

JOANNA ORTYL, ROMAN POPIELARZ\*

## JEDNOREAKTOROWE METODY SYNTEZY SOLI DIARYŁOJODONIOWYCH

---

### ONE-POT SYNTHESSES OF DIARYLIODONIUM SALTS

#### Streszczenie

W niniejszym artykule przedstawiono przegląd metod syntezy symetrycznie i niesymetrycznie podstawionych soli diaryliodonowych, które odgrywają bardzo istotną rolę we współczesnej chemii i technologii chemicznej. Szczególną uwagę zwrócono na metody jednoreaktorowe, w których od razu uzyskuje się produkt końcowy bez konieczności wydzielania produktów pośrednich.

*Słowa kluczowe: sole jodoniowe, fotoinicjatory kationowe*

#### Abstract

This paper presents a review on syntheses of symmetrically and unsymmetrically substituted diaryliodonium salts, which find numerous applications in contemporary chemistry and chemical technology. The review is focused on one-pot synthetic methods, where the final product is obtained directly, without necessity of separation and purification of intermediates.

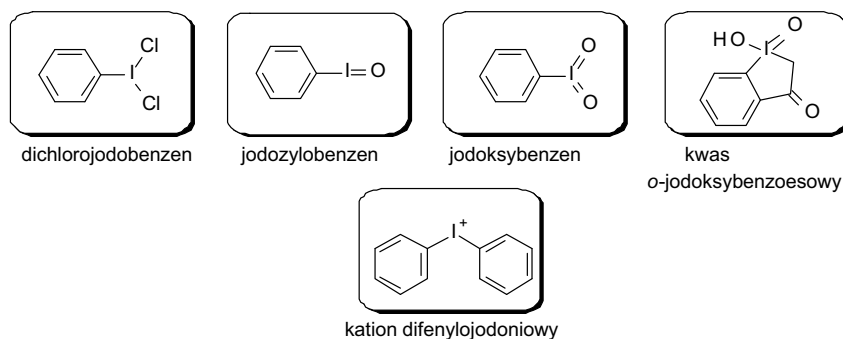
*Keywords: diaryliodonium salts, cationic photoinitiators*

---

\* Dr inż. Joanna Ortyl, dr hab. inż. Roman Papierz, prof. PK, Katedra Biotechnologii i Materiałów Odnowialnych, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska.

## 1. Wstęp

Organiczne związki hiperwalencyjnego jodu znane są od ponad wieku, jednak dopiero w okresie ostatnich lat znalazły szersze zastosowanie zarówno w chemii i technologii organicznej, jak i w chemii polimerów. Podwaliny pod rozwój tego obszaru chemii położył Conrad Willgerodt. W roku 1885 otrzymał on pierwszą organiczną pochodną jodu(III), którą był (dichlorojodo)benzen. Związek ten powstał w wyniku reakcji jodobenzenu z trichlorkiem jodu. W roku 1886 Willgerodt zmodyfikował procedurę i otrzymał (dichlorojodo)benzen w wyniku przepuszczenia strumienia gazowego chloru przez chloroformowy roztwór jodobenzenu [1]. Jego prace [2] doprowadziły do odkrycia całkowicie nowych pochodnych poliwalencyjnego jodu (rys. 1), co dało podstawę do rozwoju zupełnie nowej gałęzi chemii organicznej.



