

Э. Лукевиц, П. Арсенян, С. Беляков, О. Пудова

## МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА СЕЛЕНОФЕНОВ И ТЕЛЛУРОФЕНОВ

(ОБЗОР)

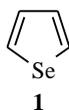
Обобщены и проанализированы результаты рентгеноструктурных исследований соединений, в состав которых входит селенофеновый и теллуорофеновый фрагменты. Рассмотрены особенности строения незамещенных селенофена и теллуорофена, их моно-, ди-, три- и тетразамещенных производных, а также структура комплексов селенофенов и теллуорофенов с переходными металлами.

**Ключевые слова:** селен, селенофен, теллур, теллуорофен, молекулярная структура.

Возросший в последние годы интерес к соединениям селенофена и теллуорофена объясняется открытием ряда производных с выраженной биологической активностью. Изучено влияние селенофенового или теллуорофенового фрагмента в порфириновом макроцикле на противораковую активность, установлено, что гликозилированные производные селенофена являются ингибиторами инозин-5'-монофосфатдегидрогеназы. Исследования в области органических  $\pi$ -сопряженных олигомеров, содержащих селенофеновый или теллуорофеновый фрагменты, представляют большой интерес для получения перспективных материалов, обладающих полупроводниковыми и оптико-электронными свойствами. Биологическая активность и физико-химические свойства селенофенов и теллуорофенов в первую очередь определяются особенностями их строения, поэтому в нашем обзоре обобщены данные РСА различных производных селенофена и теллуорофена.

### 1. Селенофены

Результаты многочисленных попыток определить геометрические параметры и строение молекулы незамещенного селенофена [1–4] крайне противоречивы. Наибольшие различия связаны с вопросом копланарности атомов гетероцикла. Позднее для уточнения параметров простейшего незамещенного селенофена **1** использовали метод микроволновой спектроскопии. Микроволновые спектры селенофена, 2,5-дидейтероселенофена и тетрадейтероселенофена снимали при температуре 233 К [5]. Структуру молекулы селенофена определяли методом Кречмана–Костейна [6, 7]. Длины связей и значения углов селенофена, вычисленные по вращательным постоянным, свидетельствуют о совершенно плоской структуре молекулы (табл. 1).



Т а б л и ц а 1

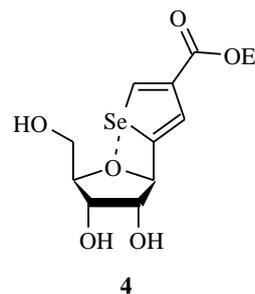
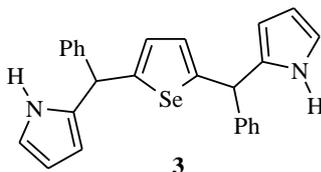
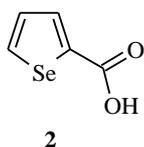
Геометрические параметры селенофена

Связь	Длина связи, Å	Угол	
Se–C2	1.8547 ± 0.0009	C5–Se–C2	87°46' ± 4'
C2–C3	1.3695 ± 0.0012	Se–C2–C3	111°34' ± 8'
C3–C4	1.4332 ± 0.0030	C2–C3–C4	114°33' ± 6'
C2–H2	1.0700 ± 0.0013	Se–C2–H2	121°44' ± 3'
C3–H3	1.0792 ± 0.0011	C4–C3–H3	122°52' ± 5'

Особенностью структуры селенофен-2-карбоновой кислоты (**2**) [8] является то, что в монокристалле молекула существует в виде димера, связанного водородными связями (табл. 2).

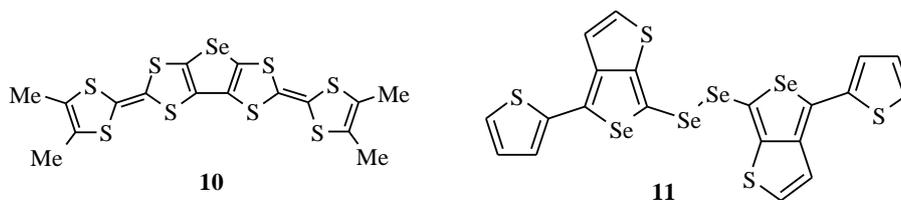
По данным РСА пиррольные кольца 2,5-бис[(2-пирролил)фенилметил]-селенофена (**3**) [9] находятся в *транс*-положении относительно селенофенового кольца. Плоскости центрального селенофена и терминальных пиррольных циклов образуют двугранные углы (31.3(6)° и 65.7(5)°), свидетельствующие о спиралевидной форме молекулы в твердом состоянии (табл. 2).

В молекуле этилового эфира 2-β-D-рибофуранозилселенофен-4-карбоновой кислоты (**4**) [10] селенофеновое кольцо планарно и копланарно с этоксикарбонильной группой в положении 4 гетероцикла. Из-за внутримолекулярного взаимодействия селена с кислородом тетрагидрофуранового кольца эти атомы находятся в цисоидном положении относительно друг друга (расстояние Se···O составляет 3.12 Å). Торсионный угол O–C–C–Se относительно гликозидной связи C–C равен 46.3°.



Связи Se–C в 2,3,4,5-тетрафенилселенофене (**5**) [11] различаются по длине (1.82(3) и 1.92(3) Å) из-за стерически объемных фенильных заместителей, расположенных относительно селенофенового кольца наподобие пропеллера. В молекуле тетраметоксикарбонилселенофена (**6**) [12] стерические затруднения меньше и связи более выравнены (табл. 2).





