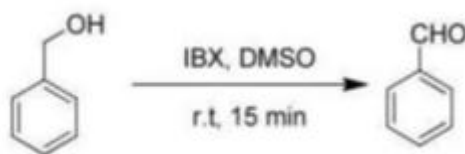


IBX氧化在有机合成中的应用

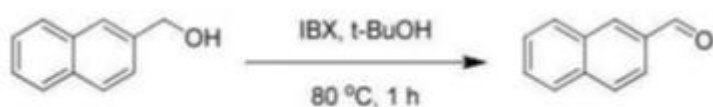
IBX，中文名字2-碘酰基苯甲酸，是一种有效的高价碘试剂。我们熟悉的Dess-Martin试剂，其氧化应用非常广泛，是个相对非常温和的试剂，它是由IBX制备的。IBX作为合成Dess-Martin试剂的前体，也具有其特点，价格便宜，稳定性要比Dess-Martin试剂强。IBX在有机溶剂里的溶解度差，这决定了它参与反应时溶剂的特殊性，比如大多用DMSO, DMF等。本文主要将IBX对羟基的氧化，以及IBX-N-oxide对羰基化合物脱氢的应用进行了整理、归纳。

1. IBX对苄位、烯丙位伯醇的氧化

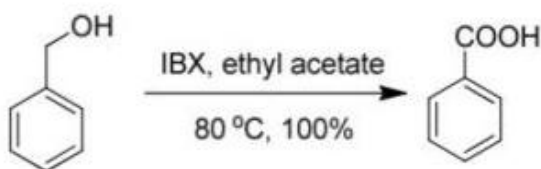
IBX在DMSO体系中可以轻易的将苄位伯醇氧化成醛，不会氧化成羧酸，反应时间短，收率高。



