

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

ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИЯ ЦИКЛОАЛКЕНОВ
С ДИ(2-ПИРИДИЛ)ДИСЕЛЕНИДОМ В ПРИСУТСТВИИ
ПЕНТАХЛОРИДА СУРЬМЫ

Циклоалкены реагируют с ди(2-пиридил)диселенидом в присутствии пентахлорида сурьмы с образованием продуктов циклоприсоединения селанирующего электрофила по кратной связи. Выделены конечные продукты гетероциклизации – хлорантимонаты(III) производных 2,3-дигидро[1,3]селеназоло[3,2-*a*]пиридиния.

Ключевые слова: алкены, ди(2-пиридил)диселенид, пентахлорид сурьмы, гетероциклизация.

Ранее мы сообщали, что при взаимодействии алкенов с пиридин-2-селанилхлоридом в результате замыкания цикла атомом азота пиридинового кольца исходного реагента образуются соли 2,3-дигидро[1,3]селеназоло[3,2-*a*]пиридиния-4 [1, 2].

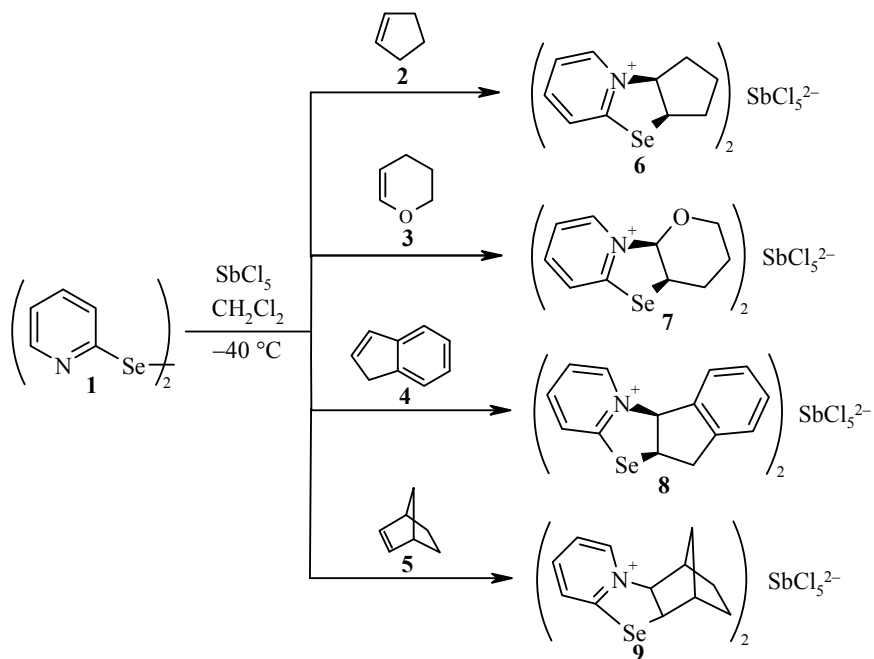
В настоящей работе изучена возможность использования электрофильных частиц, генерируемых при действии пентахлорида сурьмы на ди(2-пиридил)диселенид (**1**), в качестве потенциальных реагентов гетероциклизации. Известно, что в обычных условиях реакции диорганилдиселенидов с алкенами вообще не реализуются. Активация диорганилдиселенидов к электрофильным реакциям обычно достигается действием на них таких окислителей, как соли меди(II) [3, 4], свинца(IV) [3], олова(IV) [5, 6], церия(IV) [7], диацетоксиодбензол [8], *m*-нитробензолсульфонилпероксид [9] или персульфат аммония [10–13]. В присутствии указанных активирующих добавок диорганилдиселениды реагируют с непредельными соединениями с образованием продуктов 1,2-присоединения: β-галогенселенидов, 1,2-бис(селенидов), сольвоаддуктов, а также продуктов "селеноциклизации" – внутримолекулярной циклизации за счёт нуклеофильного участия функциональных групп исходного непредельного субстрата [14].

Для выяснения регио- и стереохимии исследуемых реакций в качестве модельных непредельных соединений нами использованы циклопентен (**2**), 3,4-дигидро-2*H*-пиран (**3**), инден (**4**) и норборнен (**5**).

