

М. Е. ПЕЙСАХОВА, И. П. ГОЛЬДШТЕЙН,
Е. Н. ГУРЬЯНОВА, академик К. А. КОЧЕШКОВ

КООРДИНАЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО ТЕЛЛУРА

Атом теллура ($5s^2p^4$) в тетрагалогенидах MX_4 ($5s^2p^3d$) ($1-3$) имеет на внешней электронной оболочке неподеленную пару электронов, с одной стороны, и вакантные, относительно низко расположенные d -орбитали — с другой. Следовательно, с точки зрения электронного состояния соединения TeX_4 имеют предпосылки для проявления в зависимости от условий и партнера как электронодонорных, так и электроноакцепторных свойств. Можно полагать, что подобно галогенидам металлов III, IV, V групп TeX_4 будет выступать в роли акцептора по отношению к электронодонорным молекулам. В то же время не исключена возможность образования молекулярных комплексов с электроноакцепторами, в которых TeX_4 будет выступать в роли донора. Сведения о молекулярных комплексах TeX_4 весьма скудны ($4-10$). Практически полностью отсутствуют данные по физико-химическим параметрам таких молекулярных соединений.

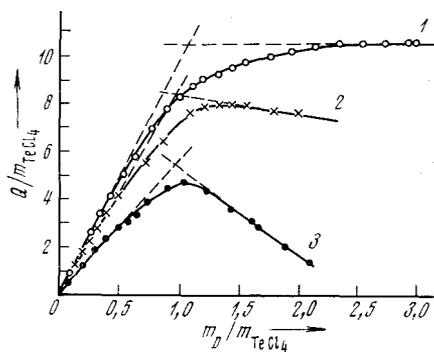


Рис. 1. Кривые калориметрического титрования растворов TeCl_4 в бензоле: 1 — $(\text{C}_7\text{H}_{15})_2\text{S}$, 2 — $(\text{C}_6\text{H}_{14})_2\text{SO}$, 3 — $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SO}$

эфиры, кетоны, сульфоксиды), а также рассмотреть возможность образования и свойства комплексов TeCl_4 с такими акцепторами, как галогениды металлов III группы (AlBr_3 , GaCl_3 , GaBr_3). Исследования проводились методами криоскопического (11), калориметрического (12) и диэлектрометрического (13) титрований, а также и.к. спектроскопии. Установлен состав комплексов, образующихся в бензольных растворах, измерены их дипольные моменты и энтальпии образования. На рис. 1 в качестве примера приведены кривые калориметрического титрования растворов TeCl_4 в бензоле ($C_{\text{TeCl}_4} = 0,02-0,05$ мол/л) при 25° некоторыми донорами в координатах $Q/m_{\text{TeCl}_4} - m_D/m_{\text{TeCl}_4}$, где Q — количество выделившегося тепла (в ккал.), m_D и m_{TeCl_4} — число молей добавляемого вещества и TeCl_4 , соответственно. Четко выраженные перегибы на кривых в области соотношения $m_D/m_{\text{TeCl}_4} = 1$ свидетельствуют об образовании комплексов состава 1:1. Такой же состав комплексов был найден методами криоскопического и диэлектрометрического титрований.

В некоторых системах с более слабым взаимодействием, например с эфирами или кетонами, экспериментальные кривые были размыты и не имели четких перегибов. Обработка таких данных по принципу наименьших квадратов с применением ЭВМ (13 , 14) показала, что и в этих системах имеет место образование комплексов 1:1. Найденные криоскопически молеку-

но полагать, что подобно галогенидам металлов III, IV, V групп TeX_4 будет выступать в роли акцептора по отношению к электронодонорным молекулам. В то же время не исключена возможность образования молекулярных комплексов с электроноакцепторами, в которых TeX_4 будет выступать в роли донора. Сведения о молекулярных комплексах TeX_4 весьма скудны ($4-10$). Практически полностью отсутствуют данные по физико-химическим параметрам таких молекулярных соединений.

