

УДК 546.24

## ДИХЛОРО-ГЕКСАХЛОРОТЕЛЛУРАТ(IV) ТРИМЕТИЛАММОНИЯ: КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ОСОБЕННОСТИ НЕКОВАЛЕНТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ Cl...Cl

© 2023 г. А. Н. Усольцев<sup>1, \*</sup>, А. А. Сони́на<sup>2</sup>, Н. А. Коробейников<sup>1, 3</sup>, С. А. Адонин<sup>1, 4</sup>

<sup>1</sup> Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

<sup>2</sup> Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Новосибирск, Россия

<sup>3</sup> Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

<sup>4</sup> Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Иркутск, Россия

\*e-mail: usoltsev@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 13.01.2023 г.

После доработки 31.01.2023 г.

Принята к публикации 15.02.2023 г.

Реакцией оксида теллура(IV) с хлоридом триметиламмония в присутствии газообразного хлора в концентрированной соляной кислоте получен супрамолекулярный дихлоро-гексахлоротеллурад ( $(Me_3NH)_2\{[TeCl_6](Cl_2)\}$  (I), структура которого определена методом РСА (CCDC № 2217752). На основании данных элементного и рентгенофазового анализов сделано заключение об ограниченной стабильности полученного соединения. Особенности нековалентных взаимодействий Cl...Cl в кристаллической структуре соединения I изучены методом спектроскопии комбинационного рассеяния.

**Ключевые слова:** теллур, галогенидные комплексы, рентгеноструктурный анализ, галогенная связь, нековалентные взаимодействия

**DOI:** 10.31857/S0132344X23600030, **EDN:** LOZEVL

Хотя с момента описания первого полигалогенидного соединения прошло более двухсот лет [1], данная область продолжает привлекать внимание исследователей и поныне [2–7]. Наибольший объем данных при этом накоплен по полииодидам [8–13], заметно меньший – по полибромидам, в то время как полигалогениды хлора и фтора остаются изученными слабо. В последние годы наблюдается всплеск интереса к данной области, сопровождающийся получением ряда интересных экспериментальных результатов. Так, в [14–18] была синтезирована и охарактеризована серия полихлоридов с анионами состава от  $\{Cl_3\}^-$  до  $\{Cl_{20}\}^{2-}$

С другой стороны, в последние годы был получен ряд важных результатов, касающихся супрамолекулярных гибридов анионных галогенметаллатов (ГМ) [19–21] и полигалогенидных фрагментов. Так, в [22–24] было показано, что полииодид-иодометаллаты представляют собой класс соединений, отличающийся большим разнообразием структурных типов. Эти комплексы демонстрируют оптические свойства, которые делают их привлекательными с точки зрения возможного использования в фотовольтаике. Как правило, особенности связывания между ГМ и полигалогенидными фрагментами в

данных соединениях описываются в рамках концепции галогенной связи (ГС) [25–28].

Первый и до недавнего времени единственный пример супрамолекулярного дихлоро-хлорометаллата был представлен около 30 лет назад [29]  $((Me_4N)_2\{[MCl_6](Cl_2)_x\})$ , где  $M = Sn, Pd$ ,  $x \leq 1$ . За последние три года нами получены структурно родственные комплексы других элементов – Te(IV) [30], Pb(IV) [31], а впоследствии было показано, что могут образовываться дихлоро-хлорометаллаты совершенно иных структурных типов [32, 33].

