

Химия неорганических сульфонов и сульфатов поливалентного иода

Т.М.Касумов, А.С.Козьмин, Н.С.Зефирова

Московский государственный университет им.М.В.Ломоносова, химический факультет
119899 Москва, Воробьевы горы, факс (095) 939–0290

В обзоре обобщены и систематизированы литературные данные по строению, свойствам и методам получения неорганических сульфонов поливалентного иода. Особое внимание уделено реакциям этих реагентов с органическими субстратами.
Библиография — 129 ссылок.

Оглавление

I. Введение	936
II. Строение сульфонов и сульфатов поливалентного иода	937
III. Способы получения сульфонов и сульфатов поливалентного иода	939
IV. Реакции сульфонов и сульфатов поливалентного иода	943
V. Заключение	950

I. Введение

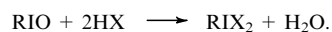
Гипервалентные производные иода были впервые описаны еще в конце XIX в.¹ Необычная способность иода проявлять валентность III и V в органических соединениях сразу привлекла к себе внимание химиков. Уже в 1914 г. была опубликована первая монография по химии поливалентного иода, в которой были систематизированы результаты по синтезу органических производных иода(III) и иода(V).² Однако к концу 70-х годов интерес к исследованию соединений поливалентного иода заметно снизился. Накопленные к этому времени данные были практически полностью обобщены в обзорах.^{3,4}

В начале 1980-х годов соединения поливалентного иода вновь привлекли внимание исследователей, что было связано с их широким применением в различных областях органического синтеза.^{5–15}

Успехи в развитии химии производных поливалентного иода в большой степени определяются устойчивостью этих соединений. В частности, известно, что высокая нестабиль-

ность алифатических иодозопроизводных обусловлена чрезвычайно высокими нуклеофугными свойствами иодозофрагмента, являющегося одной из лучших уходящих групп среди известных.¹⁶ Как для органических, так и для неорганических производных поливалентного иода главным фактором, оказывающим влияние на устойчивость этих соединений, является наличие высоконуклеофугных лигандов или же противоионов. Хорошей иллюстрацией, подтверждающей стабилизирующее влияние нуклеофугных противоионов или лигандов на соединения поливалентного иода, служит тот факт, что эти соединения в качестве лиганда содержат обычно анионы сильных кислот, такие как тетрафторборат (BF_4^-),^{17,18} перхлорат (ClO_4^-),¹⁷ нитрат (NO_3^-),¹⁹ тозилат (TsO^-)^{20,21} и т.д. Наиболее доступными и удобными для работы являются соединения, содержащие анионы сульфокислот (тозилат, трифторметансульфонат (трифлат, TfO^-), метилсульфонат (мезилат, MsO^-), а также сульфат и гидросульфат). Именно сульфонатные производные поливалентного иода чаще всего используют в синтетической органической химии.²² Одна из важнейших областей применения сульфонов поливалентного иода — синтез труднодоступных ковалентных тозилатов, трифлатов, фторсульфатов^{23–26} и т.д.

Органические сульфонатные производные трехвалентного иода, как и остальные представители этого класса соединений, имеют общее название — иодозосоли,⁴ что отражает происхождение всех этих производных от иодозосоединений и соответствующих кислот (аналогично взаимодействию оснований с кислотами, приводящему к образованию соли).



Эту аналогию дополняет тот факт, что обработка любого арилодосульфоната сильной щелочью приводит к исходному иодозосоединению.⁴

Т.М.Касумов. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории химии фторсодержащих соединений ИФАН РАН, докторант кафедры органической химии химического факультета МГУ. Телефон (095) 939–5155.

Область научных интересов: электрофильное присоединение и замещение, органическая химия соединений гипервалентного иода и ксенона.

А.С.Козьмин. Доктор химических наук, профессор кафедры органической химии МГУ. Телефон (095) 960–6000.

Область научных интересов: органический синтез.

Н.С.Зефирова. Академик, профессор кафедры органической химии МГУ. Телефон (095) 939–0290.

Область научных интересов: органический синтез и математическая химия.

Дата поступления 27 августа 1996 г.

Иодозосоли, как правило, стабильны и могут быть легко получены, а потому они нашли широкое применение в органическом синтезе.

В последние годы синтезирован широкий круг органических реагентов поливалентного иода с различными сульфонатными лигандами у атома иода, такие как фенил-иодозосульфаты,²⁷ гидроксид(мезилокси)иодарены,²⁸ перфторалкилодосо(гидроксид)тозилаты,^{29–31} μ -оксобис(трифторметансульфонато)фенилоидинан.^{23,32} Исследование их реакционной способности показало, что перфторалкил- и арилодосопроизводные, содержащие в качестве заместителей у атома иода нуклеофугные сульфонатные и сульфатные группы, являются удобными реагентами для функционализации олефинов в винильные дисульфонаты и циклические сульфаты.^{27,28} В то же время при взаимодействии с алкил-иодидами иодозосульфаты проявляют окислительные деиодирующие свойства. Продуктами этих реакций являются ковалентные моносulfаты.³³

Свойства других органических сульфонатных производных гипервалентного иода подробно изучены в работах американских^{21,34–38} и японских^{39–41} авторов. Химии этих соединений посвящен ряд обзоров (см., например,^{7,42,43}). Однако неорганические сульфаты и сульфонаты гипервалентного иода в этих обзорах даже не упомянуты. Это побудило нас систематизировать работы, посвященные строению, методам получения и химическим свойствам неорганических сульфонов и сульфатов поливалентного иода. Для удобства изложения в дальнейшем вместо термина «неорганические сульфонаты и сульфаты поливалентного иода» мы будем употреблять просто «сульфонаты и сульфаты поливалентного иода».

II. Строение сульфонов и сульфатов поливалентного иода

Хотя химия органических производных поливалентного иода хорошо изучена и их номенклатура разработана, полная классификация многочисленных сульфонов и сульфатов иода (органических и неорганических) до сих пор отсутствует. Одна из наиболее распространенных классификаций органических (и, в частности, сульфонатных и сульфатных) производных трехвалентного иода основана на

формальном рассмотрении количества углеродных и гетероатомных лигандов у атома иода.^{4,7} При таком подходе родственные органические сульфонаты часто рассматриваются как разные структурные классы. В то же время трехвалентное состояние атома иода во всех органических сульфонатах и сульфатах поливалентного иода (например, $\text{RI}(\text{HSO}_4)_2$, $\text{RfI}(\text{OSO}_2\text{F})_2$, $\text{PhI}^+\text{OSO}_3^-$, $\text{PhI}(\text{OH})\text{OTs}$, $\text{PhI}(\text{OH})\text{OMs}$, $\text{Ar}_2\text{I}^+\text{OSO}_2\text{X}^-$ ($\text{X} = \text{OH}, \text{F}, \text{CF}_3$), $\text{RPhI}^+\text{TfO}^-$) служит доводом в пользу применения классификации, построенной исходя из валентного состояния иода.

При разработке систематизации неорганических сульфонов и сульфатов поливалентного иода за основу была взята классификация по валентности атома иода и типу сульфонатного и сульфатного лиганда. В табл. 1 представлены основные типы известных сульфонов и сульфатов поливалентного иода. Неорганические производные представлены в двух подгруппах, соответствующих I(III) и I(V).

До появления работы⁴⁴, в которой с помощью рентгеноструктурного анализа (РСА) была однозначно установлена структура фторсульфата иода как соединения I(III) — $\text{I}(\text{OSO}_2\text{F})_2\text{I}$ (**1**), — большинство авторов^{45–49} рассматривали этот реагент как одновалентное производное иода. И хотя для трифлата иода аналогичные структурные данные отсутствуют, правомерно было бы (по аналогии с **1**) предположить, что это соединение, которое обычно описывают формулой $\text{I}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2\text{I}$, тоже имеет «димерную» структуру типа $\text{I}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2\text{I}$ (**2**). Убедительным доводом в пользу этого предположения является одинаковое поведение этих двух реагентов в реакции с галогенами.⁵⁰ Поэтому при дальнейшем изложении для фторсульфата и трифлата иода нами будут использоваться формулы **1** и **2**, а не $\text{I}(\text{OSO}_2\text{F})$ и $\text{I}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)$ соответственно.

Анализ литературных данных показывает, что номенклатура сульфонов и сульфатов иода также неоднозначна, поскольку для них используются несколько различных названий. В табл. 1 для сульфонов и сульфатов иода приведены наиболее распространенные названия этих соединений.

Строение сульфонов и сульфатов поливалентного иода изучено на примере отдельных представителей. В большинстве случаев эти соединения охарактеризованы с помощью спектральных (ЯМР ^{19}F , КР, УФ-, ИК-спектроскопия), а

Таблица 1. Типы неорганических сульфонов и сульфатов поливалентного иода.

Лиганд	Соединение I(III)	Название соединения	Соединение I(V)	Название соединения
OSO_2F	$\text{I}(\text{OSO}_2\text{F})_2\text{I}$	Фторсульфат иода	$\text{I}(\text{OSO}_2\text{F})_5$	Пентафторсульфат иода
	$\text{I}_2\text{HalOSO}_2\text{F}$, $\text{IHal}_2\text{OSO}_2\text{F}$, $\text{IHal}^+\text{Hal}^-\text{OSO}_2\text{F}$, (Hal = Cl, Br, I)	Интергалоген- фторсульфаты иода	$\text{IF}_n(\text{OSO}_2\text{F})_{5-n}$	
	$\text{I}(\text{OSO}_2\text{F})_3$	Трис(фторсульфат) иода		
	$\text{M}[\text{I}(\text{OSO}_2\text{F})_4]$ (M = Na, K), $[\text{I}(\text{SO}_3\text{F})_2]_2^+[\text{Sn}(\text{SO}_3\text{F})_6]^{2-}$ (OI) OSO_2F	Комплексные соли		
OSO_2CF_3	$\text{I}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2\text{I}$	Иодозилфторсульфат	$(\text{O}_2\text{I})\text{OSO}_2\text{F}$	Иодилфторсульфат
	$\text{IHal}_2\text{OSO}_2\text{CF}_3$ (Hal = Cl, Br, I)	Трифлат иода		
	$\text{I}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3$	Интергалоген- трифлаты иода		
	$\text{M}[\text{I}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_4]$ (M = K, Rb, Cs) (OI) OSO_2CF_3	Трис(трифлат) иода Комплексные соли		
SO_4	$\text{I}_2(\text{SO}_4)_3$	Иодозилтрифлат	$(\text{O}_2\text{I})\text{OSO}_2\text{CF}_3$	Иодилтрифлат
	$(\text{OI})_2\text{SO}_4$	Сульфат иода		
HSO_4	$\text{I}(\text{HSO}_4)_3$	Иодозилсульфат		
	$(\text{OI})\text{HSO}_4$	Гидросульфат иода		
HS_2O_7		Иодозилгидросульфат	$(\text{O}_2\text{I})\text{HSO}_4$	Иодилгидросульфат
			$(\text{O}_2\text{I})\text{HS}_2\text{O}_7$	Иодилгидропиросульфат

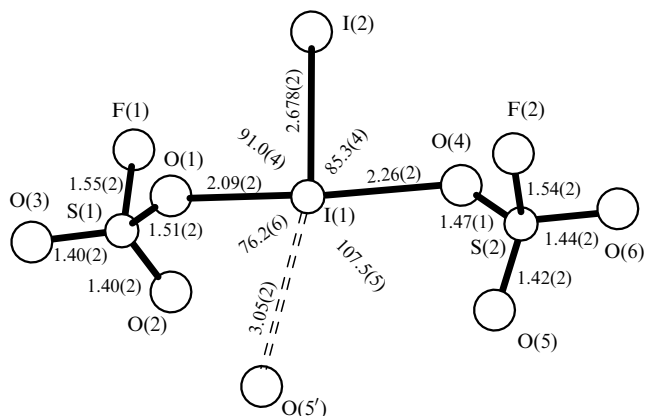


Рис. 1. Молекулярная структура $I(OSO_2F_2)I$ (1). Приведены длины связей (в Å) и валентные углы (в град).

структура фторсульфата йода **1** изучена с помощью РСА.⁴⁴ Основной особенностью этого соединения является то, что обе фторсульфатные группы связаны с одним атомом йода (т.е. один атом йода формально находится в состоянии окисления +3, а другой –1). Если учесть наличие двух свободных электронных пар, то общая геометрия связей у атома йода (+3) представляет собой искаженную тригональную бипирамиду (Т-образное строение), что соответствует гипервалентной природе этого соединения. Длины связей $I-O$ (2.26 Å) больше суммы ковалентных радиусов атомов I и O , что свидетельствует об определенной степени ионности этой связи. Важной особенностью геометрии фторсульфата **1** является существование межмолекулярной связи $O...I$ длиной 3.05 Å. Эта связь расположена почти напротив связи $I-I$ и приводит к искажению плоскости, в которой расположены остальные связи лигандов с «центральным» атомом йода. На рис. 1 приведены основные структурные параметры молекулы **1**.

Соединения рассматриваемой группы относятся к типу структур 10-I-3 по классификации Мартина поликоординационных производных элементов главных групп.⁵¹ Иными словами, центральный атом йода имеет 10 электронов в валентной сфере (включая 2 свободные электронные пары) и окружен тремя лигандами. Экваториальные положения заняты атомом йода (–1) и двумя неподеленными парами электронов. В аксиальных положениях находятся фторсульфатные группы. Как известно из многочисленных рентгеноструктурных исследований,^{52–56} такие же структурные особенности характерны для органических производных трехвалентного йода. Структура $I(OSO_2F_2)_2I$ напоминает также структуры комплексов переходных металлов.

