

УДК 546.24.07.

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ТЕЛЛУРАНОВ

И. Д. Садеков, А. Я. Бушков, В. И. Минкин

Обобщены и систематизированы данные по методам получения органических производных теллура — σ - и π -теллуронов. Рассмотрены вопросы электронного и пространственного строения их молекул, результаты структурных определений, квантово-химических расчетов, спектральных и других физических методов исследования.

Библиография — 214 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	635
II. Синтез σ -теллуронов	636
III. Синтез π -теллуронов	658
IV. Строение органических производных Te ^{I-IV}	659

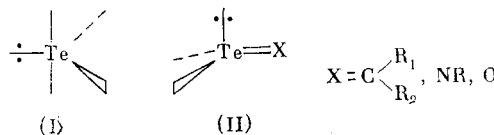
I. ВВЕДЕНИЕ

Химия теллурорганических соединений изучена значительно менее подробно, чем химия органических соединений высших соседей теллура по периодической таблице элементов — серы и селена. Работы Ледерера и Моргана, относящиеся к двадцатым годам (см. обзоры^{1, 2}), внесли важнейший вклад в область теллурорганической химии и по существу оформили ее, как отдельный раздел химии элементоорганических соединений. Однако в дальнейшем наступил определенный спад активности в исследовании способов синтеза и реакций органических соединений теллура. В последние 10—15 лет вновь возник значительный интерес к органической химии теллура и резко увеличилось количество публикаций в этой области. Большая часть их систематизирована в обзоре², а также в периодических сборниках^{3, 4}. Наконец, недавно опубликована отдельная монография, посвященная органической химии теллура⁵.

Изучение синтеза превращений и структуры различных теллурорганических соединений становится все более экстенсивным. В настоящее время возникает необходимость уже не столько в обобщении данных, полученных во всей области теллурорганической химии, сколько в их подробном рассмотрении на основе дифференцирования по отдельным классам.

Настоящий обзор посвящен тетра- и трикоординированным органическим производным теллура — теллуронам. В теллуроновых структурах атом теллура расширяет свою валентную электронную оболочку до 10 электронов (или 5 электронных пар). Способность образовывать стабильные соединения в подобном гипервалентном состоянии проявляется также у серы и селена, но наиболее ярко, она, несомненно, выражена именно у теллура. Последний дает не только устойчивые π -теллуроны (π -сульфураны и π -селенураны, как правило, тоже вполне устойчивы), но также σ -теллуроны. Сульфураны σ -типа в отличие от их теллурных аналогов устойчивы обычно лишь в циклических структурах⁶⁻⁸.

Различие между σ - и π -теллураниями состоит в том, что в первых все пять валентных электронных пар занимают локализованные σ -орбитали (I), тогда как в π -теллураниях одна электронная пара теллура образует π -связь с соседним элементом второго периода (II).



Соответственно предсказаниям теории отталкивания валентных электронных пар⁹, σ - и π -теллураны обладают различной конфигурацией связи при центральном атоме теллура, что обусловливает большие отличия в их физических свойствах и реакционной способности. Отсутствует сходство и в методах синтеза этих соединений. В связи с этим данные по σ - и π -теллураниям рассмотрены в отдельных разделах обзора. Вначале систематизированы методы получения различных теллуранов, а затем обсуждены результаты экспериментальных и теоретических исследований их строения и реакционной способности.

II. СИНТЕЗ σ -ТЕЛЛУРАНОВ

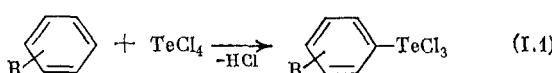
В ряду σ -теллуранов (I) ниже будут рассмотрены только истинные теллурорганические соединения, т. е. такие, в которых по крайней мере одна из четырех σ -связей является связью с углеродным атомом. По числу таких связей удобно подразделить σ -теллураны на моно-, ди- и тетраорганопроизводные. Такое подразделение тем более целесообразно, что к указанным типам соединений ведут существенно отличающиеся синтетические подходы.

1. Методы получения моноорганопроизводных Te^{IV}

Наиболее важными моноорганопроизводными Te^{IV} являются тригалогениды. Методы их синтеза весьма разнообразны.

а) Реакция теллурирования ароматического ядра.

Прямой метод синтеза арилтетротилхлоридов — реакция теллурирования (1) — основан на взаимодействии TeCl_4 с производными бензола, имеющими достаточно сильные донорные заместители. Эта реакция была осуществлена Растом¹⁰ еще в 1897 г., а позднее изучалась Рорбахом¹¹ и Ледерером¹², но правильная интерпретация строения полученных соединений была дана только Морганом^{13, 14}. При взаимодействии эквимолярных количеств тетрахлорида теллура и фенетола в сухом хлороформе был получен *n*-этоксифенилтетротилхлорид¹³. В аналогичную реакцию вступают также анизол, некоторые другие арилалкиловые эфиры и прочие соединения (табл. 1)¹⁵⁻¹⁸.



В то же время *n*-нитроанизол, ароматическое кольцо которого сильно дезактивировано нитрогруппой, в данную реакцию не вступает¹⁴.

ТАБЛИЦА 1

Моноорганопроизводные Te^{IV} вида RTeX_3

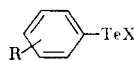
R	X	Т. пл., °C	Метод получения	Выход, %	Ссылки
					
