

Masarykova univerzita v Brně
Přírodovědecká fakulta
Katedra anorganické chemie

RIGORÓZNÍ PRÁCE

Brno 2003

Mgr. Lukáš Richtera

MASARYKOVA UNIVERZITA V BRNĚ

Přírodovědecká fakulta

Katedra anorganické chemie

**STUDIUM REAKCÍ OXIDU SELENOVÉHO
S DIALKYLETHERY**



Rigorózní práce

Brno MMIII

Mgr. Lukáš Richtera

Rád bych vyjádřil poděkování svému školiteli Doc. RNDr. J. Toužínovi, CSc. za pozornost, zájem a čas, který věnoval mé práci.

Dále bych rád poděkoval RNDr. D. Dastychovi, Dr. za naměření NMR spekter a za pomoc při jejich interpretaci. Mgr. J. Tarabovi děkuji za provedení rentgenové strukturní analýzy nestabilních sloučenin, vyžadující velkou ochotu improvizovat.

Obsah

Seznam použitých zkratek	1
1. Úvod	2
2. Záměr práce	3
3. Literární část	4
3.1. DA-vazba.....	4
3.2. Oxid selenový.....	4
3.3. Reakce oxidu selenového vedoucí k tvorbě DA-komplexů.....	6
4. Experimentální část	8
4.1. Pracovní technika.....	8
4.2. Fyzikálně-chemické metody.....	8
4.3. Analytické metody.....	10
4.4. Příprava rozpouštědel a reagentů.....	10
4.5. Příprava studovaných sloučenin.....	11
5. Výsledky a diskuze	13
5.1. Reakce oxidu selenového s diethyletherem.....	13
5.1.1. Rtg. strukturní analýza.....	16
5.1.2. ^1H , ^{13}C a ^{77}Se NMR spektroskopie.....	17
5.1.3. RA spektroskopie.....	20
5.1.4. Mechanismus rozkladu.....	20
5.2. Reakce oxidu selenového s dimethyletherem.....	23
5.2.1. Rtg. strukturní analýza.....	23
5.2.2. ^1H , ^{13}C a ^{77}Se NMR spektroskopie.....	24
5.2.3. RA spektroskopie.....	26
5.2.4. Mechanismus rozkladu.....	27
6. Shrnutí	28
7. Seznam literatury	29
8. Přílohy	31

Seznam použitých zkratek

DA	donor-akceptorický (komplex, sloučenina)
RA	Ramanova (spektroskopie, spektrum)
NMR	nukleární magnetická rezonance
rtg.	rentgenová (strukturní analýza)
Me	methyl
Et	ethyl
<i>n</i> Pr	n-propyl
<i>n</i> Bu	n-butyl
py	pyridin
TMA	trimethyamin
pyO	pyridin-N-oxid
diox	1,4-dioxan
R	uhlovodíkový zbytek (obecně)
D	donor (obecně)
X	halogen
t	triplet (NMR spektra)
q	kvartet (NMR spektra)

1. Úvod

Předložená práce je věnována studiu reakcí oxidu selenového s dimethyl- a diethyletherem a identifikaci produktů vznikajících při těchto reakcích se zaměřením na izolaci primárně vznikajících donor-akceptorických komplexů. Se získanými poznatky byla veřejnost seznámena na 54. sjezdu chemických společností¹ a v článku "The Reaction of Selenium Trioxide with Dialkyl Ethers"².

V literární části jsou zpracovány známé poznatky o donor-akceptorických sloučeninách oxidu selenového s organickými donory. Předpokládá se, že výsledkem primární interakce oxidu selenového s organickými donory jsou donor-akceptorické sloučeniny, které v případě možnosti snadno přesmykují na příslušné estery kyseliny selenové.

V experimentální části jsou shrnuty poznatky získané o reakčních systémech oxid selenový - diethylether a oxid selenový - dimethylether.

2. Záměr práce

Cílem této práce bylo ověřit možnost izolace donor-akceptorických komplexů oxidu selenového s dialkylethery, konkrétně s dimethyl- a diethyletherem. Reakci oxidu selenového s diethyletherem byla již v minulosti věnována pozornost³, pramenící především ze snahy nalézt vhodné organické rozpouštědlo pro vysoce reaktivní oxid selenový. Pokusy o preparativní využití reakce oxidu selenového s dialkylethery v kapalném oxidu siřičitém k přípravě dialkylesterů kyseliny selenové vedly k očekávanému výtěžku pouze v případě dimethyletheru⁴.

K identifikaci vznikajících sloučenin bude využito vhodných spektroskopických technik a především rtg. strukturní analýza. Na základě získaných poznatků by měly být detailně objasněny děje probíhající ve studovaných systémech a navržen jejich nejpravděpodobnější mechanismus.

3. Literární část

3.1. DA-vazba

Vznik koordinační sloučeniny je podmíněn interakcí elektronového páru Lewisovy báze s Lewisovou kyselinou (akceptorem). Výsledkem částečného přesunu elektronové hustoty z donorického atomu báze na atom akceptorický je vznik donor-akceptorické vazby (DA-vazby). Podle typu interakcí můžeme rozlišit tři případy. Realizuje-li se vazba výhradně prostřednictvím jediného volného elektronového páru báze na akceptorické centrum, hovoříme o bázi jako o σ -donoru. Pokud při vzniku DA-vazby dochází i k překryvu molekulových orbitalů neležících na spojnici jader donorického a akceptorického atomu, může se mimo interakce σ uplatnit i interakce π . V případě, že donor poskytuje elektrony k uskutečnění interakce σ a zároveň i interakce π , označujeme jej jako donor σ i π . Takto vzniklé sloučeniny se svojí stabilitou příliš neodlišují od sloučenin, v nichž je DA-vazba uskutečněna pouhou σ donací, protože donace π je podstatně slabší než σ . Výraznější podíl π donace by totiž měl za následek nerovnoměrné rozdělení elektronové hustoty v molekule. Posledním typem DA-vazby je vazba realizovaná donací σ -elektronů a zároveň akceptací elektronů π . Stabilita těchto sloučenin bývá výrazně vyšší než je tomu u dvou předchozích typů, protože přesun elektronových hustot při donaci σ a π je opačný a nevede k nerovnovážné distribuci náboje v molekule.

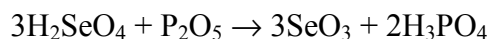
Běžnými představiteli σ donorů jsou amoniak, primární, sekundární a terciární aminy a voda. Jako donor σ a π vystupují převážně anionty, např. halogenidové. Donorem σ a akceptorem π mohou být ionty CN^- , NO_2^- a molekuly CO , PH_3 , PX_3 , PR_3 , AsH_3 , AsX_3 , AsR_3 , ethen a pyridin.

3.2. Oxid selenový

Pokusy o přípravu oxidu selenového oxidací selenu nebo oxidu seleničitého kyslíkem, ozonem nebo oxidem dusičitým, případně termickým rozkladem selenanů a diselenanů těžkých kovů k cíli nevedly. Úspěšnější byla metoda⁵ spočívající v oxidaci

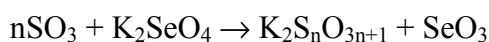
šedého selenu kyslíkem ve výboji za sníženého tlaku, která poskytovala směs oxidu seleničitého a selenového s obsahem až 60 % oxidu selenového.

Spolehlivým způsobem přípravy čistého oxidu selenového je dehydratace kyseliny selenové oxidem fosforečným⁶.

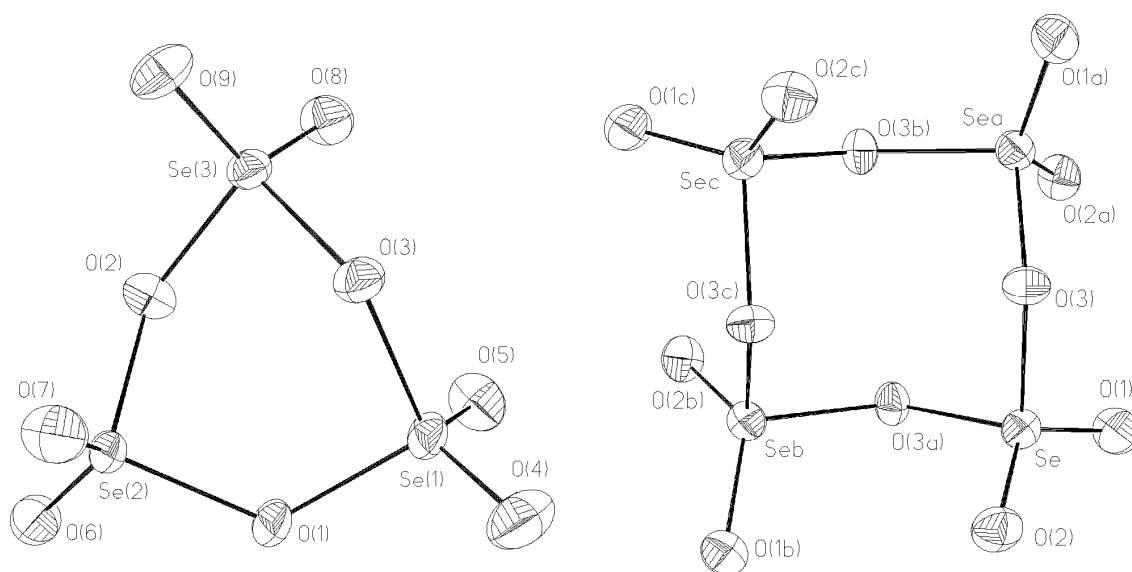


Ve vakuu olejové vývěvy při teplotě 160 °C z reakční směsi sublimuje oxid selenový jako bílá krystalická látka. Sloučeniny fosforu, které surový produkt obsahuje, lze odstranit jeho vakuovou resublimací při 120 °C.

Postup využívající výměnnou reakci mezi selenanem draselným a nadbytkem oxidu sírového vede ke vzniku oxidu selenového kontaminovaného malým množstvím oxidu sírového⁷, který lze jen velmi obtížně odstranit⁸.



Oxid selenový je bílá krystalická látka tající při 121 °C, za sníženého tlaku sublimující. Vzdušnou vlhkostí je hydrolyzován na směs kyselin polyselenových, příp. až na kyselinu selenovou. Při zahřátí nad 175 °C se oxid selenový rozkládá na diselenpentaoxid $(\text{Se}_2\text{O}_5)_n$ a dikyslík⁹. Oxid selenový existuje ve dvou krystalických modifikacích^{7,8}. Nestabilní modifikace krystaluje v jednoklonné soustavě s prostorovou



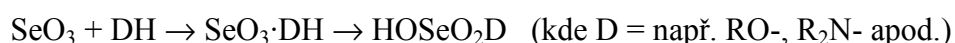
Obr.1. Struktura trimerní a tetramerní modifikace oxidu selenového.

grupou $P2_1/c (C_s)^{10}$. Obsahuje cyklické trimerní molekuly se střídajícími se atomy selenu a kyslíku v cyklu (viz. obr.1.). Šestičetný kruh se nachází ve vaničkové konformaci, zatímco v molekulách trimerního oxidu sírového zaujímá židličkovou konformaci se symetrií C_{3v} . Nestabilní modifikace se tvoří kondenzací par oxidu selenového a za laboratorní teploty samovolně přechází na stabilní modifikaci krystalující ve čtverečné soustavě, prostorové grupě $P\bar{4}2_1c (D_{2d}^4)^{11,12}$, obsahující tetramerní cyklické molekuly (viz. obr.1.). Vznik monomerních jednotek při tomto přechodu nebyl pozorován¹⁰. V tavenině se předpokládá rovnováha mezi oběma zmíněnými formami, Ramanovou spektroskopií byla prokázána přítomnost trimerní formy i v roztoku oxidu selenového v oxidu siřičitém. Významná množství monomeru v tavenině ani v roztocích nebyla pozorována¹⁰. Přítomnost monomerních molekul v plynné fázi za nízkého tlaku byla prokázána pomocí hmotnostní a matricové IR spektroskopie¹³.

3.3. Reakce oxidu selenového vedoucí k tvorbě DA-komplexů

Oxid selenový reaguje s Lewisovými bazemi obdobně jako oxid sírový a vzhledem k vyšší polaritě vazeb $Se=O$ by u něho bylo možno očekávat tvorbu stabilnějších DA-komplexů. Stabilita oxidačního stavu Se^{VI} je však výrazně nižší než S^{VI} a to se významně odráží i v reaktivitě DA-komplexů oxidu selenového.

Oxid selenový může reagovat s Lewisovými bazemi dvěma odlišnými způsoby. V prvním případě vzniká nestabilní a většinou nezachytitelný DA-komplex, který dále izomerizuje. Běžnými příklady jsou reakce oxidu selenového s vodou, alifatickými alkoholy, amoniakem, jeho mono- a dialkyl deriváty, halogenovodíky apod. Vznikající nestabilní DA-komplexy přesmykem protonu přicházejí ve stabilní deriváty kyseliny selenové.



Pokud takový přesmyk není možný, vznikají stabilní DA-komplexy. Reakcí dusíkatých donorů s oxidem selenovým byly doposud připraveny DA-komplexy $py \cdot SeO_3^{3,10,14-18}$, $2py \cdot SeO_3^{19}$, $py \cdot Se_2O_6^{20}$ a $TMA \cdot SeO_3^{17,21}$. Reakcí roztoku oxidu selenového ve směsi 1,4-dioxanu s tetrachlormethanem s chinolinem, 8-hydroxychinolinem

a urotropinem byly s uvedenými bazemi připraveny adukty 1:1 obsahující vždy jednu solvátovou molekulu 1,4-dioxanu¹⁹. Pokusy o přípravu těchto DA-komplexů bez solvátové molekuly 1,4-dioxanu byly neúspěšné¹⁹. Reakcí suspenze oxidu selenového v tetrachlormethanu s pyridinem¹⁵, případně reakcí $\text{diox}\cdot\text{SeO}_3$ v diethyletheru s pyridinem³ nebo termickým rozkladem¹⁷ DA-komplexu pyridinu s bis-(trimethylsilyl)esterem kyseliny selenové vzniká $\text{py}\cdot\text{SeO}_3$. Preparativně vhodnější metodou přípravy $\text{py}\cdot\text{SeO}_3$ je reakce $\text{py}\cdot\text{SO}_2$ s oxidem selenovým v kapalném oxidu siřičitým¹⁶ nebo reakce oxidu selenového s pyridinem v nitromethanu¹⁸. Existence poměrně stabilního DA-komplexu $\text{diox}\cdot\text{SeO}_3$ byla nedávno jednoznačně prokázána rtg. strukturní analýzou, adukt vzniká rozpouštěním oxidu selenového v 1,4-dioxanu nebo reakcí ekvimolárního množství oxidu selenového s 1,4-dioxanem v prostředí oxidu siřičitého²². Spektroskopicky byla prokázána existence nestabilního aduktu oxidu selenového s tetrahydrofuranem²², sloučeninu se však nepodařilo izolovat. Při reakci oxidu selenového s dimethyletherem v oxidu siřičitém dochází k tvorbě nestabilního intermediátu, který byl považován za $\text{Me}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_3$, nelze však vyloučit ani možnost vzniku dimethylesteru kyseliny diselenové⁴. Intermediát se poměrně rychle transformuje na stabilnější dimethylester kyseliny selenové⁴. V analogickém reakčním systému s diethyletherem se rovněž předpokládá primární tvorba nestabilního aduktu. V poměrně malém výtěžku lze získat diethylester kyseliny selenové a současně se tvoří pevná látka obsahující Se^{IV} a Se^{VI} v přibližně ekvimolárním poměru⁴. Reakcí oxidu selenového s pyridin-N-oxidem v nitromethanu téměř v kvantitativním výtěžku vzniká adukt $\text{pyO}\cdot\text{SeO}_3$, zatím nejstabilnější známý adukt oxidu selenového s O-donorem, který je možno uchovat pod ochrannou atmosférou za laboratorní teploty po dobu několika měsíců²³. Minoritním produktem reakce oxidu selenového s pyridin-N-oxidem je adukt obsahující Se^{IV} i Se^{VI} o složení $2\text{pyO}\cdot\text{Se}^{\text{IV}}\text{O}_2\text{Se}^{\text{VI}}\text{O}_3$ ²³. Příbuzná sloučenina - $\text{pyO}\cdot\text{Se}^{\text{IV}}\text{O}_2\text{Se}^{\text{VI}}\text{O}_3$ - byla získána reakcí hydrochloridu pyridin-N-oxidu s oxidem selenovým¹⁰. Z roztoku oxidu selenového v acetanhydridu nelze oddestilováním rozpouštědla získat zpět oxid selenový³. Ze systému byl izolován diacetylselenát $(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O})_2\text{Se}^{\text{VI}}\text{O}_2$, primárně vznikající DA-komplex se nepodařilo zachytit²⁴.

4. Experimentální část

4.1. Pracovní technika

Vysoká citlivost výchozích látek i produktů vůči vzdušné vlhkosti vyžadovala veškerou manipulaci v inertní atmosféře suchého vzduchu, použití Schlenkových nádobek s teflonovými ventily a využití vakuové linky. Jako chladicí medium při práci s termicky nestabilními sloučeninami byl používán ethanol, případně diethylether. Vzduch z tlakových zásobních lahví používaný jako ochranná atmosféra byl dosušován průchodem přes sušicí věž s molekulovým sítem 4A (porosita 400 pm), regenerovaným několikahodinovým zahříváním na 320 až 360 °C v dynamickém vakuu. Vakuum bylo generováno jednostupňovou olejovou vývěvou DS 2.

