УДК 546.7,548.3,546.22

ГАЛОГЕННЫЕ И ВОДОРОДНЫЕ СВЯЗИ В СОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СОЛЯХ ФЕРРОЦЕНИЙ-ОРГАНОТЕЛЛУРГАЛОГЕНИДОВ

© 2019 г. Ю. В. Торубаев^{1,} *, К. А. Лысенко², А. Е. Попова¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия ²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

> *e-mail: torubaev@igic.ras.ru Поступила в редакцию 08.04.2019 г. После доработки 16.05.2019 г. Принята к публикации 20.05.2019 г.

При взаимодействии ферроцена и декаметилферроцена с винильным трихлортеллуридом Ph(Cl)C=C(Ph)TeCl₃ образуются необычные солевые сокристаллы [Cp₂Fe]⁺Cl⁻Ph(Cl)C=C(Ph)TeCl₂OH) (I) и [(C₅Me₅)₂Fe]⁺Cl⁻(Ph(Cl)C=C(Ph)TeCl₂OH) (II). Молекула Ph(Cl)C=C(Ph)TeCl₂OH в них нейтральна и образует лишь нековалентные (водородные и халькогенные) связи с хлорид-ионом. Гидролитическое замещение атома хлора в Ph(Cl)C=C(Ph)TeCl₃, не участвующего в 3-центровой-4-электронной связи Cl-Te-Cl, происходит вследствие общей чувствительности органических теллурхлоридов к влаге, и сопутствующая реакция окисления ферроцена не является необходимым условием образования Ph(Cl)C=C(Ph)TeCl₂OH (III) (CCDC № 1908530 (I), 1908531 (II), 1908532 (III).

Ключевые слова: галогенные связи, халькогенные связи, водородные связи, сокристаллические соли, теллургалогениды, ферроцен, PCA **DOI:** 10.1134/S0132344X19110100

Интенсивное изучение галогенных связей [1], родственных им халькогенных [2] и прочих так называемых о-лырочных взаимодействий [3] в последнее десятилетие привело к бурному росту числа исследований фундаментальных и прикладных аспектов нековалентных межмолекулярных взаимодействий (называемых также вторичными, невалентными). Это, в свою очередь, дало новые инструменты для дизайна кристаллов и функциональных материалов [4, 5] и привлекло значительное внимание и ресурсы к инженерии сокристаллов [6, 7]. Большое разнообразие, необычность сочетаний компонентов в сокристаллах, в частности их растущая роль в современной фармацевтике, привело к необходимости уточнения и пересмотра номенклатуры и классификации бинарных (и более) кристаллических систем [8, 9].

В описанных нами ранее продуктах взаимодействия ферроцена с PhTeBr₃ наблюдается два типа структур: 1) Cp₂Fe⁺[PhTeBr₄]⁻, компактная, с четким разделением компонентов на димерные анионы [PhTeBr₃(μ -Br)]₂²⁻ и стопки катионов Cp₂Fe⁺, образующихся за счет π - π -стекинга между Cp-кольцми ферроцения, 2) частично гидролизованный оксо-хлоротелурофенолят ферроцения [Cp₂Fe⁺[(PhTeBr₃)₂(μ -O)]⁻, в котором катионы Fe⁺ располагаются между анионами $[(PhTeBr_3)_2(\mu-O)]^-$ и связаны с ними за счет C-H···Te и C-H···πPh водородных связей (рис. 1) [10].

В продолжение этих исследований и с целью изучения подходов к направленному дизайну гибридных сокристаллов, содержащих металлокомплексные и элементоорганические компоненты, мы изучили образование и строение продуктов сокристаллизации ферроценов с инильным трихлортеллуридом Ph(Cl)C=C(Ph)TeCl₃.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Коммерческие $(C_5H_5)_2$ Fe и $(C_5Me_5)_2$ Fe перекристаллизовывали перед использованием. Ph(Cl)C=C(Ph)TeCl₃ получали по методике [11]. Органические растворители осушали по стандартным методикам.