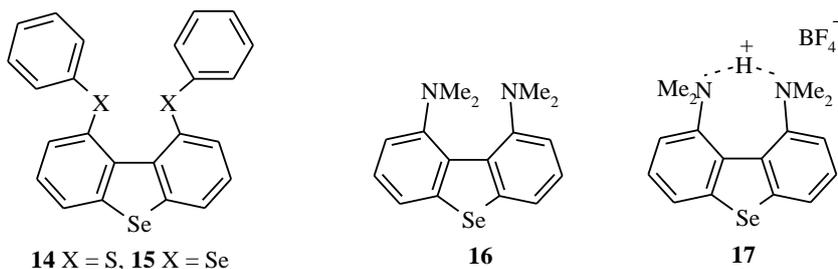
В молекулярной ячейке бис{4-(2-тиенил)селеноло[3,4-*b*]тиофен-6-ил}-диселенида (**11**) [16] находятся 8 молекул ( $Z = 8$ ). Конденсированная селенолотиофеновая группа практически планарна. Сера терминального тиофенового кольца и атом селена в селенофене находятся в трансoidalном положении относительно друг друга (торсионный угол равен  $170.3^\circ$ ). Отличительной особенностью данной структуры является то, что две конденсированные части молекулы лежат в разных плоскостях параллельно друг другу и соединены диселенидным мостиком ( $\text{Se-Se} = 2.390(2) \text{ \AA}$ ). Внутримолекулярное расстояние между селенофеновыми атомами селена ( $\text{Se}\cdots\text{Se}$ ) составляет  $3.620(1) \text{ \AA}$ .

Аннелированные с шестичленным 1,4-диселениновым гетероциклом бензо[*b*]селенофеновые фрагменты соединения **12** [17] существенно влияют на геометрические параметры центрального цикла. Диселениновое кольцо принимает почти идеальную конформацию скрученной ванны. Геометрия селенофеновых циклов фактически совпадает с незамещенным селенофеном. Молекула в целом имеет V-образную форму (конформация бабочки) с перегибом по линии  $\text{Se-Se}$  диселенинового кольца. Обе половины молекулы практически плоские, двугранный угол между ними составляет  $123.5^\circ$ . В кристалле дибензо[*b*]селенофено[2,3-*b*;2,3-*e*]-1,4-диселенина (**12**) обнаружены межмолекулярные контакты  $\text{Se}\cdots\text{Se}$ , более короткие, чем удвоенный ван-дер-ваальсов радиус атома селена ( $4.0 \text{ \AA}$ ). Так, между соседними молекулами, упакованными в стопки, межмолекулярные расстояния  $\text{Se}\cdots\text{Se}$  равны  $3.887(2) \text{ \AA}$ .



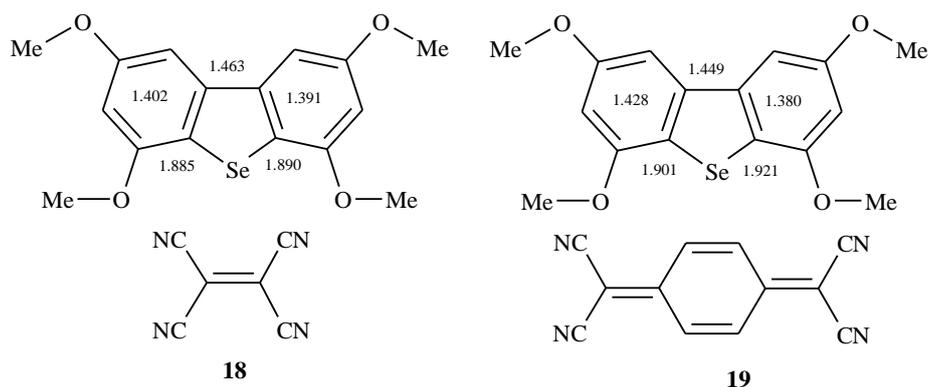
Пяти- и шестичленные циклы дибензоселенофена (**13**) [18] являются практически планарными, двугранный угол между бензольными кольцами не превышает  $1.2^\circ$ . Связь  $\text{Se-C}$  в дибензоселенофене ( $1.899(5) \text{ \AA}$ ) удлинена по сравнению с незамещенным селенофеном. Межмолекулярный контакт между атомами селена  $\text{Se}\cdots\text{Se}$  двух соседних молекул составляет  $3.887(2) \text{ \AA}$ .

Планарность селенофеновых циклов в изоструктурных 1,9-дифенилтио- и 1,9-дифенилселенидобензоселенофенах (соединения **14** и **15**) [19] несколько искажена. Деформации вызваны объемными  $\text{PhS}$  и  $\text{PhSe}$  заместителями, значения двугранных углов между плоскостями бензольных колец порядка  $6.6\text{--}8.5^\circ$ . Укороченное  $\text{S}\cdots\text{S}$  взаимодействие в соединении **14** ( $2.973(1) \text{ \AA}$ ) меньше  $\text{Se}\cdots\text{Se}$  контакта в аналоге **15** ( $3.070(1) \text{ \AA}$ ).

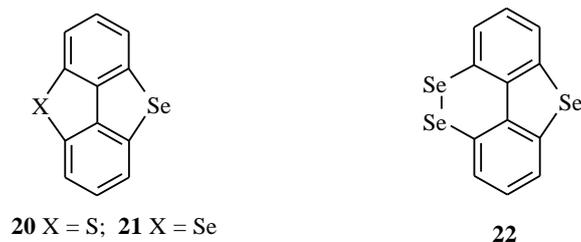


Конденсированные бензольные кольца молекулы 1,9-бис(диметиламино)дибензоселенофена (**16**) [20] не образуют идеальной плоскости с селенофеновым гетероциклом из-за стерического напряжения диметиламиногрупп. Конденсированная система тетрафторбората дибензоселенофена **17** [20] более планарна. Протонирование аминогруппы уменьшает расстояние между атомами азота N...N с 2.823 до 2.573 Å, угол N...H...N составляет 175°.

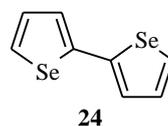
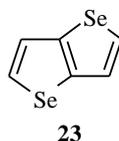
При взаимодействии 2,4,6,8-тетраметоксидибензоселенофена с тетрацианоэтиленом и тетрацианохинодимером образуются комплексы с переносом заряда **18** и **19** [21]. Геометрические параметры селенофеновых фрагментов этих комплексов очень незначительно отличаются от дибензоселенофена **13**.



По данным РСА молекулы дибензо[bc,fg]селенатиапенталена (**20**) и дибензо[bc,fg]диселенапенталена (**21**) [22] абсолютно планарны. Связи Se–C удлинены (1.911–1.930 Å) по сравнению с дибензоселенофеном, однако селенофеновая C3–C4 связь укорочена (1.38 Å, **21**). Введение второго атома селена в один из гетероциклов дибензодиселенапенталеновой системы (соединение **22**) приводит к потере планарности (торсионный угол 13.9°). Длина диселеновой Se–Se связи составляет 2.32 Å.

