

УДК 547.27.54:386

НУКЛЕОФИЛЬНОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ ЭФИРНОЙ СВЯЗИ ПРИ ХАЛЬКОГЕНИРОВАНИИ ХЛОРЕКСА ДИФЕНИЛДИХАЛЬКОГЕНИДАМИ В СИСТЕМЕ ГИДРАЗИНГИДРАТ–КОН

© 2020 г. В. А. Грабельных^{а,*}, И. Н. Богданова^а, В. С. Никонова^а, Н. Г. Сосновская^б, Н. В. Истомина^б, Н. В. Руссавская^а, А. И. Албанов^а, И. Б. Розенцвейг^а, Н. А. Корчевин^{а,б}

^а Иркутский институт химии имени А. Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук, ул. Фаворского 1, Иркутск, 664033 Россия

^б Ангарский государственный технический университет, Ангарск, 665835 Россия

*email: venk@irioch.irk.ru

Поступило в Редакцию 1 июня 2020 г.

После доработки 1 июня 2020 г.

Принято к печати 12 июня 2020 г.

При синтезе несимметричных лигандов пинцерного типа реакцией Ph_2S_2 и Ph_2Se_2 с β,β' -дихлордиэтиловым эфиром в системе гидразингидрат–КОН помимо целевых продуктов с суммарным выходом 23% получены соединения (1,2-бисфенилтиоэтан, 1,2-бисфенилселеноэтан и 1-фенилселено-2-фенилтиоэтан), образование которых обусловлено нуклеофильным расщеплением эфирной связи С–О–С в хлорексе.

Ключевые слова: полидентатные лиганды, хлорекс, халькогенирование, дифенилдисульфид, дифенилдиселенид

DOI: 10.31857/S0044460X20090218

Дихалькогенидные хелатные комплексы металлов в настоящее время составляют важную область координационной [1, 2], каталитической [3–6], аналитической [7–9] и структурной химии. Кроме того, они могут служить прекурсорами для получения наноструктурированных пленок халькогенидов переходных металлов – перспективных материалов для электроники [10].

β,β' -Дихлордиэтиловый эфир (хлорекс) **1** является важнейшим реагентом для получения лигандов пинцерного типа, которые содержат несколько разных донорных центров для комплексообразования [11, 12]. Ранее [13] нами на основе халькогенсодержащих лигандов, получаемых из хлорекса, были успешно синтезированы комплексы хрома(III), использованные в структурных исследованиях и в качестве компонентов каталитических систем олигомеризации олефинов.

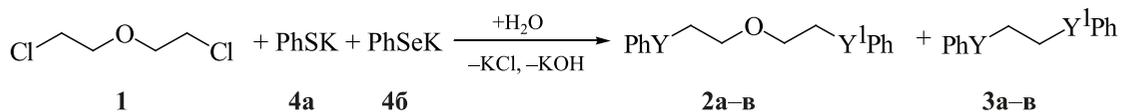
В ходе синтеза полидентатных лигандов с применением хлорекса были разработаны два подхода [11, 12]. Первый метод, пригодный для алифатических халькогенидных производных, основан на предварительном синтезе олигомерных дихалькогенидов, содержащих 3-оксапентаметиленовый фрагмент, восстановительное расщепление которых по связи халькоген–халькоген с последующим алкилированием дает целевые продукты с выходом 56–74%. Второй подход основан на восстановительном расщеплении органических дихалькогенидов R_2Y_2 ($\text{R} = \text{Alk}, \text{Ar}; \text{Y} = \text{S}, \text{Se}$). Дальнейшая реакция полученных халькогенолятов RY^- с хлорексом дает целевые продукты с выходом 60–68% (при использовании Ph_2Y_2 – 57–64%). В работе [12] представлена возможность синтеза лигандов, в молекуле которых, помимо атома кислорода, в качестве донорных центров

Схема 1.



Y = S (а), Se (б).

Схема 2.



Y = Y¹ = S (а); Y = S, Y¹ = Se (б), Y = Y¹ = Se (в).

присутствуют два разных атома халькогена. Описано получение только метильных производных с выходом 58–72% [12]. Одновременно образуются соединения с одинаковыми атомами халькогенов. Процесс осуществляли при температуре 60–65°C (2.5 ч). При снижении температуры реакции до 40–45°C (1 ч) в реакционной смеси идентифицированы продукты замещения только одного атома хлора в хлорексе (выход 14–15%). Продукты, образование которых обусловлено расщеплением связи C–O–C, в реакционной смеси не обнаружены. Эта связь в простых эфирах, в том числе и в хлорексе [14], достаточно устойчива. Хорошо известно расщепление эфиров иодоводородной кислотой [15], однако в щелочных условиях даже при действии сильных нуклеофилов эти соединения устойчивы.

