

Академик А. Н. НЕСМЕЯНОВ, Т. Л. ХОЦЯНОВА, В. В. СААТСАЗОВ,
Т. П. ТОЛСТАЯ, Л. С. ИСАЕВА

**КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ БРОМИДА И ИОДИДА
ДИФЕНИЛБРОМОНИЯ**

Дифенилбромониевые соли типа $(C_6H_5)_2BrX$, где $X=Cl, Br, J, HgJ_3, PtCl_6, V(C_6H_5)_4$ и др. были впервые синтезированы нами в 1955 г. ^(1,2). Своеобразие химического поведения этих веществ побудило нас к исследованию их тонкой структуры, которое, как нам казалось, смогло бы пролить свет на природу связей $C-Br$ и $Br-X$.

$(C_6H_5)_2BrBr$ (I) и $(C_6H_5)_2BrJ$ (II) изоструктурны и кристаллизуются в пространственной группе $C2/c$ с восемью молекулами в элементарной ячейке размера: I $a=21,19, b=5,76, c=19,65$ Å, $\beta=102^\circ 10'$; II $a=21,67, b=5,79, c=20,16$ Å, $\beta=102^\circ 08'$. Интенсивности 760 независимых ненулевых отражений для I и 1000 независимых ненулевых отражений для II были зарегистрированы в камере фотографирования обратной решетки (λ Mo, закладка многих пленок), оценены визуально при помощи стандартной шкалы почернений и переведены в значения F^2 с учетом факторов Лоренца и поляризационного. В качестве грубой модели использовали структуру $(C_6H_5)_2JCl$ ⁽³⁾, кристаллы которого изоморфны кристаллам I и II. Полноматричное, изотропное уточнение методом наименьших квадратов привело к значениям $R_I=0,093$ и $R_{II}=0,107$. Координаты атомов и тепловые параметры I и II приведены в табл. 1. Как и в случае хлорида дифенилйодония ⁽⁴⁾, молекулы I и II образуют димер, две половины которого связаны центром симметрии кристалла (рис. 1). Четырехугольник, образованный атомами галоидов (в пределах ошибок опыта) — плоский квадрат с углами 89 и 91° и сторонами 3,27 и 3,29 Å (ср. 3,28 Å) в случае бромида и 3,43 и 3,45 Å (ср. 3,44 Å) в случае иодида дифенилбромония (см. рис. 1 и табл. 2). Длина связи $C-Br$ в обоих случаях составляет 1,90 Å. Интересно отметить, что это значение совпадает с найденной статистическим анализом на примере современных рентгеноструктурных исследований ⁽⁵⁾ достоверной длиной связи $C_{ar}-Br$ (1,8966 Å, стандартное отклонение 0,0019 Å). Расстояния галоид-галоид в димере значительно меньше суммы соответствующих межмолекулярных радиусов (3,9 Å для $Br-Br$ и 4,1 Å для $Br-J$) и намного превышает сумму ковалентных радиусов этих атомов (2,28 Å для $Br-Br$ и 2,47 Å для $Br-J$) (см. табл. 2). Валентный угол $C-Br-C$ в обоих соединениях отличается от теоретического (90°) и увеличен вследствие пространственных затруднений между ключевыми атомами $C_{(1)}$ и $C_{(7)}$ (расстояние $C_{(1)}...C_{(7)}$ в случае идеального валентного угла было бы равно 2,69 Å). Пространствен-

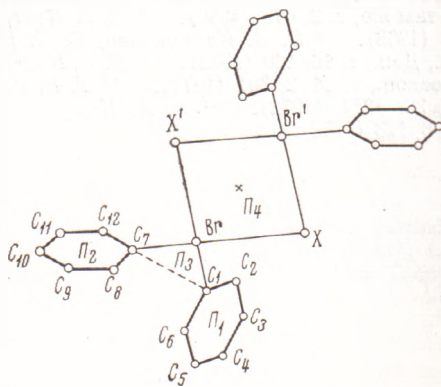


Рис. 1. Проекция димера $[(C_6H_5)_2BrX]_2$ на плоскость (010). P_1, P_2 — плоскости фенильных колец; P_3 — плоскость Br, C_1, C_7 ; P_4 — плоскость Br, X, Br', X'

Рис. 1. Проекция димера $[(C_6H_5)_2BrX]_2$ на плоскость (010). P_1, P_2 — плоскости фенильных колец; P_3 — плоскость Br, C_1, C_7 ; P_4 — плоскость Br, X, Br', X'

Таблица 1

Координаты атомов и тепловые параметры $[(C_6H_5)_2BrX]_2$

Атомы	X = Br				X = J			
	x/a	y/b	z/c	B, Å ²	x/a	y/b	z/c	B, Å ²
Br	0,1723	0,0344	0,4271	2,3	0,1693	0,0287	0,4219	2,1
X	0,3301	0,0564	0,4566	2,5	0,3318	0,0622	0,4556	2,4
C ₁	0,180	-0,180	0,356	2,7	0,177	-0,186	0,353	2,8
C ₂	0,223	-0,368	0,372	3,0	0,215	-0,384	0,369	2,8
C ₃	0,228	-0,531	0,320	3,5	0,221	-0,540	0,318	2,9
C ₄	0,193	-0,494	0,251	3,8	0,192	-0,495	0,250	4,4
C ₅	0,149	-0,315	0,236	3,7	0,150	-0,310	0,235	3,0
C ₆	0,142	-0,150	0,288	3,1	0,142	-0,157	0,288	2,8
C ₇	0,081	0,035	0,411	3,4	0,079	0,038	0,406	2,5
C ₈	0,047	0,221	0,375	4,2	0,048	0,230	0,372	2,7
C ₉	-0,021	0,236	0,368	3,6	-0,019	0,249	0,365	3,5
C ₁₀	-0,054	0,045	0,393	3,8	-0,052	0,063	0,390	4,9
C ₁₁	-0,020	-0,142	0,427	3,1	-0,019	-0,119	0,427	3,7
C ₁₂	0,048	-0,147	0,434	2,9	0,048	-0,128	0,436	3,6

