

А. В. Борисов*, Ж. В. Мацулевич, В. К. Османов, Г. Н. Борисова,
Г. З. Мамедова^а, А. М. Магеррамов^а, В. Н. Хрусталеv^б

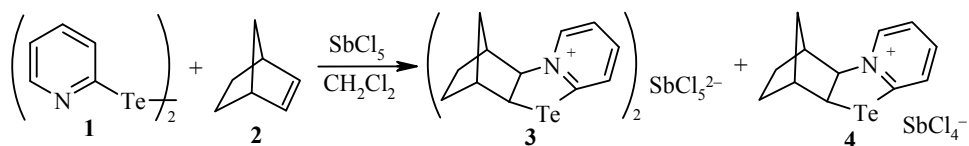
СТИМУЛИРОВАННОЕ ПЕНТАХЛОРИДОМ СУРЬМЫ
ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ ДИ(2-ПИРИДИЛ)ДИТЕЛЛУРИДА
К НОРБОРНЕНУ

Взаимодействие норборнена с системой ди(2-пиридил)дителлурид – пентахлорид сурьмы в метиленхлориде протекает с образованием хлорантимонатов(III) экзо-9-теллуру-3-азониатетрацикло[9.2.1.0^{2,10}.0^{3,8}]тетрадека-3(8),4,6-триена – продуктов полярного циклоприсоединения теллуросодержащих электрофилов по кратной связи. Строение продуктов гетероциклизации установлено методом РСА.

Ключевые слова: алкены, ди(2-пиридил)дителлурид, пентахлорид сурьмы, теллуросодержащие гетероциклы, полярное циклоприсоединение.

Недавно нами найдено, что пентахлорид сурьмы стимулирует катионное полярное циклоприсоединение инертных в обычных условиях дигетарилдисульфидов и селенидов к алкенам с замыканием цикла атомом азота гетарильного кольца исходного реагента [1, 2].

В настоящей работе с целью вовлечения в аналогичные процессы дигетарилдителлуридов изучена реакция ди(2-пиридил)дителлурида (**1**) с норборненом (**2**) в присутствии пентахлорида сурьмы. Нами установлено, что взаимодействие указанных реагентов в метиленхлориде при –40 °С приводит к образованию конденсированных систем **3** и **4** с выходами 45 и 37% соответственно. Строение соединений **3** и **4** установлено методом РСА (рис. 1 и 2).



Соединения **3** и **4** – соли, содержащие пиридиниевый катион и анионы SbCl_5^{2-} и SbCl_4^- соответственно. Два кристаллографически независимых катиона в структуре **3** имеют фактически одинаковую геометрию. Центральные пятичленные гетероциклы катионов в обоих соединениях принимают практически плоскую конформацию (средние отклонения атомов от среднеквадратичных плоскостей равны 0.028(2) и 0.036(2) Å для двух кристаллографически независимых катионов в соединении **3** и 0.007(2) Å в катионе соединения **4**. Как и следовало ожидать, длина одинарной связи $\text{Te}\cdots\text{C}_{\text{Alk}}$ меньше, чем длина связи $\text{Te}\cdots\text{C}_{\text{Aik}}$. Увеличенные значения длин связей атома азота N(1) вместе с его плоской конфигурацией ярко демонстрируют делокализацию положительного заряда внутри пиридинового фрагмента. Анион SbCl_5^{2-} в соединении **3** принимает искажённую тетрагонально-пирамидальную конфигурацию (диапазон значений валентных углов $\text{Cl}\cdots\text{Sb}\cdots\text{Cl}$ 84.55(3)–95.36(3)°). Наибольшие искажения претерпевают экваториальные связи между атомом сурьмы и атомами хлора, расположенными в основании пирамиды.