Развивая исследования по синтезу полидентантных лигандов, содержащих два разных атома халькогена, мы провели реакцию эквимольной смеси Ph₂S₂ и Ph₂Se₂ с хлорексом **1** в условиях, соответствующих работам [11, 12] (температура 65–70°C, 2.5 ч). Неожиданно в ходе реакции, помимо ожидаемых соединений **2а-в** (суммарный выход 38% на взятые в реакцию дихалькогениды Ph₂Y₂), с суммарным выходом 23% были получены продукты, образованные за счет расщепления эфирной связи в хлорексе, – бис(фенилхалькогено)этаны **3а-в**. Восстановительное расщепление Ph₂Y₂ (Y=S, Se) в системе гидразингидрат–KOH проводили в соответствии с работой [11] (схема 1).

Восстановление каждого из дихалькогенидов проводили в отдельном реакционном сосуде, растворы **4а** и **4б** объединяли и к полученной смеси добавляли хлорекс **1**.

Образование соединений **2а-в** и **3а-в** можно представить схемой 2.

По данным ЯМР ¹H, молярное соотношение продуктов **2а:2б:2в** равно 1.0:3.0:2.0, а соотношение **3а:3б:3в** = 1.0:2.8:1.8, что свидетельствует о более высокой реакционной способности ионов PhSe⁻, как в отношении реакции замещения хлора в хлориде **1**, так и в отношении расщепления эфирной связи. Поскольку раздельное взаимодействие нуклеофилов **4а** и **4б** с хлорексом **1** в сходных температурных условиях даже при продолжительности процесса 5 ч не приводит к образованию продуктов **3а** и **3в** (обнаруживаются только следы этих соединений), расщепление эфирной связи в реакции по схеме 2, по-видимому, происходит исключительно при одновременном воздействии анионов PhS⁻ и PhSe⁻. Природа и механизм синергетического действия этих анионов на расщепление эфирной связи требует самостоятельного исследования.

Характеристики соединений **2а** и **2в** представлены в работе [11]. Несимметричный бисхалькогенид **2б** получен впервые и охарактеризован совокупностью физико-химических методов (ЯМР ¹H, ¹³C, ⁷⁷Se, ИК спектроскопия, хромато-масс-спектрометрия) в смеси с продуктами **2а** и **2в**. Для повышения надежности отнесения сигналов в спектрах ЯМР использованы гетероядерные корреляции HMBC ⁷⁷Se и HSQC ¹³C [16].

Бисхалькогениды **3а-в** описаны в литературе. Для их синтеза использованы многостадийные процессы или 1,2-дибромэтан [6, 17]. Данные спектров ЯМР ¹H и ¹³C представлены в работе [6]. Следует отметить, что при проведении прямой реакции 1,2-дихлорэтана с нуклеофилами **4а, б** в системе гидразингидрат–KOH эти соединения не образуются.

Таким образом, реакция хлорекса со смесью Ph₂S₂ и Ph₂Se₂ в системе гидразингидрат–KOH приводит не только к образованию продуктов за-

мещения атомов хлора, но и к расщеплению эфирной связи, что открывает выход к труднодоступным бис(фенилхалькогено)этанам.

Взаимодействие дифенилдисульфида и дифенилдиселенида с хлорексом 1 в системе гидразингидрат–КОН. Дифенилдисульфид 5.46 г (0.025 моль) порциями вводили в раствор, содержащий 6.72 г (0.12 моля) КОН в 30 мл гидразингидрата. Реакционную смесь перемешивали 1.5 ч при температуре 80–85°C. Аналогичным образом в отдельном реакционном сосуде готовили раствор 7.8 г (0.025 моль) дифенилдиселенида. Полученные растворы охлаждали до 25°C и смешивали. К полученной смеси добавляли 5.9 мл (0.05 моль) хлорекса 1 и перемешивали 1.5 ч при температуре 65–70°C. После охлаждения отделяли органический слой (6.65 г), водно-гидразиновый слой экстрагировали эфиром (2 × 50 мл), экстракт сушили сульфатом магния и отгоняли эфир. Остаток 0.95 г. Хромато-масс-спектрометрический анализ показал наличие продуктов 2а–в и 3а–в с примерным содержанием в смеси 85% (15% легколетучих примесей, структура которых не установлена). Вакуумной разгонкой (2 мм рт. ст.) удалось отделить только легколетучие компоненты остатка и получить фракции, обогащенные либо соединениями 3а–в, либо продуктами 2а–в.

Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{77}Se соединений 2а, в полностью идентичны спектрам, приведенным в работе [11]. Данные масс-спектрометрии приводятся впервые: m/z 290 (2а), 386 (^{80}Se , 2в).

3-Окса-1-фенилселено-5-фенилтиопентан (2б). Охарактеризован в смеси с другими продуктами. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 2.95 м (2H, CH_2Se), 2.99 м (2H, CH_2S), 3.53 м и 3.62 м (4H, CH_2O), 7.21–7.55 м (10H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 26.62 (CH_2Se), 33.08 (CH_2S), 69.36, 70.38 (CH_2O), 126.12–135.86 м (Ph). Спектр ЯМР ^{77}Se (CDCl_3): δ_{Se} 270.25 м. д. Масс-спектр, m/z (^{80}Se): 338.

1,2-Бис(фенилтио)этан (3а). Здесь и далее в скобках указаны значения, приведенные в работе [6]. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 3.00 с (3.08 с) (4H, CH_2S), 7.21–7.55 м (7.22–7.65 м) (10H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 33.26 (33.34) (CH_2S), 126.12–135.86 м (126.0–132.9 м) (Ph). Масс-спектр, m/z : 246.

Фенил-[2-(фенилселанил)этил]сульфан (3б).

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 2.95 м (3.01–3.08 м) (2H, CH_2Se), 3.00 м (3.12–3.19 м) (2H, CH_2S), 7.21–7.55 м (7.16–7.61 м) (10H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 26.40 (26.5) (CH_2Se), 33.06 (34.2) (CH_2S), 126.12–135.86 м (126.5–135.1 м) (Ph). Спектр ЯМР ^{77}Se (CDCl_3): δ_{Se} 323.61 м. д. Масс-спектр m/z : (^{80}Se) 294.

1,2-Бис(фенилселено)этан (3в). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 3.04 с (3.16 с) (4H, CH_2Se), 7.21–7.55 м (7.26–7.65 м) (Ph). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 27.16 (27.2) (CH_2Se), 126.12–135.86 м (127.2–133.1 м) (Ph). Спектр ЯМР ^{77}Se (CDCl_3): δ_{Se} 341.91 м. д. Масс-спектр m/z : (^{80}Se) 342.

Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{77}Se получены на спектрометре Bruker DPX-400 (400.13, 100.62 и 76.31 МГц соответственно), внутренний стандарт – ТМС (^1H , ^{13}C) и Me_2Se (^{77}Se). Масс-спектры сняты на хромато-масс-спектрометре Shimadzu GCMS-QP5050A (хроматографическая колонка SPB-5, 60000×0.25 мм, масс-анализатор квадрупольный, электронная ионизация, 70 эВ, температура ионного источника – 190°C, диапазон детектируемых масс 34–650 Да).

Работа выполнена с использованием материально-технической базы Байкальского аналитического центра коллективного пользования СО РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Davidovich R.L., Stavila V., Whitmire K.H. // *Coord. Chem. Rev.* 2010. Vol. 254. N 17–18. P. 2193. doi 10.1016/j.ccr.2010.05.013
2. Blumenkemper M., Schroder H., Pape I., Hahn F.E. // *Inorg. Chim. Acta* 2012. Vol. 390. P. 143. doi 10.1016/j.ica.2012.04.023
3. Bayón J.C., Claver C., Masdeu-Bultó A.M. // *Coord. Chem. Rev.* 1999. Vol. 193–195. P. 73. doi 10.1016/S0010-8545(99)00169-1
4. Spasyuk D., Smith S., Gusev D.G. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013. Vol. 52. N. 9. P. 2538. doi 10.1002/anie.201209218
5. Kumar S., Rao G.K., Kumar A., Singh M.P., Singh A.K. // *Dalton Trans.* 2013. Vol. 42. N 48. P. 16939. doi 10.1039/C3DT51658J