			Соединения типа		
H	Cl	215—217	(1.4)—(1.9)	69—98	45, 48, 49, 50, 52
H	Br	228—229	(1.9)	44	54
H	I	190—195	(1.9)	27	54
2-CH ₃	Br	165—167	(1.9)	75	182
3-CH ₃	Cl	165,5—168	(1.8)	60	50
4-CH ₃	Cl	187—188	(1.4), (1.8), (1.9)	70	45, 50, 54
4-CH ₃	Br	224—226	(1.9)	33, 86	54, 55
4-CH ₃	I	179—180	(1.9)	54, 66	54, 55
4-OCH ₃	F	176—178	(1.14)	—	26
4-OCH ₃	Cl	191—193	(1.1)	90	14
4-OCH ₃	Br	189—190	(1.9)	100	14, 17
4-OCH ₃	I	132—133	(1.9)	93	17
4-OC ₂ H ₅	F	204	(1.14)	—	26
4-OC ₂ H ₅	Cl	182—183	(1.1)	92	13
4-OC ₂ H ₅	Br	205—208	(1.9)	100	17
4-OC ₂ H ₅	I	133—134	(1.9)	100	17
4-OC ₃ H ₇	Cl	174	(1.1)	76	18
4-OC ₄ H ₉	Cl	169	(1.1)	85	18
4-OC ₆ H ₅	Cl	160—161	(1.1)	87	16
4-OC ₆ H ₅	Br	206—207	(1.9)	100	17
4-OC ₆ H ₅	I	160—161	(1.9)	100	17
4-OCOCH ₃	Cl	195	(1.1)	64	18
4-OCOC ₂ H ₅	Cl	198	(1.1)	58	18
2-(4'CH ₃ C ₆ H ₄ O)	Cl	180—185	(1.4)	80	44
2-(4'-HOOCC ₆ H ₄ O)	Cl	205—206	(1.4)	—	44
4-OH	Cl	223—225	(1.1)	84	15
4-OH	I	140—150	(1.12)	97	17
4-NHCOCH ₃	Cl	—	(1.1)	—	15
2-SC ₆ H ₅	Cl	213—215	(1.4)	81	17
4-SCH ₃	Cl	188—190	(1.1)	51	18
4-SC ₆ H ₅	Cl	165—166	(1.1)	42	17
4-SC ₆ H ₅	Br	206—207	(1.9)	100	17
4-SC ₆ H ₅	I	180	(1.9)	100	17
3-F	Cl	205—206	(1.4), (1.9)	94, 100	18, 174
3-F	Br	220—222	(1.9)	100	174
4-F	Cl	241—242	(1.9)	100	174
4-F	Br	265—267	(1.9)	100	174
3-Cl	Cl	210—211	(1.4)	95	55
4-Cl	Cl	225	(1.4)	96	18
4-Cl	Br	241	(1.9)	94	55
4-Cl	I	189—190	(1.9)	70	55
3-Br	Cl	193—194	(1.4)	92	55
4-Br	Cl	220	(1.1), (1.4), (1.8)	38, 95, 50	24, 18, 50
4-Br	Br	237	(1.9)	90	55
4-Br	I	178—180	(1.9)	63	55
2-CHO	Cl	195—200	(1.9)	95	182
3-NO ₂	Cl	170—172	(1.4)	64	18
4-NO ₂	Cl	193—195	(1.4)	56	18
2,3-C ₄ H ₄	Cl	177—181	(1.1), (1.4)	24, 96	18, 17
2,3-C ₄ H ₄	Br	159—160	(1.9)	100	17
2,3-C ₄ H ₄	I	133	(1.9)	100	17
3,4-C ₄ H ₄	Cl	200—202	(1.4)	85	46
3,4-C ₄ H ₄	Br	212—215	(1.9)	100	56
2 - Флуоренилтеллуртри- хлорид	Cl	255 (разл)	(1.1)	53	18
3 - Флуорантилтеллур- трихлорид	Cl	241—243	(1.1)	18	18
2,4-(OCH ₃) ₂	Cl	155—156	(1.1)	68	13
3,4-(OCH ₃) ₂	Cl	181	(1.1)	81	13, 18
3-OH, 4-OCH ₃	Cl	157—158	(1.1)	—	13

ТАБЛИЦА 1 (окончание)

R	X	Т. пл., °C	Метод получения	Выход, %	Ссылки
2-CH ₃ , 4-OCH ₃	Cl	154	(I.1)	—	14
3-CH ₃ , 4-OCH ₃	Cl	232—233	(I.1)	—	14
2-OCH ₃ , 5-CH ₃	Cl	135	(I.1)	—	14
2-OCH ₃ , 5-Br	Cl	184	(I.1)	—	14
2-OCH ₃ , 5-Br	Br	153	(I.9)	—	14
2,3,4,5,6-F ₅	Cl	—	(I.4)	—	47

Алифатические соединения типа RTeX₃

CH ₃	F	—	(I.12)	—	59
CH ₃	Cl	137—139	(I.9)	63	51
CH ₃	Br	140	(I.9)	—	52
CH ₃	I	175—178	(I.9)	77	53
C ₂ H ₅	Cl	114—115	(I.9)	75	183
C ₂ H ₅	Br	138—140	(I.9)	77	53
C ₂ H ₅	I	178—180	(I.9)	58	53
—CH(CH ₃)—COOH	Br	139—141	(I.9)	—	14
—CH ₂ CHClCH ₃	Cl	—	(I.2)	—	40
—CH ₂ CH ₂ Cl	Cl	118	(I.2)	—	41
—CH ₂ CHClCH ₂ CH ₃	Cl	—	(I.2)	—	40
	Cl	111—114	(I.2)	—	37
	I	175—190	(I.11)	88	38
—CH=C(Cl)C ₆ H ₅	Cl	205—215	(I.4)	94	43
—C=C(Cl)C ₆ H ₅	Cl	125—128	(I.4)	70	43

Теллурирование ароматического ядра с помощью тетрахлорида теллура — типичная реакция электрофильного замещения. Она протекает лишь при достаточно сильном активировании бензольного кольца донорными заместителями, причем электрофильной частицей служит, вероятно, катион TeCl_3^+ . Склонность TeCl_4 к ионизации по типу $\text{TeCl}_3^+\text{Cl}^-$ или $\text{TeCl}_3^+\text{TeCl}_5^-$ в кристаллической фазе и в растворах подтверждается данными по КР-спектроскопии^{19, 20} и по электропроводности²¹. Стабилизация катиона TeCl_3^+ при образовании комплексов четыреххлористого теллура с льюисовскими кислотами, в частности с AlCl_3 , в виде $\text{TeCl}_3^+\text{AlCl}_4^-$ ^{22, 23}, была использована Бергманом²⁴, которому в присутствии каталитических количеств AlCl_3 удалось ввести во взаимодействие с тетрахлоридом теллура ряд соединений (бензол, толуол), ранее считавшихся инертными по отношению к этому реагенту. При этом с небольшими выходами были получены соответствующие арилтеллуртрихлориды (о синтезе по этому методу диарилтеллурдихлоридов см. раздел 2). Позднее Гюнтер²⁵ при проведении реакции между бензолом и четыреххлористым теллуром в присутствии двух-, трехкратного избытка AlCl_3 получил, в зависимости от времени проведения реакции, фенилтеллуртрихлорид (выделялся в виде дителлурода), дифенилтеллурдихлорид и трифенилтеллуронийхлорид.

Еще Морган показал, что группа TeCl_3 (очевидно, вследствие своих больших размеров) вступает исключительно в *n*-положение к донорному заместителю в бензольном ядре и только, если оно занято в *o*-положение¹³. Это доказывалось тем, что при обработке азотной кислотой ди(*n*-этоксифенил)дителлурода — продукта восстановления соответствующего теллуртрихлорида, полученного реакцией TeCl_4 с фенетолом, образуется исключительно *n*-нитрофенетол. Высокая селективность *n*-замещения трихлортеллурогруппой в реакциях монозамещенных бензолов

с тетрахлоридом теллура также подтверждена с помощью данных ИК- и ПМР-спектров^{18, 26}. Высокая селективность реакции теллурирования, а также то, что в ходе этого превращения удается ввести в ядро лишь одну группу TeCl_3 , заметно отличает ее от реакции меркурирования, в которой получение полимермеркурированных продуктов является обычным явлением²⁷.

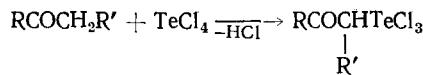
Изучение реакции теллурирования, начиная с ранних работ, пошло по пути постепенного расширения круга соединений с донорными функциями — арилалкиловые эфиры, затем тиоэфиры^{17, 18}, ацетанилид¹⁵ и т. д. Соединения с меньшей π -электронной плотностью в ароматическом ядре (бензол, толуол), как уже указывалось, удалось ввести в реакцию с TeCl_4 , лишь повысив электрофильность последнего за счет образования комплекса $\text{TeCl}_3^+ \text{AlCl}_4^-$. В то же время при введении в ароматическое ядро самого сильного донорного заместителя — диметиламиногруппы — не удается получить соответствующий продукт теллурирования, так как диметиланилин образует с тетрахлоридом теллура комплекс (о его составе и реакциях см. раздел 2). По этой же причине не дают с TeCl_4 С-производных другие азотистые основания: ароматические амины^{28, 29}, пиридины^{30–32}, хинолины³⁴, акридины³⁴, основания Шиффа³³. В отличие от этих соединений некоторые полициклические углеводороды (нафталин, флуорен, флуорантен) без дополнительной активации их ядер донорными заместителями легко взаимодействуют с четыреххлористым теллуром с образованием соответственно 1-нафтил-, 2-флуоренил-, 3-флуорантителлуротрихлоридов¹⁸.

