

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 1-ИОДАЦЕТИЛЕНОВ С МЕТАЛЛИЧЕСКИМ ОЛОВОМ: НОВЫЙ ПОДХОД К СОЗДАНИЮ СВЯЗИ Sn–C_{sp}

© 2020 г. А. Р. Чикава, А. С. Левашов*, В. В. Коншин

Кубанский государственный университет, ул. Ставропольская 149, Краснодар, 350040 Россия
*e-mail: aslevashov@mail.ru

Поступило в Редакцию 2 октября 2019 г.

После доработки 2 октября 2019 г.

Принято к печати 7 октября 2019 г.

Реакцией 1-иодацетиленов с оловом получены иодалкинилиды олова. Изучены условия протекания реакции и состав получаемых смесей. Образование иодалкинилидов олова подтверждено встречным синтезом по реакции диспропорционирования тетра(фенилэтинил)олова с тетраиодидом олова. Полученные соединения охарактеризованы данными спектроскопии ЯМР ¹¹⁹Sn.

Ключевые слова: иодалкинилиды олова, тетраалкинилиды олова, иодацетилены

DOI: 10.31857/S0044460X20040083

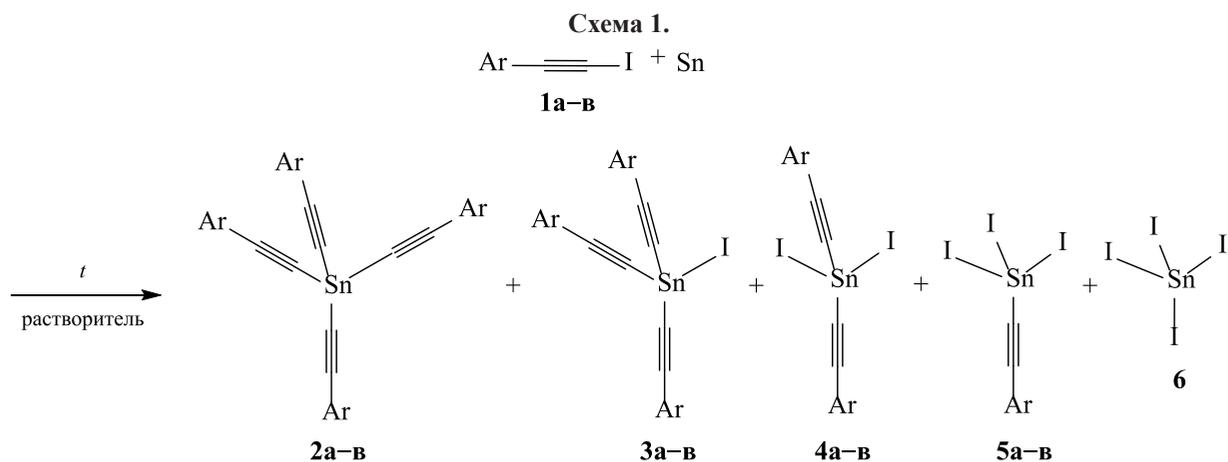
Оловоацетилены находят широкое применение в органическом синтезе. Они являются исходными реагентами для получения алкенов [1] и сопряженных ненасыщенных соединений [2], построения карбо- и гетероциклов [3, 4], в том числе биологически активных веществ [5]. Реакция Стилле с участием алкинилидов олова стала надежным инструментом для построения соединений с высокой молекулярной сложностью [6], самоорганизующихся ацетиленовых структур [7]. Оловоацетилены, содержащие четыре ацетиленовых фрагмента могут использоваться как атом-экономные реагенты при синтезе арилацетиленов [8] и ацетиленовых кетон [9–11]. Таким образом, широкое применение оловоацетиленов обуславливает поиск новых путей их синтеза, что находит отражение в ряде недавних публикаций [12–14].

Несмотря на большое количество исследований, посвященных прямому синтезу оловоорганических соединений [15–19], к настоящему времени отсутствовали сведения о возможности создания связи Sn–C_{sp} таким методом.

Мы предположили, что 1-иодацетилены могут быть активны в реакции с металлическим оловом. Действительно, нагревание (иодэтинил)бензола

1a в среде ароматических растворителей при 130–140°C со стружкой металлического олова фракцией 0.2–0.5 мм привело к ее растворению и окрашиванию реакционной смеси. При этом, по данным ЯМР ¹¹⁹Sn, образуется смесь тетра(фенилэтинил)олова **2a**, иодалкинилидов олова различной степени замещения **3a–5a** и тетраиодида олова **6** (схема 1). Состав смеси продуктов зависит от используемого растворителя, что может быть объяснено различной растворимостью SnI₄, влияющей на равновесие между образующимися иодалкинилидами олова.

