

На правах рукописи

**ПАВЛОВА Алина Витальевна**

**СИНТЕЗ И ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ  
ОРГАНОХАЛЬКОГАЛОГЕНИДОВ И КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ  
МЕТАЛЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

02.00.01 - неорганическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук**

**Москва - 2014 г.**

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки  
Институте общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН

**Научный руководитель:**

доктор химических наук  
Торубаев Юрий Валентинович

**Официальные оппоненты:**

доктор химических наук, профессор  
Воскобойников Александр Зельманович

доктор химических наук, профессор  
Кудинов Александр Рудольфович

**Ведущая организация:**

Московский государственный  
университет тонких химических  
технологий имени М.В. Ломоносова.

Защита диссертации состоится «19» ноября 2014 г. в 11.00 часов на заседании диссертационного совета Д 002.021.01 при ФГБУН Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН по адресу: 119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться на сайте <http://www.igic.ras.ru/> и в библиотеке ИОНХ РАН по адресу: Москва, Ленинский проспект, 31

Автореферат разослан «19» октября 2014 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
кандидат химических наук



Н.Б. Генералова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность проблемы.** Полиядерные комплексы переходных металлов с органохалькогалогенидными лигандами ( $[RTeX]$ ,  $[RSeX]$   $X=Hal$ ) представляют собой новую область современной координационной химии. Несмотря на то, что соединения ( $RTe/SeX_n$   $X=Hal$ ) привлекали внимание исследователей в области органической химии еще в 60-е годы благодаря возможности стерео и регио-селективного присоединения по концевой тройной  $C\equiv C$  связи [1, 2], иная сторона их реакционной способности, а именно, способность выступать в роли лигандов, оставалась изученной относительно слабо. Сегодняшний интерес к ней определяется одним из трендов современной неорганической химии – создание материалов заданного гетерометаллического состава на основе комплексов переходных металлов, как прекурсоров.

Стоит отметить, что халькогениды переходных металлов являются важным классом неорганических веществ с точки зрения их практического применения, будучи перспективными материалами для современной электроники и других областей техники и технологии; используясь в качестве материалов для оптических, магнитных и полупроводниковых устройств, для фотокатодов и фоторезисторов, компонентов люминофоров, лазерных материалов, термоэлектрических преобразователей и в качестве катализаторов в нефтепереработке и органическом синтезе [3, 4, 5, 6, 7, 8]. На сегодняшний день достаточно актуальна проблема поиска новых методов получения халькогенидов переходных металлов, так как на данный момент времени основной способ их получения – это прямое сплавление. Проблема данного метода – в трудности получения материалов заданной стехиометрии. Одним из способов решения этой проблемы может стать разработка методов синтеза координационных соединений с заранее четко заданным соотношением металл-халькоген.

**Цель работы** – направленный синтез гомо- и гетерометаллических халькогенидных комплексов переходных металлов (Fe, Re, Ru, Pt, Cr), содержащих связи металл-халькоген; изучение закономерностей их образования с целью регулирования их состава и строения; установление методом рентгеноструктурного анализа (РСА) строения всех комплексов, выделяемых в виде монокристаллов, и изучение спектральных свойств; изучение термолитиз полученных комплексов и возможности их применения в качестве прекурсоров неорганических материалов.

<sup>1</sup> M.M. Campos, N. Petragnani. // *Tetrahedron*, 18, (1962), 527–530.

<sup>2</sup> X. Huang, Y.-P. Wang. // *Tetrahedron Lett.*, 41, (1996), 7417–7420.

<sup>3</sup> Самсонов Г.В., Дроздова С.В. Сульфиды. // М., 1972.

<sup>4</sup> Оболончик В.А. Селениды. // М., 1972.

<sup>5</sup> Янаки А.А. Теллуриды переходных металлов. // М., 1990.

<sup>6</sup> Физика и химия соединений  $A^{IV}$ . // Под ред. С.А.Медведева. М.: Мир, 1970.

<sup>7</sup> Берченко Н.Н. и др. Полупроводниковые твердые растворы и их применение. // М.: Воениздат. 1982.

<sup>8</sup> V.V. Fedorov, S.B. Mirov, A. Gallian, D.V. Badikov, M.P. Frolov, Yu.V. Korostelin, V.I. Kozlovsky, A.I. Landman, Yu.P. Podmar'kov, V.A. Akimov, A.A. Voronov. // *IEEE J. Quant. Electron.*, 42(9), (2006), 907.

### **Объекты исследования**

Карбонильные комплексы хрома и железа с диорганодихалькогенидными лигандами  $R_2E_2$  ( $E=Te, Se$ ); комплексы переходных металлов с фенилхалькогалогенидными лигандами; циклооктаеновые теллургалогениды; гетерометаллические ферроценилтеллуридные комплексы платины; ферроценилтеллур-содержащие комплексы железа.

**Научная новизна.** В данной работе синтезированы 32 новых комплекса, содержащих комбинации переходных металлов (Fe, Re, Ru, Pt, Cr) и халькогенов (Se, Te), причем все комплексы охарактеризованы методом РСА. Обнаружена значительная укороченность формально ординарных связей  $M-Te$ ,  $M-Se$  по сравнению с суммой ковалентных радиусов.

Развит общий подход к направленному синтезу гомо- и гетерометаллических органохалькогенидных комплексов с использованием металл-содержащих комплексов, как лигандов: монодентатных  $[CpFe(CO)_2TeR]$  ( $R=Ph, Fc$ ) и хелатирующих  $[(dppe)Pt(TeR)_2]$  ( $R=Ph, Fc$ ). Методами ЦВА изучены особенности их редокс поведения.

Отмечено, что меньшая стабильность 3с-4е связей для Se по сравнению с Te обуславливает существенные различия в реакционной способности и стабилизации органохалькогалогенидных лигандов.

Впервые синтезированы гетеровалентные ферроценилтеллуридилгалогениды и изучены методом РСА особенности их молекулярного и кристаллического строения, в частности, отмечено и изучено необычное отклонение атома теллура от плоскости Cp-кольца к атому железа ферроценильного фрагмента.

**Практическое значение работы.** Синтезированные в данной работе гомо- и гетерометаллические комплексы являются перспективными прекурсорами для получения неорганических материалов заданного сложного состава. В частности, платинасодержащие комплексы перспективны для получения гетерогенных катализаторов, толерантных к метанолу при восстановлении кислорода в топливных элементах.

### **На защиту выносятся следующие положения:**

1. Установление закономерностей образования и строения гомо- и гетерометаллических комплексов переходных металлов с органохалькогалогенидными лигандами.
2. Обнаружение и трактовка существенного (на 0.1-0.2 Å) укорочения связей  $M-X$  ( $X=Se, Te$ ) по сравнению с суммой их ковалентных радиусов, которое зависит от заместителей при атоме халькогена и лигандов при атоме переходного металла.
3. Использование органохалькогенидных комплексов металлов как лигандов при построении гетерометаллических кластеров.
4. Редокс-превращения ферроценилсодержащих и органотеллур-мостиковых комплексов металлов.

**Апробация работы.** Материалы исследований докладывались и обсуждались на международных и отечественных конференциях: VII Всероссийская конференция по химии

полиядерных соединений и кластеров «Кластер-2012» 2012, Новосибирск, Россия; XXV Международная конференция по металлоорганической химии. (XXV ICOMC) 2-7 сентября, 2012, Лиссабон, Португалия; Металлоорганическая и координационная химия. Международная молодежная школа-конференция по металлоорганической и координационной химии, 1-7 сентября, 2013, Нижний Новгород, Россия; XII Международная конференция по химии селена и теллура (ICCST-12), 22-25 июня, 2013, Кардифф, Великобритания.

Работа была поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований (№12-03-33101, 13-03-92691) и грантами Президента РФ (№ МК-4196.2010.3, МД-7122.2012.3).

**Публикации.** По теме диссертации опубликованы 7 научных статей в научных журналах, входящих в перечень ВАК, а также 8 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

**Структура и объем диссертации.** Текст диссертации состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и библиографии (88 наименований). Общий объем диссертации 95 страниц, в том числе 31 рисунок и 25 таблиц.

**Личный вклад** диссертанта являлся основополагающим на всех этапах работы и состоял в разработке экспериментальных методик, непосредственном проведении экспериментов, выполнении подготовки образцов для исследований различными физико-химическими методами, проведении обработки, анализа и обобщения полученных данных, подготовке материалов для публикаций.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обосновывается актуальность выбранной темы, выбор объектов исследований, а также сформулированы цели и задачи работы.

**1. Обзор литературы.** Литературный обзор состоит из трех частей. В первой части обсуждены особенности синтеза и строения комплексов переходных металлов с двумя, тремя и четырьмя органохалькогенидными мостиковыми лигандами. Вторая часть посвящена описанию органохалькогалогенидных комплексов переходных металлов. Третья часть описывает способность органохалькогенидных комплексов переходных металлов выступать в качестве лигандов по отношению к другим комплексам переходных металлов.

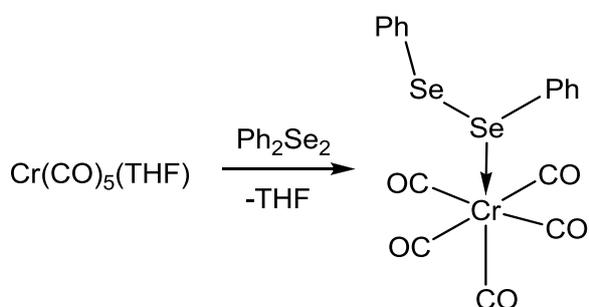
**2. Экспериментальная часть.** В этой главе описан синтез 33 соединений, охарактеризованных данными элементного анализа, данными ИК- и ЯМР-спектров, а также методом рентгеноструктурного анализа.

Все операции, связанные с синтезом и выделением комплексов, проводились в атмосфере аргона и в абсолютированных растворителях. В качестве основных методов исследования использовали методы химического анализа (CHNS-анализатор фирмы "Carlo Erba"), ИК-спектроскопии (фурье-спектрометре «BrukerAlpha»), ЯМР («Bruker» 400 МГц), рентгеноструктурного анализа (Bruker Smart Apex II CCD).

### 3. Обсуждение результатов.

#### 3.1. Карбонильные комплексы хрома и железа с диорганохалькогенидными лигандами $R_2E_2$ ( $E = Se, Te$ ).

При УФ-облучении  $Cr(CO)_6$  в THF происходит замена одной CO группы на молекулу



THF с образованием  $Cr(CO)_5(THF)$ . При дальнейшей обработке этого аддукта эквимольным количеством дифенилдиселена, образуются желто-оранжевые кристаллы нового комплекса  $Cr(CO)_5(Ph_2Se_2)$  **1**, в котором пентакарбонилхромовый фрагмент присоединяется к  $Ph_2Se_2$  через один атом

халькогена.

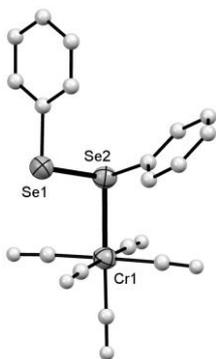
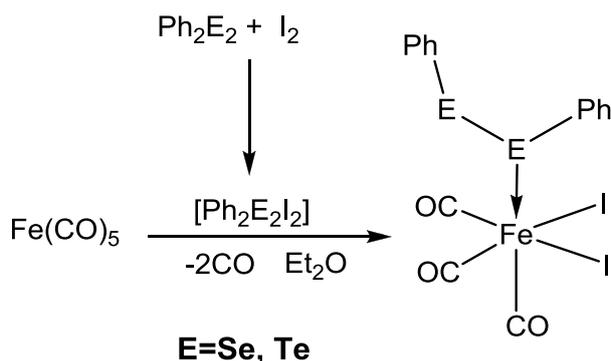


Рис.1. Структура **1**.

