

УДК 665.7:547.279.057

ПРЕВРАЩЕНИЯ ДИФЕНИЛСУЛЬФИДА И ДИФЕНИЛАМИНА НА ХЛОРИСТОМ АЛЮМИНИИ

© 2017 г. В. П. Нехорошев^{1,*}, Р. Р. Губайдуллин¹, А. Г. Яркова², А. В. Нехорошева³,
И. Э. Нифантьев⁴, Е. О. Воронков⁵, О. Х. Полещук⁶, О. И. Тарасова¹

¹ Сургутский государственный университет, Россия

² Томский государственный педагогический университет, Россия

³ Югорский государственный университет, Ханты-Мансийск, Россия

⁴ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Россия

⁵ Днепрпетровский национальный университет железнодорожного транспорта имени академика В.А. Лазаряна, Украина

⁶ Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия

*E-mail: nvp.atact@mail.ru

Поступила в редакцию 06.10.2016 г.

Синтез тиантрена из дифенилсульфида с $AlCl_3$ осуществлен в гептане при $98^\circ C$ в течение 8 ч при молекулярном соотношении дифенилсульфид : $AlCl_3 = 2 : 1$; выход тиантрена – 58%. Предложенный нами ранее механизм реакции подтвержден квантово-химическими расчетами; реакция проходит с небольшим отрицательным значением энергии Гиббса, низким тепловым эффектом и большим значением энергии активации первой стадии реакции. Дифениловый эфир и дифениламин в исследуемую реакцию не вступают из-за низкой нуклеофильности гетероатомов; дифенилмин в условиях реакции димеризуется с образованием *N,N'*-дифенилбензидина.

Ключевые слова: дифенилсульфид, дифениламин, хлористый алюминий, тиантрен, механизм реакции.

DOI: 10.7868/S0028242117020137

Ранее нами обнаружено, что при взаимодействии дифенилсульфида (ДФС) с $AlCl_3$ образуется тиантрен [1]. Тиантрен и его производные нашли свое применение в качестве красителей, индикаторов, пестицидов, антиоксидантов, ингибиторов и промоторов полимеризации [2]. Они широко используются также в качестве стабилизаторов в производстве поливинилхлорида, поливинилацетата и в составе смазочно-охлаждающих эмульсий ядерных реакторов. Недавние открытия показывают, что тиантрен является эффективным средством лечения лейшманиоза *Leishmania donovani*, заболевания ежегодно поражающего до полумиллиона людей в развивающихся странах [3]. Проводятся исследования комплексов тиантрена с солями металлов, обладающих полупроводниковыми свойствами, что открывает возможности их использования в производстве микроэлектроники. Перспективно введение тиантрена в качестве агента дырочной проводимости в технологии LED (light emitting diodes) для производства дисплеев [4].

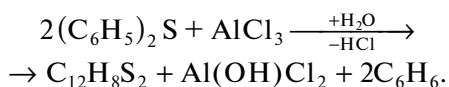
Цель настоящей работы – изучение взаимодействия $AlCl_3$ с ДФС для получения тиантрена, а также с его азот- и кислородсодержащими аналогами – дифениламино (ДФА) и дифениловым эфиром (ДФЭ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве реагентов и растворителей при выполнении синтезов использовали ДФС, ДФА, ДФЭ, $AlCl_3$, $AlBr_3$, ДМСО, бензол и нитробензол марки “ч”. Температуру реакции меняли в пределах от 80 до $98^\circ C$. Реактором служила трехгорлая стеклянная колба, оборудованная механической мешалкой, электронагревателем, термопарой и регулятором температуры. Методика синтеза приводится ниже.

Синтез тиантрена. В реактор загружали 50–100 мл растворителя, предварительно обезвоженного над хлоридом кальция (гидрофиллит). Затем приливали 15 мл (0.09 моль) ДФС, включали мешалку и дозировали 12 г (0.09 моль) безводного хлорида алюминия. После образования растворимого фиолетового комплекса в реактор дозировали 15 мл (0.09 моль) ДФС. Реакционную смесь нагревали до заданной температуры и проводили реакцию при перемешивании в течение 10 ч. Затем реакционную смесь бурого цвета охлаждали до $20^\circ C$, медленно приливали 50 мл дистиллированной воды и перемешивали при этой температуре 1 ч. Водный слой нейтрализовали 20%-ным раствором едкого натра, охлаждали реакционную смесь до комнатной температуры и отделяли водный слой от органического.

