

УДК 547.1:562-386:548.736

**РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ
ГАЛОГЕНМЕРКУРОЦИКЛИЗАЦИИ 8-АЛЛИЛТИОХИНОЛИНА**© 2012 П.А. Слепухин^{1*}, В.И. Баталов², Д.Г. Ким², В.Н. Чарушин¹¹Институт органического синтеза УрО РАН им. И.Я. Постовского, Екатеринбург²Южно-Уральский государственный университет, Челябинск

Статья поступила 21 декабря 2010 г.

С доработки — 11 февраля 2011 г.

Проведены рентгеноструктурные исследования продуктов реакции 8-аллилтиохинолина с галогенидами ртути. Показано, что продуктами являются ртутьорганические производные солей 2,3-дигидро[1,4]тиазино[2,3,4-*ij*]хинолиния.

Ключевые слова: 8-аллилтиохинолин, галогениды ртути, галогенмеркуроциклизация, ртутьорганические соединения, соли 3-(галогенмеркурометил)-2,3-дигидро[1,4]тиазино[2,3,4-*ij*]хинолиния.

ВВЕДЕНИЕ

Реакции электрофильного присоединения галогенидов ртути к олефинам являются удобным методом синтеза ртутьорганических соединений, которые занимают важное место в арсенале методов препаративной органической химии и находят практическое применение, в частности, в качестве фунгицидов и протравителей семян. Постоянный стимул их изучения — поиск фармакологически важных лекарств, а легкость методов их получения в сочетании с устойчивостью по отношению к действию воздуха и воды привели к широкому применению в исследованиях механизмов реакций [1]. Развитие фундаментальных представлений в области химии ртутьорганических соединений предопределяет интерес к их структурным исследованиям. В настоящее время структурно охарактеризованы разнообразные координационные соединения ртути и ртутьорганические соединения. Так, в Кембриджской базе структурных данных за 2009 г. [2] содержатся данные о более чем тысяче исследованных структур со связью С—Hg, из которых более сотни включают азиновый структурный фрагмент. В то же время ртутьорганические соединения с алкилтиоазинным фрагментом структурно охарактеризованы довольно слабо. В описанных структурах наблюдается конкуренция в образовании связей Hg—C, Hg—S и Hg—N. Учитывая высокое сродство ртути к сере, а также склонность ртути к присоединению по двойным связям С=C, однозначно предсказать строение продуктов реакции солей ртути с алкенилтиоазинами затруднительно. Данная проблема побудила нас предпринять структурные исследования продуктов реакции алкенилтиоазиннов с галогенидами ртути.

Ранее [3, 4] показано, что реакции галогенидов ртути с 2-аллилтиопиридином и его производными протекают с образованием ртутьорганических солей 2,3-дигидротиазоло[3,2-*a*]пиридиния. Целью данной работы явились рентгеноструктурные исследования продуктов взаимодействия HgX₂ (X = Cl, Br, I) с 8-аллилтиохинолином (1) (продукты 2а—в) и 8-этилтиохинолином (3) (продукт 4).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

8-Аллилтиохинолин и 8-этилтиохинолин получены по описанной методике [5, 6].

* E-mail: slepukhin@ios.uran.ru

Получение галогенмеркуратов 3-(галогенмеркурометил)-2,3-дигидро[1,4]тиазино[2,3,4-*ij*]хинолиния (общая методика). К раствору 0,24 г (1,2 ммоль) 8-аллилтиохинолина в 10 мл ацетона или EtOH добавляют раствор 1,2 ммоль галогенида ртути(II) в 10 мл растворителя. Через 24 ч образовавшийся осадок отфильтровывают. Перекристаллизовывают из ДМФА.

Тетрахлормеркурат 3-(хлормеркурометил)-2,3-дигидро[1,4]тиазино[2,3,4-*ij*]хинолиния 2а (в ацетоне). Выход 0,41 г (81 %), $T_{пл}$ 196—198 °С (с разл.).

Тетраброммеркурат 3-(броммеркурометил)-2,3-дигидро[1,4]тиазино[2,3,4-*ij*]хинолиния 2б (в ацетоне). Выход 0,51 г (83 %), $T_{пл}$ 190—192 °С (с разл.).