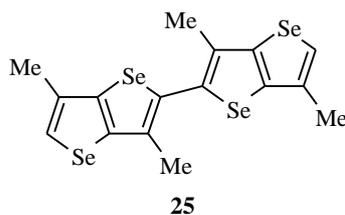


При сравнении геометрических параметров селеноло[3,2-*b*]селенофена (**23**) [23] с тиенотиофеновым аналогом установлено, что длины С–С связей [23] с тиенотиофеновым аналогом установлено, что длины С–С связей аналогичны, а угол С–Se–С меньше ( $86.1(3)^\circ$ ), чем С–S–С ( $91.2^\circ$ ) из-за более длинных связей С–Se ( $1.93(2)$  и  $1.84(2)$  Å).

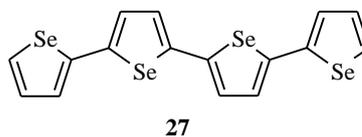
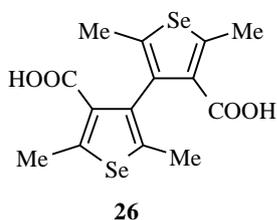


Молекула 2,2'-биселенофена (**24**) [24] имеет планарную трансoidную конформацию. Молекулярные слои упакованы в кристалле в виде елочки под углом  $60.6^\circ$ . Как и в битиофене, в соединении **24** отсутствуют межмолекулярные взаимодействия между соседними молекулами.

Исследование структуры 2,2'-би[3,6-диметилселеноло[3,2-*b*]селенофена] (**25**) [25] показало, что в твердом состоянии молекула находится в *s-cis*-конформации. Практически планарные селенолоселенофеновые фрагменты образуют двугранный угол ( $69.5^\circ$ ). Столь большое значение двугранного угла обусловлено стерическими затруднениями, создаваемыми двумя β-метильными группами. Связь между селенолоселенофенами короче ( $1.46$  Å) одинарной С–С связи, что позволяет предположить наличие сопряжения между двумя ароматическими группами.



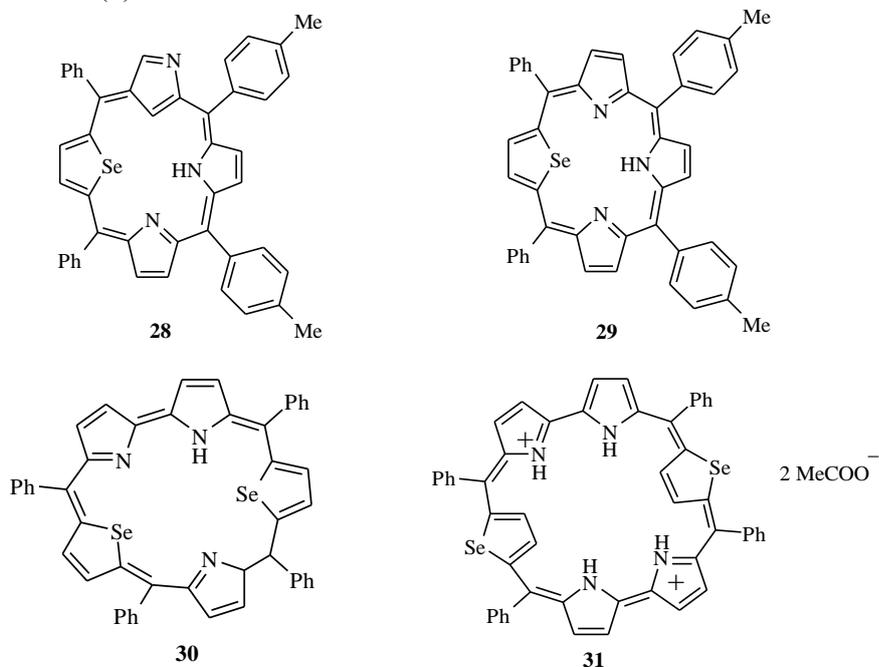
Длины связей и значения углов гетероцикла в молекуле 4,4'-дикарбокси-2,2',5,5'-тетраметил-3,3'-биселенофена (**26**) [26] не отличаются от описанных выше. Плоскости двух селенофеновых циклов практически ортогональны (двугранный угол ( $96^\circ$ )) с карбоксильными группами в трансoidном положении. Все молекулы биселенофена **26** связаны водородными связями ( $\sim 2.651(13)$  Å), образуемыми карбоксильными группами.



Крайне интересна структура α-кватерселенофена (**27**) [27]. Торсионные углы ( $176.76$ ,  $180.0$  и  $-176.76^\circ$ ) свидетельствуют о практической планарности молекулы. Все селенофеновые циклы находятся в трансoidном положении. Связь С–С между центральными селенофенами ( $1.405$  Å)

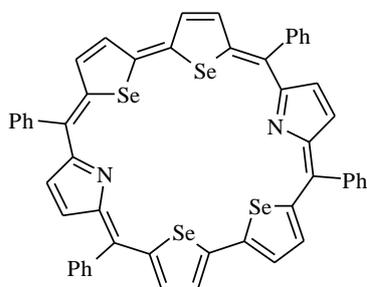
короче связи C–C с терминальными гетероциклами (1.425 Å), а угол C–Se–C в терминальных селенофенах на 1° меньше (88.13°), чем во внутренних (89.29°).

В последние годы синтезирован ряд порфириновых производных, в которых один или несколько пиррольных гетероциклов заменены селенофеновыми. Пиррольные циклы 5,20-дифенил-10,15-бис(*n*-толил)-21-селенапорфирина (**28**) [28] разупорядочены, селенофеновый гетероцикл не включен в делокализацию макроцикла. У стереоизомерного селенапорфирина **29** [29] все атомы азота повернуты внутрь макроцикла. Длины связей Se–C в селенапорфинах **28** (1.893(8) Å) и **29** (1.850(7) и 1.868(7) Å) соответствуют значениям ковалентных Se–C связей. Макроцикл **30** [30] практически планарен. Одно селенофеновое кольцо имеет обычную структуру, а для другого характерно образование мезоформы. Иминовый атом водорода делокализован по всем пиррольным кольцам, что приводит к разупорядоченности молекулы. Расстояние между иминовым атомом водорода и атомами селена в кристаллическом состоянии составляет 2.63(17) и 2.28(17) Å. Расстояние Se···Se в 22π-диселенапорфирине **30** равно 3.9315(8) Å.