Мы установили, что оптимальными условиями осуществления реакций непредельных соединений **2–5** с ди(2-пиридил)диселенидом (**1**) в присутствии пентахлорида сурьмы является проведение этих реакций в метиленхлориде при –40 °С. В указанных условиях все изученные реакции протекают гладко и приводят к образованию пентахлорантимонатов(III) **6–9**, аннелированных производных 2,3-дигидро[1,3]селеназоло[3,2-*a*]пиридиния-4, с высокими выходами.

С помощью ЯМР ¹H спектроскопии показано, что реакции протекают регио- и стереоспецифично по схеме *цис*-циклоприсоединения. Строение соединения **6** установлено методом РСА (рис. 1).

Соединение **6** представляет собой соль, содержащую два селеназолопиридиниевых катиона и анион SbCl₅²⁻. Элементарная ячейка содержит две независимые формульные единицы с геометрически подобными катионами,



представляющими энантиомерную пару, но со структурно различающимися анионами. Пятичленные гетероциклы двух катионов принимают конформацию "конверт" с выходом атомов углерода C(10) и C(20) из плоскостей, проведённых через остальные атомы циклов, на 0.442(7) и 0.448(7) Å соответ-

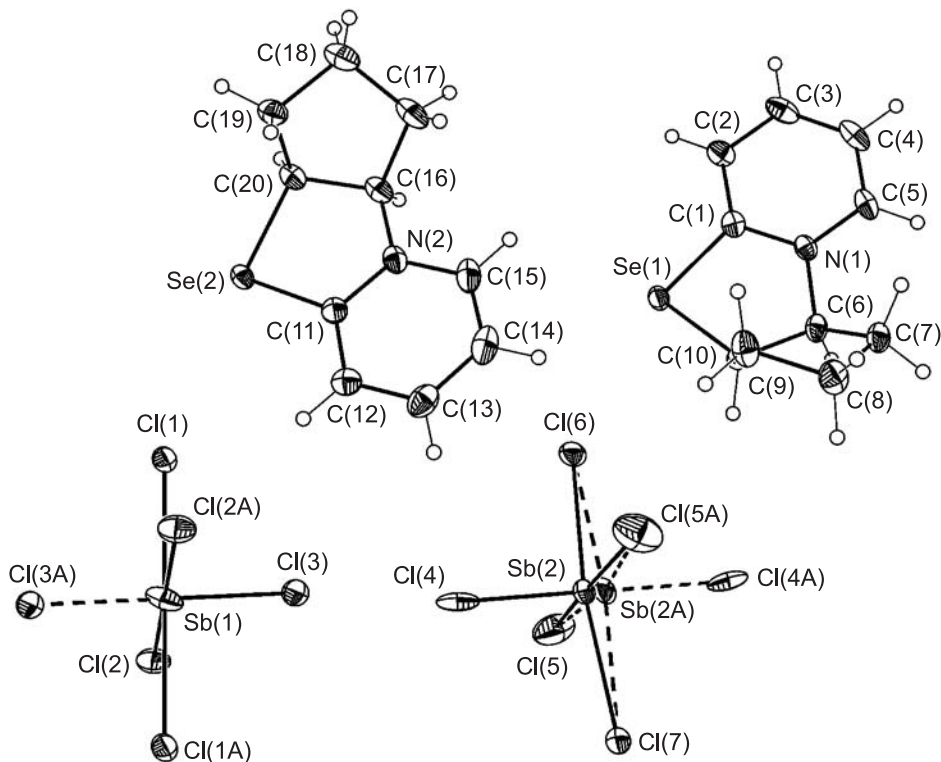


Рис. 1. Молекулярная структура соединения 6 в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью. Штриховыми линиями показаны альтернативные положения анионов SbCl_5^{2-} . Индексом А обозначены симметрически эквивалентные атомы