Rys. 1. Pochodne hiperwalencyjnego jodu

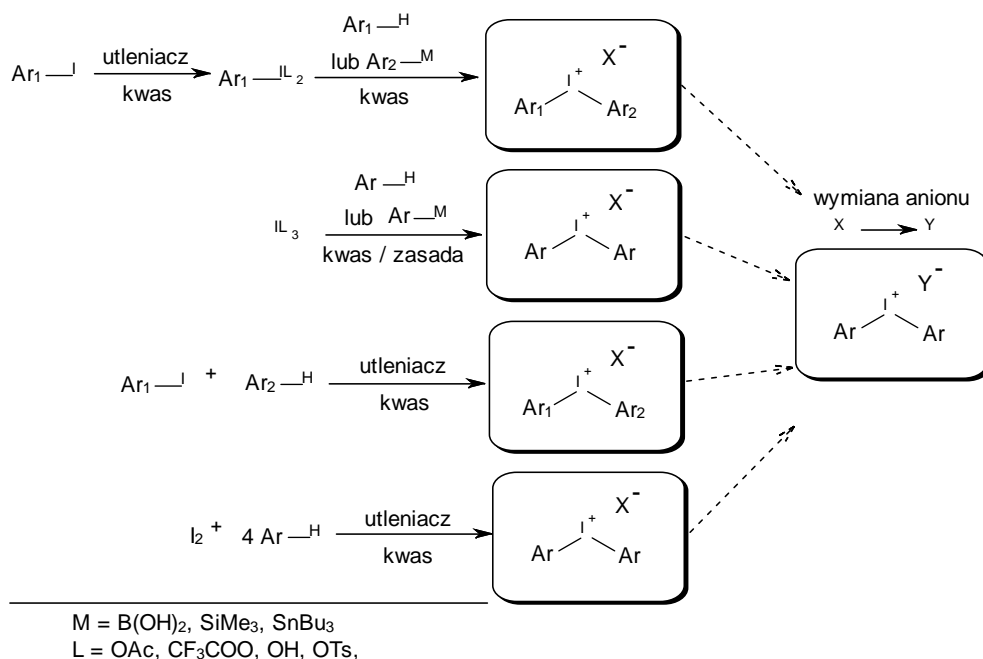
Fig. 1. Hypervalent iodine derivatives

Wzrost zainteresowania omawianą grupą związków, wynikał przede wszystkim z faktu, iż w tym czasie dokonał się błyskawiczny rozwój zastosowań nowo opracowanych pochodnych jodu. Z drugiej strony, wzrastające zainteresowanie organicznymi pochodnymi hiperwalencyjnego jodu było konsekwencją rozwoju nowych, łatwych i efektywnych metod syntezy tych związków (rys. 2).

Obecnie prowadzone są interdyscyplinarne badania dotyczące właściwości różnych pochodnych poliwalencyjnego jodu. Koncentrują się one zarówno na aspektach poznawczych związanych z charakterem tworzonych wiązań, spektroskopią, fotochemią i elektrochemią tych związków, jak i na ich praktycznych zastosowaniach. Ponadto, realizowane są badania dotyczące ich właściwości biologicznych, gdyż poszukuje się wśród tej grupy związków nowych układów o działaniu przeciwbakteryjnym i przeciwwirusowym [3].

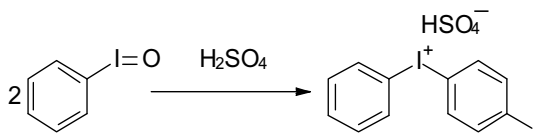
Wśród organicznych pochodnych poliwalencyjnego jodu największe zastosowanie mają sole diarylojodoniowe. Historycznie pierwszą syntezę soli diaryliodonowych, odnotowano w 1894 roku [4]. W wyniku kondensacji dwóch cząsteczek jodozylobenzenu otrzymano wodorosiarczan 4-jodo-difenylojodoniowy (rys. 3).

W ten oto sposób Hartman i Meyer jako pierwsi na świecie otrzymali niesymetrycznie podstawioną sól diarylojodoniową. Zasadniczo wszystkie w tym czasie podejmowane syntezy soli diarylojodoniowych wykorzystywały zwykle aryłowe pochodne poliwalencyj-



Rys. 2. Strategie syntezy soli diaryljodoniowych

Fig. 2. Synthetic strategies leading to diaryliodonium salts



Rys. 3. Historycznie pierwsza synteza niesymetrycznie podstawionej soli diaryljodoniowej