Молекулярная ячейка 5,10,19,24-тетрафенил-30,33-диселенарубурина **31** [9] содержит две независимые молекулы ( $Z = 2$ ), одна из которых сольватирована метанолом. Как и в порфирине **30**, один из селенофенов существует в мезоформе. Селенофеновый и мезоселенофеновый гетероциклы развернуты таким образом, что селеновые атомы направлены к внешней стороне макроцикла. Двугранный угол между плоскостями селенофена и близлежащего пиррола составляет 23.01°. Двойные связи селенофенового кольца равны 1.381(14) и 1.390(13) Å, а одинарная – 1.412(13) Å. Во втором гетероцикле длины C2–C3 (1.409(14) и 1.414(14) Å) и C3–C4 (1.366(14) Å) связей подтверждают образование мезоформы.

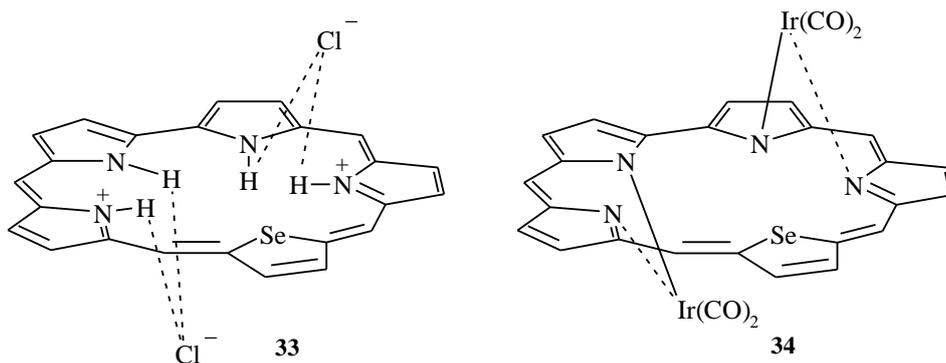
В кристаллическом состоянии макроцикл соединения **32** [31] лишь незначительно отклоняется от планарности. Одно из селенофеновых колец биселенофена повернуто на  $6.18^\circ$  относительно другого. Биселенофеновые фрагменты находятся в *син*-конформации, благодаря чему расстояния между атомами селена в биселенофеновых фрагментах равны 3.468 (для мезоселенофена) и 3.566 Å (для селенофена).



**32**

Дигидрохлорид 2,8,17,23-тетраметил-3,7,18,22-тетраэтил-27-селена-сапферина (**33**) [32] представляет собой сапфериную плоскость с двумя хлорид-анионами, выходящими по разные стороны макроцикла. Расстояния между атомами хлора и азота составляют 3.031(2) и 3.119(2) Å, а между двумя хлорид-анионами – 5.337(2) Å. Селенофеновый гетероцикл участвует в  $\pi$ -делокализации сапферина и существует в мезоформе (C2–C3, 1.419(4) Å, C3–C4, 1.364(6) Å).

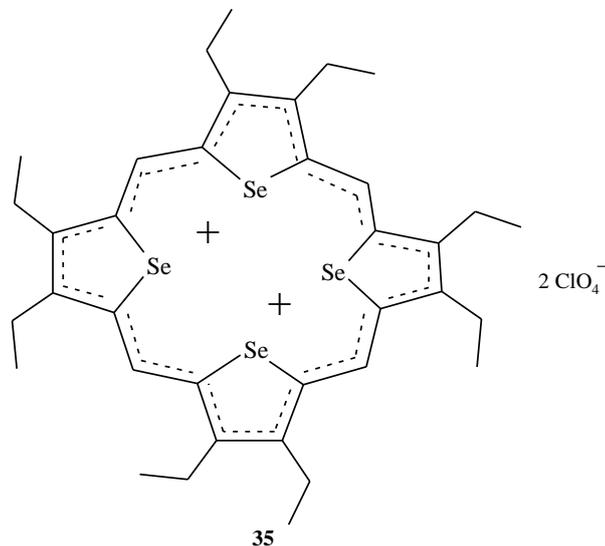
Как и в дигидрохлориде, в нейтральном иридиевом комплексе **34** [32] атомы металла расположены по разные стороны цикла. Атом селена не участвует в координировании металла. Иридиевые атомы связаны лишь с пиррольными атомами азота макроцикла. Расстояние между атомами иридия  $\text{Ir} \cdots \text{Ir}$  составляет 4.233(1) Å, а  $\text{Ir}-\text{N}$  связи равны 2.100(1) и 2.076(6) Å. Углеродные C–C связи селенофенового фрагмента практически идентичны (C2–C3, 1.421(10), C3–C4, 1.412(5) Å) из-за высокого уровня делокализации макроцикла **34**.



(lkz eghj o tybz fkr bknyst ueggs yt erf p f ys)

Рентгеноструктурный анализ молекулы перхлората октаэтилтетраселенапорфирина **35** [33] показал, что макроцикл не планарен. Однако, поскольку молекула существует в виде дикатиона, она является центросимметричной, а плоскости селенофеновых колец образуют друг с другом

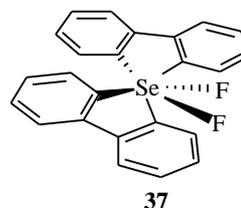
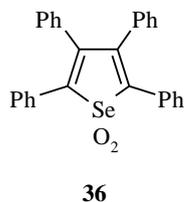
двугранные углы 24.3 и 30.5°. Полуторные связи C2–C3, C3–C4 и C4–C5 селенофенов практически одинаковы (порядка 1.40–1.44 Å), а наименьшее расстояние между атомами селена (Se···Se) равно 2.9 Å, что на 1.1 Å меньше суммы их ван-дер-ваальсовых радиусов.