Последнюю упаривали в 3–4 раза по объему и охлаждали в холодильнике до +10°C. Выпавшие кристаллы тиантрена отфильтровывали на воронке Бюхнера, промывали охлажденным растворителем, перекристаллизовывали из смеси бензола с этиловым спиртом (1 : 1 по объему). Некоторые синтезы проводили без использования растворителя в небольшом избытке ДФС. Выход тиантрена рассчитывали от теоретического по уравнению:



Аналогичную методику использовали при осуществлении реакций с ДФА,ДФЭ и перекрестных синтезах типа ДФС+ДФА или ДФЭ (см. таблицу ниже)

Анализ. Состав и количество компонентов реакционных смесей определяли методом ГЖХ на приборе Хроматэк “Кристалл 2000 М”. Колонка капиллярная $l = 15$ м, $d = 0.32$ мм; толщина неподвижной фазы полиметилсилоксана 0.20 мкм. Температура инжектора 290°, детектора – 300°C; температурная программа колонки – выдержка 5 мин при 70°C, подъем температуры со скоростью 4°C/мин до 290°C и выдержка при этой температуре 20 мин. Газ-носитель – гелий, его скорость 1.2 мл/мин.

ИК-спектры снимали на ИК-спектрометре с Фурье преобразованием Perkin Elmer Spectrum 100 методом НПВО на приставке ITR-Miracle (однократное нарушенное полное внутренне отражение). Разрешение – 4.00 см⁻¹, аподизация – “strong”. УФ-спектры регистрировали в этиловом спирте на спектрофотометре “СФ 2000”. Диапазон длин волн 200–800 нм. В УФ-спектре тиантрена, при сравнении со спектром ДФС, наблюдается повышенная интенсивность и смещение длинноволновой полосы поглощения $n-\pi^*$ перехода с $\lambda_{\text{max}} = 258$ нм, что связано с +M-эффектом второго атома серы с неподеленной парой электронов (батохромный сдвиг). Широкая интенсивная полоса поглощения с $\lambda_{\text{max}} = 205$ нм соответствует $\pi-\pi^*$ переходу ВЗМО → НСМО.

Для установления структуры образцов были сняты также спектры ЯМР С¹³ и ПМР в дейтерохлороформе (CDCl₃) на приборе Bruker AVACE AV300 с рабочей частотой 300 МГц (ЯМР Н¹) и 75 МГц (ЯМР С¹³), эталон – тетраметилсилан. Строение тиантрена подтверждено спектральными методами УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии. В спектре ЯМР ¹Н тиантрена регистрируются сигналы двух групп протонов ароматического кольца в виде симметричных двойных дублетов с $\delta_{\text{A}} = 7.460$ м.д. и $\delta_{\text{B}} = 7.225$ м.д. В спектре ЯМР ¹³С наблюдается три сигнала третичных и четвертичных атомов углерода при $\delta_1 = 135.57$ м.д., $\delta_2 = 128.75$ м.д. и $\delta_3 = 127.70$ м.д.

Кроме того, образцы исследовали методом хромато-масс-спектрометрии при следующих условиях: хроматограф Perkin Elmer с масс-селективным детектором Perkin Elmer CLARUS 500 при ионизации электронным ударом (энергия 70 эВ). Хроматографическая капиллярная колонка “HP-5MS”, $l = 30$ м, $d = 0.32$ мм, толщина неподвижной фазы полиметилсилоксана 0.20 мкм. Температура инжектора 280°, интерфейса детектора – 290°C; температурная программа – выдержка 3 мин при 70°C, подъем температуры со скоростью 4°C/мин до 290°C и выдержка при этой температуре 20 мин. Газ-носитель – гелий, его скорость 1.0 мл/мин. Регистрацию данных и их обработку проводили при помощи программного обеспечения “AMDIS V2.66”, идентификацию хроматографических пиков – при помощи электронных библиотек масс-спектров “NIST 2.0f” с обновлением от 23 июля 2008 г.