Димеркурогексаиодид 3-(иодмеркурометил)-2,3-дигидро[1,4]тиазино[2,3,4-*ij*]хинолиния 2в (в EtOH). HgI_2 растворяют в EtOH при нагревании. Выход 0,60 г (86 %), $T_{пл}$ 164—168 °С (с разл.).

Получение комплекса 8-этилтиохинолина с хлоридом ртути(II) (4). К раствору 0,30 г (1,2 ммоль) 8-этилтиохинолина в 5 мл этанола добавляют раствор 0,22 г $HgCl_2$ (0,6 ммоль) в 10 мл этанола. Через 48 ч образовавшиеся бесцветные кристаллы отфильтровывают. Перекристаллизовывают из EtOH. Выход 0,30 г (58 %), $T_{пл}$ 135 °С (с разл.).

Исследованные соединения **2а—в** представляют собой кристаллы светло-желтого цвета, соединение **4** — бесцветные призматические кристаллы. РСА соединения **2а** проведен для обломка кристалла размером 0,19×0,10×0,03 мм, соединения **2б** — размером 0,18×0,11×0,04 мм, **2в** — размером 0,27×0,17×0,08 мм, **4** — размером 0,26×0,12×0,04 мм. Рентгеноструктурный анализ соединений выполнен на автоматическом четырехкружном дифрактометре Xcalibur 3, оборудованном CCD-детектором. Температура съемки 295(2) К, длина волны используемого излучения — 0,71073 Å (MoK_{α}). Сбор и обработку данных проводили по стандартной процедуре [7], поправку на поглощение вводили аналитически по модели многогранного кристалла [8]. Решение и уточнение структуры осуществляли с использованием пакета программ SHELX [9]. Уточнение проведено полноматричным МНК по F^2 в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и включены в уточнение в изотропном приближении с зависимыми тепловыми параметрами по модели наездника. Основные параметры структурных экспериментов приведены в табл. 1, избранные длины связей и валентные углы — в табл. 2.

Результаты рентгеноструктурных экспериментов зарегистрированы в Кембриджской базе структурных данных под номерами CCDC 814003—814006. Эти данные находятся в свободном доступе и могут быть запрошены по адресу www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как показало исследование, взаимодействие 8-аллилтиохинолина **1** с HgX_2 ($X = Cl, Br, I$) приводит к образованию производных 2,3-дигидро[1,4]тиазино[2,3,4-*ij*]хинолиния (**2а—в**, схема 1). Продукты реакции с $HgCl_2$ и $HgBr_2$ **2а** и **2б** изоструктурны, кристаллизуются в центро-

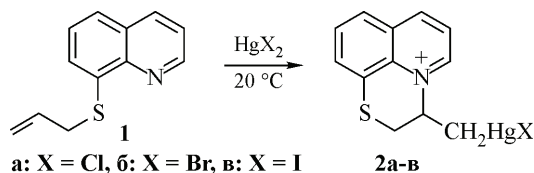


Схема 1. Циклизация 8-аллилтиохинолина под действием HgX_2

симметричной пространственной группе моноклинной сингонии. В отличие от уплощенных кристаллов **2а**, соединение **2б** образует игольчатые кристаллы с направлением максимального размера, совпадающего с осью b^* и развитыми гранями плоскостей [100] и [001]. Кристаллы образованы двумя кристаллографически независимыми структурными единицами катиона $HetHgX^+$, противоионом выступает двузарядный анион HgX_4^{2-} . Катионы обладают близкими