Синтез других арилтетротригалогенидов — трибромидов и триiodидов — реакцией прямого теллурирования затруднен вследствие более низкой реакционной способности соответствующих тетрагалогенидов теллура по сравнению с тетрахлоридом. В связи с этим требуют дополнительной проверки результаты работы³⁴, в которой утверждается, что при взаимодействии тетрабромида теллура с бензохиноном, нафтохиноном, антрахиноном и пирролом были выделены соответствующие теллур-трибромиды.

Возможности реакции теллурирования далеко не исчерпаны: до сих пор основным теллурирующим агентом пока является тетрахлорид теллура, но по аналогии с реакциями меркурирования и таллирования, в которых галогениды ртути и особенно таллия являются сравнительно малоактивными, изучение возможностей использования вместо TeCl_4 другого теллурирующего агента, например тетраацетата или тетратрифторацетата теллура, возможно, расширит область применения реакции прямого теллурирования.

б) Теллурирование алифатических соединений

Органотеллуротрихлориды могут быть синтезированы и при взаимодействии тетрахлорида теллура с алифатическими соединениями, содержащими активные метильные и метиленовые группы³⁵:



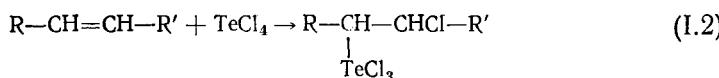
Ранние работы Моргана и сотр.³⁶ содержат интересные, но недостаточно твердо доказанные данные о взаимодействии четыреххлористого теллура с уксусным ангидридом. Одним из возможных направлений этой реакции, по мнению авторов, является образование смеси трихлортеллуруксусной кислоты $\text{Cl}_3\text{TeCH}_2\text{COOH}$, ее ангидрида $(\text{Cl}_3\text{TeCH}_2\text{CO})_2\text{O}$, а также метилен-бис-теллуротрихлорида $\text{CH}_2(\text{TeCl}_3)_2$. Пути получения

последнего, однако, не ясны и вызывает сомнение надежность приписанной ему структуры.

Способность тетрахлорида теллура реагировать с гомологами уксусного ангидрида быстро уменьшается по мере роста углеводородной цепи. Если с пропионовым ангидридом получалась идентифицированная в виде дителлурида трихлортеллурпропионовая кислота, то в случае масляного и изовалерианового ангидридов происходило восстановление тетрахлорида теллура, и образовывались продукты, идентифицировать которые не удалось⁴⁴.

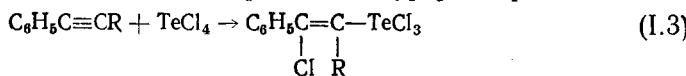
в) Присоединение TeCl_4 по кратным связям

Органические теллуртрихлориды можно также получить реакцией электрофильного присоединения четыреххлористого теллура по двойной связи (I.2)



Петрагнани^{37, 38} показал, что тетрахлорид теллура в среде четыреххлористого углерода взаимодействует с циклогексеном, давая 2-хлорциклогексилтетлуртрихлорид. В то же время стирол, дизобутилен, 1,4-дифенилбутадиен-1,3 в CCl_4 только восстанавливают четыреххлористый теллур до теллура³⁸. Интересно отметить, что восстановление TeCl_4 до теллура также происходит и при взаимодействии циклогексена с тетрахлоридом теллура в отсутствие растворителя^{38, 39}. В реакцию присоединения тетрахлорида теллура может вступать и пропилен^{40, 41}, давая, в зависимости от условий реакции, 2-хлорпропилтетлурхлорид или ди(2-хлорпропил)тетлурдихлорид. Более ранние данные по присоединению TeCl_4 к бутилену⁴², где постулировалось образование только двух изомерных ди(хлорбутил)тетлурдихлоридов и исключалось образование 2-хлорбутилтетлуртрихлорида, позднее подверглись пересмотру⁴⁰.

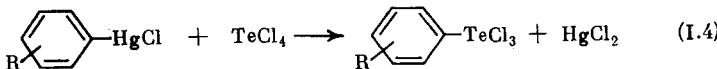
Тетрахлорид теллура сравнительно легко присоединяется и по тройной связи, образуя замещенные 2-хлорвинилтетлуртрихлориды⁴³.



В целом надо отметить, что реакции присоединения тетрагалогенидов и других соединений теллура по кратным связям изучены еще мало.

г) Обменные реакции элементоорганических соединений с TeCl_4

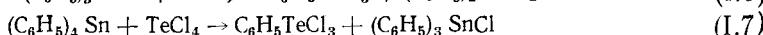
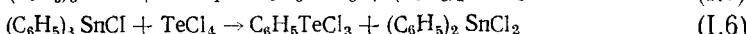
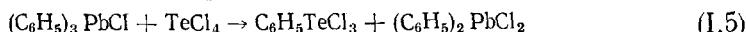
Для получения органотетлуртрихлоридов по этому методу чаще всего используются органические соединения ртути. Так, наиболее общим способом синтеза арилтетлуртрихлоридов является⁴⁴ реакция взаимодействия арилмеркурхлоридов с тетрахлоридом теллура (I.4):



Лучшим растворителем в данном случае является диоксан; он образует с сулемой комплекс, выпадающий в осадок при охлаждении реакционной массы. Получающиеся таким путем ArTeCl_3 загрязнены обычно небольшим количеством сулемы, что требует их тщательной очистки. В отличие от прямого теллурирования, ведущего исключительно к *n*-замещенным ArTeCl_3 с донорными заместителями в ароматическом ядре, этот метод дает возможность получить соединения с любым относитель-

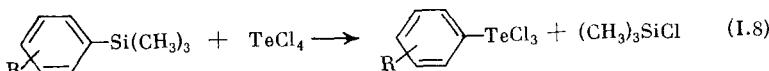
ным расположением заместителей, в том числе и с электроноакцепторными заместителями^{17-18, 44-47}.

Для получения ArTeCl_3 недавно были использованы органические соединения свинца⁴⁸ и олова⁴⁹ (реакции (I.5) — (I.7)):



Реакция $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PbCl}$ с TeCl_4 идет практически с количественным выходом. Поскольку $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PbCl}_2$ нерастворим в диоксане, это позволяет легко отделить его от $\text{C}_6\text{H}_5\text{TeCl}_3$. Также с высоким выходом реагируют с TeCl_4 хлористое трифенилолово и тетрафенилолово. Отделение $\text{C}_6\text{H}_5\text{TeCl}_3$ от оловоорганических соединений не представляет затруднений, поскольку он слабо растворим в используемом растворителе (толуоле) и выпадает в осадок.