Структуры трис(фторсульфатов) и трифлатов йода исследованы кондуктометрическими, калориметрическими и спектроскопическими методами. Обнаружено, что в растворах соответствующих кислот они являются электролитами. Высокую удельную электропроводность трис(сульфонатов) йода объясняют их самоионизацией:^{57, 58}



Трис(сульфонаты) йода изучены также с помощью ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) и мессбауэровской спектроскопии.⁵⁹ Результаты этих исследований, а также данные РСА родственного трис(ацетата) йода, $I(OCOCH_3)_3$ показывают, что эти соединения, как и другие производные трехвалентного йода, также имеют Т-образную конфигурацию.⁵⁹

На основании спектральных характеристик интергалогенфторсульфатов и -трифлатов можно заключить, что,

будучи трехвалентными производными йода, эти молекулы по своей геометрии должны быть идентичны остальным соединениям этого класса.^{49, 60}

Предварительные выводы о строении иодозильных и иодильных сульфатов базируются на некоторых физико-химических свойствах этих соединений. Нерастворимость иодозильных и иодильных производных в соответствующих кислотах служит основным доводом в пользу их полимерного строения.^{61, 62} Постулированное в работе⁶³ ассоциативное строение иодил- и иодозилсульфонатов может быть обусловлено мостиковым связыванием сульфатных групп или образованием цепей с фрагментом $-I-O-I-$. О такой ассоциации свидетельствует и спектр комбинационного рассеяния⁶³ иодилфторсульфата $(OI)SO_3F$ (**3**), который не диссоциирует на ионы O_2I^+ и SO_3F^- . Сдвиг полосы поглощения O_2I -группы в коротковолновую область на 50 см^{-1} свидетельствует о полимерном строении этого соединения. Колебательные спектры иодил- и иодозилсульфонатов также свидетельствуют о полимерном строении этих соединений. В частности, наличие полосы колебательных частот при 650 см^{-1} для иодозилфторсульфата $(OI)SO_3F$ (**4**), указывает на сильную ассоциацию группы OI и образование цепей $-I-O-I-$. Кроме того, в спектре этого соединения присутствуют полосы колебательных частот при 1350, 1150 и 1000 см^{-1} , принадлежащие SO_3 -фрагменту. Первые две полосы характерны для бидентатных мостиковых SO_3 -групп, а третья, имеющая более низкую частоту, — для монодентатной.⁶² Основываясь на спектральных характеристиках иодозилфторсульфата и структурных особенностях других производных поливалентного йода, можно предположить, что молекула соединения **4** представляет собой тригональную бипирамиду, причем один атом кислорода и две неподеленные электронные пары находятся в вершинах основания, а кислородные атомы фторсульфатных групп занимают аксиальные положения.

Из всех полимерных сульфатов и сульфонов йода, с помощью РСА была изучена⁶⁴ только структура иодозилсульфата $(OI)_2SO_4$ (**5**). Полученные данные свидетельствуют о слоистой структуре этого вещества (сендвичеобразные слои, расположенные параллельно плоскости 001). Каждый слой, в свою очередь, состоит из бесконечных спиральных цепочек (OI) , связанных друг с другом тетраэдрами SO_4 (рис. 2). Следует отметить, что такое же строение для соединения **5** было предложено⁶³ на основании колебательных спектров.

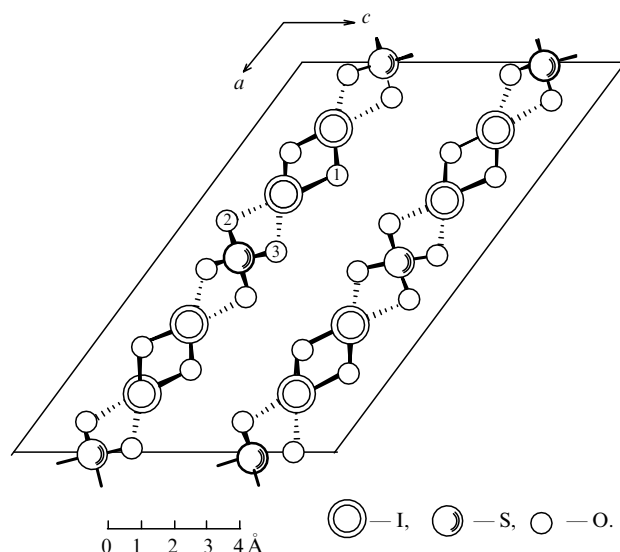
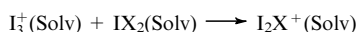


Рис. 2. Проекция полимерной цепи $(OI)_2SO_4$ вдоль плоскости 010.

Если учесть наличие двух свободных электронных пар, то общая геометрия связей у атома иода будет представлять собой искаженную тетрагональную бипирамиду, в центре которой находится атом иода. При этом четыре атома кислорода находятся в экваториальной плоскости, а две свободные электронные пары занимают аксиальные положения. Длины связей I—O различаются и имеют следующие значения: I—O(1) 1.97, I—O(2) 2.53 и I—O(3) 2.42 Å.

Молекулярная структура иодозилсульфата (5) объясняет нестабильность этого соединения по отношению к влаге. Молекулы воды легко атакуют SO₄-группы, давая H₂SO₄, при этом группа IO превращается в I₂O₃.⁶⁴

Ценную информацию о реакционной способности неорганических сульфатов поливалентного иода можно получить, изучая их электролитическую диссоциацию. Исследование электропроводности растворов фторсульфатов, трифлатов и сульфатов в концентрированной серной кислоте показало, что большинство сульфатных производных диссоциирует в растворах.^{65–67} Установлено также, что фторсульфатный лиганд в трис(фторсульфате) (6) легко обменивается на трифлатный в растворе трифторметансульфоновой кислоты.⁶⁷ Найдено, что фторсульфоновая (HSO₃F) и пироксерная (H₂S₂O₇) кислоты являются подходящими растворителями для интергалогенфторсульфатов иода(III).^{50,60} Кондуктометрические и спектроскопические исследования растворов этих соединений свидетельствуют о полной ионной диссоциации сульфатов иода и о количественном образовании сольватированных катионов IX₂⁺(Solv) и I₂X⁺(Solv) в этих кислотах. Изучение поведения растворов и расплавов эквимольной смеси I₃OSO₂F (7) и IX₂OSO₂F показывает наличие обмена галогенидных лигандов.



X = Cl, Br.

На ионный характер связи иод—лиганд указывают и данные рентгеноструктурного анализа,^{45,64} из которых следует, что в отличие от органических сульфатов трехвалентного иода, где увеличение нуклеофугности лиганда приводит к увеличению степени ионности связи (т.е. к увеличению длины связи I—O), в иодозилсульфате (4) связь I—O (2.47 и 2.53 Å⁶⁴) примерно на 0.2 Å длиннее связи I—O в фторсульфате иода (1), несмотря на супернуклеофугность фторсульфатной группы. Такая кажущаяся аномалия может объясняться тем, что в отличие от фторсульфата 1, где атом иода связан с двумя атомами кислорода, в соединении 5 (благодаря полимерному строению иодозилсульфата) он связан с четырьмя атомами кислорода. Таким образом можно ожидать, что иодозилсульфат будет более сильным электрофилом, чем фторсульфат иода.

Данные о строении неорганических сульфатных и сульфатных производных поливалентного иода свидетельствуют о наличии отчетливой взаимосвязи между природой лигандов у атома иода и строением данного сульфата. Можно ожидать также зависимости реакционной способности и физико-химических свойств этих соединений от природы и количества лигандов и, в частности, усиления электрофильных свойств с увеличением числа и нуклеофугности сульфатных или сульфатных остатков.

III. Способы получения сульфатов и сульфатов поливалентного иода

Довольно активное развитие химии этого класса соединений привело к созданию разнообразных методов их синтеза, основная часть которых рассмотрена в обзорах^{68–70}, опубликованных в 1970 и 1974 гг. В то же время синтетические достижения последних лет практически не обобщены, а в недавно опубликованном обзоре⁷¹ методам синтеза сульфо-

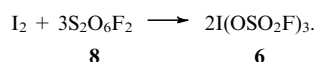
натов иода уделено лишь несколько строк. Мы попытались восполнить этот пробел.

1. Фторсульфаты иода

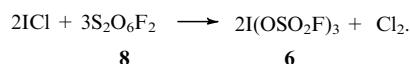
В большинстве случаев для синтеза разных сульфатов иода применяют специфические методы. Для получения фторсульфатов иода, хлора и брома наиболее удобным исходным веществом остается пероксидисульфурилдифторид (8).⁷² Хотя это соединение принадлежит к классу пероксидов, оно отличается от большинства известных пероксидов полным отсутствием взрывчатых свойств и высокой стабильностью в индивидуальном состоянии.²⁵

Вследствие легкости диссоциации пероксидисульфурилдифторида на относительно устойчивые свободные радикалы большинство реакций этого соединения (в том числе взаимодействие с галогенами) протекает, вероятно, с участием фторсульфатного радикала.^{73,74} Реакция пероксида 8 с галогенами приводит к образованию ряда различных производных фторсульфата данного галогена. В 1959 г. таким образом был получен первый галогенфторсульфат — фторсульфат фтора.⁷⁵ Фторсульфат иода был впервые получен с использованием другого соединения, а именно, фторсульфата серебра.⁷⁶ Однако из-за дороговизны исходного реагента этот метод не нашел практического применения и в дальнейшем для синтеза фторсульфата иода в основном применялся пероксидисульфурилдифторид.⁷⁷

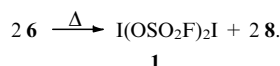
Реакция иода с избытком пероксидисульфурилдифторида с хорошим выходом приводит к трис(фторсульфату) иода (6).⁵⁸



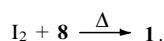
Главным достоинством метода является то, что после проведения реакции необходимо лишь удалить избыток пероксида в вакууме, дополнительная очистка продукта не требуется. Трис(фторсульфат) иода представляет собой нелетучее твердое вещество (т. пл. 32°C), которое довольно легко гидролизуетс водой.⁷⁸ Его можно получить также взаимодействием пероксида 8 с хлоридом иода.⁷²



Другой распространенный фторсульфат 1, впервые был получен в 1965 г. термическим разложением трис(фторсульфата) иода.⁴⁹

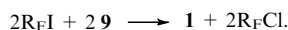
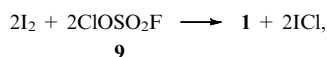


Соединение 1 представляет собой нелетучее диамагнитное твердое вещество.⁴⁹ Альтернативным и более удобным методом синтеза фторсульфата иода 1 является окисление иода эквимольным количеством пероксидисульфурилдифторида при нагревании.⁴⁹

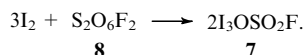


При стехиометрическом соотношении субстратов главным продуктом реакции является монофторсульфат иода 1. Однако в системе I₂—S₂O₆F₂ кроме соединений 1 и 6 образуются и другие фторсульфаты иода типа I_nOSO₂F, что будет обсуждаться ниже.

Сравнительно недавно⁷⁹ был предложен еще один способ получения соединения 1. Он заключается в окислении элементарного иода или перфторалкилиодидов более мягким окислителем — фторсульфатом хлора ClOSO₂F (9).



При взаимодействии пероксидисульфурилдифторида (**8**) с избытком иода образуется триодмонофторсульфат (**7**).⁴⁹

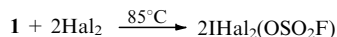
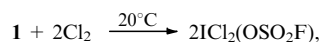


Высокий выход продукта достигается при введении в реакцию небольшого избытка иода относительно его стехиометрического количества и медленным нагреванием реакционной смеси до 85°C. Триодмонофторсульфат (**7**) является твердым гигроскопическим веществом, которое плавится при 92°C с выделением иода.

При изучении магнитных, криоскопических и спектральных свойства системы $\text{I}_2\text{--S}_2\text{O}_6\text{F}_2$ было обнаружено, что в зависимости от мольной доли пероксида фторсульфоновой кислоты в этой системе могут образовываться несколько разных фторсульфатов иода.⁸⁰ Результаты этого исследования представлены в виде зависимости температуры плавления системы от мольной доли соединения **8** (рис. 3). Максимумы на графике соответствуют разным фторсульфатам иода. В частности, авторам удалось идентифицировать в этой системе соединения $\text{I}_7\text{OSO}_2\text{F}$, $\text{I}_3\text{OSO}_2\text{F}$ (**7**), $\text{I}(\text{OSO}_2\text{F})_2\text{I}$ (**1**) и $\text{I}(\text{OSO}_2\text{F})_3$ (**6**). Измерением температуры замерзания были определены молекулярные массы компонентов.

Другими наиболее распространенными представителями фторсульфатов трехвалентного иода являются интергалогенфторсульфаты. Для их синтеза можно использовать два различных подхода. Во-первых, прямое введение галогена или интергалогена в молекулу фторсульфата иода.⁵⁰ Во-вторых, обмен галогенидных лигандов у атома иода в интергалогенфторсульфате иода или двух атомов иода в триодмонофторсульфате на другие галогены.^{50,81}

Первый путь имеет ограничения в синтетическом плане. Реакция с хлором протекает спонтанно при комнатной температуре, тогда как реакция с бромом и иодом инициируется при нагревании смеси до 85°C.



$\text{Hal} = \text{Br}, \text{I}.$

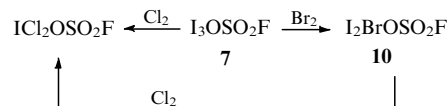
Твердые продукты реакции медленно выкристаллизовываются из расплава, а избыток галогена легко удаляется

упариванием в вакууме при выдерживании образца ниже комнатной температуры. Однако в случае интергалогенов ICl и IBr , которые являются ионизирующими растворителями, выделить кристаллические продукты из вязкого раствора с избытком интергалогена удастся с трудом.

