

А. А. Максименко, И. Д. Садеков, О. Е. Компан,
В. И. Минкин, Ю. Т. Стручков

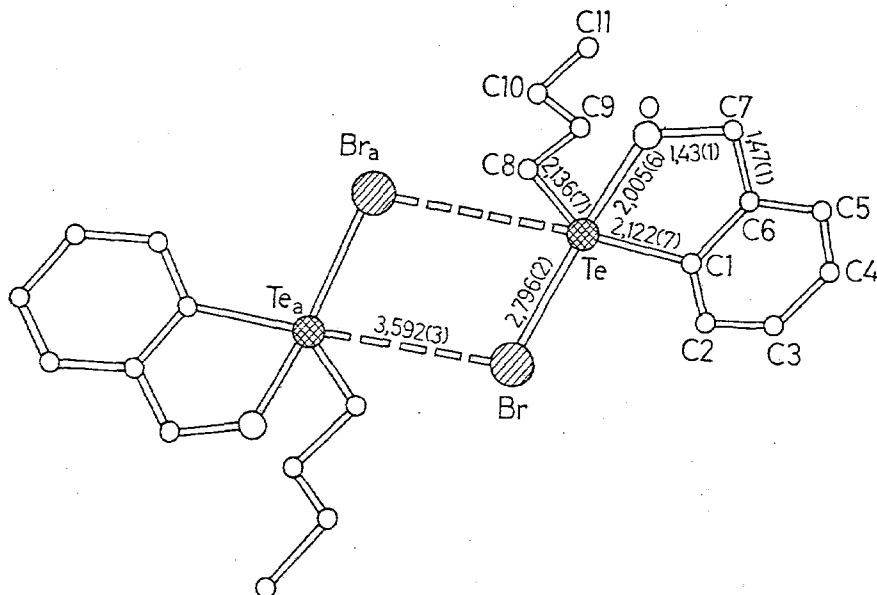
МОЛЕКУЛЯРНАЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА 1-БРОМ-1-БУТИЛ-3Н-БЕНЗОКСАТЕЛЛУРОЛА-2,1

Молекулярная и кристаллическая структура 1-бром-1-бутил-3Н-бензоксателлуrolа-2,1 определена методом рентгеноструктурного анализа. Без учета вторичных взаимодействий молекула содержит тетракоординированный атом Te с бисфеноидальной конфигурацией связей; угол между аксиальными атомами Br и O составляет $172,1^\circ$. Межмолекулярные контакты $\text{Te}\cdots\text{Br}$ ($3,592 \text{ \AA}$) связывают отдельные молекулы в плоские димеры, что дополняет координацию вокруг атома Te до октаэдрической.

Недавно нами был осуществлен синтез [1, 2] и изучены некоторые реакции [2] тетракоординированных производных новой гетероциклической системы 3Н-бензоксателлуrolа-2,1. Данное сообщение посвящено исследованию молекулярной и кристаллической структуры одного из этих соединений — 1-бром-1-бутил-3Н-бензоксателлуrolа-2,1 (I).

Строение молекулы I, нумерация атомов и длины связей приведены на рисунке, величины валентных углов даны в табл. 1.

Без учета межмолекулярных взаимодействий атом теллура имеет обычную для производных тетракоординированного теллура (тетрагалогениды теллура, σ -теллураны R_2TeX_2 и RTeX_3 , где X — галоген) [3] тригонально-бипирамидальную конфигурацию связей при атоме теллура. Наиболее электроотрицательные заместители (атомы Br и O) находятся в апикальных положениях, а угол между связями Te—O и Te—Br составляет $172,1^\circ$. Эта величина несколько больше найденных для углов между наиболее электроотрицательными заместителями в подобных по строению 1,1-дихлор-



Геометрия молекулы I

Валентные углы ω (град) в гетероцикле I

Угол	ω	Угол	ω
Br—Te—O	172,1(2)	C(1)—C(2)—C(3)	118,5(8)
Br—Te—C(1)	90,3(2)	C(2)—C(3)—C(4)	119,9(7)
O—Te—C(1)	82,4(3)	C(3)—C(4)—C(5)	121,0(8)
Br—Te—C(8)	87,2(2)	C(4)—C(5)—C(6)	121,3(9)
O—Te—C(8)	90,6(3)	C(1)—C(6)—C(5)	116,3(7)
C(1)—Te—C(8)	98,7(3)	C(1)—C(6)—C(7)	120,0(7)
Te—O—C(7)	116,1(4)	C(5)—C(6)—C(7)	123,7(8)
Te—C(1)—C(2)	127,8(6)	O—C(7)—C(6)	112,3(7)
Te—C(1)—C(6)	109,1(5)	Te—C(8)—C(9)	115,7(5)
C(2)—C(1)—C(6)	123,0(7)	C(8)—C(9)—C(10)	111,0(7)
		C(9)—C(10)—C(11)	112,3(7)

3,3-бис(трифторметил)-5-метил-3Н-бензоксатиоле-2,1 (II) ($167,6^\circ$) [4] и 3,3,3',3'-тетра(трифторметил)-1,1-спиробис[3Н-бензоксателлуоле-2,1] (III) ($160,5^\circ$) [5]. Длина связи Te—O (2,005 Å) несколько меньше, чем в спирани III (2,077 Å), но полностью совпадает с длиной связи Te—O_{акс}, определенной методом РСА для 3,3,3',3',4,4,4',4'-октаметил-1,1-спиробис[диоксателлуола-2,5,1] [6]. В то же время длины связей Te—C (Te—C_{алиф} 2,136 Å, Te—C_{аром} 2,122 Å) близки к найденным в спирани III.