В продолжение данных исследований, нами получен новый дихлоро-гексахлоротеллурад(IV) –  $(Me_3NH)_2\{[TeCl_6](Cl_2)\}$  (I). Структурные особенности изучены методом рентгеноструктурного анализа, с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) отмечено наличие нековалентных взаимодействий Cl...Cl.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали концентрированную соляную кислоту (“ос. ч.”). Оксид теллура(IV) получен окислением металлического теллура концентрированной азотной кислотой (“х. ч.”). Газообразный хлор получали взаимодействием кон-

**Таблица 1.** Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры I

Параметр	Значение
Брутто-формула	$\text{Cl}_6\text{Te} \cdot \text{Cl}_2 \cdot 2(\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N})$
<i>M</i>	531.44
Сингония	Моноклинная
Пр. группа	<i>Cc</i>
<i>a</i> , Å	16.2069 (9)
<i>b</i> , Å	9.4586 (4)
<i>c</i> , Å	13.5204 (8)
$\beta$ , град	112.539 (2)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	1914.3 (2)
<i>Z</i>	4
$\rho$ (выч.), г см <sup>-3</sup>	1.844
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	2.66
<i>F</i> (000)	1032.0
Размер кристалла, мм	0.1 × 0.07 × 0.06
Диапазон индексов <i>hkl</i>	−21 ≤ <i>h</i> ≤ 19, −11 ≤ <i>k</i> ≤ 12, −11 ≤ <i>l</i> ≤ 17
Область сбора данных по 2 $\theta$ , град	5.094–57.378
Число измеренных, независимых и наблюдаемых ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )) отражений	6124, 3413, 3251
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.044
Число уточняемых параметров/ число ограничений	160/2
<i>R</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> > 2 $\sigma$ ( <i>F</i> <sup>2</sup> )), <i>wR</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> ), <i>S</i>	0.049, 0.123, 1.08
Остаточная электронная плотность (max/min), е/Å <sup>3</sup>	1.14/−1.99
Flack <i>X</i>	0.05 (5)

центрированной HCl и перманганата калия (“ч.”) и использовали без дополнительного осушения.

**Синтез (Me<sub>3</sub>NH)<sub>2</sub>{[TeCl<sub>6</sub>](Cl<sub>2. Навески 81 мг (0.5 ммоль) оксида теллура(IV) и 95 мг (1 ммоль) хлорида триметиламмония растворяли в 4 мл концентрированной HCl при нагревании (60°C). Далее через раствор пропускали ток Cl<sub>2</sub> в течение 15 мин. При медленном охлаждении через час образуются хорошо ограненные желтые кристаллы I. Выход 65%.</sub>**

Найдено, %: C 13.77; H 3.89; N 5.38.  
Для C<sub>6</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>Te  
вычислено, %: C 13.56; H 3.79; N 5.27.

**РСА** монокристалла I проведен при 150 К на дифрактометре Bruker D8 Venture с детектором CMOS PHOTON III (графитовый монохроматор, MoK<sub>α</sub>-излучение, λ = 0.71073 Å, φ- и ω-сканирова-

ние). Интегрирование, учет поглощения, определение параметров элементарной ячейки проведены с использованием пакета программ CrysAlisPro. Структура расшифрована с использованием программы SHELXT и уточнена полноматричным методом наименьших квадратов в анизотропном (за исключением атомов водорода) приближении с использованием программы SHELXL [34]. Положения атомов водорода органических фрагментов рассчитаны геометрически и уточнены по модели “наездника”. Кристаллографические данные и детали экспериментов приведены в табл. 1.

Полный набор рентгеноструктурных параметров соединения I депонирован в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2217752; <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/>).

Рентгенофазовый анализ (РФА) образца проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (CuK<sub>α</sub>, Ni-фильтр, линейный детектор OneSight, диапазон 2θ = 5°–50°, шаг 0.0143° 2θ, накопление

2 с в точке). Образец готовили следующим образом: поликристаллы истирали в агатовой ступке в присутствии гептана; полученную суспензию наносили на полированную сторону стандартной кварцевой кюветы; после высыхания гептана образец представлял собой тонкий ровный слой толщиной ~100 мкм). Все пики на дифрактограммах соединения I проиндексированы по монокристалльным данным.

**Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР).** Регистрацию спектров проводили при комнатной температуре в диапазоне 10–550 см<sup>-1</sup> Фурье-спектрометром LabRAM HR Evolution (Horiba), оборудованным He-Ne и Nd:YAG-лазерами ( $\lambda = 633$  и 1064 нм соответственно) и Ge-детектором. Образец готовили следующим образом: маточный раствор декантировали, полученный кристаллический осадок высушивали между листами фильтровальной бумаги без грубого механического воздействия, дабы избежать разрушения кристаллов. После этого образец помещали на подложку спектрометра без измельчения и записывали спектр КР.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Соединение I получено по схеме, аналогичной использовавшейся ранее для иных дихлоро-хлорометаллатов (растворение прекурсоров в концентрированной HCl и продувание избытка Cl<sub>2</sub> в открытой системе на воздухе). Несмотря на то, что данные элементного анализа для свежеприготовленного образца соединения I совпадают с теоретическими значениями, нам не удалось получить его в виде однофазного образца. Скорее всего, сильное измельчение образца при его подготовке к дифрактометрическому эксперименту значительно ускоряет его разложение. Дифрактограмме, полученной нами (рис. 1) можно обнаружить около 50% (оценивали визуально по относительной величине пиков) фазы соединения (Me<sub>3</sub>NH)<sub>2</sub>[TeCl<sub>6</sub>], структура которого была описана ранее [35].

Согласно данным РСА, I кристаллизуется в моноклинной сингонии, пространственная группа симметрии C<sub>s</sub>. Кристаллическая упаковка

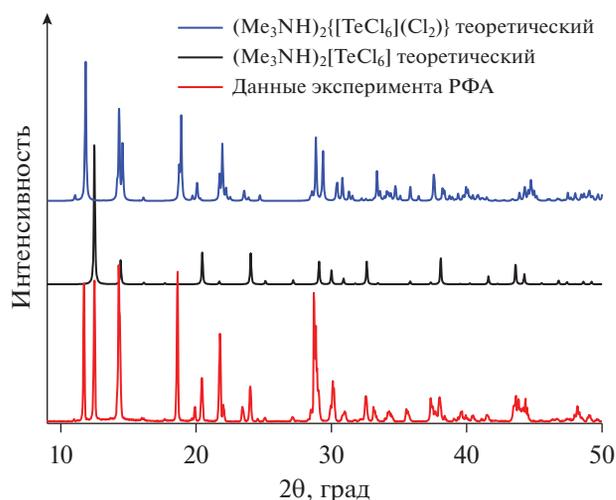


Рис. 1. Сравнение экспериментально полученной дифрактограммы (красный) с теоретической для соединения I (синий) и (Me<sub>3</sub>NH)<sub>2</sub>[TeCl<sub>6</sub>] [35] (черный).

вдоль оси *b* показана на рис. 2. Независимая часть ячейки данного соединения содержит два триметиламмонийных катиона, один октаэдр [TeCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> и одну молекулу Cl<sub>2</sub> (рис. 3). Главной особенностью соединения I является наличие нековалентных взаимодействий Cl<sub>терм</sub>...Cl<sub>{Cl<sub>2</sub>}</sub> (2.980(4)–3.02(5) Å) на расстояниях заметно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов по Бонди (3.50 Å [36, 37]). Углы Cl<sub>терм</sub>...Cl<sub>Cl<sub>2</sub></sub>–Cl<sub>Cl<sub>2</sub></sub> составляют 172.2(2)° и 170.6(2)°. Октаэдры [TeCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> искажены: длина связей Te–Cl для хлоридных лигандов, связанных с фрагментами {Cl<sub>2</sub>}, больше (2.633(3)–2.652(3) Å против 2.443(3)–2.527(4) Å). Благодаря наличию галогенной связи, анионную часть данного соединения можно рассматривать как одномерный зигзагообразный полимер (рис. 4). Кроме того, стоит отметить наличие водородных связей между катионом и анионной частью, их геометрические характеристики указаны в табл. 2. Полихлоротеллурат I изоструктурен аналогичному полибromo-бромотеллурату(IV) состава (Me<sub>3</sub>NH)<sub>2</sub>{[TeBr<sub>6</sub>](Br<sub>2</sub>)}, охарактеризованному ранее [38].