Комплекс **1** хорошо растворим в  $CH_2Cl_2$ , THF и нерастворим в гексане и гептане. ИК-спектр содержит полосы валентных колебаний CO групп при 1935 и 2060  $cm^{-1}$ . По данным РСА (Рис.1) связь Se - Cr (2.240(6) Å) в комплексе **1** резко укорочена по сравнению с суммой ковалентных радиусов ( $R_{Se} + R_{Cr} = 2.59$  Å) [9], а связь Se-Se (2.3723(5) Å) удлинена по сравнению со свободной молекулой  $Ph_2Se_2$  (2.307 Å).

В кристаллическом состоянии комплекс **1** образует бимолекулярные ассоциаты с короткими



контактами между некоординированными атомами Se (межмолекулярное расстояние  $Se \dots Se$  3.420 Å).

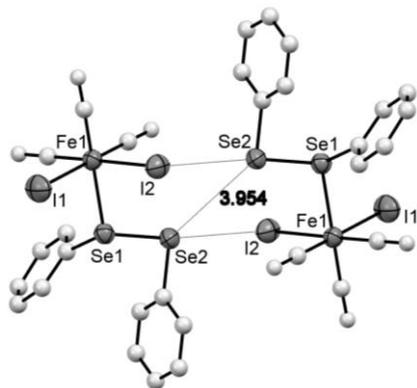
Аналогичный тип координации  $Ph_2Se_2$  возникает в реакции взаимодействия  $[PhSeI]$  с  $Fe(CO)_5$  при соотношении 2:1 в диэтиловом эфире. Комплекс  $Fe(CO)_3I_2(Ph_2Se_2)$  **2** в ИК-спектре содержит полосы валентных колебаний

CO групп при 1985  $cm^{-1}$ , 2085  $cm^{-1}$ , 2130  $cm^{-1}$ , а

по данным РСА (Рис.2) железо-трикарбонил-дийодидный фрагмент координирует молекулу  $Ph_2Se_2$  по одному атому халькогена. Связь Se - Se (2.410(2) Å) в комплексе заметно длиннее, чем в **1**, и также удлинена по сравнению со свободной молекулой  $Ph_2Se_2$ . Связь Se - Fe (2.425(2) Å) укорочена по сравнению с суммой ковалентных радиусов ( $R_{Se} + R_{Fe} = 2.52$  Å).

<sup>9</sup> B. Cordero, V. Gomez, A.E. Platero-Prats et al. // Dalton Trans. (2008), 2832.

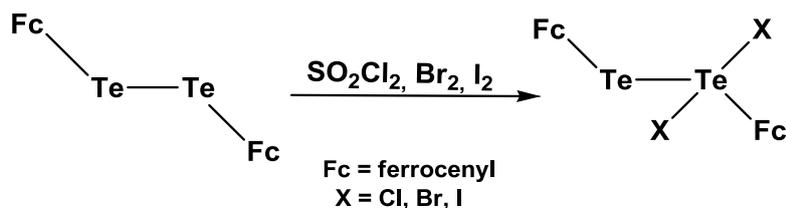
Комплекс **2** изоструктурен известному  $(\text{CO})_3\text{FeI}_2(\text{Ph}_2\text{Te}_2)$  [10] и в кристаллическом состоянии образует димерные ассоциаты с укороченными внутри- и межмолекулярными контактами халькоген-галоген.



Образование комплекса **2** из формально мономерного  $[\text{PhSeI}]$  становится понятным ввиду образования комплекса с переносом заряда,  $\text{Ph}_2\text{Se}_2^*\text{I}_2$  [11] при йодировании дифенилдиселена. Вероятно, на первой стадии он йодирует карбонил железа до  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{I}_2$ , в котором далее идет замещение одной CO на  $\text{Ph}_2\text{Se}_2$ .

Рис.1. Строение **2**

Более сложным образом проходит галогенирование дифенилдителлура. В кристаллическом состоянии  $[\text{PhTeI}]$  [12] может быть описан как тетрамер с одинарными связями Te-I и сильно удлиненными связями Te-Te. В то же время в растворе фенилтеллурурилбромид  $[\text{PhTeBr}]$  представляет собой соединение  $\text{PhTe-TeBr}_2\text{Ph}$  [13], в котором атомы Te находятся в двух разных степенях окисления. В свою очередь, ферроцинил-теллурурилгалогениды  $\text{FcTe-TeX}_2\text{Fc}$  (X=Cl (**3**), Br (**4**), I (**5**)), полученные нами галогенированием диферроцинилдителлура, именно в кристаллическом состоянии, по данным РСА (Рис.3), содержат гетеровалентные атомы теллура. При этом атомы галогена находятся только при одном из атомов теллура и реализуется стандартное Т-образное лигандное окружение для 4-х валентного Te. Структура здесь приведена только для  $\text{FcTe-TeI}_2\text{Fc}$  (**5**), так как хлорид (**3**) и бромид (**4**) построены аналогично.



Интересно, что в кристаллах всех трех галогенидов негалогенированный атом теллура (формально  $\text{Te}^{\text{II}}$ ) заметно отклонен из

плоскости циклопентадиенильного кольца к атому железа ферроцинильного фрагмента. Наблюдается сокращение расстояния  $\text{Fe}(2)\text{---Te}(2)$  при движении от диiodида (3.3714(6) Å) к дихлориду (3.293(3) Å), в то время как соседнее расстояние  $\text{Fe}(1)\text{-Te}(1)$  в том же ряду существенно больше и слабо меняется в этом ряду ( $\text{FcTe-TeI}_2\text{Fc}$  3.7428(5)Å,  $\text{FcTe-TeBr}_2\text{Fc}$  3.710(2) Å,  $\text{FcTe-TeCl}_2\text{Fc}$  3.692(3) Å). Угол между атомом  $\text{Te}(2)$  и плоскостью соседнего Cp-кольца увеличивается в этом же направлении от 15° в йодиде до 20° в хлориде. Это больше,

<sup>10</sup> Y.V. Torubaev, A.A. Pasynskii, P. Mathur. // Russ. J. Coord. Chem., 34, (2008), 799.

<sup>11</sup> S.Kubiniok, W.-W.du Mont, S.Pohl, W.Saak. // Angew.Chem.,Int.Ed., 27, (1988), 431.

<sup>12</sup> P.D. Boyle, D. Philip, W.I. Cross. // Angew. Chem., Int. Ed. 39(10), (2000), 1796-1798.

<sup>13</sup> J. Beckmann, M. Hesse, H. Poleschner. // Angew. Chem., Int. Ed., 46, (2007), 8277–8280.

чем отклонение порядка 10-16°, наблюдаемое в борилированных ферроценах [14], и находится в пределах 14.6° ~ 20.7°, наблюдаемых в  $\alpha$ -ферроценильных карбокатионах  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]^+[\text{BF}_4]^-$ ,  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4(\text{cyclo-C}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]^+[\text{BF}_4]^-$ . Такое отклонение логично объяснить взаимодействием заполненных 3d орбиталей Fe с НВМО теллуридного лиганда.

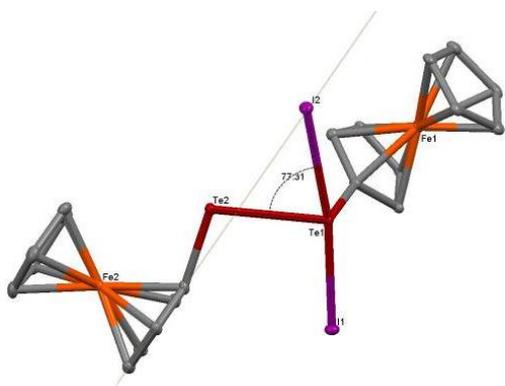


Рис.3. Строение комплекса **5**

Важную информацию о строении ферроцилтеллуригалогенидов в растворе дает  $^{125}\text{Te}$ -ЯМР спектр, содержащий в случае биядерного дибром-производного  $\text{FcTe-TeBr}_2\text{Fc}$  два сигнала при 860 и 1317 м.д., тогда как дийодидный аналог в растворе дает только один сигнал при 975 м.д., вероятно, относящийся к моноядерной частице  $\text{FcTeI}$ . Это согласуется с присутствием лишь одной волны одноэлектронного обратимого окисления при ЦВА йодида, хотя даже для негалогенированного диферроцилдителлура наблюдаются две обратимые одноэлектронные волны ( $E_{\text{ox}}$  0.5 V (1e), 0.7 V (1e); в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  относительно Ag-электрода с фоновым электролитом  $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{PF}_6^-$ ).

Химическим свидетельством моноядерного строения  $\text{FcTeI}$  в растворе является реакция дийодида диферроцилдителлура с йодистым метилом, приведшая к образованию  $\text{FcTeMeI}$  **6** (Рис.4).

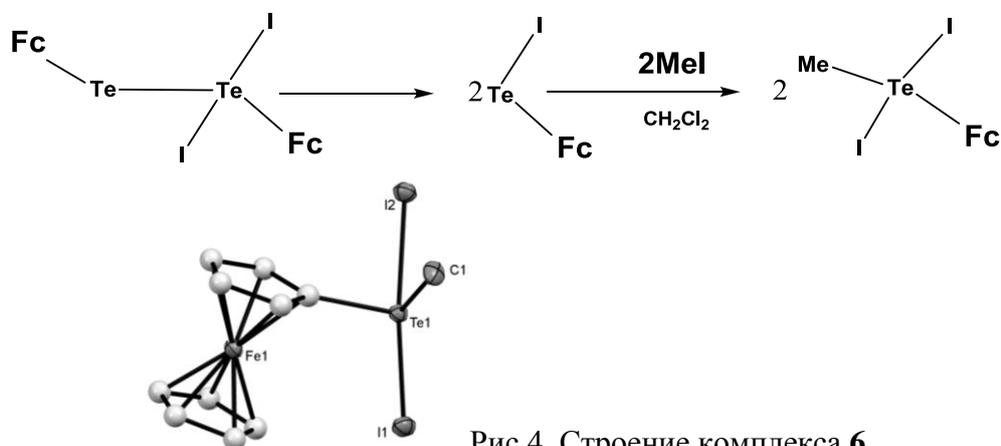
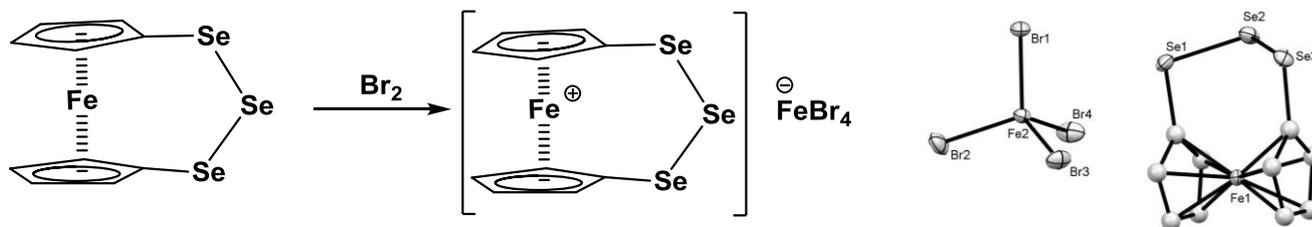


Рис.4. Строение комплекса **6**

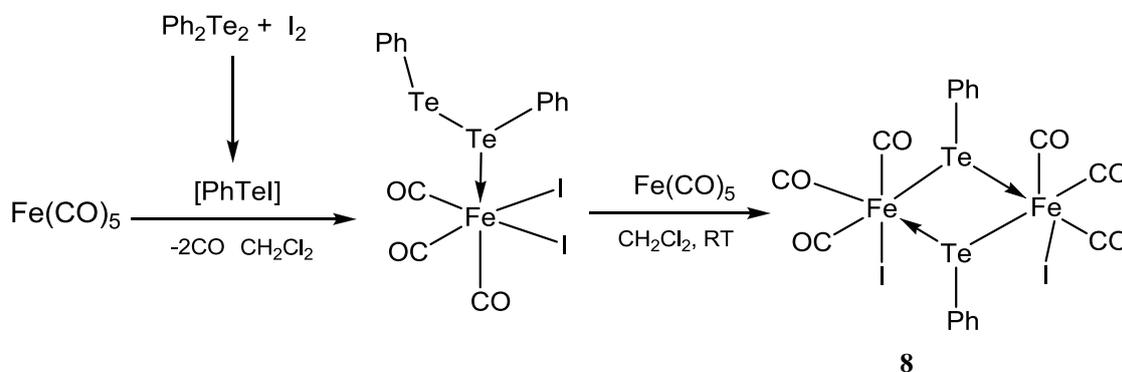
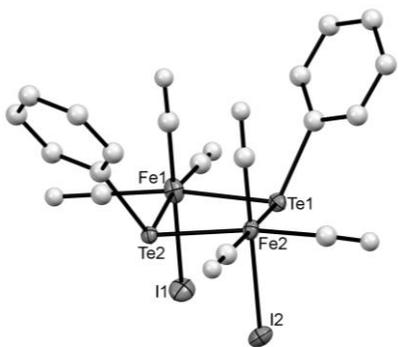
Попытки получить аналогичный ферроцилселенбромид, исходя из 1,1'-триселенферроцена и брома, приводят к выделению исключительно продукта одноэлектронного окисления ферроцилселенового фрагмента,  $[\text{FcSe}_3]^+[\text{FeBr}_4]^-$  **7** (Рис.5).