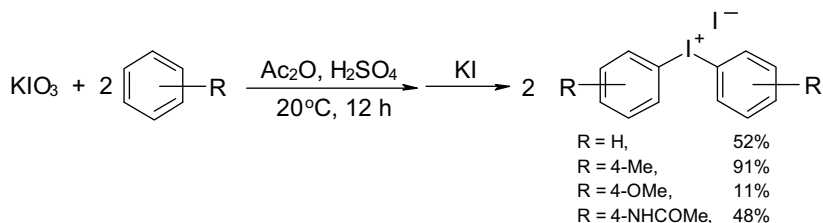
Fig. 3. Historically, the first synthesis of an asymmetrically substituted diaryliodonium salt

nego jodu takie jak jodozylareny oraz jodoksyareny, jednak reakcje te charakteryzowały się znaczną czasochłonnością oraz niskimi wydajnościami [5].

We współczesnej technologii organicznej często stawia się na udoskonalanie syntez prowadzących do znanych związków, jeżeli tylko jest na nie zapotrzebowanie, bądź też gdy wprowadzane modyfikacje rozszerzają lub obchodzą granice stosowności metod uznanych wcześniej za klasyczne. Podobny trend obserwuje się także w przypadku rozwoju nowych metod syntezy soli diaryljodoniowych, których znaczny postęp nastąpił w ostatnich latach. Szczególne zainteresowanie wzbudzają metody jednoreaktorowe, zwane syntezami typu *one-pot*. Procesy tego typu okazały się bardzo atrakcyjne z wielu powodów. Podstawowymi i niezaprzeczalnymi zaletami otrzymywania soli diaryljodoniowych metodami *one-pot* jest możliwość znacznego skrócenia czasu reakcji oraz eliminacja produktów pośrednich, związków jodu(III), które często były niestabilne w warunkach składowania.

## 2. Otrzymywanie soli diaryljodoniowych w reakcjach typu *one-pot*

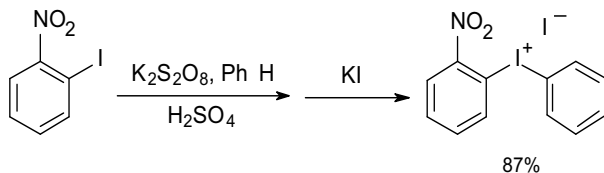
Już w 1953 roku zespół Beringera [6] zaproponował pierwszą ścieżkę syntezy typu *one-pot*, w której różne sole diaryljodoniowe mogły być otrzymywane bezpośrednio z pochodnych (alkilo)arenów w reakcji utleniania jodanem(V) potasu (rys. 4) [7, 8].



Rys. 4. Synteza symetrycznie podstawionych soli diaryljodoniowych metodą bezpośredniego utleniania arenów jodanem(V) potasu

Fig. 4. Synthesis of symmetrically substituted diaryliodonium salts by direct oxidation of iodoarenes with potassium metaiodate

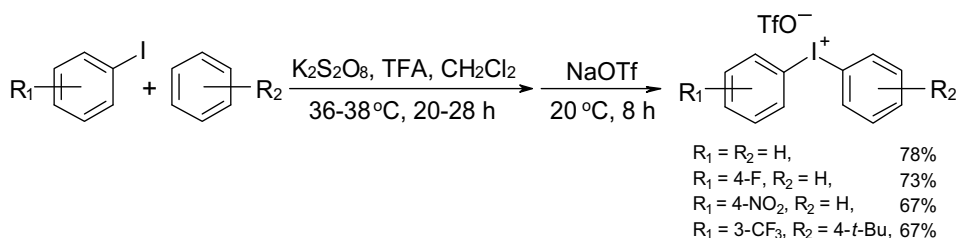
Ten sam zespół naukowców w 1959 roku z powodzeniem zaczął otrzymywać acykliczne sole diaryljodoniowe metodą *one-pot* na drodze utleniania jodoarenów [7, 9]. W metodzie tej utleniano pochodne jodoarenów za pomocą nadsiarczanu potasu lub nadtlenu baru, a następnie prowadzono kondensację powstających *in situ* produktów pośrednich z arenami (rys. 5).