В данной работе сделана попытка исследовать электронодонорные свойства четыреххлористого теллура в реакциях с n -донорами (сульфиды,

лярные веса комплексов соответствуют их мономерной форме в бензольных растворах. Проведенные нами измерения, а также данные (8, 9) показывают, что TeCl_4 в бензоле при малых концентрациях (0,01—0,04 мол/л) мономерен, с ростом концентрации наблюдается небольшая ассоциация.

Тепловые эффекты реакций $\text{D} + \text{TeCl}_4 \rightleftharpoons \text{D} \cdot \text{TeCl}_4$ ($-\Delta H^0$) и дипольные моменты комплексов (μ_K) приведены в табл. 1. Там же для сопоставления приведены дипольные моменты соответствующих доноров. Дипольный момент TeCl_4 в бензоле по нашим измерениям равен 2,45 D. Эта величина согласуется с данными (5).

Анализ величин $-\Delta H^0$ и μ_K (табл. 1) показывает, что свойства комплексов $\text{D} \cdot \text{TeCl}_4$ существенно зависят от состава и строения молекул доноров D. Прочность комплексов TeCl_4 с сульфидами ($-\Delta H^0 = 11-13$ ккал/моль) значительно выше, чем с эфирами ($-\Delta H^0 = 2-4$ ккал/моль).

Изменение донорных свойств в последовательности $\text{R}_2\text{O} < \text{R}_2\text{S}$ аналогична наблюдаемой для комплексов SnCl_4 , J_2 с теми же донорами. Это соответствует различиям в потенциалах ионизации сульфидов и эфиров (9—10 э.в. для R_2O и 8—8,5 э.в. для R_2S), а также, по-видимому, различиям в условиях перекрывания орбиталей, участвующих в образовании межмолекулярных связей (15).

Немаловажное значение может иметь и стерический фактор: в комплексах с эфирами его влияние значительно больше, чем в комплексах с сульфидами. Теплоты образования комплексов с сульфоксидами составляют 11 ккал/моль, что вдвое выше чем $-\Delta H$ комплексов с кетонами. Поскольку молекула сульфоксида содержит два донорных атома (кислород и серу), необходимо было выяснить, какой из них принимает участие в координации. С этой целью были сняты и.к. спектры комплексов $\text{TeCl}_4 \cdot (\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{SO}$ и $\text{TeCl}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 - \text{SO} - \text{C}_3\text{H}_7$. В спектрах обоих комплексов наблюдаются новые интенсивные полосы в области 930 см^{-1} у первого и 915 см^{-1} у второго, которые, по-видимому, следует отнести к смещенным в результате комплексообразования валентным колебаниям групп SO. Сдвиг ν_{SO} в область более низких частот по сравнению со свободными сульфоксидами (1080 и 990 см^{-1} соответственно) свидетельствует о том, что координация осуществляется через атом кислорода (17, 18). Более высокая электронная плотность на атоме кислорода в сульфоксидах по сравнению с кетонами (8) позволяет объяснить и большую прочность комплексов TeCl_4 с сульфоксидами, чем с кетонами.

На рис. 2 приведены кривые калориметрического титрования растворов TeCl_4 в бензоле бромистым алюминием, трехбромистым и треххлористым галлием. Резкие перегибы на кривых $Q / m_{\text{TeCl}_4} - m_{\text{MX}_3} / m_{\text{TeCl}_4}$ указывают на образование комплексов состава 1 : 1. В табл. 2 приводятся величины дипольных моментов комплексов (μ_K) и тепловые эффекты ($-\Delta H^0$) реакций

