

一种合成二硒化钠和有机二硒化物的新方法

杨祥良* 王 芹 陶云海 姚 澍 徐辉碧

(华中科技大学化学系, 武汉 430074)

关键词: 二硒化钠 二硒化物 碱

分类号: O627.61

二硒化物是有机合成中重要的原料及中间体, 有些二硒化物还具有生物活性^[1]或催化活性^[2]。现已有多种方法合成二硒化物^[3-7], 其中用碱金属二硒化物与卤代烷发生取代反应制备二硒化物是较为直接的方法。二硒化钠(Na_2Se_2)是一种常用的二硒阴离子试剂, 它可通过多种方法制得^[7], 由 Klayman 报道的在质子性溶剂、中性条件下用硼氢化钠(NaBH_4)还原硒粉(Se)的方法^[8], 由于其简便易行常被采用。我们在用此法制备二硒化物时, 发现在碱性条件下, 反应以一种新的方式进行, 相对于 Klayman 方法具有很多优点, 现报道如下。

1 实验部分

1.1 Na_2Se_2 碱性水溶液及有机二硒化物的合成

2g(0.05mol) NaOH 固体溶于 25mL 水中, 后加入 3.95g(50mmol) 硒粉和 100mg 十六烷基三甲基溴化铵。另称取 0.25g(6.6mmol) NaBH_4 和 0.2g NaOH 固体, 冰浴冷却下加入 5mL 水溶解, 在 N_2 保护下, 将此溶液在搅拌下滴加到上述硒溶液中, 室温反应 1h, 后在 90°C 下反应半小时使反应趋向完全, 得到具有特征棕红色的 Na_2Se_2 碱性水溶液, 此溶液不需处理即可用于下一步二硒化物的合成。

在搅拌下向上述 Na_2Se_2 碱性水溶液中滴加 9mL(78mmol) 苄氯, 室温反应 3h, 静置分层, 振摇下层有机相, 得大量黄色固体, 过滤, 用乙酸乙酯-石油醚混合溶剂重结晶, 得 7.4g 黄色针簇状的二苄基二硒化物 $[(\text{PhCH}_2\text{Se})_2]$ 晶体, 产率 87%, m. p. $92 \sim 93^\circ\text{C}$ (文献^[9]值 94°C)。IR (KBr, cm^{-1}) 3040, 2910, 1592, 1490, 1450, 820, 758, 690, 532; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ_{ppm} 3.79 (s, 4H), 7.18(t, 10H), 与文献^[3e]吻合。邻二苯甲酸二硒化物可参照文献^[10]用类似方法合成, 产率 90%, m. p. $290 \sim 293^\circ\text{C}$, IR (KBr, cm^{-1}) 3025, 1664, 1580, 1460, 1410, 1250, 550。

1.2 Na_2Se_2 碱性乙醇溶液及有机二硒化物的合成

称取 3.95g(0.05mol) Se 分散于 5mL 无水乙醇中。另将 1.5g(65mmol) 金属钠加入到 35mL 无水乙醇中, 制得 EtONa 乙醇溶液, 冰浴冷却, 再加入 0.25g(6.6mmol) NaBH_4 。将此 $\text{NaBH}_4\text{-EtONa}$ 溶液在 N_2 保护下滴加到上述 Se 粉-无水乙醇中, 室温下反应 1h, 后水浴升温至

收稿日期 2001-06-11。收修改稿日期: 2001-08-20。

国家自然科学基金资助项目 (No. 29271016)。

* 通讯联系人。E-mail: xlyang@public.wh.hb.cn

第一作者: 杨祥良, 男, 34岁, 博士, 教授, 研究方向: 硒的生物无机化学。

70℃, 继续反应半小时, 得到具有特征棕红色的 Na₂Se₂ 碱性乙醇溶液。

向按上述方法制得的 Na₂Se₂ 碱性乙醇溶液中滴加 9mL(78mmol) 苄氯, 室温下搅拌反应 1h, 反应体系呈黄色乳浊液, 用水沉淀, 得黄色固体, 同前进行后处理, 得 8.0g 黄色针簇状的二苄基二硒化物[(PhCH₂Se)₂]晶体, 产率 94%, m. p. 92 ~ 93℃, IR 及 ¹H NMR 数据同前。二异丙基二硒化物可用类似方法合成, 产率 61% (文献^[6] 55%), 沸点 32 ~ 35℃/1mmHg, IR(neat, cm⁻¹) 2960, 2910, 2850, 1460, 1379, 1362, 1208, 1149, 1020, 922, 871; ¹H NMR(CDCl₃/TMS) δ_{ppm} 1.44(d, 12H), 3.25(m, 2H), 与文献^[6]吻合。

2 结果与讨论

在碱性条件下, NaBH₄ 和 Se 反应制备 Na₂Se₂ 这一改进方法与 Klayman 法不同点见表 1。

表 1 极性溶剂中两种方法的比较

Table 1 Comparison of two Preparation Methods in Protonic Solvents

method	media	molar rate of Se to NaBH ₄	times of feeding	yield [*]	by-products
modified method	NaOH-H ₂ O	8: 1	once	87%	NaBO ₂ + H ₂ O
klayman method	H ₂ O	1: 1	two times	77%	H ₃ BO ₃ + H ₂
modified method	EtONa-EtOH	8: 1	once	94%	B(OEt) ₃ + EtOH
klayman method	EtOH	3: 2	two times	92%	B(OEt) ₃ + H ₂ + H ₂ Se

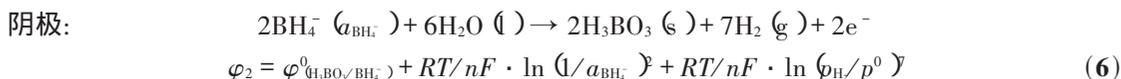
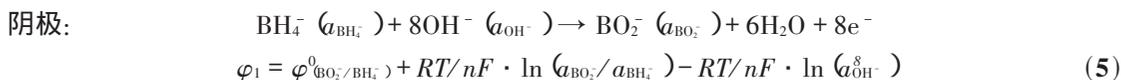
* Note: the yield of Na₂Se₂ counting out according to the yield of (PhCH₂Se)₂.