4.2. Fyzikálně - chemické metody

Nukleární magnetická rezonance

Spektra ^1H , ^{13}C a ^{77}Se NMR byla měřena na FT NMR spektrometru Bruker Avance DRX 500 (500 MHz). Orientační měření byla prováděna na spektrometru Bruker AM 300 (300 MHz). Chemické posuny jsou udávány vůči externímu standardu, kterým byl pro ^1H a ^{13}C SiMe_4 (TMS), pro ^{77}Se Me_2Se .

Vzorky byly plněny do Simaxových trubic o vnějším průměru 4 resp. 8 mm a vkládány do originálních kyvet firmy Wilmad o přesném průměru 5 resp. 10 mm. Pro stabilizaci měření bylo do kyvety přidáváno deuterované rozpouštědlo (D_2O nad 5 °C a $[\text{D}_6]$ aceton pro nízkoteplotní měření).

Ramanova spektroskopie

RA spektra byla měřena na spektrometru IFS 55 Equinox firmy Bruker vybaveným Ramanovým nástavcem FRA 106/S s Nd:YAG laserem ($\lambda = 1064$ nm, $W = 350$ mW) jako zdrojem excitujícího záření. Vzorky byly plněny do trubic z nefluoreskujícího skla o průměru 1, 4 resp. 8 mm nebo byly měřeny přímo v Schlenkových nádobách.

Rentgenová strukturní analýza

Rentgenografická měření byla prováděna na čtyřkruhovém difraktometru KUMA KM - 4 s CCD detektorem a s κ -geometrií s využitím monochromatického záření Mo-K α ($\lambda = 71,069$ pm). Měření byla prováděna za nízkých teplot dosahovaných upraveným nízkoteplotním zařízením firmy Oxford Cryosystem.

Struktury byly řešeny přímými metodami, teplotní kmity atomů nevodíkového typu byly určeny anizotropně, vodíkové atomy byly doplněny izotropně do vypočtených poloh na základě "ride-on" modelu. Pro výpočet modelu a struktury byl použit programový balík SHELX-97²⁵, grafické zobrazení struktury bylo generováno programem XP z programového balíku Bruker SHELXTL V5.1²⁶.

Získaná data byla deponována v "Cambridge Crystallographic Data Centre" pod čísly CCDC 199393 a 199394. Data je možno obdržet na adrese CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK, příp. je o data možno zažádat elektronickou formou (deposit@ccdc.cam.ac.uk) nebo faxem (+44-1223-336033).

Stanovení teploty tání

S ohledem na nízkou stabilitu zkoumaných látek byly body tání DA-sloučenin stanoveny přímo v nádobách v nichž byly připraveny. Nádoba se zkoumanou látkou a teploměrem byla umístěna do vychlazené ethanolové lázně v Dewarově nádobě, obsah lázně byl promícháván a ponechán samovolnému ohřevu. Teplota tání byla odečítána s přesností na 1 °C.

4.3. Analytické metody

Stanovení vody

Obsah vody v používaných rozpouštědlech byl stanovován Fischerovou titrací. Stanovení byla prováděna na přístroji Autoburette ABU 11 firmy Radiometer Copenhagen s mezí stanovitelnosti $10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ vody} / \text{cm}^3 \text{ rozpouštědla}$.

Elementární analýza

Obsah selenu ve vzorcích byl stanoven jodometrickou titrací²⁷.

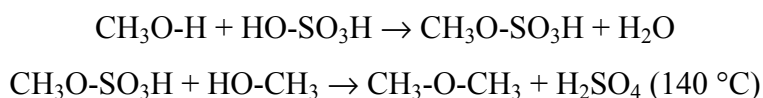
4.4. Příprava rozpouštědel a reagentů

Diethylether

Diethylether byl nejprve ponechán týden v kontaktu s hydroxidem draselným, poté slit a tři dny uchováván nad sodíkovým drátem. Znovu byl slit na čistý sodík a benzofenon ($6-9 \text{ g} / \text{dm}^3$) a zahříván pod zpětným chladičem na vodní lázni do vzniku modrého zbarvení. Nakonec byl předestilován do zásobní baňky s aktivovaným molekulovým sítem 3A.

Dimethylether

Dimethylether byl připraven kyselou etherifikací alkoholů. Tato dvoustupňová syntéza spočívá v přípravě monoalkylesteru kyseliny sírové, který je v druhém kroku v přebytku alkoholu termicky rozložen na kyselinu sírovou a příslušný dialkylether:



Vznikající plynný dimethylether byl veden sušicími trubicemi plněnými hydroxidem draselným a zkapalněn v chladicí lázni do ampule chráněné proti vzdušné vlhkosti.

Oxid selenový

Oxid selenový byl připraven dehydratací bezvodé kyseliny selenové oxidem fosforečným. Na přípravu asi 30 g oxidu selenového bylo použito 20 cm³ bezvodé kyseliny selenové rovnoměrně navrstvené na 60 g oxidu fosforečného. Zahříváním této směsi v dynamickém vakuu na 160 °C z ní sublimuje oxid selenový. Takto získaný surový produkt byl vakuově resublimován při 120 °C.

4.5. Příprava studovaných sloučenin

Příprava Et₂O·SeO₃

Na jemně rozetřený oxid selenový (0,5 g; 4 mmol) byl při teplotě kapalného dusíku nakondenzován přebytek diethyletheru (7,4 g; 100 mmol). Reakční směs byla nejprve opatrně ohřáta v ethanolové lázni (přibližně -70 °C). Po roztátí diethyletheru při -116 °C je nutno roztok intenzívně míchat až do úplného rozpuštění oxidu selenového. Krátkodobým opatrným ohřátím roztoku na max. -10 °C lze získat zcela čirý roztok, který je nutno okamžitě ochladit (min. -30 až -70 °C). Během několika minut z ochlazeného roztoku krystalují bezbarvé krystalky Et₂O·SeO₃, které lze od matečného roztoku oddělit dekantací, zbylý diethylether lze opatrně odstranit ve vakuu olejové vývěvy. Výtěžek aduktu činí asi 85 % vzhledem k navážce oxidu selenového. Čistý produkt taje při -9 °C a lze jej při dostatečně nízké teplotě uchovat beze změn po několik dní.

Výtěžek aduktu velmi závisí na provedení experimentu a je tím vyšší, čím rychleji a při čím nižší teplotě je oxid selenový v diethyletheru rozpuštěn. Nedodržení pracovního postupu vede mimo nízkého výtěžku aduktu k jeho znečištění produkty rozkladu.

Příprava $(Me_2O)_2 \cdot SeO_3$

K 0,5 g (4 mmol) jemně rozetřeného oxidu selenového v Schlenkově ampuli bylo přidáno 4,6 g (100 mmol) dimethyletheru při teplotě kapalného dusíku. Reakční směs byla nejdříve ohřata v diethyletherové lázni (přibližně $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$). Po roztavení dimethyletheru při $-138\text{ }^{\circ}\text{C}$ je nutno reakční směsí intenzivně míchat a zajistit rozpuštění oxidu selenového při co nejnižší teplotě během několika minut za tvorby čirého roztoku, teplota přitom nesmí překročit $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ochlazením roztoku na min. $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ z něho krystalují dobře vyvinuté bezbarvé jehlicovité krystaly. Po odlití matečného roztoku a odpaření zbytků rozpouštědla lze izolovat adukt $(Me_2O)_2 \cdot SeO_3$ s bodem tání $+5\text{ }^{\circ}\text{C}$ v cca 90 % výtěžku.

5. Výsledky a diskuze

Pokusy zaměřené na přípravu dialkylesterů kyseliny selenové reakcí dialkyletheru (Me, Et, *n*Pr, *n*Bu) s oxidem selenovým v prostředí oxidu siřičitého ukázaly, že zatímco je možné tímto způsobem připravit (MeO)₂SeO₂ v 95 % výtěžku, (EtO)₂SeO₂ se podařilo izolovat pouze v 20 % výtěžku. Pro přípravu ostatních dialkylesterů kyseliny selenové není tato metoda vhodná, při reakci vzniká nestabilní pevný produkt obsahující Se^{VI} a Se^{IV} v přibližně ekvimolárním poměru⁴.

Z uvedených poznatků je patrné, že na stabilitu aduktu dialkyletheru s oxidem selenovým nemá zásadní vliv délka alkylového řetězce a tedy možnost přesmyku alkyly, ale acidita α -vodíků dialkyletheru. Tyto poznatky byly potvrzeny i reakcí oxidu selenového s nadbytkem *n*-butyletheru²².

Přímá reakce oxidu selenového s dialkylethery probíhá za laboratorní teploty explozivně. Přestože lze přípravu jiných DA-komplexů O-donorů s oxidem selenovým úspěšně realizovat v inertních rozpouštědlech^{22,23} a snížit tak riziko exploze, dochází v případě reakce dialkyletherů s oxidem selenovým s výjimkou dimethyletheru v prostředí nitromethanu či oxidu siřičitého k redoxním reakcím. Reakce oxidu selenového s dialkylethery byly proto realizovány bez využití inertního rozpouštědla.

5.1. Reakce oxidu selenového s diethyletherem

V souladu s literárními údaji³ se oxid selenový rozpouští v diethyletheru za vzniku bezbarvého roztoku, po několika minutách je však možné pozorovat vznik dvou kapalných fází. Vznik aduktu za laboratorní teploty tak, jak uvádí M. Schmidt a I. Wilhelmová, nebyl pozorován. Po mírném zahuštění a zvýšení teploty na cca 40 °C dochází po několika hodinách k vyloučení bílé sraženiny.

Stejná látka vzniká i v případě, je-li reakční směs ponechána bez zásahu několik dní. Sraženina působením vzdušné vlhkosti během několika vteřin podléhá hydrolyze spojené s redoxní reakcí a vznikem elementárního selenu. K iniciaci redoxních reakcí stačí i nepatrný impuls při manipulaci s látkou pod ochrannou atmosférou a proto byly

pokusy o bližší charakterizaci této látky neúspěšné. Lze se však právem domnívat, že právě tato látka byla M. Schmidtem a I. Wilhelmovou³ pokládána za adukt. Teplota tání izolované látky byla 59 °C, obsah selenu stanovený pomocí acidimetrické titrace odpovídal složení Et₂O·SeO₃. Rovněž J. Krejčí, L. Zbořilová a I. Horsák⁴ izolovali za laboratorní teploty bílou mikrokrytalickou látku, avšak při reakci oxidu selenového s diethyletherem v prostředí oxidu siřičitého. Zjistili, že sloučenina obsahuje selen v oxidačním stavu +IV a +VI v přibližně ekvimolárním poměru, navrhli její složení a tvorbu popsali rovnicí²⁸:

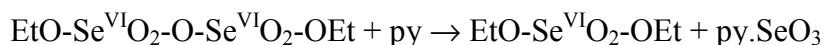


Přítomnost aldehydu se nepodařilo v reakčním systému prokázat. Nelze vyloučit, že izolovaná látka není chemickým individuem, ale směsí nestabilních organických sloučenin obsahujících selen v různých oxidačních stavech. Tyto sloučeniny se dále snadno redoxně rozkládají za tvorby oxidu seleničitého i elementárního selenu.

Pokud je roztok ihned po úplném rozpuštění oxidu selenového zahuštěn vakuovým oddestilováním rozpouštědla, lze izolovat bezbarvou viskózní kapalinu silně lámající světlo. Z dat získaných pomocí RA a ¹H NMR spektroskopie vyplývá, že se jedná o směs, v níž je majoritně zastoupen diethylester kyseliny diselenové, v nižší koncentraci jsou přítomny diethylester kyseliny selenové a adukt Et₂O·SeO₃.

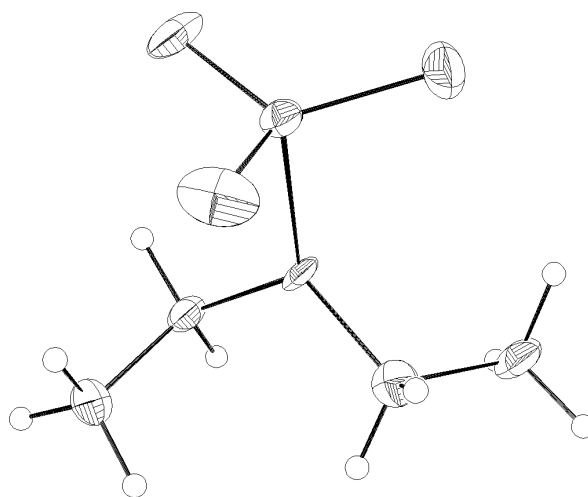
Po několika minutách je možné pozorovat vznik dvou vzájemně nemísitelných kapalných fází. Těžší fáze je bezbarvá, čirá a znatelně viskoznější než lehčí fáze, jejíž zakalení způsobené bílou sraženinou ohřátím roztoku postupně mizí. Horní fáze představuje nasycený roztok diethylesteru kyseliny selenové a diselenové v diethyletheru, spodní fáze naopak nasycený roztok diethyletheru v diethylesteru kyseliny selenové a diselenové. Přidáním pyridinu k horní fázi lze získat bílou sraženinu, pomocí RA spektroskopie identifikovanou jako DA-komplex py·SeO₃. Vznik tohoto aduktu byl považován za nepřímý důkaz přítomnosti DA-komplexu Et₂O·SeO₃. V tomto případě však zřejmě vzniká reakcí pyridinu s diethylesterem kyseliny

diselenové, který může vůči pyridinu vystupovat také jako donor SeO_3 , neboť adukt již není možné po jedné hodině ve směsi spektroskopicky detekovat:



Pomocí RA, ^1H , ^{13}C a ^{77}Se NMR spektroskopie je za laboratorní teploty v systému možné jednoznačně detekovat pouze diethylether, diethylester kyseliny selenové a diethylester kyseliny diselenové. Při nižších teplotách byla v systému detekována nízká koncentrace další sloučeniny obsahující selen v oxidačním stupni +VI, která se za laboratorní teploty rychle rozkládá. Ze získaných poznatků vyplývá, že pokud je vůbec možné primárně vznikající adukt oxidu selenového s diethyletherem izolovat jako chemické individuum, nelze tak učinit při laboratorní teplotě. Další výzkum byl proto zaměřen na studium systému při nižších teplotách.

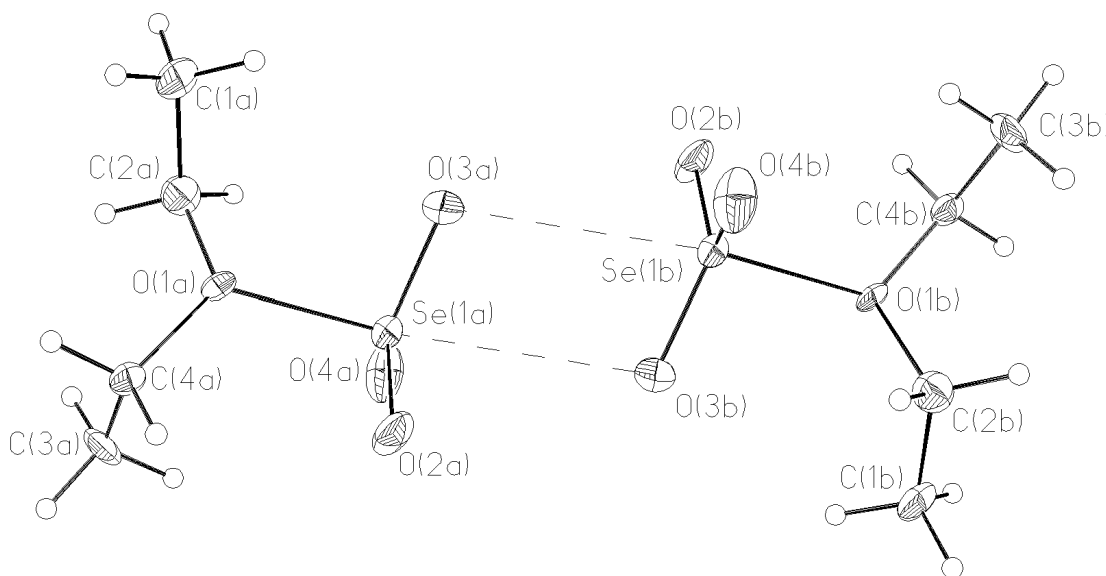
K jemně rozetřenému SeO_3 byl při teplotě kapalného dusíku přidán vychlazený diethylether tak, aby okamžitě ztuhl. Opatrným ohřátím reakční směsi v ethanolové lázni diethylether roztaje. Od této fáze je nutné zajistit intenzivní míchání reakční směsi až do úplného rozpuštění pevné fáze za vzniku čirého roztoku. Během rozpouštění je nutné zajistit, aby teplota směsi nepřekročila $-10\text{ }^\circ\text{C}$. Po ochlazení se z čirého roztoku vylučují bezbarvé krystalky s bodem tání $-9\text{ }^\circ\text{C}$, které byly pomocí rtg. strukturní analýzy identifikovány jako adukt $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_3$. Krystalický adukt je v pevném stavu relativně stabilní a lze jej při nízkých teplotách beze změny uchovat v ochranné atmosféře po několik dní. Zvýšení teploty nad teplotu tání aduktu vede k jeho rozkladu za vzniku diethyletheru, diethylesteru kyseliny selenové a diethylesteru kyseliny diselenové.



