УДК 547.379

РЕАКЦИИ ДИГАЛОГЕНИДОВ СЕЛЕНА С НЕНАСЫЩЕННЫМИ ЭФИРАМИ

Потапов В.А., Мусалов М.В., Куркутов Е.О., Мусалова М.В., Живетьева С.А., Амосова С.В.

Иркутский институт химии имени А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук, Иркутск, e-mail: v.a.potapov@mail.ru

Изучены реакции присоединения новых электрофильных реагентов – дихлорида и дибромида селена к виниловым эфирам: бензилвиниловому и пропилвиниловому эфирам. На основе реакций разработаны эффективные региоселективные способы получения продуктов присоединения по правилу Марковникова, бис(2-бензилокси-2-галогенэтил)селенидов и бис(2-пропокси-2-галогенэтил)селенидов. Получены данные, позволяющие предполагать, что реакции протекают через образование промежуточных продуктов присоединения против правила Марковникова (кинетические продукты), которые со временем изомеризуются в термодинамически более устойчивые продукты присоединения по правилу Марковникова. Реакция изомеризации легче протекает с бромистыми аддуктами, чем с аналогичными хлорсодержащими соединениями. Реакция дигалогенидов селена с 1-пропенилфениловым эфиром приводит к образованию продуктов галогенирования по двойной связи.

Ключевые слова: виниловые эфиры, галогениды селена, региоселективная реакция, электрофильное присоединение

RECTIONS OF SELENIUM DIHALIDES WITH UNSATURATED ETHERS

Potapov V.A., Musalov M.V., Kurkutov E.O., Musalova M.V., Zhiveteva S.A., Amosova S.V.

A.E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry, Siberian Division of the Russian Academy of Sciences, Irkutsk, e-mail: v.a.potapov@mail.ru

The addition reactions of new electrophilic regents – selenium dichloride and dibromide to vinyl ethers: benzyl vinyl and propyl vinyl ethers have been studied for the first time. Effective regioselective methods for preparation of addition products according to the Markovkov rule, bis(2-benzyloxy-2-haloethyl) selenides and bis(2-propoxy-2-haloethyl) selenides have been developed based on these reactions. Obtained data allow to suppose that reactions proceed via the formation of intermediate anti-Markovnikov products (kinetic products), which undergo isomerization to thermodynamically more stable Markovnikov products. The isomerization proceeds easier with bromo-containing adducts than with analogous chloro-containing compounds. The reaction of selenium dihalides with 1-propenyl phenyl ether led to the products of double bond halogenation.

Keywords: vinyl ethers, selenium halides, regioselective reaction, electrophilic addition

В последнее десятилетие интенсивно развивается химия дигалогенидов селена – новых электрофильных реагентов, недавно введенных в органический синтез [1–6, 8, 9]. Дихлорид и дибромид не могут быть выделены в индивидуальном виде [7], однако было показано, что эти реагенты могут быть получены *in situ* и немедленно вовлечены в разнообразные превращения [1–6, 8, 9]. Известно, что ряд селенорганических соединений используются как реагенты для получения высококачественных полупроводниковых материалов [10].

Нами систематически изучаются реакции дихлорида и дибромида селена с соединениями, содержащими двойную связь [1–6, 8, 9], в том числе с аллиловыми эфирами [1–3]. На основе реакции дигалогенидов селена с диаллиловым эфиром получены новые 6-членные гетероциклические соединения [3]. Присоединение дигалогенидов селена к дивинилсульфиду приводит к 5-галоген-2-галогенметил-1,3-тиаселеноланам – продуктам присоединения как в α-, так и в β-положения двойных связей дивинилсульфида [5, 6, 9]. В то время как реакция дигалогенидов селена с аллиловыми эфирами и дивинилсульфидом изучена достаточно хорошо, присоединение дигалогенидов селена к бензилвиниловому и пропилвиниловому эфирам не описано в литературе.

