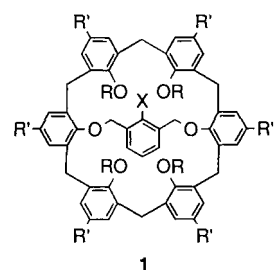


Isolierung und röntgenstrukturanalytische Charakterisierung einer stabilen Selenensäure**

Toshiyuki Saiki, Kei Goto und Renji Okazaki*

Selenensäuren ($RSeOH$) spielen bei Oxidationen und Reduktionen von Organoselenverbindungen eine zentrale Rolle, etwa bei der *syn*-Eliminierung von Selenoxiden, der Reduktion von Seleninsäuren und der Oxidation von Selenolen und Diseleniden.^[1] Auch aus biologischer Sicht sind sie von großem Interesse, wie aus den vielen Berichten hervorgeht, nach denen eine Selenensäure ein Intermediat im Katalysezyklus von Glutathion-Peroxidase^[2] und deren synthetischen Modellverbindungen^[3] ist. Trotz ihrer Bedeutung ist viel vom vorhandenen Wissen auf indirekte und spekulative Weise zusammengetragen worden, was an der extremen Instabilität liegt: So ist bekannt, daß Selenensäuren schnell zu den entsprechenden Diseleniden und Seleninsäuren disproportionieren. Mehrere Arenselenensäuren konnten durch Koordination an *ortho*-Nitro-,^[4] -Carbonyl-,^[5] oder -Aminogruppen^[3c] so stabilisiert werden, daß der Nachweis in Lösung gelang.^[6] Sogar die 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylgruppe, eine der sterisch anspruchsvollsten Schutzgruppen, konnte die Disproportionierung einer Selenensäure nicht verhindern.^[7] So ließ sich bisher keine Selenensäure rein isolieren,^[8] und auf die Entwicklung einer neuen Methode zur Stabilisierung dieser wichtigen, aber schwer faßbaren Spezies ist lange gewartet worden.

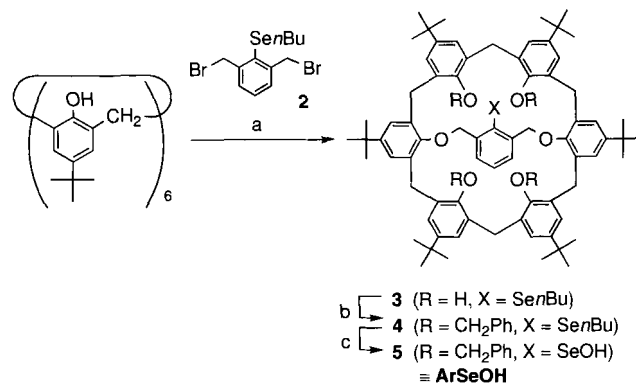
Wir berichten hier über Synthese und Struktur der ersten isolierbaren Selenensäure, wobei wir das kürzlich entwickelte 1,4-verbrückte Calix[6]aren **1**^[9,10] als Reaktionsplattform nutzten; beispielhaft konnten wir die Nützlichkeit zur Stabilisierung einer reaktiven Spezies am Einbau einer Sulfensäuregruppe ($X = SOH$) in das Calixaren **1** zeigen.^[9b]



Die Reaktion von *p*-*tert*-Butylcalix[6]aren mit dem Selenid **2** unter basischen Bedingungen lieferte das verbrückte Calix[6]aren **3**, das eine Butylselenanylgruppe an der Brücke aufweist (Schema 1). Nach der Umsetzung von **3** mit Benzylbromid

in Gegenwart von NaH wurde der Tetrabenzylether **4** als Hauptprodukt erhalten. Oxidation von **4** mit *m*-Chlorperbenzoesäure (*m*CPBA) und Thermolyse in Toluol (80 °C, 2 h) führten zur Selenensäure **5**, die nach chromatographischer Reinigung an Silicagel in Form farbloser Kristalle isoliert wurde (Ausb. 74 %).