Obr.2. Struktura aduktu $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_3$.

5.1.1. Rtg. strukturní analýza

Dvojice molekul aduktu $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_3$ jsou v krystalové mřížce spojeny slabými $\text{Se}\cdots\text{O}$ intermolekulárními kontakty ($\text{Se}\cdots\text{O}$ 312 pm) v dimery, jak je to znázorněno na obrázku 3. Obdobnou situaci lze pozorovat i v molekule aduktu $\text{py}\cdot\text{SeO}_2$ ($\text{Se}\cdots\text{O}$ 300 pm)¹⁸ a v aniontu kyseliny triselenové v $(\text{NO})_2\text{Se}_3\text{O}_{10}$ ($\text{Se}\cdots\text{O}$ 301 pm)²⁹.



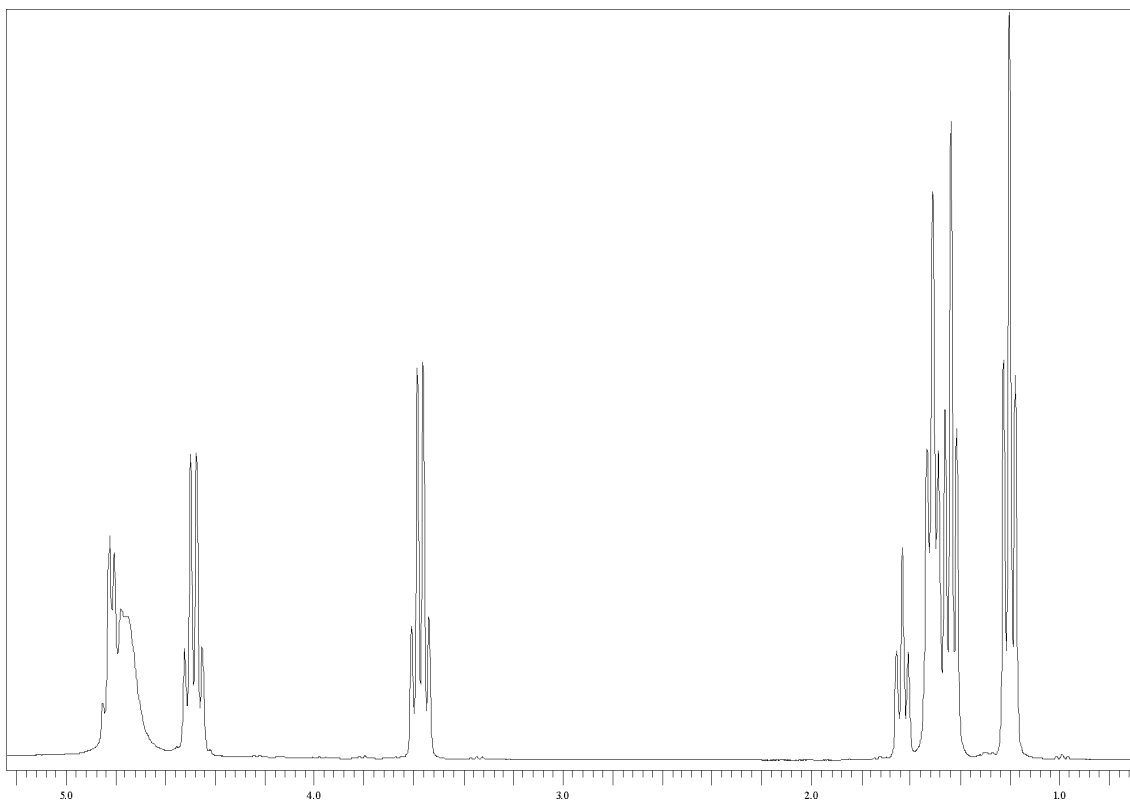
Obr.3. Struktura dimeru aduktu $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_3$.

Okolí atomu Se^{VI} v $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_3$ nemá tvar deformovaného tetraedru či oktaedru, které je pro tyto sloučeniny Se^{VI} běžné, ale tvar deformované trigonální bipyramidy. Odchylka atomu selenu od roviny kyslíkových atomů v SeO_3 skupině je pouze 23,4 pm (v $\text{pyO}\cdot\text{SeO}_3$ tato odchylka činí 28,3 pm²³, v $\text{diox}\cdot\text{SeO}_3$ 1,8 resp. 6,5 pm²² a v $\text{py}\cdot\text{SeO}_3$ 32,9 pm¹⁰). Délka DA-vazby Se-O (200 pm) je v $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_3$ asi o 11,6 pm větší než v $\text{pyO}\cdot\text{SeO}_3$ ²³, a o průměrně 25,8 pm kratší než v $\text{diox}\cdot\text{SeO}_3$ ²². Terminální methylové skupiny řetězce diethyletheru $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$ jsou orientovány v protilehlých poloprostorech vymezených rovinou C-O-C, tj. diethylether se nachází v GG-konformaci, jako je tomu např. v $\text{MgBr}_2\cdot(\text{Et}_2\text{O})_2$ ³⁰. Methylové skupiny nejsou orientovány vzhledem k rovině C-O-C symetricky, úhly mezi $\text{H}_3\text{C-C}$ vazbami a rovinou C-O-C jsou odlišné (121,8 resp. 113,7°).

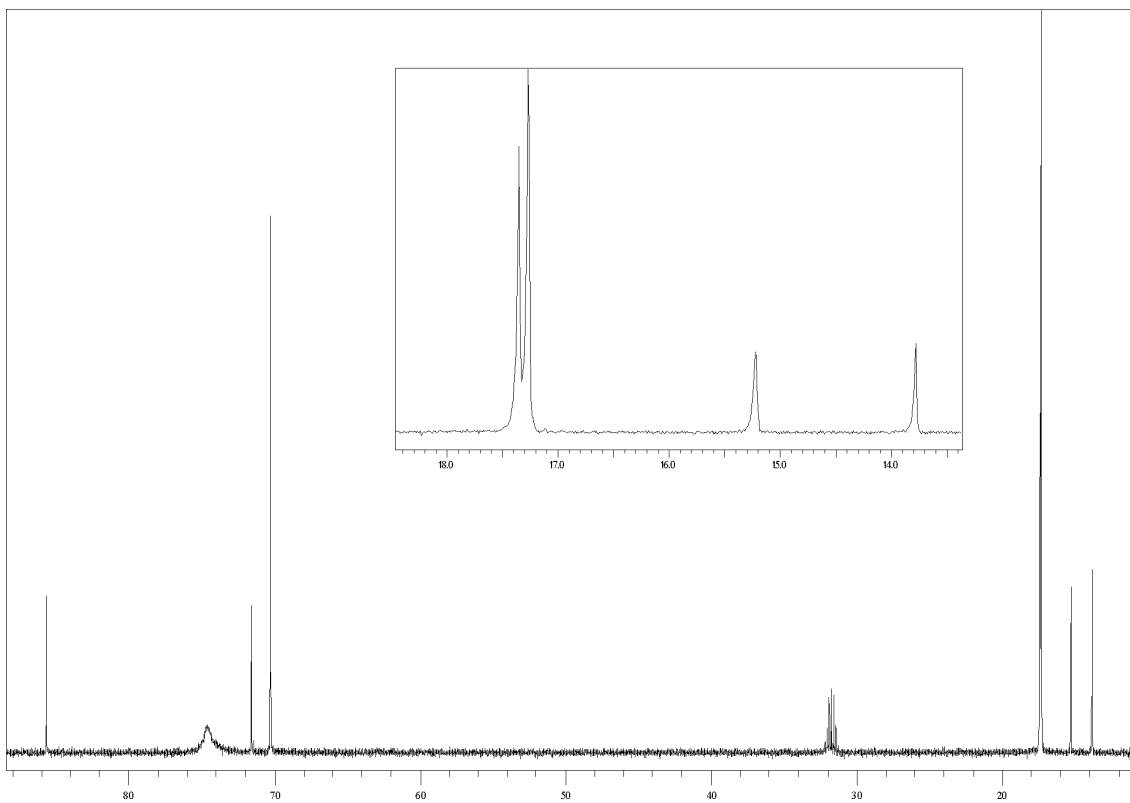
5.1.2. ^1H , ^{13}C a ^{77}Se NMR spektroskopie

Rozklad $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_3$ byl sledován nízkoteplotní ^1H , ^{13}C a ^{77}Se NMR spektroskopii. Pomocí ^1H NMR spektroskopie byla zjištěna přítomnost čtyř neekvivalentních ethylových skupin (systém čtyř tripletů a kvartetů). V oblasti 1,2-1,7 ppm se nacházejí 4 triplety CH_3 skupin a v oblasti 3,5-4,8 ppm čtyři kvartety CH_2 skupin. Jednoznačné přiřazení pozorovaných signálů příslušným sloučeninám je komplikováno jejich částečným překryvem, vzhled spektra značně závisí i na teplotě a koncentraci jednotlivých složek. Negativní vliv na kvalitu spekter, především na pološířku linií, má i značná viskozita měřených vzorků, která s klesající teplotou rychle vzrůstá. Měření za nižších teplot proto nevede k menším pološířkám signálů. Z těchto důvodů není ^1H NMR spektroskopie pro jednoznačnou identifikaci sloučenin v reakční směsi optimální. Metodou standardního přidavku a s ohledem na reakční mechanismus se však podařilo ^1H NMR spektrum plně interpretovat. Nejintenzivnější pár signálů přísluší diethyletheru (1,20 ppm (t), 3,57 ppm (q)), další signály lze přiřadit na základě změny jejich intenzit v průběhu reakce. Aduktu přísluší multiplety při 1,63 ppm (t) a 4,77 ppm (q), diethylesteru kyseliny diselenové při 1,51 ppm (t) a 4,81 ppm (q) a diethylesteru kyseliny selenové při 1,44 ppm (t) a 4,49 ppm (q). Vzhledem k dynamice procesů probíhajících v systému jsou linie některých signálů značně široké, a proto se triplet diethylesteru kyseliny selenové s tripletem diethylesteru kyseliny diselenové (1,44 a 1,51 ppm) a kvartet aduktu s kvartetem diethylesteru kyseliny diselenové (4,77 a 4,81 ppm) částečně překrývají.

V ^{13}C NMR spektrech lze identifikovat dvojici signálů diethyletheru (17,4 ppm CH_3 skupina a 70,2 ppm CH_2 skupina). Ve spektru lze nalézt tři dvojice signálů, jejichž integrální intenzity jsou v rámci těchto dvojic v poměru 1:1. S ohledem na relativní změny intenzit signálů v průběhu reakce lze diethylesteru kyseliny selenové přiřadit signál při 13,8 ppm (CH_3 skupina) a 85,6 ppm (CH_2 skupina), diethylesteru kyseliny diselenové signál při 15,2 ppm (CH_3 skupina) a 71,6 ppm (CH_2 skupina) a aduktu signál při 17,2 ppm (CH_3 skupina) a 74,6 ppm (CH_2 skupina). Ve spektru se dále nachází dvojice signálů příslušející deuterioacetonu (singlet při 208,2 ppm $\text{C}=\text{O}$ skupina a multiplet při 31,7 ppm dvě CD_3 skupiny), který sloužil jako externí standard.

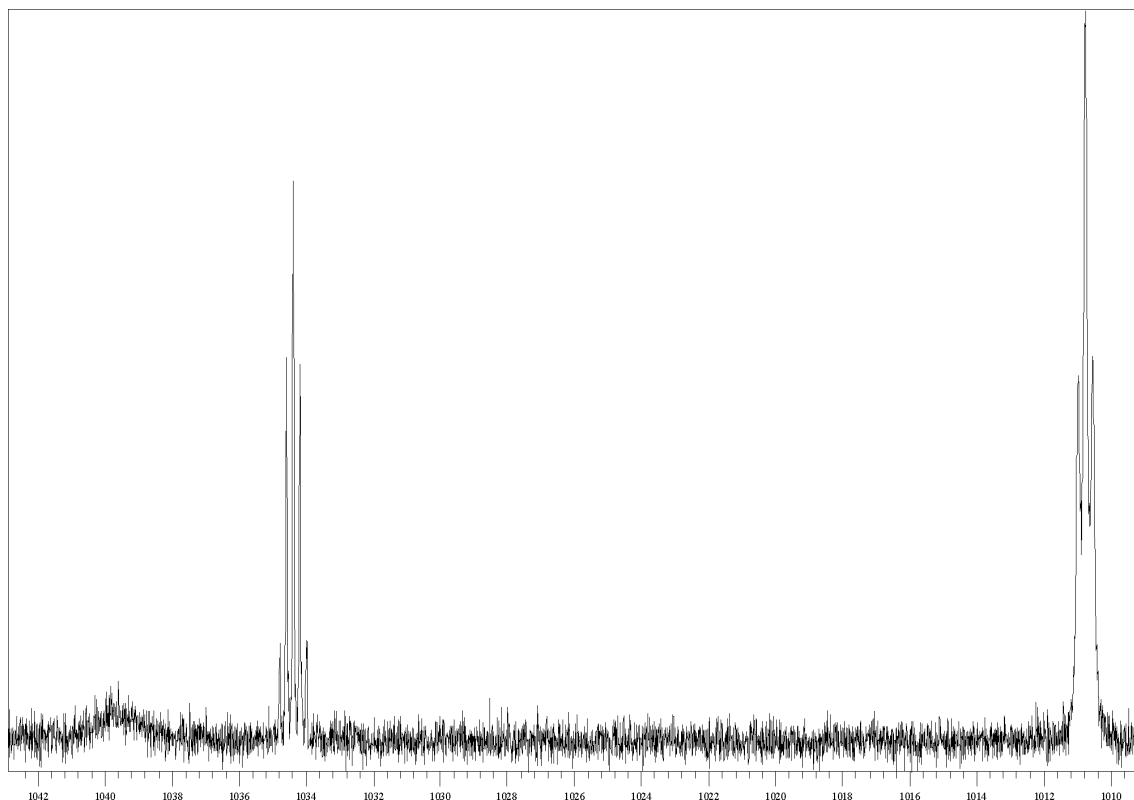


Obr.4. ^1H NMR spektrum reakční směsi oxid selenový - diethylether.



Obr.5. ^{13}C NMR spektrum reakční směsi oxid selenový - diethylether.

Významné informace poskytla ^{77}Se NMR spektra v důsledku štěpení signálu ^{77}Se protony v blízkém okolí atomu selenu. V systému bylo možno detekovat tři sloučeniny obsahující selen. Signál při 1035 ppm je štěpen na kvintet, což je způsobeno přítomností 4 magneticky neekvivalentních vodíků (ve dvou CH_2 skupinách). Intenzita tohoto multipletu s časem monotonně narůstá a je proto možné ho jednoznačně přiřadit diethylesteru kyseliny selenové. Zjištěná hodnota chemického posunu je v dobrém souladu s publikovanou hodnotou³¹ pro diethylester kyseliny selenové v dichlormethanu (1047 ppm). Na dalším signálu (1011 ppm) pozorovat štěpení na triplet, které lze vysvětlit přítomností dvou magneticky neekvivalentních vodíků (jedna CH_2 skupina v sousedící ethoxyskupině), signál přísluší diethylesteru kyseliny diselenové. Na počátku měření je tato látka ve směsi v majoritním zastoupení, s rostoucí teplotou i časem intenzita signálu klesá. Při nízkých teplotách ($-30\text{ }^\circ\text{C}$) je možné při 1010 ppm pozorovat další pík s náznaky štěpení, který při vyšší teplotě vymizí. Tento signál by mohl příslušet dimeru aduktu $(\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_3)_2$, který je přítomen i v pevné fázi.



Obr.6. ^{77}Se NMR spektrum reakční směsi oxid selenový - diethylether.