Попытка получить диодбромфторсульфат $\text{I}_2\text{BrOSO}_2\text{F}$ (**10**) присоединением элементарного иода к фторсульфату брома окончилась неудачей. В результате реакции были получены соединения **1** и **7**.⁶⁰ В тех случаях, когда реакционную смесь выдерживали при комнатной температуре, бром улетучивался, а избыток реагента давал комплекс с фторсульфатом иода **1**.

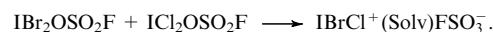
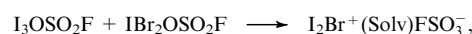
Таким образом, если галоген в молекуле Hal_2 является более электроноакцепторным, чем галогенидные лиганды у атома иода в интергалогенах, то в результате реакции образуются новые интергалогенфторсульфаты. В остальных случаях происходит замещение галогена в соединении $\text{Hal}(\text{OSO}_2\text{F})_2\text{Hal}$.

Второй подход к синтезу интергалогенфторсульфатов иода(III), заключающийся в замене галогенидных лигандов у атома иода, применяется чаще.⁶⁰ В качестве исходных соединений для синтеза различных интергалогенов используют соединения **7** и **10**. Приведены некоторые примеры подобных реакций.

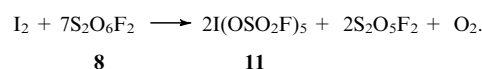


Как и в реакциях присоединения, в этих случаях основной движущей силой процессов является более высокая электроотрицательность заменяемого атома галогена, по сравнению с заменяемым. Возможно, эти реакции протекают с образованием интермедиатов типа $\text{IX}_2\text{X}'_2\text{SO}_3\text{F}$, где $\text{X} = \text{I}$ или Br , $\text{X}' = \text{Cl}$ или Br . Однако никаких экспериментальных данных, подтверждающих существование подобных промежуточных веществ, не получено. Мы предполагаем, что это связано с их низкой стабильностью.

Результаты исследования УФ-спектров и электропроводности расплавов смеси симметричных поли- и интергалогенфторсульфатов или их растворов в сильных кислотах свидетельствуют об образовании несимметричных катионов интергалогенов. Одинаковый характер реакций галогенного обмена как в растворах, так и в расплавах объясняется тем, что в обоих случаях имеет место ионная диссоциация субстратов. Результаты обменных реакций определяются энтропийным и энтропийным факторами, благоприятствующими образованию термодинамически более устойчивого несимметричного катиона по сравнению с симметричным.



Трехвалентное состояние иода является наиболее характерным, достигаемым при окислении иода пероксидисульфурилдифторидом (**8**). Однако при нагревании реакционной смеси до 90–130°C и введении избытка пероксида **8** (мольное соотношение исходных реагентов составляло 1 : 7) авторам работы⁴⁹ удалось выделить пентафторсульфат иода (**11**).



Это же соединение образуется при пиролизе трис(фторсульфата) иода (**6**).⁴⁹

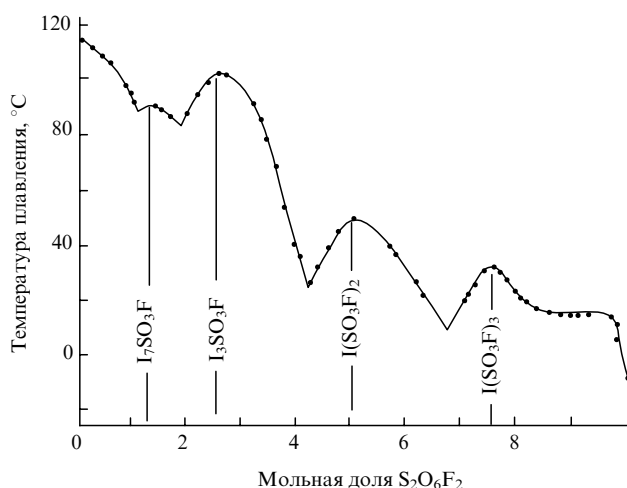
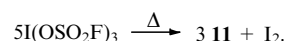
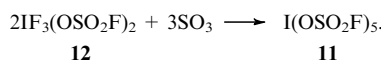
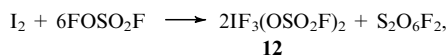


Рис. 3. Система $\text{I}_2\text{--S}_2\text{O}_6\text{F}_2$.

Имеются сведения об образовании пентафторсульфата иода при обработке серным ангидридом другого пятивалентного фторсульфатного производного иода, а именно трифторбис(фторсульфата) иода (**12**).⁴⁹

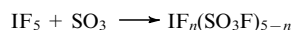


Необходимый для этой реакции трифторбис(фторсульфат) иода можно получить взаимодействием иода с избытком фторсульфата фтора при комнатной температуре.⁸²



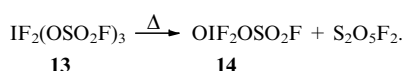
После удаления пероксида и избытка гипохлорита получают продукт реакции **12** с количественным выходом. Как и следовало ожидать, спектр ЯМР ¹⁹F трифторбис(фторсульфата) иода (**12**) указывает на два типа возможного окружения атома фтора. При 25°C связанные с иодом атомы фтора дают широкую полосу, которая при –10°C расщепляется на два пика с соотношением площадей 2:1.⁸² Незэквивалентность атомов фтора неразличима для *цис*- и *транс*-изомеров трифторбис(фторсульфата) иода, что согласуется с предполагаемой тетрагональной бипирамидальной структурой **12**.

Недавно было показано, что соединение **12**, а также другие его аналоги с общей формулой $\text{IF}_n(\text{OSO}_2\text{F})_{5-n}$ можно получить внедрением серного ангидрида по связи I–F в пентафториде иода.⁸³ При этом, варьируя молярное соотношение исходных реагентов, можно целенаправленно получать тот или иной реагент.



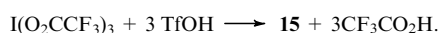
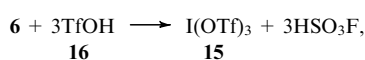
$n=0-5$.

Обнаружено, что термолитиз одного из соединений этой серии, а именно дифтортрис(фторсульфата) иода $\text{IF}_2(\text{OSO}_2\text{F})_3$ (**13**), приводит к соединению, описываемому формулой $\text{OIF}_2\text{OSO}_2\text{F}$ (**14**).



2. Трифлаты иода

Прямых способов синтеза трифлатов иода, за исключением иодозил- и иодилтрифлатов, синтез которых будет рассматриваться ниже в разделе иодозил- и иодилсульфонатов, не существует. Поэтому эти соединения получают обменной реакцией производных трехвалентного иода, включающих остатки кислородсодержащих кислот, с трифторметансульфокислотой, которая вытесняет анион более слабой кислоты из такого производного иода. Например, способы получения трис(трифлата) иода (**15**) из трис(фторсульфата) **6** и трис(трифторацетата) иода основаны на более высокой кислотности трифторметансульфоновой кислоты (**16**) по сравнению с фторсульфоновой и трифторуксусной кислотами.^{59, 67}



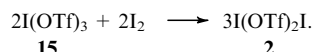
Трис(трифлат) иода **15** можно получить также *in situ*, не выделяя промежуточного трис(фторсульфата) иода, при реакции с пероксидисульфурилдифторидом в присутствии трифторметансульфокислоты.⁶⁷



Эти реакции не приводят к образованию смешанных соединений типа $\text{I}(\text{OSO}_2\text{F})_x(\text{OTf})_{3-x}$, поскольку трис(трифлат) иода **15** растворяется только в трифторметансульфокислоте, а соответствующий фторсульфат — в HOSO_2F и HOTf .

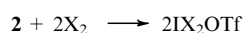
Трис(трифлат) иода **15** представляет собой белое гигроскопичное твердое вещество с т.пл. 119°C, стабильное при нагревании до 170°C в вакууме.

Единственным приемлемым способом получения монотрифлата иода **2** до настоящего времени остается реакция трис(трифлата) иода с эквимолярным количеством иода.⁶⁷



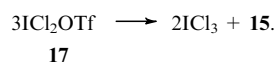
Трифлат иода **2** — гигроскопичное твердое вещество коричневого цвета с т.пл. 122°C. При нагревании выше 170°C оно разлагается.

Интергалогентрифлаты, аналогично интергалогенфторсульфатам, образуются в результате окислительного присоединения галогенов к трифлату иода **2**.⁵⁰



X = Cl, Br, I.

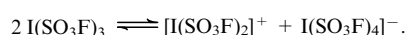
Хотя в эту реакцию вступают различные галогены, однако в чистом виде удалось выделить пока только продукт присоединения брома.⁵⁰ Как показывают спектральные исследования, при комнатной температуре дихлориод(III) трифлат (**17**) очень неустойчив и легко разлагается.



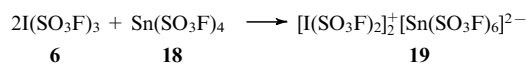
Иод присоединяется к трифлату иода **2** при расплавлении последнего, однако выделить продукт реакции не удалось,⁶⁷ вероятно потому, что трииодтрифлат I_3OTf при этой температуре разлагается.

3. Комплексные соли трис(сульфонатов) иода

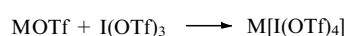
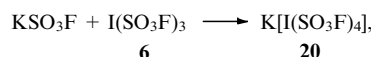
Как отмечалось выше, сульфонаты иода в растворах соответствующих кислот самоионизируются. Такое превращение помогает объяснить амфотерные свойства сульфонатов иода.



Основной характер трис(фторсульфата) иода **6** проявляется в его реакции с тетрафторсульфонатом олова (**18**) в пероксидисульфурилдифториде.⁶⁵ Продуктом реакции является комплексная соль **19** ярко-желтого цвета.



В то же время в реакции с сульфонатами щелочных металлов трис(сульфонаты) иода проявляют кислотные свойства.^{65, 67}

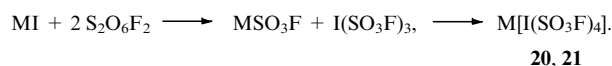


M = K, Rb, Cs.

Эти реакции весьма удобны для синтеза производных тетракис(сульфонатов) иода.

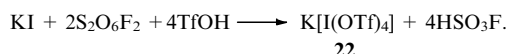
Альтернативным способом получения комплексной соли **20** и ее натриевого аналога **21** является взаимодействие

иодидов натрия и калия с избытком пероксидисульфурилдифторида (**8**) при комнатной температуре.^{84,85} В этих реакциях вместо замещения атома иода происходит его окисление до трехвалентного состояния. Авторы полагают, что сначала образуются соответствующие соли фторсульфоновой кислоты MSO_3F ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}$) и трис(фторсульфат) иода, превращающиеся в дальнейшем в комплексные соли $\text{M}[\text{I}(\text{SO}_3\text{F})_4]$ (**20**, **21**).

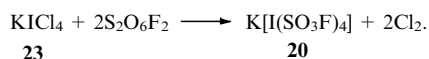


$\text{M} = \text{K}$ (**20**), Na (**21**).

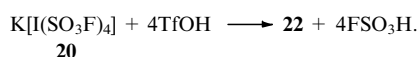
Трифлатные четырехкоординационные иодаты (**22**) образуются при окислении иодидов щелочных металлов пероксидисульфурилдифторидом в трифторметансульфокислоте.⁶⁷



Еще одним способом синтеза комплексных солей сульфонов является обмен лигандов у четырехкоординированного атома иода. В этом случае исходным реагентом для получения соли **20** служит тетрахлориодат калия **23**.⁸⁵



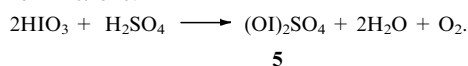
Аналогичную трифлатную соль **22** получают обменом фторсульфатной группы на трифлатную при взаимодействии комплексной соли **20** с избытком трифторметансульфоновой кислоты **16**.⁶⁷



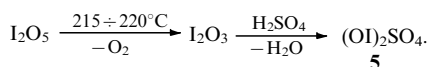
4. Иодозил- и иодилсульфонаты и -сульфаты

Анализ различных типов сульфонов иода, приведенных в табл. 1, позволяет сделать вывод о том, что среди неорганических производных наиболее распространенными являются иодозил- и иодилсульфонаты. Поэтому представляется целесообразным специально рассмотреть методы получения иодозил(или иодозо)сульфонов, которые содержат группу OI и являются производными $\text{I}(\text{III})$, и иодилсульфонов, имеющих фрагмент O_2I и относящихся к производным $\text{I}(\text{V})$.

Первые попытки синтеза иодозилсульфонов относятся к концу прошлого века. Как уже упоминалось выше, первый представитель этого класса — иодозилсульфат (**5**, реагент Шреттена) — был получен еще в 1898 г.⁸⁶ термическим разложением иодноватой кислоты в концентрированной серной кислоте.⁸⁶

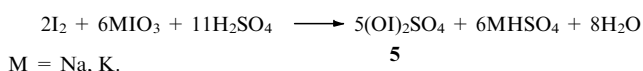


Позднее иодозилсульфат **5** получили[†] нагреванием ангидрида иодноватой кислоты в концентрированной серной кислоте.⁸⁷ Авторы полагают, что в ходе реакции на первой стадии пентаоксид иода I_2O_5 разлагается до триоксида I_2O_3 . Триоксид иода, обладающий основными свойствами, в свою очередь взаимодействует с серной кислотой, в результате чего образуется иодозилсульфат (**5**).