Таблица 1

Теплоты образования и дипольные моменты комплексов $\text{D} \cdot \text{TeCl}_4$			
Комплекс	$-\Delta H^0$	μ_K	μ_D
$(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{S} \cdot \text{TeCl}_4$	13,3	5,84	1,55
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S} \cdot \text{TeCl}_4$	11,2	5,65	1,56
$(\text{C}_7\text{H}_{15})_2\text{S} \cdot \text{TeCl}_4$	11,4	6,06	1,56
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{TeCl}_4$	4,2	—	—
$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{O} \cdot \text{TeCl}_4$	4,5	—	—
$(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{SO} \cdot \text{TeCl}_4$	10,7	9,05	3,94
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SO} \cdot \text{TeCl}_4$	11,1	8,43	4,07
$\text{C}_6\text{H}_5 \text{SO} \cdot \text{TeCl}_4$	11,2	8,80	—
$\text{C}_6\text{H}_7 \text{CO} \cdot \text{TeCl}_4$	5,4	5,03	2,74
$(\text{CH}_3)_2\text{CO} \cdot \text{TeCl}_4$	5,4	5,44	—
$\text{C}_2\text{H}_5 \text{CO} \cdot \text{TeCl}_4$	5,6	—	—
$\text{C}_2\text{H}_5 \text{CO} \cdot \text{TeCl}_4$	5,6	—	—

Таблица 2

Тепловые эффекты реакций $\frac{1}{2} \text{M}_2\text{X}_6 + \text{TeCl}_4 \rightleftharpoons \text{TeCl}_4 \cdot \text{MX}_3$, теплоты образования и дипольные моменты комплексов $\text{TeCl}_4 \cdot \text{MX}_3$

Комплекс	$-\Delta H^0$	ΔH_K^0	μ_K
$\text{TeCl}_4 \cdot \text{AlBr}_3$	26,6	39,9	9,72
$\text{TeCl}_4 \cdot \text{GaBr}_3$	16,8	26,3	6,63
$\text{TeCl}_4 \cdot \text{GaCl}_3$	10,7	21,3	6,18

сов $\text{TeCl}_4 \cdot (\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{SO}$ и $\text{TeCl}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 - \text{SO} - \text{C}_3\text{H}_7$. В спектрах обоих комплексов наблюдаются новые интенсивные полосы в области 930 см^{-1} у первого и 915 см^{-1} у второго, которые, по-видимому, следует отнести к смещенным в результате комплексообразования валентным колебаниям групп SO. Сдвиг ν_{SO} в область более низких частот по сравнению со свободными сульфоксидами (1080 и 990 см^{-1} соответственно) свидетельствует о том, что координация осуществляется через атом кислорода (17, 18). Более высокая электронная плотность на атоме кислорода в сульфоксидах по сравнению с кетонами (8) позволяет объяснить и большую прочность комплексов TeCl_4 с сульфоксидами, чем с кетонами.

На рис. 2 приведены кривые калориметрического титрования растворов TeCl_4 в бензоле бромистым алюминием, трехбромистым и треххлористым галлием. Резкие перегибы на кривых $Q / m_{\text{TeCl}_4} - m_{\text{MX}_3} / m_{\text{TeCl}_4}$ указывают на образование комплексов состава 1 : 1. В табл. 2 приводятся величины дипольных моментов комплексов (μ_K) и тепловые эффекты ($-\Delta H^0$) реакций

лярные веса комплексов соответствуют их мономерной форме в бензольных растворах. Проведенные нами измерения, а также данные (3, 9) показывают, что TeCl_4 в бензоле при малых концентрациях (0,01—0,04 мол/л) мономерен, с ростом концентрации наблюдается небольшая ассоциация.

Тепловые эффекты реакций $\text{D} + \text{TeCl}_4 \rightleftharpoons \text{D} \cdot \text{TeCl}_4$ ($-\Delta H^0$) и дипольные моменты комплексов (μ_K) приведены в табл. 1. Там же для сопоставления приведены дипольные моменты соответствующих доноров. Дипольный момент TeCl_4 в бензоле по нашим измерениям равен 2,45 D. Эта величина согласуется с данными (5).

Анализ величин $-\Delta H^0$ и μ_K (табл. 1) показывает, что свойства комплексов $\text{D} \cdot \text{TeCl}_4$ существенно зависят от состава и строения молекул доноров D. Прочность комплексов TeCl_4 с сульфидами ($-\Delta H^0 = 11-13$ ккал/моль) значительно выше, чем с эфирами ($-\Delta H^0 = 2-4'$ ккал/моль).