Die Verbindung **5** wurde vollständig durch NMR- und IR-Spektroskopie sowie massenspektrometrisch (FAB-MS) und elementaranalytisch charakterisiert. Das ⁷⁷Se-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) wies ein Signal bei $\delta = 1134$ auf, und im ¹H-NMR-Spektrum lag das Signal des Hydroxyprotons bei $\delta = -0.05$ (schneller Austausch mit D_2O), was darauf hinweist, daß es durch den Calix[6]aren-Makrocyclus stark abgeschirmt ist. Das



Schema 1. Synthese der Selenensäure **5**. a) KOH, THF/DMF (80 %); b) NaH, $PhCH_2Br$, THF/DMF (59 %); c) *m*CPBA, CH_2Cl_2 , dann Toluol, 80 °C, 2 h (74 %).

¹H-NMR-Spektrum von **5** ist vollständig mit der *cone*-Konformation in Einklang und verändert sich bis 130 °C kaum; es hat im wesentlichen dieselben Merkmale wie das Spektrum des Bromid-Analogons in der *cone*-Konformation ($X = Br$ anstatt $SeOH$), über das wir kürzlich berichtet haben.^[9d] Die Bande der OH-Schwingung im IR-Spektrum (CH_2Cl_2) bei 3523 cm^{-1} weist auf das Fehlen stärkerer intramolekularer Wasserstoffbrückenbindungen hin.

Die Struktur von **5** wurde röntgenographisch bestimmt (Abb. 1).^[11] Dies ist die erste Röntgenstrukturanalyse einer Selenensäure. Die $SeOH$ -Gruppe befindet sich tief im Hohlraum

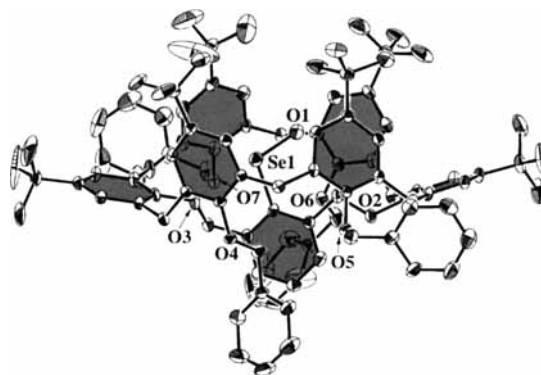


Abb. 1. ORTEP-Ansicht der Struktur von **5** im Kristall (Schwungungsellipsoide für 20 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die aromatischen Ringe des Calix[6]aren-Makrocyclus und der verbrückenden Einheit sind dunkelgrau unterlegt.

des in der *cone*-Konformation vorliegenden *p*-*tert*-Butylcalix[6]aren-Makrocyclus, wodurch intermolekulare Reaktionen, die zur Zersetzung führen würden, offensichtlich sehr erschwert sind. Der Abstand zwischen den Selenatomen benachbarter Moleküle beträgt mehr als 10 Å, es gibt also zwischen den $SeOH$ -Gruppen keine Wechselwirkungen. Die $Se1-O1$ -Bindungslänge beträgt $1.763(7)\text{ Å}$ und ist damit nahezu so lang wie die $Se-O$ -Einfachbindung in Benzolseleninsäure.^[12] Die Abstände zwischen $O1$ und $O2-O7$ liegen zwischen 3.88 und 6.21 Å und sind somit viel größer als der Durchschnittswert wasserstoffverbundener $O-O$ -Kontakte (2.72 Å).^[13] Dies verdeutlicht, daß auch im Feststoff zwischen der OH-Gruppe und den Atomen $O2-O7$ keine Wasserstoffbrückenbindungen vorhanden sind. Der $Se1-O3$ -Abstand beträgt 2.64 Å und ist damit bedeutend kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien (3.42 Å).^[14] Die Atome $O3$, Se und $O1$ sind fast linear angeordnet (Bindungswinkel 168°). Dies weist auf nichtbindende Wechselwir-

[*] Prof. Dr. R. Okazaki, Dr. T. Saiki, Dr. K. Goto
Department of Chemistry, Graduate School of Science
The University of Tokyo
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113 (Japan)
Telefax: Int. + 3/5800-6899
E-mail: okazaki@chem.s.u-tokyo.ac.jp

[**] Diese Arbeit wurde teilweise durch das japanische Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur (Fördernummern 08454197 und 08740487) gefördert. Wir danken der Tosoh Akzo, Tokio, für die großzügigen Spenden an Alkylthiumverbindungen.