Наиболее интенсивные пики осколочных ионов с m/z 184, 171, 108 в спектре тиантрена соответствуют катионам, содержащим атом серы: C₁₂H₈S⁺, C₁₁H₇S⁺ и C₆H₄S⁺, что свидетельствует о разрыве связей С–S при фрагментации молекулярного иона, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 216 (100), 184 (83.9), 171 (23.2), 152 (7.1), 139 (17.9), 127 (3.6), 108 (14.3), 95 (8.9), 86 (7.1), 69 (19.6). Масс-спектр *o*-бис(фенилтио)бензола, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 294 (100), 261 (3.6), 217 (7.1), 185 (78.6), 171 (7.1), 152 (28.6), 139 (10.7), 109 (14.3), 95 (7.1), 77 (26.8). Фрагментация молекулярного иона бис(фенилтио)дифенилсульфида происходит с отщеплением сначала тиофенильного, а затем фенильного радикалов с последующим удалением атома серы, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 402 (11.1), 293 (100), 281 (6.7), 216 (55.6), 184 (71.1), 171 (11.1), 152 (13.3), 139 (11.1), 109 (8.9), 96 (6.7), 77 (8.9). В масс-спектре фенилтиотиантрена интенсивны пики осколочных ионов с $m/z = 215$, 171, 145, что подтверждает первоначальное отщепление тиофенильного радикала. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 324 (74.5), 290 (17.6), 246 (5.9), 215 (100), 171 (51.0), 145 (49.0), 139 (13.7), 108 (5.9), 95 (9.8), 77 (13.7).

Масс-спектр дибензо-1,4,5,8-тетратиоантрацена, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 354 (100), 322 (54.2), 290 (89.6), 277 (18.8), 258 (10.4), 245 (8.3), 214 (4.2), 177 (18.8), 169 (8.3), 160 (27.1), 154 (10.4), 145 (35.4) 138 (43.8) 125 (8.3), 93 (10.4), 69 (25.0).

Температуры плавления синтезированных соединений определяли на приборе SMP30 Stuart Scientific. Методом хромато-масс-спектрометрии в реакционных смесях синтезов 5, 8, 9 в качестве примесей идентифицированы следующие соединения, в мас. %: в синтезе 5 – *o*-бис(фенилтио)бензол (4.3, темно-коричневый, жидкий), фенилтиотиантрен (2 изомера, 0.8 и 2.0), дибензо-1,4,5,8-тетратиоантрацен (0.8; в синтезе 8 – тиантренсульфоксид (4.7), *o*-бис(фенилтио)бензол (1.9), фенилтиотиантрен (2 изомера, 0.7 и 1.8),

Условия синтеза и выход продуктов реакции¹

| Номер опыта | Молярное соотношение реагентов, растворитель | Температура реакции, °С | Выход продуктов реакции, мас. % |
|-------------|---|-------------------------|--|
| 1 | ДФС : AlCl ₃ = 2.0 : 1.0; бензол | 80 | Тиантрен, 8.9 |
| 2 | ДФС : AlCl ₃ = 2.1 : 1.00 | 95 | Тиантрен, 29.0 |
| 3 | ДФА : AlCl ₃ = 2.1 : 1.00 | 95 | <i>N,N'</i> -Дифенилбензидин, 24.3 |
| 4 | ДФС : ДФА : AlCl ₃ = 1.0 : 1.1 : 1.0 | 95 | Тиантрен, 11.8 <i>N,N'</i> -Дифенилбензидин, 16.4 |
| 5 | ДФС : ДМСО : AlCl ₃ = 1.0 : 1.0 : 1.0 | 85 | Тиантрен, 25.8 |
| 6 | ДФЭ : AlCl ₃ = 2.1 : 1.0 | 95 | Не реагирует |
| 7 | ДФС : ДФЭ : AlCl ₃ = 1.0 : 1.0 : 1.0 | 95 | Тиантрен, 11.7 |
| 8 | ДФС : AlCl ₃ = 2.1 : 1.0; гептан | 98 | Тиантрен, 58.0 |
| 9 | ДФС : AlCl ₃ = 2.1 : 1.0; нитробензол | 95 | <i>o</i> -бис(Фенилтио)бензол, 39.6 Тиантрен, 5.8 |
| 10 | ДФА : ДФЭ : AlCl ₃ = 1.0 : 1.0 : 1.0 | 95 | <i>N,N'</i> -Дифенилбензидин – 14.9 |
| 11 | ДФЭ : ДФС : AlBr ₃ = 1.0 : 1.1 : 1.0; гептан | 98 | Тиантрен, 12.1 |
| 12 | ДФЭ : ДФА : AlBr ₃ = 1.1 : 1.0 : 1.0; гептан | 98 | <i>N,N'</i> -Дифенилбензидин, 14.4 |