Особенности строения органоселен- и органотеллуригалогенидов объясняют их различную реакционную способность при взаимодействии с комплексами переходных металлов.

<sup>14</sup>B.E. Carpenter, W.E. Piers. // Can. J. Chem., 79, (2001), 857–867.

Рис.5. Структура **7**

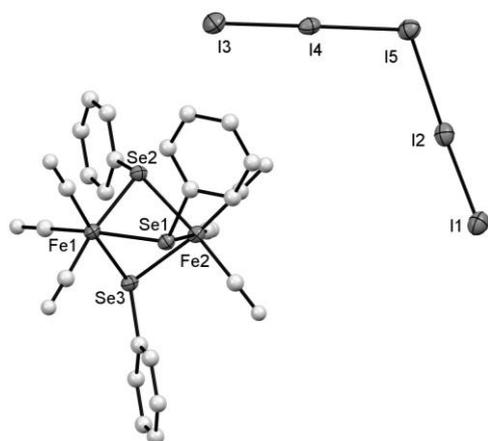
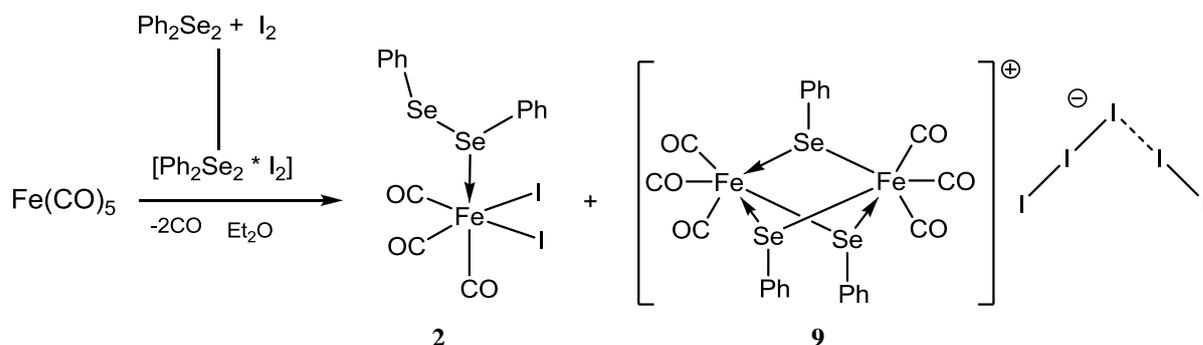
Так, например, при взаимодействии двух молей  $[\text{PhTeI}]$  с одним молем  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  в хлористом метиле на первой стадии образуется комплекс  $(\text{CO})_3\text{FeI}_2(\text{Ph}_2\text{Te}_2)$ . На второй стадии в реакцию вступает еще один моль  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  и образуется новый биядерный димерный комплекс железа  $[(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{I})\text{TePh}]_2$  **8**, который был выделен в виде достаточно устойчивых на воздухе оранжевых кристаллов. Присоединение электронодефицитного фрагмента  $\text{Fe}(\text{CO})_3$  сопровождается разрывом связи  $\text{Te}-\text{Te}$  (двухэлектродонорный лиганд  $\text{Ph}_2\text{Te}_2$  заменяется на два трехэлектродонорных мостика  $\text{TePh}$ ), что установлено методом РСА (Рис.6).

**8**Рис.6. Структура комплекса **8**

Комплекс **8** хорошо растворим в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , THF, нерастворим в гексане и гептане; по данным ИК-спектроскопии содержит полосы валентных колебаний  $\text{CO}$  групп при  $2060 \text{ см}^{-1}$ ,  $2020 \text{ см}^{-1}$ . По данным РСА, связи  $\text{Te}-\text{Fe}$  в комплексе **7** ( $2.6012(2) - 2.6110(3) \text{ \AA}$ ) укорочены по сравнению с суммой ковалентных радиусов ( $R_{\text{Te}} + R_{\text{Fe}} = 2.70 \text{ \AA}$ ). В кристаллическом состоянии комплекс **8** образует димерные ассоциаты за счет коротких контактов между атомами халькогена

и  $\pi$ -системой фенильного кольца.

В аналогичной реакции взаимодействия  $[\text{Ph}_2\text{Se}_2 * \text{I}_2]$  с двумя молями  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  селенидный комплекс, подобный **8**, не наблюдался, но одновременно с красными палочковидными кристаллами **2** кристаллизуется незначительное количество тонких красных ромбовидных кристаллов биядерного железного трис-фенилселенид-мостикового катионного комплекса с полийодидным анионом ( $\text{I}_5^-$ ) на внешней сфере,  $[(\text{CO})_3\text{Fe}(\mu\text{-SePh})_3\text{Fe}(\text{CO})_3]^+(\text{I}_5)^- \mathbf{9}$ . Вероятно, промежуточно образующийся аналог комплекса **8** присоединяет один фрагмент  $[\text{PhSeI}]$ , образуя трехмостиковый катион, причем атомы йода (вместе с молекулой йода) образуют пентайодный моноанион.

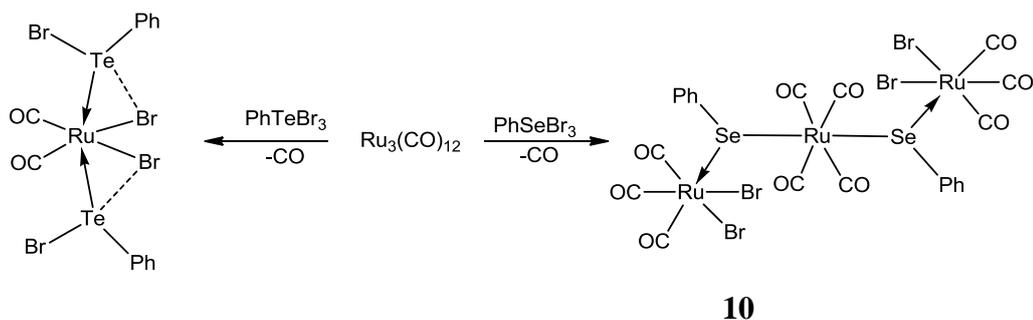


По данным рентгеноструктурного анализа (Рис.7) связи Se-Fe в комплексе **9** укорочены (2.430(1)-2.446(1) Å) по сравнению с суммой ковалентных радиусов ( $R_{\text{Se}}+R_{\text{Fe}}=2.52 \text{ \AA}$ ).

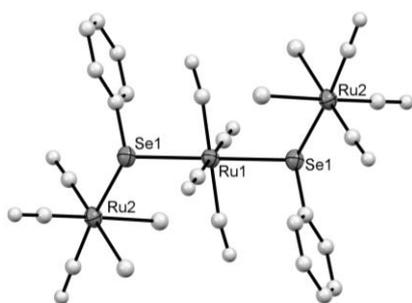
Рис.7. Строение комплекса **9**

### 3.2. Комплексы переходных металлов с фенилхалькогалогенидными лигандами.

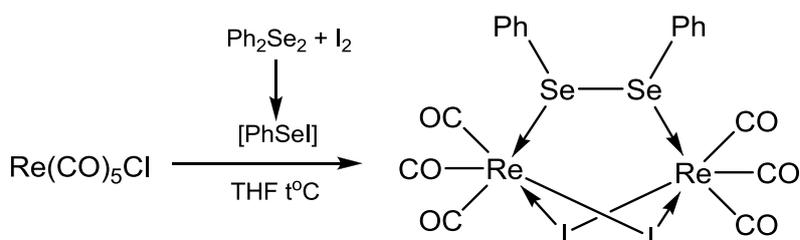
Различная реакционная способность органотеллур- и органоселен-галогенидов наблюдается также при взаимодействии  $\text{PhTeBr}_3$  с другими карбонилами металлов из подгруппы железа. Так, известно, что из  $\text{PhTeBr}_3$  и  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  в горячем бензоле образуется комплекс  $(\text{CO})_2\text{RuBr}_2(\text{PhTeBr})_2$  [15]. С другой стороны, при взаимодействии  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  с  $\text{PhSeBr}_3$  в бензоле образуется кластер  $[((\text{CO})_3\text{RuBr}_2)_2(\mu\text{-SePh})_2\text{Ru}(\text{CO})_4]$  **10**, выделенный в виде желтых кристаллов и, по данным РСА, имеющий цепочечное строение. В нем не наблюдается координация  $\text{PhSeBr}$  лиганда – вместо этого три атома Ru связываются за счет двух  $\text{PhSe}$  мостиков (Рис.8). Однако его образование легко представить, как первоначальное возникновение мооядерного  $[(\text{CO})_3\text{RuBr}_2(\text{PhSeBr})]$ , аналогичного известному  $[(\text{CO})_3\text{FeI}_2(\text{PhTeI})]$  [15], две молекулы которого дегалогенируются по атомам селена за счет реакции с избытком  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ .



<sup>15</sup> Y.V. Torubaev, A.A. Pasyanskiy, P. Mathur. // Russ. J. Coord. Chem., 35(11), (2009), 807–811.

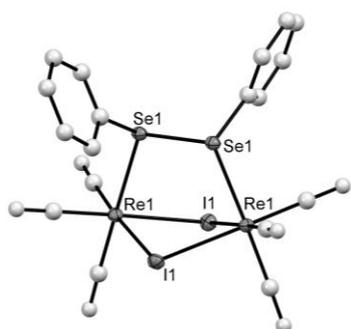
Рис.8. Строение комплекса **10**

Комплекс **10** хорошо растворим в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , THF и нерастворим в предельных углеводородах (гексан, гептан), ИК-спектр содержит полосы валентных колебаний CO групп:  $2120\text{ см}^{-1}$ ,  $2060\text{ см}^{-1}$ ,  $2000\text{ см}^{-1}$ . По данным РСА, связи Ru-Se ( $2.5448(16)$ - $2.5905(13)$ ) в комплексе **10** укорочены по сравнению с суммой ковалентных радиусов ( $R_{\text{Se}}+R_{\text{Ru}}=2.66\text{ \AA}$ ).