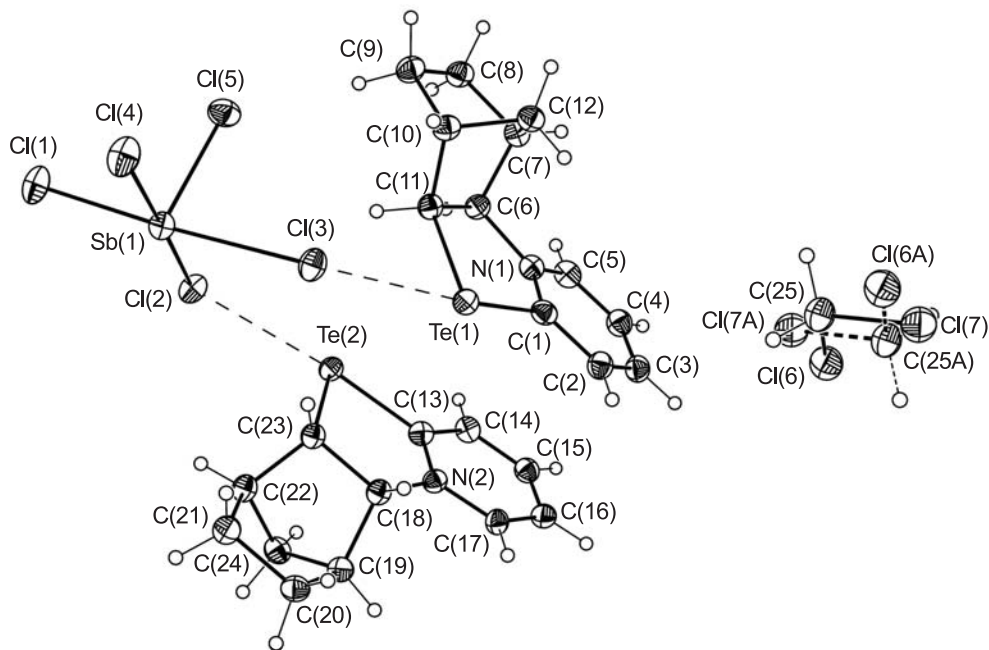


Рис. 1. Молекулярная структура соединения **3** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью. Толстыми пунктирами показано альтернативное положение разупорядоченной сольватной молекулы метилхлорида, тонкими – короткие контакты $\text{Te}\cdots\text{Cl}$

По-видимому, это объясняется наличием достаточно сильных невалентных взаимодействий между атомами теллура и атомами хлора Cl(2) и Cl(3) ($\text{Te}(1)\cdots\text{Cl}(3)$ 3.128(2) Å, $\text{Te}(1)\cdots\text{Cl}(3)$ $[1-x, -y, 1-z]$ 3.454(2) Å, $\text{Te}(2)\cdots\text{Cl}(2)$ $[x, -1+y, z]$ 3.131(2) Å и $\text{Te}(2)\cdots\text{Cl}(2)$ $[2-x, -y, 1-z]$ 3.549(2) Å, рис. 1), которые приводят к значительному удлинению расстояний $\text{Sb}\cdots\text{Cl}$ в анионе SbCl_5^{2-} . Аксиальная связь атома сурьмы с атомом хлора, находящимся в вершине тетрагонально-пирамидального аниона SbCl_5^{2-} , существенно короче экваториальных связей. Такое строение является характерным для изолированного

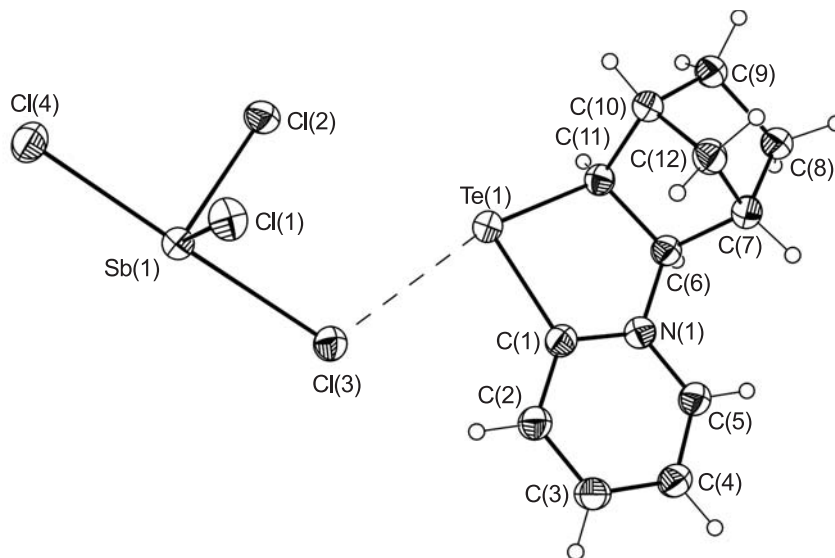
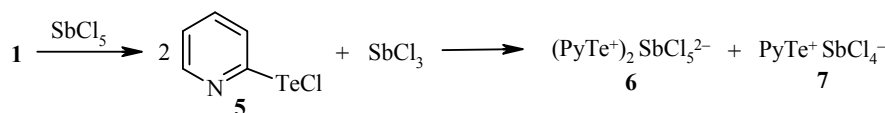


Рис. 2. Молекулярная структура соединения **4** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью. Пунктиром показан короткий контакт $\text{Te}(1)\cdots\text{Cl}(3)$

аниона SbCl_5^{2-} и объясняется влиянием стереохимически активной неподелённой электронной пары атома сурьмы(III), занимающей *транс*-положение по отношению к короткой (аксиальной) связи $\text{Sb}\cdots\text{Cl}$ и дополняющей окружение атома сурьмы(III) до октаэдрического [3–6]. Анион SbCl_4^- в соединении **4** имеет искажённую тригонально-бипирамидальную геометрию с неподелённой электронной парой в экваториальном положении. Как и следовало ожидать, экваториальные связи $\text{Sb}\cdots\text{Cl}$ значительно короче аксиальных [7–10]. В соединении **4** анионы SbCl_4^- образуют центросимметричные димеры посредством μ^2 -мостикового атома хлора $\text{Cl}(3)$ с расстоянием до второго атома сурьмы $\text{Cl}\cdots\text{Sb}$ $[1-x, -y, 1-z]$ 3.037(3) Å.

