

АДДУКТЫ СТЕРИЧЕСКИ ЗАТРУДНЕННОГО КАТЕХОЛАТА ТЕЛЛУРА С ПРОСТЫМИ ЭФИРАМИ

© 2023 г. П. А. Петров*

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

*e-mail: panah@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 18.10.2022 г.

После доработки 21.12.2022 г.

Принята к публикации 27.12.2022 г.

Получены и охарактеризованы методом рентгеноструктурного анализа аддукты 3,6-ди-*трет*-бутилкateхолата теллура(IV) ($\text{Te}(\text{Cat}^{36})_2$) с 1,2-диметоксиэтаном (Dme), *бис*(2-метокси)этиловым эфиром (diglyme) и краун-эфиром 18-краун-6 ($18\text{c}6$) — $[\text{Te}(\text{Cat}^{36})_2(\text{Dme})]_2$ (I), $[\text{Te}(\text{Cat}^{36})_2(\text{diglyme})]$ (II), $[\text{Te}_2(\text{Cat}^{36})_4(18\text{c}6)]$ (III) соответственно (CCDC № 2208717 (I), 2208718 (II), 2208719 (III)). Комплексы также охарактеризованы методами ЯМР- (^1H , ^{125}Te) и ИК-спектроскопии.

Ключевые слова: теллур, хиноны, рентгеноструктурный анализ, ЯМР

DOI: 10.31857/S0132344X22600448, **EDN:** UQDOJA

Халькоген-азотные гетероциклы рассматриваются как потенциальные предшественники материалов с интересными оптическими, электронными и магнитными свойствами [1]. Для 2,1,3-бензотеллурадиазола и его аналогов (схема 1а; Q = S, Se, Te) характерно образование устойчивых анион-радикалов, которые в случае Q = S и Se были выделены в виде солей как с диа-, так и с парамагнитным катионами [2]. С другой стороны, для химии 2,1,3-бензотеллурадиазола характерно образование халькогеновых связей $\text{Te}\cdots\text{N}$, которые приводят к олигомеризации и полному спиновому спариванию анион-радикальных фрагментов [3]. Как было показано нами, структурный аналог 2,1,3-бензотеллурадиазола (схема 1в) может быть получен исходя из редокс-активного лиганда — производного *о*-бензохинона [4]. Координация двух фенок-сильных фрагментов к атому Te, а также наличие в комплексе объемных *трет*-бутильных групп препятствует его олигомеризации. В результате восстановления данного комплекса кобальтоценом нам удалось выделить его анион-радикал, который представляет собой первый пример парамагнитного производного теллур-азотного гетероцикла, охарактеризованный структурно. Полученный результат побудил нас изучить комплексы теллура с другими редокс-активными лигандами. Катехолаты теллура(IV) известны достаточно давно [5–7], однако их строение и электронная структура были систематически изучены лишь недавно [8]. Как оказалось, катехолаты теллура склонны к образованию аддуктов с разнообразными O- и N-донор-

ными лигандами. Для серии аддуктов с замещенными пиридинами нами была установлена линейная зависимость длины связи $\text{Te}\cdots\text{N}$ и химического сдвига $\delta(^{125}\text{Te})$ от rK_b лиганда [9]. Настоящая работа посвящена синтезу и характеристике комплексов $\text{Te}(\text{Cat}^{36})_2$ (схема 1г) с простыми эфирами — 1,2-диметоксиэтаном (Dme), *бис*(2-метокси)этиловым эфиром (diglyme) и краун-эфиром 18-краун-6 ($18\text{c}6$).