## 2. Гипervalентные производные селенофена

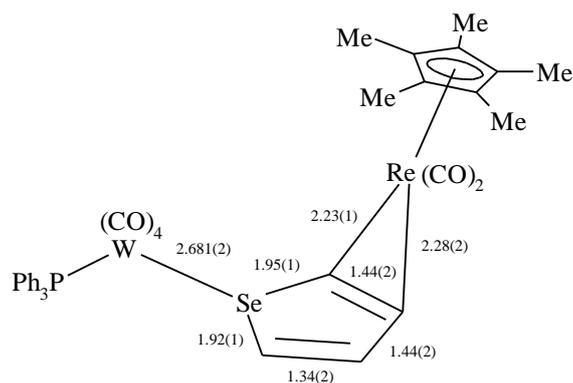
2,3,4,5-Тетрафенилселенофен-1,1-диоксид (**36**) [34] образуется при окислении исходного селенофена двумя эквивалентами пероксида ацетона. Пятичленный гетероцикл является практически планарным, но длины связей (C2–C3 1.354, C3–C4 1.516, C4–C5 1.345 Å) свидетельствуют о потере ароматичности. Все фенильные группы не копланарны, а образуют конформацию с пятичленным циклом типа пропеллера. Угол C–Se–C равен 91.1(2)°.

В элементарной ячейке бис(2,2'-бифенилилен)-1,1-дифторселенурана (**37**) [35] находятся 4 молекулы ( $Z = 4$ ) вместе с четырьмя молекулами хлористого метилена. Рацемическая смесь содержит два типа селеновых центров, имеющих два бифенилиленовых лиганда и два атома фтора. Атом селена имеет искаженную октаэдрическую геометрию с двумя атомами фтора в цисоидном положении. Длины Se–F связи (1.853(4) Å) и ковалентной связи (1.88 Å) практически совпадают.

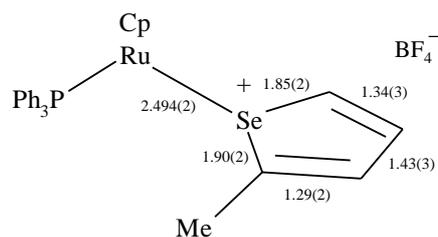


### 3. Комплексы селенофенов с переходными металлами

По данным низкотемпературного РСА (203 К) селенофеновое кольцо вольфраморениеиевого комплекса **38** планарно [36]. Координированная с рением C2–C3 связь (1.44(2) Å), а также Se–C2 (1.95(1) Å и Se–C5 (1.92(1) Å) связи несколько удлинены по сравнению со связями свободного селенофена. Атом селена в молекуле пирамидален, а структура селенофенового кольца сильно изменена из-за координации с двумя металлами.



**38**



**39**

В молекуле 2-метилселенофенового комплекса с рутением **39** [37] селенофеновое кольцо планарно и отклонение от плоскости не превышает  $0.89^\circ$ . Атом рутения связан не со всеми атомами селенофенового кольца, а только с селеном. Длина связи Ru–Se составляет 2.494(2) Å, что на 0.102 Å больше длины Ru–S связи в тиофеновом аналоге. Атом селена имеет тригональную геометрию. Угол C–Se–C равен  $88(1)^\circ$ .

### 4. Теллурофены

Впервые геометрические параметры теллурофена **40** [38] были определены в 1973 г. с помощью микроволновой спектроскопии. Позднее для уточнения структуры гетероцикла использовали расчеты на основе спектра ЯМР  $^1\text{H}$  в нематофазном растворителе и рентгеноструктурные данные (табл. 3) [39, 40]. Длина связи Te–C2 несколько больше, чем длина Se–C2 связи в селенофене (1.8547 Å), а угол C2–Te–C5 меньше угла C2–Se–C5 селенофена, так как диаметр атома теллура больше, чем атома селена.



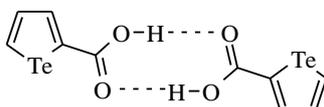
40

Т а б л и ц а 3

Геометрические параметры теллуροфена

Связь	Длина связи, Å	Угол	Град.
Te–C2	2.046	C5–Te–C2	82.00
C2–C3	1.371	Te–C2–C3	111.83
C3–C4	1.478	C2–C3–C4	116.76
C2–H2	1.074	Te–C2–H2	122.93
C3–H3	1.079	C4–C3–H3	121.59

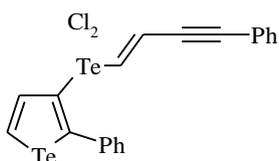
По данным РСА молекулярная ячейка теллуροфен-2-карбоновой кислоты (**41**) [41] состоит из димера двух кристаллографически неэквивалентных молекул, связанных между собой водородными связями. Две молекулы димера слегка смещены относительно друг друга, двугранный угол между плоскостями теллуροфеновых циклов составляет 166.30°.



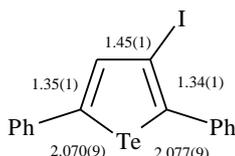
41

Теллуροфеновое кольцо соединения **42** [42] абсолютно планарно, двугранный угол с фенильной группой составляет 69.4(4)°, а длины связей Te–C (2.088(12), 2.140(2) Å) и угол C–Te–C (82.6(5)°) в гетероцикле сходны с таковыми у незамещенного теллуροфена.

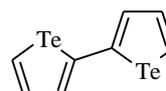
В элементарной ячейке 2,5-дифенил-3-иодотеллуροфена (**43**) [43] находятся 8 молекул ( $Z = 8$ ). Теллуροфеновое кольцо планарно, а в целом сопряженная  $\pi$ -электронная система отклонена от копланарности, и фенильные группы повернуты по отношению к плоскости теллуροфена на 126.0(2) и 29.2(5)°. Угол C–Te–C равен 82.7(4)°.



42



43

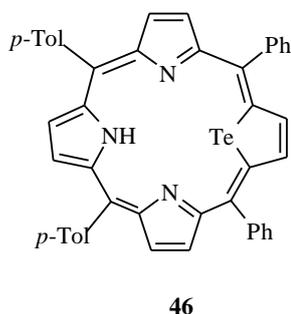
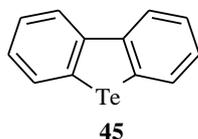


44

Молекулярная структура 2,2'-бителлуροфена (**44**) [44] определена с помощью РСА. Теллуροфеновые кольца находятся в трансoidalном положении (торсионный угол равен 180.0°). Длина связи C–C между теллуροфенами составляет 1.46(3) Å, остальные длины связей и значения углов практически совпадают с аналогичными параметрами незамещенного теллуροфена. Молекулярные слои упакованы в кристалле в виде елочки под углом 74.0°, что на 13.4° больше, чем в селенофеновом аналоге. В параллельных слоях между молекулами **44** отсутствуют короткие межатомные контакты, однако достаточно короткие Te...Te взаимодействия (4.31 Å) существуют между атомами теллура в елочке.