Целью исследования является разработка эффективных региоселективных способов получения на основе реакций присоединения дигалогенидов селена к бензилвиниловому и пропилвиниловому эфирам ранее неизвестных соединений – перспективных полупродуктов для органического синтеза и реагентов для микроэлектроники.

Материалы и методы исследования

Дихлорид селена получен взаимодействием элементного селена с хлористым сульфурилом [3, 8]. Дибромид селена синтезирован реакцией элементного селена с бромом [3, 8].

Спектры ЯМР ^{1}H и ^{13}C регистрировали на приборе Bruker DPX-400 (рабочие частоты 400.13, и 100.61 МГц, соответственно) в $CDCl_3$, внутренний стандарт – ГМДС. Элементный анализ выполнен на приборе Thermo Finigan EA 1112.

Типичная методика в хлороформе. Раствор дихлорида селена [получен из элементного селена (0.79 г, 10 ммоль) и хлористого сульфурила (1.35 г, 10 ммоль)] в 10 мл хлороформа добавили по каплям к охлажденному до – 60 °C раствору бензилвинилового эфира (1.34 г, 10 ммоль) в 40 мл хлороформа, перемешивали 4 ч при температуре – 60 °C и 16 ч при комнатной температуре. Смесь фильтровали, растворитель отогнали на роторном испарителе, остаток сушили в вакууме.

Типичная методика в четыреххлористом углероде. Раствор дибромида селена [получен из элементного селена (0.79 г, 10 ммоль) и брома (1.60 г, 10 ммоль)] в 10 мл CCl_4 добавили по каплям к охлажденному до – 20 °C раствору бензилвинилового эфира (1.34 г, 10 ммоль) в 40 мл CCl_4, перемешивали 4 ч при температуре – 20 °C и 16 ч при комнатной температуре. Смесь фильтровали, растворитель отогнали на роторном испарителе, остаток сушили в вакууме.

Бис(2-бензилокси-2-хлорэтил)селенид (3). Выход 95 %. Спектр ЯМР ^{1}H (400.13 МГц, $CDCl_3$, δ, м.д.): 3.06 (м, 2H, $SeCH_2$), 3.31 (м, 2H, $SeCH_2$), 4.82 (с, 2H, OCH_2), 5.63 (м, 2H, OCHCl). 7.24-7.48 м (10H, Ph).

Спектр ЯМР ^{13}C (100.61 МГц, $CDCl_3$, δ, м.д.): 32.79 ($SeCH_2$, $^1J_{C\text{-}Se}$ = 70 Гц), 69.62 (OCH_2), 97.47 (OCHCl), 127.48 (Ph), 128.54 (Ph), 128.94 (Ph), 136.65 (Ph).

Найдено, %: C 51.91; H 4.95; Cl 17.34; Se 19.24. $C_{18}H_{20}O_2Cl_2Se$. Вычислено, %: C 51.69; H 4.82; Cl 16.95; Se 18.88.

Бис(2-пропокси-2-хлорэтил)селенид (4). Выход 90 %. Спектр ЯМР ^{1}H (400.13 МГц, $CDCl_3$, δ, м.д.): 0.92 (т, 6H, CH_3), 1.71 (м, 4H, CH_2), 3.04 (м, 2H, $SeCH_2$), 3.30 (м, 2H, $SeCH_2$), 3.51 (м, 2H, OCH_2), 3.92 (м, 2H, OCH_2), 5.67 (м, 2H, OCHCl).

Спектр ЯМР ^{13}C (100.61 МГц, $CDCl_3$, δ, м.д.): 11.21 (CH_3), 19.18 (CH_2), 33.12 ($SeCH_2$, $^1J_{C\text{-}Se}$ 70 Гц), 70.87 (CH_2O), 98.21 (OCHCl).

