

П. Арсенян, К. Оберте, С. Беляков

РЕАКЦИЯ 1,2,3-СЕЛЕНАДИАЗОЛОВ С БОРАНАМИ

Исследовано комплексообразование 1,2,3-селенадиазолов с эфиратом трехфтористого бора и фенилдихлорбораном. Молекулярная структура 4-метил-5-этоксикарбонил-1,2,3-селенадиазола подтверждена методом РСА.

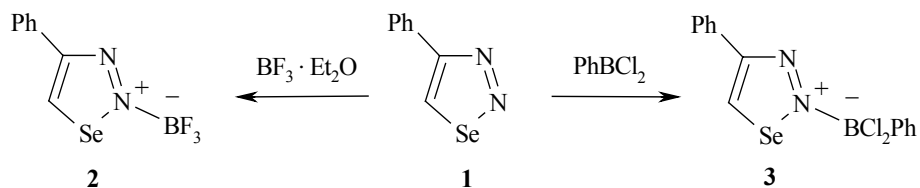
Ключевые слова: бораны, 1,2,3-селенадиазолы, комплексы, молекулярная структура.

Большой интерес исследователей к 1,2,3-селенадиазолу и его производным объясняется тем, что эти соединения играют существенную роль в решении многих теоретических и практических вопросов органической химии [1]. Соединения, содержащие селенадиазольный цикл, проявляют ароматический характер, кроме того, очень важна их способность к отщеплению молекулы азота и селена с раскрытием цикла и образованием как продуктов ациклического ряда, так и новых гетероциклов [2, 3]. Поэтому они представляют собой перспективные объекты для изучения механизмов некоторых реакций и синтеза многочисленных интересных в практическом плане соединений [4]. Селенадиазолы в реакциях термоллиза с элементарными серой и селеном образуют полисерные и полиселеновые циклические системы [5–7]. Различные селанилэтилены могут быть получены при взаимодействии селенадиазолов с нуклеофильными агентами, такими как бутиллитий, триалкилфосфиты, меркаптаны, дисульфиды и др. [8]

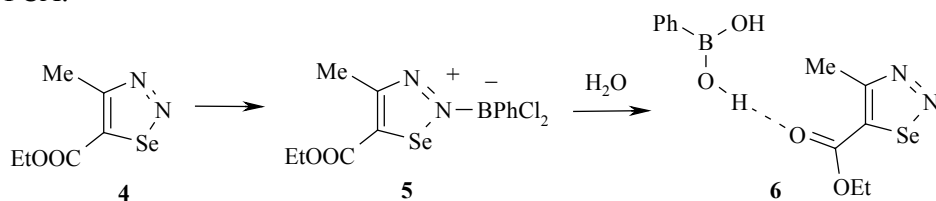
Особый интерес представляют исследования молекулярной структуры 1,2,3-селенадиазолов, поскольку, согласно литературным данным, лишь несколько структур подтверждены методом РСА [9–12].

Целью данной работы является исследование взаимодействия 1,2,3-селенадиазолов с эфиратом трифторида бора и фенилдихлорбораном.

Поскольку у атома селена имеются неподеленные пары электронов, возможно образование комплексов с электронодефицитными соединениями. Взаимодействие эфирата трехфтористого бора и фенилдихлорборана с эквивалентным количеством 4-фенил-1,2,3-селенадиазола **1** в сухом бензоле практически количественно приводит к образованию стабильных комплексов **2** и **3** соответственно. Оба комплекса представляют собой кристаллические вещества, чувствительные к влаге. Данные спектров ЯМР ^{11}B свидетельствуют о том, что атомы бора в комплексах являются тетракоординированными.



В реакции 4-метил-5-этоксикарбонил-1,2,3-селенадиазола (**4**) с эфиром трехфтористого бора образуется смесь продуктов. Однако, комплексообразование соединения **4** с фенилдихлорбораном проходит гладко с образованием одного продукта **5**. В результате кристаллизации комплекса **5** из гексана фенилдихлорборан подвергся гидролизу до фенилборной кислоты. Структура смешанных кристаллов **6** была исследована методом РСА.



Молекулярная структура **6** с обозначениями атомов и эллипсоидами их тепловых колебаний представлена на рис. 1. Длина водородной связи между гидроксильным атомом Н фенилборной кислоты и карбонильным кислородом селенадиазола составляет 2.790(4) Å. В элементарной ячейке находятся две молекулы 4-метил-5-этоксикарбонил-1,2,3-селенадиазола **4** и две молекулы фенилборной кислоты ($Z = 2$). В табл. 1 даны основные длины связей и валентные углы в структуре **6**.