Вследствие описанных выше дополнительных невалентных взаимодействий атомы теллура в обоих соединениях приобретают искажённое плоскоквадратное координационное окружение и в результате в кристаллах соединений **3** и **4** катионы и анионы выстроены в цепочки.

На основании полученных результатов по взаимодействию ди(2-пиридил)дителлурида (**1**) с норборненом (**2**) в присутствии пентахлорида сурьмы можно полагать, что при действии хлорида сурьмы(V) на дителлурид **1** происходит хлорирование последнего, а затем генерированный теллурурилхлорид **5** в виде комплексов с хлоридом сурьмы(III) – соединений типа **6** и **7** – вступает в реакции полярного циклоприсоединения по кратной связи.



Таким образом, предложена относительно простая методика синтеза конденсированных теллур-, азотсодержащих гетероциклических систем – производных 2,3-дигидро[1,3]теллуразоло[3,2-*a*]пиридиния-4.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры зарегистрированы на спектрометре Shimadzu IR-Prestige-21 в таблетках KBr. Спектры ЯМР ^1H записаны на приборе Bruker AM 300 (300 МГц) в DMSO-d_6 , внутренний стандарт ТМС. Элементный анализ проведён на автоматическом анализаторе Carlo Erba EA1108 CHNS-O. Температуры плавления определены на приборе Voetius.

Ди(2-пиридил)дителлурид (**1**) синтезирован по методике [11].

Реакция системы дителлурид 1 – SbCl_5 с норборненом (2). К раствору 100 мг (0.24 ммоль) дителлурида **1** в 20 мл абс. CH_2Cl_2 при -40°C в атмосфере сухого Ar при перемешивании прибавляют раствор 72 мг (0.24 ммоль) SbCl_5 в 20 мл CH_2Cl_2 . Реакционную смесь перемешивают 15 мин, затем прибавляют по каплям раствор 45 мг (0.48 ммоль) алкена **2** в 10 мл CH_2Cl_2 . Продолжают перемешивание при этой температуре ещё 15 мин. Смесь нагревают до комнатной температуры. Выпавший осадок отфильтровывают, получают 50 мг (37%) соединения **4** в виде жёлтых пластинок. Фильтрат упаривают наполовину и отфильтровывают 102 мг (45%) соединения **3**, кристаллизующегося в виде оранжевых иголок.

Пентахлорантимонат(III) бис(экзо-9-теллуридо-3-азониатетрацикло[9.2.1.0^{2,10}.0^{3,8}]-тетрадека-3(8),4,6-триена) (3) (кристаллосольват с $0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$). Т. пл. $150\text{--}151^\circ\text{C}$. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1609 (C=N). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.34 (1H, д, $^2J = 11.0$, *син*-14-CH); 1.37–1.42 (1H, м) и 1.47–1.55 (1H, м, 12-CH₂); 1.68 (1H, д, $^2J = 11.0$, *анти*-14-CH); 1.61–1.73 (2H, м, 13-CH₂); 2.67 (1H, с, 11-CH); 2.81 (1H, с, 1-CH); 4.08 (1H, д, $^3J = 8.4$, 10-CH); 5.31 (1H, д, $^3J = 8.4$, 2-CH); 7.68 (1H, д, д, $^3J = 7.3$, $^3J = 5.9$, H-5); 7.98