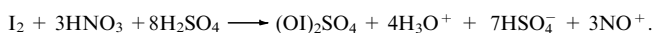


Позднее для синтеза иодозилсульфата использовали окислительно-восстановительную реакцию между элемен-

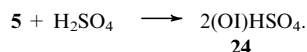
тарным иодом и натриевой(калиевой) солью иодноватой кислоты в концентрированной серной кислоте.⁸⁸



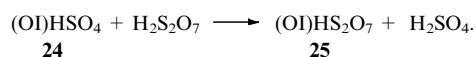
В дальнейшем для синтеза иодозилсульфата **5** в качестве окислителя была использована концентрированная азотная кислота.⁸⁸



Иодозилсульфат (**5**), способен реагировать с серной кислотой, давая иодозилгидросульфат (**24**).⁷⁰

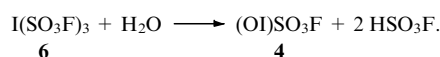


Соединение **24** нестабильно и, как полагают авторы,⁷⁰ полимеризуется. Однако оно может служить исходным соединением при получении еще одного соединения трехвалентного иода, а именно иодозилгидроперсульфата (**25**).

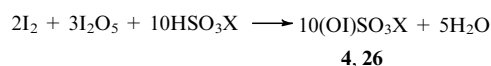


В отличие от исходного иодозилгидросульфата **24**, для соединения **25** на основании кондуктометрических и спектроскопических исследований предложено ионное строение.⁷⁰

Иодозилфторсульфат (**4**) был получен впервые в 1960 г. как продукт гидролиза трис(фторсульфата) иода.⁵⁸

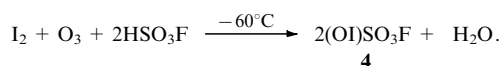


Тогда же были изучены его структура и свойства.⁶² Позже это соединение и родственный ему иодозилтрифлат (**26**) были получены в реакции иода с пентаоксидом иода и соответствующей кислотой.⁶²

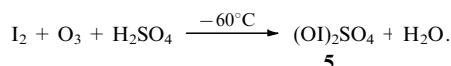


$\text{X} = \text{F}$ (**4**), CF_3 (**26**).

В 1980 г. был предложен новый способ получения иодозилфторсульфата **4** окислением иода озоном в мягких условиях в соответствующей кислоте.⁸⁹

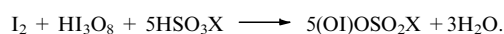


Аналогичным образом был синтезирован и иодозилсульфат (**5**).



Однако существенные недостатки этого метода, связанные с применением газообразного озона, не позволяют использовать эту реакцию в качестве препаративного метода.

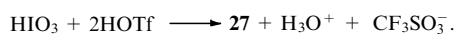
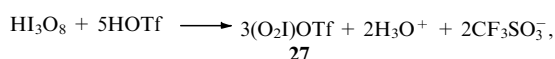
Сульфонатные иодозилпроизводные можно получить также, заменив ангидрид иодноватой кислоты на соответствующую кислоту HIO_3 или HI_3O_8 .^{62,86}



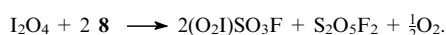
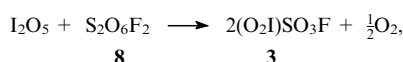
$\text{X} = \text{F}, \text{CF}_3.$

[†] В этой же работе⁸⁷ было впервые установлено строение иодозилсульфата.

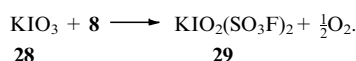
При проведении двух последних реакций в трифторметансульфоновой кислоте в отсутствие иода вместо иодозилтрифлата **26** образуется иодилтрифлат (**27**).⁶²



Соответствующий иодилфторсульфат **3** формально можно рассматривать как продукт внедрения серного ангидрида по связи I—F иодилфторида O_2IF . К сожалению, получить иодилфторсульфат таким способом не удалось,⁹⁰ в то время как при взаимодействии пероксидисульфурилдифторида (**8**) с пента- и тетраоксидами иода он образуется сравнительно легко.⁹⁰

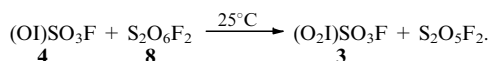


В то же время реакция пероксида **8** с калиевой солью иодной кислоты приводит к образованию соединения **29**.⁶¹

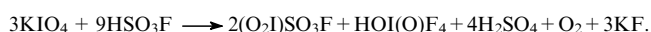


Спектры комбинационного рассеяния соединения **29** свидетельствуют о том, что это вещество представляет собой стехиометрическую смесь фторсульфата калия и иодилфторсульфата. Из этого следует, что, в отличие от трис(фторсульфата) иода, который образует комплексные соли, иодилфторсульфат не является акцептором фторсульфатной группы.⁶¹

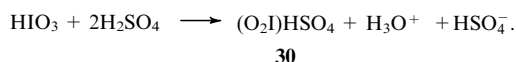
Окисление иодозилфторсульфата (**4**) пероксидом **8** приводит к иодилфторсульфату (**3**).⁶²



Альтернативным способом получения иодилфторсульфата является взаимодействие метаиодата калия с фторсульфоновой кислотой.⁹¹

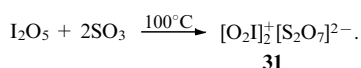


Данных о синтезе иодилсульфатов в литературе обнаружить не удалось, в то время как иодилгидросульфат (**30**) изучен хорошо. Это соединение было синтезировано при нагревании иодноватой кислоты в концентрированной серной кислоте.⁹²



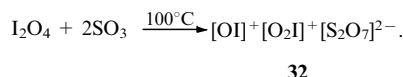
Иодилгидросульфат (**30**), так же как иодил- и иодозилсульфонаты, имеет полимерное строение. Однако в очень разбавленном растворе серной кислоты это соединение существует в виде сольватированного мономера $(\text{O}_2\text{I})\text{HSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$.⁹³ С увеличением концентрации кислоты из сольвата иодилгидросульфата элиминируется молекула растворителя, а иодильные фрагменты связываются друг с другом, образуя полимерные цепи.⁹³

Помимо иодилгидросульфатов существует также иодилпиросульфат (**31**), который легко образуется при нагревании иодного ангидрида с жидким серным ангидридом.⁹⁴



Иодилпиросульфат **31** образуется также при взаимодействии жидкого серного ангидрида с иодатом калия или

олова. Однако при использовании I_2O_4 был получен смешанный пиросульфат — иодозилиодилпиросульфат (**32**).⁹⁴



IV. Реакции сульфонов и сульфатов поливалентного иода

Сульфонаты и сульфаты поливалентного иода, синтезированные около века тому назад, лишь недавно привлекли внимание химиков-органиков как исключительно активные реагенты, позволяющие осуществить в ряде случаев недоступные ранее превращения. Особая ценность этих соединений обусловлена двумя особенностями их химического поведения: во-первых, они являются эффективными окислителями и, во-вторых, атом иода в этих соединениях проявляет ярко выраженные электрофильные свойства в реакциях с различными органическими субстратами. Варьируя степень окисления атома иода и природу гетероатомных лигандов, можно добиться существенных изменений в степени проявления этих свойств и таким образом управлять реакционной способностью сульфонов и сульфатов.

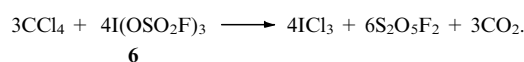
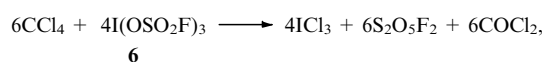
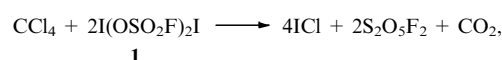
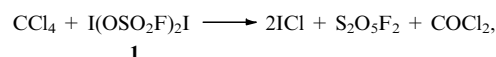
Ценную информацию о реакционной способности сульфонов иода могло бы дать обобщение литературных данных по реакциям этих соединений с алкилгалогенидами, олефинами и ароматическими соединениями. К сожалению, систематические исследования реакций сульфонов с этими субстратами не проводились. Имеющиеся данные весьма разрознены и касаются, в основном, лишь реакций иодозилсульфонов, фторсульфата иода и трис(фторсульфата) иода. Так, в детальных обзорах А.В.Фокина с сотр.,^{25,71} посвященных синтетическому применению галогенфторсульфатов, реакции фторсульфатов иода рассмотрены весьма бегло.

В связи с этим мы попытались систематизировать имеющиеся литературные данные по типам реакций сульфонов и сульфатов иода с ненасыщенными и ароматическими соединениями и алкилгалогенидами с целью выявления общих закономерностей протекания этих реакций в зависимости от природы гетероатомных лигандов у атома иода и его степени окисления.

1. Окислительное дегалогенирование

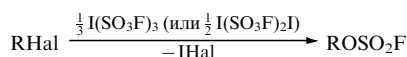
Прежде чем перейти к рассмотрению реакций окислительного дегалогенирования, следует отметить, что литературные данные о реакциях такого типа для трифлатов и сульфатов иода отсутствуют, в то время как окислительное дегалогенирование алкилгалогенидов фторсульфатами иода изучено достаточно хорошо.

В 1965 г. было обнаружено, что фторсульфат (**1**) и трис(фторсульфат) иода (**6**) при комнатной температуре энергично взаимодействуют с четыреххлористым углеродом.⁴⁹ В этих реакциях в зависимости от мольного соотношения субстратов CCl_4 может ступенчато окисляться до фосгена или углекислого газа.



Также легко фторсульфат иода окисляет хлороформ и трихлорфторметан.⁴⁹ При этом кроме фосгена, углекислого газа и ангидрида фторсульфоновой кислоты, выделяется свободный хлор. Было обнаружено, что фторсульфат иода (**1**) активно реагирует с пиридином, образуя желтое твердое гигроскопичное вещество.⁴⁹ Однако авторам не удалось идентифицировать образующиеся неустойчивые продукты. В реакциях с фторированными галогеналканами моно- и трис(фторсульфаты) иода проявляют меньшую активность, чем фторсульфаты других галогенов. Они не взаимодействуют с дихлордифторметаном и трифтортрихлорэтаном, а также с первичными перфторалкилбромидами.^{95, 96}

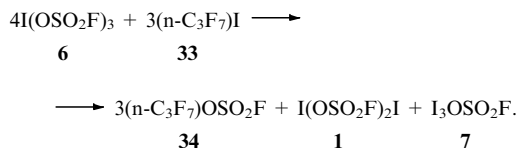
Вместе с тем фторсульфат иода и трис(фторсульфат) иода сравнительно легко реагируют с нефторированными алкилгалогенидами.⁹⁶



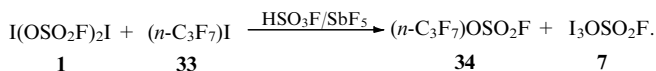
R = Me, Et; Hal = Cl, I.

(Было обнаружено, что в этих реакциях триодмоносфторсульфат вообще неактивен.⁷¹)

Благодаря наличию трех фторсульфатных лигандов у атома иода трис(фторсульфат) иода (**6**), как и следовало ожидать, проявляет более высокую реакционную способность по отношению к алкилгалогенидам, чем фторсульфат иода (**1**). Так, трис(фторсульфат) иода (**6**) замещает иод в перфторпропилиодиде (**33**) на фторсульфатную группу при 20–45°C, в то время как осуществить эту реакцию в случае фторсульфата иода (**1**) удается лишь в условиях суперкислотного катализа в среде фторсульфоновой кислоты, содержащей 15 мол. % SbF₅.



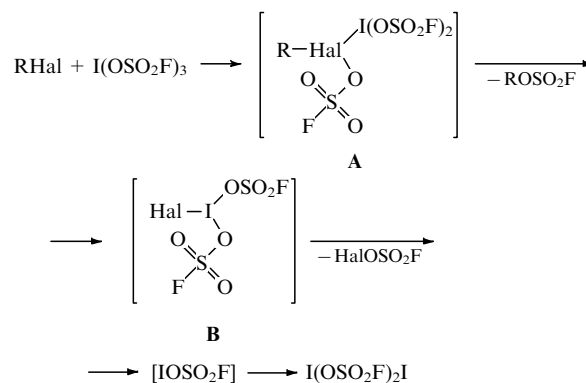
Этот процесс сопровождается небольшим экзотермическим эффектом.⁷¹



Основываясь на экспериментальных данных, авторы работы⁷¹ сделали вывод о том, что фторсульфаты иода по активности в реакциях с алкилгалогенидами могут быть расположены в следующий ряд: I(SO₃F)₃ > I(SO₃F)₂I > I₃SO₃F. Иначе говоря, активность фторсульфатов падает с уменьшением количества фторсульфатных лигандов.

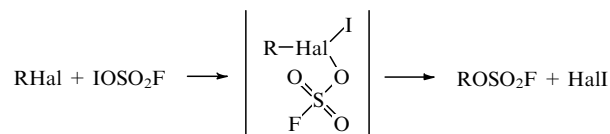
Количественная оценка окислительной способности фторсульфатов иода (по стационарным потенциалам, устанавливающимися на платине при ее погружении в исследуемые вещества) показала, что эти реагенты являются одними из сильнейших окислителей.⁹⁷ Полученные в работе⁹⁷ данные свидетельствуют о том, что приведенный выше ряд активности фторсульфатов в реакциях окислительного дегалогенирования совпадает с рядом изменения их окислительных свойств. Таким образом можно предположить, что именно окислительные свойства определяют реакционную способность фторсульфатов. Такое предположение подкрепляется симбатным увеличением окислительной и реакционной способностей фторсульфатов иода в сильноокислых средах (HSO₃F, HSO₃F/SbF₅).