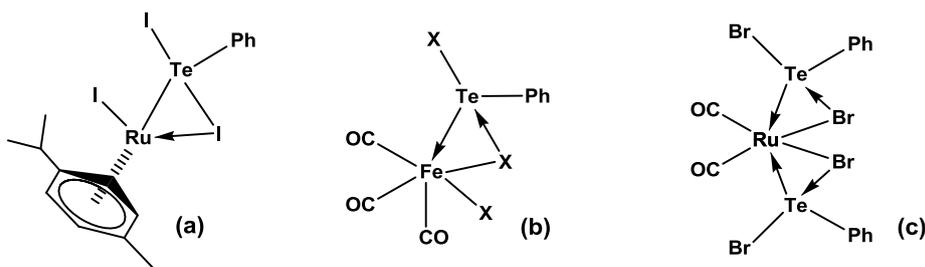
Известно, что в реакции  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$  с  $[\text{PhTeI}]$  при нагревании в бензоле образуется комплекс  $[(\text{CO})_3\text{Re}(\text{PhTeI})_3]^+(\mu_3\text{-I})$  [15], в котором происходит

координация уже трех  $\text{PhTeI}$  лигандов. Однако в аналогичной реакции  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$  с  $[\text{Ph}_2\text{Se}_2^*\text{I}_2]$  не наблюдается разрыв связи Se-Se, а образуется новый димерный ренийевый комплекс  $[\text{Re}(\text{CO})_3(\mu\text{-I})_2(\mu\text{-Ph}_2\text{Se}_2)]$  **11**, в котором координируются два мостиковых атома I и мостиковая молекула  $\text{Ph}_2\text{Se}_2$  (Рис.9).

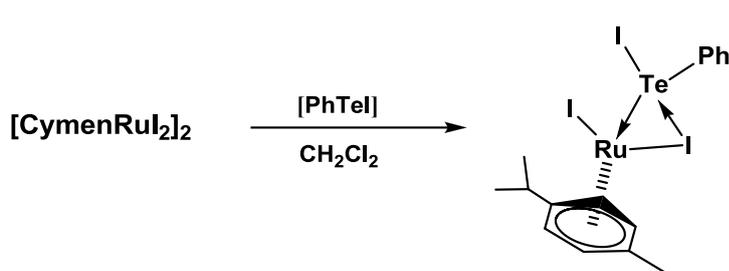
Рис.9. Строение комплекса **11**

Комплекс **11** хорошо растворим в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , THF и плохо растворим в гексане и гептане. ИК-спектр содержит полосы валентных колебаний CO групп:  $2045\text{ см}^{-1}$ ,  $2025\text{ см}^{-1}$ ,  $1945\text{ см}^{-1}$ ,  $1920\text{ см}^{-1}$ . По данным РСА, связь Re-Se ( $2.5927(6)\text{ \AA}$ ) в комплексе **11** укорочена по сравнению с СКР ( $R_{\text{Se}}+R_{\text{Re}}=2.72\text{ \AA}$ ), однако связь Se-Se удлинена до  $2.420(1)\text{ \AA}$  по сравнению со свободной молекулой  $\text{Ph}_2\text{Se}_2$  ( $2.307\text{ \AA}$ ).

В реакции  $[\text{CymenRuI}_2]_2$  с  $[\text{PhTeI}]$  предполагалось получить соединение с новым необычным типом координации  $[\text{PhTeX}]$  ( $X=\text{Br}, \text{I}$ ) (a), отличным от известного в  $(\text{CO})_3\text{FeX}_2(\text{PhTeX})$  ( $X=\text{I}, \text{Br}$ ) и  $(\text{CO})_2\text{RuBr}_2(\text{PhTeBr})_2$  (b, c). Такое предположение о возможном способе координации было основано на способности  $[\text{PhTeX}]$  ( $X=\text{Br}, \text{I}$ ) внедряться по связи M-галоген [15].



Однако ожидаемый тип координации не реализовался, а в результате реакции  $[\text{CymenRuI}_2]_2$  с  $[\text{PhTeI}]$



в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  удалось выделить новый комплекс  $\text{CymenRuI}(\mu\text{-I})(\text{PhTeI})$  **12**, в котором фрагмент  $[\text{CymRuI}_2]$  координирует фенилтеллуриенил-йодидный лиганд (Рис.10). При этом стабилизация лиганда  $\text{PhTeI}$

достигается не только за счет подачи НЭП теллура на атом железа, но и благодаря дополнительному внутримолекулярному связыванию теллура с галогенидным лигандом при атоме рутения, что приводит к типичному Т-образному лигандному окружению теллура. Аналогичная ситуация наблюдалась в известных комплексах  $(\text{CO})_3\text{FeX}_2(\text{PhTeX})$  ( $\text{X}=\text{I}, \text{Br}$ ) или  $(\text{CO})_2\text{RuBr}_2(\text{PhTeBr})_2$  [15].

По данным РСА, в **12** связь  $\text{Te-Ru}$  ( $2.5954(3) \text{ \AA}$ ) сильно укорочена по сравнению с СКР ( $R_{\text{Ru}}+R_{\text{Te}}=2.84 \text{ \AA}$ ) и мало отличается от связей  $\text{Ru-Te}$  в известном рутениевом комплексе с двумя координированными  $\text{PhTeBr}$  фрагментами  $(\text{CO})_2\text{RuBr}_2(\text{PhTeBr})_2$  ( $2.610 \text{ \AA}$ ). При этом в

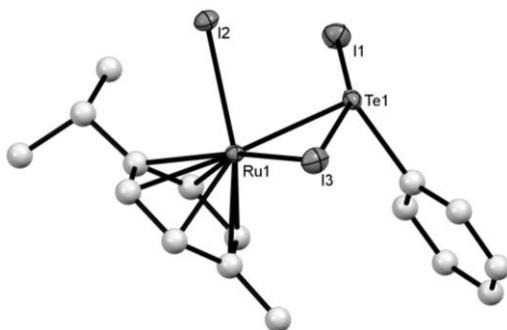


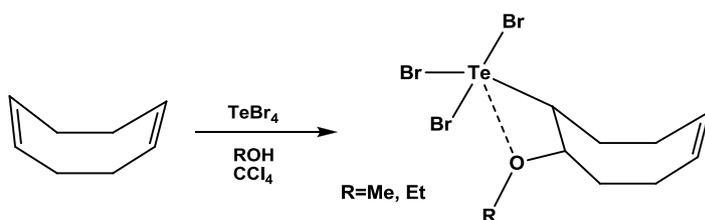
Рис.10. Строение комплекса **12**

**12** не наблюдается увеличения расстояния  $\text{Te-I}(1)$  ( $2.7562(3) \text{ \AA}$ ), которое почти не отличается от СКР ( $R_{\text{I}}+R_{\text{Te}}=2.77 \text{ \AA}$ ). Отметим, что расстояние  $\text{Te} \cdots \text{I}_{\text{Ru}}$  ( $3.2283(3) \text{ \AA}$ ) короче суммы Ван-дер-Ваальсовых радиусов ( $W_{\text{Te}}+W_{\text{I}}=4.04 \text{ \AA}$ ) [16]. Впрочем, по данным ЯМР-спектроскопии и DFT расчетов, в растворе наблюдается синхронная миграция йодидных лигандов. Таким образом, обе связи  $\text{Te-I}$

находятся в динамическом равновесии, и ожидаемая структура (а) реализуется в промежуточном состоянии.

### 3.3 Синтез и молекулярные структуры циклооктаеновых теллур-галогенидов

Поскольку соединения  $\text{PhTeX}_3$  оказались эффективными реагентами для получения органотеллур-галогенидных комплексов, то с целью получения новых исходных органотеллур-тригалогенидов нами была изучена серия реакций с участием циклооктадиена (COD).



Так, например, при взаимодействии COD с  $\text{TeBr}_4$  в  $\text{CCl}_4$  в присутствии метанола или этанола образуются соответствующие

<sup>16</sup> А. Bondi. // J. Phys. Chem., 68, (1964), 441–452.

продукты присоединения  $\text{TeBr}_4$  только по одной двойной связи, а именно,  $(\text{C}_8\text{H}_{12})(\text{OMe})\text{TeBr}_3$  **13** и  $(\text{C}_8\text{H}_{12})(\text{OEt})\text{TeBr}_3$  **14**, которые были выделены в виде устойчивых на воздухе желтых кристаллов.

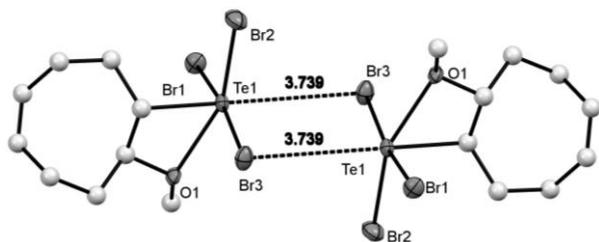


Рис.11 Структура соединения **13**.

Четыре атома в ближайшем окружении атома теллура (C(3), Br(1), Br(2) and Br(3)) находятся на нормальных связывающих расстояниях от него. В то же время расстояние  $\text{Te}\dots\text{O}$  ( $2.389(3)$  Å) заметно удлинено по сравнению с суммой ковалентных радиусов ( $R_{\text{Te}}+R_{\text{O}} = 2.04$  Å), тем не менее, координационное окружение атома Te может быть описано как искаженная тригональная бипирамида. Димерные ассоциаты в твердом состоянии образуются за счет межмолекулярных контактов между атомами Te и Br ( $3.739$  Å), которые короче суммы Ван-дер-Ваальсовых радиусов ( $W_{\text{Te}}+W_{\text{Br}}=3.91$  Å).

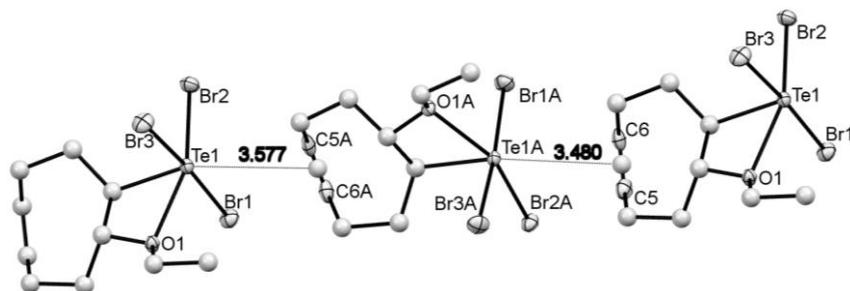
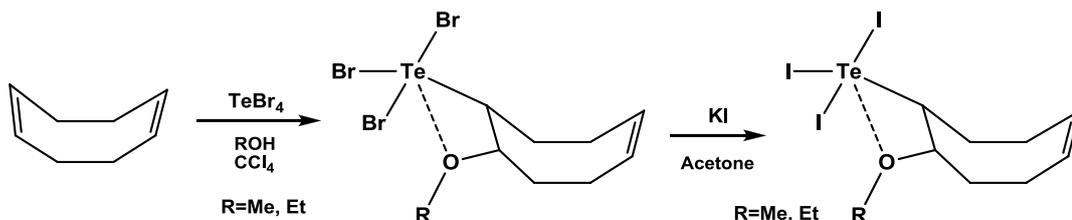


Рис.12 Структура соединения **14**

с короткими межмолекулярными контактами между атомом Te и двойной связью циклооктадиенового лиганда, что можно объяснить стерическим (экранирующим) влиянием этильной группы.

Для превращения **13** и **14** в соответствующие йодиды их обрабатывали KI в ацетоне, при этом происходит замещение Br на I и образуются  $(\text{C}_8\text{H}_{12})(\text{OMe})\text{TeI}_3$  **15** и  $(\text{C}_8\text{H}_{12})(\text{OEt})\text{TeI}_3$  **16** соответственно. Соединения **15** и **16** были выделены в виде устойчивых на воздухе красных кристаллов. По данным РСА, молекулярная структура **16** сходна со структурой



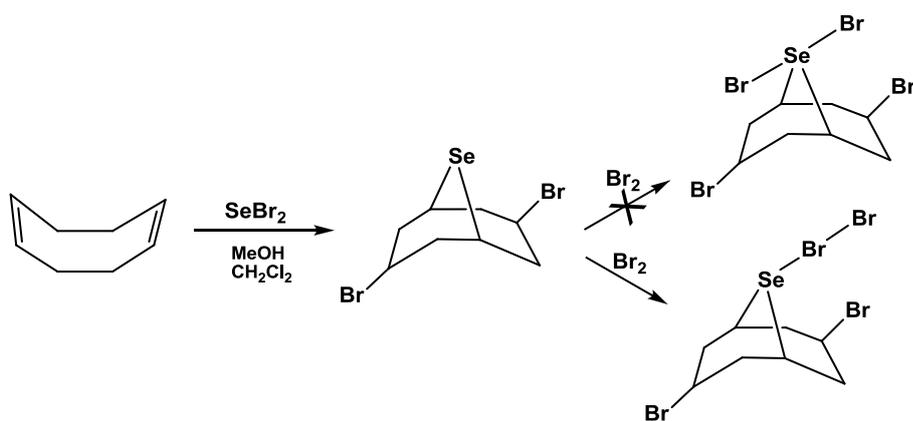
гомологичного **15**, наблюдаются такие же особенности геометрии, что и в соединении **13**, однако в кристаллическом состоянии **16**, как и **14**, образует цепочки с короткими

По данным РСА, 8-метокси-4-циклооктенил-теллуртрибромид **13** (Рис.11) и 8-этокси-4-циклооктенил-теллуртрибромид **14** (Рис.12) были выделены в виде рацемических кристаллов, содержащих (*R, R*)- и (*S, S*)-энантиомеры (группа  $P2_1/c$ ).

