

УДК 547.379.1, 547.251

НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ АТОМОВ ХЛОРА В БИС(2-ХЛОРЦИКЛОГЕКСИЛ)СУЛЬФИДЕ

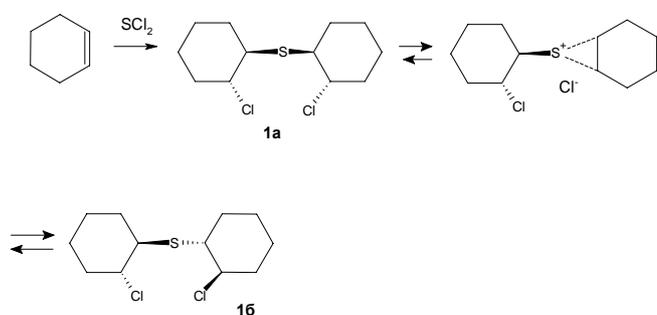
А. Ю. Архипов, В. А. Чертков, В. В. Литвинова, А. В. Анисимов

(кафедра химии нефти и органического катализа, кафедра органической химии)

При взаимодействии бис(2-хлорциклогексил)сульфида со спиртами и тиолами образуются соответствующие диэфиры и трис-сульфиды с сохранением стереоизомерного состава исходного дихлорсульфида.

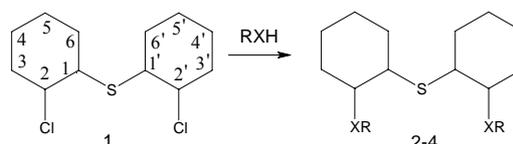
β, β' -Дихлоралкилсульфиды, как одни из наиболее доступных предшественников β -тиокарбокатионов, легко вступают в реакции нуклеофильного замещения атома хлора с образованием производных сульфидов [1]. Некоторые такие реакции, как, например, гидролиз и ацетоллиз бис(2-хлорциклогексил)сульфида (1), были использованы для исследования стереохимических аспектов присоединения дихлорида серы к циклогексену [2], а также для получения серосодержащих макроциклических соединений [3]. В настоящей работе изучали возможность получения различных трис-сульфидов и диэфиров из бис(2-хлорциклогексил)сульфида взаимодействием его с некоторыми нуклеофилами – спиртами и тиолами.

При присоединении дихлорида серы к циклогексену (-40° , CH_2Cl_2) образуется бис(2-хлорциклогексил)сульфид (1), в спектре ПМР которого сигналы протонов фрагментов CHS ($\delta = 2,94$ м.д.) и CHCl ($\delta = 3,98$ м.д.) представляют собой дублеты триплетов ($J_d = 3,8$ Гц; $J_t = 7,6$ Гц (CHS) и $J_d = 3,4$ Гц; $J_t = 8,0$ Гц (CHCl), что указывает на *транс*-диэкваториальное расположение заместителей в обоих циклогексановых кольцах. Соотношение интегральных интенсивностей сигналов протона фрагмента CHCl ($\delta = 3,98$ и $4,06$ м.д.) в свежеприготовленном образце составляет 10:1, а после выдерживания в течение суток в растворе CDCl_3 – 5:4. Эти данные, а также вид спектра ЯМР ^{13}C , в котором сигнал каждого атома углерода представляет собой дублет (таблица), позволяют сделать вывод об образовании двух диастереомерных *транс*-дихлорциклогексилсульфидов 1а и 1б, один из которых перегруппировывается в другой:



Данные результаты хорошо согласуются с полученными ранее [2], согласно которым в этой реакции также образуется смесь двух диастереомерных аддуктов с *транс*-конфигурацией заместителей в обоих циклогексановых кольцах, которая сохраняется при замещении хлора на ацетокси-группу и гидроксил.

Реакцию метоксилирования бис(2-хлорциклогексил)сульфида (1), полученного в виде смеси стереоизомеров 1а и 1б в соотношении примерно 1:1, проводили кипячением в растворе эквимолекулярного количества метилата натрия в метаноле, что способствует ее протеканию как $\text{S}_\text{N}2$ -процесса. В этом случае можно было ожидать, что стереоизомерный состав продуктов замещения будет определяться таковым для исходного дихлорсульфида (смесь 1а и 1б).