Найдено, %: C 37.64; H 6.42; Cl 21.78; Se 24.14. $C_{10}H_{20}O_2Cl_2Se$. Вычислено, %: C 37.29; H 6.26; Cl 22.01; Se 24.51.

Бис(2-бензилокси-2-бромэтил)селенид (5). Выход 96 %. Спектр ЯМР ^{1}H (400.13 МГц, $CDCl_3$, δ, м.д.): 3.08 (м, 2H, $SeCH_2$), 3.32 (м, 2H, $SeCH_2$), 4.81 (с, 2H, OCH_2), 5.91 (м, 2H, OCHBr). 7.22-7.50 м (10H, Ph).

ЯМР ^{13}C (100.61 МГц, $CDCl_3$, δ, м.д.): 33.01 ($SeCH_2$, $^1J_{C\text{-}Se}$ = 70 Гц), 69.84 (OCH_2), 92.32 (OCHBr), 127.38 (Ph), 128.58 (Ph), 128.91 (Ph), 136.25 (Ph).

Найдено, %: C 42.89; H 4.18; Br 31.87; Se 16.01. $C_{18}H_{20}O_2Br_2Se$. Вычислено, %: C 42.63; H 3.98; Br 31.51; Se 15.57.

Бис(2-пропокси-2-бромэтил)селенид (6). Выход 92 %. Спектр ЯМР ^{1}H (400.13 МГц, $CDCl_3$, δ, м.д.): 0.93 (т, 6H, CH_3), 1.73 (м, 4H, CH_2), 3.22 (м, 2H, $SeCH_2$), 3.52 (м, 2H, OCH_2), 3.63 (м, 2H, $SeCH_2$), 3.84 (м, 2H, OCH_2), 5.94 (м, 2H, OCHBr).

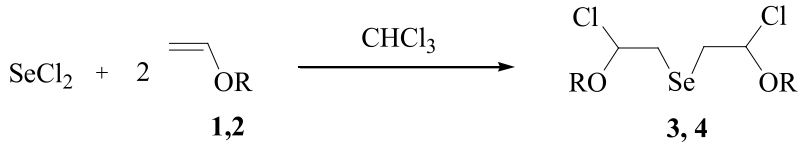
Спектр ЯМР ^{13}C (100.61 МГц, $CDCl_3$, δ, м.д.): 11.98 (CH_3), 19.32 (CH_2), 33.62 ($SeCH_2$, $^1J_{C\text{-}Se}$ 70 Гц), 71.24 (CH_2O), 93.83 (OCHBr).

Найдено, %: C 28.89; H 5.04; Br 39.24; Se 18.92. $C_{10}H_{20}O_2Br_2Se$. Вычислено, %: C 29.22; H 4.90; Br 38.88; Se 19.21.

Результаты исследования и их обсуждение

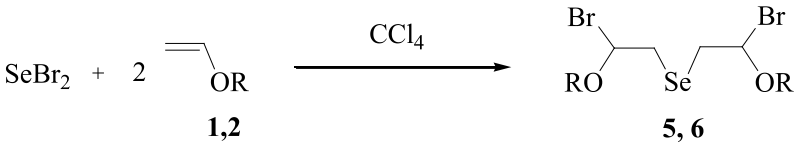
В продолжение систематических исследований реакций дихлорида и дибромида селена с ненасыщенными соединениями [1–6, 8, 9] нами изучено присоединение дихлорида и дибромида селена к бензилвиниловому (**1**) и пропилвиниловому эфирам (**2**). На основе этой реакции разработаны эффективные региоселективные способы получения ранее неизвестных бис(2-бензилокси-2-галогенэтил)селенидов (**3**, **5**) и бис(2-пропокси-2-галогенэтил)селенидов (**4**, **6**).

Реакции осуществлялись в среде четыреххлористого углерода или хлороформа при мольном соотношении винилового эфира и дигалогенида селена 2:1. Раствор дигалогенида селена добавляли по каплям к охлажденному раствору винилового эфира (при температуре – 20 °C в четыреххлористом углероде или – 60 °C в хлороформе) и перемешивали при этой температуре 4 ч, затем смесь перемешивалась 16 ч при комнатной температуре.