Для соединения **14** характерны такие же особенности геометрии, что и для **13**. Однако, в отличие от **13**, в кристалле **14** ассоциаты представляют собой цепочки

Для соединения **14** характерны такие же особенности геометрии, что и для **13**. Однако, в отличие от **13**, в кристалле **14** ассоциаты представляют собой цепочки

межмолекулярными контактами между атомом Te и двойной связью циклооктадиенового лиганда. Молекулярные структуры **15** и **16** изоструктурны **13** и **14**, соответственно.



Интересно отметить, что присоединение  $\{\text{SeBr}_2\}$  к COD идет по обеим двойным связям с образованием соединения  $(\text{C}_8\text{H}_{12})\text{Br}_2\text{Se}$  **17** (Рис.13), при дальнейшей обработке которого элементарным бромом *не*

*наблюдается* образование 3с-4е связи Br-Se-Br (по аналогии с Te), а вместо этого на атоме Se координируется молекула  $\text{Br}_2$  и образуется  $(\text{C}_8\text{H}_{12})\text{Br}_2\text{SeBr}_2$  **18** (Рис.14).

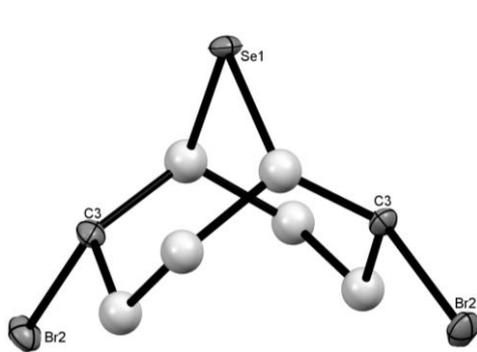


Рис. 13 Молекулярная структура **17**

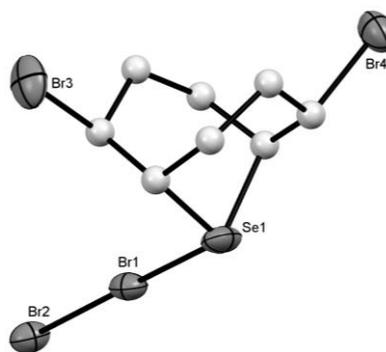


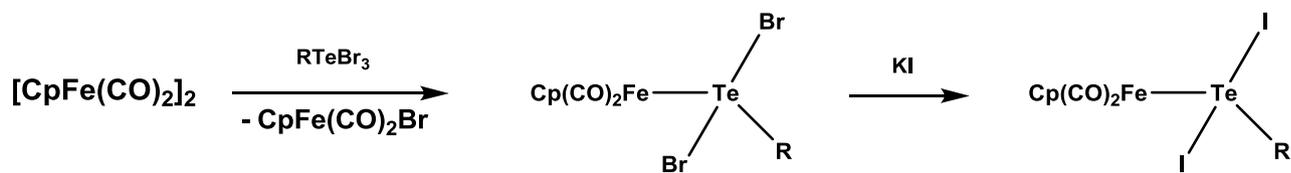
Рис. 14. Молекулярная структура **18**.

### 3.4. Окислительное присоединение $\text{RTeBr}_3$ к $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ с разрывом связи Fe-Fe

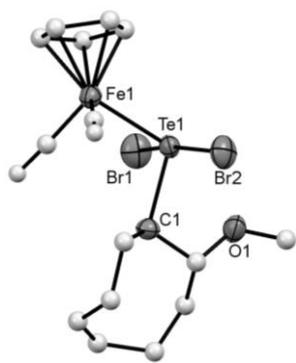
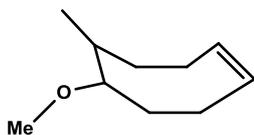
По аналогии с органическими реакциями можно предположить, что окислительное присоединение органотеллур-тригалогенидов к металлорганическим соединениям, содержащим связь металл-металл, должно приводить к ее разрыву с образованием комплексов с терминальным  $-\text{TeX}_2\text{R}$  лигандом.

Действительно, при взаимодействии  $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$  с  $\text{PhTeBr}_3$  в кипящем THF были получены оранжевые кристаллы комплекса  $\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{TeBr}_2\text{Ph})$  **19**, ИК-спектр которого содержит полосы валентных колебаний CO групп ( $2045 \text{ см}^{-1}$ ,  $2000 \text{ см}^{-1}$ ), а данные РСА (параметры элементарной ячейки) указывают на идентичность полученного образца с ранее описанным  $\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{TeBr}_2\text{Ph})$  [17].

<sup>17</sup> Y. Torubaev, A. Pasyanskiy, P. Mathur. // J. Organom. Chem., 694, (2009), 1781–1785.



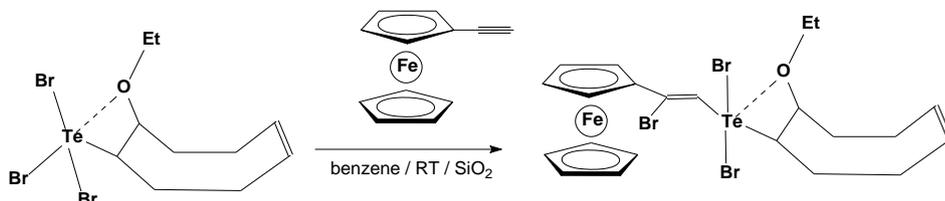
R = Ph,

Рис.15. Строение **20**.

В аналогичной реакции  $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$  и  $(\text{C}_8\text{H}_{12})(\text{OMe})\text{TeBr}_3$  при нагревании в THF были получены желто-оранжевые кристаллы комплекса  $\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{TeBr}_2(\text{OMe})(\text{C}_8\text{H}_{12}))$  **20**, при дальнейшей обработке которого KI в ацетоне происходит замена Br на I с образованием  $\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{TeI}_2(\text{OMe})(\text{C}_8\text{H}_{12}))$  **21** в виде устойчивых на воздухе красных кристаллов. Комплекс **20** в ИК-спектре содержит полосы валентных колебаний CO групп:  $2045 \text{ см}^{-1}$ ,  $1995 \text{ см}^{-1}$ . По данным РСА длина связи Fe-Te ( $2.5291(6) \text{ \AA}$ ) в **20** близка к наблюдаемой в **19** (Fe-Te ( $2.499(3) \text{ \AA}$ )), а расстояние Te...O удлинено по сравнению с исходным  $\text{TeBr}_3(\text{OMe})(\text{C}_8\text{H}_{12})$  на  $0.38 \text{ \AA}$ . То же относится и к комплексу **21**, который изоструктурен **20**.

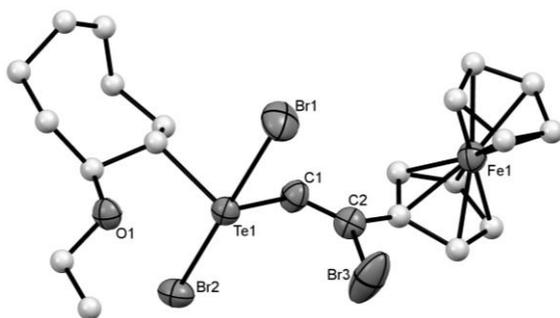
### 3.5. Взаимодействие ферроцилацетилена $\text{FcC}\equiv\text{CH}$ с $\text{RTeBr}_3$

Известно, что присоединение  $\text{RTeX}_3$  ( $\text{X}=\text{Hal}$ ) по концевой тройной C-C связи происходит



стерео- и регио-селективно. Продукт реакции зависит от полярности растворителя [18, 19].

В связи с этим было интересно изучить взаимодействие  $(\text{C}_8\text{H}_{12})(\text{OEt})\text{TeBr}_3$  **14** с ферроцилацетиленом  $\text{FcC}\equiv\text{CH}$ . Реакция присоединения исходного **14** по тройной связи C-C

Рис.16. Строение комплекса **22**.

в  $\text{FcC}\equiv\text{CH}$  идет в бензоле при комнатной температуре и образуется новый комплекс (Z)- $\text{FcBrC}=\text{CTeBr}_2\text{R}$  (R=транс-8-этокси-4-циклооктенил) **22** в виде Z-изомера.

По данным РСА в молекуле **22** контакт Te...O ( $2.664(5) \text{ \AA}$ ) на  $0.275 \text{ \AA}$  больше, чем в исходном **14**. Такое увеличение можно объяснить меньшей акцепторностью винил-бром-

<sup>18</sup> M.M. Campos, N. Petraghani. // Tetrahedron, 18, (1962), 527–530.

<sup>19</sup> X. Huang, Y-P. Wang. // Tetrahedron Lett., 41, (1996), 7417–7420.

ферроценильного фрагмента, по сравнению с бромом, в результате на Те уменьшается степень электронного дефицита и расстояние Те...О увеличивается. Стоит также заметить, что в **22** нет характерного для Те межмолекулярного взаимодействия Те-Br, как, например, в (Z)-FcXC=CТеX<sub>2</sub>Ph (X=Br, I) [20], что, вероятно, можно объяснить стерическим эффектом объемной гало-винилферроценильной группы, а также дополнительным взаимодействием теллурового центра с атомом галогена при двойной связи. Направленность этой вторичной связи совпадает с ориентацией НЭП Те. Расстояние Те...Br (3.386(1) Å) короче чем сумма Ван-дер-Ваальсовых радиусов (3.90 Å). Таким образом, с учетом дополнительных внутримолекулярных взаимодействий атом теллура находится в типичном псевдо-октаэдрическом окружении.

### 3.6. Использование теллурофенильного комплекса железа CpFe(CO)<sub>2</sub>TePh как монодентатного лиганда

Реакцией металлсодержащего лиганда [CpFe(CO)<sub>2</sub>TePh] с Fe(CO)<sub>4</sub>I<sub>2</sub> в хлористом метиле был получен новый биядерный комплекс CpFe(CO)<sub>2</sub>(μ-TePh)Fe(CO)<sub>3</sub>I<sub>2</sub> **23**, в котором трикарбонил-железо-дийодидный фрагмент координирует молекулу CpFe(CO)<sub>2</sub>TePh (Рис.17). Комплекс **23** был выделен в виде коричневых кристаллов, хорошо растворимых в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, THF, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> и нерастворимых в гексане и гептане. Полосы валентных колебаний СО в ИК-спектре (в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; 2080 см<sup>-1</sup>, 2037 см<sup>-1</sup>, 2014 см<sup>-1</sup>, 1987 см<sup>-1</sup>) смещены в высокочастотную область по сравнению с исходным CpFe(CO)<sub>2</sub>TePh (2005 см<sup>-1</sup>, 1968 см<sup>-1</sup>), и в низкочастотную по сравнению с Fe(CO)<sub>4</sub>I<sub>2</sub> (2137 см<sup>-1</sup>, 2090 см<sup>-1</sup>, 2072 см<sup>-1</sup>) за счет оттягивания электронной плотности от атома теллура к железу в фрагменте Fe(CO)<sub>3</sub>I<sub>2</sub>.