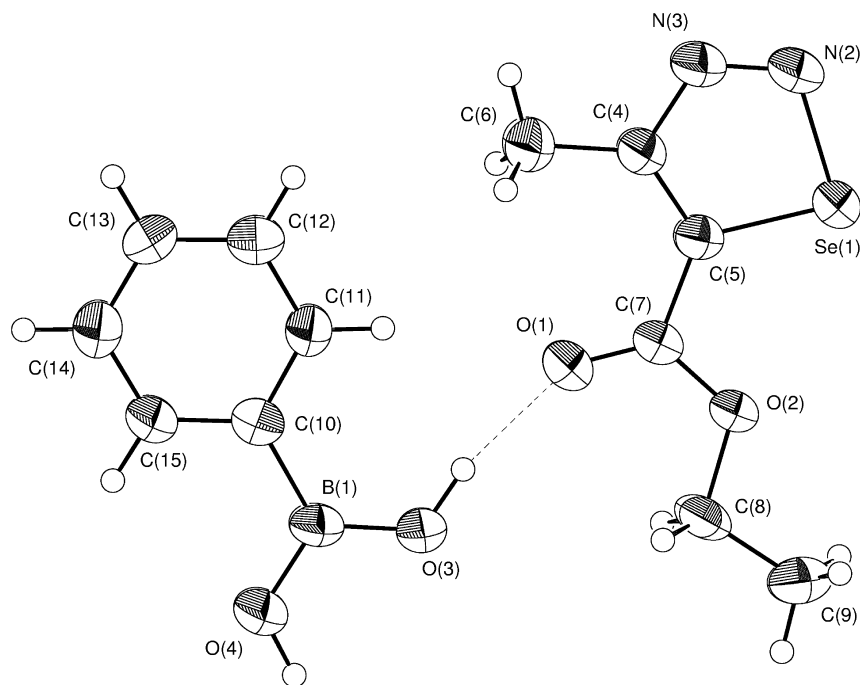


Рис. 1. Молекулярная структура Н-комплекса соединения **4** с фенилборной кислотой

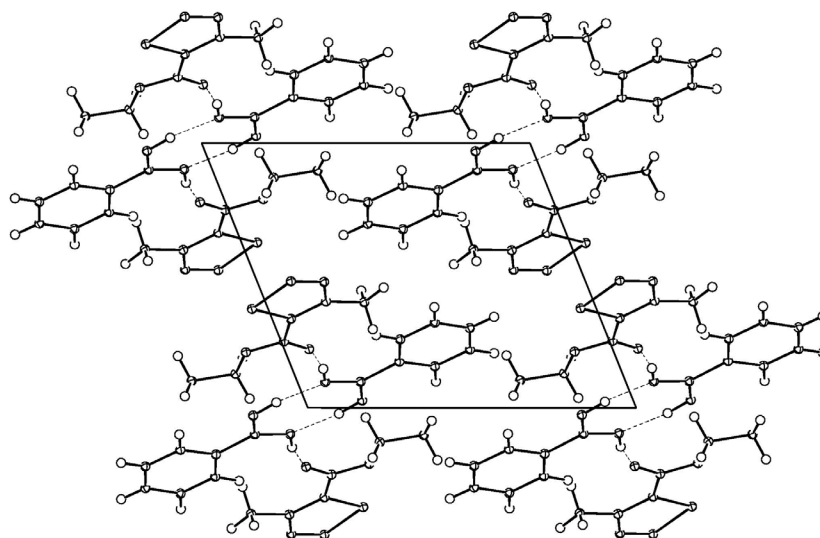


Рис. 2. Упаковка молекул в кристаллической структуре **6**

Длина связи C(5)–Se(1) равна 1.834(4) Å, что меньше, чем длина связи N(2)–Se(1) (1.860(3) Å), угол C(5)–Se(1)–N(2) равен 86.2(2)°. По данным PCA, в других исследованных селендиазолах [9–13] связь C–Se также короче, чем N–Se. Связи N(2)–N(3) и C(4)–C(5) удлинены по сравнению со стандартными двойными связями N=N и C=C [14], что подтверждает ароматичность селенадiazольного цикла.