Rys. 5. Synteza niesymetrycznie podstawionych soli diaryljodoniowych przez utlenianie jodoarenów nadsiarczanem potasu w obecności węglowodorów aromatycznych

Fig. 5. Synthesis of unsymmetrically substituted diaryliodonium salts by oxidation of iodoarenes with potassium persulfate in the presence of aromatic hydrocarbons

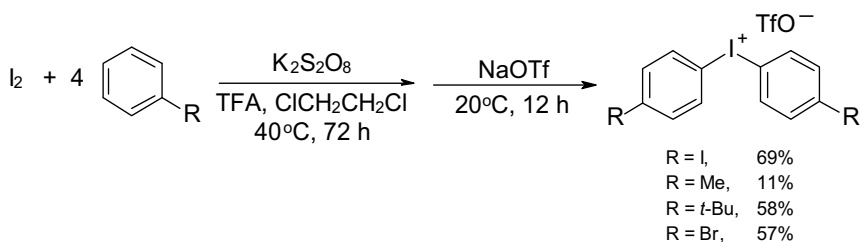
Innym wykorzystaniem utleniających właściwości nadsiarczanu potasu była modyfikacja metody Beringera opracowana w 2006 roku przez zespół japoński [10]. Nowatorskim elementem tej metody było zastosowanie kwasu trifluoroctowego (TFA) w roztworze dichlorometanu zamiast kwasu siarkowego, co zapewniło homogeniczne warunki prowadzenia reakcji (rys. 6). W rezultacie po wymianie jonowej z trifluorometanosulfonianem sodu, prowadzonej w tym samym reaktorze, otrzymywano ze stosunkowo dobrymi wydajnościami triflaty diaryljodoniowe. Prezentowana metoda jednak ogranicza się jedynie do reakcji alkiloarenów z pochodnymi jodoarenów zawierającymi podstawniki elektroakceptorowe.



Rys. 6. Jednoreaktorowa synteza triflatów diarylojodoniowych przez utleniające sprzężenie jodoarenów z arenami

Fig. 6. One-pot synthesis of diaryliodonium triflates by oxidative coupling of iodoarenes with arenes

Wyjątkowo obiecujące wyniki otrzymano w wyniku bezpośredniego utleniania jodu elementarnego w obecności węglowodorów aromatycznych (rys. 7) [11]. Zaprezentowana ścieżka syntetyczna jest stosowalna jednak tylko do benzenu oraz jego alkilo- i halogenopochodnych, jednakże jej niepodważalną zaletą jest fakt, iż nie wymaga stosowania kosztownych arylowych pochodnych jodu.



Rys. 7. Synteza soli diarylojodoniowych przez bezpośrednie utlenianie jodu

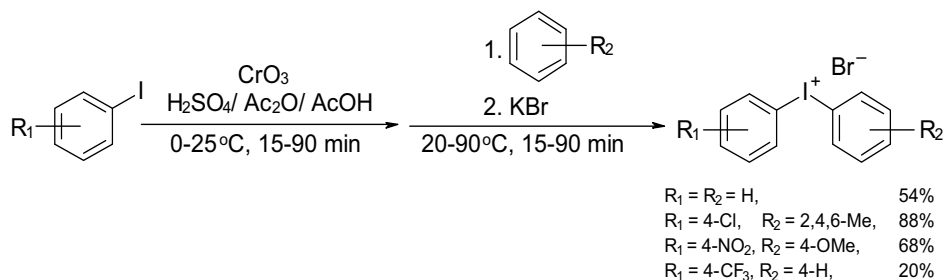
Fig. 7. Synthesis of diaryliodonium salts by direct oxidation of iodine

Również polski zespół badawczy [12, 13] opracował metodę *one-pot* syntezy soli jodoniowych przez utlenianie jodoarenów za pomocą tlenku chromu(VI) lub dichromianu(VI) potasu i sprzężenie powstających *in situ* produktów pośrednich z różnymi związkami aromatycznymi (rys. 8). W metodzie tej wprowadzającymi arenami mogą być także związki heterocykliczne, co jest jej dodatkowym atutem.