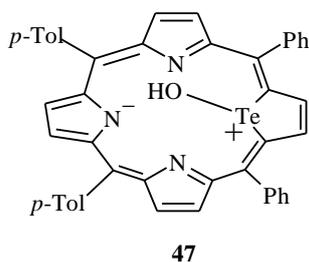
Бензольные кольца дибензотеллурофена (теллурана) **45** [45] слегка отклонены от плоскости теллурофенового кольца (1.4(2) и 0.6(2)<sup>o</sup>), длины связей Te–C порядка 2.084(5) и 2.089(5) Å, а угол C–Te–C равен 81.7(2)<sup>o</sup>. Наименьшее расстояние в элементарной ячейке (*Z*=4) между атомами теллура Te...Te равно 4.056 Å, что меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов (4.40 Å).

Из-за большого размера атома теллура (Te–C = 2.083(9), 2.065(9) Å) макроцикл 21-теллурапорфирина **46** [46] несколько искажен. Состояние теллурофена в мезоформе подтверждается длинами связей в цикле (C3–C4 1.37(2), C2–C3 1.42(2) Å). Таким образом, в отличие от селенапорфиринового аналога, теллурофеновое кольцо оказывается вовлечено в ароматическую делокализацию.



## 5. Гипервалентные производные теллурофена

21-Теллурапорфирин-Te-1-оксид синтезирован путем окисления исходного макроцикла **46** *m*-хлорпербензойной кислотой. Кислород у теллура депротонирует пиррольное кольцо, образуя новое соединение бетаинового типа **47** [46] с гидроксильной группой у атома теллура.



Наиболее интересной структурной особенностью соединения **47** является то, что гидроксильная группа выходит из плоскости теллурапорфиринового кольца. Связь Te–O (1.916(4) Å) является одинарной ковалентной связью. Расстояние между протоном гидроксильной группы и депротонированным атомом азота составляет 2.243 Å.

Связи Te–C в феноксителлуране **48** [47, 48] не идентичны, однако длины Te–O связи (2.294(4) Å) и Te–O ковалентной связи совпадают, что подтверждает четырехвалентность теллура (табл. 4). При замене фенокси-группы на *n*-нитрофеноксигруппу (R = 4-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) Te–O связь в соединении **49** [47, 48] удлиняется (2.762(2) Å) из-за увеличения электроотрицательности заместителя. В свою очередь 2,4,6-трихлорфеноксипроизводное (R = 2,4,6-Cl<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) теллурана **50** [47, 48] в монокристалле существует в виде сольватированного centrosимметричного O-связанного димера (Z = 2). Связь Te–O еще более удлинена (2.787(2) Å), однако не превышает сумму ван-дер-ваальсовых радиусов (3.60 Å). При увеличении электроотрицательности заместителя (R) структура теллурана смещается с гипервалентного состояния к ониевой соли с положительным зарядом на атоме теллура.



**48, 51** R = Ph, **49** R = 4-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, **50** R = 2,4,6-Cl<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>, **52** R = Me

В молекуле бензоксителлурана **51** (R = Ph) [49] ковалентная Te–O связь (2.469(3) Å) длиннее обычной Te–O связи (2.101 Å) (табл. 4). Атом теллура в соединении четырехвалентен с искаженной псевдотригонально-бипирамидальной геометрией, так как атом теллура дополнительно координирован с атомом кислорода карбонильной группы (3.182(3) Å). Молекулы теллурана **51** упакованы в элементарной ячейке как мономерные

Т а б л и ц а 4

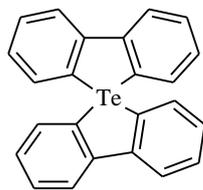
Геометрические параметры теллуранов **48–52**\*

Со- еди- не- ние	Длины связей, Å							Угол C2– Te–C5, град.	R
	Te–C2	Te–C5	C2–C3	C3–C4	C4–C5	Te–O	Te...O		
<b>48</b>	2.174(5)	2.103(5)	1.391(7)	1.471(8)	1.398(7)	2.294(4)		79.7(2)	0.044
<b>49</b>	2.150(4)	2.102(4)	1.392(7)	1.462(8)	1.404(7)	2.461(3)		80.2(2)	0.031
<b>50</b>	2.119(4)	2.108(4)	1.399(5)	1.467(7)	1.394(5)	2.762(2)		81.3(2)	0.030
<b>51</b>	2.152(5)	2.116(5)				2.491(4)	3.181(4)	80.3(2)	0.027
<b>52</b>	2.131(5)	2.110(5)				2.469(3)	3.182(3)	80.9(1)	0.025

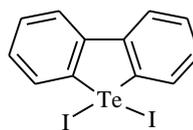
\* Соединения **48–50** – данные работ [47, 48], соединения **51, 52** – данные работы [49].

независимые молекулы ( $Z = 2$ ). Структуры ацетоксителлурана **52** [49] ( $R = Me$ ) и соединения **51** схожи, но атом теллура имеет тригонально-бипирамидальную геометрию. Различия в упаковке молекул производных бензойной и уксусной кислот вызваны стерическими факторами карбоксильного заместителя ( $Z = 16$ ). Апикальные Te–C связи в молекуле бис-(2,2'-бифенилилен)теллурана (**53**) [50] длиннее (2.244(9), 2.235(9) Å), чем экваториальные (2.144(8), 2.137(9) Å). Углы C–Te–C в теллурофеновых циклах составляют 77.8(3) и 90.3(3)°.

Атом теллура в молекуле теллуран-1,1-диiodида (**54**) [51] связан с двумя атомами углерода (2.113(12), 2.111(4) Å), угол C–Te–C равен 81.8(2)°. С атомами иода теллур образует аксиальные связи (2.944(1), 2.928(1) Å), угол I–Te–I в теллуране **54** составляет 178.47(1)°. Помимо ковалентных связей атом теллура образует координационные связи Te...I (3.717(1) и 3.696(1) Å) с атомами иода соседних молекул. Вследствие дополнительных связей атом теллура приобретает октаэдрическую геометрию. Дибензотеллурофеновый фрагмент в соединении **54** практически планарен.