В реакциях окислительного дегалогенирования RHal (Hal = I, Cl) иод легче, чем хлор, замещается на фторсульфатную группу. Увеличение электроноакцепторных свойств групп, находящихся при том же атоме углерода, что и замещаемый галоген, препятствует замещению атома галогена на фторсульфатную группу.⁷¹ На этом основании авторы предполагают, что при замещении атомов галогенов в RHal происходит их окисление фторсульфатами до трехвалентного состояния. Образующийся при этом интермедиат **A** разлагается с образованием соответствующего алкилфторсульфата и интермедиата **B**.



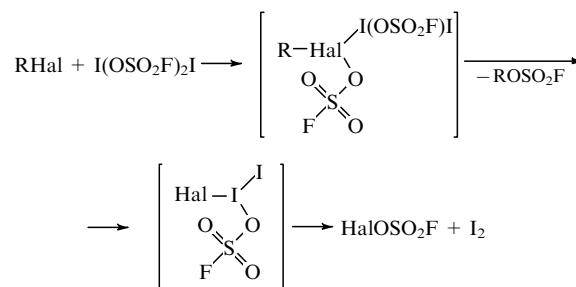
R = Me, Et; Hal = Cl, I.

Авторы работы⁹⁷, основываясь на ложном представлении о гипоиодитном строении фторсульфата иода, предложили следующую схему процесса окислительного дегалогенирования:



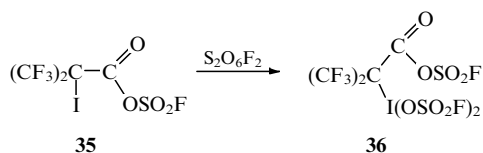
R = Me, Et; Hal = Cl, I.

Однако, если принять во внимание истинное строение фторсульфата иода в виде I(SO₃F)₂I,⁴⁴ то по аналогии с трис(фторсульфатом) иода **6**, следовало бы предположить следующий механизм:



R = Me, Et; Hal = Cl, I.

В пользу предложенного механизма замещения галогенов в алкилгалогенидах на фторсульфатную группу свидетельствуют полученные теми же авторами данные по взаимодействию трис(фторсульфата) иода (**6**) с фторолефинами⁹⁸ и бис(трифторметил)кетеном⁹⁹ (см. раздел IV.2), а также синтез стабильных органических иодозофторсульфатов окислением перфторалкилиодидов, в частности, соединения **35**.¹⁰⁰

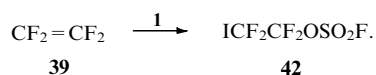
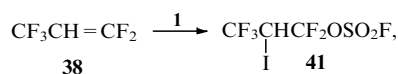
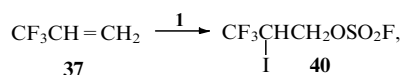


Образующиеся при этом аддукты типа **36** представляют собой стабильные при хранении (20°C) сиропообразные жидкости желтого цвета, разлагающиеся при нагревании.¹⁰⁰

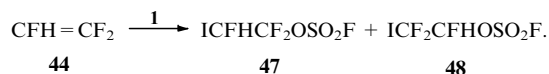
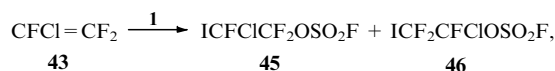
Таким образом, анализ литературных данных показывает, что фторсульфаты иода являются удобными реагентами для получения эфиров фторсульфоновой кислоты. Надо отметить, что другие сульфаты иода в этих реакциях практически не изучены, однако их высокая реакционная способность позволяет предположить, что применение этих реагентов в рассмотренных выше процессах могло бы существенно расширить возможности реакций окислительного дегалогенирования алкилгалогенидов.

2. Присоединение к алкенам

Реакции электрофильного присоединения сульфатов иода исследованы мало. Относительно подробно изучено взаимодействие фторсульфата иода (**1**) и трис(фторсульфата) иода (**6**) с дезактивированными олефинами.^{45, 79, 101} Так, было показано,¹⁰¹ что фторсульфат иода (**1**) во фреоне-113 взаимодействует с фторолефинами пропиленового ряда (**37**, **38**) и тетрафторэтиленом (**39**), давая β-иодакилфторсульфаты **40–42**.

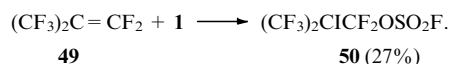


В этих реакциях продукты присоединения образуются с исключительной региоспецифичностью, в то время как при взаимодействии с трифторхлорэтиленом (**43**) и трифторэтиленом (**44**) были получены смеси региоизомеров.⁴⁵

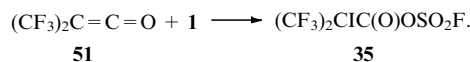


В реакциях с трифторэтиленом (**44**) преимущественно (85%) образуется соединение **47**, которое было выделено в индивидуальном виде.⁴⁶ К сожалению, продукты присоединения фторсульфата иода (**1**) к трифторхлорэтилену (**43**) имеют одинаковые температуры кипения, что не позволило авторам⁴⁵ разделить региоизомеры **45** и **46**.

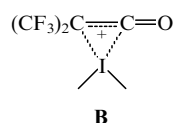
На характер протекания рассмотренных выше реакций, как полагают авторы работы⁴⁵, оказывает влияние нерастворимость фторсульфата иода **1** во фреоне-113. Этим объясняется невысокая реакционная способность реагента **1** по отношению к фторолефинам с менее ярко выраженными электрофильными свойствами. Так, продукт присоединения фторсульфата иода (**1**) к октафторизобутилену (**49**) — соединение **50** — удалось получить лишь при длительном выдерживании (3 недели) реакционной смеси при 20–25°C.⁴⁵



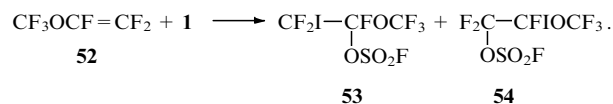
Фторсульфат иода (**1**) присоединяется к перфторированному цикlobутену⁴⁵ и цикlopентену⁴⁶ и легко реагирует с таким высокоэлектрофильным субстратом, как бис(трифторметил)кетен (**51**).⁴⁵



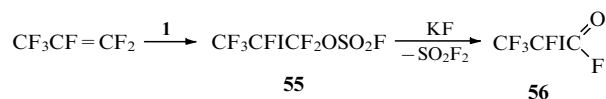
Авторы объясняют легкость взаимодействия этого реагента с бис(трифторметил)кетеном **51** склонностью фторсульфата иода (**1**) к образованию промежуточного комплекса типа **B**, что предполагает электрофильный механизм этой реакции.⁴⁵



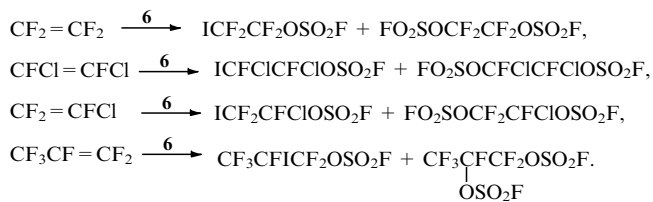
При взаимодействии фторсульфата иода (**1**) с перфторметилвиниловым эфиром (**52**) главным продуктом является соединение **53** — продукт необычного присоединения фторсульфата по кратной связи, — в то время как продукт нормального присоединения **54** был выделен лишь в следовых количествах.¹⁰²



Аддукты фторсульфата иода с перфторолефинами легко превращаются во фторангидриды кислот.¹⁰² Таким способом недавно из β-иодперфторпропилфторсульфата (**55**) был получен фторангидрид α-иодперфторпропионовой кислоты (**56**), который является удобным интермедиатом для производства ионообменных мембран.⁴⁷

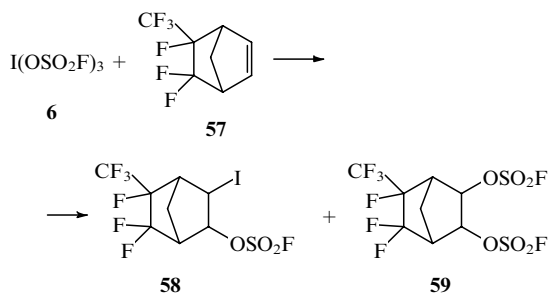


Хотя электрофильные свойства трис(фторсульфата) иода (**6**) мало изучены, имеющиеся данные показывают, что этот реагент является более реакционноспособным, чем фторсульфат иода.⁹⁵ Трис(фторсульфат) иода (**6**) реагирует с фторолефинами этиленового и пропиленового ряда экзотермично.⁹⁸ При его взаимодействии с тетрафторэтиленом, 1,2-дихлордифторэтиленом, хлортрифторэтиленом и перфторпропиленом образуются β-иодфторсульфаты и перфторалкилбис(фторсульфаты), т.е. продукты формального присоединения фторсульфата иода и пероксидисульфурилдифторида по кратной связи.^{98, 100}



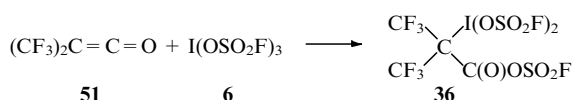
С целью изучения природы кратной связи в фторсодержащих бициклопентах исследовали реакции трис(фторсульфата) иода **6** с аддуктом гексафторпропилена и цикlopентадиена (**57**).¹⁰³ Несмотря на высокую электрофильность

трис(фторсульфата) иода (**6**), его присоединение по двойной связи бициклопента **57** происходит без перегруппировки с образованием продуктов 1,2-присоединения. Как и в случае ациклического перфторолефина продуктами реакции являются иодфторсульфат **58** и бисфторсульфат **59**.



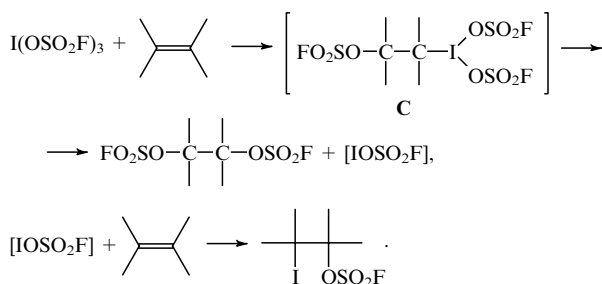
Важные выводы о механизме этой реакции могли бы быть сделаны на основании конфигурации заместителей, к сожалению, стереонаправленность этой реакции не была исследована.

Значительный интерес представляет реакция трис(фторсульфата) иода (**6**) с бис(трифторметил)кетеном (**51**), позволившая осуществить синтез устойчивого органического иодозофторсульфата (**36**).⁹⁹

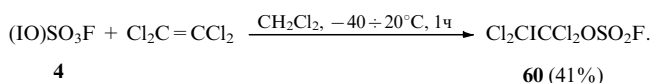


Стабильность соединения **36** обусловлена сильными электроноакцепторными свойствами перфторалкильной и сложноэфирной групп, существенно затрудняющими процессы нуклеофильного замещения.

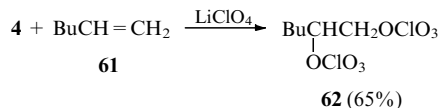
Последняя реакция представляется очень важной и в теоретическом плане. Выделение устойчивого продукта 1,2-присоединения позволяет объяснить механизм образования бисфторсульфатов и β-иодфторсульфатов в реакциях трис(фторсульфата) иода (**6**) с олефинами.^{99, 100} Полагают,⁹⁹ что в этих реакциях интермедиатами являются соединения типа **C**, которые вследствие неустойчивости превращаются в бис(фторсульфонилокси)алкан и иодфторсульфат. Присоединение последнего к избытку олефина приводит к β-иодфторсульфату.⁹⁹



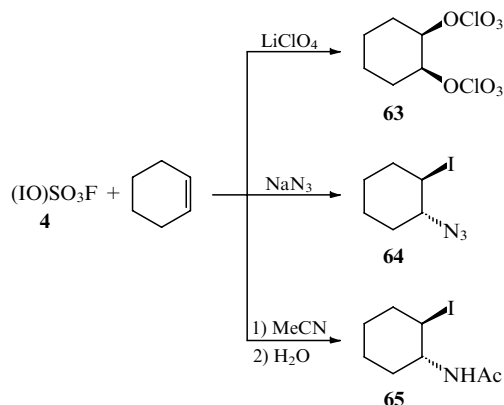
Авторами настоящего обзора были изучены реакции электрофильного присоединения иодозилфторсульфата (**4**) к различным олефинам.^{104–106} С простыми олефинами эти реакции протекают очень энергично и сопровождаются сильным осмолением. Нормальные продукты присоединения были получены только в случае дезактивированных олефинов. Так, тетрахлорэтилен под действием иодозилфторсульфата (**4**) превращается в β-иодфторсульфат **60**.¹⁰⁴



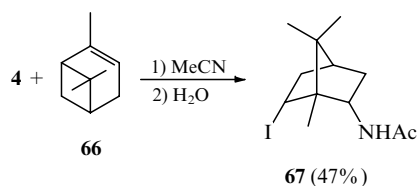
Одним из возможных способов управления реакционной способностью иодозилфторсульфата (**4**) является проведение реакций с активированными ациклическими и циклическими олефинами в присутствии внешних нуклеофилов. Так, при взаимодействии **4** с 1-гексеном (**61**) в присутствии перхлората лития образуется бисперхлорат **62**.¹⁰⁴



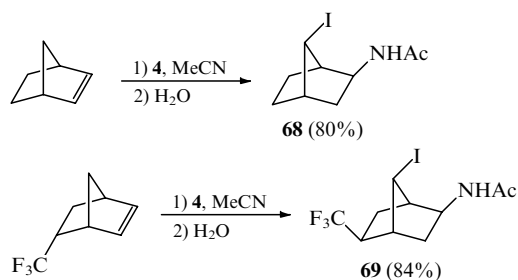
Стереохимические особенности присоединения реагента **4** к двойной связи с участием внешних нуклеофилов были изучены на примере реакций с циклогексеном. Если внешним нуклеофилом является перхлорат-анион, то образуется 1,2-*цис*-диперхлорилоксициклогексан (**63**) с выходом 61%,¹⁰⁴ а если вместо перхлората взять азид натрия, то образуется 2-иодциклогексилазид (**64**) с *транс*-конфигурацией.¹⁰⁴ При проведении этой реакции в ацетонитриле с выходом 46% был получен продукт сопряженного присоединения — *транс*-иодацетамид **65**, а в присутствии перхлората лития кроме замещенного ацетамида **65**, выход которого увеличивался до 61%, с небольшим выходом (15%) был выделен диперхлорат **63** — продукт конкурентного присоединения нуклеофугного перхлорат-аниона.