2. $\text{R} - \text{CH}_3$, $\text{X} - \text{O}$; 3. $\text{R} - n\text{-Bu}$, $\text{X} - \text{S}$; 4. $\text{R} - \text{Ph}$, $\text{X} - \text{S}$

В спектре ПМР диметоксипроизводного (2) сигналы протонов фрагментов CHS ($\delta = 2,85$ м.д.) и CHO ($\delta = 3,04$ м.д.) имеют форму дублета триплетов с удвоенной мультиплетностью (CHS $J_d = 3,8$ Гц, $J_t = 8,1$ Гц; CHO $J_d = 4,4$ Гц, $J_t = 7,9$ Гц), что может указывать на наличие двух стереоизомеров с *транс*-конфигурацией метокси-групп в обоих циклогексановых кольцах [3]. Присутствие двух стереоизомеров подтверждают данные спектра ЯМР ^{13}C соединения 2, в котором сигналы всех углеродных атомов представляют собой дублеты (таблица). Соотношение интенсивностей в этих дублетах составляет приблизительно 5:4 в пользу пиков, находящихся в более слабом поле, что совпадает с полученными данными для исходного дихлорциклогексилсульфида (смесь 1а и 1б).

В масс-спектре диметоксипроизводного (2) кроме пика молекулярного иона с $m/z = 258$ присутствуют также пики ионов с $m/z = 227$ и 195 , образовавшихся

Химические сдвиги ядер ^{13}C полученных соединений (δ , м.д. в сторону слабого поля от ТМС)

Соединение	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	OCH ₃	C ₄ H ₉ S	PhS
Бис(2-хлорцикло-гексил)сульфид 1а,б	50.28	63.35	33.27	22.57	23.21	30.75			
	51.69	64.93	34.09	23.21	23.92	31.18			
Бис(2-метоксицикло-гексил)сульфид 2а,б	46.94	56.40	31.25	24.79	22.92	29.41	83.33		
	47.64	56.62	31.47	24.41	23.26	29.65	83.63		
Бис(2-бутилтиоцикло-гексил)сульфид 3а,б	48.83	48.61	31.56	23.89	23.81	32.00		31.40, 31.31 (CH ₂ S)	
								31.19, 31.11 (CH ₂)	
	48.88	48.54	31.52	23.86	23.75	31.96		22.18, 21.66 (CH ₂)	
								13.75, 13.70 (CH ₃)	
Бис(2-фенилтиоцикло-гексил)сульфид 4а,б	47.27	51.76	31.28	23.53	23.92	30.57			126.70 -
	46.50	51.23	30.94	23.29	23.79	30.06			135.10

в результате отрыва соответственно одной и двух метокси-групп от исходной молекулы. Самым интенсивным в спектре является пик иона $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{S}^+$ с $m/z = 113$.

В спектре ПМР бис(2-бутилтиоциклогексил)сульфида (3), полученного действием *n*-бутантиола на дихлорциклогексилсульфид (1а и 1б) по методике, аналогичной использованной для получения диэфира (2), присутствуют сложные мультиплеты метильных протонов, мультиплеты протонов метиленовых фрагментов циклогексановых колец и бутильных групп, мультиплеты протонов фрагментов CH_2S и CHS . Такой сложный вид спектра ПМР делает затруднительным получение сведений об изомерном составе трис-сульфида (3), поэтому окончательный вывод был сделан с помощью данных спектроскопии ЯМР ^{13}C . Данные спектра ЯМР ^{13}C бис(2-бутилтиоциклогексил)сульфида (3) (таблица) свидетельствуют, как и в случае диметоксипроизводного (2), об образовании его в виде смеси двух стереоизомеров. Сигналы всех углеродных атомов представляют дублеты, отношение интенсивностей синглетов в которых близко к 1:1, что соответствует величинам, характерным для спектра ЯМР ^{13}C диметоксипроизводного (2) и исходного дихлорциклогексилсульфида (1а и 1б).