Синтез $[Cp_2Fe]^+Cl^-Ph(Cl)C=C(Ph)TeCl_2OH)$ (I). Желто-оранжевый раствор 9 мг (0.05 ммоль) ферроцена в 0.1 мл CH₂Cl₂ помещали в пробирку (внутренний диаметр 5 мм) и осторожно, по каплям прибавляли бесцветный раствор 22 мг (0.05 ммоль) Ph(Cl)C=C(Ph)TeCl₃ в 0.1 мл CH₂Cl₂. Область соприкосновения растворов окрашивалась в зеленый цвет, характерный для катиона ферроцения, и в области контакта растворов на-



Рис. 1. Фрагменты цепочечных структур в кристаллической упаковке $Cp_2Fe^+[PhTeBr_4]^-$ (а) и $[Cp_2Fe]^+[(PhTeBr_3)_2(\mu-O)]^-$ (б) [10].

блюдалось образование черно-зеленых твердых частиц. Пробирку продували аргоном, запечатывали несколькими слоями парафильма и оставляли при комнатной температуре в темном месте. Через 2 сут растворитель практически полностью испарялся и на стенках ампулы образовывались однородные зеленые призматические кристаллы, пригодные для PCA.

Синтез [(C_5Me_5)₂Fe]⁺Cl⁻(Ph(Cl)C=C(Ph)TeCl₂OH) (II). Желто-оранжевый раствор 16 мг (0.05 ммоль) декаметилферроцена в 0.1 мл CH₂Cl₂ помещали в пробирку (внутренний диаметр 5 мм) и осторожно, по каплям прибавляли бесцветный раствор 22 мг (0.05 ммоль) Ph(Cl)C=C(Ph)TeCl₃ в 0.2 мл CH₂Cl₂. Область соприкосновения растворов окрашивалась в зеленый цвет, характерный для катиона ферроцения, но выпадения осадка или образования твердых частиц в области контакта растворов не наблюдалось. Пробирку продували аргоном, запечатывали несколькими слоями парафильма и оставляли при комнатной температуре в темном месте. Через 5 сут растворитель практически полностью испарялся и на стенках образовывались однородные зеленые призматические кристаллы, пригодные для РСА.

Синтез Ph(Cl)C=C(Ph)TeCl₂OH (III). Раствор 22 мг (0.05 ммоль) Ph(Cl)C=C(Ph)TeCl₃ в 0.1 мл ДМСО помещали в пробирку (внутренний диаметр 5 мм), закрывали ватной заглушкой и оставляли в защищенном от света и пыли месте при комнатной температуре. Через 2 нед. на дне пробирки под слоем растворителя образовывались однородные бесцветные призматические кристаллы, пригодные для PCA.

РСА выполнен на дифрактометре Bruker APEX II CCD (II, III) и Agilent Oxford (I). Поглощение учтено методом множественного измерения эк-

Параметр	Значение		
	Ι	II	III
Брутто-формула	C ₃₈ H ₃₂ O ₂ Cl ₇ Fe ₁ Te ₂	C ₄₈ H ₅₂ O ₂ Cl ₇ FeTe ₂	C ₁₂ H ₁₆ O ₂ SCl ₃ Te
Μ	1080.77	1220.93	458.26
Излучение (λ, Å)	CuK_{α} (1.54184)	$MoK_{\alpha}(0.71073)$	Mo K_{α} (0.71073)
Т, К	293	150	150
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пр. гр.	$P2_{1}/c$	C2/c	Рс
Ζ	4	8	8
a, Å	17.4427(3)	30.1203(19)	12.5710(11)
b, Å	15.5567(3)	9.8261(6)	12.4019(11)
<i>c</i> , Å	14.8766(3)	21.636(2)	19.3794(17)
α, град	90	90	90
β, град	100.7562(18)	128.9990(10)	106.986(2)
ү, град	90	90	90
<i>V</i> , Å ³	3965.85(13)	4976.5(7)	2889.5(4)
ρ(выч.), г/см ³	1.809	1.628	2.107
μ, см ⁻¹	190.35	18.65	27.52
F(000)	2100	2420	1784
20 _{max} , град	135	50	50
Число измеренных отражений	15834	29609	35020
Число независимых отражений	7521	6634	15226
Число отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	5420	5691	11370
Количество уточняемых параметров	459	278	623
R_1	0.0497	0.0253	0.0630
wR ₂	0.1330	0.0635	0.1784
GOOF	1.030	1.047	0.977
Остаточная электронная плотность (min/max). $e Å^{-3}$	1.348/-0.833	0.626/-0.369	2.603/-1.364

Таблица 1. Кристаллографические данные и параметры уточнения структур I–III

вивалентных отражений с использованием программы SADABS [12]. Структура I–III определена прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов относительно F^2 в анизотропном приближении неводородных атомов с использованием пакета программ SHELXTL [13]. Положения атомов H рассчитаны геометрически. Параметры рентгеноструктурного эксперимента и уточнения для структуры I–III приведены в табл. 1, основные расстояния и углы – в подписях к рис. 2–4.