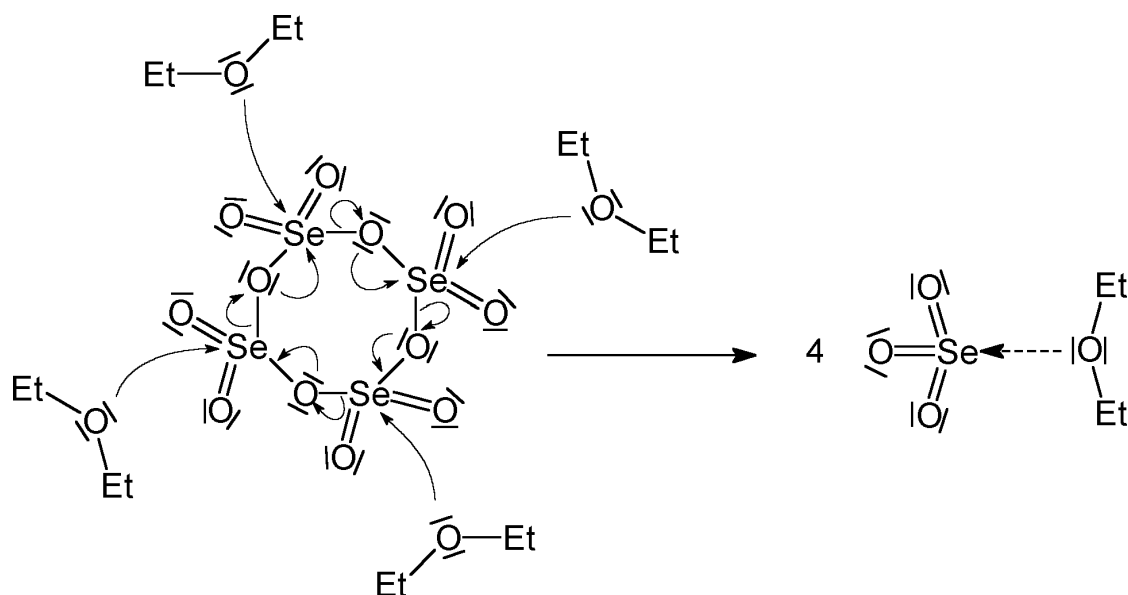
Ve spektru byl dále pozorován široký pík, jehož chemický posun výrazně závisí na teplotě a stadiu reakce. Jeho intenzita postupně klesá až k nulové hodnotě. Poloha signálu se s časem mění, dochází k jeho migraci k nižším hodnotám chemického posunu v oblasti 1050-1000 ppm. Při zvyšování teploty se tento pík výrazně zužuje. Uvedená charakteristika ukazuje na rychlou výměnu, nepodařilo se však nalézt koalescenční bod. S ohledem na ostatní spektroskopická data lze tento migrující signál interpretovat jako projev přítomnosti aduktu $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_3$ v reakční směsi.

5.1.3. RA spektroskopie

RA spektru pevného $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_3$ svojí intenzitou dominuje linie symetrické vibrace $\nu_s\text{SeO}_3$ při 880 cm^{-1} . Tuto charakteristickou intenzivní linii lze nalézt v úzkém intervalu $870\text{--}882\text{ cm}^{-1}$ ve spektrech dosud známých aduktů oxidu selenového s O-donory: s dimethyletherem (881 cm^{-1})^{1,2}, pyridin-N-oxidem (871 cm^{-1})²³, 1,4-dioxanem (876 cm^{-1})²² a tetrahydrofuranem (878 cm^{-1})²². Slabé pásy při 971 a 976 cm^{-1} přísluší vibracím $\nu_{s+\text{as}}\text{SeO}_3$. Linie s vlnočty 846 a 1120 cm^{-1} se obvykle přisuzují $\nu_s\text{COC}$ a $\nu_{\text{as}}\text{COC}$, přestože je známo, že v této oblasti nejsou vibrace diethyletheru příliš charakteristické. Vznik donor-akceptorické vazby se projevuje silným poklesem vlnočtů oproti volnému diethyletheru - např. ve spektru³⁰ $\text{MgI}_2\cdot(\text{Et}_2\text{O})_2$ leží $\nu_s\text{COC}$ a $\nu_{\text{as}}\text{COC}$ při 780 a 1040 cm^{-1} , analogické vibrace pro $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_3$ leží při 719 a 941 cm^{-1} . Donor-akceptorická vazba je poměrně dlouhá a tedy slabá. Její valenční vibraci odpovídá linie ležící v oblasti pod 400 cm^{-1} spolu s liniemi deformačních vibrací skupiny SeO_3 a není ji možno jednoznačně identifikovat.

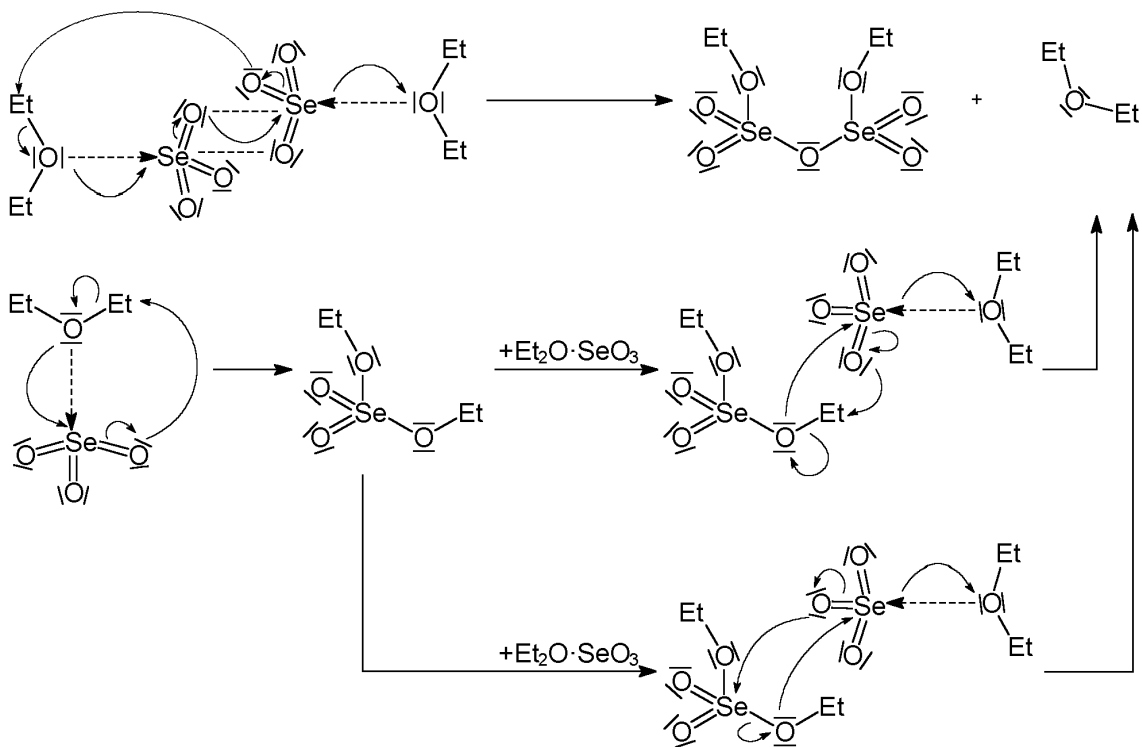
5.1.4. Mechanismus rozkladu

Pro vznik aduktu $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_3$ navrhuje mechanismus uvedený na obr.7. Uvedené schema vychází ze skutečnosti, že při teplotách pod $-30\text{ }^\circ\text{C}$ lze v systému RA spektroskopii detekovat pouze diethylether a adukt $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_3$. Předpokládáme, že reakce je započata masivní solvatací $(\text{SeO}_3)_4$ na povrchu pevné fáze.



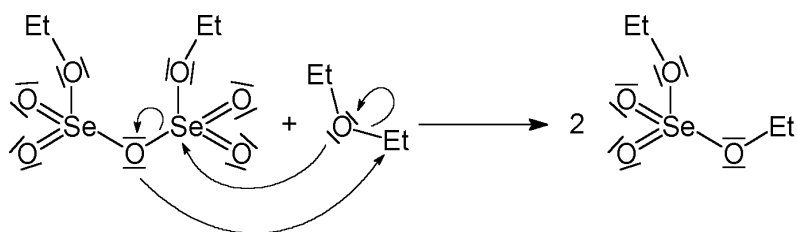
Obr.7. Vznik aduktu $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_3$.

Vzniklý solvát je po přechodu do kapalné fáze okamžitě fragmentován za vzniku aduktu $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_3$. Zvýšení teploty nad teplotu tání aduktu vede k jeho rozkladu za vzniku diethylesteru kyseliny diselenové, diethyletheru a diethylesteru kyseliny selenové.



Obr.8. Mechanismus rozkladu aduktu $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_3$.

Na základě poznatků získaných pomocí ^1H , ^{13}C , ^{77}Se NMR a RA spektroskopie byl pro rozklad $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_3$ navržen mechanismus uvedený na obr.8. Z něho je patrné, že ke vzniku diethylesteru kyseliny diselenové může docházet buď interakcí dvou molekul aduktu nebo interakcí molekuly diethylesteru kyseliny selenové s molekulou aduktu. Ten může v systému vznikat nejen přesmykem aduktu, ale i rozkladem diethylesteru kyseliny diselenové - obr.9. V případě interakce molekuly aduktu s molekulou diethylesteru kyseliny selenové jsou na obr.8 uvedeny dva možné způsoby interakce. Za nejpravděpodobnější alternativu vzniku diethylesteru kyseliny diselenové lze považovat případ, kdy dvě molekuly aduktu $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_3$ vytvoří intermediární dimer $(\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_3)_2$, jehož existenci v pevné fázi prokázala rtg. strukturní analýza. Ve všech případech vzniká současně s jednou molekulou diethylesteru kyseliny diselenové i jedna molekula diethyletheru, která může zpětně atakovat diethylester kyseliny diselenové za vzniku dvou molekul diethylesteru kyseliny selenové. Konkurenční reakce se plně uplatní, až když v systému není přítomen adukt - dochází k rozkladu diethylesteru kyseliny diselenové přítomným diethyletherem a produktem je diethylester kyseliny selenové:

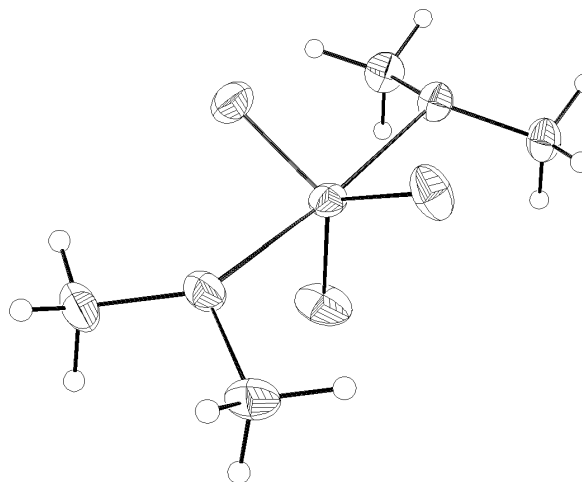


Obr.9. Mechanismus rozkladu diethylesteru kyseliny diselenové $(\text{EtO})_2\text{Se}_2\text{O}_5$.

Je-li volný diethylether ze směsi diethylesterů kyseliny diselenové a selenové oddestilován, získá se poměrně stabilní směs těchto látek. Delším stáním se z ní vylučuje již popsaná nestabilní pevná bílá látka obsahující Se^{VI} i Se^{IV} .

5.2. Reakce oxidu selenového s dimethyletherem

Reakce oxidu selenového s dimethyletherem byla realizována za analogických podmínek jako reakce oxidu selenového s diethyletherem. Z reakční směsi byly izolovány bezbarvé krystaly tající při +5 °C. Pomocí elementární analýzy bylo zjištěno, že obsah selenu v izolované sloučenině odpovídá aduktu oxidu selenového s dimethyletherem v poměru 1:2. Tento výsledek byl potvrzen rtg. strukturní analýzou, která potvrdila složení $(\text{Me}_2\text{O})_2\cdot\text{SeO}_3$.



Obr.10. Struktura aduktu $(\text{Me}_2\text{O})_2\cdot\text{SeO}_3$.

Přestože lze nalézt řadu shodných rysů pro oba studované systémy, existují mezi nimi i významné rozdíly. Důsledkem zanedbatelné kyselosti α -vodíků v dimethyletheru je vyšší stabilita $(\text{Me}_2\text{O})_2\cdot\text{SeO}_3$ oproti $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_3$ a s ní bezprostředně související pomalejší rozklad aduktu $(\text{Me}_2\text{O})_2\cdot\text{SeO}_3$. S nepřítomností ionizovatelných vodíkových atomů v dimethyletheru souvisí i fakt že, na rozdíl od ostatních systémů $(\text{SeO}_3)_4$ s dialkylethery, nejví systém s dimethyletherem sklony k redoxním reakcím.

5.2.1. Rtg. strukturní analýza

V molekule $(\text{Me}_2\text{O})_2\cdot\text{SeO}_3$ je trigonálně bipyramidální okolí atomu Se^{VI} díky přítomnosti dvou molekul dimethyletheru velice málo deformované. Odchylka atomu selenu od roviny vymezené třemi terminálními kyslíkovými atomy SeO_3 skupiny je pouze 0,97 pm a proto lze SeO_3 fragment považovat za planární. Narozdíl od $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_3$ nelze ve struktuře nalézt žádné intermolekulární interakce. Dvě téměř stejně dlouhé donor-akceptorické vazby (226 pm) jsou výrazně delší než v molekule aduktu $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_3$ (200 pm). Terminální $\text{Se}=\text{O}$ vazby mají v obou aduktech prakticky stejnou délku (přibližně 158 pm).

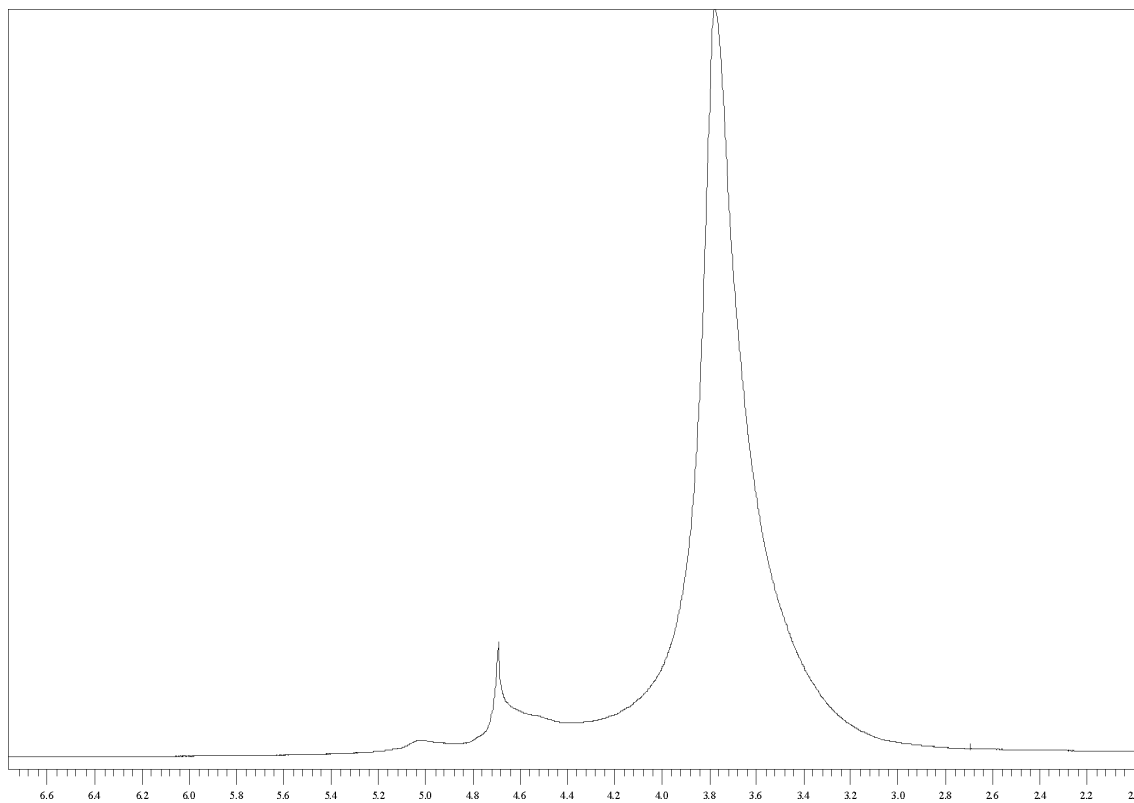
Struktura $(\text{Me}_2\text{O})_2\cdot\text{SeO}_3$ je poměrně atypická s ohledem na koordinační stav atomu selenu, který zde má koordinační číslo 5. Obdobná koordinace se zřejmě

uplatňuje i v DA-komplexech $\text{SeO}_2\text{F}_2 \cdot \text{D}$, $\text{SeO}_2(\text{OMe})_2 \cdot \text{D}$ a $\text{SeO}_2(\text{OSiMe}_3)_2 \cdot \text{D}$ ($\text{D} = \text{py}$, TMA)¹⁷. U žádné z těchto sloučenin však nebyly potřebné strukturální informace dosud získány.