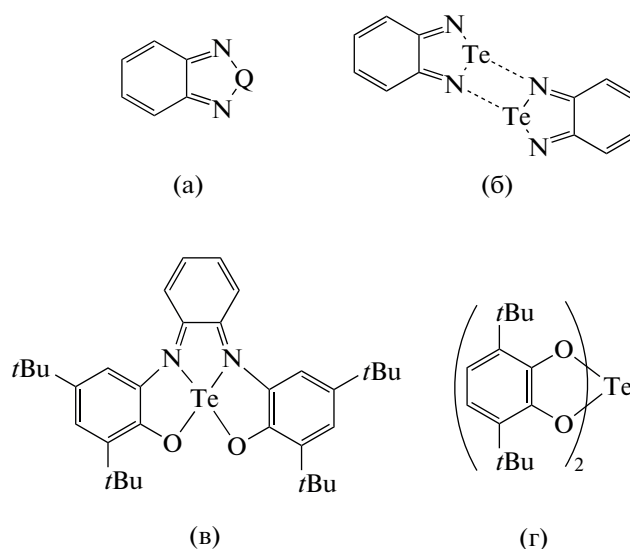


Схема 1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез проводили в инертной атмосфере с использованием стандартной аппаратуры Шленка. Растворители подвергали обезвоживанию и дегазации кипячением и перегонкой в атмосфере аргона с использованием соответствующих осушителей [10]. $\text{Te}(\text{Cat}^{36})_2$ получали по литературной методике [9]. Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре Bruker Avance III 500 с рабочей частотой 500.03 МГц для ядер ^1H и 150.76 МГц для ядер ^{125}Te . ИК-спектры в таблетках KBr записывали на приборе SCIMITAR FTS 2000. Элементный анализ выполняли в Аналитической лаборатории ИНХ СО РАН.

Синтез $[\text{Te}(\text{Cat}^{36})_2(\text{Dme})]_2$ (I). $\text{Te}(\text{Cat}^{36})_2$ (95 мг, 0.167 ммоль) помещали в сосуд Шленка и конденсировали в него при пониженном давлении и охлаждении ~5 мл сухого 1,2-диметоксиэтана (Dme). После самопроизвольного отогревания смеси от -196°C до комнатной температуры получили желтый раствор, который запаивали в Г-образную ампулу [11]. После медленного упаривания растворителя в свободное колено ампулы образовались желтые кристаллы I, пригодные для РСА. Выход 75 мг (69%).

ЯМР ^1H (CDCl_3 ; δ , м.д.): 1.26 (с., 36H, CH_3 (Cat)), 3.41 (с., 6H, CH_3 (Dme)), 3.56 (с., 4H, CH_2), 6.68 (с., 4H, CH (Cat)). ЯМР ^{125}Te (CH_2Cl_2 ; δ , м.д.): 1615.0.

ИК-спектр (KBr; ν , cm^{-1}): 3096 сл, 3083 сл, 2949 с, 2907 с, 2867 с, 1601 сл, 1546 сл, 1491 сл, 1467 сл, 1456 сл, 1398 с, 1384 с, 1357 с, 1306 сл, 1272 с, 1232 с, 1202 сл, 1145 с, 1087 с, 1029 сл, 978 с, 938 с, 922 с, 857 с., 808 с, 801 с, 717 с, 686 с, 647 с, 602 с, 585 с.

Найдено, %:	C 58.65;	H 7.90.
Для $\text{C}_{64}\text{H}_{100}\text{O}_{12}\text{Te}_2$		
вычислено, %:	C 58.38;	H 7.66.

Синтез $[\text{Te}(\text{Cat}^{36})_2(\text{diglyme})]$ (II). $\text{Te}(\text{Cat}^{36})_2$ (58 мг, 0.102 ммоль) растворяли в смеси 10 мл сухого CH_2Cl_2 и 2 мл толуола, после чего добавляли к раствору 2 капли диглима. Медленное упаривание раствора на воздухе привело к образованию желтых кристаллов II, пригодных для РСА. Выход 68 мг (95%).

ЯМР ^1H (CDCl_3 ; δ , м.д.): 1.26 (с., 36H, CH_3 (Cat)), 3.39 (с., 6H, CH_3 (diglyme)), 3.57 (м., 4H, CH_2), 3.62 (м., 4H, CH_2), 6.68 (с., 4H, CH (Cat)). ЯМР ^{125}Te (CH_2Cl_2 ; δ , м.д.): 1618.6.