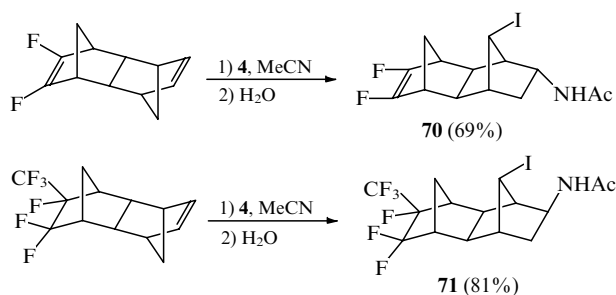


Присоединение реагента **4** к α-пинену (**66**) в ацетонитриле протекает региоселективно с образованием перегруппированного ацетамида **67**.¹⁰⁷

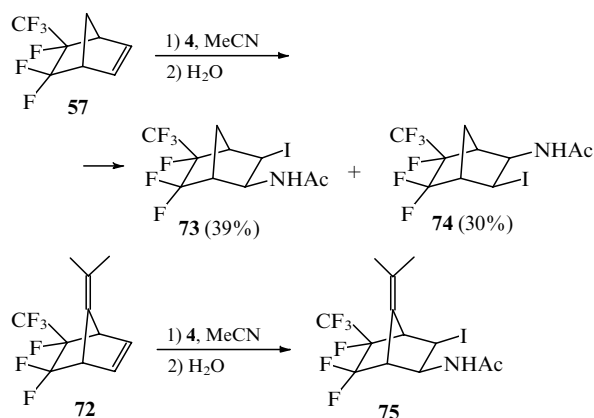


Другие перегруппированные продукты, а именно соединения **68–71**, были получены при взаимодействии иодозилфторсульфата (**4**) с олефинами норборнанового ряда.^{104, 105, 108–110}

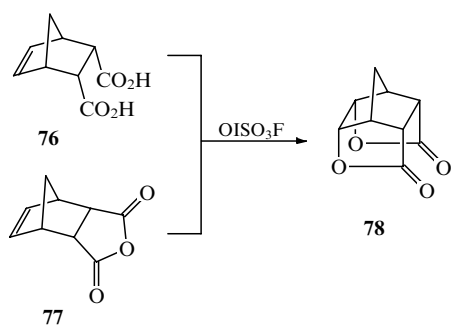




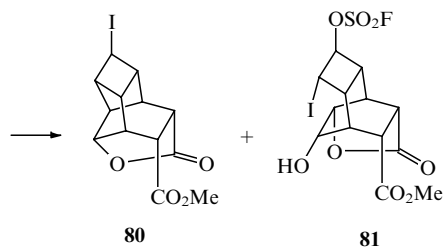
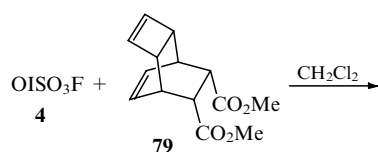
В то же время в реакциях с наиболее дезактивированными фторсодержащими бицикло[2.2.1]гептенами **57** и **72** образуются исключительно продукты 1,2-присоединения **73–75**.^{105, 109, 110}



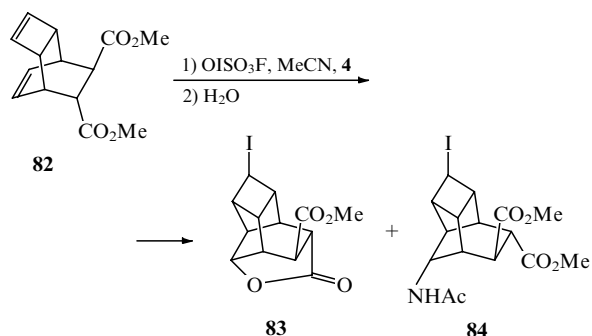
Особый интерес представляют реакции, где присоединение иодозилфторсульфата (**4**) к ненасыщенной молекуле, содержащей нуклеофильные группы, сопровождается замыканием кольца.^{104, 111, 112} Так, норборнендикарбоновая кислота (**76**) и ее ангидрид (**77**) под действием реагента **4** превращаются в бис- γ -лактон (**78**). При проведении этой реакции с кислотой **76** в ацетонитриле выход лактона **78** оказывается почти количественным.¹⁰⁴



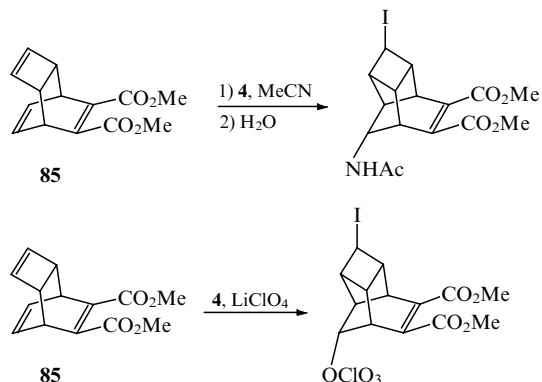
Реакция реагента **4** с каркасным диеном **79** с *цис*-расположенными метоксикарбонильными группами в хлористом метиле дает смесь двух продуктов — δ - (**80**) и γ -лактоны (**81**).¹¹¹ Применение в качестве растворителя более полярного ацетонитрила приводит к тому, что единственным продуктом реакции становится δ -лактон **80**.¹⁰⁴



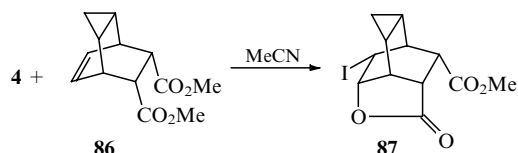
При взаимодействии иодозилфторсульфата с диеном **82** с *транс*-расположенными метоксикарбонильными группами в ацетонитриле образуются δ -лактон **83** и амид **84**.¹⁰⁴



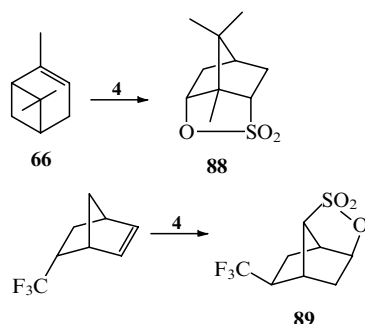
Аналогичная реакция с триеном **85**, в котором из-за особенностей геометрии лактонизация невозможна, приводит к продуктам присоединения с участием внешнего нуклеофила.



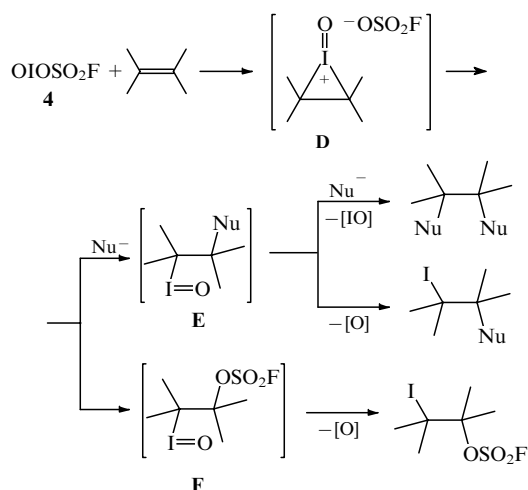
Интересно отметить, что в случае неопределенного каркасного сложного эфира **86** с циклопропильным фрагментом предпочтительно атакуется кратная связь, и трехчленный цикл в образующемся соединении **87** сохраняется неизменным.¹¹²



Альтернативное направление превращения иодозилфторсульфата, а именно, как переносчика SO_3 -фрагмента на кратную связь, было обнаружено при его взаимодействии с α -пиненом (**66**) и 5-*эндо*-трифторметилнорборненом в эфире при отсутствии внешних нуклеофилов. В ходе этих реакций, сопровождающихся скелетными перегруппировками и протекающими с высокой стерео- и региоселективностью, образуются γ -сульфоны **88** и **89**.¹⁰⁶

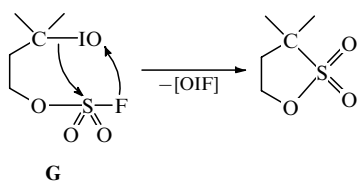


Основываясь на полученных результатах, можно объяснить все найденные особенности реакций иодозилфторсульфата **4** с алкенами с позиции единого механизма, включающего на первой стадии атаку кратной связи субстрата иодозил-катионом (реагент **4**).¹⁰⁴ Дальнейшее «раскрытие» интермедиата **D** может проходить под воздействием как собственного аниона, так и внешнего нуклеофила.



Образование продуктов скелетных перегруппировок с би- и полициклическими олефинами свидетельствует о высокой ионности интермедиата **D** и, следовательно, о сильной электрофильности иодозилфторсульфата. Отличительной особенностью этих процессов является то, что большинство продуктов содержат атом иода, а не иодозогруппу. Элиминирование кислорода из промежуточных иодозосоединений типа **E** и **F** объясняется влиянием избытка исходного олефина. Такое поведение иодозосоединений надежно установлено для ароматических иодозопродуктов.^{113–115} Можно предположить, что алифатические иодозосоединения будут вести себя аналогично. Региоселективность реакций в ряду фторсодержащих норборненов и α -пинена контролируется электронными факторами заместителей.

В случае образования сультонов интермедиатом является соединение **G**, которое элиминирует иодозофторид. Движущей силой данных превращений является образование связи $\text{OI}-\text{F}$.

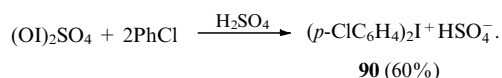


Таким образом, рассмотренные реакции иодозилфторсульфата с олефинами свидетельствуют о том, что этот реагент, так же как моно- и трис(фторсульфат) иода, обладает высокой электрофильностью. Варьируя условия проведения реакций с участием иодозилфторсульфата, можно

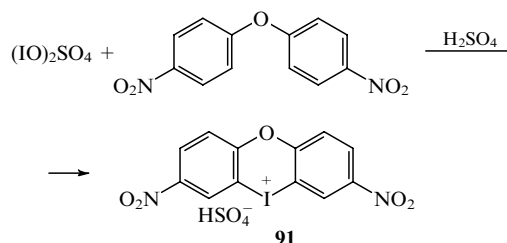
управлять его реакционной способностью, что позволяет трансформировать алкены в различные производные.

3. Ароматическое электрофильное замещение

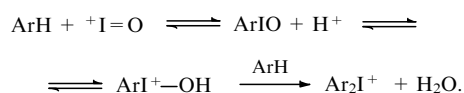
Ионное строение большинства сульфонатных соединений поливалентного иода предопределяет возможность их участия в реакциях ароматического электрофильного замещения. Продуктами таких реакций являются арилиодозопродукты, которые традиционно применяются в синтезе диарилиодониевых солей.^{116–119} Поэтому высокая реакционная способность сульфатов иода позволяет использовать их в качестве удобных исходных соединений для получения диарилиодониевых солей — эффективных арилирующих реагентов.^{120–122} В частности, действием иодозилсульфата на хлорбензол получена диарилиодониевая соль **90**.⁸⁸



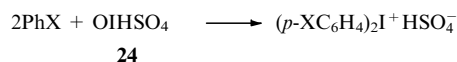
В то же время при введении в реакцию 4,4'-динитродифенилового эфира образуется циклический продукт **91**.¹²¹



Образование гидросульфатов диарилиодония авторы⁸³ объясняют электрофильной атакой иодозильного катиона $^+\text{I}=\text{O}$ по ароматическому кольцу, в результате которой образуется промежуточное арилиодозопродукт. Конденсация этого интермедиата со второй молекулой ароматического соединения приводит к образованию диарилиодониевой соли.

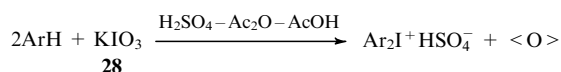


Гидросульфаты диарилиодония можно получить также с помощью иодозилгидросульфата (**24**).⁹²

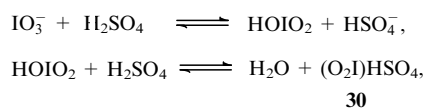


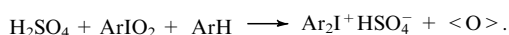
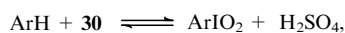
X = Alk, Hal.

К образованию диарилиодониевых солей приводит также взаимодействие иода калия **28** с ароматическими субстратами в системе $\text{H}_2\text{SO}_4-\text{AcOH}-\text{Ac}_2\text{O}$.⁸⁸ Этот способ особенно важен для синтеза солей, содержащих электроноакцепторные заместители.