В то же время реакция протекает очень медленно и для ее завершения требуется около 150 ч. Увеличения скорости протекания реакции удалось добиться при применении сплава олова, содержащего 1.5% цинка, что позволило сократить время реакции до 8 ч. Более активно реакция протекает с коммерчески доступным мелкодисперсным порошком олова (размер частиц 10 мкм), позволяя снизить температуру взаимодействия до 100°C. Нами проведено изучение влияния растворителя на время протекания реакции и состав смесей образующихся продуктов (табл. 1). За ходом реакции следили методом ГХ/МС по расходу (иодэти-



Ar = Ph (**a**), 4-Cl-C₆H₄ (**б**), 4-Me-C₆H₄ (**в**).

нил)бензола **1a**, используя в качестве внутреннего стандарта гексадекан. Наиболее быстро реакция протекает в полярных растворителях, таких как 1,4-диоксан и 1,2-диметоксиэтан, при этом увеличение концентрации реагирующих веществ с 25 до 40% приводит к незначительному увеличению скорости реакции. Во всех случаях наблюдается индукционный период, после которого основное взаимодействие протекает примерно в течение 1 ч. Наиболее существенное изменение состава образующихся продуктов зафиксировано при использовании толуола, что обусловлено малой растворимостью в нем SnI₄. Это способствует смещению равновесия между соединениями **2a-5a** и приводит к отсутствию сигнала SnI₄ в спектре ЯМР ¹¹⁹Sn.

Аналогичная картина наблюдается и при взаимодействии 1-иодацетиленов, содержащих заместители в бензольном кольце. Так, 1-(иодэти-

нил)-4-хлорбензол **1б** полностью реагирует с металлическим оловом в 1,4-диоксане при 100°C за 4 ч. При этом соотношение продуктов реакции составляет **2б:3б:4б:5б:6** = 5:35:33:23:4. Более реакционноспособным оказался 1-(иодэтинил)-4-метилбензол **1в**, полностью расходующийся за 2 ч. При этом соотношение продуктов реакции составляет **2в:3в:4в:5в:6** = 3:22:38:33:4. Данные по химическим сдвигам ¹¹⁹Sn соединений **2-5, 6** в различных растворителях приведены в табл. 2.

Проведение встречного синтеза иодалкинидов олова реакцией диспропорционирования тетра(фенилэтинил)олова **2a** с тетраиодидом олова **6** в среде 1,4-диоксана показало, что образуется смесь с преобладанием некоторых продуктов

Схема 2.

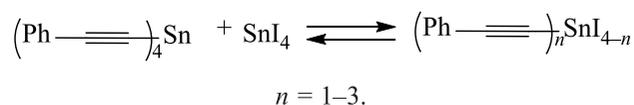
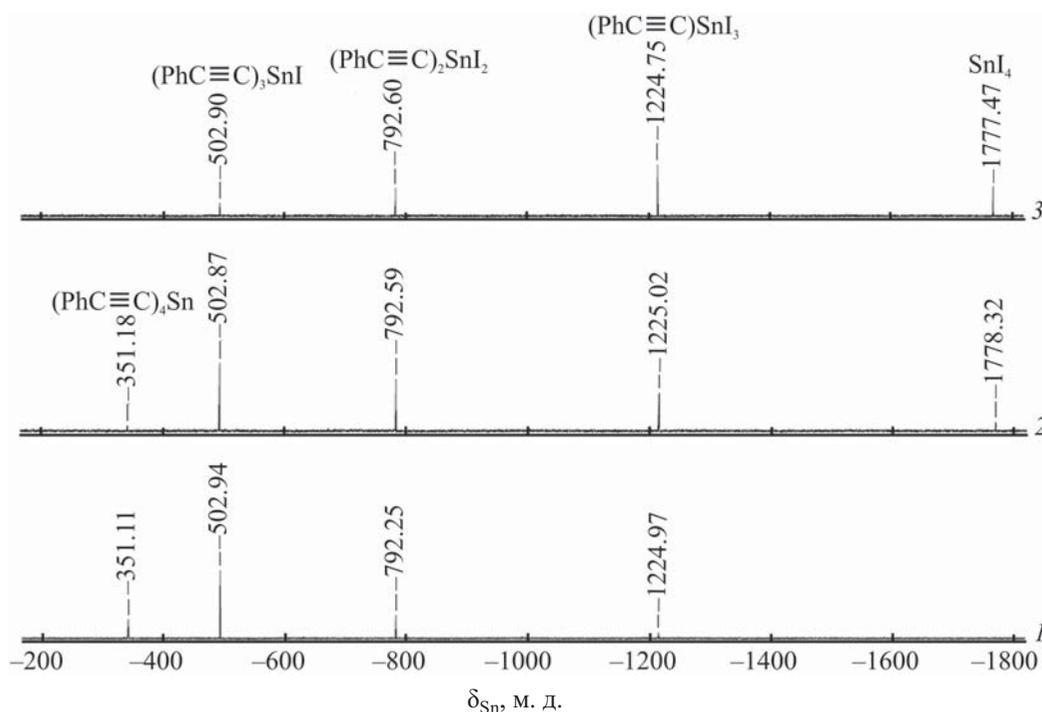


