

П. Арсенян\*, А. Петренко, К. Оберте, С. Беляков

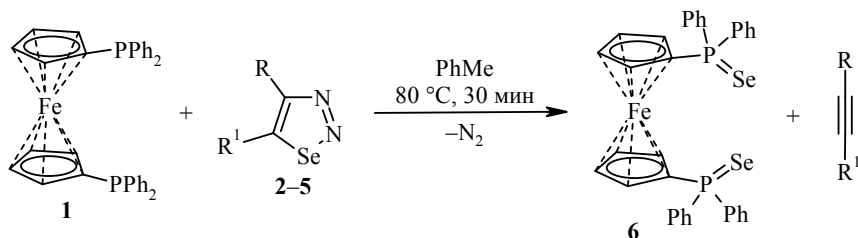
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ 1,2,3-СЕЛЕНАДИАЗОЛОВ В СИНТЕЗЕ  
1,1'-БИС(ДИФЕНИЛСЕЛЕНОФОСФОРИЛ)ФЕРРОЦЕНА

Разработан метод получения 1,1'-бис(дифенилселенофосфорил)ферроцена, основанный на использовании 1,2,3-селенадиазолов как источников селена. Молекулярная структура подтверждена методом РСА.

**Ключевые слова:** 1,1'-бис(дифенилселенофосфорил)ферроцен, 1,1'-бис(дифенилфосфино)ферроцен, селен, 1,2,3-селенадиазол.

Производные 1,2,3-селенадиазола играют значительную роль в решении многих теоретических и практических вопросов органической химии [1]. Их интересное свойство – способность к отщеплению молекул азота и селена с образованием продуктов ациклического ряда и новых гетероциклических систем [2]. В свою очередь, синтез селанов 1,1'-бис(фосфино)ферроценов интересен, поскольку данные соединения показали себя как перспективные комплексообразующие лиганды с солями меди [2], серебра [3, 4] и золота [4]. Ранее нами была описана реакция 1,2,3-селенадиазолов с трибутил- и трифенилфосфинами [5]. В настоящей работе представлен метод получения диселана 1,1'-бис(дифенилфосфино)ферроцена и исследована его молекулярная структура.

Замещённые 1,2,3-селенадиазолы **2–5** реагируют с 1,1'-бис(дифенилфосфино)ферроценом (dprpf) (**1**) при нагревании в толуоле.



**2** R = *i*-Pr, R<sup>1</sup> = H; **3** R = Ph, R<sup>1</sup> = H; **4** R = 2-тиенил, R<sup>1</sup> = H; **5** R = Me, R<sup>1</sup> = COOEt

Согласно полученным экспериментальным данным, природа исходных 1,2,3-селенадиазолов **2–5** практически не влияет на выход 1,1'-бис(дифенилселенофосфорил)ферроцена (**6**). Целевое соединение образуется с выходом 93–98%. Ранее производное **6** с выходом 95% получено нагреванием соединения **1** с элементарным селеном [6].

Были проведены рентгеноструктурные исследования кристаллов соединения **6**, выращенных из смеси растворителей петролейный эфир – этилацетат. В литературе имеются данные о кристаллической структуре сольвата диселана **6** с дихлорметаном [6]. В настоящей работе представлены результаты РСА кристаллической структуры индивидуального производного **6** (рис. 1). Как и в случае сольвата с  $CH_2Cl_2$  [6], молекула полученного соединения **6** находится в частной позиции (центр инверсии), поэтому нумерация дана только для атомов, находящихся в независимой части элементарной ячейки.

