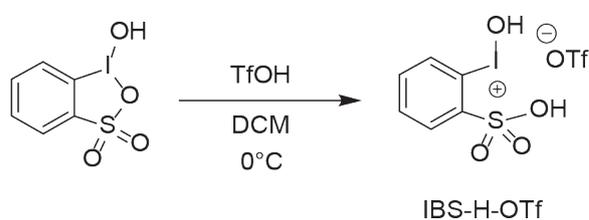


Схема 2. Получение IBS-OTf

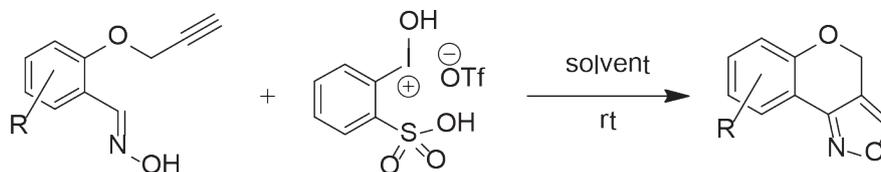


Схема 3. Циклизация альдоксимов и его производных

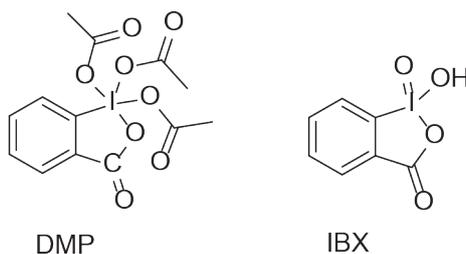


Рис. 1. Соединения поливалентного иода

Список литературы

1. Uyanik M., Ishihara K. // *Chem. Comm.*, 2009.– №16.– P.2086–2099.
2. Zhdankin V.V. *Hypervalent Iodine Chemistry: Preparation, Structure and Synthetic Applications of Polyvalent Iodine Compounds*. John Wiley & Sons: Chichester, 2013.– P.468.
3. Yoshimura A., Zhdankin V.V. // *Chem. Rev.*, 2016.– Vol.116.– P.3328–3435.
4. Dess D.B., Wilson S.R., Martin J.C. // *JACS.*, 1993.– Vol.115.– P.2488–2495.
5. Chatterjee N., Pandit P., Halder S., Patra A., & Maiti D.K. // *JOC.*, 2008.– Vol.73(19).– P.7775–7778.

СИНТЕЗ НОВЫХ ДИАРИЛИОДОНИЕВЫХ СОЛЕЙ 4-(АРИЛИОДОНИЙ)БЕНЗОЛСУЛЬФОНАТОВ

К.А. Васильева, В.К. Легкодер

Научный руководитель – к.х.н., доцент О.С. Кукурина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, christina_vasilieva@mail.ru

Стабильные внутримолекулярные диарилиодониевые соли вызывают интерес как соединения, обладающие рядом уникальных свойств и возможностью использования в дальнейших синтезах [1, 2].

В том числе и диарилиодониевые бензолсульфонаты могут представлять интерес как вещества, обладающие высокой селективностью в реакциях нуклеофильного присоединения. А также, для получения различных производных бензолсульфокислоты, которые трудно получить прямым синтезом [3].

Диарилиодониевые бензолсульфонаты – это устойчивые к влаге и воздуху соли, не токсичные, не требующие специальных условий хранения. Структура данных солей представлена на рисунке 1 и включает в себя два арильных компонента, один из которых содержит сульфогруппу, и положительно заряженный атом иода.

Целью данной работы являлось получения новых диарилиодониевых солей 4-(арилиодоний)бензолсульфонатов с использованием окислительной системы Oxone® и серной кислоты.

Схема получения показана на рисунке 2.

Синтез диарилиодониевых бензолсульфосолей включает в себя несколько стадий. Первая – сульфирование иодбензола, вторая – это стадия окисления иода до 3-х валентного состояния и

последовательная реакция нуклеофильного присоединения арильного компонента. Проведение данного синтеза возможно как с выделением иодбензолсульфокислоты, так и с исключением данной процедуры, добавляя последовательно Oxone® и арилирующий агент в реакционную смесь.

Одно из преимуществ данного класса соединений – отсутствие дополнительного введения противоиона при их выделении из реакционной смеси, так как эту роль выполняет сульфогруппа. Таким образом, продукт выделяется простым добавлением воды. При этом диарилиодоний бензолсульфонаты растворимы только в полярных органических растворителях и нерастворимы в воде.

В качестве арильных компонентов были использованы следующие вещества:

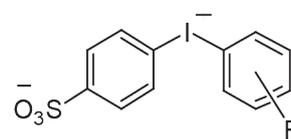
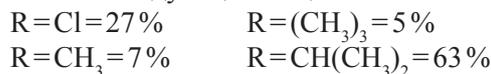


Рис. 1. Общая структура диарилиодониевых бензолсульфонатов

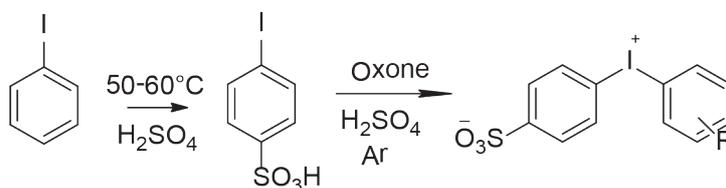


Рис. 2. Схема получения диарилиодоний бензолсульфонатов