Таблица 1. Влияние различных условий на время реакции соединения **1a** с металлическим оловом и состав образующейся смеси

№	Растворитель	t, °C	Время реакции, ч ^a	Содержание, %				
				2a	3a	4a	5a	6
1	1,4-Диоксан	100	3	3	34	35	23	6
2	1,4-Диоксан ^б	100	2.5	3	32	35	23	7
3	Толуол	100	>20	—	—	—	—	—
4	Толуол	120	6	21	39	28	12	0
5	1,2-Дихлорэтан	100	5	6	23	33	30	8
6	1,2-Диметоксиэтан	100	3	4	29	33	28	6
7	1,2-Диметоксиэтан ^б	100	2	5	28	31	29	7

^a Указано время реакции до полного расходования соединения **1a**. ^б Концентрация реагирующих веществ увеличена с 25 до 40%.



Спектры ЯМР ^{119}Sn реакционной смеси тетра(фенилэтинил)олова с тетраиодидом олова в 1,4-диоксане при соотношении реагентов 3:1 (1), 1:1 (2), 1:3 (3).

в зависимости от соотношения реагентов (см. рисунок).

Реакция протекает аналогично диспропорционированию тетраалкинилидов олова с тетрахлоридом олова [20]. Следует отметить, что суммарная константа экранирования заместителей $(\text{ArC}\equiv\text{C})_n\text{SnI}_{4-n}$ экспоненциально зависит от числа n . Таким образом, в шкале $\text{Ln}(\delta)-n$ наблюдается линейная зависимость, что позволяет прогнозировать химические сдвиги ядер ^{119}Sn для подобного типа оловоорганических соединений. Аналогичная зависимость наблюдается и в данных, приведенных для $(\text{RC}\equiv\text{C})_n\text{SnCl}_{4-n}$ при $n = 1-4$ [20].

Таким образом, нами показана возможность получения иодалкинилидов олова как прямым синтезом, так и реакцией диспропорционирования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали порошок металлического олова производства Aldrich с размером частиц 10 мкм тетра(фенилэтинил)олово, полученное по методике [14]. (Иодэтинил)бензол **1a**, 1-(иодэтинил)-4-хлорбензол **1b**, 1-(иодэтинил)-4-метилбензол **1в** получали аналогично методике, описанной в работе [21].

Спектры ЯМР ^{119}Sn регистрировали на приборе JEOL ECA400. Контроль за ходом реакций

Таблица 2. Химические сдвиги ^{119}Sn $(\text{ArC}\equiv\text{C})_n\text{SnI}_{4-n}$ в различных растворителях

№	Реагент	Растворитель	δ_{Sn} , м. д.				
			$n = 4$	$n = 3$	$n = 2$	$n = 1$	$n = 0$
1	1a	1,4-Диоксан	-351.2	-502.9	-792.6	-1225.0	-1777.5
2	1a	1,2-Диметоксиэтан	-337.6	-489.3	-767.5	-1204.3	-1789.8
3	1a	1,2-Дихлорэтан	-335.3	-473.2	-739.9	-1169.4	-1744.6
4	1a	Толуол	-332.0	-472.9	-743.5	-1177.5	–
5	1b	1,4-Диоксан	-355.3	-508.8	-797.7	-1225.3	-1777.5
6	1в	1,4-Диоксан	-352.4	-503.9	-793.1	-1225.2	-1777.3

осуществляли хромато-масс-спектрометрически с использованием прибора Shimadzu GC-2010 с масс-селективным детектором Shimadzu QP-2010: колонка Supelko 28064U, 30 м, программируемый нагрев от 60 до 260°C со скоростью 30 град/мин.