Т а б л и ц а 1

Основные межатомные расстояния (*l*) и валентные углы (ω) в структуре **6**

Связь	<i>l</i> , Å	Угол	ω , град.
Se(1)–N(2)	1.860(3)	N(2)–Se(1)–C(5)	86.2(2)
Se(1)–C(5)	1.834(4)	Se(1)–N(2)–N(3)	111.2(2)
N(2)–N(3)	1.273(4)	N(2)–N(3)–C(4)	118.2(3)
N(3)–C(4)	1.366(5)	N(3)–C(4)–C(5)	113.9(3)
C(4)–C(5)	1.369(5)	C(4)–C(5)–Se(1)	110.5(3)
C(4)–C(6)	1.469(5)	O(3)–B(1)–C(10)	117.6(3)
C(5)–C(7)	1.482(5)	O(3)–B(1)–C(10)	123.5(3)
C(7)–O(1)	1.200(4)	O(4)–B(1)–C(10)	118.9(4)
C(7)–O(2)	1.337(4)		
B(1)–O(3)	1.378(5)		
B(1)–O(4)	1.346(5)		
B(1)–C(10)	1.564(5)		

Параметры водородных связей в кристаллической структуре **6**

Связь D–H...A	Длина H-связи D...A, Å	Расстояние D...A, Å	Угол, D–H...A, град.	Позиция атома A
O(3)–H...O(1)	2.867(3)	2.03	148	<i>x, y, z</i>
O(4)–H...O(3)	2.790(3)	1.90	167	2– <i>x, –y, –z</i>

На рис. 2 представлена проекция упаковки молекул кристаллической структуры **6** вдоль кристаллографического направления [1 0 0]. Кроме описанной выше водородной связи в структуре **6** также имеется водородная связь O(4)–H...O(3) (табл. 2). Длины водородных связей несколько превышают среднестатистическое значение, которое для связей типа OH...O равно 2.72 Å [15]. Посредством водородных связей в кристаллической структуре образуются centrosимметричные ассоциаты из четырех молекул.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{11}B и ^{77}Se измерены на приборе Varian Mercury-200 (200, 50, 64 и 39.7 МГц соответственно), растворитель ДМСО- d_6 , внутренний стандарт ТМС, внешние стандарты $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (^{11}B) и SeO_2 (^{77}Se).

Для рентгеноструктурного анализа монокристаллы **6** были выращены перекристаллизацией из гексана. Кристаллы **6** принадлежат триклинной сингонии; параметры кристаллической решетки: $a = 7.4666(3)$, $b = 10.0980(3)$, $c = 11.1689(4)$ Å, $\alpha = 107.750(2)$, $\beta = 98.402(2)$, $\gamma = 107.905(2)^\circ$; $V = 735.97(5)$ Å 3 , $F(000) = 344$, $\mu = 2.563$ мм $^{-1}$, $d_{\text{выч}} = 1.539$ г·см $^{-3}$, $Z = 2$, пространственная группа $P \bar{1}$.

Интенсивности 3389 независимых отражений измерены на автоматическом дифрактометре Nonius КарраССD (молибденовое излучение с $\lambda = 0.71073$ Å, графитовый монохроматор) до $2\theta_{\text{max}} = 55^\circ$. В процессе расчетов использовалось 2106 рефлексов с $I > 2\sigma(I)$. Структура расшифрована по методике [16]. Уточнение проведено МНК в полноматричном анизотропном приближении по комплексу программ SHELXL [17]. Окончательное значение фактора расхождености $R = 0.0441$.

Комплексообразование 1,2,3-селенадиазолов с боранами (общая методика). Смесь эквивалентных количеств селенадиазола и борана растворяют в сухом бензоле и перемешивают при комнатной температуре в течение 1 ч. Комплексы **2**, **3**, **5** выпадают из реакционной смеси через несколько дней. Осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из смеси бензол–гексан, 1:5.

Комплекс 4-фенил-1,2,3-селенадиазола с трифторидом бора (2). Т. пл. 69–70 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 7.42–7.52 (3H, м), 8.03–8.08 (2H, м), 9.38 (1H, с). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 127.3, 128.1, 128.4, 132.5, 135.0, 137.4. Спектр ЯМР ^{11}B , δ , м. д.: –4.78. Найдено, %: С 34.74; Н 2.22; N 10.11. $\text{C}_8\text{H}_6\text{BF}_3\text{N}_2\text{Se}$. Вычислено, %: С 34.70; Н 2.18; N 10.12.