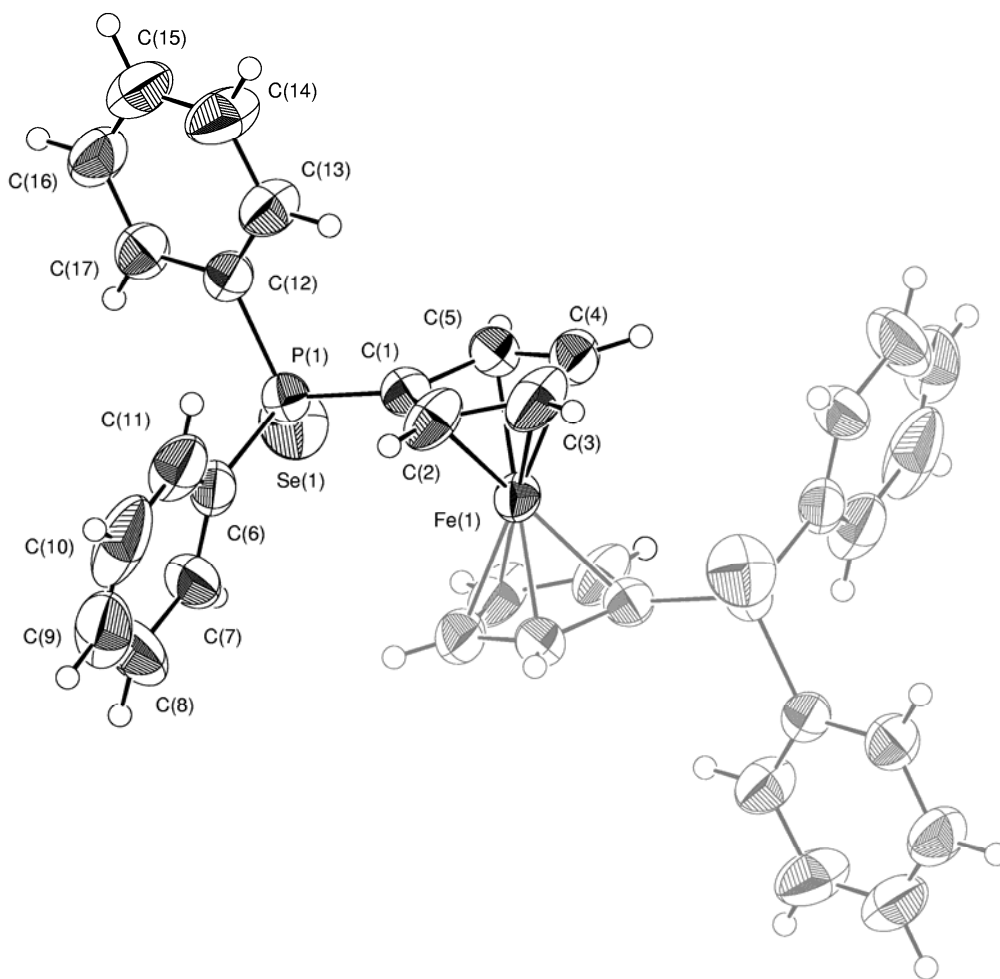


Рис. 1. Пространственная модель молекулы соединения **6** с обозначением атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью

Ферроценовая система имеет характерную симметрию  $D_{5d}$ ; значения длин связей, валентных и торсионных углов в молекуле соединения **6** близки к приведённым в [6]. Тем не менее кристаллическая структура исследованного соединения **6** существенно отличается от структуры, описанной в работе [6]. На рис. 2 показана проекция кристаллической структуры соединения **6** вдоль кристаллографического направления  $[1\ 0\ 0]$ . Характерной особенностью данной структуры являются укороченные межмолекулярные контакты  $\text{Se}\cdots\text{Se}$ , длина которых  $3.491(1)\ \text{\AA}$ , что существенно ниже суммы ван-дер-ваальсовых радиусов для Se, составляющей  $3.80\ \text{\AA}$  [7–9]. Посредством этих контактов молекулы объединяются в цепи, вытянутые вдоль направления  $[0\ 0\ 1]$ . Следует отметить, что подобные контакты имеются также и в структуре сольвата с  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , но в последнем случае их длина равна  $3.528(1)\ \text{\AA}$  [6]. Согласно литературным данным [7, 9], укороченные внутри- и межмолекулярные контакты  $\text{Se}\cdots\text{Se}$  являются довольно распространёнными.

Таким образом, нами разработан новый метод синтеза 1,1'-бис(дифенилселенофосфорил)ферроцена, основанный на использовании 1,2,3-селенадиазолов. Молекулярная и кристаллическая структура полученного соединения исследована методом РСА.

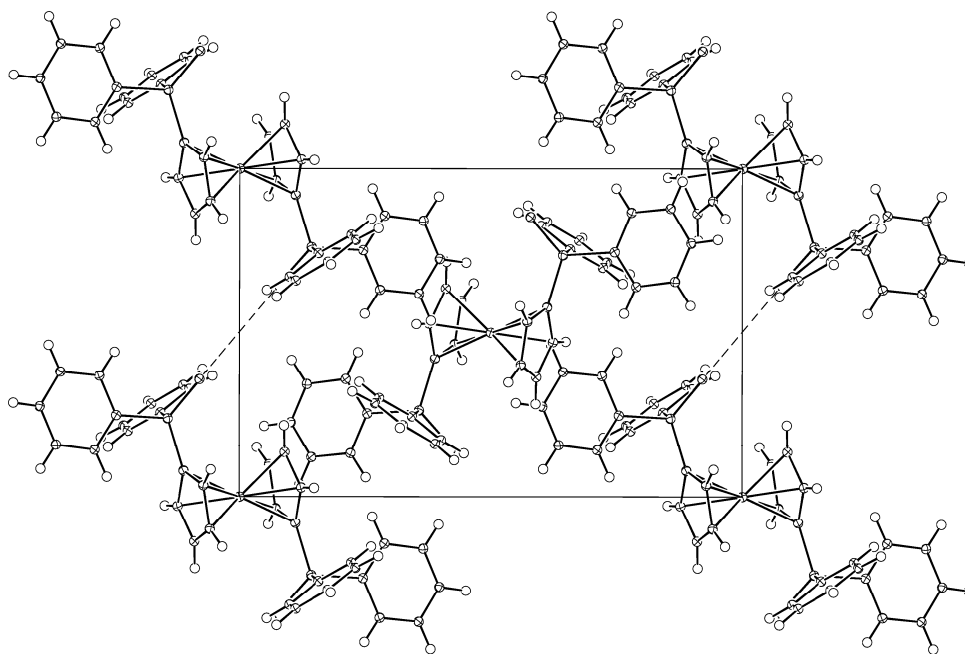


Рис. 2. Проекция кристаллической структуры соединения **6** вдоль кристаллографической оси *a*