К этим реакциям примыкает недавно предложенный метод синтеза арилтеллуртрихлоридов из арилтриметилсиланов. С высокими выходами ArTeCl_3 получаются при кипячении $\text{ArSi}(\text{CH}_3)_3$ с TeCl_4 в толуоле⁵⁰:



д) Получение из диорганодителлуридов

Важный метод синтеза органических теллуртригалогенидов основан на взаимодействии дителлуридов с галогенами



При получении теллуртрихлоридов вместо хлора часто используют хлористый сульфурил или хлористый тионил.

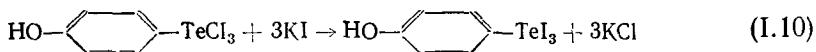
Значение этого метода синтеза состоит в возможности его применения для получения алифатических теллуртригалогенидов: метилтеллуртрихлорида⁵¹, -трибромида⁵², -трииодида⁵³, этилтеллуртрибромида и -трииодида⁵³, трибромтеллурпропионовой кислоты¹⁴. В ароматическом ряду для получения арилтеллуртрихлоридов данную реакцию применяют лишь тогда, когда сравнительно доступен соответствующий дителлурид. Однако этот метод является, пожалуй, единственным удобным способом синтеза ароматических теллуртрибромидов и -трииодидов^{14, 17, 54, 55}.

В случае дителлуридов продуктами реакции являются, как правило, теллуртригалогениды, в то время как при взаимодействии диорганодиселенидов с галогенами получаются моно- или тригалогениды, в зависимости от количества взятого галогена. Лишь в случае ди(2-нафтил)дителлурида выделен 2-нафтилтеллурдиодид⁵⁶. Правда, по мнению авторов⁵⁴, арилтеллурмоноиодиды получаются наряду с трииодидами при иодировании дифенил- и ди-*n*-толилдителлуридов в растворе CCl_4 при 10—15°. Эти наблюдения объясняются, по-видимому, склонностью трииодидов к диссоциации с выделением свободного иода, которая отмечалась у арилметилтеллурдиодидов⁵⁵.

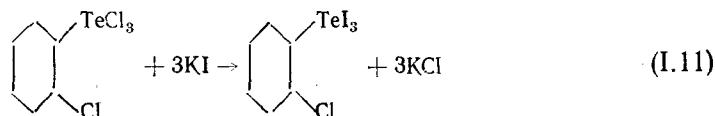
Высказанное ранее⁵⁷ предположение о синтезе фенилтеллуртриацетата при взаимодействии дифенилдителлурида с тетраацетатом свинца не получило подтверждения при более детальном исследовании⁵⁸.

е) Другие методы синтеза.

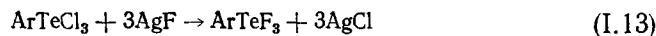
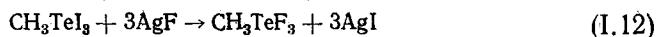
В этом разделе отметим главным образом реакции обмена галогенов в ряду органотеллуртригалогенидов. Эти реакции пока сравнительно мало изучены, но тем не менее в некоторых случаях они имеют практическое значение, особенно тогда, когда соответствующий дителлурид недоступен¹⁷:



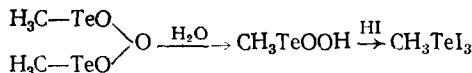
Легко обменивается хлор на иод и в 2-хлорциклогексилтетралуртрихлориде³⁸



Метилтетралуртрифторид⁵⁹ и некоторые арилтетралуртрифториды²⁸ получены реакциями обмена с AgF (I.12) — (I.13):

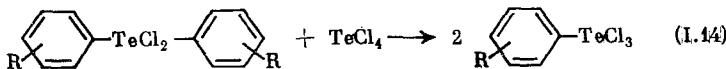


В ранней работе Дрю⁶⁰ имеется указание на получение CH_3TeI_3 из ангидрида метилтетралуриновой кислоты при обработке ее водного раствора иодистоводородной кислотой:



Чаще реакции подобного типа применялись для получения органоселен-тригалогенидов⁶¹.

Недавно был найден переход от диарилтетралурдихлоридов к арилтетралуртрихлоридам, основанный на взаимодействии диарилтетралурдихлоридов с TeCl_4 ⁶² (I.14) — реакция, обратная симметризации:

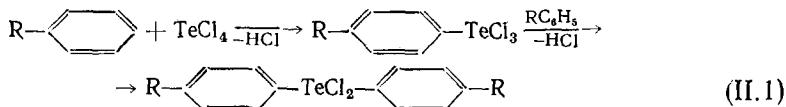


2. Способы получения диорганопроизводных Te^{IV}

Реакции арилтетралурирования ароматического ядра

Если реакцию теллурирования проводить при избытке ароматического соединения и в более жестких условиях, чем те, которые требуются для замещения одного атома хлора (более высокая температура), превращение может пойти дальше и привести к диарилтетралурдихлоридам.

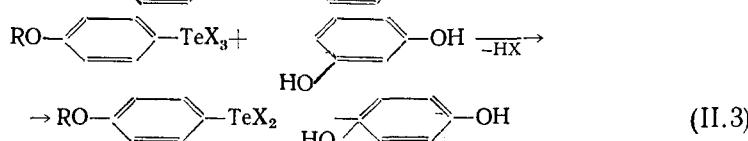
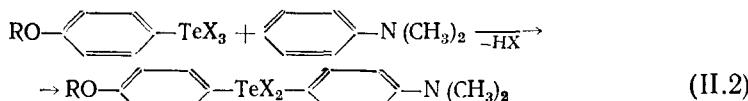
Так, при кипячении TeCl_4 в большом избытке анизола или фенетола с хорошими выходами получаются ди(*n*-анизил)тетралурдихлорид¹³ и ди(*n*-фенетил)тетралурдихлорид¹⁴ (II.1)



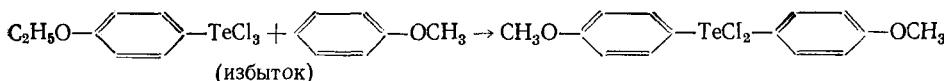
Двустадийный характер замещения доказывается тем, что взаимодействие заранее приготовленного *n*-метоксифенилтетралуртрихлорида с

анизолом, а *n*-феноксифенилтетралуртрихлоридом, приводит к ди(*n*-анизил)- и ди(*n*-феноксифенил)тетралурдихлоридам соответственно¹⁶.