¹ Синтезы 2–7, 10 проводили без использования растворителя.

n-бис(фенилтио)дифенилсульфид (2.8, темно-коричневый, жидкий), дибензо-1,4,5,8-тетратиоантрацен (0.3); в синтезе 9 – фенилтиотиантрен (Изомера, 0.7 и 0.8), дибензо-1, 4, 5, 8-тетратиоантрацен (1.0). $T_{пл}$ тиантрена 158.0°C, а *N,N'*-дифенилбензидина – 241.3°C (из толуола).

Квантово-химические расчеты были проведены с использованием стандартного пакета программ GAUSSIAN'09 [5]. Для проведения теоретических исследований был использован квантово-химический метод функционала плотности (DFT, Density Functional Theory). Расчеты проводили гибридным методом функционала плотности B3LYP, с обменным функционалом Беке (B3) [6] и корреляционным функционалом Ли, Янга и Пара (LYP) [7]. Для всех атомов использовался как полноэлектронный базисный набор 6-31G(d), так и 6-311+G(2d,p) для расчета ИК-, УФ- и ЯМР-спектров. Геометрии рассчитанных молекул были полностью оптимизированы, отсутствие мнимых частот колебаний подтверждало их стационарный характер. Расчеты в растворе бензола проведены теми же методами с использованием модели поляризованного континуума (PCM) с проведением оптимизации [8]. Энергии рассчитанных соединений скорректированы с учетом нулевой колебательной энергии (ZPVE) и приведены к

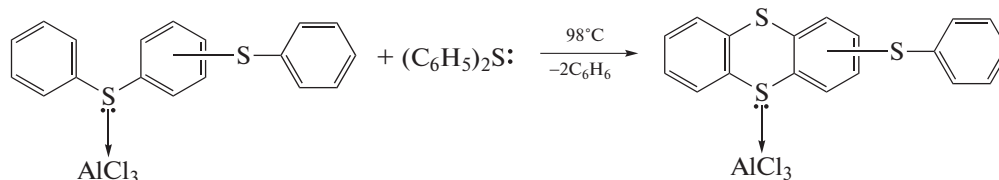
стандартным условиям (298.15 К, 1 атм.) с использованием термической поправки к энтальпии и свободной энергии. Оптимизированная геометрия была использована для проведения также расчетов общей энергии молекул в рамках программного пакета ADF'2004 (Амстердамский функционал плотности) в газовой фазе [9]. Мы использовали обменный функционал OPTX, объединенный с корреляционным функционалом PBE, используя полноэлектронный трипл- ζ с учетом поляризации базисный набор Слейтеровских орбиталей.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При температуре выше 70°C дифенилсульфид, реагирует с хлористым алюминием с образованием тиантрена, побочных продуктов и примесей.

Выход тиантрена в синтезе 8 достигает 58% при молярном соотношении ДФС : AlCl₃ = 2.0 : 1.0, температуре реакции 98°C (кипящий гептан) и времени реакции – 8 ч (рис. 1).