ИК-спектр (KBr; ν , cm^{-1}): 3092 сл, 2946 с, 2913 с, 2867 с, 1598 сл, 1542 сл, 1489 с, 1467 с, 1454 сл, 1397 с, 1384 с, 1359 с, 1306 с, 1284 с, 1269 с, 1236 с, 1226 с, 1203 с, 1159 сл, 1143 с, 1112 с, 1079 с, 1026 сл,

1014 с, 970 с, 939 с, 921 с, 856 с, 808 с, 801 с, 707 с 688 с, 647 с, 600 с, 587 сл.

Найдено, %:	C 58.35;	H 7.60.
Для $\text{C}_{34}\text{H}_{54}\text{O}_7\text{Te}$		
вычислено, %:	C 58.14;	H 7.75.

Синтез $[\text{Te}_2(\text{Cat}^{36})_4(18\text{c6})]$ (III). Смесь $\text{Te}(\text{Cat}^{36})_2$ (52 мг, 0.092 ммоль) и 18-краун-6 (18c6) (26 мг, 0.098 ммоль) растворяли в смеси 10 мл сухого CH_2Cl_2 и 2 мл толуола. Медленное упаривание раствора на воздухе привело к образованию желтых кристаллов III, пригодных для РСА. Выход 54 мг (84%).

ЯМР ^1H (CDCl_3 ; δ , м.д.): 1.26 (с., 36H, CH_3 (Cat)), 3.69 (с., 24H, CH_2), 6.68 (с., 4H, CH (Cat)). ЯМР ^{125}Te (CH_2Cl_2 ; δ , м.д.): 1616.3.

ИК-спектр (KBr; ν , cm^{-1}): 3093 сл, 2948 с, 2907 с, 2876 с, 1638 сл, 1598 сл, 1489 с, 1467 с, 1399 с, 1384 с, 1355 с, 1307 сл, 1270 с, 1235 с, 1202 сл, 1144 с, 1111 с, 1028 сл, 971 с, 922 с, 845 с, 807 с, 686 с, 647 с, 598 с.

Найдено, %:	C 58.15;	H 7.30.
Для $\text{C}_{68}\text{H}_{104}\text{O}_{14}\text{Te}_2$		
вычислено, %:	C 58.30;	H 7.48.

РСА. Все измерения проведены по стандартной методике на автоматическом четырехкратном дифрактометре Bruker-Nonius X8 APEX (двухкоординатный CCD детектор, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор) при $T = 150 \text{ K}$. Интенсивности отражений измерены методом ϕ -сканирования узких (0.5°) фреймов. Поглощение учтено эмпирически (SADABS) [12]. Структуры расшифрованы с использованием программы SHELXT [13] и уточнены с использованием программы SHELXL [14] в анизотропном приближении для неводородных атомов с использованием программной оболочки Olex2 [15]. Атомы водорода локализованы геометрически и уточнены в приближении жесткого тела. Кристаллографические характеристики комплекса и детали дифракционного эксперимента приведены в табл. 1.

Кристаллографические данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2208717 (I), 2208718 (II), 2208719 (III)) и могут быть получены по адресу: <http://www.ccdc.cam.ac.uk>.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Попытки получения аддуктов с $\text{Te}(\text{Cat}^{36})_2$ с ТГФ и диэтиловым эфиром успехом не увенчались, однако кристаллизация из 1,2-диметоксиэтана привела к образованию пригодных для РСА кристаллов $[\text{Te}(\text{Cat}^{36})_2(\text{Dme})]_2$ (I). Кристаллическая структура I образована фрагментами $\{\text{Te}(\text{Cat}^{36})_2\}$,