Т а б л и ц а 1

Основные параметры структурных экспериментов

Параметр	2а	2б	2в	4
Брутто-формула	C ₂₄ H ₂₂ Cl ₆ Hg ₃ N ₂ S ₂	C ₂₄ H ₂₂ Br ₆ Hg ₃ N ₂ S ₂	C ₁₂ H ₁₁ Hg ₂ I ₄ NS	C ₂₂ H ₂₂ Hg ₂ Cl ₄ N ₂ S ₂
Формульная масса	1217,05	1483,79	1110,06	921,52
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная	Триклинная
Пространственная группа	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> -1
Параметры элементарной ячейки <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å; α , β , γ , град.	9,4966(7), 11,3667(7), 27,2353(14); 95,127(5)	9,7138(7), 11,5758(16), 28,495(2); 95,394(6)	12,4900(12), 11,4987(8), 15,1060(14); 114,234(9)	7,8316(11), 9,1953(12), 10,5339(17); 67,168(14), 74,548(14), 77,785(12)
Объем, Å ³ , <i>Z</i>	2928,2(3), 4	3189,9(6), 4	1978,3(3)	668,86(17), 1
Плотность (расчитанная), г/см ³	2,761	3,090	3,727	2,288
Коэффициент абсорбции μ , мм ⁻¹	16,404	22,069	21,840	12,033
<i>F</i> (000)	2216	2648	1912	428
Угол сканирования θ , град.	2,80—26,38	2,74—28,29	2,75—28,29	2,72—28,28
Полнота эксперимента на углах θ , %	99,8 (26,00)	96,9 (28,29)	98,9 (28,29)	95,9 (26,00)
Индексы	-11 < <i>h</i> < 11, -12 < <i>k</i> < 14, -29 < <i>l</i> < 33	-12 < <i>h</i> < 12, -15 < <i>k</i> < 15, -37 < <i>l</i> < 16	-16 < <i>h</i> < 16, -15 < <i>k</i> < 12, -20 < <i>l</i> < 14	-10 < <i>h</i> < 8, -12 < <i>k</i> < 11, -14 < <i>l</i> < 14
Отражений собрано	13368	21105	10978	4485
Независимых отражений	5976 (<i>R</i> _{int} = 0,0411)	7654 (<i>R</i> _{int} = 0,0642)	4863 (<i>R</i> _{int} = 0,0394)	3094 (<i>R</i> _{int} = 0,0285)
Отражений с <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	4124	4050	3092	2157
Значений / ограничений / параметров	5976 / 0 / 334	7654 / 0 / 334	4863 / 0 / 199	3094 / 0 / 145
<i>S</i> по <i>F</i> ²	0,994	1,000	1,006	1,004
<i>R</i> -факторы [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0281, <i>wR</i> ₂ = 0,0834	<i>R</i> ₁ = 0,0411, <i>wR</i> ₂ = 0,0637	<i>R</i> ₁ = 0,0377, <i>wR</i> ₂ = 0,0806	<i>R</i> ₁ = 0,0396, <i>wR</i> ₂ = 0,0935
<i>R</i> -факторы (для всех отражений)	<i>R</i> ₁ = 0,0456, <i>wR</i> ₂ = 0,0470	<i>R</i> ₁ = 0,1009, <i>wR</i> ₂ = 0,0684	<i>R</i> ₁ = 0,0676, <i>wR</i> ₂ = 0,0848	<i>R</i> ₁ = 0,0674, <i>wR</i> ₂ = 0,1014
Макс. и мин. электронная плотность, е/Å ³	1,173 и -1,236	2,295 и -1,054	1,918 и -2,038	2,091 и -0,912

стереометрическими параметрами. Так, длины связи С—Hg (см. табл. 2) хорошо согласуются с табличной величиной 2,07(1) Å [10], хотя и несколько меньше найденных в работе [4] для продуктов меркуроциклизации 2-алкенилтиопиридинов **5**, валентные углы С—Hg—Х близки к 180°, длины связей С—С гетероцикла также не демонстрируют отклонения от нормы. Атомы азота и ртути находятся в *gosh*-конформации относительно оси связи С(11)—С(12), так что атомы серы и ртути оказываются пространственно сближенными (*d*(Hg...S) = 3,17—3,21 Å, см. табл. 2).

Общий вид и принятая в структурном эксперименте нумерация атомов приведены на рис. 1, 2.

Сравнение некоторых длин связи (Å) и валентных углов (град.) соединений

Связь	2а	2б	2в	4	5 [4]
Hg—C	2,064(7) 2,078(6)	2,063(8) 2,081(8)	2,069(8)	—	2,116(8) 2,111(8)
Hg—Hal	2,3281(18) 2,3323(17)	2,4502(10) 2,4470(10)	2,5937(7)	—	2,6118(5) 2,6187(7)
S—C _{Ar}	1,759(7) 1,759(7)	1,755(9) 1,759(9)	1,758(9)	1,793(7)	1,724(7) 1,727(8)
S—C _{Alk}	1,795(6) 1,781(7)	1,812(8) 1,808(9)	1,804(8)	1,827(8)	1,799(7) 1,793(9)
S...Hg(внутримол.)	3,174(2) 3,175(2)	3,177(2) 3,201(2)	4,471(2)	—	—
Hal—Hg—C	176,70(19) 176,32(17)	178,7(3) 176,0(2)	170.1(2)	—	169,6(2) 176,3(2)