**Основные кристаллографические данные и параметры уточнения
для соединений 3 и 4**

| Параметр | 3·0.5CH₂Cl₂ | 4 |
|--|--|---|
| Брутто-формула | C _{24.5} H ₂₉ Cl ₆ N ₂ SbTe ₂ | C ₁₂ H ₁₄ NCl ₄ SbTe |
| Молекулярная масса, <i>M</i> | 941.15 | 563.39 |
| <i>T</i> , К | 100 | 100 |
| Размеры кристалла, мм ³ | 0.02 × 0.02 × 0.25 | 0.02 × 0.20 × 0.25 |
| Сингония | Триклинная | Моноклиная |
| Пространственная группа | <i>P</i> -1 | <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> |
| <i>a</i> , Å | 11.7885(9) | 6.9068(4) |
| <i>b</i> , Å | 11.9011(9) | 21.9944(11) |
| <i>c</i> , Å | 12.8725(10) | 11.2486(6) |
| α, град. | 70.790(1) | 90 |
| β, град. | 69.696(1) | 103.861(1) |
| γ, град. | 66.522(1) | 90 |
| <i>V</i> , Å ³ | 1514.8(2) | 1659.02(15) |
| <i>Z</i> | 2 | 4 |
| <i>d</i> _{выч.} , г·см ⁻³ | 2.063 | 2.256 |
| <i>F</i> (000) | 894 | 1056 |
| μ, мм ⁻¹ | 3.347 | 4.016 |
| 2θ _{max} , град. | 60 | 60 |
| Число измеренных отражений | 19333 | 20773 |
| Число независимых отражений | 8788 | 4801 |
| Число отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>) | 6791 | 4208 |
| Число уточняемых параметров | 334 | 172 |
| <i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)) | 0.048 | 0.040 |
| <i>wR</i> ₂ (все данные) | 0.123 | 0.102 |
| <i>GOOF</i> | 1.005 | 1.006 |
| <i>T</i> _{min} ; <i>T</i> _{max} | 0.488; 0.936 | 0.433; 0.924 |

(1H, д. д, ³*J* = 8.8, ³*J* = 7.3, H-6); 8.21 (1H, д, ³*J* = 8.8, H-7); 8.93 (1H, д, ³*J* = 5.9, H-4).
Найдено, %: С 31.12; Н 3.03; N 2.91. C_{24.5}H₂₉Cl₆N₂SbTe₂. Вычислено, %: С 31.27; Н 3.11; N 2.98.

Тетрахлорантимонат(III) экзо-9-теллури-3-азониатетрацикло[9.2.1.0^{2,10}.0^{3,8}]-тетрадека-3(8),4,6-триена (4). *T*. пл. 135–137 °С. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1609 (C=N). Спектр ЯМР ¹H идентичен спектру соединения **3**. Найдено, %: С 25.43; Н 2.42; N 2.52. C₁₂H₁₄Cl₄NSbTe. Вычислено, %: С 25.58; Н 2.50; N 2.49.

Рентгеноструктурное исследование соединений 3 и 4. Параметры элементарных ячеек и интенсивности отражений для соединений **3** и **4** измерены на автоматическом трёхкружном дифрактометре с двухкоординатным детектором Bruker APEX-II CCD (λMoKα-излучение, графитовый монохроматор, φ- и ω-сканирование). Основные кристаллоструктурные данные представлены в таблице.

Полные таблицы координат атомов, длин связей, значений валентных и торсионных углов и анизотропных температурных параметров депонированы в Кембриджском банке структурных данных (депоненты CCDC 827980 для соединения **3** и CCDC 827981 для соединения **4**).

С П И С О К Л И Т Е Р А Т У Р Ы

1. А. В. Борисов, Ж. В. Мацулевич, В. К. Османов, Г. Н. Борисова, Г. К. Фукин, Е. В. Баранов, *XTC*, 1423 (2010). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **46**, 1151 (2010).]
2. А. В. Борисов, Ж. В. Мацулевич, В. К. Османов, Г. Н. Борисова, Г. З. Мамедова, А. М. Магеррамов, В. Н. Хрусталева, *XTC*, 1034 (2012).
3. A. Derwahl, W. T. Robinson, D. A. House, *Inorg. Chim. Acta*, **247**, 19 (1996).
4. M. Vujak, J. Zaleski, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **C55**, 1775 (1999).

5. M. Bujak, J. Zaleski, *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.*, **56**, 521 (2001).
6. M. Bujak, R. J. Angel, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 10322 (2006).
7. R. Jakubas, Z. Ciunik, G. Bator, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, **67**, 24103 (2003).
8. D. Gudat, T. Gans-Eichler, M. Nieger, *Chem. Commun.*, 2434 (2004).
9. B. Kulicka, R. Jakubas, Z. Ciunik, G. Bator, W. Medycki, J. Swiergiel, J. Baran, *J. Phys. Chem. Solids*, **65**, 871 (2004).
10. B. Kulicka, R. Jakubas, G. Bator, Z. Ciunik, W. Medycki, *J. Phys.: Condens. Matter*, **16**, 8155 (2004).
11. L. Engman, M. P. Cava, *Organometallics*, **1**, 470 (1982).

Нижегородский государственный технический
университет им. Р. Е. Алексеева,
ул. Минина, 24, Нижний Новгород 603950, Россия
e-mail: avb1955@rambler.ru

Поступило 11.09.2011

^a Бакинский государственный университет,
ул. З. Халилова, 23, Баку АЗ-1148, Азербайджан
e-mail: bsu@bsu.az

^b Институт элементорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова РАН,
ул. Вавилова, 28, Москва 119991, Россия
e-mail: vkh@xray.ineos.ac.ru