Координаты атомов и другие параметры структуры I–III депонированы в Кембриджском банке структурных данных (ССDС № 1908530 (I), 1908531 (II), 1908532 (III); deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При замене PhTeBr₃ на Ph(Cl)C=C(Ph)TeCl₃ в реакции с ферроценом также наблюдается окисление ферроцена до монокатиона Cp_2Fe^+ и частичный гидролиз Ph(Cl)C=C(Ph)TeCl₃ до Ph(Cl)C=C(Ph)TeCl₂OH, образующего водородные (O-H···Cl ~2.5 Å) и халькогенные (Te···Cl ~3.3 Å) связи с хлорид-анионом. В кристалле I на один катион ферроцения приходится один хлоридный анион и две молекулы Ph(Cl)C=C(Ph)TeCl₂OH. В

отличие от PhTeBr₃, образующего анион PhTeBr₄, четвертое положение в экваториальной плоскости теллура в Ph(Cl)C=C(Ph)TeCl₃ экранировано винильным атомом хлора, поэтому гидроксильная группа замещает один из трех атомов хлора при теллуре. Важно отметить, что это хлор, не



Рис. 2. Фрагмент кристаллической упаковки I: внутримолекулярные расстояния – Te(1)-Cl(3) 2.521(2), Te(1)-Cl(2) 2.495(2), Te(1)-O(1) 1.909(4), Te(1A)-Cl(3A) 2.454(2), Te(1A)-Cl(2A) 2.533(2), Te(1A)-O(1A) 1.908(4) Å; межмолекулярные расстояния – H(1A)-Cl(1) 2.286, H(1)-Cl(1) 2.362, Te(1A)-Cl(2) 3.601(2), Te(1)-Cl(1) 3.271(2) Å; вутримолекулярные углы – Cl(3)Te(1)Cl(2) 174.54(6)°, C(1)Te(1)O(1) 94.3(2)°, C(1A)Te(1A)O(1A) 94.2(2)°; межмолекулярные углы – Cl(3A)Te(1A)Cl(2A) 174.56(7)°, C(1)Te(1)Cl(1) 166.0(2)°, C(1A)Te(1A)Cl(2) 173.1(2)°.



Рис. 3. Фрагмент кристаллической упаковки II: внутримолекулярные расстояния — Te(1)-Cl(1) 2.5224(6), Te(1)-Cl(2) 2.4825(6), Te(1)-O(1) 1.926(2) Å; межмолекулярные расстояния — H(1O)-Cl(4) 2.3569; Te(1)-Cl(4) 3.1464; Te(1)-Cl(1) 3.654(1) Å; внутримолекулярные углы — Cl(2)Te(1)Cl(1) 173.02(3)°; межмолекулярные углы — C(1)Te(1)Cl(4) 162.57°, O(1)Te(1)Cl(1) 144.94(6)°.

КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ том 45 № 11 2019

участвующий в 3-центровой-4-электронной связи Cl(2)–Te(1)–Cl(3).

В отличие от $[PhTeBr_3(\mu-Br)]_2^{2-1}$ И [Cp₂Fe]⁺[(PhTeBr₃)₂(µ-O)]⁻, классифицирующихся как соли (а не сокристаллы), комплекс I – несольватированный солевой сокристалл ("nonsolcocrystal"), так как его vated salt часть $Ph(Cl)C=C(Ph)TeCl_2OH$, скорее, нейтральная, образующая лишь нековалентные (водородные и халькогенные) связи с хлорид-ионом. Окружение центрального атома теллура представляет собой искаженный Ѱ-октаэдр с 3-центровой-4-электронной системой Cl-Te-Cl и двумя халькогенными связями: Te…Cl(1) (3.271(2) Å) с хлориданионом и Te^{...}Cl(1A) (3.601(2) Å) с атомом хлора фрагмента Cl-Te-Cl соседней молекулы (рис. 2).