Таблица 2. Геометрические параметры водородной связи для комплекса I

N–H...Cl	Расстояние, Å			Угол N–H...A, град
	N–H	H...Cl	N...Cl	
N(1)–H(1)···Cl(1)	1.00	2.44	3.26(1)	139
N(1)–H(1)···Cl(6)	1.00	2.81	3.57(2)	133
N(2)–H(2)···Cl(2)	1.00	2.31	3.24(1)	154

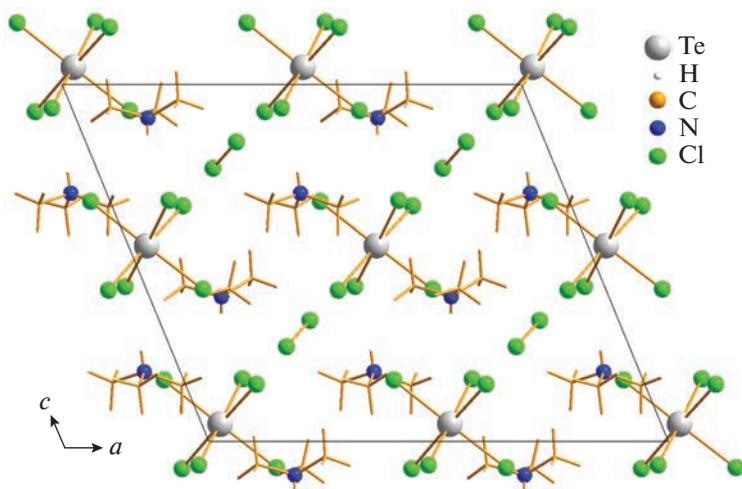


Рис. 2. Кристаллическая упаковка соединения I вдоль кристаллографической оси *b*.

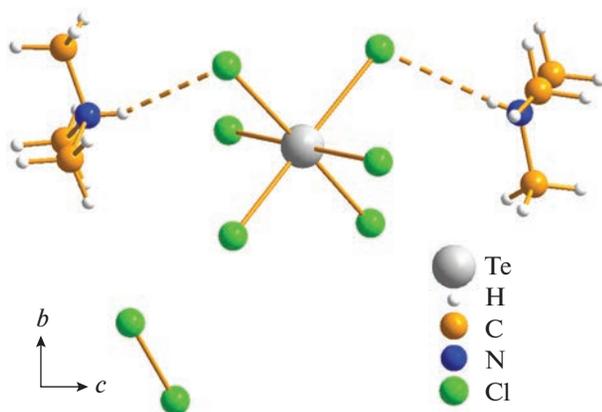


Рис. 3. Фрагмент независимой части ячейки вдоль кристаллографической оси *a* и межмолекулярные взаимодействия соединения I.

Несмотря на низкую стабильность соединения I, нам удалось получить его спектр КР (рис. 5). Основной его особенностью является наличие высокоинтенсивной широкой полосы при 499–504  $\text{см}^{-1}$ , соответствующей колебаниям фрагментов  $\{\text{Cl}_2\}$ . Относительно спектров твердого  $\text{Cl}_2$  (в

нем представлен триплет колебаний вследствие особенностей изотопного состава хлора – 522, 530, 538  $\text{см}^{-1}$  [39]) эта полоса заметно смещена в сторону меньших волновых чисел, что является общим свойством для полихлорометаллатов [30–33], полученных на данный момент и говорит о наличии сильного нековалентного взаимодействия между молекулой хлора и терминальными хлоридными лигандами. Полосы при 134 и 242  $\text{см}^{-1}$  а также уширенная полоса при 280–292  $\text{см}^{-1}$  соответствуют валентным колебаниям октаэдра  $[\text{TeCl}_6]^{2-}$  и согласуются с литературными данными для соединениях теллура как с органическими [40], так и с неорганическими катионами [41].