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

Параметр	Значение		
	I	II	III
Брутто-формула	$C_{64}H_{100}O_{12}Te_2$	$C_{34}H_{54}O_7Te$	$C_{68}H_{104}O_{14}Te_2$
M	1316.63	702.37	1400.71
Сингония, пр. группа	Триклинная, $P\bar{1}$	Моноклинная, $P2_1/n$	Моноклинная, $P2_1/n$
a , Å	10.3536(4)	10.9930(4)	16.6233(5)
b , Å	10.8293(4)	28.9366(10)	19.5644(5)
c , Å	15.9290(6)	11.7287(4)	42.6515(12)
α , град	71.4380(10)	90	90
β , град	73.5960(10)	114.5880(10)	95.5130(10)
γ , град	83.1050(10)	90	90
V , Å ³	1623.28(11)	3392.6(2)	13807.2(7)
Z	1	4	8
μ , мм ⁻¹	0.955	0.921	0.905
$F(000)$	684.0	1464.0	5824.0
Размер кристалла, мм	$0.2 \times 0.06 \times 0.04$	$0.16 \times 0.15 \times 0.14$	$0.14 \times 0.11 \times 0.09$
Область сбора данных 2θ , град	4.104–54.298	4.744–55.866	2.554–55.778
Диапазон индексов h, k, l	$-13 \leq h \leq 13$, $-13 \leq k \leq 13$, $-20 \leq l \leq 20$	$-14 \leq h \leq 12$, $-38 \leq k \leq 34$, $-15 \leq l \leq 14$	$-21 \leq h \leq 17$, $-25 \leq k \leq 25$, $-56 \leq l \leq 50$
Число измеренных, независимых и наблюдаемых ($I > 2\sigma(I)$) отражений	28804, 7182, 6370	28869, 8091, 7298	140961, 32861, 27594
R_{int}	0.0495	0.0294	0.0542
Число уточняемых параметров	366	393	1571
Число ограничений	0	0	51
GOOF	0.956	1.130	1.194
R_1, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0320, 0.0801	0.0316, 0.0776	0.0945, 0.2007
R_1, wR_2 (все отражения)	0.0385, 0.0849	0.0363, 0.0801	0.1086, 0.2064
$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$, e Å ⁻³	0.65/–0.49	0.55/–0.56	2.43/–1.82

соединенными двумя молекулами Dme в центросимметричный димер. Расстояния $Te \cdots O_{Dme}$ (3.002(2)–3.554(3) Å) существенно больше, чем таковые в дикатехолатном фрагменте $\{Te(Cat^{36})_2\}$ (табл. 2). Известно, что в катехолатах теллура(IV) и их аддуктах всегда присутствует более короткая и более длинная связь $Te-O_{cat}$, отличающиеся на 0.05–0.10 Å. Как и в ранее описанных производных $Te(Cat^{36})_2$, более короткие расстояния $Te \cdots O_{Dme}$ в I находятся в *транс*-положении к более коротким связям $Te-O_{cat}$ (1.9377(17) и 1.9449(17) Å). Несмотря на то что структура бинарного катехолата $[Te(Cat^{36})_2]$ неизвестна, сравнение геометрических характеристик изомерного 3,5-ди-*трет*-бутилкатехолата $[Te(Cat^{35})_2]_2$ указывает на слабое влияние координации эфира на длины связей $Te-O$ и хелатные углы (табл. 2). Известные аддукты

катехолата олова(IV) состава $[Sn(Cat^{36})_2L_2]$ ($L = Et_2O, Thf$) имеют иное строение: молекулы простого эфира находятся в *транс*-положении друг относительно друга [16]. Расстояния $Sn-O_{cat}$ в катехолатах олова(IV), в отличие от их теллурических аналогов, практически идентичны. Длины связей $C-O$ и $C-C$ в хелатных циклах комплекса I и остальных аддуктов $Te(Cat^{36})_2$ однозначно указывают на дианионную природу диоксоленового лиганда.

Несмотря на большие расстояния $Te \cdots O_{Dme}$ в комплексе I, лиганд Dme можно рассматривать как координированный по ранее неизвестному для него мостиковому $\mu-k^2O, O':k^2O, O'$ -типу (рис. 1, I). Подобный способ координации 2,2'-бипиридинного лиганда (**Bipy**) был зафиксирован нами ранее в аддукте $[Te(Cat^{36})_2(Bipy)]_2$, в котором рас-