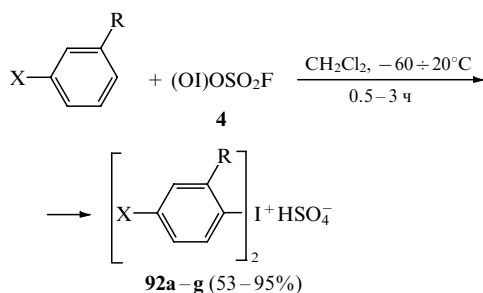


Хотя в этой реакции исходным реагентом является иодат калия, полагают,⁸⁸ что возможный механизм образования диарилиодониевых солей включает генерирование *in situ* иодилгидросульфата **30**.





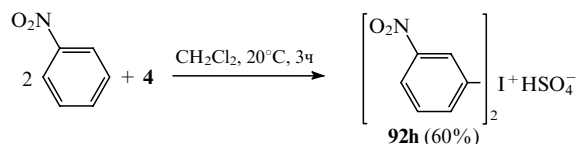
Сведения об участии в ароматическом электрофильном замещении фторсульфатов иода имеются только для иодозилфторсульфата (**4**). Недавно было найдено, что этот реагент энергично взаимодействует в мягких условиях с бензолом и его производными, содержащими орто- и пара-ориентирующие группы, с образованием гидросульфатов диарилиодония **92** с пара-расположением заместителей в ароматическом кольце.¹²³



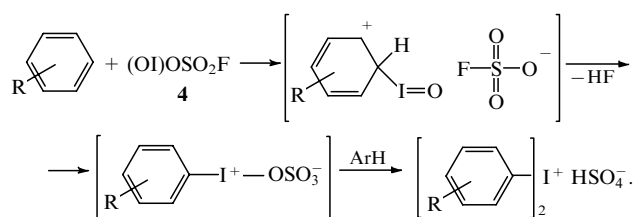
R = H: X = H (**a**), Me (**b**), Bu^t (**c**), F (**d**), Cl (**e**), Br (**f**);

R = X = Me (**g**).

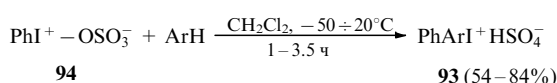
Региоселективность этой реакции подтверждает ионное строение, а следовательно, и высокий электрофильный характер иодозилфторсульфата. Более того, этот реагент обладает высокой реакционной способностью и по отношению к таким дезактивированным субстратам, как галогенбензолы и нитробензол. Последняя реакция протекает при комнатной температуре и приводит к единственному продукту — 3,3'-бис(нитрофенил)иодониевой соли (**92h**).



Во всех случаях вместо ожидаемых фторсульфатов иодония были выделены соответствующие гидросульфаты. Такой результат можно объяснить промежуточным образованием арилодосульфатов.



Экспериментальным подтверждением такого механизма может служить образование гидросульфатов иодония **93** в реакции фенилодосульфата (**94**), генерированного из иодозобензола и серного ангидрида,¹²⁴ с ароматическими соединениями.¹²⁰

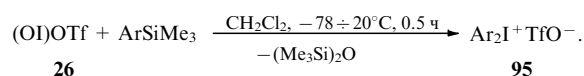


Ar = Ph, 4-MeC₆H₄, 4-FC₆H₄, 4-IC₆H₄, 4-Bu^tC₆H₄,
2,4-Me₂C₆H₃, 2,4,6-Me₃C₆H₂, 3-NO₂C₆H₄.

В отличие от упомянутых выше реакций с участием сульфатов и гидросульфатов, которые протекают в серной кислоте как растворители и дают низкие выходы продуктов реакции, реакции с участием иодозилфторсульфата протекают в мягких условиях даже с дезактивированными к электрофильной атаке ароматическими соединениями, такими как фторбензол и нитробензол. В силу экспериментальной простоты получения диарилиодониевых солей с высокими выходами непосредственно из ароматических соединений и легкости выделения целевых продуктов данный метод может получить широкое распространение в органическом синтезе.

Важной особенностью реакций иодозилфторсульфата (**4**) является возможность получения гидросульфатов диарилиодония, наиболее удобных синтонов для дальнейшего превращения в другие иодониевые соли с ненуклеофильными анионами (BF₄⁻, SbF₆⁻, PF₆⁻), которые в последние годы находят все большее применение в качестве катализаторов катионной полимеризации, инициируемой излучением.¹²⁵ При целенаправленном синтезе этих солей промежуточные гидросульфаты диарилиодония без выделения обрабатывают водным раствором неорганических солей, содержащих перечисленные выше анионы. Такой прием позволяет в одну стадию получать диарилиодониевые соли с соответствующими ненуклеофильными анионами.^{88, 120}

Можно было ожидать, что высокой реакционной способностью по отношению к ароматическим соединениям должны обладать не только иодозилсульфаты, -гидросульфаты и -фторсульфаты, но и другие сульфаты поливалентного иода. Действительно, недавно было найдено, что иодозилтрифлат (**26**) является удобным реагентом для синтеза диарилиодониевых трифлатов (**95**) из триметилсилиленов.¹²⁶

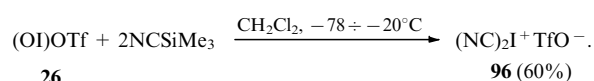


Универсальность этого метода была продемонстрирована на примере широкого круга алкил- и галогензамещенных производных бензола. Выходы продуктов достигали 57–93%.

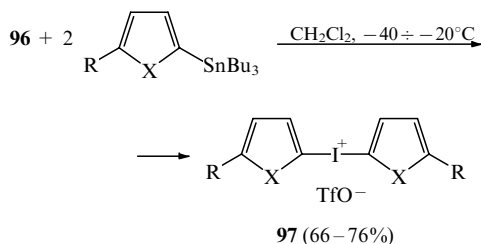
Следует отметить, что сведения о реакциях других сульфатов иода с ароматическими соединениями в литературе отсутствуют.

4. Реакция иодозилтрифлата с триметилсилилцианидом и триметилсилилацетиленами

Кроме реакций ароматического электрофильного замещения, характерных для всех иодозилсульфонатов, особый интерес представляет взаимодействие иодозилтрифлата (**26**) с триметилсилилцианидом.¹²⁷ Продуктом этой реакции является бис(циано)иодонийтрифлат (**96**).¹²⁷

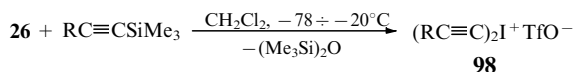


Кристаллический бисцианид **96** неустойчив. При комнатной температуре он полностью разлагается в течение 3–5 мин. Однако несмотря на свою нестабильность, бисцианид **96**, полученный *in situ*, эффективно используется в синтезе диарил- и бис(гетарил)иодониевых солей.¹²⁹ Таким способом в мягких условиях (в хлористом метиле, при низкой температуре) впервые были синтезированы бис(гетарил)иодониевые трифлаты **97**.¹²⁹



X = O, S; R = H, Br.

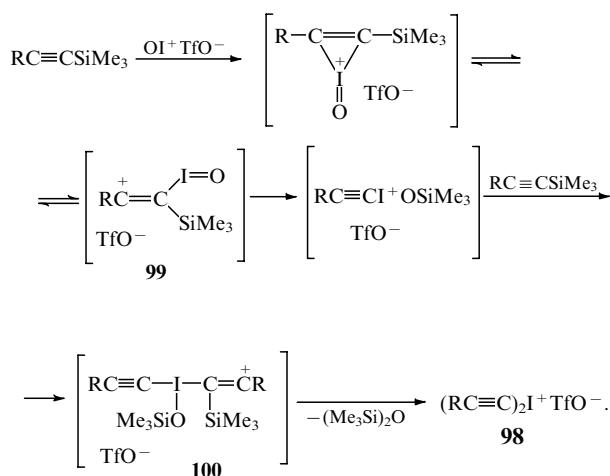
Аналогичная реакция иодозилтрифлата (**26**) с триметилсилилацетиленами приводит к образованию бисалкинил-иодониевых солей **98**.¹²⁸



R = Bu^t, Me₃Si, PrⁱSi.

Для иодониевых солей **98** установлена следующая зависимость стабильности от природы заместителя: PrⁱSi > Me₃Si > Bu^t.

Из приведенных примеров видно, что стратегия синтеза на основе использования иодозилтрифлата определяется его способностью взаимодействовать в исключительно мягких условиях с органическими субстратами, содержащими хорошую уходящую триметилсилильную группу, с образованием чрезвычайно реакционноспособного иодониевого интермедиата (например, соли **100**), распадающегося затем с выделением (Me₃Si)₂O.



В пользу данного механизма свидетельствует тот факт, что именно объемные заместители с положительным индуктивным эффектом стабилизируют винил-катионы **99**.¹²⁸

В заключение следует отметить, что иодозилтрифлат является пока единственным реагентом, применяемым для получения бис(циано)- и бис(алкинил)иодониевых солей.

V. Заключение

Имеющиеся литературные данные свидетельствуют о том, что методы получения, физические свойства и взаимные превращения неорганических сульфонов поливалентного иода изучены в значительно большей степени, чем их реакции с органическими субстратами, что подтверждается и числом соответствующих публикаций. Существует крайне незначительное количество работ, посвященных реакциям электрофильного присоединения, протекающим с участием некоторых фторсульфатов иода, и реакциям электрофильного замещения для иодозилсульфонатов. Литературные

данные о реакциях электрофильного присоединения сульфатов и трифлатов поливалентного иода к олефинам вообще отсутствуют.

Тем не менее имеющийся материал свидетельствует об уникальной реакционной способности этих соединений и позволяет рассматривать их как перспективные реагенты в органическом синтезе.

Литература

1. C. Willgerodt. *J. Pract. Chem.*, **33**, 155 (1886)
2. C. Willgerodt. *Die Organischen Verbindungen mit Mehrwertigen Jod*. F. Enke Verlag, Stuttgart, 1914
3. R. B. Sandin. *Chem. Rev.*, **32**, 249 (1943)
4. D. F. Banks. *Chem. Rev.*, **66**, 243 (1966)
5. A. Varvoglis. *Chem. Soc. Rev.*, **10**, 137 (1981)
6. A. Varvoglis. *Synthesis*, 709 (1984)
7. G. F. Koser. In *The Chemistry of Halides, Pseudo-Halides and Azides*. Ch. 21. (Eds S. Patai, Z. Rappaport). Wiley-Interscience, Chichester, 1995. P. 1173
8. Е. Б. Меркушев. *Успехи химии*, **53**, 583 (1984)
9. A. Varvoglis. *The Organic Chemistry of Polycordinated Iodine*. VCH, New York, 1992
10. T. Umemoto. *Synth. Org. Chem. Jpn.*, **41**, 251 (1983)
11. M. Ochiai, Y. Nagao. *Synth. Org. Chem. Jpn.*, **44**, 529 (1986)
12. R. M. Moriarty, O. Prakash. *Acc. Chem. Res.*, **19**, 244 (1986)
13. M. Ochiai. *Rev. Heteroatom. Chem.*, **2**, 92 (1989)
14. R. M. Moriarty, R. K. Vaid. *Synthesis*, 431 (1990)
15. P. J. Stang, V. V. Zhdankin. *Chem. Rev.*, **96**, 1123 (1996)
16. K. B. Wiberg, W. E. Pratt, M. G. Matturo. *J. Org. Chem.*, **47**, 2720 (1982)
17. V. V. Zhdankin, R. Tykwinski, R. Caple, B. Berglund, A. S. Koz'min, N. S. Zefirov. *Tetrahedron Lett.*, **29**, 3717 (1988)
18. V. V. Zhdankin, R. Tykwinski, M. Mullikin, B. Berglund, R. Caple, N. S. Zefirov, A. S. Koz'min. *J. Org. Chem.*, **54**, 2609 (1989)
19. G. W. Bushnell, A. Fischer, P. N. Ibrahim. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1281 (1988)
20. G. F. Koser, R. H. Wettach. *J. Org. Chem.*, **45**, 1542 (1980)
21. G. F. Koser, R. H. Wettach, C. S. Smith. *J. Org. Chem.*, **45**, 1543 (1980)
22. R. M. Moriarty, R. K. Vaid, G. F. Koser. *Synlett*, 365 (1990)
23. Н. С. Зефиров, В. В. Жданкин, Ю. В. Даньков, В. В. Самошин, А. С. Козьмин. *Журн. орг. химии*, **20**, 445 (1984)
24. Н. С. Зефиров, В. В. Жданкин, Ю. В. Даньков, В. Н. Семериков, А. С. Козьмин. *Докл. АН СССР*, **288**, 385 (1986)
25. А. В. Фокин, Ю. Н. Студнев, Л. Д. Кузнецова, И. Н. Кротович. *Успехи химии*, **51**, 1258 (1982)
26. V. V. Zhdankin, M. Crittall, P. J. Stang, N. S. Zefirov. *Tetrahedron Lett.*, **31**, 4821 (1990)
27. Н. С. Зефиров, В. Д. Сорокин, В. В. Жданкин, А. С. Козьмин. *Журн. орг. химии*, **22**, 450 (1986)
28. Н. С. Зефиров, В. В. Жданкин, Ю. В. Даньков, А. С. Козьмин, А. О. Чижов. *Журн. орг. химии*, **21**, 2461 (1985)
29. V. V. Zhdankin, C. J. Kuehl. *Tetrahedron Lett.*, **35**, 1809 (1994)
30. C. J. Kuehl, J. T. Bolz, V. V. Zhdankin. *Synthesis*, 312 (1995)
31. V. V. Zhdankin, C. J. Kuehl, J. T. Bolz, N. S. Zefirov. *Mendeleev Commun.*, 165 (1994)
32. В. В. Жданкин. Дис. д-ра хим. наук. МГУ, Москва, 1986
33. Н. С. Зефиров, В. В. Жданкин, А. С. Козьмин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1682 (1983)
34. L. Rebrovic, G. F. Koser. *J. Org. Chem.*, **49**, 4700 (1984)
35. J. S. Lodaya, G. F. Koser. *J. Org. Chem.*, **55**, 1513 (1990)
36. P. J. Stang, K. A. Roberts. *J. Org. Chem.*, **52**, 5213 (1987)
37. P. J. Stang, A. M. Arif, C. M. Crittall. *Angew. Chem.*, **29**, 287 (1990)
38. P. J. Stang, V. V. Zhdankin. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 6437 (1990)
39. T. Kitamura, J. Matsuyuki, H. Taniguchi. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1607 (1991)
40. T. Kitamura, J. Matsuyuki, K. Nagata, R. Furuki, H. Taniguchi. *Synthesis*, 945 (1992)
41. T. Kitamura, R. Furuki, H. Taniguchi, P. J. Stang. *Tetrahedron Lett.*, **31**, 703 (1990)
42. P. J. Stang. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **31**, 274 (1992)
43. П. Дж. Стэнг. *Изв. АН. Сер. хим.*, 20 (1993)