1,2 **3, 4**

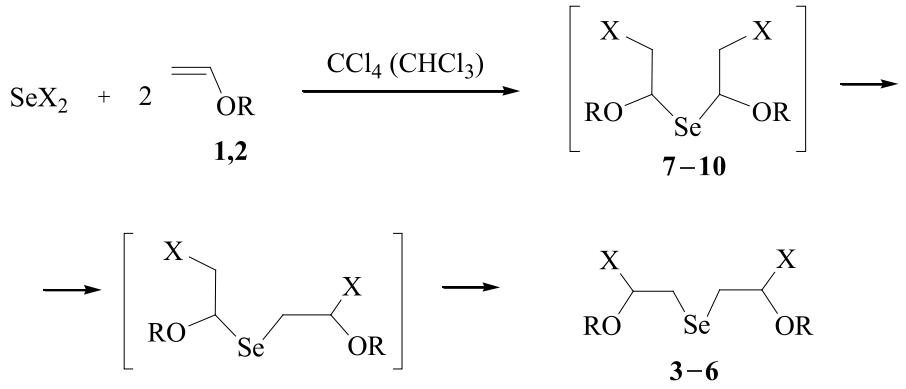
R = CH_2Ph (**1, 3**), Pr (**2, 4**)



1,2 **5, 6**

R = CH_2Ph (**1, 5**), Pr (**2, 6**)

Установлено, что реакции дибромида селена с виниловыми эфирами **1**, **2** региоселективно протекают в среде четыреххлористого углерода, давая селениды (**5**, **6**) с выходом 92–96%, в то время как хлорсодержащие продукты (**3**, **4**) селективно образуются в среде хлороформа (выход 90–95%). При проведении реакции дихлорида селена с виниловыми эфирами **1, 2** в четыреххлористом углероде, наряду с соединениями **3, 4** (выход 70–78%), наблюдается образование побочных соединений, которые, судя по данным ЯМР, являются продуктами присоединения против правила Марковникова. Можно предполагать, что реакции дигалогенидов селена с виниловыми эфирами протекают через образование промежуточных продуктов присоединения против правила Марковникова **7–10** (кинетические продукты), которые изомеризуются в термодинамически более устойчивые соединения **3–6**. Реакция изомеризации легче протекает с бромистыми продуктами **5**, **6**, чем с их хлорсодержащими аналогами **3**, **4**. В то же время изомеризация быстрее идет в более полярном хлороформе, чем в неполярном четыреххлористом углероде. Таким образом, в реакции дибромида селена с эфирами **1**, **2** промежуточные продукты присоединения против правила Марковникова **9**, **10** переходят в соединения **5**, **6** как в хлороформе, так и в CCl_4, в то время как в реакциях дихлорида селена в среде четыреххлористого углерода остаются некоторые количества продуктов присоединения против правила Марковникова **7**, **8**. Однако в полярном хлороформе эти соединения практически полностью изомеризуются в термодинамические продукты **3**, **4**. Подобные закономерности наблюдались нами в некоторых других реакциях, например в реакциях присоединения дигалогенидов селена по двойной связи аллилфенилового эфира, которые протекают через образование кинетических продуктов присоединения против правила Марковникова с последующей изомеризацией в термодинамически более устойчивые продукты присоединения по правилу Марковникова [2].