由实验现象和表 1 可知, 改进方法同 Klayman 法相比, 具有如下优点: (1) 还原剂使用效率高, 得到同量的二硒化物, NaBH₄ 用量仅为 Klayman 法的 1/8; (2) 反应温和, 无气体放出, 而 Klayman 法反应较为剧烈, 有大量气泡产生, 气体中有少量 Se 粉和剧毒 H₂Se; (3) Se 粉一次性加入, 操作方便, 而 Klayman 法中 Se 粉分两次加入; (4) 二硒化物的产率较高。

据反应现象及反应中的物料及电子得失平衡, 可推知改进方法的反应式如 (1)、(3) 所示, 即在碱性条件下, 反应以一种全新的方式进行, 而 Klayman 法中反应式如 (2)、(4) 所示。



碱性条件下反应以一种新的方式进行, 可从氧化还原反应的电极电位的角度考虑。每个氧化还原反应均可看成两个电极反应。反应式 (1) 和 (2) 相比, 不同点在于阴极反应不同, 其电极反应及电极电势分别如 (5)、(6) 所示。



理论上, φ 值较小则反应易于发生。由于在碱性条件下, 有大量的 OH⁻ 存在, 可能使得 φ₁ < φ₂, 从而在碱性水溶液中反应按 (1) 进行。同理, 碱性乙醇溶液中反应按 (3) 进行。

另外, 在实验中还有几个值得注意的地方。(1) 由于 Se 粉可被乙醇润湿, 而不被水润湿, 故在制备碱性水溶液时要加表面活性剂如十六烷基三甲基溴化铵, 而乙醇溶液中不需加; (2)

NaBH₄ 在水溶液中的稳定性取决于溶液的温度和 pH 值, 温度越低, pH 值越大, 越稳定^[11], 故 NaBH₄ 溶液在冰浴及碱性环境中配置; (3) NaBH₄ 在乙醇溶液中的分解率比水中的大, 但可因加入碱而得到克服, 故在配制 NaBH₄-EtOH 溶液时, 加入更多的碱, 以防分解, 并在较低温度下操作; (4) 由于 NaBH₄ 与 Se 粉反应剧烈, 放热, 故反应中需将 NaBH₄ 溶液缓慢地滴加到 Se 粉中。

参 考 文 献

- [1] Wilson S. R., Zucker P. A., Huang R. C., Spector A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, **111**, 5936.
[2] Santi C., Wirth T. *Tetrahedron: Asymmetry*, **1999**, **10**, 1019.
[3] (a) Klayman D. L., Gunther W. H. H. *Organic Selenium Compounds, Their Chemistry and Biology*, Wiley: New York, **1973**, p88;
(b) Rossi R. A., Penenory A. B. *J. Org. Chem.*, **1981**, **46**, 4580;
(c) Ruan M. D., Zhao H. R., Fan W. Q., Zhou X. J. *J. Organometal Chem.*, **1995**, **485**, 19 and references cited therein.
[4] (a) Pinto B. M., Sandoval-Ramirez J., Sharma R. D. *Synth. Commun.*, **1986**, **16**, 553;
(b) Tamura Y., Adachi M., Kawasaki T., Kita Y. *Tetrahedron Lett.*, **1979**, **24**, 2251.
[5] (a) Kandikere R. P., Srinivasan C. *Chem. Commun.*, **1997**, 1011;
(b) Paul S., Charles B. *Tetrahedron Lett.*, **1995**, **36**, 5711; **1998**, **39**, 745.
[6] Krief A., Delmotte C., Dumont W. *Tetrahedron*, **1997**, **53**, 12147.
[7] Wang J. X., Cui W. F., Hu Y. L. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1994**, 2341 and references cited therein.
[8] Klayman D. L., Griffin T. S. *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, **95**, 197.
[9] Gladysz J., Horrby J. L., Garbe J. E. *J. Org. Chem.*, **1978**, **43**, 1204.
[10] Lesser R., Weiß R. *Über Selenhaltige Aromatische Verbindungen(VI)*, *Chem. Berichte*, **1924**, **57**, 1077.
[11] FENG Guang-Xi(冯光熙), HUANG Xiang-Yu(黄祥玉), SHEN Pan-Wen(申泮文), ZHANG Jing-Hua(张靓华) et al *Inorganic Chemistry Acta, Vol. 1*(无机化学丛书, 第一卷), Beijing: Science Press, **1984**, p250.

A Novel Method to Prepare Sodium Diselenide and Organic Diselenides

YANG Xiang-Liang* WANG Qin TAO Yun-Hai YAO Shu XU Hui-Bi
(Department of Chemistry, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074)

This paper described a novel method that is in alkaline protonic solvent (water or ethanol) to prepare sodium diselenide with a 8: 1 molar ratio of selenium to sodium borohydride, then to synthesize organic diselenides. Compared with the reaction in neutral solution described in literature, this method has advantages as below. (1) To prepare same amount of diselenide, the amount of NaBH₄ in alkaline solution is only 1/8 of that in neutral solution. (2) The reaction proceeded mildly with no injurious gas forming. (3) The operation is convenient and safe. (4) The obtained Na₂Se₂ solution can be utilized directly to synthesize diselenides with higher yields.

Keywords: sodium diselenide diselenides alkaline