В результате проведенных исследований был получен новый представитель семейства полихлорометаллатов с триметиламмонийным катионом. Соединение I демонстрирует ограниченную стабильность. Получен его спектр комбинационного рассеяния. Отмечено наличие нековалентных взаимодействий  $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$  в кристаллической структуре I.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

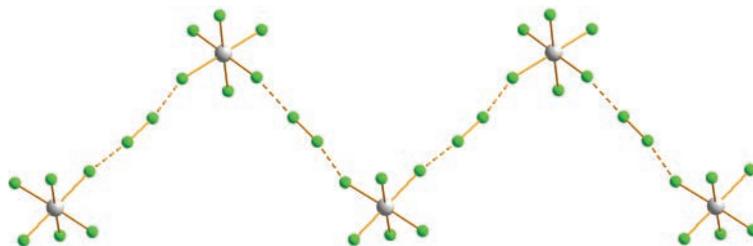


Рис. 4. Зигзагообразные цепи в анионной части соединения I.

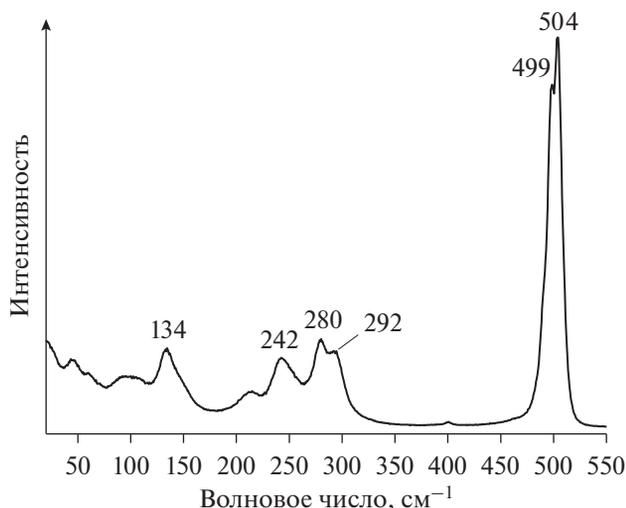


Рис. 5. Спектр комбинационного рассеяния соединения I.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят ЦКП ИНХ СО РАН за возможность получения исходных рентгенодифракционных данных.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 18-73-10040), а также при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Структурная характеристика образцов, 121031700313-8).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pelletier J., Caventou J.* // Ann Chim Phys. 1819. V. 10. P. 142.
2. *Yushina I., Tarasova N., Kim D. et al.* // Crystals. 2019. V. 9. № 10. P. 506.
3. *Bol'shakov O.I., Yushina I.D., Stash A.I. et al.* // Struct. Chem. 2020. V. 31. № 5. P. 1729.
4. *Reiss G.J., Leske P.B.* // Z. Krist. – New Cryst. Struct. 2014. V. 229. № 4. P. 452.
5. *Reiss G.J.* // Z. Krist. – New Cryst. Struct. 2019. V. 234. № 4. P. 737.
6. *Reiss G.J.* // Z. Naturforsch. B. 2015. V. 70. № 10. P. 735.
7. *Sonnenberg K., Mann L., Redeker F.A. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2020. V. 59. № 14. P. 5464.
8. *Haller H., Riedel S.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2014. V. 640. № 7. P. 1281.
9. *Savinkina E.V., Golubev D.V., Grigoriev M.S.* // J. Coord. Chem. 2019. V. 72. № 2. P. 347.
10. *Shestimerova T.A., Bykov A.V., Kuznetsov A.N. et al.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2022. V. 648. № 15.
11. *Shestimerova T.A., Golubev N.A., Bykov M.A. et al.* // Molecules. 2021. V. 26. № 18.
12. *Калле П., Беззубов С.И.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 11. С. 1561 (*Kalle P., Bezubov S.I.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 11. P. 1682). <https://doi.org/10.1134/S0036023621110103>
13. *Shestimerova T.A., Bykov M.A., Wei Z. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2019. V. 68. № 8. P. 1520.
14. *Brückner R., Haller H., Ellwanger M., Riedel S.* // Chem. – A Eur. J. 2012. V. 18. № 18. P. 5741.
15. *Brückner R., Haller H., Steinhauer S. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2015. V. 54. № 51. P. 15579.
16. *Brückner R., Pröhm P., Wiesner A. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2016. V. 55. № 36. P. 10904.