ственно. Циклопентановые фрагменты также имеют обычную конформацию "конверт" с выходом атомов углерода C(9) и C(19) из плоскостей, проведённых через остальные атомы циклов, на 0.661(13) и 0.646(12) Å соответственно. Углы между плоскостями пиридиновых циклов и плоскими частями циклопентановых фрагментов в двух катионах составляют 49.5(3) и 48.5(3)° соответственно. Анионы SbCl_5^{2-} в соединении **6** принимают искажённую тетрагонально-пирамидальную конфигурацию (диапазоны значений валентных углов Cl–Sb–Cl 86.37(7)–92.04(4) и 86.61(5)–98.81(9)° соответственно). Экваториальные длины связей между атомом сурьмы и атомами хлора, расположенными в основании пирамиды (средние значения 2.6043(14) и 2.5886(17) Å соответственно), значительно превышают длину аксиальной связи атома сурьмы с атомом хлора, находящимся в её вершине (2.215(2) и 2.220(2) Å соответственно). Подобное строение является характерным для изолированного аниона SbCl_5^{2-} [15–18] и объясняется влиянием стереохимически активной неподелённой электронной пары атома сурьмы(III), занимающей *транс*-положение по отношению к короткой (аксиальной) связи Sb–Cl и дополняющей окружение атома сурьмы(III) до октаэдрического. Ярким различием между двумя тетрагонально-пирамидальными анионами SbCl_5^{2-} является расположение атомов сурьмы: в одном из них атом сурьмы (Sb(1)) располагается в основании тетрагональной пирамиды, в то время как в другом он (Sb(2)) смещается из плоскости основания на 0.190(2) Å по направлению к её вершине. Интересно отметить, что для тетрагонально-пирамидального аниона SbCl_5^{2-} с практически плоским основанием характерными являются две конфигурации: одна – с расположением атома сурьмы в основании пирамиды [18, 19–22], вторая – со смещением атома сурьмы из плоскости основания пирамиды в направлении от её вершины [17, 23–25]. Конфигурация же со смещением атома сурьмы из плоскости основания пирамиды в направлении к её вершине для тетрагонально-пирамидального аниона SbCl_5^{2-} наблюдается впервые. Кроме того, в соединении **6** расстояния Sb–Cl в анионе SbCl_5^{2-} между атомом сурьмы и атомом хлора, находящимся в вершине тетрагональной пирамиды, являются самыми короткими из известных на сегодняшний день (до настоящего исследования кратчайшим расстоянием было 2.346(1) Å [25]).

Атомы селена в соединении **6** образуют дополнительные короткие контакты с атомами хлора анионов с расстояниями 3.397(2) Å (Se(1)⋯Cl(7)), 3.151(2) Å (Se(1)⋯Cl(6) [x, 1+y, z]), 3.441(2) Å (Se(2)⋯Cl(1)) и 3.144(2) Å (Se(2)⋯Cl(1) [0.5–x, 0.5–y, –z]), приобретая таким образом искажённую плоскоквадратную координацию. Из-за описанных аттрактивных взаимодействий Se⋯Cl в кристалле соединения **6** образуются цепочки вдоль оси *b* (рис. 2).

Катионы соединения **6** имеют по два асимметрических атома углерода C(6), C(10) и C(16), C(20) соответственно. Кристалл соединения представляет собой рацемат с относительными конфигурациями указанных центров *rac*-6*S**,10*R** (*rac*-16*R**,20*S**).

На основании полученных результатов можно предложить следующую вероятную схему образования продуктов гетероциклизации **6–9**: вначале под действием пентахлорида сурьмы происходит хлорирование диселенида **1** с образованием пиридин-2-селанилхлорида (**10**) и трихлорида сурьмы. Далее в результате координирования селанилхлорида **10** с хлоридом сурьмы(III) генерируются селеноцентрированные электрофильные частицы **11**, которые и выступают в роли реагентов циклоприсоединения по кратной связи.