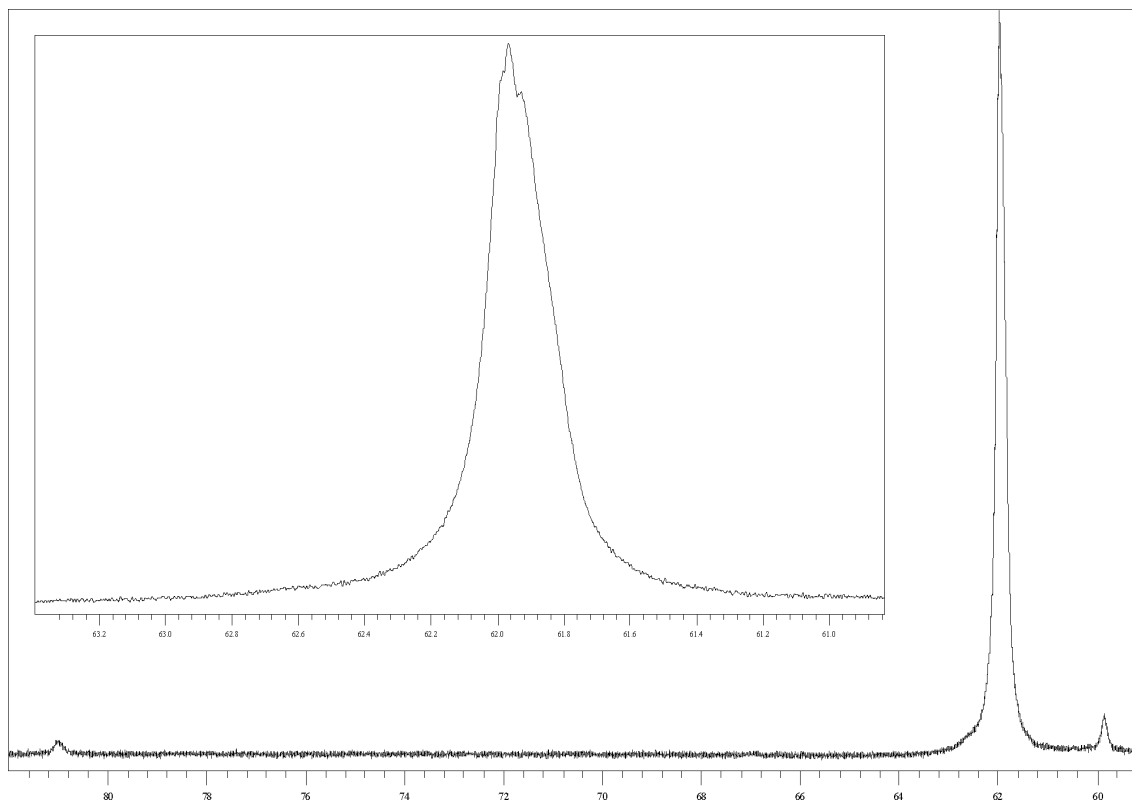
5.2.2. ^1H , ^{13}C a ^{77}Se NMR spektroskopie

^1H NMR spektra reakčního systému oxid selenový - dimethylether jsou oproti spektrům reakčního systému oxid selenový - diethylether podstatně jednodušší. Jsou v nich patrné nejméně čtyři široké signály příslušející čtyřem různým methylovým skupinám. Vzhledem k blízkým hodnotám chemických posunů a poměrně velké pološířce se do značné míry překrývají a proto je nelze využít k jednoznačnému stanovení složení reakční směsi.

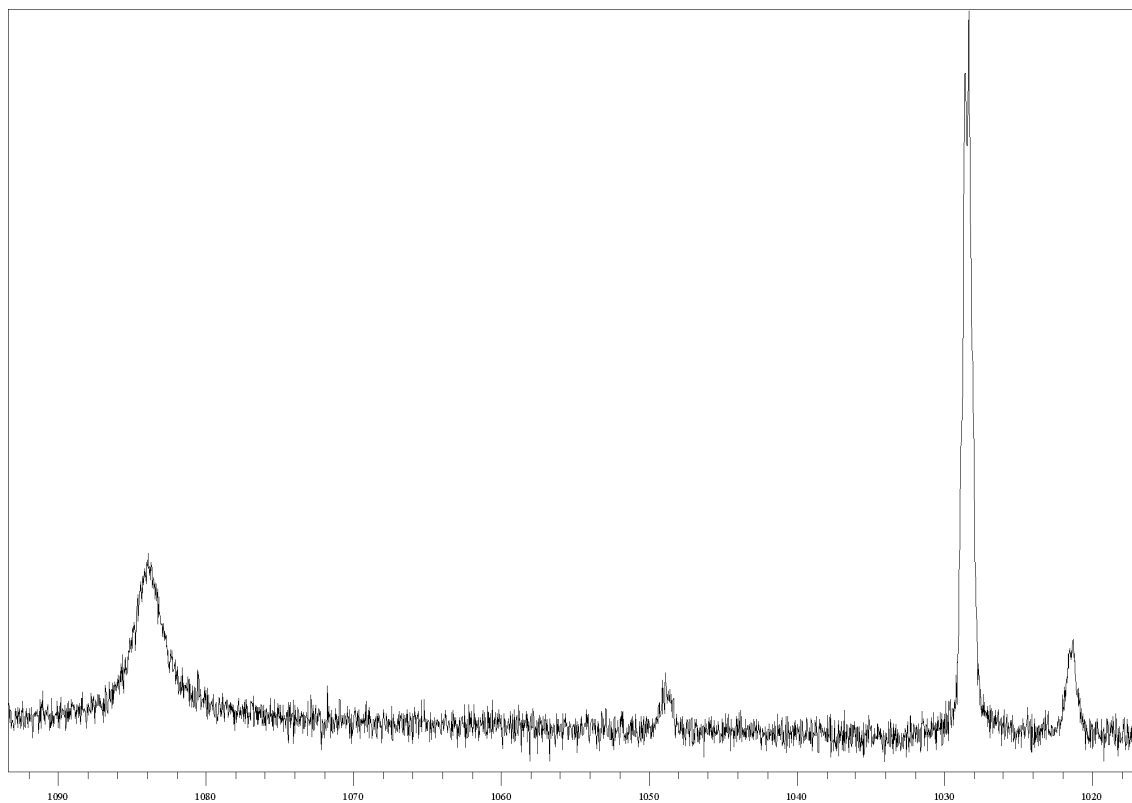
Více informací lze získat z ^{13}C NMR spekter, v nichž je možné prokázat přítomnost nejméně pěti neekvivalentních methylových skupin. Nejintenzivnější signál nacházející se při cca 62 ppm je ve skutečnosti výsledkem překryvu tří velice blízkých



Obr.11. ^1H NMR spektrum reakční směsi oxid selenový – dimethylether.



Obr.12. ^{13}C NMR spektrum reakční směsi oxid selenový – dimethylether.



Obr.13. ^{77}Se NMR spektrum reakční směsi oxid selenový – dimethylether.

signálů - 61,99 ppm, 61,95 ppm a 61,93 ppm. Signály v okolí 60 ppm odpovídají běžné methylskupině vázané na kyslíku (tabelovaná hodnota pro dimethylether je 59,4 ppm) a lze je proto přisoudit dimethyletheru, dimethylesteru kyseliny diselenové a dimethylesteru kyseliny selenové. Signál při 81,00 ppm přísluší méně stíněnému jádru uhlíku a je zřejmě projevem přítomnosti aduktu $\text{Me}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_3$. Signál při 59,80 ppm je pak možno přiřadit $(\text{Me}_2\text{O})_2\cdot\text{SeO}_3$.

^{77}Se NMR spektra jsou podobná spektrům reakčního systému oxid selenový - diethylether. Rovněž zde je možno detekovat při nižších teplotách (-10 °C) signál intermediátu $(\text{Me}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_3)_2$ (1028 ppm) v těsné blízkosti signálu dimethylesteru kyseliny diselenové (1029 ppm). Přiřazení signálu při 1029 ppm dimethylesteru kyseliny diselenové plyne z jeho štěpení na kvartet. Signál při 1049 ppm přísluší dimethylesteru kyseliny selenové (tabelovaná hodnota³¹ 1053 ppm). Tento signál by měl být štěpen na septet, ale vzhledem ke značné pološířce signálu není možné toto štěpení pozorovat. Široký a integrální intenzitou největší signál při 1084 ppm přísluší s největší pravděpodobností rozkládajícímu se aduktu $(\text{Me}_2\text{O})_2\cdot\text{SeO}_3$. Poslední signál ve spektru lze nalézt při 1021 ppm a v souladu s RA spektry systému lze očekávat, že je projevem přítomnosti $\text{Me}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_3$ v reakčním systému. Uvedené skutečnosti potvrzují předpoklad, že reakční mechanismus rozkladu aduktu $(\text{Me}_2\text{O})_2\cdot\text{SeO}_3$ a $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_3$ je v podstatných rysech analogický.

5.2.3. RA spektroskopie

RA spektru pevného $(\text{Me}_2\text{O})_2\cdot\text{SeO}_3$ rovněž dominuje velice intenzivní linie valenční vibrace $\nu_s\text{SeO}_3$ (881 cm^{-1}). Slabé linie při 976 a 982 cm^{-1} přísluší dvěma zbývajícím valenčním vibracím této skupiny. Linie $\nu_s\text{COC}$ a $\nu_{\text{as}}\text{COC}$ v dimethyletheru leží při 919 a 1098 cm^{-1} . V souladu se stechiometrií aduktu $(\text{Me}_2\text{O})_2\cdot\text{SeO}_3$ lze pro každou z vazeb COC očekávat ve spektru dvě linie. Slabé linie při 947 a 999 cm^{-1} odpovídají $\nu_{\text{as}}\text{COC}$, silnější linie $\nu_s\text{COC}$ leží při 805 a 809 cm^{-1} a překrývají se.

Spektra dimethyletheru a aduktu $(\text{Me}_2\text{O})_2\cdot\text{SeO}_3$ se v oblasti $2800 - 3100\text{ cm}^{-1}$ významně liší. Malý posun linií k vyšším vlnočtům a výrazné změny v jejich intenzitě prokazují, že vznik DA-vazby neovlivňuje pouze vazby COC, ale i vazby CH.

RA spektra změřená několik minut po roztavení pevného aduktu $(\text{Me}_2\text{O})_2\cdot\text{SeO}_3$ ukazují, že rozklad aduktu na dimethylester kyseliny diselenové ($\nu_s\text{SeO}_2$ 946 , $\nu_{\text{as}}\text{SeO}_2$

1017, $\nu_s\text{SeOC}$ 631, $\nu_{as}\text{SeOC}$ 660, $\nu_s\text{SeOSe}$ 552 a $\nu_{as}\text{SeOSe}$ 660 cm^{-1}) a dimethylester kyseliny selenové ($\nu_s\text{SeO}_2$ 929, $\nu_{as}\text{SeO}_2$ 1005, $\nu_s\text{SeOC}$ 631 a $\nu_{as}\text{SeOC}$ 660 cm^{-1}) je poměrně rychlý. Vznik těchto sloučenin je spojen s eliminací jedné molekuly dimethyletheru z molekuly aduktu $(\text{Me}_2\text{O})_2\cdot\text{SeO}_3$ za vzniku $\text{Me}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_3$. To je spojeno s významným zkrácením zbylé donor-akceptorické vazby a poklesem $\nu_s\text{COC}$ z 805 a 809 na 738 cm^{-1} . Tato hodnota je velmi blízká hodnotě zjištěné pro $\nu_s\text{COC}$ v $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_3$ (719 cm^{-1}).

5.2.4. Mechanismus rozkladu

Mechanismus rozkladu aduktu oxidu selenového s dimethyletherem je zcela analogický jako v případě aduktu $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_3$; rovněž lze detekovat přítomnost dialkylesteru kyseliny diselenové a dialkylesteru kyseliny selenové. Na rozdíl od předchozího systému nebyly pozorovány redoxní reakce vedoucí k tvorbě látek obsahujících současně Se^{IV} a Se^{VI} nebo až oxidu seleničitého.

Na základě spektroskopických dat byla v kapalně fázi zjištěna významná koncentrace $\text{Me}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_3$, který vzniká rozkladem $(\text{Me}_2\text{O})_2\cdot\text{SeO}_3$ za současného uvolnění molekuly dimethyletheru. Je pravděpodobné, že podobně jako v případě $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_3$ dochází v kapalně fázi k asociaci dvou molekul $\text{Me}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_3$ za tvorby dimerního aduktu $(\text{Me}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_3)_2$. Tento dimer se stabilizuje eliminací molekuly dimethyletheru spojenou s přesmykem methylskupiny za vzniku dimethylesteru kyseliny diselenové. Stabilita dimerní jednotky $(\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_3)_2$ v pevném $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_3$ je způsobena fixací v krystalové mřížce, poměrně značné vzdálenosti mezi jednotkami znemožňují přesmyk alkylu. V pevném $(\text{Me}_2\text{O})_2\cdot\text{SeO}_3$ je možnost tvorby dimerů zcela vyloučena vzhledem k přítomnosti dvou donorů v molekule aduktu. Reakcí dimethylesteru kyseliny diselenové s dimethyletherem vzniká konečný produkt reakce - dimethylester kyseliny selenové.

Zatímco v případě rozkladu $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_3$ můžeme v konečné fázi teoreticky očekávat vznik čistého diethylesteru kyseliny selenové, v případě rozkladu $(\text{Me}_2\text{O})_2\cdot\text{SeO}_3$ obdržíme ekvimolární směs dimethylesteru kyseliny selenové a dimethyletheru.

6. Shrnutí

- v reakčních směsích diethyletheru resp. dimethyletheru s oxidem selenovým byla za nízkých teplot pomocí rtg. strukturní analýzy jednoznačně potvrzena existence DA-komplexů $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_3$ resp. $(\text{Me}_2\text{O})_2\cdot\text{SeO}_3$.
- adukty byly charakterizovány pomocí RA spekter, bodu tání a analytickým stanovením obsahu selenu.
- rozklad aduktů byl monitorován RA, ^1H , ^{13}C a ^{77}Se NMR spektroskopii.
- na základě všech získaných údajů byl navržen nejpravděpodobnější reakční mechanismus rozkladu obou DA-komplexů.

7. Seznam literatury

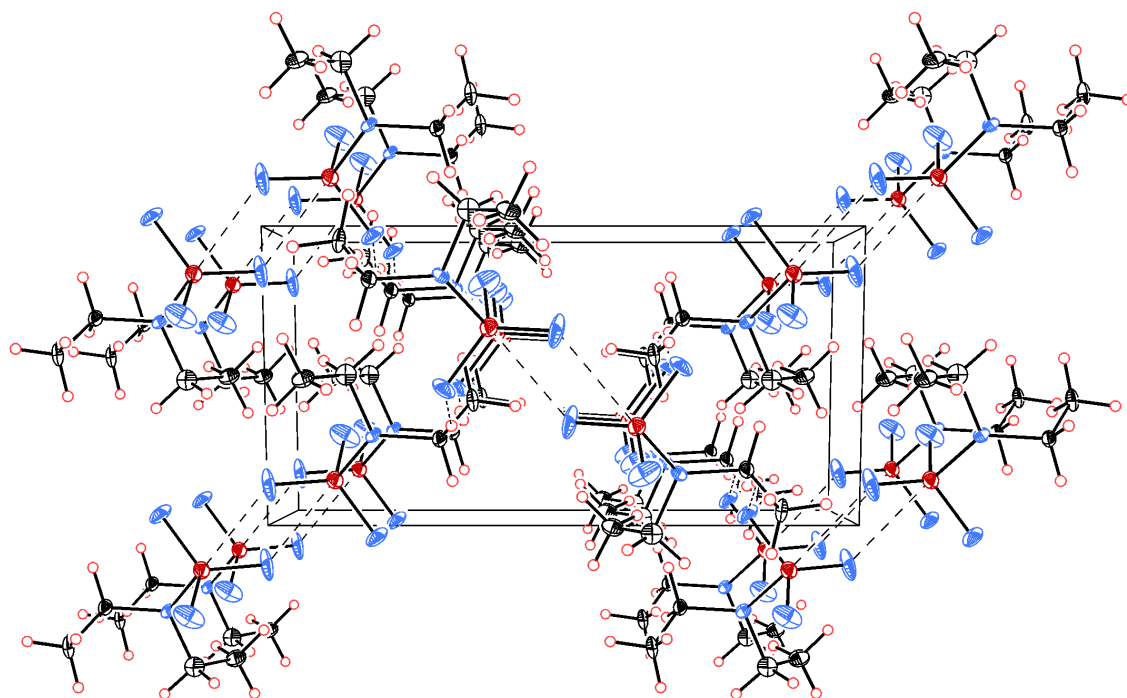
- [1] Richtera, L., Toužín, J.: Reakce oxidu selenového s dialkylethery, *Chemické listy* 96 (6). Praha: Česká společnost chemická, **2002**, s. 357. 54. sjezd chemických společností 1L-12. ISBN 0009-2770.
- [2] Richtera, L., Taraba, J., Toužín, J.: *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 716.
- [3] Schmidt, M., Wilhelm, I.: *Chem. Ber.* **1964**, 97, 872.
- [4] Krejčí, J., Zbořilová, L., Horsák, I.: *Collect. Czech Chem. Commun.* **1967**, 32, 3468.
- [5] Olson, E., Meloche, V. W.: *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, 58, 2511.
- [6] Toul, F., Dostál, K.: *Collect. Czech Chem. Commun.* **1951**, 16, 531.
- [7] Lehmann, H. A., Krüger, G.: *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1952**, 267, 324.
- [8] Paetzold, R., Amoulong H.: *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1965**, 337, 225.
- [9] Jerschkewitz, H. G., Menning, K.: *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1962**, 319, 82.
- [10] Pokluda, A.: *Diplomová práce*, MU Brno **1998**.
- [11] Mijlhoff, F. C., MacGilavry, C. H.: *Acta Crystalogr.* **1962**, 15, 620.
- [12] Mijlhoff, F. C.: *Acta Crystalogr.* **1965**, 18, 795.
- [13] Brisdon, A. F., Ogden, J. S.: *J. of Molecular Structure* **1987**, 157, 141.
- [14] Paul, R. C., Sharma, R. D., Malhotra, K. C.: *Indian J. Chem.* **1972**, 10, 428.
- [15] Dostál, K., Krejčí, J.: *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1954**, 269, 29.
- [16] Toužín, J., Bauer, P.: *Collect. Czech Chem. Commun.* **1981**, 46, 2600.
- [17] Kurze, R., Paetzold, R.: *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, 387, 367.
- [18] Toužín, J., Nepřechová, K., Žák, Z., Černík, M.: *Collect. Czech Chem. Commun.* **2002**, 67, 577.
- [19] Blanka, B., Toužín, J.: *Collect. Czech Chem. Commun.* **1967**, 32, 3284.
- [20] Toužín, J.: *Kandidátská disertace*, UJEP Brno **1974**.
- [21] Toužín, J., Kratochvíla, J.: *Collect. Czech Chem. Commun.* **1969**, 34, 1080.
- [22] Richtera, L., Toužín, J.: *dosud nepublikováno*.
- [23] Richtera, L., Toužín, J.: The Reaction of Selenium Trioxide with Pyridine-N-oxide, *Book of Abstracts - Euregionale 2003, 5. JCF-Frühjahrssymposium*. Dresden: Technische universität Dresden, **2003**, s. 142.
- [24] Nykel, P., Toužín, J.: *dosud nepublikováno*.