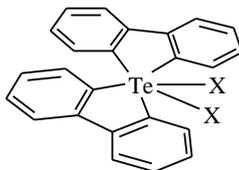


**53**



**54**

В элементарной ячейке бис(2,2'-бифенилилен)-1,1-дифтортеллурана (**55**) [52] находятся 4 молекулы ( $Z=4$ ) вместе с двумя молекулами кристаллизационной воды. Рацемическая смесь содержит два типа теллурических центров, имеющих два бифенилиленовых лиганда и два атома фтора. Атом теллура имеет искаженную октаэдрическую геометрию с двумя атомами фтора в цисоидном положении. Длина связи Te–F (1.972 Å) совпадает со значением ковалентной связи. В свою очередь, элементарная ячейка бис(2,2'-бифенилилен)-1,1-дихлортеллурана (**56**) [52] помимо четырех молекул соединения **56** содержит четыре молекулы хлористого метилена. Связь Te–Cl (2.530 Å) длиннее ковалентной (2.31 Å) (табл. 5).

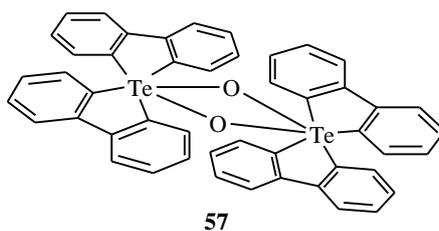


**55** X = F, **56** X = Cl

Геометрические параметры дигалогентеллуранов **55** и **56** [52]

Соединение	Длина связи, Å					Угол C2–Te–C5, град.	R
	Te–C2	Te–C5	C2–C3	C3–C4	C4–C5		
<b>55</b>	2.12(3)	2.08(1)	1.38(1)	1.49(2)	1.43(2)	1.969(6); 1.975(6)	0.025
<b>56</b>	2.130(3)	2.116(4)	1.404(5)	1.471(5)	1.400(5)	2.530(1)	0.052

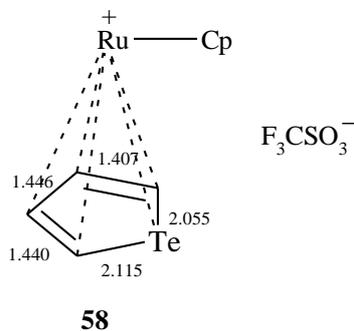
Атом теллура в димере бис(2,2'-бифенилилен)теллуран-1-оксида (**57**) [53] имеет искаженную октаэдрическую геометрию.

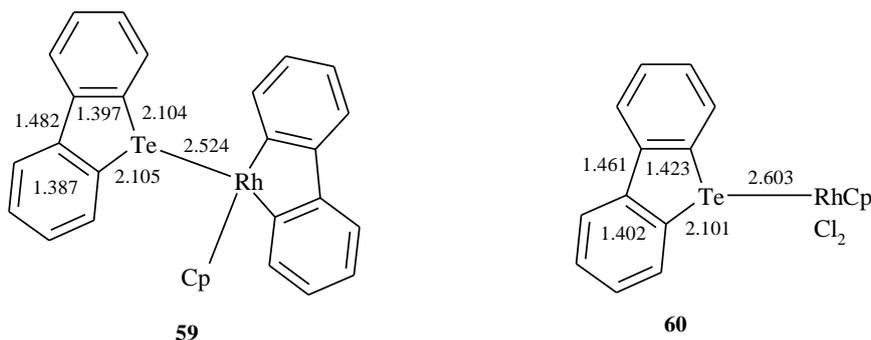


Длины Te(VI)–C связей в соединении **57** находятся в пределах от 2.122(9) до 2.159(9) Å. Однако Te(VI)–O связи (1.997(6) – 2.019(6) Å) значительно короче, чем одинарная Te–O связь (2.101 Å). Четырехчленный цикл, состоящий из двух атомов теллура и двух атомов кислорода, является плоским. Интересно, что расстояние между двумя атомами теллура (3.1243(8) Å) лишь на 15% больше Te–Te ковалентной связи.

## 6. Комплексы теллурофенов с переходными металлами

Молекулярная структура рутениевого комплекса теллурофена **58** [54] определена с помощью РСА. Наблюдается выравнивание связей С–С в теллурофеновом гетероцикле. Длина координированной Te···Ru связи составляет 2.635 Å, а связи рутений–теллурофеновое кольцо 1.809 Å.





В родиевых комплексах теллурана **59** и **60** [55] атом родия связан не с ароматической  $\pi$ -системой, а с атомом теллура. Длина связи Rh–Te находится в пределах 2.524–2.603 Å.

Авторы выражают искреннюю благодарность Латвийскому совету по науке (грант № 189) за финансовую поддержку и РФФИ за финансовую поддержку лицензии на пользование Кембриджским банком структурных данных (КБСД).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. H. Gerding, G. Milazzo, H. H. Rossmark, *Rec. Trav. Chim., Pays-Bas*, **72**, 957 (1953).
2. M. L. Heffernan, A. A. Humffray, *Mol. Phys.*, **7**, 527 (1964).
3. M. Nardelli, G. Fava, G. Giraldi, *Acta Crystallogr.*, **15**, 732 (1962).
4. A. Trombetti, C. Zauli, *J. Chem. Soc. A*, 1106 (1967).
5. Н. М. Поздеев, О. Б. Акулинин, А. А. Шапкин, Н. Н. Магдесиева, *ДАН*, **185**, 384 (1969).
6. J. Kraitchman, *Am. J. Phys.*, **21**, 17 (1953).
7. C. C. Costain, *J. Chem. Phys.*, **29**, 864 (1958).
8. V. Nardelli, G. Fava, G. Giraldi, *Acta Crystallogr.*, **15**, 737 (1962).
9. S. J. Narayanan, B. Sridevi, T. K. Chandrashekar, A. Vij, R. Roy, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 9053 (1999).
10. P. Franchetti, L. Cappellacci, G. Sheikha, H. N. Jayaram, V. V. Gurudutt, T. Sint, B. P. Schneider, W. D. Jones, B. M. Goldstein, G. Perra, A. De Montis, A. G. Loi, P. La Colla, M. Grifantini, *J. Med. Chem.*, **40**, 1731 (1997).
11. M. A. Beswick, C. N. Harmer, P. R. Raithby, A. Steiner, M. Tombul, D. S. Wright, *J. Organomet. Chem.*, **573**, 267 (1999).
12. M. R. J. Dorrity, J. F. Mallone, C. P. Morley, R. P. Vanghan, *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.*, **68**, 37 (1992).
13. T. Jigani, K. Takimiya, T. Otsubo, Y. Aso, *J. Org. Chem.*, **63**, 8865 (1998).
14. J. Nakayama, H. Dong, K. Sawaga, A. Ishii, S. Kumakura, *Tetrahedron*, **52**, 471 (1996).
15. C. Wang, A. Ellern, J. Y. Becker, J. Bernstein, *Adv. Mater.*, **7**, 644 (1995).
16. J.-C. Gabriel, I. Johannsen, P. Batail, *Acta Crystallogr.*, **C49**, 1052 (1993).
17. В. П. Литвинов, И. А. Джумаев, Г. В. Гридунова, В. Е. Шкловер, Ю. Т. Стручков, Б. М. Золотарев, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 861 (1985).
18. H. Hope, C. Knobel, J. D. McCullough, *Acta Crystallogr.*, **B26**, 628 (1970).
19. M. Yasni, S. Murata, F. Iwasaki, N. Furukawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **68**, 744 (1995).
20. H. A. Staab, M. Höne, C. Krieger, *Tetrahedron Lett.*, **29**, 1905 (1988).
21. R. D. Calleja, P. J. Klar, E. S. Martinez, J. Behrens, J. Kudnig, G. Klar, *J. Mater. Chem.*, **3**, 489 (1993).
22. T. Kimura, Y. Ishikawa, Y. Minoshima, N. Furukawa, *Heterocycles*, **37**, 541 (1994).