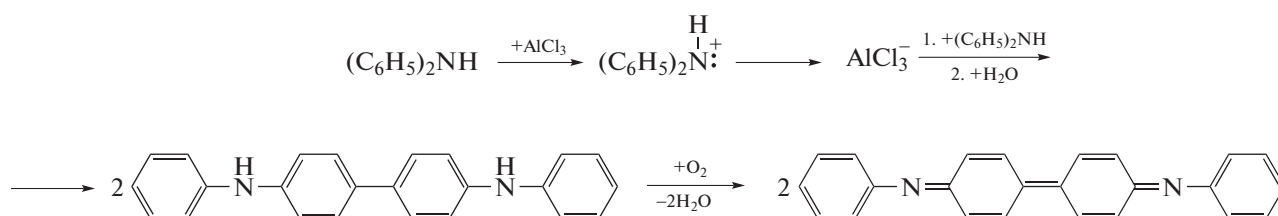
Два изомера – 2-фенилтиотиантрен и 4-фенилтиотиантрен – образуются в качестве примеси при аналогичной реакции взаимодействия комплекса бис(фенилтио)бензола с ДФС:



Прямое замещение гидрид-иона в комплексе тиантрена с хлористым алюминием экспериментально не подтверждается.

ДФЭ и ДФА образуют с галогенидами алюминия более прочные, по сравнению с ДФС, донорно-акцепторные комплексы с энтальпией образования 104.0–125.0 кДж/моль и энергией p - π -сопряжения 46.8–61.9 кДж/моль (для ДФС $-\Delta H = 98.2$, а

$E_{\text{pp}} = 35.5$ кДж/моль), что является причиной их низкой реакционной способности в исследуемой реакции (синт. 3, 4, 6, 7, 10–12) [10]. ДФА, реагируя с AlCl_3 , частично претерпевает окислительное дегидрирование с образованием продукта димеризации N,N' -дифенилбензидина (синт. 3, 4, 10, 12), который на воздухе окисляется постепенно, превращаясь в дифениламиноновый синий:



Апротонные растворители ДМСО (синт. 5) и нитробензол (синт. 9) снижают селективность реакции по тиантрени с увеличением выхода бис(фенилтио)бензола до 39.6% и других более высокомолекулярных соединений, образующихся по реакции окислительного дегидрирования ДФС.

Квантово-химические расчеты позволили получить достаточно надежные линейные корреляционные зависимости (1 и 2), свидетельствующие о том, что проведенные расчеты соединений серы методами B3LYP/6-31G(d) и BP86/TZ2P+ правильно описывают не только геометрию, но и термодинамические параметры, в частности, энергии диссоциации (D_0). Энергия диссоциации соединений серы определялась как разница между энергией соединения и энергиями составляющих их атомов с поправкой на энтальпию образования.

Рассчитанные энергии диссоциации, отнесенные к числу связей, сравнивались с экспериментальными средними энергиями связей сера–элемент. В результате получены корреляционные соотношения на основании обоих методов расчета в программах GAUSSIAN и ADF.

$$\text{GAUSSIAN: } D_0(\text{эксп.}) = -38 + 0.73 D_0(\text{расч.})$$

$$r = 0.981; s = 35; n = 6, \quad (1)$$

$$\text{ADF: } D_0(\text{эксп.}) = -61 + 0.74 D_0(\text{расч.})$$

$$r = 0.984; s = 32; n = 6, \quad (2)$$

где r – коэффициент корреляции, s – стандартное отклонение, n – число соединений.

Полученные корреляционные соотношения указывают на то, что рассчитанные разными методами термодинамические параметры соединений серы достаточно близки друг к другу и к экспериментальным значениям, а погрешность расчета методом ADF составляет не более 8%.

Согласно исследованиям кристаллической структуры, молекула тиантрена согнута по оси $\text{S}\cdots\text{S}$ на 127° и 128° при 163 и 295 К соответственно. Валентный угол $\text{C}-\text{S}-\text{C}$ примерно равен 100° , что несущественно отличается от состояния угла в дифенилсульфиде (103.4°), таким образом изгиб по оси $\text{S}\cdots\text{S}$ позволяет атомам серы сохранять свойственный им валентный угол. Однако связь $\text{C}-\text{S}$, равная 1.76 \AA существенно меньше обычного значения в 1.81 \AA , что указывает на p - π -сопряжение. В работе [2] характер связи $\text{C}-\text{S}$ был оценен на 25% как двойной. Проведенные нами расчеты в газовой фазе показали, что энергетически выгодной является конформация C_2 , а геометрические параметры достаточно близки к экспериментальным значениям. Так, валентный угол $\text{C}-\text{S}-\text{C}$ в ДФС оказался равным 103.7° , в тиантрени – 101.4° .