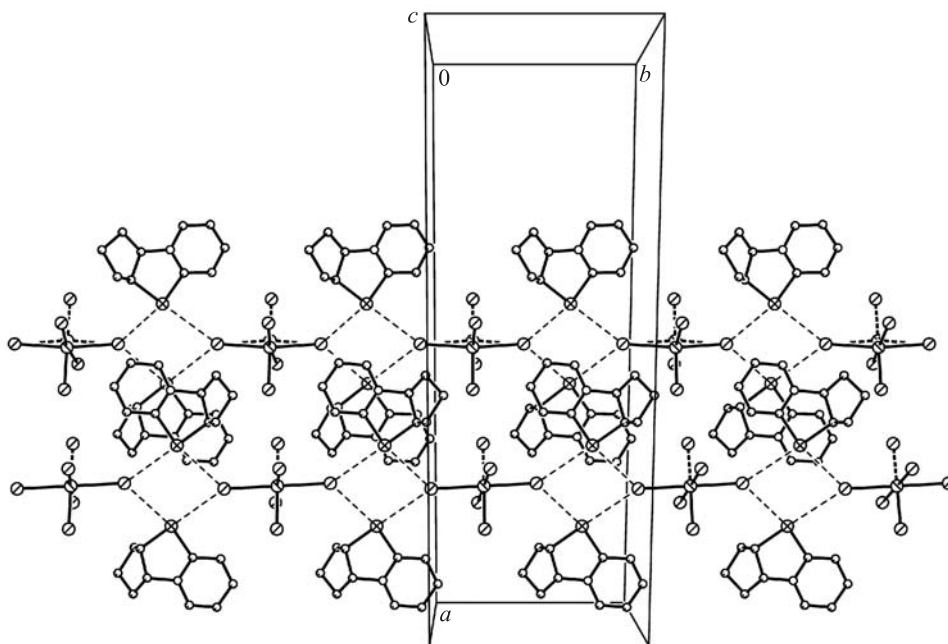
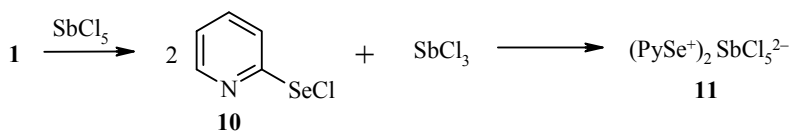


Рис. 2. Расположение молекул в кристалле соединения 6



Как нами было показано ранее, в реакции селанилхлорида **10** с норборненом **5** в метиленхлориде в отсутствие каких-либо добавок образуется исключительно продукт 1,2-присоединения – *эндо*-3-хлорбицикло[2.2.1]гепт-экто-2-ил-2-пиридилселенид [2]. Проведённые нами контрольные эксперименты свидетельствуют о том, что этот β-хлорселенид не претерпевает превращений в метиленхлориде в присутствии трихлорида сурьмы, и, следовательно, образование полученного в настоящей работе соединения **9** происходит непосредственно в ходе *Ad_E*-реакции норборнена с частицами типа **11**.

Таким образом, нами показано, что пентахлорид сурьмы активрует полярное циклоприсоединение ди(2-пиридил)диселенида к циклоалкенам с образованием аннелированных производных 2,3-дигидро[1,3]селеназоло[3,2-*a*]-пиридиния.

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 ДМСО-d₆, внутренний стандарт TMS. Элементный анализ выполнен на автоматическом анализаторе Carlo Erba EA1108 CHNS-O. Температуры плавления полученных соединений определены на приборе Voetius.

Реакции ди(2-пиридил)диселенида (1) с непредельными соединениями 2–5 в присутствии SbCl₅ (общая методика). К раствору 79 мг (0.25 ммоль) диселенида **1** в 10 мл сухого CH₂Cl₂ при –40 °С в атмосфере сухого Ar при перемешивании прибавляют раствор 75 мг (0.25 ммоль) SbCl₅ в 10 мл CH₂Cl₂, наблюдается образование белого аморфного осадка. Реакционную смесь перемешивают 15 мин, затем прибавляют по каплям раствор 0.5 ммоль непредельного соединения **2–5** в 5 мл CH₂Cl₂.

Продолжают перемешивание при этой температуре ещё около 30 мин до полного растворения осадка. Смесь нагревают до комнатной температуры, растворитель упаривают в вакууме. После перекристаллизации остатка из CH_2Cl_2 получают соединения 6–9.

Пентахлорантимонат(III) бис(цис-2,3,3а,9а-тетрагидро-1H-циклопента[4,5][1,3]-селеназоло[3,2-а]пиридиния-9) (6). Выход 73 мг (78%). Т. пл. 118–120 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1611 (C=N). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 8.98 (1H, д, $^3J = 6.0$, H-8); 8.25–8.16 (2H, м, H-5,6); 7.80 (1H, д, д, $^3J = 7.3$, $^3J = 6.0$, H-7); 5.87–5.77 (1H, м, H-9а); 4.75–4.59 (1H, м, H-3а); 2.38–2.23 (2H, м, CH_2); 2.19–2.05 (2H, м, CH_2); 1.79–1.68 (2H, м, CH_2). Найдено, %: C 31.92; H 3.15; N 3.59. $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{Cl}_5\text{N}_2\text{SbSe}_2$. Вычислено, %: C 32.06; H 3.23; N 3.74.