X = Cl (**3**, **5**, **7**, **9**), Br (**4**, **6**, **8**, **10**); R = CH_2Ph (**1**, **3**, **5**, **7**, **8**), Pr (**2**, **4**, **6**, **9**, **10**)

Соединения **3–6** – перспективные полупродукты и синтоны для синтеза функциональных селенорганических соединений. Их строение доказано методами ЯМР ^1H и ^{13}C и подтверждено данными элементного анализа. Значение констант спин-спинового взаимодействия атома селена с атомом углерода, имеющим два протона, для соединений **3–6** составляет около 70 Гц, что соответствует прямым константам спин-спинового взаимодействия ($^1J_{CSe}$). Это указывает на присоединение атома селена к терминальному атому углерода винильной группы и образование продуктов присоединения по правилу Марковникова.

В реакции дихлорида и дибромида селена с 1-пропенилфениловым эфиром вместо селенорганических соединений наблюдалось образование продуктов галогенирования по двойной связи: 1,2-дигалогенпропилфениловых эфиров.

Выводы

На основе реакций дихлорида и дибромида селена к бензилвиниловому и пропилвиниловому эфирам разработаны эффективные региоселективные способы получения ранее неизвестных продуктов присоединения по правилу Марковникова, бис(2-бензилокси-2-галогенэтил)селенидов

и бис(2-пропокси-2-галогенэтил)селенидов – перспективных синтонов для органического синтеза и реагентов для микроэлектроники.

Работа выполнена в рамках проекта Российского научного фонда (№ 14-13-01085).

Список литературы

1. Мусалов М.В., Потапов В.А., Амосова С.В. Реакция дихлорида селена с аллилфениловым эфиром // Журн. орган. химии. – 2011. – Т. 47, № 6. – С. 930–931.

2. Потапов В.А., Куркутов Е.О., Амосова С.В. Реакция дигалогенидов селена с аллилбензиловым эфиром // Журн. орган. химии. – 2014. – Т. 50, № 12. – С. 1854–1856.

3. Потапов В.А., Мусалов М.В., Абрамова Е.В., Мусалова М.В., Русаков Ю.Ю., Амосова С.В. Эффективный метод синтеза 3,5-бис(галогенметил)-1,4-оксаселенанов и их производных // Химия гетероцикл. соед. – 2013. – № 12. – С. 1965–1971.

4. Accurso A.A., Cho S.-H., Amin A., Potapov V.A., Amosova S.V., Finn M.G. Thia-, Aza-, and Selena[3.3.1]Bicyclononane Dichlorides: Rates vs. Internal Nucleophile in Anchimeric Assistance // J. Org. Chem. – 2011. – Vol. 76, № 11. – P. 4392–4395.

5. Amosova S.V., Penzik M.V., Albanov A.I., Potapov V.A. Addition of selenium dibromide to divinyl sulfide: spontaneous rearrangement of 2,6-dibromo-1,4-thiaselenane to 5-bromo-2-bromomethyl-1,3-thiaselenolane // Tetrahedron Lett. – 2009. – Vol. 50, № 3. – P. 306–308.

6. Amosova S.V., Penzik M.V., Albanov A.I., Potapov V.A. The reaction of selenium dichloride with divinyl sulfide // J. Organometal. Chem. – 2009. – Vol. 694, № 20. – P. 3369–3372.

7. Lamoureux M., Milne J. Selenium chloride and bromide equilibria in aprotic solvents; a ^{77}Se NMR study // Polyhedron. – 1990. – Vol. 9, № 4. – P. 589–595.

8. Musalov M.V., Potapov V.A., Musalova M.V., Amosova S.V. Stereoselective synthesis of (*E*,*E*)-bis(2-halovinyl) selenides and its derivatives based on selenium halides and acetylene // Tetrahedron. – 2012. – Vol. 68, № 51. – P. 10567–10572.

9. Potapov V.A., Shagun V.A., Penzik M.V., Amosova S.V. Quantum chemical studies of the reaction of selenium dichloride with divinyl sulfide and comparison with experimental results // J. Organometal. Chem. – 2010 – Vol. 695, № 10–11. – P. 1603–1608.

10. Wirth T. Organoselenium Chemistry. Synthesis and Reactions; Wiley-VCH: Weinheim, 2011. – 412 p.