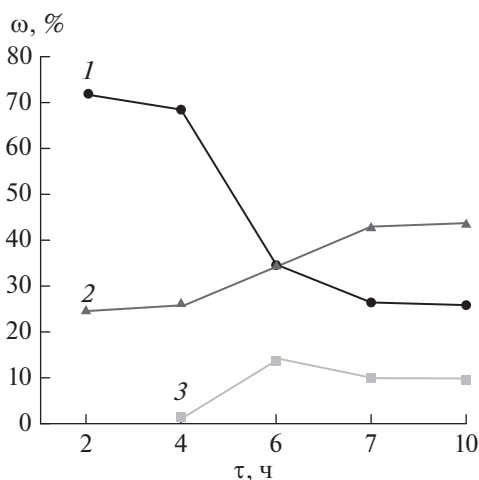


Рис. 1. Изменение концентрации в реакционной смеси (опыт 8): 1 – ДФС, 2 – тиантрен, 3 – *o*-бис(фенилтио)бензол.

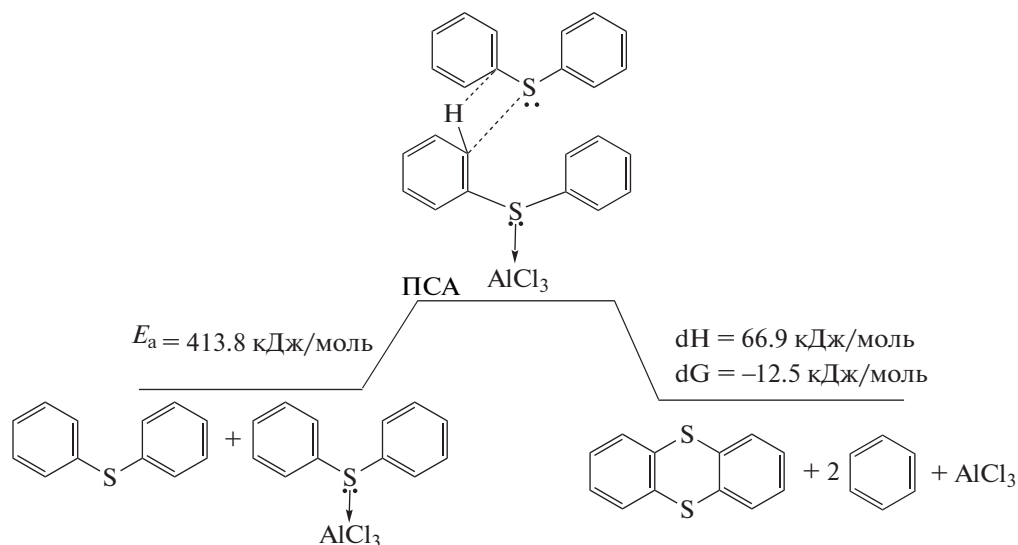


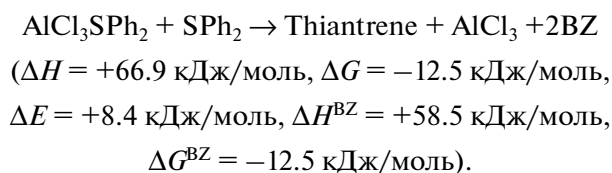
Рис. 2. Энергетическая диаграмма реакции нуклеофильного замещения водорода в дифенилсульфиде в газовой фазе.

Длина связи С–S равна 1.787 Å при использовании базиса 6-31G(d) и 1.756 Å в базисе 6-311+G(2d,p). С точки зрения метода валентных орбиталей связи общий индекс Виберга для каждого атома серы в тиантрене равен 2.4, т.е. каждая связь С–S имеет кратность 1.2, что совпадает с предположением о 25% ее кратности. Молекула ДФС не плоская, угол в *o*-положениях относительно плоскости листа равен 35°. На атоме серы существуют две неподеленные электронные пары, одна из которых находится на гибридной $sp^{0.5}$ -орбитали (заселенность 1.97e), а другая – на негибридной *p*-орбитали (заселенность 1.86e), которая вступает в π -*p*-сопряжение с π -электронной системой бензольного кольца. Таким образом, сера является донором электронной плотности и увеличивает отрицательный заряд на атомах углерода обоих бензольных колец. На это указывает вид высшей занятой молекулярной орбитали, где большая часть электронной плотности сосредоточена на бензольных кольцах наряду с неподеленной электронной парой атома серы.