W 2001 roku ten sam polski zespół zaproponował przyjazną dla środowiska modyfikację powyższej metody, w której sole chromu(VI) zastąpiono hydratem nadboranu sodu ( $NaBO_3 \cdot H_2O$ ) w roli utleniacza jodoarenu (rys. 9), [14].

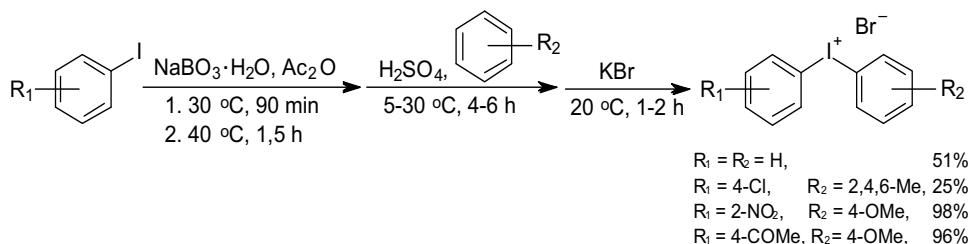
Również w roku 2001 ciekawą metodę otrzymywania soli diarylojodoniowych zaprezentowali Peacock i Pletcher [15, 16]. Po raz pierwszy zastosowali anodowe utlenianie jodoarenów, czyli wykorzystali prąd elektryczny do utleniania jodoarenów (rys. 10). W ten sposób otrzymywano z dobrymi wydajnościami serię jodków diarylojodoniowych.

Bardzo wygodne i efektywne podejście syntetyczne typu *one-pot* opracował w ostatnich latach szwedzki zespół pod kierownictwem Berit Olofsson [17, 18]. Metoda ta polega na otrzymywaniu triflatów diarylojodoniowych z jodoarenów oraz arenów przy pomocy kwasu *meta*-chloronadbenzoesowego (*m*CPBA) w roli utleniacza (rys. 11). Wykorzystanie



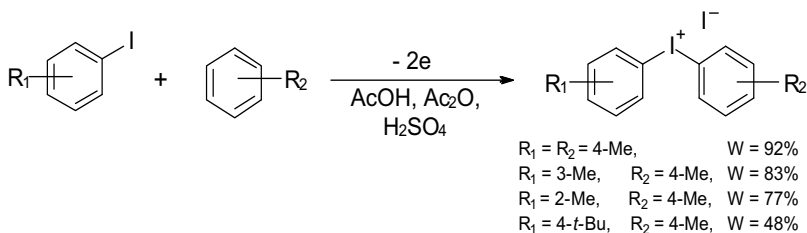
Rys. 8. Sprzężanie jodoarenów ze związkami aromatycznymi przy wykorzystaniu związków chromu(VI) w roli utleniaczy

Fig. 8. Coupling of iodoarenes with aromatic compounds using chromium(VI) species as oxidants



Rys. 9. Pro-ekologiczna metoda syntezy soli diaryljodoniowych

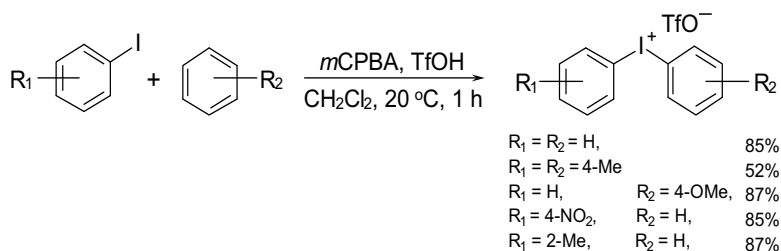
Fig. 9. Pro-ecological method of synthesis of diaryliodonium salts