1-(Иодэтинил)-4-хлорбензол (1б). Смесь 310 мг (2.3 ммоль) 4-хлорфенилацетилена, 7 мл безводного ацетона, 570 мг (2,53 ммоль) *N*-иодсукцинимиды и 34 мг (0.2 ммоль) нитрата серебра перемешивали при комнатной температуре 2 ч. К реакционной смеси добавляли 20 мл гексана и 15 мл воды. Органический слой отделяли, водный слой экстрагировали смесью диэтиловый эфир–гексан (1:1) (2×10 мл). Объединенные органические слои сушили сульфатом магния, затем упаривали. Остаток хроматографировали (элюент – гексан–этилацетат, 90:10, с добавлением 1% триэтиламина). Выход 555 мг (92%), светло-желтые кристаллы. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 264 (17) $[M]^+$, 262 (100), 135 (23), 100 (16), 99 (84), 98 (12), 74 (77), 50 (18).

Спектральные данные соответствуют опубликованным в работе [22].

1-(Иодэтинил)-4-метилбензол (1в) получали аналогично из 0.32 мл (2.5 ммоль) 4-метилфенилацетилена, 7 мл безводного ацетона, 620 мг (2.75 ммоль) *N*-иодсукцинимиды и 34 мг (0.2 ммоль) нитрата серебра. Выход 546 мг (90%), желтая жидкость. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 242 (83) $[M]^+$, 115 (100), 114 (17), 89 (23), 74 (10), 65 (11), 63 (21), 62 (12).

Спектральные данные соответствуют опубликованным в работе [22].

Взаимодействие (иодэтинил)бензола 1а с оловом. Смесь 55 мг (0.463 ммоль) металлического олова, 191.5 мг (0.84 ммоль) (иодэтинил)бензола, 600 мкл абсолютного растворителя (300 мкл при увеличении концентрации реагирующих веществ) и 5 мкл гексадекана в качестве внутреннего стандарта нагревали при перемешивании, отбирая пробы через 20, 40, 60, 90, 120 мин и далее через каждый час до полного расходования 2-иод-1-фенилацетилена.

Взаимодействие 1-(иодэтинил)-4-хлорбензола **1б** и 1-(иодэтинил)-4-метилбензола **1в** с оловом проводили аналогично.

Диспропорционирование тетра(фенилэтинил)олова 2а с тетраиодидом олова 6. К смеси тетра(фенилэтинил)олова **2а** и тетраиодида олова **6**, взятых в мольных соотношениях 3:1, 1:1 и 1:3, добавляли 1 мл 1,4-диоксана. Полученную смесь нагревали при 100°C при перемешивании в течение 3 ч. Состав реакционной смеси анализировали методом ЯМР ^{119}Sn .

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № р_а 19-43-230009) и Администрации Краснодарского края с использованием оборудования Научно-образовательного центра «Диагностика структуры и свойств наноматериалов».

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Piers E., Walker S.D., Armbrust R. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1. 2000. N 5. P. 635. doi 10.1039/A909922K
2. Shirakawa E., Yoshida H., Kurahashi T., Nakao Y., Hiyama T. // J. Am. Chem. Soc. 1998. Vol. 120. N 12. P. 2975. doi 10.1021/ja974206k
3. Jousseau B., Villeneuve P. // Tetrahedron. 1989. Vol. 45. N 4. P. 1145. doi 10.1016/0040-4020(89)80023-7
4. Kondo Y., Uchiyama D., Sakamoto T., Yamanaka H. // Tetrahedron Lett. 1989. Vol. 30. N 32. P. 4249. doi 10.1016/s0040-4039(01)80702-4
5. Genady A.R., Janzen N., Banevicius L., El-Gamal M., El-Zaria M.E., Valliant J.F. // J. Med. Chem. 2016. Vol. 59. N 6. P. 2660. doi 10.1021/acs.jmedchem.5b01881
6. Cordovilla C., Bartolome C., Mart M., Espinet P. // ACS Catal. 2015. Vol 5. N 5. P. 3040. doi 10.1021/acscatal.5b00448
7. Kato S.I., Kano H., Irisawa K.I., Yoshikawa N., Yamamoto R., Kitamura C., Nara D., Yamanobe T., Uehara H., Nakamura Y. // Org. Lett. 2018. Vol. 20. N 23. P. 7530. doi 10.1021/acs.orglett.8b03290
8. Levashov A.S., Buryi D.S., Goncharova O.V., Konshin V.V., Dotsenko V.V., Andreev A.A. // New J. Chem. 2017. Vol. 41. P. 2910. doi 10.1039/C6NJ03905G
9. Левашов А.С., Бурый Д.С., Коншин В.В., Доценко В.В., Аксенов Н.А., Аксенова И.В. // ЖОХ. 2017. Т. 87. № 7. С. 1200; Levashov A.S., Buryi D.S., Konshin V.V., Dotsenko V.V., Aksenov N.A., Aksenova I.V. //