17. *Sonnenberg K., Pröhm P., Schwarze N. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2018. V. 57. № 29. P. 9136.
18. *Voßnacker P., Keilhack T., Schwarze N. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2021. V. 2021. № 11. P. 1034.
19. *Фатеев С.А., Хрусталева В.Н., Симонова А.В. и др.* // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 7. С. 945 (*Fateev S.A., Khrustaleva V.N., Simonova A.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 7. P. 997). <https://doi.org/10.1134/S0036023622070087>.
20. *Фатеев С.А., Степанов Н.М., Петров А.А. и др.* // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 7. С. 939 (*Fateev S.A., Stepanov N.M., Petrov A.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 7. P. 992). <https://doi.org/10.1134/S0036023622070075>
21. *Petrov A.A., Marchenko E.I., Fateev S.A. et al.* // Mendeleev Commun. 2022. V. 32. № 3. P. 311.
22. *Shestimerova T.A., Yelavik N.A., Mironov A.V. et al.* // Inorg. Chem. 2018. V. 57. № 7. P. 4077.
23. *Shestimerova T.A., Mironov A.V., Bykov M.A. et al.* // Molecules. 2020. V. 25. № 12.
24. *Shestimerova T.A., Golubev N.A., Yelavik N.A. et al.* // Cryst. Growth Des. 2018. V. 18. № 4. P. 2572.
25. *Desiraju G.R., Shing Ho P., Kloo L. et al.* // Pure Appl. Chem. 2013. V. 85. № 8. P. 1711.
26. *Eliseeva A.A., Ivanov D.M., Novikov A.S. et al.* // Dalton. Trans. 2020. V. 49. № 2. P. 356.
27. *Eliseeva A.A., Ivanov D.M., Novikov A.S., Kukushkin V.Yu.* // CrystEngComm. 2019. V. 21. № 4. P. 616.
28. *Dabranskaya U., Ivanov D.M., Novikov A.S. et al.* // Cryst. Growth Des. 2019. V. 19. № 2. P. 1364.
29. *Storck P., Weiss A.* // Zeitschrift Naturforsch. B. 1991. V. 46. № 9. P. 1214.
30. *Usoltsev A.N., Adonin S.A., Kolesov B.A. et al.* // Chem. – A Eur. J. 2020. V. 26. № 61. P. 13776.
31. *Usoltsev A.N., Korobeynikov N.A., Kolesov B.A. et al.* // Inorg. Chem. 2021. V. 60. № 6. P. 4171.
32. *Korobeynikov N.A., Usoltsev A.N., Kolesov B.A. et al.* // CrystEngComm. 2022. V. 24. № 17. P. 3150.
33. *Usoltsev A.N., Korobeynikov N.A., Kolesov B.A. et al.* // Chem. – A Eur. J. 2021. V. 27. № 36. P. 9292.
34. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
35. *Ben Ghazlen M.H., Bats J.W.* // Acta Crystallogr. B. 1982. V. 38. № 4. P. 1308.
36. *Bondi A.* // J. Phys. Chem. 1966. V. 70. № 9. P. 3006.
37. *Mantina M., Chamberlin A.C., Valero R. et al.* // J. Phys. Chem. 2009. V. 113. № 19. P. 5806.
38. *Usoltsev A.N., Adonin S.A., Abramov P.A. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2018. V. 2018. № 27. P. 3264.
39. *Anderson A., Sun T.S.* // Chem. Phys. Lett. 1970. V. 6. № 6. P. 611.
40. *Baker L.-J., Rickard C.E.F., Taylor M.J.* // Polyhedron. 1995. V. 14. № 3. P. 401.
41. *Hendra P.J., Jovic Z.* // J. CHEM. SOC. 1968. V. 209. P. 600.