Таблица 2. Основные геометрические характеристики аддуктов I–III

Связь, Å и угол, град	I*	II*	III*		[Te(Cat ³⁵) ₂] ₂ **
			молекула 1	молекула 2	
$d(\text{Te}-\text{O}_{\text{cat}})$, Å	1.9377(17), 2.0246(17), 1.9449(17), 2.0172(17)	1.9595(15), 2.0190(15), 1.9606(14), 2.0286(15)	1.957(5), 2.032(5), 1.950(5), 2.037(5), 1.946(5), 2.038(5), 1.958(5), 2.008(5)	1.941(6), 2.027(6), 1.962(5), 2.030(5), 1.951(6), 2.025(6), 1.943(6), 2.044(6)	1.952(1), 2.008(1), 1.952(1), 2.042(1)
$d(\text{Te}\cdots\text{O}_L)$, Å	3.002(2), 3.114(2), 3.392(2), 3.554(3)	2.9184(16), 3.1338(17), 2.8434(16)	2.800(6), 3.086(6), 2.873(6), 3.091(7)	2.890(11), 2.940(13), 2.944(11)	
Угол ($\text{O}_{\text{cat}}\text{TeO}_{\text{cat}}$), град	81.09(6), 80.80(6)	80.32(6), 80.40(6)	80.7(2), 80.1(2), 80.2(2), 81.4(2)	80.9(2), 80.8(2), 80.3(2), 80.5(2)	80.96(5), 81.84(5)

* Настоящая работа.

** [8].

стояния $\text{Te}\cdots\text{N}$ находятся в интервале 2.9463(19)–3.582(2) Å [9]. По-видимому, большие расстояния $\text{Te}\cdots\text{O}$ и $\text{Te}\cdots\text{N}$ благоприятствуют данному способу координации. Средние расстояния $\text{Te}\cdots\text{O}$ в известных аддуктах $[\text{TeCl}_4(\text{Dme})_2]$ (2.777 Å), $[\text{TeF}_4(\text{Dme})_2]$ (2.859 Å) и $[\text{TeF}_2(\text{CN})_2(\text{Dme})_2]$ (2.806 Å) существенно меньше таковых в соединении I, что указывает на заметно большую льюисовскую кислотность галогенидов и псевдогалогенидов теллура(IV) по сравнению с катехолатами [17, 18].

Кристаллизация $\text{Te}(\text{Cat}^{36})_2$ из смеси CH_2Cl_2 –толуол в присутствии диглима привела к выделению кристаллов молекулярного комплекса $[\text{Te}(\text{Cat}^{36})_2(\text{diglyme})]$ (II) (рис. 1, II). Данный комплекс является крайне редким примером координации диглима к неметаллу (ранее были описаны комплексы $[\text{Te}(\text{CN})_4(\text{diglyme})_2]$ и $[\text{Te}(\text{CN})_4(\text{diglyme})]_\infty$ [19]). В структуре комплекса II двугранный угол между плоскостями катехолатных лигандов сравнительно мал (65.4°), что можно объяснить присутствием объемной молекулы диглима. Последняя координирована к атому Te тремя атомами кислорода. Соответствующие расстояния равны 2.8434(16), 2.9184(16) и 3.1338(17) Å, причем наибольшее из них соответствует связи с центральным атомом кислорода. Расстояния $\text{Te}\cdots\text{O}$ в вышеупомянутом комплексе $[\text{Te}(\text{CN})_4(\text{diglyme})]_\infty$ (2.621(7)–2.821(7) Å)

существенно меньше таковых в II даже несмотря на большее КЧ атома Te.

Взаимодействие $\text{Te}(\text{Cat}^{36})_2$ с циклическим эфиром 18-краун-6 привело к образованию кристаллов аддукта $[\{\text{Te}(\text{Cat}^{36})_2\}_2(18\text{c}6)]$ (II) (рис. 1, III). Его кристаллическая структура содержит две независимые молекулы. В каждой из них два фрагмента $\{\text{Te}(\text{Cat}^{36})_2\}$ связаны с молекулой краун-эфира через слабые контакты $\text{Te}\cdots\text{O}_{18\text{c}6}$ (табл. 2). Кратчайшие контакты для каждого атома Te близки к 2.80–2.98 Å; эти значения несколько меньше контактов в комплексах I и II и близки к таковому в аддукте $\text{Te}(\text{Cat}^{36})_2$ с ацетоном (2.7997(13) Å). Следующие по длине контакты $\text{Te}\cdots\text{O}_{18\text{c}6}$ увеличиваются до 2.94–3.09 Å. Данная тенденция прослеживается и для ранее описанного аддукта тетрагидроксидтеллура(IV), $[\text{Te}(\text{CatCl}_4)_2(18\text{c}6)]$, для которого кратчайшие контакты $\text{Te}\cdots\text{O}_{18\text{c}6}$ равны 2.983(7), 3.104(7) и 3.117(7) Å [7].