Стереохимический результат реакции дихлорсульфида (1) с тиофенолом, приводящей к образованию бис(2-фенилтиоциклогексил)сульфида (4), совпадает с таковым для диметоксипроизводного (2).

Спектр ПМР трис-сульфида (4) содержит мультиплеты протонов метиленовых групп циклогексанового кольца с центрами при 1,39, 1,67 и 2,18 м.д, а также сигналы ароматических протонов в области 7,20–7,50 м.д. Сигналы протонов при атоме C_2 представляют собой плохо разрешенный мультиплет с центром при 3,33 м.д. Сигналы протонов при атомах C_1 – два квадруплет с центрами при 2,81 и 2,88 м.д. примерно одинаковой интегральной интенсивности. В спектре ЯМР ^{13}C соединения (4)

сигналы атомов C_1 – C_6 циклогексанового кольца представляют собой дублеты (таблица) и имеют примерно равную интенсивность, что также свидетельствует об образовании в ходе реакции двух стереоизомеров в одинаковых количествах.

Учитывая, что условия проведения этой реакции мало отличались от взаимодействия дихлорциклогексилсульфида (1) с метилатом натрия, можно предположить, что и в данном случае образуется смесь двух стереоизомеров с той же ориентацией заместителей в обоих циклогексановых кольцах, что и в изомерных диметоксициклогексилсульфидах (2).

Таким образом, в результате нуклеофильного замещения атомов хлора в бис(2-хлорциклогексил)сульфиде на метокси-, бутилтио- и фенилтио-группы образуется в каждом случае смесь двух стереоизомеров с *транс*-конфигурацией заместителей в циклогексановых фрагментах.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C регистрировали на спектрометре «Varian» VXR-400, использовали 25%-е растворы образцов в четыреххлористом углероде и дейтерохлороформе. В качестве внутреннего стандарта применяли тетраметилсилан (ТМС).

Точность определения величины химических сдвигов составляла 0,01 м.д., констант спин-спинового взаимодействия (KCCB) – 0,5 Гц (при описании спектров ЯМР использовали шкалу δ).

Хроматомасс-спектрометрический анализ проводили на приборе Finnigan MAT-112S в режиме электронного удара при ионизирующей энергии 80 эВ со стеклянной капиллярной колонкой ($l = 30$ м, $d = 0,25$ мм, неподвижная фаза OV-101), в изотермическом режиме при 210° и в режиме программирования температуры от 100 до 250°, скорость нагрева составила 5–15град/мин, газ-носитель гелий.

Бис(2-хлорциклогексил)сульфид (1) получали согласно [2].

Бис(2-метоксициклогексил)сульфид (2). В 50 мл метанола растворяли 0,172 г (7,5 ммоль) натрия, затем при перемешивании прибавляли раствор 1 г (3,75 ммоль) дихлорсульфида (1) в 20 мл гексана, после чего реакционную смесь кипятили в течение 5 ч.

После отгонки растворителя, экстракции эфиром и водой осталось 0,88 г твердого вещества, хроматографически (ТСХ) чистого, растворимого в метаноле и эфире и нерастворимого в CCl_4 и гексане. Выход 90%.

1H ЯМР спектр: 1,2–1,4 (м, 8H, C_4 , C_5); 1,6 (к, 4H, C_6); 2,0 (к, 4H, C_3); 2,82 (м, 2H, C_1); 3,05 (м, 2H, C_2); 3,35 (с, 6H, OCH_3).

Масс-спектр (m/z , $I_{отн}$, %): 258 (1), 226(10), 194(0), 169(1), 147(1), 115(5), 113(100), 97(15), 81(30).

Вычислено: С 65,11; Н 10,07; S 12,40; $C_{14}H_{26}O_2S$. Найдено: С 65,16; Н 10,22; S 12,01.

Бис-(2-бутилтиоциклогексил)сульфид (3). Реакцию проводили по методике, описанной в [4]. В 100 мл сухого метанола растворяли 0,345 г (0,015 моль) натрия. После этого в раствор при перемешивании добавляли 1,56 г (0,017 моль) *n*-бутантиола. К полученному таким образом раствору бутилтиолята натрия прибавляли в течение 30 мин при 20° раствор 2 г (0,0075 моль) дихлорсульфида

1 в 10 мл гексана. Затем реакционную смесь кипятили в течение 1 ч. Большую часть метанола отгоняли, а к остатку прибавляли эфир и воду. После экстракции эфирную фракцию сушили над $MgSO_4$, после чего растворитель отгоняли. Получено 2,45 г бледно-желтой жидкости (выход 81%).