Молекулярная упаковка соединений характеризуется наличием ряда укороченных контактов, среди которых следует выделить катион-катионные π — π -взаимодействия, анион-катионные T -образные σ — π -контакты, а также контакты между атомами ртути и галогена. Катион-катионные взаимодействия в кристаллах **2а** реализуются в centrosymmetricных парах катионов с межплоскостным расстоянием и расстоянием между центроидами ароматических частей 3,29(1) и 3,59(1) Å соответственно. Плоскость ароматического кольца второй кристаллографически независимой молекулы развернута под углом 28,8(1)° относительно плоскости взаимо-

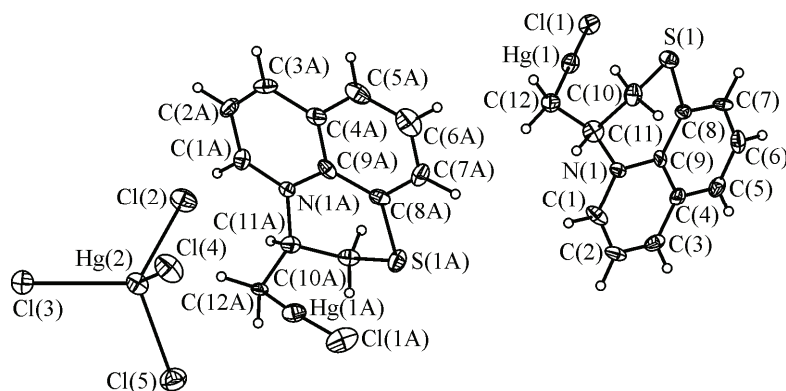


Рис. 1. Тетрахлормеркурат 3-(хлормеркурометил)-2,3-дигидро[1,4]тиазино[2,3,4-*ij*]хинолина **2а** согласно данным РСА

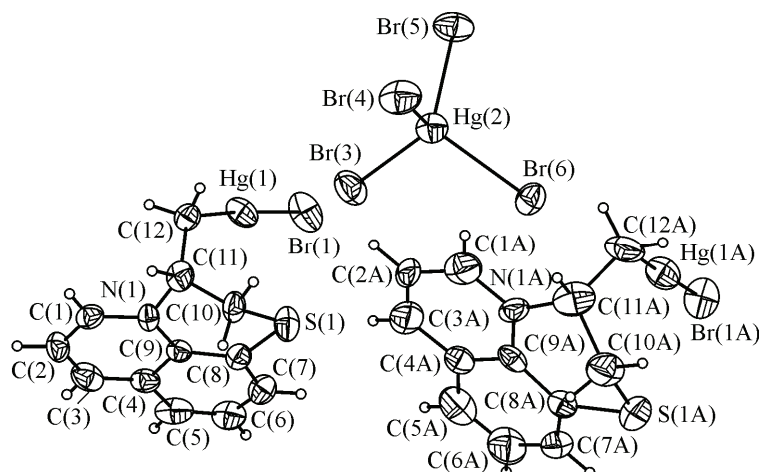
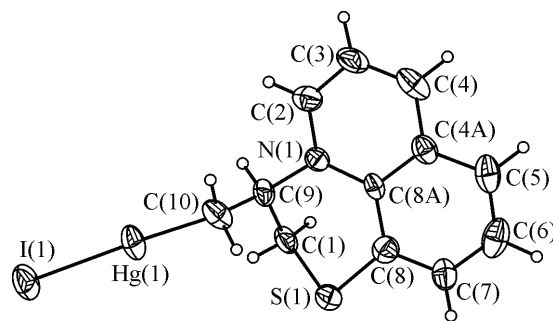


Рис. 2. Тетраброммеркурат 3-(броммеркурометил)-2,3-дигидро[1,4]тиазино[2,3,4-*ij*]хинолина **2б** согласно данным РСА

Рис. 3. Катион **2в** по данным РСА



действующих пар, минимальное межзатомное расстояние между молекулами составляет $d(C(6A)\dots C(5) [x, 1/2-y, 1/2+z]) = 3,30(1) \text{ \AA}$, что также не исключает возможности значимого перекрывания π -оболочек молекул. *T*-образные σ — π -контакты наблюдаются между атомами хлора аниона $HgCl_4^{2-}$ и парами π — π -взаимодействующих

азиниевых катионов, при этом расстояние от атома хлора до плоскости азиниевого цикла составляет $3,26(1) \text{ \AA}$. Контакты между атомами ртути хлормеркурометильной группы и галогенами аниона HgX_4^{2-} отмечены для обоих кристаллографически независимых катионов. Оси этих контактов лежат под большим углом к оси связи Hg — X катиона ($81,1(1)$ и $88,4(1)^\circ$), расстояние $Hg\dots X$ лежит в пределах $3,2$ — $3,3 \text{ \AA}$.