- [25] Sheldrick, G.M.: *SHELX-97 program package*, University of Göttingen, **1997**.
- [26] Sheldrick, G.M.: *SHELXTL V 5.1*, Bruker AXS GmbH.
- [27] Blanka, B., Hudec, P., Mošna, P., Toužín, J.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1963**, 28, 3434.
- [28] Horsák, I.: *Diplomová práce*, UJEP Brno **1966**.
- [29] Toužín, J., Kilián, P., Žák, Z.: *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1617.
- [30] Wieser, H., Krueger, P.J.: *Spectrochim. Acta A* **1970**, 26, 1349.
- [31] Luthra, N.P., Odom, J.D.: *Nuclear Magnetic Resonance and Elektron Spin Resonance Studies of Organic Selenium and Tellurium Compounds in The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds*, Vol. 1, S. Patai and Z. Rappoport (eds.), John Wiley & Sons, New York, **1986**, p. 218.

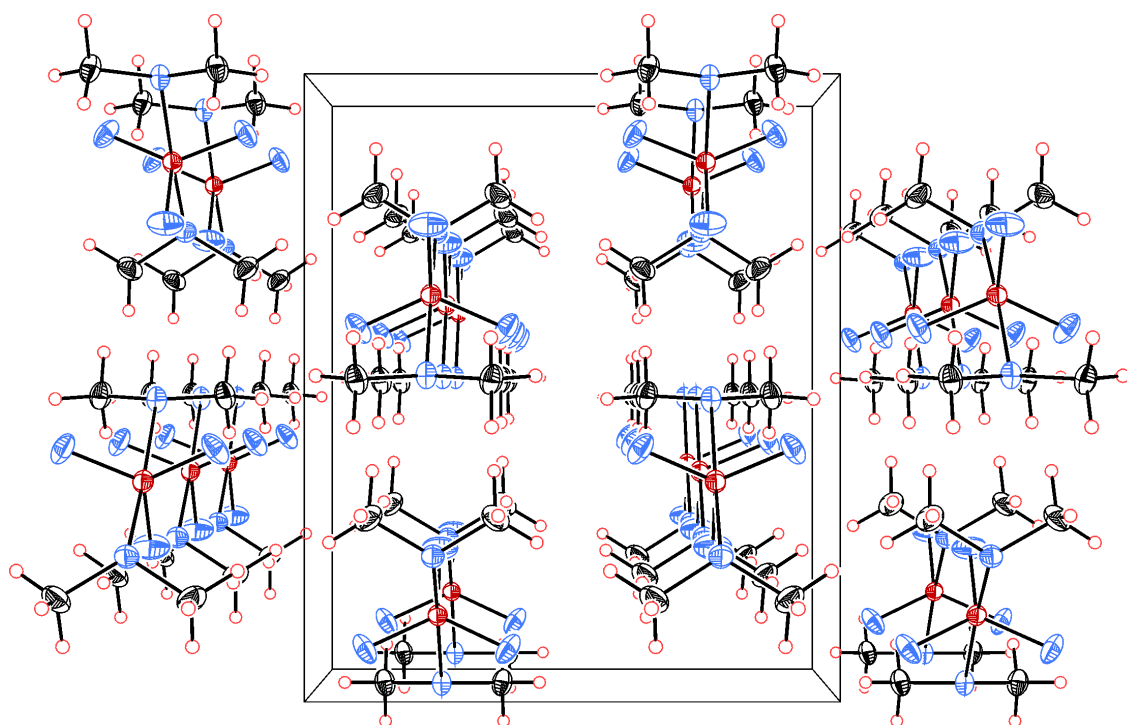
8. Přílohy

Seznam příloh:

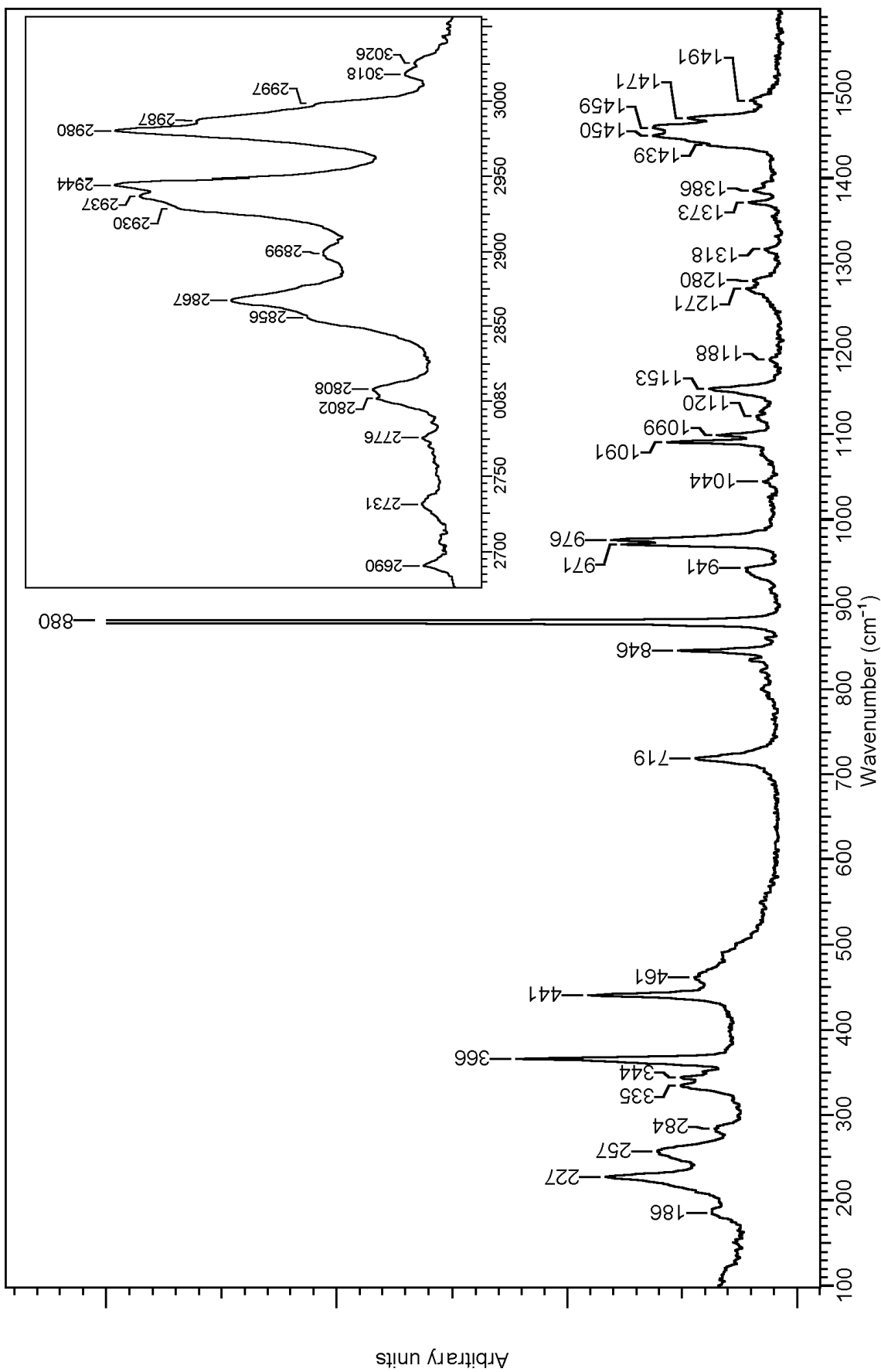
Příloha 1.	Perspektivní pohled na prostorové uspořádání struktury aduktu $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_3$	str. 32
Příloha 2.	Perspektivní pohled na prostorové uspořádání struktury aduktu $(\text{Me}_2\text{O})_2\cdot\text{SeO}_3$	str. 32
Příloha 3.	RA spektrum aduktu $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_3$	str. 33
Příloha 4.	RA spektrum aduktu $(\text{Me}_2\text{O})_2\cdot\text{SeO}_3$	str. 34
Příloha 5.	Richtera, L., Toužín, J.: Reakce oxidu selenového s dialkylethery, <i>Chemické listy</i> 96 (6). Praha: Česká společnost chemická, 2002 , s. 357. 54. sjezd chemických společností 1L-12. ISBN 0009-2770.	str. 35
Příloha 6.	Richtera, L., Taraba, J., Toužín, J.: <i>Z. Anorg. Allg. Chem.</i> 2003 , 629, 716.	str. 36

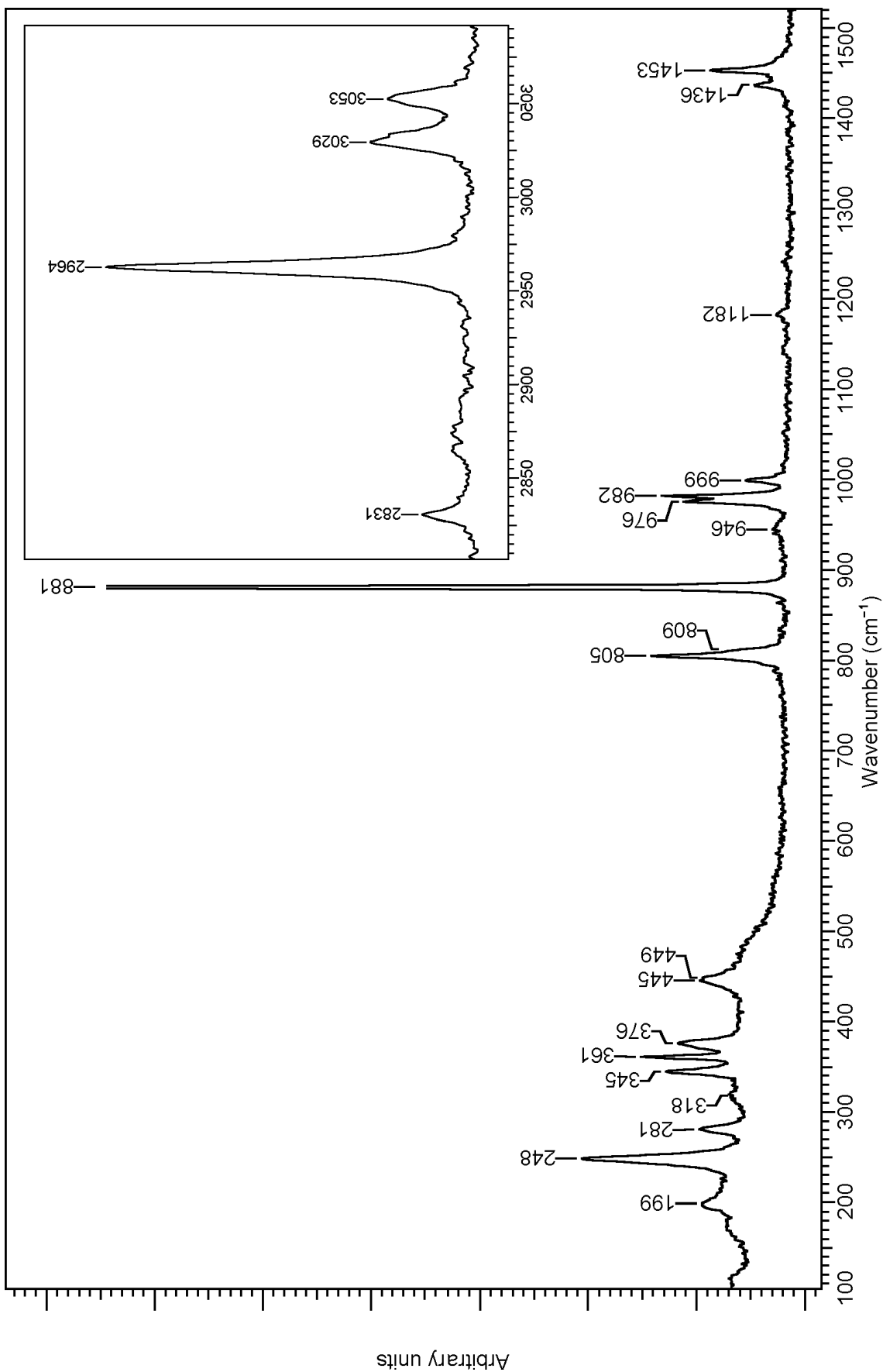


Perspektivní pohled na prostorové uspořádání struktury aduktu $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{SeO}_3$ ve směru osy z (001) se znázorněním základní buňky a intermolekulárních interakcí.



Perspektivní pohled na prostorové uspořádání struktury aduktu $(\text{Me}_2\text{O})_2 \cdot \text{SeO}_3$ ve směru osy z (001) se znázorněním základní buňky.





1L-12 REAKCE OXIDU SELENOVÉHO S DIALKYLETHERY

LUKÁŠ RICHTERA a JIŘÍ TOUŽÍN

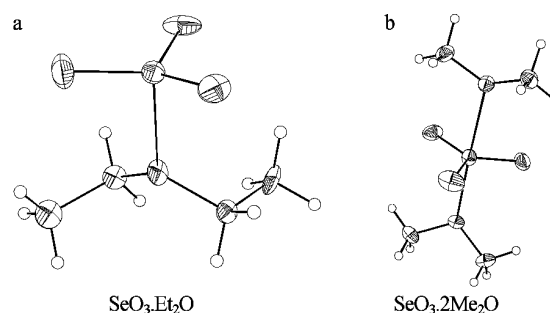
Katedra anorganické chemie, Přírodovědecká fakulta, Masarykova universita, Kotlářská 2, 611 37 Brno

e-mail: oliver@chemi.muni.cz, touzin@chemi.muni.cz

V rámci systematického studia vlastností a struktury DA-komplexů oxidu selenového s organickými dusíkatými a kyslíkatými donory jsme se zabývali i reakcemi oxidu selenového s diethyletherem (Et₂O) a dimethyletherem (Me₂O) s cílem prostudovat mechanismy těchto reakcí a charakterizovat vazebné poměry ve všech vznikajících produktech.

Reakce oxidu selenového s oběma dialkyletery, které sloužily zároveň i jako rozpouštědlo, byla realizována při teplotě blízké jejich bodům tuhnutí. Pomalým zahřátím reakční směsi na cca -10 °C vznikl čirý roztok, z něhož se ochlazením na -35 °C vyloučily bezbarvé krystaly identifikované rtg. strukturální analýzou jako příslušné DA-komplexy. Ty po roztátí pozvolna isomerizují na dialkylestery kyseliny selenové, které s dosud přítomným aduktem poskytují dialkylestery kyseliny diselenové. Je-li dialkylether v reakčním systému po celou dobu reakce v nadbytku, jsou finálními produkty reakcí dialkylestery kyseliny selenové. Časová závislost složení reakčních směsí byla sledována Ramanovou spektroskopií a ¹H, ¹³C a ⁷⁷Se NMR spektroskopií. Zahřeje-li se reakční směs oxidu selenového s diethyletherem na laborator-

ní teplotu příliš rychle, tvoří se pevný produkt s inkongruentním bodem tání 59 °C obsahující Se^{VI} i Se^{IV} v přibližně ekvimolárním poměru, který byl autory práce¹ mylně považován za adukt SeO₃.Et₂O. Strukturální informace o této nestabilní,



Obr. 1.

rentgenograficky amorfní² látce, která se snadno dále rozkládá až na oxid seleničitý, nejsou dosud k dispozici.

Rtg. strukturální analýza produktu reakce oxidu selenového s diethyletherem ukázala, že se jedná o DA-komplex SeO₃.Et₂O (obr. 1a), v němž jsou čtyři kyslíkové atomy kolem atomu selenu uspořádány tetraedricky, což je ve sloučeninách Se^{VI} zcela běžné. DA-komplex oxidu selenového s dimethyletherem má složení SeO₃.2Me₂O (obr. 1b) a v jeho molekule obsahuje pět atomů kyslíku vrcholy trigonální bipyramidy. Koordinace tohoto typu je v chemii sloučenin Se^{VI} atypická a její uplatnění se očekává u DA-komplexů SeO₂F₂.D, SeO₂(OMe)₂.D a SeO₂(OSiMe₃)₂.D (D = py, TMA) (cit.³). U žádné z těchto sloučenin však potřebné strukturální informace nebyly dosud získány.