Похожая сокристаллическая соль II образуется в аналогичных условиях для декаметилферроцена. При этом не наблюдалось выпадения осадка или образования твердых частиц, как в случае I, что можно объяснить лучшей растворимостью солей декаметилферроцения (C_5Me_5)₂Fe⁺ по сравнению с ферроцением (C_5H_5)₂Fe⁺. В кристалле II на один катион декаметилферроцения приходится один хлорид-анион и так же, как и в I, две молекулы Ph(Cl)C=C(Ph)TeCl₂OH, образующие водородные O–H···Cl (H···Cl~2.36 Å) и халькогенные связи с хлорид-анионом (Te(1)···Cl(4) ~3.15 Å) и с атомом хлора фрагмента Cl–Te–Cl соседней молекулы (Te(1)···Cl(1) ~3.65Å) (рис. 3).

Образование гидроксильного производного $Ph(Cl)C=C(Ph)TeCl_2OH$ в I и II, несмотря на использование сухих растворителей, является несомненным проявлением известной склонности органотеллурхлоридов к гидролизу [14]. Тем не менее было интересно проверить, насколько окислительно-восстановительные условия в данном случае необходимы для гидролиза. Для этого растворы Ph(Cl)C=C(Ph)TeCl₃ в CH₂Cl₂ и в DMSO оставляли в неплотно закрытых пробирках в защищенном от света и пыли месте при комнатной температуре. В пробирке с раствором в хлористом метилене через 48 ч были обнаружены лишь кристаллы исходного Ph(Cl)C=C(Ph)TeCl₃. Во второй пробирке, гигроскопичный DMSO в течение 2 нед. поглощал из воздуха влагу, которая одновременно вызывала гидролиз Ph(Cl)C=C(Ph)TeCl₃ и осаждение нерастворимого в воде кристаллосольвата Ph(Cl)C=C(Ph)TeCl₂OH · DMSO (IIIa, рис. 4). Таким образом, показано, что сопутствующая реакция окисления ферроцена не является необходимым условием образования $Ph(Cl)C=C(Ph)TeCl_2OH$, но

в присутствии ферроцена протекает существенно быстрее.

Геометрия молекул $Ph(Cl)C=C(Ph)TeCl_OH$ в кристаллосольвате IIIа незначительно отличается от таковой в I и II, только углом поворота фенильных колец относительно плоскости Te-C=C-Cl, но окружение атомов теллура практически идентично (см. подписи к рис. 2-4). Это сходство косвенно подтверждает предположение о нейтральности молекулы $Ph(Cl)C=C(Ph)TeCl_2OH$ в I и II. В кристаллической решетке IIIа четко прослеживаются полимерные цепочки [Ph(Cl)C=C(Ph)Te- Cl_2OH ···DMSO]_{*n*}, в которых сольватная молекула DMSO выступает акцептором межмолекулярной водородной О-H···O=S (H···O ~1.88 Å) и халькогенной (Te···O=S ~2.93 Å) связи, и дополнительно две образом связывает таким молекулы Ph(Cl)C=C(Ph)TeCl₂OH, ассоциированные за счет халькогенной связи Te…Cl(2) (~3.48 Å, рис. 4).

Как в I, II и других известных структурах органических оксо- и гидроксо-теллурдигалогенидов, замещенным на кислород оказывается атом галогена, лежащий в экваториальной плоскости относительно гипервалентной группировки X–Te–X (X = Cl, Br; схема 1).



Схема 1. Органические оксо- и гидроксотеллурдигалогениды по данным Кембриджской базы структурных данных [12]: (a) (CIDKIK) – дихлоро-гидрокси-(2,4,6-три-*трет*-бутилфенил)-теллурид(IV) [15], (б) (ECAXEN) – дихлоро-(1-нафтил)-гидрокси-теллурид(IV) пирролидин-2-он [16], (в) (MEGVUR) – (µ₂-оксо)-*бис*(2-(метоксикарбонил)фенил)-тетрабромодителлурид [17], (г) (RUFQEP) – (µ₂-оксо)*бис*((Z)-2-хлоро-1-триметилсилилвинил)-тетрахлоро-дителлурид(IV) [18].