44. M.J.Collins, G.Denes, R.J.Gillespie. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1296 (1984)
45. А.В.Фокин, Ю.Н.Студнев, А.Н.Рапкин, Т.М.Потарина, О.В.Вереникин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2376 (1981)
46. J.Winfield, F.Aubke. *J. Fluorine Chem.*, **7**, 245 (1976)
47. Пат. 3712816 Европа; *Chem. Abstr.*, **110**, P1154496y (1989)
48. Пат. 46 898 США; *Chem. Abstr.*, **92**, P197938r (1980)
49. F.Aubke, G.H.Cady. *Inorg. Chem.*, **4**, 269 (1965)
50. W.W.Wilson, J.R.Dalziel, F.Aubke. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **37**, 665 (1975)
51. J.C.Martin. *Science*, **221**, 509 (1983)
52. E.Shefter, W.Wolf. *Nature (London)*, **177**, 1230 (1956)
53. G.F.Koser, R.H.Wettach, J.M.Troup, B.A.Frenz. *J. Org. Chem.*, **41**, 3609 (1976)
54. N.W.Alcock, R.M.Countryman, S.Esperas, J.F.Sawyer. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 854 (1979)
55. A.Varvoglis, N.W.Alcock. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 757 (1985)
56. N.S.Zefirov, A.S.Koz'min, T.Kasumov, K.A.Potekhin, V.D.Sorokin, V.K.Brel, E.V.Abramkin, Yu.T.Struchkov, V.V.Zhdankin, P.J.Stang. *J. Org. Chem.*, **57**, 2433 (1992)
57. A.Bali, K.C.Malhotra. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **38**, 411 (1976)
58. R.J.Gillespie, J.B.Milne. *Inorg. Chem.*, **5**, 1236 (1966)
59. T.Birchall, Ch.Frampton, P.Kappoor. *Inorg. Chem.*, **28**, 636 (1989)
60. W.W.Wilson, F.Aubke. *Inorg. Chem.*, **13**, 326 (1974)
61. H.A.Carter, F.Aubke. *Inorg. Chem.*, **10**, 2296 (1971)
62. J.R.Dalziel, H.A.Carter, F.Aubke. *Inorg. Chem.*, **15**, 1247 (1976)
63. W.E.Dasent, T.C.Waddington. *J. Chem. Soc.*, 3350 (1960)
64. S.Furuseth, K.Selte, U.Hope, A.Kjekshus, B.Klewe. *Acta Chem. Scand. Ser. A*, **28**, 71 (1974)
65. P.A.Yeats, B.Landa, J.R.Sams, F.Aubke. *Inorg. Chem.*, **15**, 1452 (1976)
66. R.J.Gillespie, K.C.Malhotra. *Inorg. Chem.*, **8**, 1751 (1969)
67. J.R.Dalziel, F.Aubke. *Inorg. Chem.*, **12**, 2707 (1973)
68. A.W.Jache. In *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry. Vol.16.* (Eds H.J.Emeleus, A.G.Sharpe). Academic Press, New York, 1974. P.177
69. Д.К.Рафф. В кн. *Синтезы неорганических соединений. Т.3.* (Под ред. У.Л.Джолли). Мир, Москва, 1970. С.40.
70. R.A.de Marco, J.M.Shreeve. In *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry. Vol.16.* (Eds H.J.Emeleus, A.G.Sharpe). Academic Press, New York, 1974. P.109
71. А.В.Фокин, А.И.Рапкин. *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1718 (1992)
72. J.M.Shreeve, G.H.Cady. *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4521 (1961)
73. W.P.Gilbreath, G.H.Cady. *Inorg. Chem.*, **2**, 496 (1963)
74. F.Neumayr, N.Jr.Vanderkooi. *Inorg. Chem.*, **4**, 1234 (1965)
75. J.E.Roberts, G.H.Cady. *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 4166 (1959)
76. H.Schmidt, H.Meinert. *Angew. Chem.*, **71**, 126 (1959)
77. А.В.Фокин, Ю.Н.Студнев, Л.Д.Кузнецова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1839 (1982)
78. J.E.Roberts, G.H.Cady. *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 352 (1960)
79. C.J.Schack, K.O.Christe. *J. Fluorine Chem.*, **20**, 283 (1982)
80. C.Chung, G.H.Cady. *Inorg. Chem.*, **11**, 2528 (1972)
81. R.J.Gillespie, M.J.Morton. *J. Quart. Rev. Chem. Soc.*, **25**, 553 (1971)
82. J.E.Roberts, G.H.Cady. *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 354 (1960)
83. M.Gernic. *Z. Chem.*, **27**, 179 (1987)
84. M.Lustic, G.H.Cady. *Inorg. Chem.*, **1**, 714 (1962)
85. H.A.Carter, S.P.L.Jones, F.Aubke. *Inorg. Chem.*, **9**, 2485 (1970)
86. I.Masson, C.J.Argument. *J. Chem. Soc.*, 1702 (1938)
87. M.P.Chretien. *Ann. Chim. Phys.*, **15**, 358 (1898)
88. F.M.Beringer, R.A.Falk, M.Karnyol, I.Lillien, G.Masullo, M.Maushner, E.Sonner. *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 342 (1959)
89. M.Schmeisser, D.Naumman, E.Renk. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **470**, 84 (1980)
90. F.Aubke, G.H.Cady, C.H.Kennard. *Inorg. Chem.*, **3**, 1799 (1964)
91. M.Gernik, D.Krejci. *Z. Chem.*, **14**, 491 (1974)
92. J.Arotsky, H.C.Mushra, M.C.R.Symons. *J. Chem. Soc.*, 2582 (1962)
93. R.J.Gillespie, J.B.Senior. *Inorg. Chem.*, **3**, 440 (1964)
94. U.A.Lehman, H.Hesselbarth. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **299**, 51 (1959)
95. Пат. 3128119 ФРГ; *РЖХим.*, 3Н83 (1984)
96. А.В.Фокин, Ю.Н.Студнев, А.И.Рапкин, А.С.Татаринов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1876 (1983)
97. А.В.Фокин, А.И.Рапкин, Ю.В.Серянов, Ю.Н.Студнев, А.С.Татаринов. В кн. *Тез. докл. V Всесоюз. конф. по химии фторорганических соединений.* ИНЭОС АН СССР, Москва, 1986. С.49
98. А.В.Фокин, А.И.Рапкин, Ю.Н.Студнев, В.Г.Чиликин, А.С.Татаринов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2837 (1982)
99. А.В.Фокин, Ю.Н.Студнев, А.И.Рапкин, А.С.Татаринов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1916 (1984)
100. А.В.Фокин, А.И.Рапкин, А.С.Татаринов, Ю.Н.Студнев. В кн. *Тез. докл. V Всесоюз. конф. по химии фторорганических соединений.* ИНЭОС АН СССР, Москва, 1986. С.35
101. A.V.Fokin, Yu.N.Studnev, A.I.Rapkin. *J. Fluorine Chem.*, **18**, 553 (1981)
102. А.В.Фокин, А.И.Рапкин, Ю.Н.Студнев, И.Н.Коронович, В.Г.Чиликин. В кн. *Тез. докл. IV Всесоюз. конф. по химии фторорганических соединений.* ТГУ, Ташкент, 1982. С.175
103. В.Н.Матвеев, А.И.Рапкин, А.Ф.Гонтарь. В кн. *Тез. докл. VI Всесоюз. конф. по химии фторорганических соединений.* НИОХ СО АН СССР, Новосибирск, 1990. С.166
104. Н.С.Зефиров, Т.М.Касумов, А.С.Козьмин, В.Д.Сорокин, В.Р.Полищук. *Журн. орг. химии*, **30**, 321 (1994)
105. Т.М.Касумов, Ю.К.Гришин, А.С.Козьмин, В.Д.Сорокин, В.А.Яшкир, Н.С.Зефиров. *Журн. орг. химии*, **31**, 852 (1995)
106. N.S.Zefirov, T.M.Kasumov, A.S.Koz'min, V.D.Sorokin, K.A.Potekhin, V.A.Yashkir, Yu.T.Struchkov. *Sulfur Lett.*, **18**, 71 1994
107. Т.М.Касумов. Дис. канд. хим. наук. МГУ, Москва, 1993
108. Т.М.Касумов, В.Д.Сорокин, А.С.Козьмин, К.А.Потехин, В.А.Яшкир, И.И.Крылов, Ю.Т.Стручков, Н.С.Зефиров. *Докл. РАН*, **333**, 321 (1993)
109. В.А.Яшкир, Т.М.Касумов, И.И.Крылов, Н.С.Зефиров, В.М.Процветков. В кн. *Тез. докл. I Междунар. конф. "Химия, технология и применение фторсодержащих соединений в промышленности"*. Российский научный центр прикладной химии, С.-Петербург, 1994. С.35
110. Т.М.Касумов, В.А.Яшкир, В.Д.Сорокин, Н.С.Зефиров, В.М.Процветков, И.И.Крылов. В кн. *Тез. докл. I Междунар. конф. "Химия, технология и применения фторсодержащих соединений в промышленности"*. Российский научный центр прикладной химии, С.-Петербург, 1994. С.38
111. В.Д.Сорокин, Т.М.Касумов, А.С.Козьмин, К.А.Потехин, Ю.Т.Стручков, Н.С.Зефиров. *Докл. РАН*, **329**, 180 (1993)
112. Т.М.Касумов, В.Д.Сорокин, А.С.Козьмин, К.А.Потехин, Ю.Т.Стручков, Н.С.Зефиров. *Докл. РАН*, **332**, 187 (1993)
113. J.A.Gustafsson, J.Bergmann. *FEBS Lett.*, **76**, 276 (1976)
114. J.T.Groves, W.J.Kruper. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 1032 (1979)
115. J.T.Groves, W.J.Kruper, R.C.Haushalter. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 6375 (1980)
116. F.M.Beringer, M.Drexler, E.M.Gindler, C.C.Lumpkin. *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 2997 (1959)
117. F.M.Beringer, R.A.Falk. *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 2977 (1959)
118. О.А.Птицина, М.Е.Гурский, О.А.Реутов. *Журн. орг. химии*, **70**, 2246 (1974)
119. J.I.G.Cadogan, A.G.Rowley. *Synth. Commun.*, **7**, 365 (1977)
120. Т.М.Касумов, В.К.Брел, А.С.Козьмин, Н.С.Зефиров. *Synthesis*, 775 (1995)
121. F.M.Beringer, L.Kravetz, G.B.Topliss. *J. Org. Chem.*, **30**, 1141 (1965)
122. V.V.Grushin, I.I.Demkina, T.P.Tolstaya. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 505 (1992)
123. N.S.Zefirov, T.M.Kasumov, A.S.Koz'min, V.D.Sorokin, P.J.Stang, V.V.Zhdankin. *Synthesis*, 1209 (1993)
124. N.S.Zefirov, V.V.Zhdankin, Yu.V.Dan'kov, V.D.Sorokin, V.N.Semerikov, A.S.Koz'min, R.Caple, B.Berglund. *Tetrahedron Lett.*, **27**, 3971 (1986)
125. J.L.Dektar, N.P.Hacker. *J. Org. Chem.*, **55**, 639 (1990)
126. P.J.Stang, V.V.Zhdankin, R.Tykwinski, N.S.Zefirov. *Tetrahedron Lett.*, **32**, 7497 (1991)
127. P.J.Stang, R.Tykwinski, V.V.Zhdankin. *Heterocycl. Chem.*, **29**, 815 (1992)
128. P.J.Stang, V.V.Zhdankin, A.M.Arif. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 8997 (1991)
129. P.J.Stang, V.V.Zhdankin, R.Tykwinski, N.S.Zefirov. *Tetrahedron Lett.*, **33**, 1419 (1992)

THE CHEMISTRY OF INORGANIC SULFATES AND SULFONATES OF POLYVALENT IODINE

T.M.Kasumov, A.S.Koz'min, N.S.Zefirov

Chemical Department, M.V.Lomonosov Moscow State University

Vorob'evy gory, 119899 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)939-0290

Published data on the structures, properties, and methods for the synthesis of inorganic sulfonates of polyvalent iodine are surveyed. Primary attention is devoted to the reactions of these compounds with organic substrates.

Bibliography — 129 references.

Received 27th August 1996