Таблица 2

Межатомные расстояния, валентные и диэдрические углы в димерах $[(C_6H_5)_2BrX]_2^*$

Атомы	Межатомные расстояния, Å		Атомы	Валентные углы, град.	
	X-Br	X-J		X-Br	X-J
C ₁ -Br	1,90	1,90	C ₁ -Br-C ₇	97,3	98,0
C ₇ -Br	1,90	1,91	C ₇ -Br-X	177,5	175,0
Br-X	3,27	3,45	C ₁ -Br-X	84,7	86,2
Br-X'	3,29	3,43	X-Br-X'	91,0	88,9
C ₁ ...C ₇	2,85	2,88	Br-X-Br'	89,0	91,1
C ₆ ...C ₇	3,15	3,18	C ₇ -Br-X'	86,9	86,6
C ₁ ...X	3,63	3,83			
C ₂ ...X	3,51	3,77			
C ₆ ...C ₈	3,59	3,69			
C ₁ ...C ₈	3,73	3,79			
X'...C ₇	3,71	3,82			
				Диэдрические углы, град.	
			Плоскости	X-Br	X-J
			Π ₁ , Π ₂	89,2	93,6
			Π ₁ , Π ₃	48,7	50,2
			Π ₂ , Π ₃	77,2	80,0
			Π ₃ , Π ₄	5,1	3,7

Погрешности определения

межатомные расстояния, Å		валентные углы, град.	
C-C	0,04	C-C-C	3
C-Br	0,03	C-Br-C	2
C-J	0,025	C-Br-J	1,5
Br-Br	0,01	C-Br-Br	1,5
Br-J	0,009	J-Br-Br	1
J-J	0,007	Br-Br-Br	1

* Фенильные кольца: (C-C)_{ср} = (1,41 ± 0,02) Å, (C-C-C)_{ср} = (120 ± 1)°.

ные затруднения определяют также и взаимный поворот фенильных колец, образующих между собой диэдрический угол, близкий к 90° (см. табл. 2). Молекулы в кристалле связаны силами Ван-дер-Ваальса. Межмолекулярные расстояния, меньшие суммы соответствующих межмолекулярных радиусов, в структуре не наблюдаются. Упаковка молекул полностью подобна описанной для изоструктурного соединения $[(C_6H_5)_2JCl]_2$ (⁴).

При описании хлорида дифенилиодония мы считали, что молекула соединения обладает плоской Т-образной конфигурацией и образует димеры, которые, возможно, характерны не только для кристаллического состояния. Действительно, хорошей аналогией подобного же димера является J_2Cl_6 (⁶), где плоский центросимметричный ассоциат с наружными связями J—Cl, равными 2,39 Å (сумма соответствующих ковалентных радиусов 2,33 Å), и связями J...Cl 2,70 Å в четырехугольнике с углами, близкими к 90° , по своей геометрии полностью подобен димерам $[(C_6H_5)_2BrX]_2$. Квантовохимические расчеты по методу МО ЛКАО (⁷, ⁸), проведенные для ряда гетерогалоидных соединений и полигалоидных ионов, показали, что их конфигурация может быть хорошо объяснена участием в образовании связей только внешних *p*-орбиталей атомов галоида. В нашем случае конфигурация димера согласуется с образованием двух трехцентровых систем Br—X—Br и четырех обычных ковалентных связей за счет *p*-орбиталей атомов Br (и атомов C). Поэтому есть все основания полагать, что димеры $[(C_6H_5)_2BrX]_2$ не являются особенностью кристаллического состояния, а существуют также и в растворе.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
11 IV 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Несмеянов, Т. П. Толстая, Л. С. Исаева, ДАН, т. 104, № 6, 872 (1955).
² А. Н. Несмеянов, Л. Г. Макарова, Т. П. Толстая, Tetrahedron, v. 1, № 1/2, 145 (1957). ³ Т. Л. Хоцянова, Кристаллография, т. 2, № 1, 51 (1957). ⁴ Т. Л. Хоцянова, Кристаллография, т. 1, № 5, 524 (1956). ⁵ M. N. G. James, G. I. B. Williams, Acta crystallogr., v. 29, № 5, 1172 (1973). ⁶ K. H. Boswijk, E. H. Wiebenga, Acta crystallogr., v. 7, № 5, 417 (1954). ⁷ E. E. Havinga, E. H. Wiebenga, Rec. trav. chim., Pays Bas, v. 78, № 9/10, 724 (1959). ⁸ Г. Пиментел, Р. Спратли, Как квантовая механика объясняет химическую связь, М., 1973.