Петрагнани⁶³ использовал данную реакцию для синтеза некоторых несимметричных диарилтетралурдигалогенидов. Им было установлено, что арилтетралуртрихлориды и -трибромиды (но не -триiodиды) реагируют с диметиланилином и резорцином, давая соответственно арил(4-диметиламинофенил)- (II.2) и арил(2,4-диоксифенил)тетралурдигалогениды (II.3):

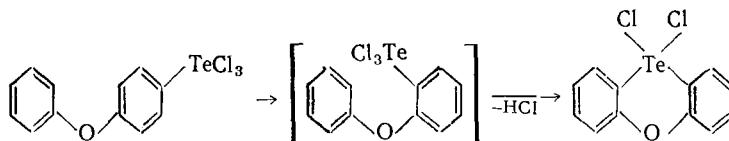


Интересные результаты были получены Бергманом²⁴ при попытке воспроизвести некоторые ранние работы¹³ по взаимодействию арилтетралуртрихлоридов с арилалкиловыми эфирами. Так, при шестичасовом нагревании *n*-этоксифенилтетралуртрихлорида (1М) с анизолом (4М) при 160° получался только симметричный ди(*n*-анизил)тетралурдихлорид:

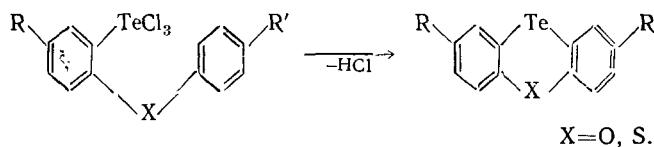


В аналогичную реакцию вступают и другие соединения типа $\text{RC}_6\text{H}_4\text{TeCl}_3$, ($\text{R}=4\text{-Br}$, 4- CH_3), но причины обмена заместителя в *n*-положении к трихлортетралур-группе пока неясны.

Если второе ароматическое ядро, атакуемое группой TeX_3 , входит в состав одной и той же молекулы, происходит внутримолекулярное электрофильное замещение, ведущее к образованию гетероциклических тетралурдигалогенидов. Дрю¹⁶ обнаружил, что нагревание при высокой температуре *n*-феноксифенилтетралуртрихлорида приводит к превращению последнего в 10,10-дихлорфеноксателлурин, очевидно, через промежуточную стадию изомеризации *n*-изомера в *o*-изомер, выделить который не удалось:

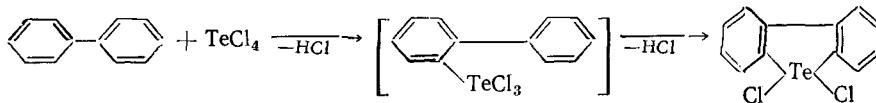


Аналогично были получены замещенные 10,10-дихлорфеноксателлурины^{44, 64} и 10,10-дихлорфеноксатиотеллурины¹⁷

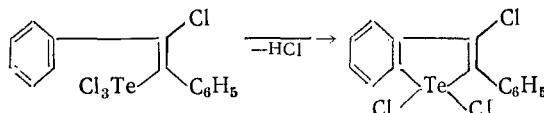


Подобная реакция, вероятно, протекает и при взаимодействии тетрахлорида или тетрабромида теллура с дифенилом при высокой температуре, причем образующийся вначале тетралуртрихлорид превращается в

дихлордibenзотеллурофен⁶⁵

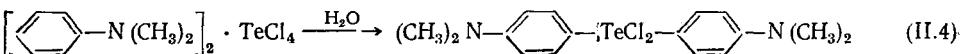


Реакция циклизации 2-хлор-1,2-дифенилвинилтELLУРИДА продукта присоединения TeCl_4 к толану⁴³—использована для синтеза 1,1,3-трихлор-2-фенилбензотеллурофена⁶⁶



Для синтеза некоторых симметричных диарилтELLУРДИХЛОРИДОВ Бергман²⁴ применил реакцию взаимодействия TeCl_4 с избытком ароматических соединений (бензол, хлорбензол, бромбензол) в присутствии AlCl_3 (о роли AlCl_3 в реакции тELLУРИРОВАНИЯ см. главу 1). Выходы образующихся диарилтELLУРДИХЛОРИДОВ, по данным автора, составляют от 30 до 45%.

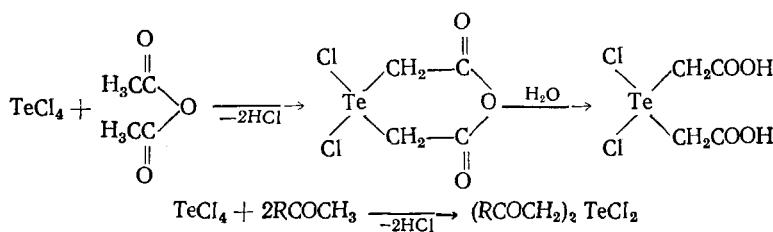
Как отмечалось выше, диметиланилин не вступает в прямую реакцию тELLУРИРОВАНИЯ, так как образует с TeCl_4 комплекс состава $[\text{PhNMe}_2]_2 \cdot \text{TeCl}_4$ ²⁸. Этот комплекс при нагревании с водой превращается в ди(*n*-диметиламинофенил)тELLУРДИХЛОРИД²⁸:



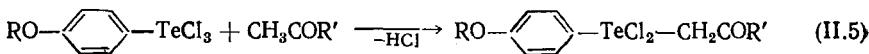
Механизм этой неожиданной реакции не изучен, но строение конечного продукта четко доказано как его химическими свойствами, так и спектром ПМР⁶⁷.

б) Электрофильное замещение в метиленкарбонильных соединениях

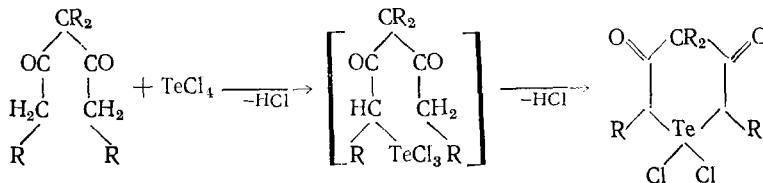
Если рассмотренная выше реакция электрофильного замещения в алифатическом ряду осуществляется с соединениями, имеющими не одну, а две активированные метильные или метиленовые группы, то замещение может пройти в обеих группах. Двойному замещению способствует также избыток метил- или метиленкарбонильного соединения. Так, при взаимодействии TeCl_4 с большим избытком уксусного ангидрида образуется дихлортELLУРДИУКСУСНАЯ КИСЛОТА (очевидно, в результате гидролиза промежуточно получающегося ангидрида³⁶), а в реакции с метилкетонами — соответствующие диорганотELLУРДИХЛОРИДЫ³⁵



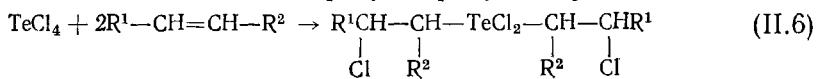
В аналогичных реакциях арилтELLУРДИХЛОРИДОВ с ацетоном и ацетофеноном получаются соответственно ацетонил- и ацетофенониларилтELLУРДИХЛОРИДЫ⁶⁸ (II.5)



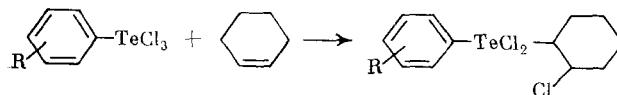
Образование производных циклотеллуропентан-3,5-диона при взаимодействии TeCl_4 с β -дикетонами протекает, очевидно, через промежуточный органотеллуртрихлорид, превращающийся в циклический диорганический дихлордихлорид⁶⁸⁻⁷¹



в) Присоединение TeCl_4 и органотеллуртрихлоридов по двойной связи
Участие двух молекул олефина в электрофильном присоединении TeCl_4 по двойной связи ведет к диорганическим дихлордихлоридам. Различными авторами найдено, что TeCl_4 , реагируя с избытком циклогексена^{40, 42, 72} или этилена^{41, 72} в кипящем CCl_4 , образует продукты присоединения:

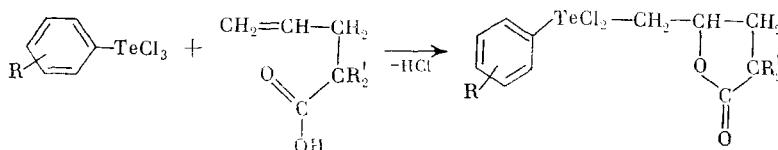


Петрагнани^{37, 38} показал, что подобно тетрахлориду теллура, некоторые арилтеллуртрихлориды способны присоединяться по двойной связи циклогексена, образуя арил-2-хлорциклогексилтеллурдихлориды:



Однако, как и в случае тетрахлорида теллура, эта реакция не является общей. Такие непредельные соединения, как стирол, диизобутилен, 1,4-дифенилбутадиен, в нее не вступают, и исходные арилтеллуртрихлориды выделяются из реакционной смеси неизмененными³⁸.

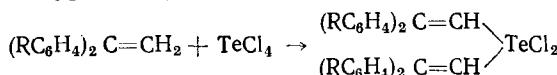
При взаимодействии арилтеллуртрихлоридов с γ , δ -ненасыщенными кислотами присоединение по двойной связи сопровождается циклизацией^{37, 38, 73}, при этом образуются 5-аридихлортеллур-2,2-дифенилпентанолактоны:



В аналогичную реакцию вступает и 2-хлорциклогексилтеллуртрихлорид³⁸. Строение указанного дихлортеллурлактона подтверждено встречным синтезом этого вещества³⁸ из арилтеллуртрихлорида и известного ранее 2,2-дифенил-5-хлормеркаптапентанолактона. Было изучено также взаимодействие TeCl_4 с бутеном-1^{40, 42}, пропиленом^{40, 41}, бутадиеном⁴¹, приводящее к образованию органотеллуртрихлоридов и диорганических дихлордихлоридов.

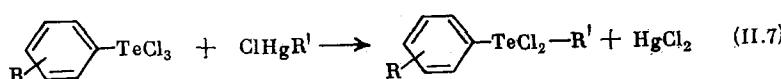
Необычно протекает взаимодействие 1,1-диарилэтиленов с TeCl_4 . Высокая электрофильность сопряженной метиленовой группы в соединениях такого типа приводит к преимущественному протеканию реакции за-

мешения метиленового атома водорода. При проведении реакции в эфире выделены не продукты присоединения TeCl_4 по двойной связи, а *бис*-(1,1-диарилэтилен) теллурдихлориды с низкими выходами:



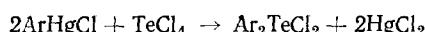
г) Обменные реакции арилтеллуротригалогенидов и TeCl_4 с элементоорганическими соединениями

Очень важна в препаративном отношении реакция арилтеллуртрихлоридов с арил(алкил)меркурхлоридами, которая в зависимости от строения исходных реагентов приводит к симметричным или несимметричным диарилтеллурдихлоридам^{46, 75}, или арилалкилтеллурдихлоридам⁷⁵: (II.7)



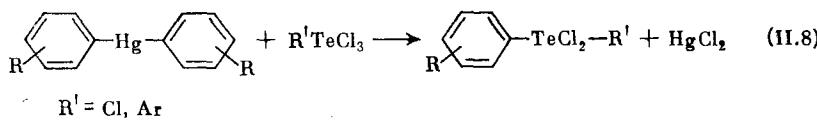
Метод достаточно прост в экспериментальном отношении; лучшим растворителем для данной реакции является диоксан, который не только хорошо растворяет арилтеллуртрихлориды, но и образует молекулярное соединение с сулемой, выпадающее в осадок при охлаждении реакционной массы. Применение в этом синтезе арилтеллуртрибромидов и -триiodидов не исследовано.

Для получения симметричных диарилтеллурдихлоридов можно использовать реакцию арилмеркурхлоридов с TeCl_4 , взятых в мольном отношении 2:1²:

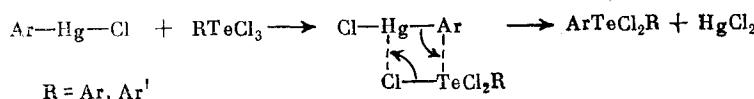
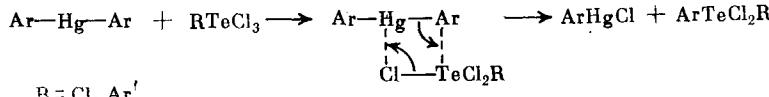


Однако в этом случае диарилтеллурдихлориды получаются менее чистыми, чем при взаимодействии эквивалентных количеств арилмеркурхлорида и арилтеллуртрихлорида.

Недавно показано, что диарилтеллурдихлориды могут быть получены с высокими выходами при реакции замещенной диарилртути с тетрахлоридом теллура или арилтеллуртрихлоридами⁷⁶ (II.8)

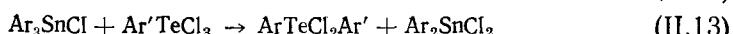
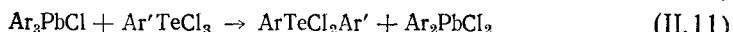
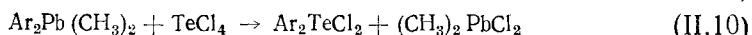


В соответствии с принятой точкой зрения⁷⁷ механизм данных превращений включает образование четырехцентрового переходного состояния:



Интересно отметить, что в случае ди(*n*-нитрофенил)ртути реакция останавливается на первой стадии: *n*-нитрофенилмеркурхлорид при введении в реакцию TeCl_4 получен с выходом 64 %. Это связано, вероятно, со снижением нуклеофильных свойств связи $\text{Hg}=\text{Ag}$ в *n*-нитрофенилмеркурхлориде и с ослаблением электрофильных свойств трихлортеллур-группы (особенно в *n*-нитрофенилтеллуртрихлориде) по сравнению с тетрахлоридом теллура.

Для синтеза как симметричных, так и несимметричных диарилтеллурдихлоридов применяли также свинец⁴⁸-, олово⁴⁹- и кремнийорганические⁵⁰ соединения (II.9) — (II.14):



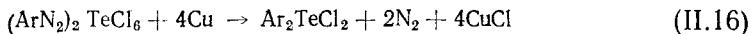
д) Диазометод.

Диазореакцию для получения органических производных Te^{IV} впервые применил Уотерс, показавший, что фенилдиазонийхлорид в ацетоне при охлаждении реагирует с элементарным теллуром, образуя с небольшим выходом дифенилтеллурдихлорид⁷⁸:



По наблюдению Уотерса, выход дифенилтеллурдихлорида можно было несколько повысить, применяя не фенилдиазонийхлорид, а его двойную соль с хлористым цинком. Впоследствии Танияма и сотр.⁷⁹, использовав метод Уотерса, получили ряд диарилтеллурдихлоридов с невысокими выходами.