Рис. 4. Фрагмент кристаллической упаковки IIIa: внутримолекулярные расстояния – Te(1)-Cl(2) 2.502(4), Te(1)-Cl(1) 2.488(4), Te(1)-O(1) 1.906(9), Te(1A)-Cl(1A) 2.469(4), Te(1A)-Cl(2A) 2.516(4) Å; межмолекулярные расстояния – H(1)-O(2) 1.88, Te(1A)-O(2) 2.93(1), Te(1A)-Cl(2) 3.476(4) Å; внутримолекулярные углы – Cl(2)Te(1)Cl(1) 173.1(1)°, Cl(1A)Te(1A)Cl(2A) 173.2(1)°; межмолекулярные углы – Cl(1A)Te(1A)O(2) 172.2(4)°, O(1A)Te(1A)Cl(2) 142.8(3)°.

Таким образом, показано, что окисление ферроцена и его производных под действием 1,2-дифенилвинилтрихлортеллуридов сопровождается частичным гидролизом $Ph(Cl)C = C(Ph)TeCl_3 c$ образованием сокристаллических

солей $Fc^+Cl^-(Ph(Cl)C=C(Ph)TeCl_2OH)_2$, стабилизированных за счет системы водородных и халькогенных связей. Общий структурный мотив в сокристаллах I–IIIa показан на схеме 2.



где XC – халькогенная связь, BC – водородная связь

Во всех структурах I–IIIа наблюдается общий структурный мотив – димерный ассоциат

(Ph(Cl)C=C(Ph)TeCl₂OH)₂, образующийся за счет халькогенной связи Te···Cl-Te и дополнительно

стабилизированый хлор-анионным (в I, II) или DMSO "мостиком" за счет галогенной (Te…Cl в I, II и Te…O в IIIа) и водородной (O–H…Cl в I, II и O–H…O в IIIа) связи (схема 2).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят ЦКП ФМИ ИОНХ РАН за использование оборудования для исследований.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа по исследованию комплексных соединений выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований и при поддержке проекта I.35 Президиума РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Cavallo G., Metrangolo P., Milani R. et al. // Chem. Rev. 2016 V. 116. P. 2478.
- Vogel L., Wonner P., Huber S.M. // Angew. Chem. Int. Ed. 2019. V. 58. P. 1849.
- https://doi.org/10.1002/anie.201809432 3. *Tiekink E.R.T.* // Coord. Chem. Rev. 2017. V. 345. P. 209.
- 4. Priimagi A., Cavallo G., Metrangolo P., Resnati G. // Acc. Chem. Res. 2013. V. 46. P. 2686.
- Adonin S.A., Udalova L.I., Abramov P.A. // Chem. Eur. J. 2018. V. 24. P. 14707.

- 6. *Metrangolo P., Resnati G., Pilati T., Biella S. //* Halogen Bonding Fundamentals and Applications, Halogen bonding in crystalengineering. 2008. V. 126. P. 105.
- 7. *Mukherjee A., Tothadi S., Desiraju G.R.* // Acc. Chem. Res. 2014. V. 47. № 8. P. 2514.
- 8. *Aitipamula S., Banerjee R., Bansal A.K. et al.* // Cryst. Growth Des. 2012. V. 12. P. 2147.
- Zhang C., Xiong Y., Jiao F. et al. // Cryst. Growth Des. 2019. V. 19. № 3. P. 1471. https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b01537
- Torubaev Yu.V., Pavlova A.V., Pasynskii A.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2015. V. 41. P. 638. https://doi.org/10.1134/S1070328415100085
- 11. Zukerman-Schpector J., Camillo R.L., Comasseto J.V. // Acta Crystallogr. C. 1999. V. 55. P. 1577.
- Groom C.R., Bruno I.J., Lightfoot M.P., Ward S.C. // Acta Crystallogr. B. 2016. V. 72. P. 171. https://doi.org/10.1107/S2052520616003954a
- 13. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2008. V. 64. P. 112.
- Petragnani N., Stefani H.A. Telluriumin Organic Synthesis. Elsevier: AcademicPress, 2007. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-045310-1.X5000-X
- Beckmann J., Heitz S., Hesse M. // Inorg. Chem. 2007. V. 46. P. 3275.
- 16. *Misra S., Chauhan A.K.S., Srivastava R.C. et al.* // RSC Adv. 2011. V. 1. P. 808.
- 17. *Rakesh P., Singh H.B., Butcher R.J.* // Dalton Trans. 2012. V. 41. P.0707.
- Martynov A.V., Amosova S.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2008. V. 78. P. 2067. https://doi.org/10.1134/S1070363208110145