Комплекс 4-фенил-1,2,3-селенадиазола с фенилдихлорбораном (3). Т. пл. 91–92 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 7.42–7.60 (6H, м), 8.03–8.07 (2H, м), 8.23–8.27 (2H, м), 9.39 (1H, с). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 127.7, 128.0, 128.9, 129.1, 132.0, 132.7, 135.6, 137.0, 166.8. Спектр ЯМР ^{11}B , δ , м. д.: 29.48. Спектр ЯМР ^{77}Se , δ , м. д.: 1569.9. Найдено, %: С 45.74; Н 3.08; N 7.70. $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{BCl}_2\text{N}_2\text{Se}$. Вычислено, %: С 45.70; Н 3.01; N 7.61.

Комплекс 5-этоксикарбонил-4-метил-1,2,3-селенадиазола с фенилдихлорбораном (5). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.34 (3H, т, $J = 4.0$), 3.02 (3H, с), 4.35 (2H, к, $J = 4.0$), 7.43–7.73 (5H, м). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 14.1, 24.9, 62.6, 127.9, 131.0, 131.1, 132.5, 135.6, 162.3. Спектр ЯМР ^{11}B , δ , м. д.: 29.60. Спектр ЯМР ^{77}Se , δ , м. д.: 1574.6. Найдено, %: С 38.10; Н 3.41; N 7.36. $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{BCl}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{Se}$. Вычислено, %: С 38.14; Н 3.47; N 7.41.

Получение Н-комплекса 4-фенил-5-этоксикарбонил-1,2,3-селенадиазола 4 с фенилборной кислотой (6). Комплекс **5** растворяют в гексане при комнатной температуре и оставляют кристаллизоваться при 5 °С. Через 2 сут получают кристаллы соединения **6**. Спектроскопические данные соединения **4**, входящего в Н-комплекс, приведены в работе [18].

Авторы выражают искреннюю благодарность Латвийскому совету по науке (гранты 05.1757 и 05.1758) за финансовую поддержку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. W. Ando, N. Tokitoh, *Heteroatom Chem.*, **1** (1991).
2. D. H. Reid, in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II: A Review of the Literature 1982–1995*, R. C. Storr (Ed.), Pergamon, Oxford, 1996, vol. 4, p. 743.
3. M. Regitz, S. Krill, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **99**, 15 (1996).
4. G. Muges, W.-W. du Mont, H. Sies, *Chem. Rev.*, **101**, 2125 (2001).
5. D. N. Harpp, R. A. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 6045 (1982).
6. G. M. Whitesides, J. Houk, M. A. K. Patterson, *J. Org. Chem.*, **48**, 112 (1983).
7. R. Sato, T. Kimura, T. Goto, M. Saito, *Tetrahedron Lett.*, **29**, 6291 (1988).
8. N. Tokitoh, Y. Okano, W. Ando, M. Goto, H. Maki, *Tetrahedron Lett.*, **31**, 5323 (1990).
9. W. Ando, Y. Kumamoto, H. Ishizuka, N. Tokitoh, *Tetrahedron Lett.*, **28**, 4707 (1987).
10. П. Арсенян, К. Оберте, К. Рубина, С. Беляков, Э. Лукевиц, *ХГС*, 599 (2004). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **40**, 503 (2004)].
11. V. Batzel, R. Boese, *Z. Naturforsch., B:Chem. Sci.*, **36**, 172 (1981).
12. А. В. Иретский, М. Л. Петров, Ю. Н. Кукушкин, Е. Б. Шамуратов, А. С. Батсанов, Ю. Т. Стручков, *Металлоорг. хим.*, **4**, 1314 (1991).
13. G. A. Morales, F. R. Fronczek, *J. Chem. Crystallogr.*, **24**, 811 (1994).
14. F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, S1–S19 (1987).
15. L. N. Kuleshova, P. M. Zorkii, *Acta Crystallogr.*, **B37**, 1363 (1981).
16. Altomare, M. Burla, M. Camalli, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. Moliterni, R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.*, **32**, 115 (1999).
17. G. M. Sheldrick, *SHELXL-97*. A Program for Crystal Structure Refinement. Univ. of Göttingen, Göttingen, Germany, 1997. Release 92-2.
18. I. Lalezari, A. Shafiee, M. Yalpani, *J. Org. Chem.*, **36**, 2836 (1971).

*Латвийский институт органического синтеза,
Рига LV-1006
e-mail: pavel.arsenyan@lycos.com*

Поступило 06.02.2006