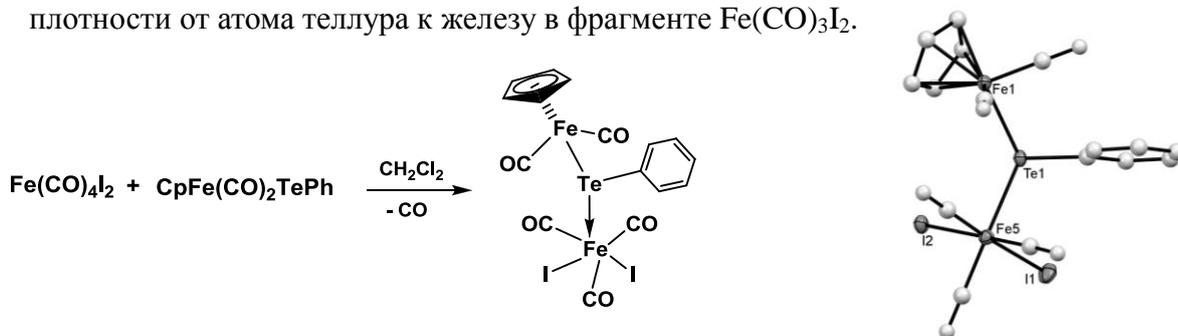


Рис.17. Строение **23**

Интересно, что по данным РСА, связь Fe(1)-Te(1) (2.5690(4) Å) в **23** оказывается заметно укороченной по сравнению с исходным CpFe(CO)<sub>2</sub>TePh (2.617 Å) и, как и расстояние Fe(5)-Te(1) (2.6117(4) Å), укороченным по сравнению с суммой соответствующих ковалентных радиусов ( $R_{\text{Te}}+R_{\text{Fe}}=1.38+1.32=2.71$  Å). По-видимому, это обусловлено обратным донированием электронов с *d*-орбиталей атомов Fe на вакантные орбитали Te.

Взаимодействие CpFe(CO)<sub>2</sub>TePh с Re(CO)<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub>Cl в THF приводит к образованию нового гетерометаллического трехъядерного комплекса [CpFe(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(μ-TePh)<sub>2</sub>Re(CO)<sub>3</sub>Cl **24**

<sup>20</sup> Y. Y. Torubaev, A. Pasyanskiy, P. Mathur. // J. Organom. Chem., 695, (2010), 1300–1306.

выделенного из реакционной смеси в виде призматических коричневых кристаллов пригодных для PCA.

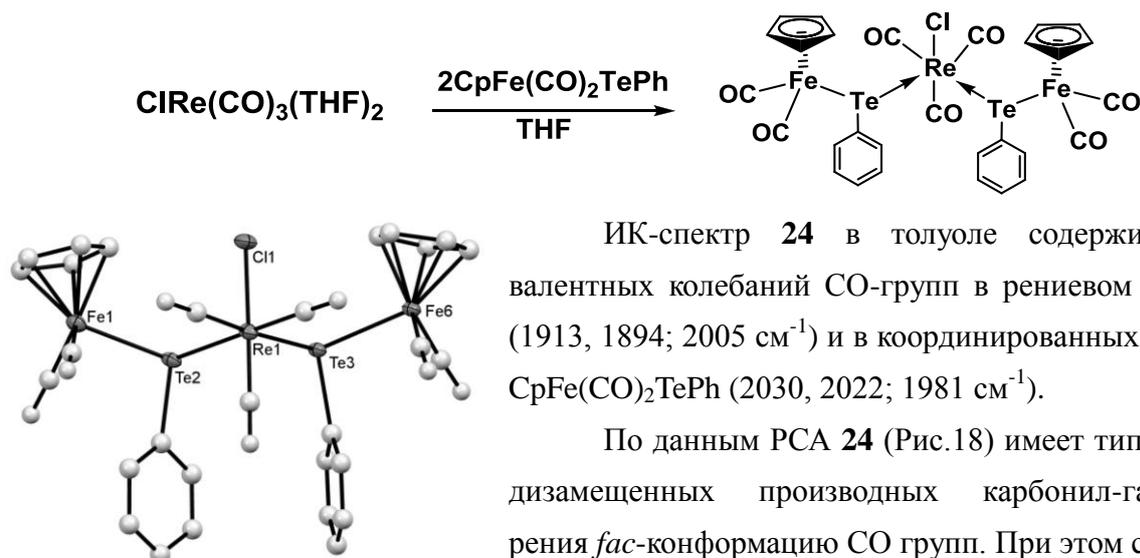


Рис.18. Структура комплекса **24** (2.569 Å) и Re-Te (2.8165(3) Å и 2.8003(4) Å) укорочены по сравнению с СКР (2.70 и 2.89 Å, соответственно). Однако связи Re-Te удлинены по сравнению с 2.7554(12) Å в  $\text{Re}(\text{CO})_3(\mu\text{-TePh})_3(\mu_3\text{-I})$ , имеющем более электроноакцепторные лиганды.

ИК-спектр **24** в толуоле содержит полосы валентных колебаний CO-групп в ренийевом фрагменте (1913, 1894; 2005  $\text{cm}^{-1}$ ) и в координированных молекулах  $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{TePh}$  (2030, 2022; 1981  $\text{cm}^{-1}$ ).

По данным PCA **24** (Рис.18) имеет типичную для дизамещенных производных карбонил-галогенидов рения *fac*-конформацию CO групп. При этом связи Fe-Te

### 3.7. Использование хелатирующего теллурифенильного комплекса платины, как лиганда

В рамках изучения новых возможных подходов к синтезу гетерометаллоциклов была

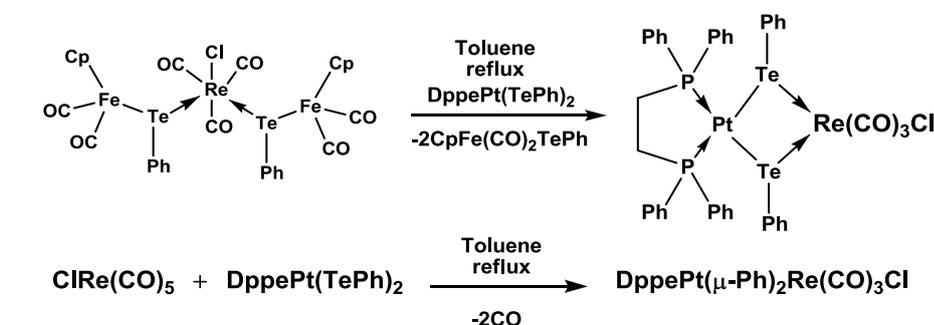


Рис.19. Структура **25**

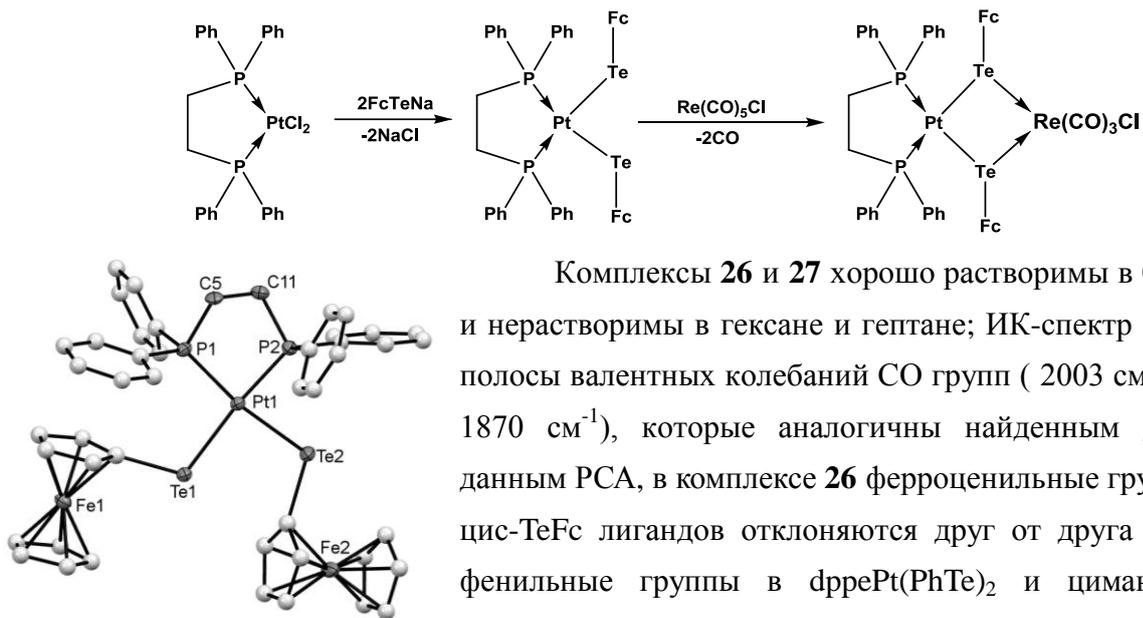
проведена реакция комплекса **24** с известным комплексом  $(\text{dppe})\text{Pt}(\text{TePh})_2$  в кипящем толуоле с целью замещения по одной CO у двух атомов железа на теллурифенильные фрагменты у платины с замыканием тетраядерного цикла. Однако произошло переметаллирование **24** с заменой двух молекул  $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{TePh}$  на молекулу хелатного комплекса платины и образовался комплекс  $[(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)\text{Pt}(\mu\text{-TePh})_2\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}]$  **25** выделенный в виде желтых призматических кристаллов (Рис.19). Его также можно получить встречным синтезом из  $(\text{dppe})\text{Pt}(\text{TePh})_2$  и  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$  в кипящем толуоле. Комплекс **25** хорошо растворим в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , THF, кипящем толуоле и нерастворим в предельных углеводородах (гексан, гептан).

По данным РСА, гетерометаллический биядерный платинорениевый комплекс **25** содержит две мостиковые группы TePh между атомами платины и рения. Связи Pt-Te (2.6329(4) и 2.6451(4) Å) и Re-Te (2.7848(4) и 2.7909(4) Å) укорочены по сравнению с СКР ( $R_{Pt} + R_{Te} = 2.74$  Å,  $R_{Re} + R_{Te} = 2.89$  Å). ИК-спектр полученного соединения содержит три полосы валентных колебаний трех фациально расположенных CO групп (2003 см<sup>-1</sup>, 1898 см<sup>-1</sup>, 1879 см<sup>-1</sup>), которые не слишком отличаются от найденных для **24**.

### 3.8. Синтез и молекулярные структуры гетерометаллических ферроценилтеллуридных комплексов платины

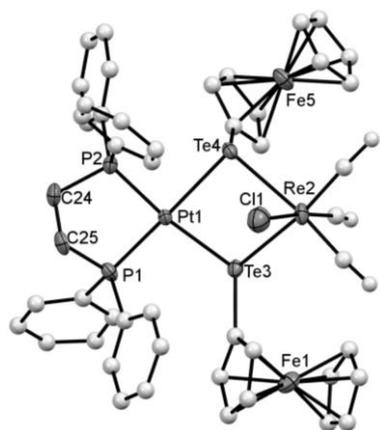
Замена фенильных заместителей при атомах теллура на ферроценильные имеет четыре важных следствия: 1) ферроценил значительно более электронодонорен, чем фенил; 2) как отмечалось выше, наблюдается заметное дативное взаимодействие НЭП при атоме железа с вакантными орбиталями теллура, приводящее к отклонению атома теллура из плоскости кольца к атому железа; 3) ферроценильный фрагмент легко подвергается обратимому одноэлектронному окислению с образованием устойчивого парамагнитного феррициний-катиона; 4) с ферриценильным заместителем в гетерометаллический кластер вводится дополнительный атом железа.

Реакцией замещения атомов хлора в (dppe)PtCl<sub>2</sub> на TeFc (из FcTeNa) в THF получен новый хелатный платиновый комплекс (dppe)Pt(TeFc)<sub>2</sub> **26**, который был выделен в виде желтых призматических кристаллов, охарактеризованных РСА (Рис.20). При взаимодействии **26** с Re(CO)<sub>5</sub>Cl в кипящем толуоле были выделены желто-оранжевые кристаллы продукта хелатирования фрагмента (CO)<sub>3</sub>ReCl комплексом **26** (Рис.21), а именно, биядерного платинорениевого комплекса с двумя теллуроферроценильными мостиками, [(PPh<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)Pt(μ-TeFc)<sub>2</sub>Re(CO)<sub>3</sub>Cl] **27**.