6. Prakash V., Sharma K.N., Joshi H., Gupta P.L., Singh A.K. // *Organometallics*. 2014. Vol. 33. P. 983. doi 10.1021/om401150s
7. Lu Y., Huang S., Liu Y., He S., Zhao L., Zeng X. // *Org. Lett.* 2011. Vol. 13. N 19. P. 5274. doi 10.1021/ol202054v
8. Huang S., He S., Lu Y., Wei F., Zeng H., Zhao L. // *Chem. Commun.* 2011. Vol. 47. N 8. P. 2408. doi 10.1039/C0CC04589F
9. Zeng X., Han X., Chen L., Li Q., Xu F., He X., Zang Z.-Z. // *Tetrahedron Lett.* 2002. Vol. 43. N 1. P. 131. doi 10.1016/S0040-4039(01)02111-6
10. Brune V., Hagemann C., Mathur S. // *Inorg. Chem.* 2019. Vol. 58. P. 9922. doi 10.1021/acs.inorgchem.9b01084
11. Леванова Е.П., Вильмс А.И., Безбородов В.А., Бабенко И.А., Сосновская Н.Г., Истомина Н.В., Албанов А.И., Руссавская Н.В., Розенцвейг И.Б. // *ЖОХ*. 2017. Т. 87. Вып. 3. С. 387; Levanova E.P., Vilms A.I., Bezborodov V.A., Babenko I.A., Sosnovskaya N.G., Istomina N.V., Albanov A.I., Russavskaya N.V., Rozentsveig I.B. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2017. Vol. 87. P. 396. doi 10.1134/S1070363217030069
12. Вишивцев В.Ю., Леванова Е.П., Грабельных В.А., Клыба Л.В., Жанчипова Е.Р., Сухомазова Э.Н., Татарина А.А., Албанов А.И., Руссавская Н.В., Корчевин Н.А. // *ЖОрХ*. 2008. Т. 44. Вып. 1. С. 50; Vshivtsev V.Yu., Levanova E.P., Grabel'nykh V.A., Klyba L.V., Zhanchipova E.R., Sukhomazova E.N., Tatarinova A.A., Albanov A.I., Russavskaya N.V., Korchevin N.A. // *Russ. J. Org. Chem.* 2008. Vol. 44. N 1. P. 43. doi 10.1134/S1070428008010053
13. Bezborodov V., Babenko I., Rozentsveig I., Korchevin N., Levanova E., Smirnov V., Borodina T., Saraev V., Vilms A. // *Polyhedron*. 2018. Vol. 15. P. 287. doi 10.1016/j.poly.2018.05.053
14. Поконова Ю.В. Химия и технология галогенэфиров. Л.: ЛГУ, 1982. 272 с.
15. Травень В.Ф. Органическая химия. М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. 582 с.
16. Воловенко Ю.М., Карцев В.Г., Комаров В.Г., Туров А.В., Хиля В.П. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса для химиков. М.: ICSPF, 2011. 704 с.
17. Gulliver D.J., Hope E.G., Levason W., Murray S.G., Potter D.M., Marahall G.L. // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*. 1984. P. 429. doi 10.1039/P2980000429

Nucleophilic Cleavage of The Ether Bond During Chalcogenization of 1-Chloro-2-(2-chloroethoxy)ethane with Diphenyldichalcogenides in Hydrazine Hydrate–KOH System

V. A. Grabelnykh^{a,*}, I. N. Bogdanova^a, V. S. Nikonova^a, N. G. Sosnovskaya^b, N. V. Istomina^b, N. B. Russavskaya^a, A. I. Albanov^a, I. B. Rozentsveig^a, and N. A. Korchevin^{a,b}

^a A.E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Irkutsk, 664033 Russia

^b Angarsk State Technical University, Angarsk, 665835 Russia

*e-mail: venk@irioch.irk.ru

Received June 1, 2020; revised June 1, 2020; accepted June 12, 2020

During the synthesis of asymmetric pincer type ligands by the reaction of Ph₂S₂ and Ph₂Se₂ with β,β'-dichlorodiethyl ether in the hydrazine hydrate–KOH system, in addition to the target products with a total yield of 23%, the compounds (1,2-bisphenylthioethane, 1,2-bisphenylselenoethane and 1-phenylseleno-2-phenylthioethane) were obtained, the formation of which is due to nucleophilic cleavage of the ether C–O–C bond.

Keywords: polydentate ligands, β,β'-dichlorodiethyl ether, chalcogenization, diphenyldisulfide, diphenyldiselenide