Гетероциклический фрагмент молекулы I — практически плоский (отклонения атомов, входящих в состав гетерокольца, от плоскости не превышают 0,02 Å), а геометрические параметры этого фрагмента практически совпадают с таковыми для подобных фрагментов в спирани III.

Длина связи Te—Br в бензоксателлуоле составляет 2,796 Å, что превышает длины аналогичных связей в TeBr₄ и σ -теллуранах AgTeBr₃ и Rh₂TeBr₂, лежащие в пределах 2,49...2,68 Å [3]. В кристалле молекулы I образуют практически плоские димеры за счет межмолекулярных взаимодействий Te...Br(a) с расстоянием 3,592 Å при сумме ван-дер-ваальсовых радиусов 4,15 Å [7]. Из плоскости этого димера под углом $79,9^\circ$ к ней

Таблица 2

Атомные координаты ($\times 10^4$)
и эквивалентные температурные параметры ($\text{Å}^2 \times 10^3$)

Атом	x	y	z	$U_{\text{экв}}$
Te	3756(1)	5131(1)	2064(1)	16(1)
Br	6552(1)	5846(1)	1642(1)	31(1)
O	1711(7)	4757(3)	2514(6)	26(2)
C(1)	3958(9)	5875(4)	4051(8)	19(2)
C(2)	5138(9)	6446(5)	4694(8)	23(2)
C(3)	5009(10)	6888(5)	5986(9)	26(3)
C(4)	3728(10)	6736(5)	6610(9)	28(3)
C(5)	2575(10)	6171(5)	5964(9)	28(3)
C(6)	2636(9)	5713(5)	4639(8)	21(2)
C(7)	1406(9)	5102(5)	3874(9)	26(3)
C(8)	2242(10)	5861(5)	164(9)	28(3)
C(9)	1068(10)	6406(5)	615(9)	24(2)
C(10)	171(9)	6943(5)	-782(9)	24(2)
C(11)	-1107(11)	7465(5)	-401(10)	35(3)

выходят только бутильные группы. С учетом этих связей координационный полиэдр атома Те может рассматриваться как октаэдрический с НЭП в незанятом экваториальном положении.

Следует отметить, что подобные межмолекулярные взаимодействия характерны для галогенсодержащих σ -теллуранов, которые в кристаллическом состоянии в большинстве случаев существуют в димерной или полимерной формах за счет мостиковых связей $\text{Te} \dots \text{Br}$ [3]. Однако в исследованном нами соединении связи $\text{Te} \dots \text{Br}$ значительно длиннее мостиковых связей $\text{Te} \dots \text{Br}$, обнаруженных в TeBr_4 (3,05 Å) и арилтеллурибромидов (2,88...2,93 Å) [3].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез 1-бром-1-бутил-3Н-бензоксателлуrola-2,1 осуществлен по методике, приведенной в работе [2].

Кристаллы $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{BrOTe}$ (I) моноклинные, при -120°C : $a = 8,456(4)$, $b = 17,169(11)$, $c = 8,781(4)$ Å, $\beta = 109,55(4)^\circ$, $V = 1201(2)$ Å³, пр. гр. $P2_1/c$, $d_{\text{выч}} = 2,05$ г/см³, $Z = 4$.

Параметры ячейки и интенсивности отражений измерены на автоматическом дифрактометре РЗ/РС (λ MoK α , $\theta/2\theta$ -сканирование, $2\theta \leq 56^\circ$).

Структура расшифрована прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в анизотропном приближении по 2607 отражениям с $I > 4\sigma/I$. Положения атомов водорода определялись геометрически и далее уточнялись в приближении «наездника» с фиксированными $U_{\text{изо}} = 0,08$ Å². Окончательные значения R-факторов: $R = 0,051$, $R_w = 0,062$, $\text{GOOF} = 3,3$.

Все вычисления проводились по комплексу программ SHELXTL. Координаты неводородных атомов и их эквивалентные тепловые параметры приведены в табл. 2.

Авторы выражают благодарность Российскому Фонду Фундаментальных Исследований за финансовую поддержку проведенных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Максименко А. А., Садеков И. Д., Минкин В. И. // ЖОХ. — 1990. — Т. 60. — С. 471.
2. Садеков И. Д., Максименко А. А., Захаров А. В., Ривкин Б. Б. // ХГС. — 1994. — № 2. — С. 275.
3. Садеков И. Д., Рыбалкина Л. Е., Мовшович Д. Я., Булгаревич С. Б., Коган В. А. // Усп. химии. — 1991. — Т. 60. — С. 1229.
4. Martin L. D., Perozzi E. F., Martin J. C. // J. Amer. Chem. Soc. — 1979. — Vol. 101. — P. 3595.
5. Michalak R. S., Wilson S. R., Martin J. C. // J. Amer. Chem. Soc. — 1984. — Vol. 106. — P. 7529.
6. Denney D. B., Denney D. Z., Hammond P. J., Hsu Y. F. // J. Amer. Chem. Soc. — 1981. — Vol. 103. — P. 2340.
7. Pauling L. The Nature of the Chemical Bond. — 3rd ed. — Ithaca; New York: Cornell Univ. Press, 1960.

Научно-исследовательский институт
физической и органической химии Ростовского
государственного университета,
Ростов-на-Дону 344104

Поступило в редакцию 25.01.94

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова РАН,
Москва 117813