Изменение донорных свойств в последовательности $\text{R}_2\text{O} < \text{R}_2\text{S}$ аналогична наблюдаемой для комплексов SnCl_4 , J_2 с теми же донорами. Это соответствует различиям в потенциалах ионизации сульфидов и эфиров (9—10 э.в. для R_2O и 8—8,5 э.в. для R_2S), а также, по-видимому, различиям в условиях перекрывания орбиталей, участвующих в образовании межмолекулярных связей (15).

Немаловажное значение может иметь и стерический фактор: в комплексах с эфирами его влияние значительно больше, чем в комплексах с сульфидами. Теплоты образования комплексов с сульфоксидами составляют 11 ккал/моль, что вдвое выше чем $-\Delta H$ комплексов с кетонами. Поскольку молекула сульфоксида содержит два донорных атома (кислород и серу), необходимо было выяснить, какой из них принимает участие в координации. С этой целью были сняты и.к. спектры комплексов $\text{TeCl}_4 \cdot (\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{SO}$ и $\text{TeCl}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 - \text{SO} - \text{C}_3\text{H}_7$. В спектрах обоих комплексов наблюдаются новые интенсивные полосы в области 930 см^{-1} у первого и 915 см^{-1} у второго, которые, по-видимому, следует отнести к смещенным в результате комплексобразования валентным колебаниям групп SO. Сдвиг ν_{SO} в область более низких частот по сравнению со свободными сульфоксидами (1080 и 990 см^{-1} соответственно) свидетельствует о том, что координация осуществляется через атом кислорода (17, 18). Более высокая электронная плотность на атоме кислорода в сульфоксидах по сравнению с кетонами (8) позволяет объяснить и большую прочность комплексов TeCl_4 с сульфоксидами, чем с кетонами.

На рис. 2 приведены кривые калориметрического титрования растворов TeCl_4 в бензоле бромистым алюминием, трехбромистым и треххлористым галлием. Резкие перегибы на кривых $Q / m_{\text{TeCl}_4} - m_{\text{MX}_3} / m_{\text{TeCl}_4}$ указывают на образование комплексов состава 1 : 1. В табл. 2 приводятся величины дипольных моментов комплексов (μ_K) и тепловые эффекты ($-\Delta H^0$) реакций

Таблица 1

Теплоты образования и дипольные моменты комплексов $\text{D} \cdot \text{TeCl}_4$

Комплекс	$-\Delta H^0$	μ_K	μ_D
$(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{S} \cdot \text{TeCl}_4$	13,3	5,84	1,55
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S} \cdot \text{TeCl}_4$	11,2	5,65	1,56
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S} \cdot \text{TeCl}_4$	11,4	6,06	1,56
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{TeCl}_4$	4,2	—	—
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{TeCl}_4$	4,5	—	—
$(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{SO} \cdot \text{TeCl}_4$	10,7	9,05	3,94
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SO} \cdot \text{TeCl}_4$	11,1	8,43	4,07
$\text{C}_6\text{H}_6 \left. \begin{array}{l} \text{SO} \cdot \text{TeCl}_4 \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{array} \right\}$	11,2	8,80	—
$(\text{CH}_3)_2\text{CO} \cdot \text{TeCl}_4$	5,4	5,03	2,74
$\text{CH}_3 \left. \begin{array}{l} \text{CO} \cdot \text{TeCl}_4 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right\}$	5,4	5,44	—
$\text{C}_2\text{H}_5 \left. \begin{array}{l} \text{CO} \cdot \text{TeCl}_4 \\ \text{C}_3\text{H}_6 \end{array} \right\}$	5,6	—	—

Таблица 2

Тепловые эффекты реакций $\frac{1}{2} \text{M}_2\text{X}_6 + \text{TeCl}_4 \rightleftharpoons \text{TeCl}_4 \cdot \text{MX}_3$, теплоты образования и дипольные моменты комплексов $\text{TeCl}_4 \cdot \text{MX}_3$