Rys. 10. Synteza soli diaryljodoniowych metodą elektrochemiczną

Fig. 10. Electrochemical method of synthesis of diaryliodonium salts

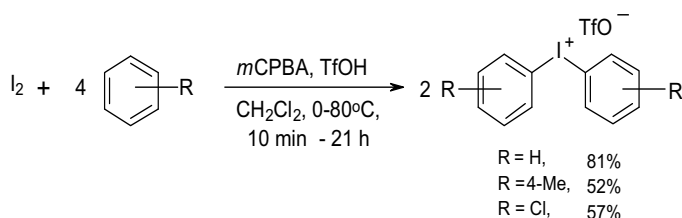
*m*CPBA pozwoliła na otrzymanie szerokiego wachlarza zarówno symetrycznie, jak i niesymetrycznie podstawionych pochodnych soli diaryljodoniowych z bardzo dobrymi wydajnościami i w łagodnych warunkach prowadzenia reakcji. Ponadto prowadzone przez inne zespoły naukowe liczne badania już wcześniej udowodniły, że kwas *m*-chloronadbenzoesowy jest niezwykle skutecznym utleniaczem jodoarenów i przy jego użyciu można otrzymywać na przykład pochodne (diacetoksyjodo)arenowe z dobrymi wydajnościami [19–21].



Rys. 11. Synteza soli diarylojodoniowych przy użyciu kwasu *m*-chloronadbezoowego w roli utleniacza

Fig. 11. Synthesis of diaryliodonium salts using *meta*-chloroperbenzoic acid as an oxidant

Wykorzystanie utleniającego działania *m*CPBA pozwoliło Olofsson i innym [18, 19] na dalsze uproszczenie syntezy triflatów diarylojodoniowych przez bezpośrednią reakcję generowanych *in situ* produktów utleniania jodu cząsteczkowego z arenami (rys. 12). Ta prosta synteza okazała się jednak efektywna tylko dla alkilo- oraz halogenopochodnych arylowych [22].



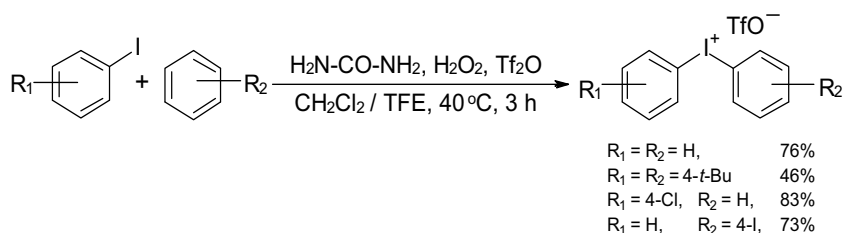
Rys. 12. Synteza soli aryliodazoniowych przez bezpośrednie utlenianie jodu kwasem *m*CPBA w obecności arenów

Fig. 12. Synthesis of diaryliodonium salts by direct oxidation of iodine with *m*CPBA in the presence of arenes

W kolejnych latach techniki syntez układów diarylojodoniowych przy użyciu *m*CPBA były dalej udoskonalane [23, 24]. Dotychczas wykorzystywany kwas trifluorometanosulfonowy został zastąpiony kwasem toluenosulfonowym. Dzięki tej niewielkiej modyfikacji z dobrymi wydajnościami otrzymywano tosylany diarylojodoniowe, które następnie poddawane były wymianie jonowej *in situ* do triflatów. Taka sama modyfikacja została z powodzeniem zastosowana także do bezpośredniej syntezy soli jodoniowych z jodu elementarnego [23].

Dużym osiągnięciem zespołu Olofsson w zakresie poświęconym syntezom *one-pot* soli diarylojodoniowych, była całkowicie nowa metoda, w której jako utleniacz zastosowano dostępny w handlu addukt nadtlenu wodoru z mocznikiem w połączeniu z bezwodnikiem kwasu trifluorometanosulfonowego (rys. 13) [25].