- [15] Die Wechselwirkungen zwischen einem zweiwertigen Selenatom und einer Aminogruppe sind detailliert untersucht worden: a) M. Iwaoka, S. Tomoda, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1992**, 67, 125–130; b) *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 8077–8084. Siehe auch Lit. [3c].
- [16] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, 39, 158–166.
- [17] P. T. Beurskens, G. Admiraal, G. Beurskens, W. P. Bosman, S. Garcia-Granda, R. O. Gould, J. M. M. Smits, C. Smykalla, *The DIRDIF program system, Technical Report of the Crystallography Laboratory*, Universität Nijmegen, Niederlande, **1992**.
- [18] P. T. Beurskens, G. Admiraal, G. Beurskens, W. P. Bosman, R. de Gelder, R. Israel, J. M. M. Smits, *The DIRDIF program system, Technical Report of the Crystallography Laboratory*, Universität Nijmegen, Niederlande, **1994**.

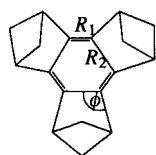
Läßt sich die Frage nach der Tendenz des π -Elektronensystems von Benzol zur Abweichung von der D_{6h} -Symmetrie mit Hilfe von Strukturobservablen beantworten?*

Avital Shurki und Sason Shaik*

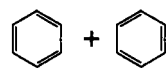
Bisher wurden viele Berechnungen durchgeführt, die beweisen sollten, daß die endgültige D_{6h} -Symmetrie von Benzol vom σ -Gerüst bestimmt wird, während die π -Elektronen eine davon abweichende, D_{3h} -symmetrische Struktur bilden.^[1] Doch ohne experimentelle Größen, die die Vorstellung einer solchen π -Elektronendichteverzerrung stützen, sind diese Aussagen nur von begrenztem Wert. Wie vor kurzem gezeigt werden konnte, ist die Frequenz der b_{2u} -symmetrischen Schwingung im angeregten $^1B_{2u}$ -Zustand eine für diesen Zweck geeignete Observable,^[1b, 2] aber zusätzlich wäre eine eher „chemische“ Observable

wie die Molekülstruktur wünschenswert. Die faszinierenden Synthesen von Cyclohexatrienmotiven^[3, 4] wie **1**,^[3b] bei denen starke Bindungslängenalternanz auftritt, schufen nun die Voraussetzung dafür, eine Beziehung zwischen Molekülstruktur und π -Elektronendichteverzerrung herzustellen und daraus wiederum Strukturvorhersagen abzuleiten.

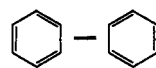
Unser Ansatz, die erforderliche Beziehung zwischen π -Elektronendichteverzerrung und Strukturcharakteristika zu knüpfen, beruht auf den Strukturmerkmalen des Grundzustands und des angeregten $^1B_{2u}$ -Zustands von Benzol. Diese beiden Zustände eines Benzolderivats werden als bindende bzw. antibindende Kombination der Kekulé-Strukturen beschrieben (Schema 1).^[1b, 5] Sie sind also das Ergebnis einer vermiedenen Kreuzung, d. h. sie folgen aus einem resonanten Mischen entlang der zu Bindungslängenalternanz führenden Schwingungsmode (b_{2u} für Benzol^[1b]). Als Zwillingszustände sollten sie sich entlang dieser Schwingungsmode wie Bild und Spiegelbild verhalten. Wir haben deshalb die Eigenschaften dieser beiden Zustände für



$$R_1 = 1.349 \text{ \AA} \quad \phi = 102.3^\circ \\ R_2 = 1.438 \text{ \AA}$$



Grundzustand



angeregter Zustand vom $^1B_{2u}$ -Typ

Schema 1. Beschreibung des Grundzustands und des $^1B_{2u}$ -Zustands von Benzol als Linearkombination von Kekulé-Strukturen.