Комплекс	$-\Delta H^0$	ΔH_K^0	μ_K
$\text{TeCl}_4 \cdot \text{AlBr}_3$	26,6	39,9	9,72
$\text{TeCl}_4 \cdot \text{GaBr}_3$	16,8	26,3	6,63
$\text{TeCl}_4 \cdot \text{GaCl}_3$	10,7	21,3	6,18

Теплоты образования комплексов с сульфоксидами составляют 11 ккал/моль, что вдвое выше чем $-\Delta H$ комплексов с кетонами. Поскольку молекула сульфоксида содержит два донорных атома (кислород и серу), необходимо было выяснить, какой из них принимает участие в координации. С этой целью были сняты и.к. спектры комплексов

В спектрах обоих комплексов наблюдаются новые интенсивные полосы в области 930 см^{-1} у первого и 915 см^{-1} у второго, которые, по-видимому, следует отнести к смещенным в результате комплексобразования валентным колебаниям групп SO. Сдвиг ν_{SO} в область более низких частот по сравнению со свободными сульфоксидами (1080 и 990 см^{-1} соответственно) свидетельствует о том, что координация осуществляется через атом кислорода (17, 18). Более высокая электронная плотность на атоме кислорода в сульфоксидах по сравнению с кетонами (8) позволяет объяснить и большую прочность комплексов TeCl_4 с сульфоксидами, чем с кетонами.

На рис. 2 приведены кривые калориметрического титрования растворов TeCl_4 в бензоле бромистым алюминием, трехбромистым и треххлористым галлием. Резкие перегибы на кривых $Q / m_{\text{TeCl}_4} - m_{\text{MX}_3} / m_{\text{TeCl}_4}$ указывают на образование комплексов состава 1 : 1. В табл. 2 приводятся величины дипольных моментов комплексов (μ_K) и тепловые эффекты ($-\Delta H^0$) реакций

$\frac{1}{2}M_2X_6 + TeCl_4 \rightleftharpoons MX_3 \cdot TeCl_4$. Там же указаны теплоты образования соответствующих комплексов ($-\Delta H_{\kappa}^0$), полученные с учетом энергий разрыва димеров M_2X_6 : 13,3 ккал/моль $AlBr_3$, 10,5 ккал/моль $GaBr_3$, 9,5 ккал/моль $GaCl_3$. Возможность диссоциации $M_2X_6 \rightleftharpoons 2MX_3$ в бензоле при этом не учитывалась.

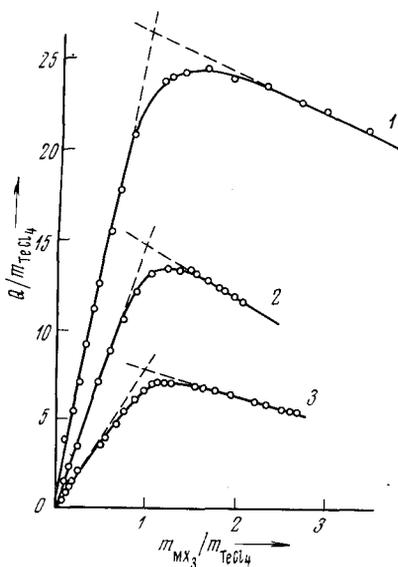
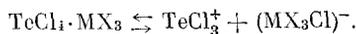


Рис. 2. Кривые калориметрического титрования растворов $TeCl_4$ в бензоле: 1 — $AlBr_3$, 2 — $GaBr_3$, 3 — $GaCl_3$.

Полученные результаты (табл. 1 и 2) свидетельствуют о том, что четыреххлористый теллур способен образовывать достаточно прочные и высоко полярные комплексы как с n -донорами, так и с ν -акцепторами. Что касается структуры этих комплексов, то в ряде работ (⁵⁻¹⁰) им приписывается ионное строение: $(TeX_3 \cdot nD)^+X^-$ и $TeX_3^+MX_4^-$. Проведенные нами измерения электропроводности исследуемых растворов показали, что в них практически отсутствуют свободные ионы и, следовательно, отсутствуют равновесия типа:



В то же время, найденные величины μ_{κ} нельзя отнести и к ионным парам $(TeCl_3 \cdot D)^+Cl^-$ или $TeX_3^+(MCl_4)^-$, поскольку минимальная величина дипольного момента такого рода частиц должна составлять 13—15 D.