23. G. Ruban, D. Zobel, G. Kobmehl, I. Sgustav, *Chem. Ber.*, **114**, 818 (1981).
24. S. Inoue, T. Jigami, H. Nozoe, Y. Aso, F. Ogura, T. Otsubo, *Heterocycles*, **52**, 159 (2000).
25. A. C. Villa, M. Nardelli, C. Palmieri, *Acta Crystallogr.*, **B25**, 1374 (1969).
26. B. Aurivillius, *Chem. Scripta*, **1**, 25 (1971).
27. N. Nakanishi, S. Inoue, Y. Aso, T. Otsubo, *Synth. Met.*, **101**, 639 (1999).
28. E. Pacholska, L. Latos-Grazynsky, L. Szyrenberg, Z. Ciunik, *J. Org. Chem.*, **65**, 8188 (2000).
29. L. Latos-Grazynsky, E. Pacholska, P. J. Chmielewski, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *Inorg. Chem.*, **35**, 566 (1996).
30. S. J. Narayanan, B. Srivedi, T. K. Chandrashekar, A. Vij, R. Roy, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **37**, 3394 (1998).
31. S. J. Narayanan, A. Srinivasan, B. Srivedi, T. K. Chandrashekar, M. O. Senge, K. Sugiura, Y. Sakata, *Eur. J. Org. Chem.*, 2357 (2000).
32. J. Lisowski, J. L. Sessler, V. Lynch, *Inorg. Chem.*, **34**, 3567 (1995).
33. E. Vogel, C. Fröde, A. Breihan, H. Schmickler, J. Lex, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **36**, 3394 (1997).
34. J. Nakayama, T. Matsui, Y. Sugihara, A. Ishii, S. Kumakura, *Chem. Lett.*, 269 (1996).
35. S. Sato, H. Arakawa, E. Horn, N. Furukawa, *Chem. Lett.*, 213 (1998).
36. M-G. Choi, R. J. Angelici, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 7811 (1990).
37. C. J. White, T. Wang, R. A. Jacobson, R. J. Angelici, *Organometallics*, **13**, 4474 (1994).
38. R. D. Brown, J. G. Crofts, *Chem. Phys.*, **1**, 217 (1973).
39. F. Fringuelli, A. Taticchi, *Gazz. chim. ital.*, **103**, 453 (1973).
40. F. Fringuelli, G. Marino, A. Taticchi, in *Adv. Heterocycl. Chem.*, Eds. A. R. Katritzky and A. J. Boulton, Acad. Press, 1977, **21**, 119.
41. L. Fanfani, A. Nunzi, P. F. Zanazzi, A. R. Zanazzi, M. A. Pellinghelli, *Cryst. Struct. Commun.*, **15**, 737 (1972).
42. M. J. Dabdoub, A. Justino, P. G. Guerrero, *Organometallics*, **17**, 1901 (1998).
43. J. Zukerman-Schpector, M. J. Dabdoub, V. B. Dabdoub, M. A. Pereira, *Acta Crystallogr.*, **C48**, 767 (1992).
44. S. Inoue, T. Jigami, H. Nozoe, T. Otsubo, F. Ogura, *Tetrahedron*, **35**, 8009 (1994).
45. J. D. McCullough, *Inorg. Chem.*, **14**, 2639 (1975).
46. L. Latos-Grazynski, E. Pacholska, P. J. Chmielewski, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **34**, 2252 (1995).
47. S. Sato, N. Kondo, N. Furukawa, *Organometallics*, **13**, 3393 (1994).
48. S. Sato, N. Kondo, N. Furukawa, *Organometallics*, **14**, 5393 (1995).
49. S. Sato, N. Kondo, E. Horn, N. Furukawa, *Organometallics*, **17**, 1897 (1998).
50. J. D. McCullough, *Inorg. Chem.*, **14**, 1142 (1975).
51. S. Sato, T. Yamashita, E. Horn, O. Takahashi, N. Furukawa, *Tetrahedron*, **53**, 12183 (1997).
52. S. Sato, T. Yamashita, E. Horn, N. Furukawa, *Organometallics*, **15**, 3256 (1996).
53. S. Sato, T. Ueminami, E. Horn, N. Furukawa, *J. Organomet. Chem.*, **543**, 77 (1997).
54. E.-H. Ryu, H.-Y. Chang, M.-G. Choi, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **19**, 706 (1998).
55. K. Badyal, W. R. McWhinnie, H. L. Chen, T. A. Hamor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1579 (1997).

Латвийский институт органического  
синтеза, Рига LV-1006  
e-mail: pavel.arsenyan@lycos.com

Поступило в редакцию 29.11.2001