Данные спектроскопии ¹H ЯМР подтверждают состав аддуктов I–III. Химические сдвиги ¹²⁵Te ЯМР полученных аддуктов находятся в интервале 1615.0–1618.6 м.д., что близко к хим. сдвигу $\text{Te}(\text{Cat}^{36})_2$ в Thf (1617.9 м.д.) [9].

Таким образом, были получены аддукты 3,6-ди-*трет*-бутилкатехолата теллура(IV) ($\text{Te}(\text{Cat}^{36})_2$)

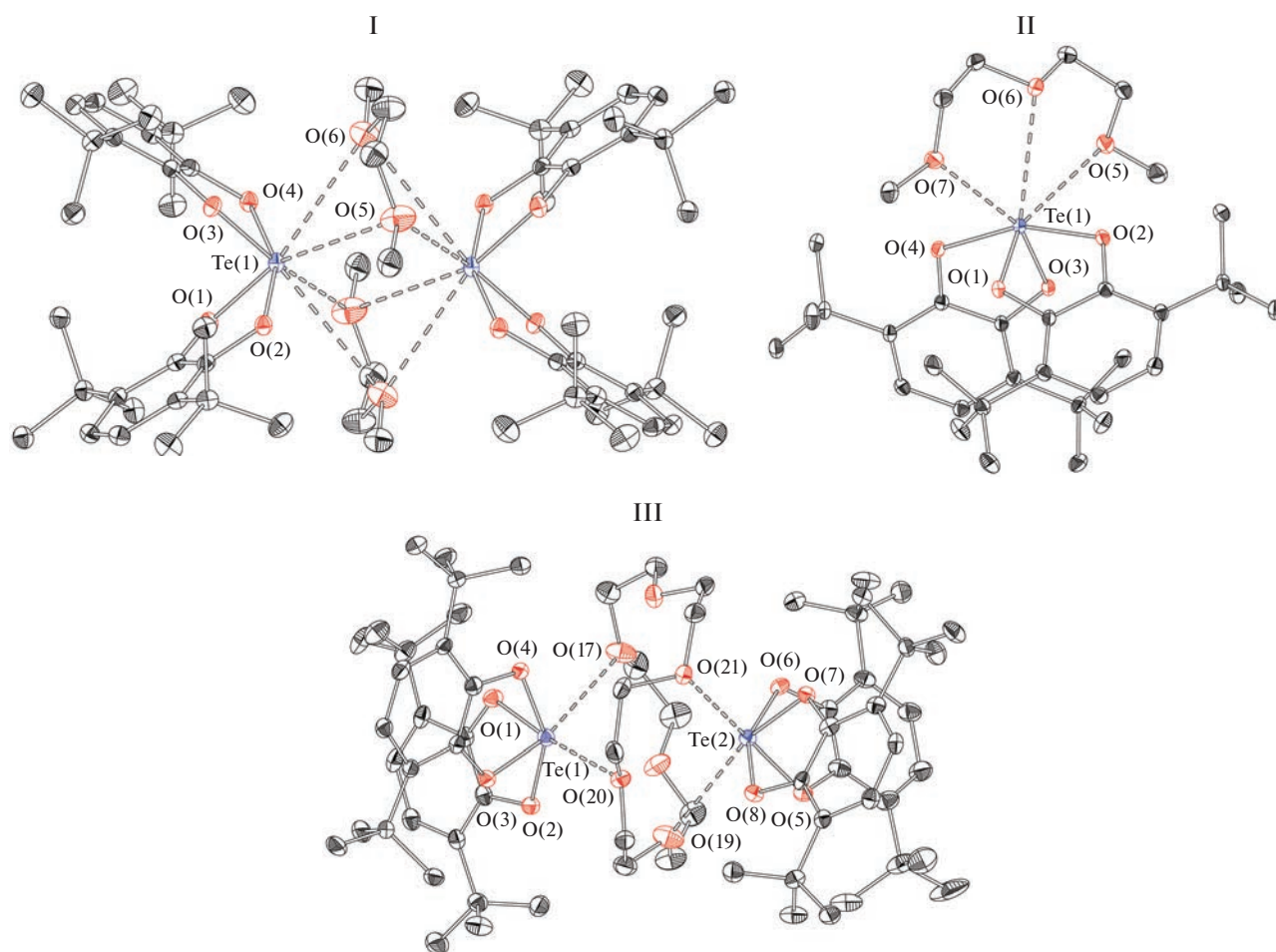


Рис. 1. Молекулярные структуры комплексов I–III (тепловые эллипсоиды 30%-ной вероятности; атомы H не показаны; для комплекса III показана одна независимая молекула и кратчайшие контакты $\text{Te} \cdots \text{O}_{18\text{c}6}$).

с 1,2-диметоксиэтаном, бис(2-метокси)этиловым эфиром и краун-эфиром 18-краун-6. Согласно данным РСА, комплекс с диглимом является мономерным. Два других комплекса имеют биядерное строение с мостиковыми молекулами эфира, причем для Dme зафиксирован ранее неизвестный тип координации $\mu\text{-}\kappa^2\text{O}, \text{O}':\kappa^2\text{O}, \text{O}'$.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор благодарит ЦКП ИНХ СО РАН и Т.С. Сухих за предоставление рентгенодифракционных данных и Н.Б. Компанькова за регистрацию ЯМР-спектров.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 121031700313-8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chivers T. A Guide to Chalcogen–Nitrogen Chemistry. London: World Scientific, 2005.
2. Грицан Н.П., Зибарев А.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2011. Т. 60. С. 2091 (Gritsan N.P., Zibarev A.V. // Russ. Chem. Bull. 2011. V. 60. P. 2131). <https://doi.org/10.1007/s11172-011-0331-4>
3. Puskarevsky N.A., Smolentsev A.I., Dmitriev A.A. et al. // Chem. Commun. 2020. V. 56. P. 1113.