- Russ. J. Gen. Chem. 2017. Vol. 87. N 7. P. 1627. doi 10.1134/S1070363217070295
10. Levashov A.S., Aksenov N.A., Aksenova I.V., Konshin V.V. // New J. Chem. 2017. Vol. 41. P. 8297. doi 10.1039/C7NJ01376K
 11. Levashov A.S., Buryi D.S. // Tetrahedron Lett. 2017. Vol. 58. N 47. P. 4476. doi 10.1016/j.tetlet.2017.10.035
 12. Kai Y., Oku S., Tani T., Sakurai K., Tsuchimoto T. // Adv. Synth. Catal. 2019. doi 10.1002/adsc.201900540
 13. Левашов А.С., Андреев А.А., Бурый Д.С., Коншин В.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2014. № 3. С. 775; Levashov A.S., Andreev A.A., Buryi D.S., Konshin V.V. // Russ. Chem. Bull. 2014. Vol. 63. P. 775. doi 10.1007/s11172-014-0508-8
 14. Levashov A.S., Andreev A.A., Konshin V.V. // Tetrahedron Lett. 2015. Vol. 56. N 14. P. 1870. doi 10.1016/j.tetlet.2015.02.095
 15. Thoonen S.H.L., Deelman B.J., Koten G. van // J. Organometal. Chem. 2004. Vol. 689. N 13. P. 2145. doi 10.1016/j.jorganchem.2004.03.027
 16. Shaikh N.S., Parkin S., Lehmler H., About M., Article T. // Organometallics. 2006. Vol. 25. N 17. P.4207. doi 10.1002/chin.200651178
 17. Nicholson J.W., Douek J.A. // J. Organometal. Chem. 1982. Vol. 233. N 2. P. 169. doi 10.1016/S0022-328X(00)82696-0
 18. Klabunde K.J., Murdock T.O. // J. Org. Chem. 1979. Vol. 44. N 22. P. 3901. doi 10.1021/jo01336a030
 19. Zakharkin L.I., Okhlobystin O.Y. // Russ. Chem. Bull. 1963. Vol. 12. N 12. P. 2027. doi 10.1007/bf00844003
 20. Wrackmeyer B., Kehr G. // Main. Group Met. Chem. 1993. Vol. 16. N 5. P. 305.
 21. Gallagher W.P., Terstiege I., Maleczka R.E. // J. Am. Chem. Soc. 2001. Vol. 123. N 14. P. 3194. doi 10.1021/ja0035295
 22. Liu X., Chen G., Li C., Liu P. // Synlett. 2018. Vol. 29. N 15. P. 2051. doi 10.1055/s-0037-1610259

Reaction of 1-Iodoalkynes with Metal Tin: A New Approach to the Sn–C_{sp} Bond Formation

A. R. Chikava, A. S. Levashov*, and V. V. Konshin

Kuban State University, ul. Stavropolskaya 149, Krasnodar, 350040 Russia

*e-mail: aslevashov@mail.ru

Received October 2, 2019; revised October 2, 2019; accepted October 7, 2019

Tin iodoalkynylides were prepared by reaction of 1-iodoacetylenes with tin metal. The scope of reaction and the composition of resulting mixtures were studied. The formation of tin iodoalkynylides was confirmed by counter synthesis by the disproportionation reaction of tetra(phenylethynyl)tin with tin tetraiodide. The prepared compounds were characterized by means of ¹¹⁹Sn NMR spectroscopy.

Keywords: tin iodoalkynylides, tin tetraalkynylides, iodoacetylenes