LITERATURA

- Schmidt M., Wilhelm I.: Chem. Ber. 97, 872 (1964).
- Krejčí J., Zbořilová L., Horsák I.: Collect. Czech Chem. Commun. 32, 3468 (1967).
- Kurze R., Paetzold R.: Z. Anorg. Allg. Chem. 387, 361 (1972).

The Reaction of Selenium Trioxide with Dialkyl Ethers

L. Richtera, J. Taraba and J. Toužín*

Brno/Czech Republic, Masaryk University, Department of Inorganic Chemistry

Received December 18th, 2002.

Abstract. The donor-acceptor complexes $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_3$ and $(\text{Me}_2\text{O})_2\cdot\text{SeO}_3$ can be obtained as primary products by the reactions of selenium trioxide with dimethyl ether (Me_2O) and diethyl ether (Et_2O). The crystal and molecular structure of both complexes, which are stable below their melting points only, was determined by X-ray structure analysis. Pairs of molecules $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_3$ form dimers due to two weak intermolecular $\text{Se}\cdots\text{O}$ contacts. No intermolecular interactions were observed in $(\text{Me}_2\text{O})_2\cdot\text{SeO}_3$. Tri-

gonal bipyramidal coordination around Se^{VI} atoms in the latter complex is almost undistorted. Conversion of the adducts to dialkylesters of diselenic and selenic acid in the liquid phase was monitored by Raman, ^1H - and ^{77}Se -NMR spectroscopy.

Keywords: Selenium; DA-complex; Selenium trioxide; Crystal structure; Raman spectra; NMR (^{77}Se) NMR spectroscopy

Die Reaktion von Selentrioxid mit Dialkylethern

Inhaltübersicht. Die Donor-Akzeptor-Komplexe $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_3$ und $(\text{Me}_2\text{O})_2\cdot\text{SeO}_3$ entstehen als Primärprodukte bei der Umsetzung von Selentrioxid mit Diethylether (Et_2O) bzw. Dimethylether (Me_2O). Durch Röntgen-Kristallstrukturanalyse wurde die Struktur beider Komplexe, die nur unterhalb ihres Schmelzpunktes stabil sind, bestimmt. Paare von $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_3$ bilden Dimere, was auf schwache intermolekulare $\text{Se}\cdots\text{O}$ -Wechselwirkungen zurückzuführen

ist. Im $(\text{Me}_2\text{O})_2\cdot\text{SeO}_3$ dagegen werden keine intermolekularen Wechselwirkungen beobachtet. In letzterer Verbindung ist die trigonal-pyramidale Koordination um das Se^{VI} -Atom nahezu unverzerrt. In flüssiger Phase erfolgt, wie Raman, ^1H - und ^{77}Se -NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen, eine Umwandlung der beiden Addukte in Dialkylester der Selen- und Diselensäure.

1 Introduction

Sulphur trioxide reacts with dialkyl ethers as a Lewis acid to form donor-acceptor complexes $\text{R}_2\text{O}\cdot\text{SO}_3$ with various degree of stability as primary products of this interaction. So far, none of such adducts have been isolated and structurally characterized, most of them quickly rearrange to dialkyl sulfates [1]. Dimethyl sulfate is manufactured in excellent yield and purity on a continuous basis from dimethyl ether and liquid sulphur trioxide, but this procedure is inapplicable to higher dialkyl ethers [2].

In principle, an analogous behavior of selenium trioxide towards dialkyl ethers can be expected. By searching for a suitable solvents for highly reactive selenium trioxide its reaction with diethyl ether was observed. A white solid with melting point 59°C was isolated and concluded to be the adduct $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_3$. This conclusion was based only on the result of acidimetric titration of its hydrolysis product [3]. The study of reactions of selenium trioxide with dialkyl (Me , Et , $n\text{Pr}$, $n\text{Bu}$) ethers in liquid sulphur dioxide showed that it was possible to obtain $(\text{MeO})_2\text{SeO}_2$ in 95% yield.

The yield of $(\text{EtO})_2\text{SeO}_2$ was only 20%. Esters of higher alcohols could not be prepared by this method since most of selenium was converted to unstable amorphous solids containing Se^{VI} and Se^{IV} in approximately equimolar rate. No structural data for these species are available [4]. The product reported in [3] has probably the same character and thus is not an adduct of selenium trioxide with diethyl ether.

Based on present knowledge of selenium trioxide reactions with dialkyl ethers it seems obvious that if, the primary donor-acceptor compounds exist at all, are, very likely, thermally unstable. We tried to detect and isolate these compounds at the lowest temperature possible.

2 Results and Discussion

The attempts to use nitromethane or liquid sulphur dioxide as inert solvents for the preparation of selenium trioxide adducts with dialkyl ethers was not successful. Especially in nitromethane it was not possible to avoid the redox reactions leading to the formation of elementary red selenium due to high melting point of the solvent. For the reaction of both dialkyl ethers with selenium trioxide the use of dialkyl ethers in high excess, which serve as solvents at the same time, has appeared optimal. The isolation of suitable single crystals for X-ray analysis was possible due to the fortunate temperature dependence of adducts solubility in the corresponding dialkyl ether. To isolate the adducts at the best yield and to prevent the formation of selenic and

Doc. Dr. Jiří Toužín
Department of Inorganic Chemistry
Masaryk University
Kotlářská 2
CR-611 37 Brno/Czech Republic
e-mail: touzin@chemi.muni.cz

diselenic acid dialkylesters it is very important to dissolve the selenium trioxide at the lowest possible temperature. It was also necessary to cool the reaction mixture immediately after the last selenium trioxide crystals have dissolved. Both adducts can be stored free from the solvent at a temperature below their melting points for a few days.

X-ray Structure Analysis

Pairs of $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_3$ molecules form dimers due to weak intermolecular contacts ($\text{Se}\cdots\text{O}$ 3.116 Å), which is depicted on Figure 1. Such situation was also observed for $\text{py}\cdot\text{SeO}_2$ (2.996 Å) [5] and the anion of triselenic acid in $(\text{NO}_2)_2[\text{Se}_3\text{O}_{10}]$ (3.0105 Å) [6]. The coordination around Se^{VI} in $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_3$ has an unusual character of a distorted tri-

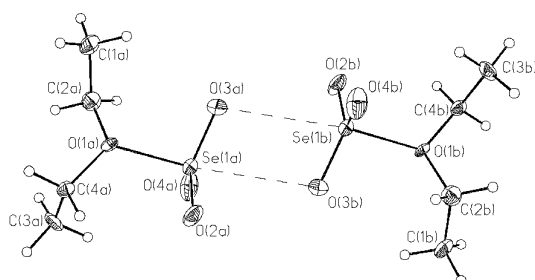


Fig. 1 A perspective view of $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_3$ dimer (thermal ellipsoids drawn with 50 % probability)

Table 1 Bond lengths/Å and angles/ $^\circ$ for $(\text{Me}_2\text{O})_2\cdot\text{SeO}_3$ and $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_3$.

$(\text{Me}_2\text{O})_2\cdot\text{SeO}_3$			
Se-O(3)	1.581(3)	O(3)-Se-O(4)	119.42(8)
Se-O(4)	1.5885(19)	O(4)-Se-O(4)#1	121.14(17)
Se-O(2)	2.240(3)	O(3)-Se-O(2)	94.32(14)
Se-O(1)	2.272(3)	O(4)-Se-O(2)	88.50(8)
O(1)-C(1)	1.430(3)	O(3)-Se-O(1)	93.67(14)
O(2)-C(2)	1.437(3)	O(4)-Se-O(1)	87.58(8)
		O(2)-Se-O(1)	172.01(9)
		C(1)#1-O(1)-C(1)	112.4(3)
		C(1)-O(1)-Se	117.98(16)
		C(2)#1-O(1)-C(2)	112.2(3)
		C(2)-O(2)-Se	116.64(15)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:
#1x, -y + 1/2, z

$\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_3$			
Se(1)-O(4)	1.571(4)	O(4)-Se(1)-O(2)	117.4(2)
Se(1)-O(2)	1.580(4)	O(4)-Se(1)-O(3)	117.9(3)
Se(1)-O(3)	1.588(4)	O(2)-Se(1)-O(3)	118.3(2)
Se(1)-O(1)	1.992(4)	O(4)-Se(1)-O(1)	101.83(19)
O(1)-C(4)	1.465(6)	O(2)-Se(1)-O(1)	96.78(19)
O(1)-C(2)	1.473(6)	O(3)-Se(1)-O(1)	96.9(2)
C(1)-C(2)	1.477(7)	C(4)-O(1)-C(2)	115.3(4)
C(3)-C(4)	1.506(7)	C(4)-O(1)-Se(1)	118.9(3)
		C(2)-O(1)-Se(1)	115.5(3)
		O(1)-C(2)-C(1)	110.2(5)
		O(1)-C(4)-C(3)	112.6(5)

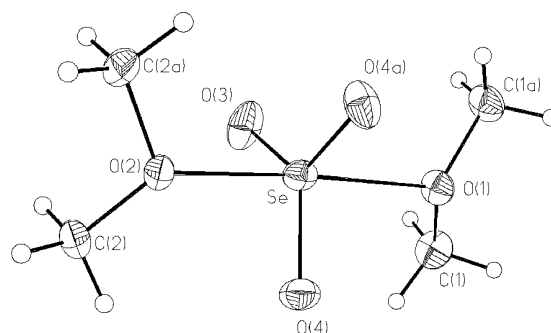


Fig. 2 A perspective view of $(\text{Me}_2\text{O})_2\cdot\text{SeO}_3$ (thermal ellipsoids drawn with 50% probability)

gonal bipyramide and not for the Se^{VI} more common shape of a distorted tetrahedron or octahedron. The displacement of the selenium atom from the plane of the three terminal oxygen atoms is 0.2336 Å. The length of the DA-bond Se-O (1.997 Å) is by about 0.116 Å longer than in $\text{pyO}\cdot\text{SeO}_3$ [7], that was till now the only adduct of selenium trioxide with an organic O-donor studied by X-ray structure analysis. The ethyl groups are oriented on the opposite side of the C-O-C plane, i.e. are in GG-conformation like in $\text{MgBr}_2\cdot(\text{Et}_2\text{O})_2$ [8]. The alignment of ethyl groups is not symmetric, the angles between $\text{H}_3\text{C-C}$ bonds and the C-O-C plane are different (121.8 resp. 113.7 $^\circ$).

In the molecule of $(\text{Me}_2\text{O})_2\cdot\text{SeO}_3$ depicted in Figure 2 the trigonal bipyramidal coordination around Se^{VI} , due to presence of two donor molecules, is almost undistorted. The selenium atom is displaced from the three terminal oxygen plane by only about 0.0097 Å. No intermolecular interactions were observed. The two donor-acceptor bonds are nearly of the same length and are considerably longer than the analogical bond in $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_3$. The terminal Se=O bonds have practically the same length in both donor-acceptor complexes. In the crystals of both compounds the molecules are arranged in layers parallel to the (010) plane with no apparent intermolecular contacts between layers.

Raman spectra

The Raman spectra of solid $(\text{Me}_2\text{O})_2\cdot\text{SeO}_3$ and $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_3$ are shown in Figures 3 and 4 together with the spectra of the corresponding liquid ethers. The lines dominating by their intensities in both spectra belong to symmetric stretching vibrations $\nu_s\text{SeO}_3$ at 881 cm^{-1} resp. 880 cm^{-1} . For all known donor-acceptor compounds of selenium trioxide with organic oxygen donors this band is localized within a narrow interval of 870 – 882 cm^{-1} . Weak lines at 976 and 982 cm^{-1} for $(\text{Me}_2\text{O})_2\cdot\text{SeO}_3$, or 971 and 976 cm^{-1} for $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_3$ belong to other two stretching vibrations of the SeO_3 group. The stretching vibrations $\nu_s\text{COC}$ and $\nu_{\text{as}}\text{COC}$ lie at 919 and 1098 cm^{-1} [9] for dimethyl ether. For diethyl ether they are usually assigned at 846 and 1120 cm^{-1} ,

Reaction of Selenium Trioxide with Dialkyl Ethers

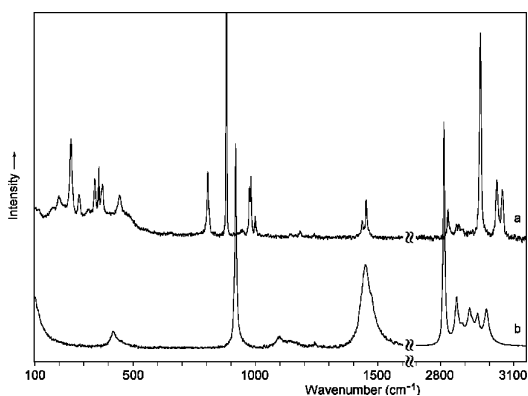


Fig. 3 Raman spectra of solid $(\text{Me}_2\text{O})_2\cdot\text{SeO}_3$ (a) and liquid Me_2O (b)

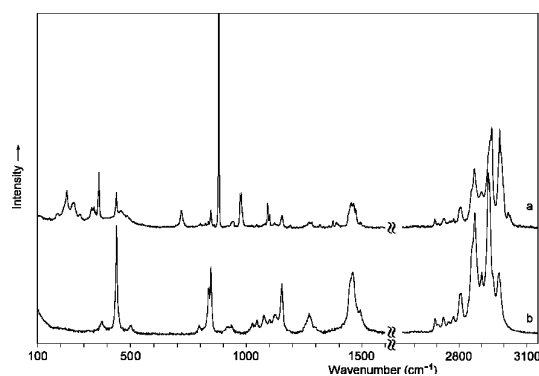


Fig. 4 Raman spectra of solid $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_3$ (a) and liquid Et_2O (b)

although it is known that in this range the molecular vibrations of diethyl ether are not too characteristic [10]. Formation of the donor-acceptor bond results in the strong decrease of the corresponding wavenumbers – e.g., in the spectrum of $\text{MgI}_2\cdot(\text{Et}_2\text{O})_2$ lie $\nu_s\text{COC}$ and $\nu_{as}\text{COC}$ at 780 and 1040 cm^{-1} [11]. In accordance with composition of the adduct $(\text{Me}_2\text{O})_2\cdot\text{SeO}_3$ for each of that vibrations in spectrum two lines can be expected. Weak lines at 999 and 947 cm^{-1} correspond to $\nu_{as}\text{COC}$, while stronger lines for $\nu_s\text{COC}$ (805 and 809 cm^{-1}) overlap. Lines of analogical vibrations for $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_3$ lie at 941 and 719 cm^{-1} . The result of stronger DA-interaction in $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_3$ is the decrease of $\nu_s\text{COC}$ with respect to $(\text{Me}_2\text{O})_2\cdot\text{SeO}_3$ by almost 100 cm^{-1} . Donor-acceptor bonds in both complexes are relatively long and therefore weak. Because of this, Raman lines of the corresponding stretching vibrations lie below 400 cm^{-1} , together with deformation vibrations of the SeO_3 group and, therefore, could not be identified.

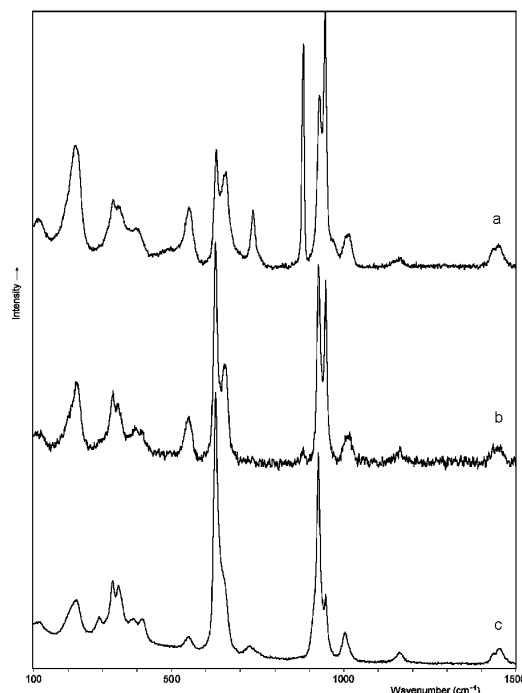


Fig. 5 Monitoring of transformation of $(\text{Me}_2\text{O})_2\cdot\text{SeO}_3$ to dimethylselenic and selenic acid by Raman spectra. (a) 15 min. (b) 16 hours (c) 6 weeks after melt of solid sample

Raman spectra of Me_2O and $(\text{Me}_2\text{O})_2\cdot\text{SeO}_3$ in the range 2800 – 3100 cm^{-1} differ markedly. A small shift of lines to higher values and striking changes of intensity occur. This indicates that the donor-acceptor bond formation affect not only the COC bonds but CH bonds in methyl groups, too. The character of the corresponding range in the spectra of liquid diethyl ether and $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_3$ is similar, even though in liquid diethyl ether the equilibrium between TT- and TG-isomers has been assumed [10], and in the solid etherates of MgX_2 as well as in complex $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_3$ the donor molecule of diethyl ether accept GG-conformation.