4. Petrov P.A., Kadilenko E.M., Sukhikh T.S. et al. // Chem. Eur. J. 2020. V. 26. P. 14688.
5. Antikainen P.J., Mälkönen P.J. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1959. V. 299. P. 292.
6. Lindqvist O., Jerslev B., Cyvin S.J. et al. // Acta Chem. Scand. 1967. V. 21. P. 1473.
7. Annan T.A., Ozarowski A., Tian Z., Tuck D.G. // Dalton Trans. 1992. P. 2931.
8. Kieser J.M., Jones L.O., Lin N.J. et al. // Inorg. Chem. 2021. V. 60. P. 3460.
9. Petrov P.A., Filippova E.A., Sukhikh T.S. et al. // Inorg. Chem. 2022. V. 61. P. 9184.

10. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976 (*Gordon A., Ford R. The Chemist's Companion: A Handbook of Practical Data, Techniques, and References*, N.Y.: Wiley, 1972).
11. Petrov P.A., Smolentsev A.I., Bogomyakov A.S., Konchenko S.N. // *Polyhedron*. 2017. V. 129. P. 60.
12. APEX2 (version 1.08), SAINT (version 7.03), SADABS (version 2.11), SHELXTL (version 6.12). Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 2004.
13. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. A*. 2015. V. 71. P. 3.
14. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. C*. 2015. V. 71. P. 3.
15. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // *J. Appl. Cryst.* 2009. V. 42. P. 339.
16. Piskunov A.V., Lado A.V., Fukin G.K. et al. // *Heteroatom. Chem.* 2006. V. 17. P. 481.
17. Fritz S., Lentz D., Szwaka M. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2008. P. 4683.
18. Shlykov S.A., Giricheva N.I., Titov A.V. et al. // *Dalton Trans.* 2010. V. 39. P. 3245.
19. Lentz D., Szwaka M. // *Dalton Trans.* 2008. P. 1289.