Отметим, что для комплексов $TeCl_4 \cdot MX_3$ в качестве возможной альтернативы рассматривается мостиковое строение через атомы галлоидов. Для мостиковых структур характерны малые величины дипольных моментов. Большие дипольные моменты исследованных комплексов (6—10 D) вряд ли можно объяснить образованием мостиковых связей.

Наиболее вероятной нам представляется донорно-акцепторная природа координационных связей в рассматриваемых соединениях. В комплексах $D \cdot TeCl_4$ атом теллура выступает в роли акцептора электронов. Межмолекулярная связь образуется в результате смещения электронной плотности (переноса заряда) от донора на вакантную, очевидно, $5sp^3d^2$ -орбиталь атома теллура. В комплексах $TeCl_4 \cdot MX_3$ четыреххлористый теллур является донором. Межмолекулярная связь образуется за счет неподеленной пары электронов атома теллура и вакантной орбитали металла III группы.

Детальная интерпретация величины μ_{κ} с целью оценки степени переноса заряда в исследуемых комплексах пока затруднительна из-за отсутствия структурных данных. Наблюдаемые приросты дипольных моментов могут быть обусловлены не только переносом заряда от донора к акцептору, но и изменением структуры исходных компонентов при комплексообразовании (⁵).

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступило
25 X 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ D. M. Adams, P. J. Loock, J. Chem. Soc. A, 1967, 145. ² D. P. Stevenson, V. Shomaker, J. Am. Chem. Soc., 62, 4267 (1940). ³ I. R. Beattie, I. R. Horner, P. J. Jones, J. Chem. Soc. A, 1970, 329. ⁴ В. Г. Тронов, А. Н. Григорович, ЖНХ, 2, 2400 (1957). ⁵ Д. И. Рябчиков, И. Н. Назаренко, Усп. хим., 33, 109 (1964). ⁶ D. A. Couch, P. S. Elmes et al., J. Chem. Soc. A, 1967, 1813.

⁷ N. Katsaros, G. W. George, *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, **31**, 3503 (1969). ⁸ I. R. Beattie, M. Milne et al., *J. Chem. Soc. A*, **1969**, 482. ⁹ I. R. Beattie, H. Chud-sinska, *J. Chem. Soc. A*, **1967**, 984. ¹⁰ H. Gerding, D. J. Stufkens, *Rev. chim. Mineral.*, **6**, 795 (1969). ¹¹ Я. А. Финалков, И. Д. Музыка, *Изв. физ.-хим. анализа*, **19**, 314 (1949). ¹² И. П. Гольдштейн, Е. Н. Гурьянова, И. Р. Карпович, *ЖФХ*, **39**, 932 (1965). ¹³ И. П. Гольдштейн, Е. Н. Гурьянова и др., *Теоретич. и эксп. хим.*, **6**, 634 (1970). ¹⁴ Э. С. Щербакова, И. П. Гольдштейн и др., *V Всесоюзн. конфер. по калорим. (расширенные тез. докл.)*, М., 1971, стр. 460. ¹⁵ C. P. Smith, A. J. Grossman, S. R. Ginsburg, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 492 (1941). ¹⁶ Е. Н. Гурьянова, *Усп. хим.*, **37**, 1981 (1968). ¹⁷ N. A. Matwijoff, R. S. Drago, *Inorg. Chem.*, **3**, 337 (1964). ¹⁸ R. S. Drago, B. Wayland, R. L. Carlson, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3125 (1963). ¹⁹ W. Fisher, O. Z. Ralfs, *Anorg. u. allgem. Chem.*, **205**, 1 (1932). ²⁰ N. N. Greenwood, P. G. Perkins, *J. Chem. Soc. A*, **1960**, 1145. ²¹ N. N. Greenwood, T. S. Srivastava, *J. Chem. Soc. A*, **1966**, 267.