Показано, что для получения диарилтеллурдихлоридов применим основной вариант диазометода Несмеянова²⁷, основанный на разложении двойных солей хлористого арилдиазония с тетрахлоридом теллура, отвечающим формуле $(\text{ArN}_2)_2\text{TeCl}_6$ ^{80–82} под действием порошкообразной меди в ацетоне⁸³



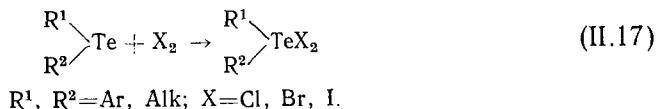
Двойные соли получались с выходами 85—95 % при сливании растворов хлористого арилдиазония и тетрахлорида теллура в концентрированной HCl . Выходы диарилтеллурдихлоридов составляют от 20 до 50 % в зависимости от природы заместителя.

Несмеянов и сотр.⁸⁴ предложили иной вариант проведения диазореакции. Борфторид фенилдиазония обрабатывался в ацетоновом растворе цинковой пылью в присутствии TeCl_4 . Реакция ведет, вероятно, через дифенилтеллурдихлорид непосредственно к дифенилтеллуриду. Выход последнего, изолированного в виде дифенилтеллурдибромида, составляет всего 6 %.

е) Получение диорганотеллурдигалогенидов из других теллурорганических соединений.

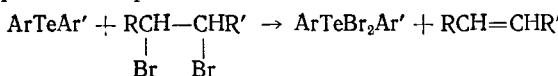
Из диорганотеллуридов и -дителлуридов. Распространенным методом синтеза диорганотеллурдигалогенидов является присоединение га-

логенов к диорганотеллуридам:

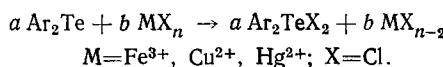


Присоединение хлора, брома, иода легко протекает под действием свободных галогенов в инертном растворителе (бензоле, CCl_4 , реже -хлороформе, диэтиловом эфире) при незначительном охлаждении. Для получения диорганотеллурдихлоридов часто применяют также хлористый тионил или хлористый сульфурил. Указанные реакции используются особенно часто при переходе от диорганотеллуридов к диорганотеллурдигалогенам и -дииодидам⁸⁵, так как прямое введение этих теллурсодержащих функциональных групп в ароматические и алифатические фрагменты затруднено.

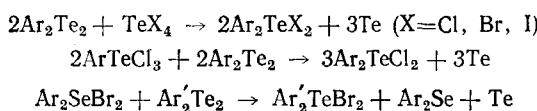
Значительное сродство диорганотеллуридов к галогенам может быть использовано для синтеза олефинов. Как и диарилдителлуриды⁸⁶, диарилтелеуриды дебромируют вицинальные дигалогениды, что приводит к получению олефинов с хорошими выходами⁸⁷:



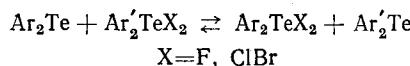
В качестве доноров галогенов могут выступать даже соли металлов. Так, при нагревании ди(*n*-толил)телеурида с хлоридами некоторых металлов в ледяной уксусной кислоте (запаянная ампула, 100—140° С) происходит следующая реакция⁸⁸:



К диарилтелеуридигалогенидам приводит также взаимодействие диарилдителлуридов с тетрагалогенидами теллура⁸⁶, арилтелеутирихлоридами и диарилселендингалиогенидами⁸⁶:



Недавно с помощью метода ЯМР начато изучение кинетических закономерностей установленного в⁹⁰ обмена атомов галогена в системе диарилтелеурид — диарилтелеуридигалогенид⁸⁹:

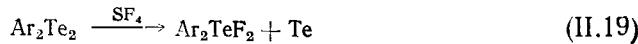


Ди(*n*-анизил)- и ди(*α*-нафтил)телеуридифториды получены при обработке соответствующих диарилтелеуридов три(*n*-толил)висмутдифторидом^{91, 92}, но идентифицированы только хроматографически.

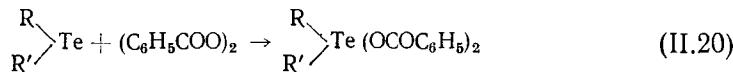
Переход от диарилтелеуридов к соответствующим дифторидам препаративно удобнее осуществить взаимодействием диарилтелеуридов с SF_4 в кипящем бензоле⁹³ (II.18)



Интересно, что к тем же соединениям приводит и реакция диарилдителлуридов с SF_4 ; при этом происходит экструзия одного атома теллура⁹³



С помощью реакции присоединения можно перейти от диорганотеллуридов не только к соответствующим дигалогенидам, но и к диацилоксипроизводным. Соединения такого типа получены при взаимодействии диалкилтеллуридов с перекисью бензоила^{94, 95} (II.20)



и реакцией окисления диарилтеллуридов тетраацетатом свинца^{57, 58, 96}

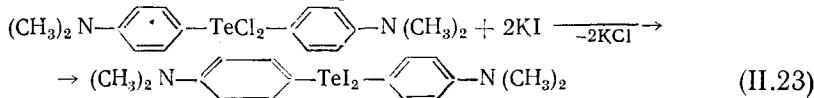


Наиболее удобным методом получения алифатических дииодидов является взаимодействие теллура и иодистых алкилов^{4, 97, 98}:

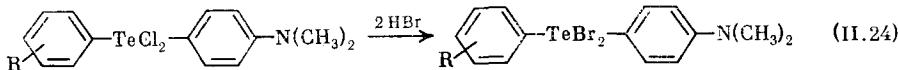


Эти реакции, протекающие, по-видимому, через стадию диалкилтеллурида, проводят при нагревании в запаянных ампулах в течение нескольких дней.

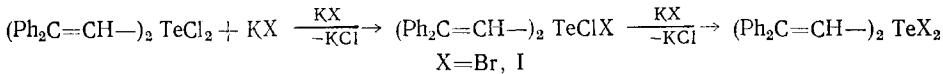
Обмен галогенов в диорганотеллурдигалогенидах. К диорганотеллурдигалогидам и -дииодидам можно перейти также с помощью реакции обмена атомов хлора в диорганотеллурдихлоридах. Например, ди(*n*-диметиламинофенил)тетрахлорид можно получить из -дихлорида при обработке последнего водным раствором KI²⁸



а арил(*n*-диметиламинофенил)тетрахлориды — взаимодействием соответствующих -дихлоридов с бромистоводородной кислотой⁶³



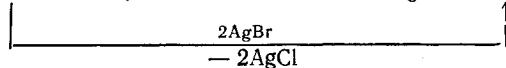
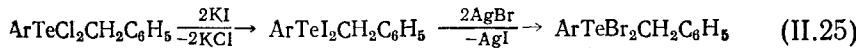
Аналогично в (ди-2,2-дифенилвинил)тетрахлоридах атомы хлора легко обмениваются на атомы брома или иода при действии растворов KBr или KI⁷⁴; при этом, по мнению авторов, может обмениваться один или оба атома хлора:



Ди(2-хлор-2-фенилвинил)тетрахлорид также легко обменивает в реакции с иодистым калием⁴³ атомы хлора, связанные с атомом теллура



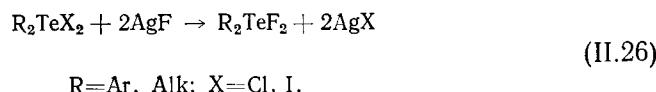
Применение реакции обмена особенно целесообразно в тех случаях, когда соответствующие диорганотеллуриды неустойчивы, и прямое галогенирование поэтому невозможно. Так, синтез некоторых арилбензилтетралогенидов осуществлен⁷⁵ по следующей схеме:



Этот же метод применялся для синтеза арил(2,4-диоксифенил)тэллурдибромидов и -диодидов⁶³, так как арил(2,4-диоксифенил)тэллурдихлориды при восстановлении образуют соответствующие дитэллуриды.