Кристаллическая упаковка соединения **2б** аналогична упаковке соединения **2а**, различия касаются лишь незначительных деталей. Так, расстояние между плоскостями катионных пар составляет $3,35(1) \text{ \AA}$, между их центроидами $3,65(1) \text{ \AA}$, угол между плоскостями кристаллографически независимых катионов $29,8(1)^\circ$, расстояние от атома брома до плоскости азиниевого цикла в *T*-образном σ — π -контакте $3,35(1) \text{ \AA}$. Длина контактов $Hg\dots X$ между катионом и анионом увеличивается до $3,38$ — $3,44 \text{ \AA}$, становясь больше суммы радиусов Ван-дер-Ваальса.

Соединение **2в** кристаллизуется в centrosymmetric пространственной группе моноклинной сингонии в виде соли состава $[HetHgI]_2^+ (Hg_2I_6)^{2-}$ (рис. 3). Анион располагается в частной позиции в центре инверсии. Длины связей и валентные углы хорошо согласуются с данными, полученными для солей **2а,б** (см. табл. 2). Атомы азота и ртути находятся в заторможенной конформации относительно оси связи $C(10)$ — $C(9)$, что является основным отличием стереометрии катиона **2в** от катионов **2а** и **2б**. Ярко выраженные укороченные контакты отсутствуют, однако молекулярная упаковка делится на четко разделенные слои двух типов. Слои ориентированы вдоль диагонали вектора $a+c$. Первый тип зон включает слои, в которых группируются атомы Hg и I как анионов, так и CH_2HgI -групп, второй тип — слои гетероароматических колец, расположенных перпендикулярно плоскости слоя.

Таким образом, показано, что взаимодействие 8-аллилтиохинолина с HgX_2 протекает с участием алкенильного фрагмента и приводит к образованию ртутьорганических производных 2,3-дигидро[1,4]тиазино[2,3,4-*ij*]хинолина, а не координационных соединений.

Координационные возможности 8-алкилтиохинолинов по отношению к галогенидам ртути были исследованы нами на примере реакции 8-этилтиохинолина с $HgCl_2$. Показано, что в ходе реакции образуется комплексное соединение **4** состава 1:1, в котором гетероцикл играет роль незаряженного бидентатного лиганда.

Согласно данным РСА, продукт **4** является димером с мостиковыми атомами хлора. Несмотря на довольно распространенное для комплексных соединений строение, среди описанных комплексов ртути с производными 8-меркаптохинолина [2] подобный тип структур не известен. Общий вид комплекса **4** показан на рис. 4. Соединение кристаллизуется в centrosymmetric пространственной группе триклинной сингонии. Тип координации атома ртути — искаженная тригональная пирамида с атомом азота в вершине, с учетом дополнительной координации атома хлора — искаженная бипирамида. Избранные длины связей и валентные углы координационного узла приведены в табл. 3.

Как следует из данных табл. 3, длины связи $Hg(1)$ — $Cl(3)$ и $Cl(3)$ — $Hg(1) [1-x, 1-y, 1-z]$ для мостикового атома резко различны и отличаются от длины связи $Hg(1)$ — $Cl(2)$, что довольно обычно для комплексов с мостиковыми атомами. В димере атомы $Cl(3)$ и $S(1) [1-x, 1-y, 1-z]$, а также атомы $Hg(1)$ и $Hg(1) [1-x, 1-y, 1-z]$ пространственно сближены ($d_{Cl(3)\dots S(1) [1-x, 1-y, 1-z]} = 3,563(2) \text{ \AA}$, $d_{Hg(1)\dots Hg(1) [1-x, 1-y, 1-z]} = 3,969(2) \text{ \AA}$, что допускает возникновение между ними обмен-