1H ЯМР спектр: 0,95 м.д. (т, 6H, CH_3); 1,3–1,7; 2,12 м.д. (м, 24H, CH_2); 2,67 (т, 4H, CH_2S); 2,80–3,05 м.д. (м, 4H, CHS). Масс-спектр (m/z , $I_{отн}$, %): 282(1), 221(2), 206(5), 201(2), 169(3), 152(8), 147(18), 145(2), 113(83), 112(84), 88(11), 81(100), 57(14).

Вычислено: С 64,17; Н 10,16; S 25,67; $C_{20}H_{38}S_3$. Найдено: С 64,00; Н 9,79; S 25,12.

Бис(2-фенилтиоциклогексил)сульфид (4). Реакцию проводили по методике, аналогичной для бис(2-бутилтиоциклогексил)сульфида (3). К раствору 0,5 г тиофенолята натрия в 50 мл этанола прибавляли раствор 0,5 г дихлорсульфида (1) в 10 мл гексана, продукт очищали хроматографированием на силикагеле, выход 90%.

1H ЯМР спектр: 1,30; 1,58 (м, 12H, CH_2); 2,05 (м, 12H, CH_2); 2,70; 2,77 (м, 2H, CHS); 3,19 (м, 2H, CHS); 7,12, 7,30 (м, 10H, ArH). Масс-спектр (m/z , $I_{отн}$, %): 414 (5), 337(3), 305(1), 228(4), 196(11), 113(35), 81(100).

Вычислено: С 69,56; Н 7,25; S 23,18; $C_{24}H_{30}S_3$. Найдено: С 68,33; Н 7,36; S 23,96.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кривоногов В.П., Толстиков Г.А., Галимов Б.И., Муринов Ю.И., Лазарева Д.Н., Давыдова В.А., Кривоногова И.И. // Хим.-фарм. журнал. 1994. **28**. С. 29.
2. Tolstikov G.F., Novitskaya N.N., Kanyukova R.G., Spirichin L.V., Zefirov N.S., Palyulin V.A. // Tetrahedron. 1978. **34**. P.2655.
3. Архипов А.Ю., Чертков В.А., Самошин В.В., Анисимов А.В. // ХГС. 1996. С. 564.
4. Синтез сульфидов, тиофенов и тиолов / Под ред. Е.Н. Карауловой. М., 1988. С. 29.

Поступила в редакцию 25.04.99

УДК 667.287.541:667.287.537

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ФТАЛОЦИАНИНА РЕНИЯ

Е. А. Батанова, С. А. Борисенкова, О. В. Долотова, О. Л. Каля

(кафедра химии нефти и органического катализа)

В работе предложен новый метод синтеза фталоцианина рения. Этот метод характеризуется доступностью и высокими выходами. Было установлено, что в результате синтеза образуется только одна форма фталоцианина рения ($PcRe$). Различные физико-химические методы позволили приписать этой форме структуру Pc^4ReO . Показано, что этот комплекс обратимо окисляется под действием окислителя. Удалось получить первую протонированную форму взаимодействием фталоцианина рения с трифторуксусной кислотой и определить ее константу устойчивости.

Имеющиеся к настоящему времени работы в области координационной и каталитической химии фталоцианинов свидетельствуют о том, что многие из этих комплексов обладают уникальными каталитическими свойствами. Одним из самых интересных является фталоцианин марганца ($PcMn$) – активный катализатор мягкого окисления органических соединений. Однако этот комплекс образует

большое число координационных форм, которые легко переходят одна в другую, что осложняет его использование. В связи с этим большой интерес может представлять фталоцианин ближайшего аналога марганца – рения ($PcRe$). Общая тенденция к снижению активности при переходе к более тяжелому элементу в одной подгруппе периодической системы позволяет ожидать у этого комплекса