Комплексы **26** и **27** хорошо растворимы в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, THF и нерастворимы в гексане и гептане; ИК-спектр **27** содержит полосы валентных колебаний CO групп (2003 см<sup>-1</sup>, 1898 см<sup>-1</sup>, 1870 см<sup>-1</sup>), которые аналогичны найденным для **24**. По данным РСА, в комплексе **26** ферроценильные группы от двух цис-TeFc лигандов отклоняются друг от друга так же, как фенильные группы в dppePt(PhTe)<sub>2</sub> и цимантренильные группы в

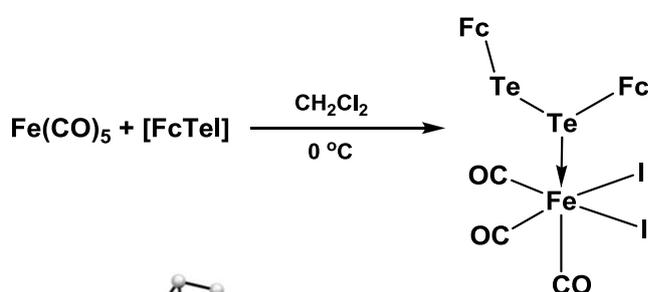
Рис.20. Структура комплекса **26**

Рис.21. Строение **27**.

( $\text{PPh}_3$ ) $_2$ Pt(SC $_5$ H $_4$ Mn(CO) $_3$ ) $_2$ ) [21]. Также в **26** наблюдается характерное отклонение атома Te от плоскости соответствующего цикlopentаденильного кольца к атому Fe (в среднем, на 7°), вероятно, вследствие дативного взаимодействия Fe  $\rightarrow$  Te, однако данное отклонение не такое сильное, как в [FcTe-TeCl $_2$ Fc] (20.3°). В основном, строение комплекса **27** аналогично **25**: в обоих комплексах платина находится в плоскоквадратном координационном окружении. Связи Pt-Te в **26** (2.6250(6) и 2.6087(5) Å) и в **27** (2.6389(7) и 2.6578(5) Å) находятся в обычном диапазоне длин связей для подобных [P] $_2$ Pt(TeR) $_2$  платиновых комплексов [22,23], причем они, как и связи Re-Te укорочены по сравнению с СКР ( $R_{\text{Te}}+R_{\text{Pt}}=1.38+1.36=2.74$  Å), ( $R_{\text{Te}}+R_{\text{Re}}=1.38+1.51=2.89$  Å).

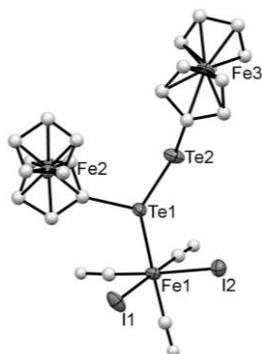
### 3.9. Синтез и молекулярные структуры ферроценилтеллур-содержащих комплексов железа

Мы показали, что при окислительном присоединении FcTe-TeI $_2$ Fc к карбонилу железа в хлористом метиле образуется новый комплекс (CO) $_3$ FeI $_2$ Te $_2$ Fc $_2$  **28** (Рис.28), содержащий молекулу Fc $_2$ Te $_2$ , координированную через один атом теллура с железо-трикарбонил-дйодидным фрагментом. Комплекс **28** был выделен в виде красных кристаллов и подобен



его фенильному аналогу (CO) $_3$ FeI $_2$ (Ph $_2$ Te $_2$ ).

Комплекс **28** хорошо растворим в CH $_2$ Cl $_2$ , THF, плохо растворим в гексане и гептане; в ИК-спектре содержит характеристические полосы валентных колебаний CO групп при 2079 см $^{-1}$ , 2031 см $^{-1}$ , 2026 см $^{-1}$ .



По данным РСА, связь Fe-Te (2.580 Å) укорочена по сравнению с СКР ( $R_{\text{Fe}}+R_{\text{Te}}=2.70$  Å), а Te-Te удлинена по сравнению со свободной молекулой Fc $_2$ Te $_2$  (2.7086) [24]. Данное удлинение объясняется обратным донированием электронов с атома железа на разрыхляющую орбиталь связи Te-Te [25].

Рис.22. Строение **28**

<sup>21</sup> A.A. Pasynskii, I.V. Skabitsky, Yu.V. Torubaev. // Russ. Chem. Bull., 54, (2005), 1552.

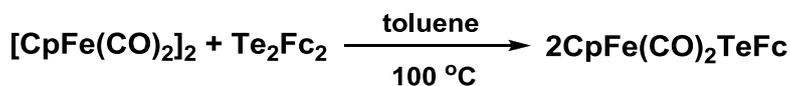
<sup>22</sup> M.Risto, E.M.Jahr, M.S.Hannu-Kuure, R.Oilunkaniemi. // J.Organomet.Chem., 692, (2007), 2193.

<sup>23</sup> N.V.Kirij, W.Tyrra, I.Pantenburg, D.Naumann, H.Scherer. // J.Organomet.Chem., 691, (2006), 2679.

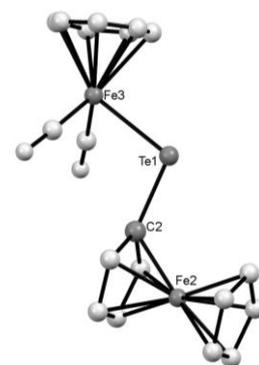
<sup>24</sup> M.R. Burgess, Su Jing, C.P. Morley, C. Thone. // J. Organomet. Chem., 691, (2006), 4963-4967.

<sup>25</sup> L.F. Pasteka, T. Rajský, M. Urban. // J. Phys. Chem. A, 21, (2013), 4472-4485.

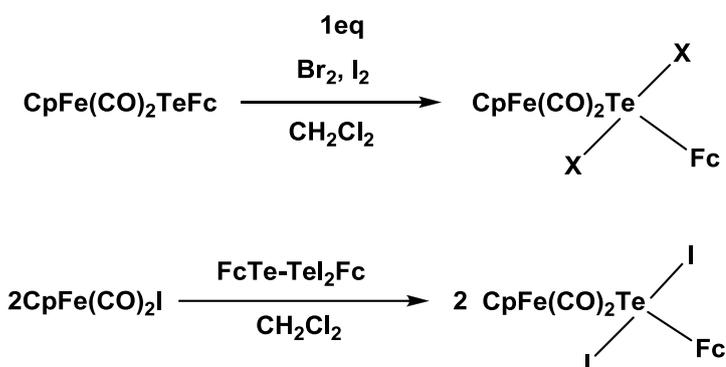
Для получения ферроценильного аналога  $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{TePh}$  димер  $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$  нагревали с  $\text{Fc}_2\text{Te}_2$  в толуоле при  $100^\circ\text{C}$  (без кипячения, во избежание декарбонилирования), в результате чего образовался новый комплекс  $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{TeFc}$  **29** (Рис.23), выделенный в виде коричневых кристаллов.



**29** хорошо растворим в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , THF,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , толуоле, плохо растворим в гексане и гептане; в ИК-спектре содержит характеристические полосы валентных колебаний CO групп ( $1997\text{ см}^{-1}$ ,  $1952\text{ см}^{-1}$ ). По данным РСА, связь Fe-Te ( $2.589\text{ \AA}$ ) в **29**, как и в  $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{TePh}$ , укорочена по сравнению с СКР ( $R_{\text{Fe}}+R_{\text{Te}}=2.70\text{ \AA}$ ).

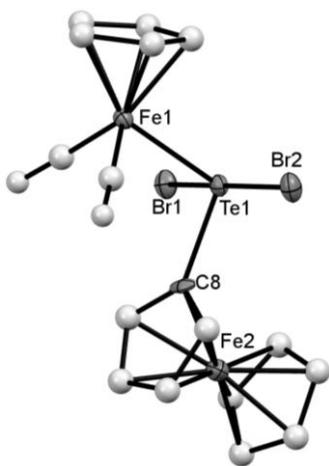
Рис.23. Структура **29**.

Далее мы исследовали реакционную способность комплекса **29**.



Было установлено, что при его взаимодействии с  $\text{Br}_2$  или  $\text{I}_2$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  происходит непосредственное галогенирование атома теллура в терминальном  $\text{TeFc}$  и образуются комплексы  $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{TeBr}_2\text{Fc}$  **30** (Рис.24) и  $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{TeI}_2\text{Fc}$  **31**. Продукты были выделены в виде устойчивых на воздухе красных кристаллов **30** и темно-красных кристаллов **31**.

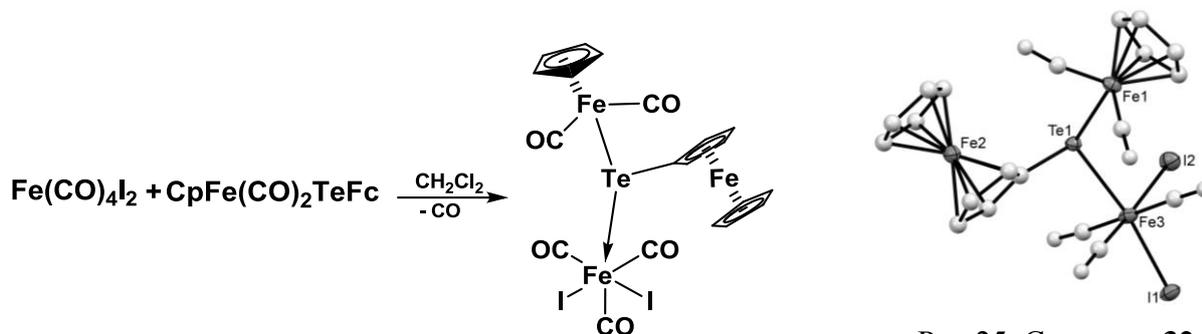
Также было установлено, что **31** можно получить встречным синтезом при взаимодействии  $\text{FcTe-TeI}_2\text{Fc}$  с  $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{I}$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . По-видимому, в растворе возникают вышеупомянутые мономеры  $[\text{FcTeI}]$ , которые внедряются по связи Fe-I.

Рис.24. Структура **30**

По данным РСА, связи Te-Fe в **30** ( $2.522\text{ \AA}$ ) и **31** ( $2.5328\text{ \AA}$ ) укорочены по сравнению с СКР ( $R_{\text{Fe}}+R_{\text{Te}}=2.70\text{ \AA}$ ). Однако, связи Te-X ( $2.712 - 2.768\text{ \AA}$  для  $\text{X}=\text{Br}$ ,  $2.9855 - 2.9420\text{ \AA}$  для  $\text{X}=\text{I}$ ) заметно удлинены относительно СКР ( $R_{\text{Te}}+R_{\text{Br}}=2.58\text{ \AA}$ ;  $R_{\text{Te}}+R_{\text{I}}=2.77\text{ \AA}$ ). По-видимому, последнее можно объяснить дополнительным донорным взаимодействием переходный металл-халькоген с участием разрыхляющих орбиталей связи Te-X ( $\text{X}=\text{Br}, \text{I}$ ). Стоит здесь также отметить характерное для теллура (IV) T-образное лигандное окружение, линейную геометрию фрагмента X-Te-X ( $\text{X}=\text{Br}, \text{I}$ ) (угол XTeX около  $170^\circ$ ), а также отсутствие характерных для органических теллурдигалогенидов

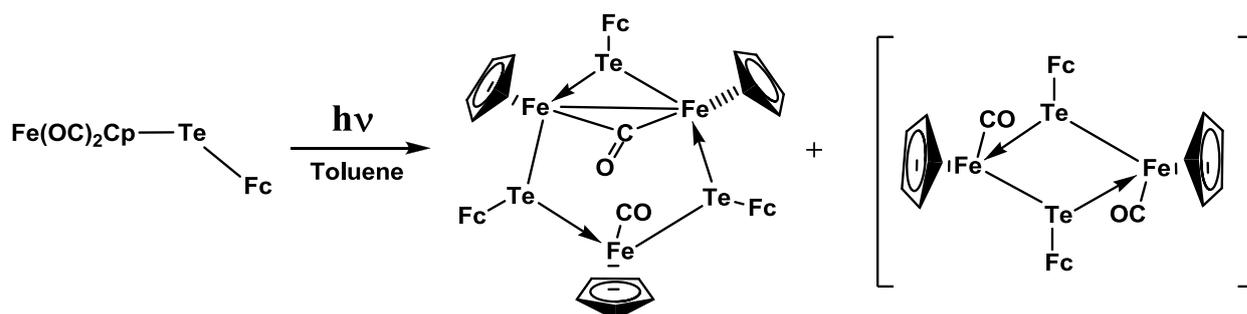
специфических межмолекулярных взаимодействий Te---I и Te---Br. Точно такие же особенности геометрии наблюдаются и для их фенильных аналогов  $\text{CrFe}(\text{CO})_2\text{TeBr}_2\text{Ph}$  и  $\text{CrFe}(\text{CO})_2\text{TeI}_2\text{Ph}$ .