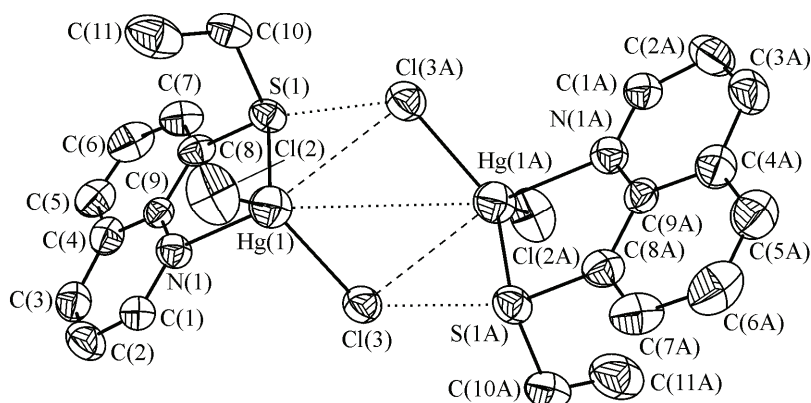


Рис. 4. Структура комплекса **4** по данным РСА.

Атомы водорода не приводятся. Индексом А обозначены атомы, полученные преобразованием симметрии $[1-x, 1-y, 1-z]$

Т а б л и ц а 3

Избранные длины связей и валентные углы соединения **4**

Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\omega, \text{град.}$	Угол	$\omega, \text{град.}$
Hg(1)—Cl(2)	2,383(2)	Cl(2)—Hg(1)—N(1)	106,52(15)	Cl(3)—Hg(1)—S(1)	106,36(6)
Hg(1)—Cl(3)	2,490(2)	N(1)—Hg(1)—S(1)	75,56(13)	C(10)—S(1)—Hg(1)	104,1(3)
Hg(1)—N(1)	2,440(5)	N(1)—Hg(1)—Cl(3)	95,15(14)	C(9)—N(1)—Hg(1)	120,0(4)
Hg(1)—S(1)	2,5996(18)	Cl(2)—Hg(1)—Cl(3)	124,60(8)		
Hg(1)—Cl(3)#1	3,037(2)	Cl(2)—Hg(1)—S(1)	128,06(8)		

Операции симметрии: #1 $[1-x, 1-y, 1-z]$.

ных взаимодействий, однако однозначно решить данный вопрос без привлечения дополнительных квантово-механических расчетов представляется затруднительным.

Хелатный цикл комплекса **4** плоский. Участие атома серы в координации приводит к значительным изменениям длин связей S—C_{Alk} и S—C_{Ar} по сравнению с длинами связи соединений **2a—в**. Молекулярная укладка стопочная. Значимые межмолекулярные укороченные контакты отсутствуют.

Таким образом, нами получены и структурно охарактеризованы продукты реакции 8-аллилтиохинолина с галогенидами ртути(II). Показано, что, в отличие от реакции HgCl₂ с 8-этилтиохинолином, протекающей с образованием координационного соединения, реакция 8-аллилтиохинолина приводит к продуктам галогенмеркуроциклизации — ртутьорганическим солям 2,3-дигидро[1,4]тиазино[2,3,4-*ij*]хинолина.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Comprehensive organometallic chemistry III* / ed. by R. Crabtree and M. Mingos. V. 2. – Elsevier, 2007. – P. 419 – 479.
2. *Cambridge Structural Database*. Version 5.31, 2010 release. Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC), UK. (<http://www.ccdc.cam.ac.uk>)
3. Ким Д.Г., Слепухин П.А. // *Химия гетероцикл. соед.* – 1999. – № 12. – С. 1694.
4. Слепухин П.А., Ким Д.Г., Чарушин В.Н. // *Журн. структур. химии.* – 2008. – **49**, № 6. – С. 1182.
5. Ким Д.Г. // *Химия гетероцикл. соед.* – 1997. – № 8. – С. 781.
6. Ким Д.Г. // *Изв. Челяб. научного центра. Химия и хим. технология.* – 1999. – вып. 3. – С. 44.
7. *CrysAlis CCD*, Version 1.171.29.9, release 23-03-2006. – Oxford Diffraction Ltd., 2006.
8. Clark R.C., Reid J.S. // *Acta Crystallogr.* – 1995. – **A51**. – P. 887.
9. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr.* – 2008. – **A64**. – P. 112.
10. *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. 3. / Gen. Editor K. Lonsdale. – for IUCr, 1983.