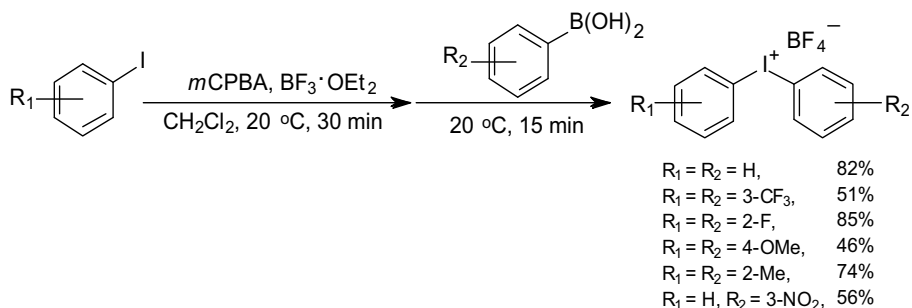
Oksydacyjne sprzężanie jodoarenów z podstawionymi arenami przy użyciu różnych utleniaczy zwykle prowadzi do powstawania pewnych ilości izomerycznych soli diarylojodoniowych obok produktu głównego, których ilość zależy od rodzaju podstawników i efektywno-



Rys. 13. Synteza soli diarylojodoniowych przy pomocy adduktu nadtlenku wodoru z mocznikiem w roli utleniacza

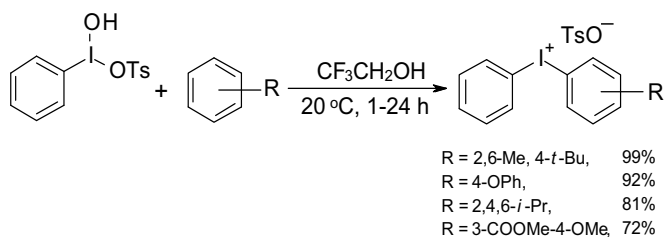
Fig. 13. Synthesis of diaryliodonium salts using hydrogen peroxide-urea adduct as an oxidant

ści ich wpływu skierowującego na podstawienie elektrofilowe. Wysoką regioselektywność syntezy soli diarylojodoniowych osiągnięto przez zastąpienie arenów kwasami aryloborowymi (rys. 14) [26].



Rys. 14. Regioselektywna synteza soli diarylojodoniowych

Fig. 14. Regioselective synthesis of diaryliodonium salts



Rys. 15. Synteza niesymetrycznie podstawionych soli diarylojodoniowych na bazie [hydroksy(tosyloksy)jodo]benzenu

Fig. 15. Synthesis of unsymmetrically substituted diaryliodonium salts on the basis of [hydroxy(tosyloxy)iodo]benzene

W 2007 roku japoński zespół naukowców przeprowadził reakcję sprzęgania węglowodorów aromatycznych z [hydroksy(tosyloksy)jodo]benzenem (HTIB), co pozwoliło na



zaskakująco wydajne i selektywne otrzymywanie tosylianów diarylojodoniowych. Po raz pierwszy jako rozpuszczalnik w tej reakcji wykorzystano trifluoroetanol, który okazał się na tyle skutecznym, że nawet słabo aktywowane układy aromatyczne z powodzeniem ulegały substytucji elektrofilowej z HTIB (rys. 15) [27]. Podobnych rezultatów nie osiągnano natomiast w przypadku innych rozpuszczalników takich jak metanol czy chlorek metylenu.

### 3. Wnioski

Wraz z dynamicznym rozwojem chemii organicznej obserwuje się znaczny wzrost zainteresowania organicznymi pochodnymi jodu, w których jod występuje na +3 stopniu utlenienia, a w szczególności solami diarylojodoniowymi. To rosnące zainteresowanie w dużej mierze jest wynikiem ich interesujących właściwości utleniających, co w połączeniu z łagodnym charakterem środowiska reakcyjnego stosowanego w reakcjach prowadzonych z ich udziałem powoduje, że sole jodoniowe znajdują coraz większe zastosowanie nie tylko w syntezie organicznej, ale również w innych dziedzinach chemii i technologii chemicznej. Oprócz funkcji łagodnych utleniaczy sole jodoniowe są szczególnie przydatne w reakcjach wysoce selektywnego arylowania, alkilowania, alkenowania i alkinowania związków organicznych i stają się atrakcyjną alternatywą do dotychczas stosowanych metod bazujących na związkach metaloorganicznych. Z kolei zdolność soli jodoniowych do ulegania fotorozpadowi z wytworzeniem kwasów protonowych przyczyniła się do ich zastosowania w roli fotoinicjatorów do polimeryzacji kationowej w przemyśle proekologicznych powłok fotoutwardzalnych oraz w roli fotogeneratorów mocnych kwasów stosowanych w fotolitografii. Jak wykazano w niniejszym artykule, wzrost zastosowań soli diarylojodoniowych stymuluje rozwój coraz to prostszych i bardziej wydajnych metod ich syntezy, wśród których syntezy typu *one-pot* są najbardziej efektywne. Niniejszy przegląd przyczyni się więc do dalszego rozwoju metod otrzymywania i zastosowań soli diarylojodoniowych.