По аналогии с синтезом комплекса **23** был получен его изоэлектронный аналог  $\text{CrFe}(\text{CO})_2(\mu\text{-TeFc})\text{Fe}(\text{CO})_3\text{I}_2$  **32** (Рис.25).



Комплекс **32** был выделен в виде коричневых кристаллов, ИК-спектр содержит характеристические полосы валентных колебаний CO групп ( $2072\text{ см}^{-1}$ ,  $2026\text{ см}^{-1}$ ,  $2008\text{ см}^{-1}$ ,  $1981\text{ см}^{-1}$ ). По данным РСА, его строение и особенности геометрии (укороченность связей Fe-Te) аналогичны найденным для **23** и вызываются теми же причинами.

При УФ-облучении комплекса  $\text{CrFe}(\text{CO})_2\text{TeFc}$  **29** в толуоле происходит его декарбонилирование и с небольшим выходом образуется необычный трехъядерный железо-теллуридный кластер, в котором атомы железа соединяются ферроцинилтеллуридными мостиками,  $\text{Cr}_3\text{Fe}_3(\mu\text{-TeFc})_3(\mu\text{-CO})\text{CO}$  **33** (Рис.26). Основным же продуктом реакции, по видимому, является неполностью охарактеризованный димерный комплекс  $[\text{CrFe}(\text{CO})(\mu\text{-TeFc})]_2$  с двумя теллуроферроцинильными мостиками, который по данным ТСХ и ИК-спектроскопии (полосы валентных колебаний CO групп:  $1941\text{ см}^{-1}$ ,  $1909\text{ см}^{-1}$ ) ведет себя идентично известному фенильному аналогу  $[\text{CrFe}(\text{CO})(\mu\text{-TePh})]_2$  [26].



Комплекс **33** был выделен в виде коричневых кристаллов. По данным ИК-спектроскопии он содержит характеристические полосы валентных колебаний концевой и мостиковой CO-групп при  $1930\text{ см}^{-1}$  и  $1696\text{ см}^{-1}$ , соответственно. По данным РСА, четыре из связей Fe-Te (Fe(5)-Te(1), Fe(4)-Te(1), Fe(4)-Te(3), Te(3)-Fe(7)) укорочены до  $2.547\text{ \AA}$  относительно СКР ( $R_{\text{Fe}}+R_{\text{Te}}=2.7\text{ \AA}$ ). Однако две остальные связи (Fe(5)-Te(2) и Fe(7)-Te(2))

<sup>26</sup> С.С. Шаповалов, А.А. Пасынский, И.В. Скабицкий и др. // Ж. Коорд. Хим., 2013, т.39, № 12, с. 716.

для мостика, дополняющего связь Fe(5)-Fe(7) (2.600 Å), укорочены еще сильнее - до 2.468-2.478 Å.

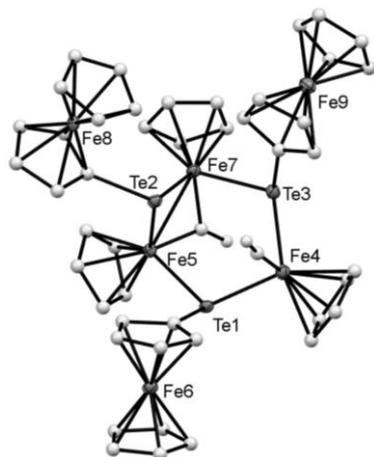


Рис.26. Строение **33**

## ВЫВОДЫ

1. Разработаны новые подходы к синтезу гетерометаллических органохалькогалогенидов
2. Синтезировано и выделено в виде монокристаллов 32 новых комплекса переходных металлов (Cr, Fe, Re, Ru, Pt), структурно охарактеризованных методом РСА.
3. Показано, что координация дифенилдиалькогенидов  $E_2Ph_2$  в комплексах  $(Cr(CO)_5E_2Ph_2)$  и  $Fe(CO)_3I_2E_2Ph_2$  происходит по одному атому халькогена, причем связь халькоген-халькоген ( $E=Se,Te$ ) сохраняется, но удлиняется по сравнению со свободной молекулой дифенилдиалькогена, а связь халькоген-переходный металл сильно укорачивается по сравнению с суммой ковалентных радиусов.
4. Установлено, что органохалькогалогениды  $REX$  способны быть лигандами для ряда комплексов переходных металлов (Fe, Re, Ru). При этом всегда наблюдается укороченность связей  $M-E$  ( $E = Se$  или  $Te$ ), что определяется дополнительным вкладом дативного взаимодействия  $M \rightarrow E$ , одновременно приводя к ослаблению связей  $E-X$  в окружении халькогена.
5. Найдено, что стабилизирующее влияние дополнительного ( $3c-4e$ ) связывания  $Te---$ галоген обеспечивает возможность координации  $PhTeX$  ( $X=Br, I$ ) лиганда, в то время как в случае селена из-за легкого ухода атомов галогенов во внешнюю сферу наблюдается образование комплексов с  $PhSe$  или  $Ph_2Se_2$  в качестве лигандов.
6. Установлено, что комплекс  $(CO)_3FeI_2Te_2Ph_2$  при действии избытка  $Fe(CO)_5$  подвергается электронокомпенсирующему превращению с разрывом связи  $Te-Te$  и образованием димерного железного комплекса, который одновременно содержит мостиковые атомы халькогена и концевые галогенидные лиганды, что нехарактерно для карбонильных комплексов переходных металлов вообще и впервые наблюдается для комплексов железа.

7. Установлено, что комплексы  $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{TeR}$  ( $\text{R}=\text{Ph}$ ,  $\text{Fc}$ ) могут выступать в качестве лигандов для карбонильных комплексов других металлов, а также способны димеризоваться или тримеризоваться при декарбонилировании.

**Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:**

**Статьи:**

1. Ю.В. Торубаев, А.А. Пасынский, А.В. Павлова. Дифенилдиалькогенидные комплексы карбониллов железа, хрома и рения // Координационная химия, 2012 Т. 38, № 12, С. 838–846.
2. Ю.В. Торубаев, А.А.Пасынский, А.В. Павлова. Разрыв связи металл-металл в  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]$  при действии органотеллур(IV)трибромида. // Координационная химия, 2012, Т.38, №3, С.229-232.
3. Yu. Torubaev, P. Mathur, M. Tauqeer, M.M. Shaikh, G.K. Lahiri, A. Pasynskii, A. Pavlova, V. Grinberg. Mixed-valent ferrocenyltellurenyl halides. Synthesis, electrochemistry and unusual molecular structure. // Journal of Organometallic Chemistry, 2014, V. 749, P. 115-119.
4. Yu. Torubaev, P. Mathur, M. Tauqeer, M.M. Shaikh, G.K. Lahiri, A.A.Pasynskii, Alina Pavlova. Step-by-step transformations of ferrocenyltellurium complexes of VIB metal carbonyls. // Journal of Organometallic Chemistry, 2014, V. 758, P. 55–59.
5. А.А. Пасынский, С.С. Шаповалов, Ю.В. Торубаев, И.В. Скабицкий, А.В. Павлова, О.А. Тихонова, А.С. Сидоренков, Т.А. Криштоп. Циклопентадиенилдикарбонил-железо-теллурофенильные комплексы как лиганды. // Координационная химия, 2014, Т.40, №10, С. 579-585.
6. А.А. Пасынский, Ю.В. Торубаев, А.В. Павлова, С.С. Шаповалов, И.В.Скабицкий, Г.Л.Денисов. Фенилтеллурид-мостиковые гетерометаллические комплексы, содержащие трикарбонил рения в сочетании с циклопентадиенил-дикарбониллом железа и бис(дифенилфосфино)этан-платиной. // Координационная химия, 2014, Т.40, №09, С. 527-532.
7. Y. V. Torubaev, A.A. Pasynskii, A.V. Pavlova, Ivan V. Skabitsky, G. Denisov, V.A. Grinberg. Synthesis and molecular structure of redox active platinum–bis(telluroferrocenyl) complex and its chelated rhenium-chloro(tricarbonyl) derivative. // J. Cluster Sci., 2014. (DOI: 10.1007/s10876-014-0767-4. Published online: 13 August 2014).

**Тезисы докладов:**

8. А.В. Павлова, Ю.В. Торубаев, А.А. Пасынский “Самосборка нано-структурированных кристаллов органотеллургалогенидов” (Тез. докладов с.56). Третья Всероссийская с международным участием школа конференция для молодых ученых “Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты”, 23-28 Октября, 2011, Россия.

9. A. Pavlova, Y. Torubaev "Molecular and crystal structures of organic chalcogenides and their organometallic derivatives". (Тез. докладов с. 232). VII Russian Conference on Chemistry of Polynuclear and Cluster Compounds «Cluster-2012», 2012, Novosibirsk, Russia.
10. A. Pavlova, Y. Torubaev "Organotellurium metal-ligands as a building blocks" (Тез. докладов с. 69). Organometallic and Coordination Chemistry: Fundamental and Applied Aspects. International Youth School-Conference on Organometallic and Coordination Chemistry, 1-7 September, 2013, Nizhny Novgorod, Russia.
11. А.В. Павлова, Ю.В.Торубаев "Синтез и молекулярное строение комплексов переходных металлов на основе теллуоорганических металлолигандов" (Тез. докладов с. 83). Школа-конференция молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы», 30 Сентября – 4 Октября, 2013, ИНХ СО РАН, Новосибирск, Россия.
12. А.В. Павлова, Ю.В.Торубаев "Особенности строения комплексов переходных металлов на основе теллуорорганических металлолигандов" (Тез. докладов с. 212). XX Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов, 7-12 Октября, 2013, Красноярск, Россия.
13. Yu.V. Torubaev, A.A. Pasynskii, A.V. Pavlova, P. Mathur. Organotellurium-Halide Ligands (Тез. Докладов с. 06.8). XXV Международная конференция по металлоорганической химии. (XXV ICOMC) 2-7 Сентября, 2012, Лиссабон, Португалия.
14. Yu.V. Torubaev, A.A. Pasynskii, A.V. Pavlova, P.Mathur. «Hypervalent Organotellurium-halide Ligands» (Тез. докладов с. 68). VII Всероссийская конференция по химии полиядерных соединений и кластеров «Кластер-2012», 17-22 Июня, 2012, Новосибирск, Россия.
15. Yu.V. Torubaev, A.A. Pasynskii, A.V. Pavlova, P.Mathur, Mohd Tauqeer. "Organotellurium Halide and Metal Derivatives." (Тез. докладов с. 42). 12 Международная конференция по химии селена и теллура (International Conference on the Chemistry of Selenium and Tellurium ICCST-12), 22-25 Июня, 2013, Кардифф, Великобритания.