die Zielmoleküle **1**^[3b] und **2**^[8] berechnet.^[6] Die Grundzustände ($^1A'_1$ bzw. $^1A'$) wurden auf dem Restricted-Hartree-Fock(RHF)-Niveau, dem Møller-Plesset-Niveau MP2 und dem Hybrid-Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Niveau B3LYP berechnet.^[9] Die Berechnungen mit den beiden letzten Methoden sollten sicherstellen, daß die Lokalisierung der Bindungen nicht auf Unzulänglichkeiten der RHF-Methode zurückzuführen ist. Die $^1B_{2u}$ -ähnlichen angeregten Zustände ($^1A'_1$ bzw. $^1A'$) wurden mit Konfigurationswechselwirkungsmethoden unter Berücksichtigung von Einfachanregungen (CIS) berechnet, was sich für derartige Zustände bereits als nützlich erwiesen hatte.^[10] Die Ergebnisse für **1** sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

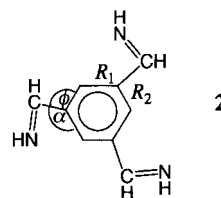


Tabelle 1. Experimentell bestimmte und berechnete Winkel ϕ [°], Bindungslängen R_1 und R_2 [Å] und Bindungslängenalternanzen ΔR von **1** in Grund- und angeregtem Zustand [a].

Nr.	Methode	ϕ	R_1	R_2	ΔR
<i>Grundzustand ($^1A'_1$)</i>					
1	Röntgenbeugung[3 b]	102.3	1.349	1.438	0.089
2	HF/STO-3G	101.6	1.339	1.448	0.109
3	HF/6-31G	102.0	1.346	1.443	0.097
4	HF/6-31G(d)[3 b]	101.8	1.344	1.440	0.096
5	HF/6-31G(dp)	101.8	1.342	1.441	0.099
6	MP2/6-311G(dp)[b]	102.2	1.377	1.431	0.054
7	B3LYP/6-311G(dp)[b]	102.0	1.361	1.440	0.079
<i>angeregter Zustand ($^1A'_1$)[c]</i>					
8	CIS/STO-3G	102.1	1.411	1.428	0.017
9	CIS/6-31G	102.4	1.406	1.426	0.020
10	CIS/6-31G(d)	102.3	1.407	1.419	0.012
11	CIS/6-31G(dp)	102.3	1.407	1.419	0.012

[a] Zur Definition von R_1 , R_2 und ϕ siehe die Formel von **1**; $\Delta R = R_2 - R_1$. [b] Nahezu identisch mit den Ergebnissen der MP2- und DFT-Berechnungen in Lit. [3 b]. [c] Dieser Zustand entspricht dem angeregten $^1B_{2u}$ -Zustand von Benzol (Schema 1).

In Einklang mit dem experimentellen Befund (Nr. 1) und den Ergebnissen früherer Berechnungen^[3b, c] belegen unsere Werte (Nr. 2–7), daß im Grundzustand von **1** signifikante Bindungslängenalternanz auftritt. Im angeregten $^1A'_1$ -Zustand dagegen weisen die Berechnungen auf eine sehr geringe Bindungslängenalternanz hin (Nr. 8–11); sie ist etwa eine Größenordnung kleiner als die im Grundzustand. Es ist daher offensichtlich, daß in **1** der $^1B_{2u}$ -ähnliche angeregte Zustand, der durch $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregung entsteht, nahezu symmetrisch ist und nicht die Cyclohexatrienstruktur des Grundzustands hat. Was sind die Ursachen für diesen Strukturwechsel?

Schema 2 bietet eine mögliche Erklärung für das Verhalten der beiden Zustände. In Schema 2a ist das Verhalten der nur die π -Elektronen umfassenden Kekulé-Strukturen K_1 und K_2 von **1** entlang der Schwingungsmode, die zu Bindungslängenalternanz führt, gezeigt.^[1b] Die gestrichelten Linien beschreiben die Situation für Benzol, bei dem sich die Kekulé-Strukturen bei $R_1 = R_2$ ($\Delta R = 0$) schneiden. In **1** liegen die C-H-Bindungen der bicycli-

[*] Prof. S. Shaik, A. Shurki
Department of Organic Chemistry
and
The Lise Meitner-Minerva Center for Computational Quantum Chemistry
The Hebrew University, 91904 Jerusalem (Israel)
Telefax: Int. + 2/6585345
E-mail: sason@shiva02.ch.huji.ac.il

[**] Diese Arbeit wurde von der Israel Science Foundation, gegründet von der Israel Academy of Sciences and Humanities, gefördert.