### Literatura

- [1] Willgerodt C., J. Prakt. Chem. 1886, 33, 154-157.
- [2] Willgerodt C., Die Organischen Verbindungen mit Mehrwertigem Jod, Enke Verlag, Stuttgart 1914.
- [3] Stang P.J., Zhdankin V.V., Chem. Rev. 1996, 96, 1123-1178.
- [4] Hartmann C., Meyer V., Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1894, 27, 426-429.
- [5] Sandin R.B., Chem. Rev. 1943, 32, 249-276.
- [6] Beringer F.M., Drexler M., Gindler E.M., Lumpkin C.C., J. Am. Chem. Soc. 1953, 75, 2705-2708.
- [7] Beringer F.M., Falk R.A., Karniol M., Lillien I., Masulio G., Mausner M., Sommer E., J. Am. Chem. Soc. 1959, 81, 342-351.
- [8] Crivello J.V., Lam J.H.W., J. Org. Chem. 1978, 43, 3055-3058.
- [9] Iwama T., Birman V.B., Kozmin S.A., Rawal V.H., Org. Lett. 1999, 1, 673-676.
- [10] Hossain M.D., Kitamura T., Tetrahedron 2006, 62, 6955-6960.

- [11] Hossain M.D., Ikegami Y., Kitamura T., *J. Org. Chem.* 2006, 71, 9903-9905.
- [12] Kaźmierczak P., Skulski L., *Synthesis* 1995, 1027-1032.
- [13] Kaźmierczak P., Skulski L., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1997, 70, 219-223.
- [14] Kryśka A., Skulski L., *Molecules* 2001, 6, 875-880.
- [15] Peacock M.J., Pletcher D., *Tetrahedron Lett.* 2000, 41, 8995-8998.
- [16] Peacock M.J., Pletcher D., *J. Electrochem. Soc.* 2001, 148, D37-D42.
- [17] Bielawski M., Olofsson B., *Chem. Commun.* 2007, 2521-2523.
- [18] Bielawski M., Zhu M., Olofsson B., *Adv. Synth. Catal.* 2007, 349, 2610-2635.
- [19] Tohma H., Maruyama A., Dohi T., Shiro M., Morita T., Kita Y., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, 43, 3595-3598.
- [20] Dohi T., Maruyama A., Yoshimura M., Morimoto K., Tohma H., Kita Y., *Angew. Chem.* 2005, 117, 6349; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, 44, 6193-6196.
- [21] Ochiai M., Takeuchi Y., Katayama T., Sueda T., Miyamoto K., *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 12244-12245.
- [22] Bielawski M., Olofsson B., *Org. Synth.* 2009, 86, 308-314.
- [23] Zhu M., Jalalian N., Olofsson B., *Synlett* 2008, 592-596.
- [24] Merritt E.A., Carneiro V.M.T., Silva L.F., Olofsson B., *J. Org. Chem.*, 2010, 75, 7416-7419.
- [25] Merritt E.A., Malmgren J., Klinke F.J., Olofsson B., *Synlett* 2009, 2277-2280.
- [26] Bielawski M., Aili D., Olofsson B., *J. Org. Chem.* 2008, 73, 4602-4607.
- [27] Dohi T., Ito M., Morimoto K., Minamitsuji Y., Takenaga N., Kita Y., *Chem. Commun.* 2007, 4152-4157.