The Raman spectra measured few minutes after solid $(\text{Me}_2\text{O})_2\cdot\text{SeO}_3$ have melted (Figure 5a) show that the transformation of the adduct to dimethylselenic acid ($\nu_s\text{SeO}_2$ 946, $\nu_{as}\text{SeO}_2$ 1017, $\nu_s\text{SeOC}$ 631, $\nu_{as}\text{SeOC}$ 660, $\nu_s\text{SeOSe}$ 552 and $\nu_{as}\text{SeOSe}$ 660 cm^{-1}) and dimethylselenic acid ($\nu_s\text{SeO}_2$ 929, $\nu_{as}\text{SeO}_2$ 1005, $\nu_s\text{SeOC}$ 631 and $\nu_{as}\text{SeOC}$ 660 cm^{-1}) is relatively fast. Observed wavenumbers of (mentioned above) stretching vibrations are in a good agreement with published data [12]. The formation of these compounds is probably preceded by the release of one molecule of dimethyl ether, connected with a significant contraction of the remaining donor-acceptor bond Se-O. This leads to the decrease of $\nu_s\text{COC}$ from 805 to 738 cm^{-1} .

The latter value is close to the wavenumber of the analogical vibration in Raman spectra of $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_3$ (719 cm^{-1}) where the donor-acceptor bond is shorter by about 25 pm compared to $(\text{Me}_2\text{O})_2\cdot\text{SeO}_3$, while the wavenumbers of stretching vibrations in SeO_3 group remains almost unchanged.

From the spectrum in Figure 5a can be seen that the concentration of dimethylester of diselenic acid is higher than that of dimethylester of selenic acid. After 16 hours at laboratory temperature the concentration of the adduct is near to zero (Figure 5b), and the equilibrium between the two esters shifts to the selenic acid derivative. Even after six weeks the conversion to dimethylester of selenic acid is not quantitative, and dimethyl ether is still present in the reaction mixture (Figure 5c). Undesirable redox reactions leading to Se^{V} compounds were not observed in this system.

The conversion of $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_3$ to diselenic and selenic acids esters is faster aside from the presence of diethyl ether excess or if is the reaction mixture generated only from melted $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_3$. After about one hour the presence of the adduct could not be detected. The formation of $\text{py}\cdot\text{SeO}_3$ after addition of pyridine to the "solution" of selenium trioxide in diethyl ether described in [3], and taken as a proof of the presence of $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_3$ is obviously the consequence of the reaction of the base with the present diethylester of diselenic acid. Approximately 30 minutes after melting of $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_3$, the solid, Se^{IV} containing product of a redox reaction, can be observed. In the presence of an excess of diethyl ether the formation of this product took several hours.

From the spectral data mentioned above it is obvious that the structure of the two adducts in the liquid phase is equivalent and, therefore, the mechanism of their transformation to esters is identical. They can form transitional dimers (as can be observed in the structure of solid $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_3$) which are quickly stabilized via the dialkyl ether molecule elimination, and subsequent intermolecular rearrangement of the alkyl group which leads to the formation of dialkylesters of diselenic acid. Its consecutive reaction with free molecule of dialkyl ether provide dialkylesters of selenic acid. The stability of $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_3$ in the solid state results from the large distances between separate dimers fixed in the crystal lattice. Long distances make the intramolecular rearrangement of ethyl group impossible, too. In solid $(\text{Me}_2\text{O})_2\cdot\text{SeO}_3$ the formation of intermediate dimers is excluded due to the presence of two donor molecules.

NMR-spectra

In ^{77}Se NMR spectra of the reaction system $\text{Et}_2\text{O}/\text{SeO}_3$ the triplet with the chemical shift at 1011 ppm belongs to $(\text{EtO})_2\text{Se}_2\text{O}_5$. The intensity of this triplet is the highest at the beginning of the measurement, and decreases continuously during the course of the reaction. The other signal (at $\delta = 1010$) can be observed near this triplet at temperatures below $-30\text{ }^\circ\text{C}$. It is possible to ascribe this signal to the dimer $(\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_3)_2$ which we expect to be an intermediate

of $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_3$ conversion to $(\text{EtO})_2\text{Se}_2\text{O}_5$. The quintet, whose intensity increases constantly as the reaction proceeds has the value of its chemical shift (1035 ppm) in a very good agreement with that reported for $(\text{EtO})_2\text{SeO}_2$ in dichloromethane solution (1047 ppm [13]). The broad line whose intensity decreases, and chemical shift changes from 1050 to 1000 ppm during the reaction, belongs to the adduct $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_3$. In ^1H NMR spectra, quaternions of triplets (t) and quartets (q) belonging to four ethyl groups of four stable compounds can be observed. The most intense couple of multiplets (1.20 ppm (t), 3.57 ppm (q)) corresponds to diethyl ether. The other three couples of multiplets can be assigned on the basis of the changes of their intensity during the reaction, to $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_3$ (1.63 ppm (t), 4.77 ppm (q)), to $(\text{EtO})_2\text{Se}_2\text{O}_5$ (1.51 ppm (t), 4.81 ppm (q)) and $(\text{EtO})_2\text{SeO}_2$ (1.44 ppm (t), 4.49 ppm (q)).

For the $\text{Me}_2\text{O}/\text{SeO}_3$ reaction mixture we obtained fully consistent results. This confirms analogous mechanism of conversion, despite of the difference of solid adducts composition. The systems differ only in a slower transformation and in the absence of redox reactions in case of the $\text{Me}_2\text{O}/\text{SeO}_3$ reaction mixture. The quartet at 1029 ppm in ^{77}Se NMR spectra belongs to $(\text{MeO})_2\text{Se}_2\text{O}_5$, while the insufficiently resolved multiplet (septet) at 1049 ppm can be assigned, in relation to its shift, to $(\text{MeO})_2\text{SeO}_2$ (1053 ppm in CH_2Cl_2 [13]). For $\text{Me}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_3$, the signal at 1081 ppm remain unresolved. In addition, it is possible to observe a signal of a dimeric intermediate at 1028 ppm at temperatures below $-10\text{ }^\circ\text{C}$. The weak signal with the chemical shift of 1088 ppm probably belongs to $(\text{Me}_2\text{O})_2\cdot\text{SeO}_3$ which is in equilibrium with $\text{Me}_2\text{O}\cdot\text{SeO}_3$ at lower temperatures. In ^1H NMR spectrum of this reaction mixture four singlets could be expected, but the signals are too broad and overlap partially, so that only three distinct signals have been observed.

3 Experimental

Selenium trioxide $(\text{SeO}_3)_4$ was prepared by dehydration of selenic acid by action of phosphorus pentoxide [14,15] and was resublimed *in vacuo*. Dimethyl ether was prepared by the reaction of methanol with sulfuric acid. Both ethers were purified and dried by common procedures. All operations were performed in Schlenk tubes under dry air. Elemental analyses of Se^{IV} and Se^{VI} were performed volumetrically using iodometric method [16]. Raman spectra were recorded on a Raman module FRA 106/S connected with Bruker IFS 55 Equinox spectrometer. The samples were measured directly in Schlenk tubes, the spectra were excited by the 1064 nm line of a Nd:YAG laser (350 mW). Because of the presence of dominant lines in Raman spectra of both DA-complexes it was necessary to report the line intensities within a scale ranging from 0 to 100. ^1H - and ^{77}Se - NMR spectra were recorded on an Avance Bruker 500 DRX (500 MHz) instrument. ^1H chemical shifts are reported downfield with respect to SiMe_4 (TMS), ^{77}Se shifts to Me_2Se . Measurements were performed in the temperature interval from $-70\text{ }^\circ\text{C}$ to $10\text{ }^\circ\text{C}$ in a coaxial cell system, locking on D_2O (over $5\text{ }^\circ\text{C}$) and $[\text{D}_6]\text{acetone}$ (for low temperature measurements).

The intensity data were collected on a KUMA KM-4 CCD kappa-axis diffractometer using a graphite monochromatized $\text{Mo-K}\alpha$ radiation ($\lambda = 0.71069\text{ \AA}$). The structure was solved by direct

Reaction of Selenium Trioxide with Dialkyl Ethers

Table 2 Crystal data and structure refinement

	(Me ₂ O) ₂ ·SeO ₃	Et ₂ O·SeO ₃
Formula	C ₄ H ₁₂ O ₅ Se	C ₄ H ₁₀ O ₄ Se
Formula weight	219.10	201.08
Temperature [K]	120	120
λ/Å	0.71069	0.71069
System	orthorhombic	monoclinic
Space group	Pnma	P2 ₁ /n
a/Å	12.299(2)	6.8160(10)
b/Å	10.492(2)	13.313(3)
c/Å	6.3700(10)	7.985(2)
β/°	90	102.42(3)
Volume/Å ³	822.0(2)	707.6(3)
Z	4	4
F(000)	440	400
D/Mg/m ³	1.770	1.887
μ/mm ⁻¹	4.538	5.253
Absorption correction type	empirical	empirical
T _{max} /T _{min}	1.000/0.505	1.000/0.621
Crystal size/mm	0.2 x 0.1 x 0.05	0.1 x 0.1 x 0.07
ν range/°	3.31-28.27	3.42-28.36
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15 -13 ≤ k ≤ 13 -8 ≤ l ≤ 6	-9 ≤ h ≤ 6 -17 ≤ k ≤ 16 -10 ≤ l ≤ 10
Completeness to 2θ [%]	83.7	89.5
All reflections	5500	5170
Independent	1010	1646
R(int)	0.0787	0.0897
Refinement	Full-matrix least-squares on F ²	
Weight parameters (WGHT)	0.0546/0	0/0
Data/parameters	1010/54	1646/81
S on F ²	1.081	0.950
R-indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0346 ^a wR ₂ = 0.0847 ^b	R ₁ = 0.0638 ^a wR ₂ = 0.0631 ^b
R-indices (all data)	R ₁ = 0.0411 wR ₂ = 0.0880	R ₁ = 0.1506 wR ₂ = 0.0801
Δρ _{max} /Δρ _{min} /e.Å ⁻³	0.956; -0.947	0.779; -0.652

^a R₁ = Σ|F_o - |F_d|| / Σ|F_o| ^b wR₂ = [Σw(F_o² - F_c²)/ΣwF_o⁴]^{1/2}

Table 3 Atomic coordinates (x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² x 10³) for (Me₂O)₂·SeO₃ and Et₂O·SeO₃. U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

(Me ₂ O) ₂ ·SeO ₃				
	x	y	z	U _{eq}
Se	8603(1)	2500	457(1)	21(1)
O (1)	7575(3)	2500	3419(5)	18(1)
O (2)	9818(3)	2500	-2164(5)	32(1)
O (3)	7583(3)	2500	-1054(6)	34(1)
O (4)	9098(2)	3819(2)	1224(4)	27(1)
C (1)	6982(3)	3633(4)	3920(6)	27(1)
C (2)	9879(3)	3637(3)	-3417(6)	23(1)

Et ₂ O·SeO ₃				
	x	y	z	U _{eq}
Se (1)	1558(1)	8838(1)	9683(1)	16(1)
O (1)	3110(6)	8127(4)	8193(6)	15(1)
C (1)	4962(10)	9183(5)	6610(9)	24(1)
C (2)	5090(10)	8560(6)	8160(10)	22(1)
C (3)	4242(9)	6516(5)	9617(9)	24(1)
C (4)	2989(10)	7030(5)	8070(10)	14(1)
O (2)	-351(7)	8133(4)	9285(7)	24(1)
O (3)	1436(8)	9895(4)	8746(7)	33(1)
O (4)	2997(6)	8739(4)	11498(6)	32(1)

methods. Non-hydrogen atoms were refined anisotropically, while hydrogen atoms were inserted in calculated positions and isotropically refined assuming a "ride-on" model. Details of data collection and structure refinement are summarized in Table 2. Table 3 contains atomic parameters of non-hydrogen atoms. A list of interatomic distances and angles is in Table 1. The program package SHELX-97 [17] was used for the structure determination and structure refinement, the drawings were made by XP program of Bruker SHELXTL V5.1 [18] program package.

Crystallographic data for the structures reported in this paper have been deposited at the Cambridge Crystallographic Data Centre as supplementary publication numbers CCDC 199393 and 199394. Copies of the data can be obtained, free of charge, on application to CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (Fax: +44-1223-336033 or e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Preparation of Et₂O·SeO₃

Large excess of diethyl ether (7.4 g, 100 mmol) was condensed onto slightly pulverize selenium trioxide (0.5 g, 4 mmol) at liquid nitrogen temperature using vacuum line technique. Schlenk flask with the reaction mixture was very carefully warmed up to the melting point of diethyl ether (-116 °C), and under vigorous stirring warmed up slowly to -20 °C till a bright solution was formed. When a colorless solution was formed the reaction mixture was cooled to -70 °C immediately. Colorless crystals were formed in a few minutes. After pouring all liquid phase out and vacuum vaporization of residual solvent at -70 °C, crystals of the adduct Et₂O·SeO₃ (m.p. -9 °C) could be isolated at about 60% yield.

Raman spectrum: 187 (3), 226 (7), 256 (5), 283 (3), 334 (4), 344 (4), 352 (3), 367 (9), 441 (6), 461 (3), 486sh (2), 718 (3), 846 (3), 880 (100), 939 (2), 971 (6), 976 (6), 1043 (1), 1091 (4), 1099 (3), 1152 (3), 1270 (1), 1280 (1), 1316 (1), 1373 (2), 1388 (1), 1439sh (3), 1450 (5), 1461 (4), 1470 (4), 1492 (1), 2690 (2), 2731 (2), 2776 (2), 2802 (4), 2807 (4), 2856sh (7), 2867 (10), 2899 (6), 2938sh (15), 2944 (17), 2980 (16), 2987sh (13), 3018 (3), 3026 (2) cm⁻¹.

Preparation of (Me₂O)₂·SeO₃

4.6 g (100 mmol) of dimethyl ether was added onto 0.5 g (4 mmol) slightly pulverized selenium trioxide at liquid nitrogen temperature. The reaction mixture was warmed up first to the melting point of dimethyl ether (-138 °C), and then warmed up further carefully so that selenium trioxide could be dissolved in few minutes under vigorous stirring till a bright solution was formed at the lowest possible temperature (temperature of reaction mixture could not exceed 0 °C). After cooling the colorless solution (at least to -30 °C), very well grown, colorless needle crystals are formed. Residual solvent was poured out and the rest of solvent was boiled away under protective atmosphere at a low temperature. Crystals of adduct (Me₂O)₂·SeO₃ (m.p. +5 °C) could be isolated at a 90% yield.

Raman spectrum: 116 (4), 173 (4), 198 (5), 248 (12), 281 (6), 318 (4), 345 (7), 361 (9), 376 (7), 447 (5), 805 (8), 809sh (4), 881 (100), 976 (6), 982 (8), 999 (3), 1144 (1), 1182 (1), 1241 (1), 1436 (3), 1453 (5), 2830 (3), 2865 (2), 2874 (2), 2963 (17), 3029 (5), 3053 (4) cm⁻¹.

References

- [1] E.E. Gilbert, *Chem. Rev.* **1962**, 62, 549-589.
- [2] E.E. Gilbert, P.H. Groggins, *Unit Processes in Organic Synthesis*, 5th ed., McGraw-Hill Book Co., New York, N.Y., 1958, p. 303; cited from [1].
- [3] M. Schmidt, I. Wilhelm, *Chem. Ber.* **1964**, 97, 872-875.

- [4] J. Krejčí, L. Zbořilová, I. Horsák, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1967**, *32*, 3468-3475.
- [5] J. Toužín, K. Neplechová, Z. Žák, M. Černík, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2002**, *67*, 577-586.
- [6] J. Toužín, P. Kilián, Z. Žák, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 1617-1622.
- [7] L. Richtera, A. Pokluda, J. Toužín, unpublished result.
- [8] H. Schibilla, M.T. LeBihan, *Acta Crystallogr.* **1967**, *23*, 332-333.
- [9] Y. Kanazava, K. Nukada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1962**, *35*, 612-618.
- [10] H. Wieser, W.G. Laidlaw, P.J. Krueger, H. Fuhrer, *Spectrochim. Acta A* **1968**, *24*, 1055-1089.
- [11] H. Wieser, P.J. Krueger, *Spectrochim. Acta A* **1970**, *26*, 1349-1358.
- [12] R. Paetzold, H. Amoulong, *Z. Chem.* **1966**, *6*, 29-30.
- [13] N.P. Luthra, J.D. Odom, *Nuclear Magnetic Resonance and Elektron Spin Resonance Studies of Organic Selenium and Tellurium Compounds in The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds*, Vol. 1, S. Patai and Z. Rappoport (eds.), John Wiley Sons, New York, 1986, p. 218.
- [14] F. Toul, K. Dostál, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1951**, *16*, 531-541.
- [15] K. Dostál, J. Toužín, B. Blanka, *Scripta Fac. Sci. Nat. UJEP Brunensis, Chemia I*, **1977**, *7*, 1-6.
- [16] B. Blanka, P. Hudec, P. Mošna, J. Toužín, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1963**, *28*, 3434-3437.
- [17] G.M. Sheldrick, *SHELX-97 program package*, University of Goettingen, 1997.
- [18] G.M. Sheldrick, *SHELXTL V 5.1*, Bruker AXS GmbH.