Пентахлорантимонат(III) бис(цис-3,4,4а,10а-тетрагидро-2H-пирано[2',3':4,5]-[1,3]селеназоло[3,2-а]пиридиния-10) (7). Выход 95 мг (97%). Т. пл. 103–105 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1608 (C=N). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 8.82 (1H, д, $^3J = 5.9$, H-9); 8.44–8.32 (2H, м, H-6,7); 7.82 (1H, д, д, $^3J = 8.0$, $^3J = 5.9$, H-8); 6.47 (1H, д, $^3J = 4.7$, H-10а); 4.41–4.35 (1H, м, H-4а); 3.95–3.89 (1H, м) и 3.74–3.65 (1H, м, 2- CH_2); 2.29–2.23 (1H, м) и 1.97–1.90 (1H, м, 4- CH_2); 1.83–1.74 (2H, м, 3- CH_2). Найдено, %: C 30.52; H 3.02; N 3.43. $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{Cl}_5\text{N}_2\text{O}_2\text{SbSe}_2$. Вычислено, %: C 30.74; H 3.10; N 3.59.

Пентахлорантимонат(III) бис(цис-6,10b-дигидро-5аH-индено[1',2':4,5][1,3]селеназоло[3,2-а]пиридиния-11) (8). Выход 94 мг (89%). Т. пл. 135–137 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1609 (C=N). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 9.41 (1H, д, $^3J = 6.0$, H-1); 8.45–8.34 (2H, м, H-3,4); 7.92–7.86 (1H, м, H-2); 7.54–7.23 (4H, м, H Ar); 6.88 (1H, д, $^3J = 7.3$, H-10b); 5.37–5.28 (1H, м, H-5а); 3.68–3.59 (2H, м, 6- CH_2). Найдено, %: C 39.47; H 2.77; N 3.20. $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{Cl}_5\text{N}_2\text{SbSe}_2$. Вычислено, %: C 39.78; H 2.86; N 3.31.

Пентахлорантимонат(III) бис(экзо-9-селена-3-азониатетрацикло[9.2.1.0^{2,10}.0^{3,8}]-тетрадека-3(8),4,6-триена) (9). Выход 94 мг (94%). Т. пл. 175–177 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1607 (C=N). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 8.98 (1H, д, $^3J = 5.9$, H-4); 8.25–8.16 (2H, м, H-6,7); 7.78 (1H, д, д, $^3J = 7.3$, $^3J = 5.9$, H-5); 5.37 (1H, д, $^3J = 7.3$, H-2); 4.25 (1H, д, $^3J = 7.3$, H-10); 2.90 (1H, уш. с, H-1); 2.59 (1H, уш. с, H-11); 1.71–1.52 (3H, м) и 1.42–1.18 (3H, м, 12,13,14- CH_2). Найдено, %: C 35.82; H 3.43; N 3.38. $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{Cl}_5\text{N}_2\text{SbSe}_2$. Вычислено, %: C 35.97; H 3.52; N 3.50.