В комплексе ДФС– AlCl_3 положительный заряд на атоме серы увеличивается, а суммарный заряд молекулы AlCl_3 – отрицательный, нарушается плоское строение молекулы AlCl_3 . На атоме серы сохраняются две неподеленные электронные пары: одна пара электронов находится на $sp^{1.55}$ -гибридной орбитали (заселенность 1.95e), другая – на $sp^{2.7}$ -гибридной орбитали (заселенность 1.72e). Уменьшение заселенности второй НЭП атома серы указывает на взаимодействие с акцепторной орбиталью атома алюминия. Положительно заряженный атом серы оттягивает на себя π -электроны ароматического кольца, таким

образом сера становится акцептором электронов, отрицательный заряд на атомах углерода бензольных колец уменьшается. Угол С–S–С незначительно увеличивается до 105°, длина связи С–S увеличивается до 1.81 Å, ароматические кольца поворачиваются из-за отталкивания атомов водорода, увеличивается до 51° угол в *o*-положениях относительно плоскости листа. Свободная молекула ДФС атакует нуклеофильным атомом серы атом углерода в *o*- и *n*-положениях.

Небольшие положительные значения энтальпии и энергии активации реакции и небольшое отрицательное значение энергии Гиббса объясняет необходимость нагревания в процессе реакции:



Реакция нуклеофильного замещения водорода идет через переходное состояние А (рис. 2), которое было оптимизировано с использованием алгоритма Берни и метода STQN (Synchronous Transition-Guided Quasi-Newton Methods) в растворе бензола (модель РСМ). Переходный характер полученной структуры доказывает наличие одной отрицательной колебательной частоты (-1267 см^{-1}), которая представляет собой деформационное колебание протона в направлении от атома серы к уходящей фенильной группе. Проведенный нами анализ методом натуральных орбиталей связи также показывает, что при образовании данного переходного состояния увеличивается заряд на атоме серы дифенилсульфида (+0.549), одна из неподелен-

ных электронных пар которого идет на образование новой связи с атомом водорода, который переходит из *o*-положения бензольного кольца исходного комплекса.

Индекс Виберга этой новой связи S—H равен 0.812. При этом связь серы с углеродом уходящей фенильной группы ослабевает — индекс Виберга 0.401, и образуется слабая связь между атомом серы и углеродом исходного комплекса — индекс Виберга 0.635. На атоме серы остается еще одна неподеленная электронная пара на $sp^{0.7}$ -гибридной орбитали (заселенность 1.96e). Энергия активации реакции, рассчитанная исходя из данного переходного состояния, составляет 413.8 кДж/моль.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нехорошев В.П., Слизов Ю.Г., Рыжова Г.Л. Нефтехимия. 1980. Т. 20. № 4. С. 599.
2. Breslow D.S., Skolnik H. Multi-Sulfur and Sulfur and Oxygen Five- and Six-Membered Heterocycles. In two parts. N.-Y. 1966. — London: J. Willey & Sons Inc. P. 1155.
3. Jaspreet Kaur, Divya Dube, Ravishankar Ramachandran // J. of mol. biochemistry. 2012. V. 1. P. 68.
4. Friedrich R., Janietz S., Wedel A. // Macromolecular Chemistry and Physics. 1999. V. 200. P. 739.
5. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. // GAUSSIAN'03, Version 6.1, Gaussian Inc. Pittsburg. PA. 2004.
6. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648.
7. Lee C., Yang W., Parr R.G. // Phys. Rev. 1988. V. 37. P. 785.
8. Tomasi J., Mennucci B., Cammi R. // Chem. Rev. 2005. V. 105. P. 2999.
9. Handy N.C., Cohen A.J. // Mol. Phys. 2001. V. 99. P. 403.
10. Гурьянова Е.Н., Гольдштейн И.П., Ромм И.П. Донорно-акцепторная связь. М.: Химия, 1973. 400 с.