

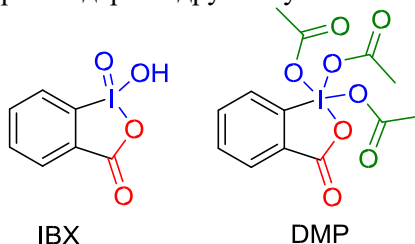
## СИНТЕЗ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ РЕАГЕНТОВ НА ОСНОВЕ ИОДБЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТ

И.А. Миронова

Научный руководитель: профессор, д.х.н., М.С. Юсубов  
 Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
 634050, Томск, проспект Ленина, 30  
 E-mail: [iam6@tpu.ru](mailto:iam6@tpu.ru)

Соединения иода проявляют реакционную способность, подобную переходным металлам, однако, имеют такие важные преимущества как экологичность и ресурсоэффективность. Данные вещества широко используются в органическом синтезе в качестве селективных окислителей и «зеленых» реагентов. Такие реагенты на основе поливалентного иода применяются в реакциях образования С-С связей, галогенирования, важных окислительных превращениях, перегруппировках, аминировании, а также в реакциях, катализируемых переходными металлами. [1-3] К примеру, 2-иодоксибензойная кислота (IBX) широко применяется в органическом синтезе как высокоэффективный и мягкий селективный окислитель первичных и вторичных спиртов, а также используется в других окислительных превращениях [2].

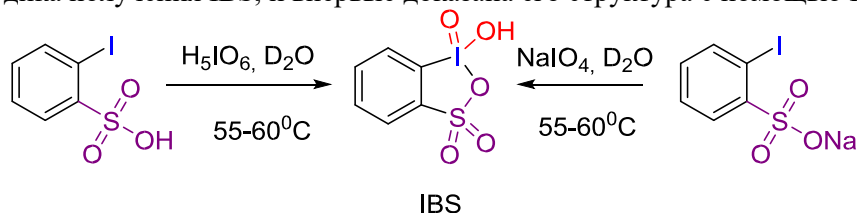
Еще одним ярким представителем циклических иодиларенов является реактив ДессМартина (DMP), который приобрел статус селективного окислителя спиртов до карбонильных соединений, в особенности тех молекул, которые содержат другие чувствительные функциональные группы [4].



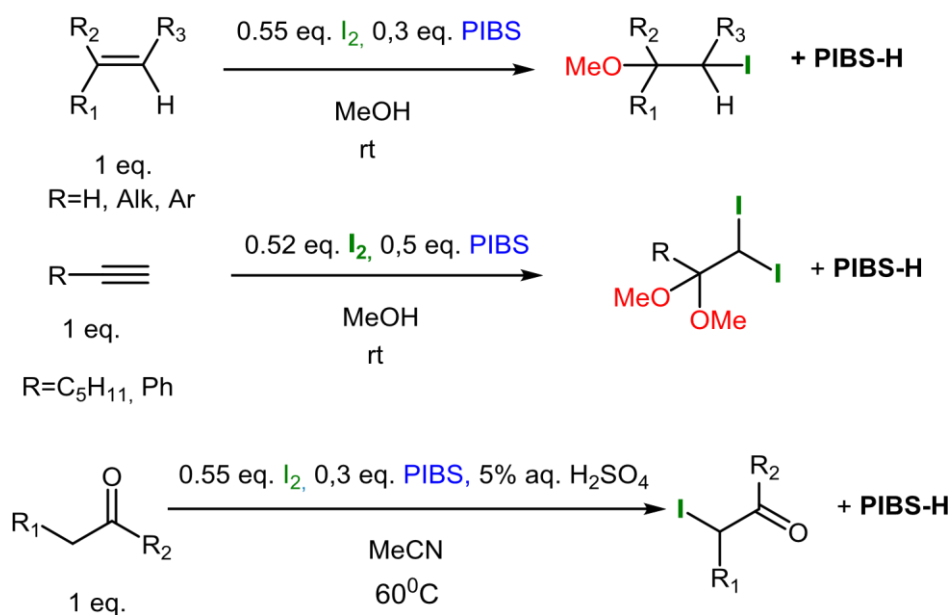
Однако, работа с использованием DMP требует особых условий, что связано с его нестойкостью и чувствительностью к влаге, а низкая растворимость его предшественника, 2-иодоксибензойной кислоты, в органических растворителях и ее потенциальная взрывоопасность ограничивают практическое применение этих реагентов [1, 2].

В работе [5] сообщается о новом водорастворимом окислительном реагенте иода (V) – 2-иодоксибензолсульфокислоте (IBS). Получали данный реагент прямым окислением 2-иодбензолсульфокислоты, однако, продукт был значительно загрязнен неорганическими примесями: из-за высокой растворимости IBS в воде их практически невозможно отделить. Полученный реагент оказался термически нестабильным и высоко реакционноспособным по отношению к органическим растворителям [5].

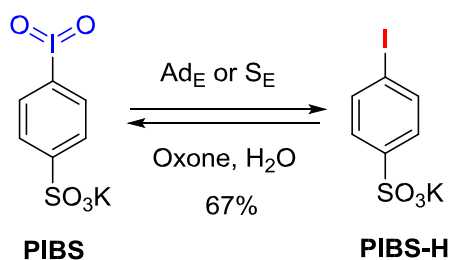
Мы предлагаем новую методику получения 2-иодоксибензолсульфокислоты с использованием таких окислителей как йодная кислота и периодат натрия. Также нами была оптимизирована известная методика получения IBS, и впервые доказана его структура с помощью РСА.



Также нами был синтезирован 4-иодилбензолсульфонат калия (PIBS), изучена его реакционная способность в реакциях электрофильного присоединения алифатических и ароматических сопряженных алкенов и алкинов, а также в реакциях электрофильного замещения у  $\alpha$ -атома углерода различных кетонов.



В результате были получены как ароматические, так и алифатические метоксиидиды с выходами 72-96%, дииоддиацетали с выходами 64-74%, а также иодкетоны с выходами 55-93% [6].



Доказана способность к рециклизации PIBS. Проведена реакция иодметоксилирования со стиролом с помощью рециклизованного PIBS с выходом 88% [6].

Таким образом, в практику органического синтеза введен водорастворимый реагент получения метоксиидидов, дииоддиацеталей и иодкетонов, отличающийся от ранее известных простотой, экономичностью и не требующий соблюдения специальных условий при проведении реакций. Особенностью данного реагента является его способность к рециклу, а также атомность реакции - на 3,3 эквивалента субстрата требуется 1 эквивалент реагента, что отвечает принципам «зеленой» химии.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhdankin V. V. Hypervalent iodine chemistry: preparation, structure, and synthetic applications of polyvalent iodine compounds. – John Wiley & Sons, **2013**.
2. Yoshimura A., Zhdankin V. V. // *Chemical Reviews*. – **2016**. – vol. 116. – No. 5. – P. 3328-3435.
3. Wirth T. // *Hypervalent Iodine Chemistry*. – **2003**. – P. 185-208.
4. Dess D. B., Wilson S. R., Martin J. C. // *Journal of the American Chemical Society*. – **1993**. – vol. 115. – No. 6. – P. 2488-2495.
5. Uyanik M., Akakuro M., Ishihara K. // *Journal of American Chemical Society*. – **2009**. – No. 131. – P.251–262.
6. Mironova I. A. et al. // *Current Organic Synthesis*. – **2016**. – vol. 13. – No. 4. – P. 629-637.