Рентгеноструктурное исследование соединения 6. Кристаллы соединения 6 ($\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{Cl}_5\text{N}_2\text{SbSe}_2$, M 749.33) моноклинные, пространственная группа $C2/c$, при температуре 100 К: a 29.555(2), b 10.1500(8), c 17.9007(15) Å; β 108.539(2)°; V 5091.2(7) Å³; Z 8; $d_{\text{выч}}$ 1.955 г/см³; $F(000)$ 2896; μ 4.481 мм⁻¹. Параметры элементарной ячейки и интенсивности 31456 отражений (7368 независимых отражений, R_{int} 0.042) измерены на автоматическом трёхкружном дифрактометре с двухкоординатным детектором Bruker APEX-II CCD (λ MoK α -излучение, графитовый монохроматор, ϕ - и ω -сканирование, $2\theta_{\text{max}}$ 60°). Для полученных данных проведён учёт поглощения рентгеновского излучения по программе SADABS [27]. Структура определена прямым методом и уточнена ПМНК по F^2 в анизотропном приближении для неводородных атомов. Оба аниона SbCl_5^{2-} разупорядочены по двум положениям, каждый с равными заселённостями вокруг частных позиций (один – относительно центра инверсии, находящегося в атоме сурьмы Sb(1), другой – относительно оси второго порядка, проходящей через атомы хлора Cl(6) и Cl(7)). Атомы водорода, положения которых рассчитаны геометрически, включены в уточнение в изотропном приближении с фиксированными позиционными (модель "наездник") и тепловыми ($U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{экв}}(\text{C})$) параметрами. Окончательные значения факторов расходимости R_1 0.068 для 5494 независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$ и wR_2 0.175 для всех независимых отражений, $GOOF$ 1.002. Все расчёты проведены с использованием комплекса программ SHELXTL [28]. Таблицы координат атомов, длин связей, валентных углов и анизотропных температурных параметров для соединения 6 депонированы в Кембриджском банке структурных данных (депонент CCDC 826078).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. В. Борисов, Ж. В. Мацулевич, В. К. Османов, Г. Н. Борисова, Е. В. Савихина, *ХТС*, 628 (2007). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **43**, 525 (2007).]
2. А. В. Борисов, Ж. В. Мацулевич, В. К. Османов, Г. Н. Борисова, *ХТС*, 524 (2012). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **48**, 492 (2012).]
3. N. Miyoshi, Y. Ohno, K. Kondo, Sh. Murai, N. Sonoda, *Chem. Lett.*, **8**, 1309 (1979).
4. Y. Nishiyama, H. Ohnishi, M. Iwamoto, N. Sonoda, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **185**, 1021 (2010).
5. B. Hermans, N. Colard, D. Chianelli, L. Hevesi, *Tetrahedron Lett.*, **33**, 4629 (1992).
6. А. В. Мартынов, А. Р. Жникин, С. В. Амосова, *Журн. орган. химии*, **42**, 207 (2006).
7. C. Bosman, A. D'Annibale, S. Resta, C. Trogolo, *Tetrahedron Lett.*, **35**, 6525 (1994).
8. M. Tingoli, M. Tiecco, L. Testaferri, A. Temperini, *Synth. Commun.*, **28**, 1769 (1998).
9. M. Yoshida, Sh. Sasage, K. Kawamura, T. Suzuki, N. Kamigata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64**, 416 (1991).
10. M. Tiecco, L. Testaferri, M. Tingoli, D. Bartoli, *Tetrahedron*, **45**, 6819 (1989).
11. M. Tiecco, M. Tingoli, L. Testaferri, *Pure Appl. Chem.*, **65**, 715 (1993).
12. M. Tiecco, L. Testaferri, F. Marini, *Tetrahedron*, **52**, 11841 (1996).
13. M. Tiecco, L. Testaferri, F. Marini, L. Bagnoli, C. Santi, A. Temperini, *Tetrahedron*, **53**, 4441 (1997).
14. A. J. Mukherjee, S. S. Zade, H. B. Singh, R. B. Sunoj, *Chem. Rev.*, **110**, 4357 (2010).
15. A. Ohta, Y. Yamashita, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A*, **296**, 1 (1997).
16. H. L. Byers, K. B. Dillon, A. E. Goeta, *Inorg. Chim. Acta*, **344**, 239 (2003).
17. S. Chaabouni, J. M. Savariault, A. B. Salah, *J. Chem. Crystallogr.*, **34**, 661 (2004).
18. A. Angeloni, P. C. Crawford, A. G. Orpen, T. J. Podesta, B. J. Shore, *Chem.–Eur. J.*, **10**, 3783 (2004).
19. K. Matsumoto, S. Ooi, *Z. Kristallogr.*, **150**, 139 (1979).
20. A. du Bois, W. Abriel, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, **44**, 1151 (1989).
21. W.-J. Feng, X.-J. Ma, F. Zhang, Y.-C. Yuan, Z.-M. Jin, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, **E63**, m2375 (2007).
22. L. Z. Chen, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, **E65**, m689 (2009).
23. M. Bujak, R. J. Angel, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 10322 (2006).
24. A. Derwahl, W. T. Robinson, D. A. House, *Inorg. Chim. Acta*, **247**, 19 (1996).
25. L. Z. Chen, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, **E65**, m683 (2009).
26. J. Zaleski, A. Pietraszko, *J. Phys. Chem. Solids*, **56**, 883 (1995).
27. G. M. Sheldrick, *SADABS*, v. 2.03, Bruker/Siemens Area Detector Absorption Correction Program, Bruker AXS, Madison, 2003.
28. G. M. Sheldrick, *Acta Cryst., Sect. A: Found. Crystallogr.*, **A64**, 112 (2008).

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

Поступило 31.05.2011

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

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