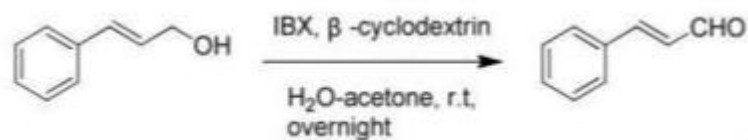
IBX在氧化苄位醇的时候，t-BuOH也是一种非常有效的溶剂。



IBX在特殊条件下还可以直接将苄位醇氧化成羧酸，而其他醇则不能。

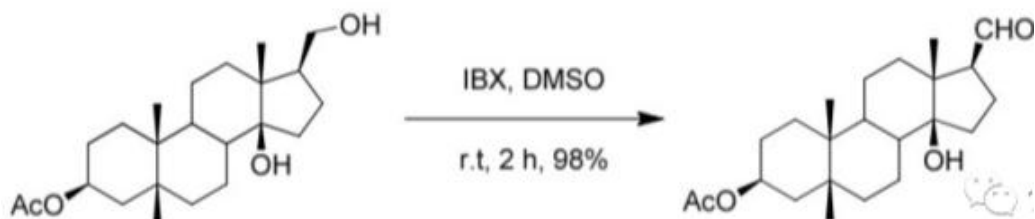


当底物醇化合物在acetone中溶解度良好时，IBX在 β -cyclodextrin的催化下可以温和、高收率地将醇氧化成羰基，而不会氧化成羧酸。



2. IBX对脂肪伯醇的氧化

IBX在氧化脂肪伯醇的时候对 α 手型碳的构型没有影响。

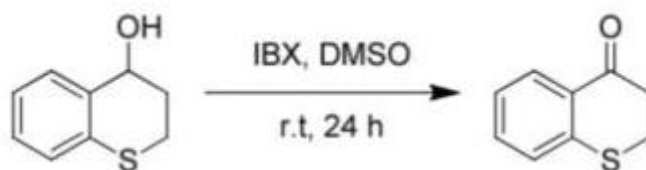


IBX在O亲核试剂的参与下可以将一级醇氧化成羧酸。

Substrate	O nucleophile	Product	Yield (%)
			74
			79
			64

3. IBX对仲醇的氧化

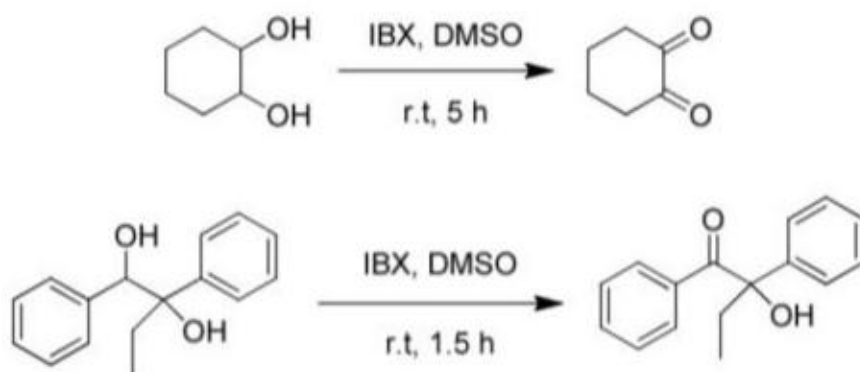
通常情况下，IBX可以把仲醇高收率的氧化成酮，而且对底物中含有二价硫的价态变化没有影响。



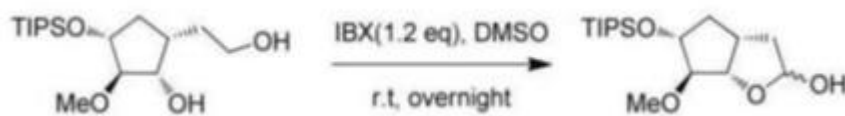
IBX在对胺醇化合物的氧化中，可选择性的氧化醇，而对一级胺、二级胺、三级胺没有影响。其中一级胺、二级胺需要用TFA暂时保护起来，三级胺则不需要TFA保护。



在氧化1,2-二醇成 α 酮或 α -二酮时，经常要考虑醇C-C的断裂情况。而IBX在此类反应中可以温和地将1,2-二醇氧化成 α 酮或 α -二酮，醇C-C不断裂。



IBX对一级醇的氧化要比二级醇快，Corey等人报道了IBX在DMSO中可以将1,4-二醇氧化成 γ -内半缩醛。

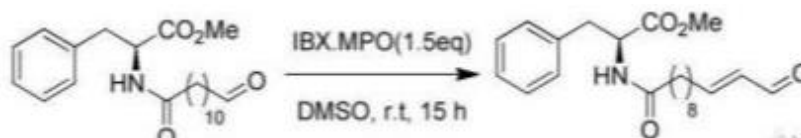


Corey发现室温下，半缩醛在IBX/DMSO neat体系中氧化成内酯可以发生，但是反应速率非常慢。Narasimha-Moorthy等则报道了EtOAc-DMSO(9:1)体系中可以将 γ -内半缩醛继续氧化成内酯。



4. IBX在羰基化合物中脱氢的应用

IBX可以与一定的配体形成新型的氧化剂。该类氧化剂比IBX活性高，可以成功将羰基化合物氧化成 α,β 不饱和羰基化合物，常用的配体一般都是N氧化物，比如MPO，NMO等。



参考文献:

- [1] Tetrahedron Lett, 1994, 35, 8019.
- [2] Tetrahedron Lett, 2009, 50, 4693.
- [3] Org. Lett. 2002, 17, 3001.
- [4] J. Org. Chem. 2003, 68, 2058.
- [5] Tetrahedron, 2010, 66, 7659-7706.
- [6] Angew. Chem., Int. Ed. 2002, 41, 4059.
- [7] J. Org. Chem. 1995, 60, 7272.
- [8] Tetrahedron Lett. 1994, 35, 8019.
- [9] Synthesis 2006, 24, 4237.
- [10] Tetrahedron Lett. 1995, 3485.
- [11] Tetrahedron Lett. 2004, 45, 309.
- [12] Angew. Chem., Int. Ed. 2002, 41, 993.
- [13] Angew. Chem, Int. Ed. 2002, 41, 996.