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  зарегистрированы на приборе Varian Mercury-400 (400 и 100 МГц соответственно) в  $\text{CDCl}_3$ , внутренний стандарт ГМДС ( $\delta$  0.05 м. д.). Контроль за ходом реакции осуществляли методом ТСХ на пластинках Merck Kieselgel (элюент  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) с проявлением в УФ свете.

**1,1'-Бис(дифенилселенофосфорил)ферроцен (6).** Смесь 2.1 ммоль 1,2,3-селенадиазола **2–5** [10–13] и 0.554 г (1.0 ммоль) 1,1'-бис(дифенилфосфино)ферроцена (**1**) растворяют в 10 мл толуола и нагревают до 80 °С в течение 30 мин. Далее растворитель упаривают и остаток перекристаллизовывают из смеси EtOAc – петролейный эфир. Данные спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  для 1,1'-бис(дифенилселенофосфорил)ферроцена (**6**) совпадают с литературными [6].

**Рентгеноструктурное исследование 1,1'-бис(дифенилселенофосфорил)ферроцена (6).** Монокристаллы соединения **6**, полученные кристаллизацией из смеси EtOAc – петролейный эфир, принадлежат моноклинной сингонии. Параметры кристаллической решетки:  $a$  8.8821(4),  $b$  16.1458(7),  $c$  10.9639(5) Å;  $\beta$  104.987(2)°;  $V$  1518.8(1) Å<sup>3</sup>;  $F(000)$  712;  $\mu$  3.021 мм<sup>-1</sup>;  $d_{\text{выч}}$  1.557 г·см<sup>-3</sup>;  $Z$  2; пространственная группа  $P2_1/n$ . Интенсивности 3381 независимого отражения измерены на автоматическом дифрактометре Bruker-Nonius КаппаCCD (MoK $\alpha$ -излучение,  $\lambda$  0.71073 Å, графитовый монохроматор) до  $2\theta_{\text{max}}$  55° при комнатной температуре. Структура расшифрована по 2611 отражениям с  $I > 2\sigma(I)$  с использованием комплекса программ SIR97 [14]. Уточнение проведено МНК в полноматричном анизотропном приближении с помощью комплекса программ SHELXL97 [15]. Окончательное значение фактора расходимости  $R$  0.0687. Полная кристаллографическая информация депонирована в Кембриджском банке структурных данных (депонент CCDC 870663).

*Работа выполнена при содействии Европейского социального фонда (2009/0197/IDP/1.1.1.2.0/09/APIA/VIAA/014), а также гранта Латвийского совета по науке (№ 09.1588).*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Y.-J. Wu, B. V. Yang, *Prog. Heterocycl. Chem.*, **22**, 259 (2011).
2. P. G. Pilloni, B. Longato, G. Bandoli, *Inorg. Chim. Acta*, **277**, 163 (1998).
3. G. Pilloni, B. Longato, G. Bandoli, *Inorg. Chim. Acta*, **298**, 251 (2000).
4. S. Canales, O. Crespo, M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna, *J. Organomet. Chem.*, **613**, 50 (2000).
5. П. Арсенян, К. Оберте, К. Рубина, С. Беляков, Э. Лукевиц, *ХГС*, 599 (2004). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **40**, 503 (2004).]
6. G. Pilloni, B. Longato, G. Bandoli, B. Corain, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 819 (1997).
7. M. Mantina, A. C. Chamberlin, R. Valero, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A*, **113**, 5806 (2009).
8. R. S. Rowland, R. Taylor, *J. Phys. Chem.*, **100**, 7384 (1996).
9. I. Vargas-Baca, T. Chivers, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **164**, 207 (2000).
10. I. Lalezari, A. Shafiee, M. Yalpani, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **9**, 464 (1970).
11. A. Caplin, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 30 (1974).
12. M. Yalpani, I. Lalezari, A. Shafiee, *J. Org. Chem.*, **36**, 2836 (1971).
13. П. Арсенян, К. Оберте, О. Пудова, Э. Лукевиц, *ХГС*, 1627 (2002). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **38**, 1437 (2002).]
14. A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.*, **32**, 115 (1999).
15. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, **A64**, 112 (2008).

Латвийский институт органического синтеза,  
ул. Айзкрауклес, 21, Рига LV-1006, Латвия  
e-mail: pavel@osi.lv

Поступило 12.03.2012