Необходимо также отметить, что диорганотэллурдибромиды и -диодиды могут быть переведены в соответствующие -дихлориды при действии хлористого тионила или хлора, а -диодиды — в -дибромиды при действии брома или трехбромистого фосфора⁹⁹.

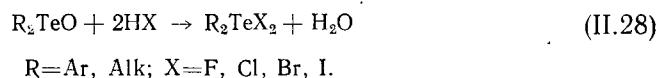
Сравнительно легко атомы галогенов замещаются также на атомы фтора и ацилоксигруппы. Так, обработкой соответствующих дигалогенидов AgF в подходящем растворителе могут быть получены диорганотэллурдифториды²⁶ (II.26):



При действии же серебряных солей карбоновых кислот на диарилтэллурдихлориды выделены соответствующие диарилтэллурдиацилаты⁸⁸:

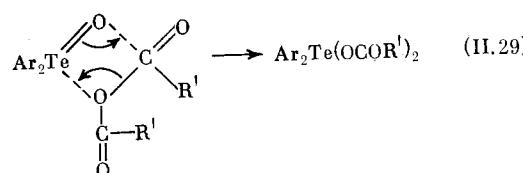


Из диорганотэллуроксидов. Для получения диорганотэллурдигалогенидов иногда также пользуются реакцией диорганотэллуроксидов с галогенводородными кислотами в водной среде (II.28)



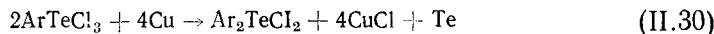
Наиболее часто эта реакция применяется в алифатическом ряду, что позволяет избежать получения диалкилтэллуридов, обладающих крайне неприятным запахом. Так, при действии на диметилтэллурдиодид влажной окиси серебра образуется раствор гидратированной формы диметилтэллуроксида, при обработке которого галогенводородными кислотами выделяются диметилтэллурдигалогениды¹⁰⁰. В ароматическом ряду preparativное значение имеет взаимодействие водных растворов диарилтэллуроксидов с плавиковой кислотой с образованием диарилтэллурдифторидов⁶⁷.

Недавно^{101, 102} найден общий метод синтеза диарилтэллурдиацилатов, основанный на взаимодействии диарилтэллуроксидов с ангидридами карбоновых кислот; реакция протекает, вероятно, по схеме четырехчленного электронного переноса (II.29):



Из арилтэллуртрихлоридов. Кроме реакций тэллурирования ароматических и алифатических систем, приводящих к диорганотэллурдигалогенидам (см. выше), в данном разделе следует указать на такой своеобразный метод синтеза этих соединений, как реакция симметризации органотэллуртрихлоридов. В некоторых случаях (2-хлор-2-фенилвинилтэллуртрихлорид) она протекает довольно легко, под действием гидроксилсодержащих растворителей. Однако чаще всего для осуществления

подобных превращений необходимо применение симметризующего агента⁶² (II.30):

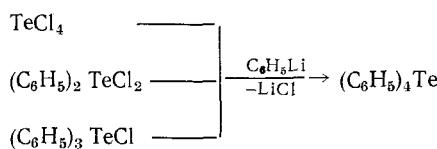


Данные по диорганопроизводным Te^{IV} сведены в табл. 2.

3. Получение тетраорганотеллуранов

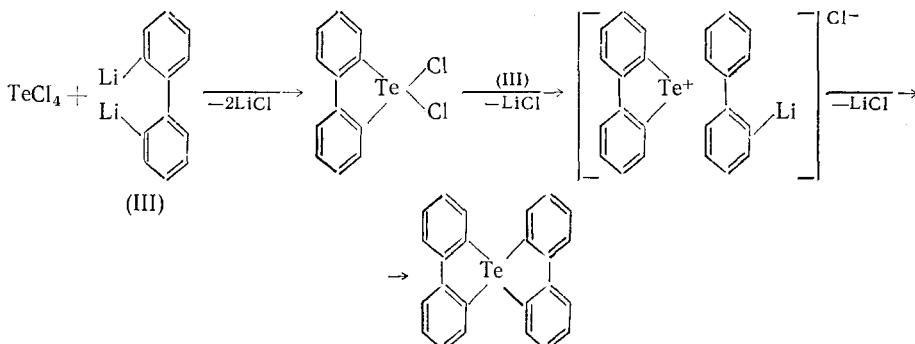
В отличие от теллуртригалогенидов и -дигалогенидов, триорганотеллургалогениды имеют в кристаллической фазе и в растворах ионное строение³, т. е. являются теллурониевыми солями и не принадлежат, следовательно, к теллуранам. Однако, если все четыре σ -связи относятся к типу $\text{Te}-\text{C}$ и являются ковалентными, то соответствующие соединения принадлежат к типу тетраорганотеллуранов.

Синтез тетраорганотеллуранов основан на взаимодействии галогенсодержащих соединений теллура с ариллитиевыми производными. Первый представитель этого класса — тетрафенилтеллур — получен в¹⁰³ взаимодействием TeCl_4 , $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TeCl}_2$ или $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{TeCl}$ с фениллитием:



Аналогично получен тетра(пентафторфенил)теллур¹⁰⁴.

Реакцией 2,2'-дилитийдифенила (III) с TeCl_4 синтезирован бис-(2,2'-дифенилен)теллур^{105, 106}. Его образование протекает по следующей схеме



Это соединение получено также при взаимодействии 2,2'-дилитийдифенила с тетра- и гесаметоксителлуром¹⁰⁵⁻¹⁰⁶.

С целью синтеза тетраалкилтеллуров исследованы реакции соответствующих алкиллитиевых производных (бутил, метил) с TeCl_4 или триалкилтеллуронийиодидами¹⁰⁵. Однако ни в одном из случаев тетраалкильные производные теллура выделены не были, хотя их существование в растворе в качестве неустойчивых промежуточных соединений постулировалось на основании изучения состава реакционной смеси. Другие попытки синтеза тетраалкилтеллуров (алкил-арильный обмен между

ТАБЛИЦА 2

Диорганопроизводные Te^{IV} вида $\begin{array}{c} \text{R}^1 \\ | \\ \text{R}^2 \end{array} \text{TeX}_2$

R^1	R^2	X	Т. пл., $^{\circ}\text{C}$	Метод получения	Выход, %	Ссылки
Диарильные производные типа						
H	H	F	154	(II.18), (II.19) (II.26), (II.28)	60—87	93, 59, 67
H	H	Cl	160—161	(II.1), (II.8), (II.13), (II.15)—(II.17)	36, 58, 75—98, 4, 22, 100	24, 25, 76, 48, 49, 78, 83, 132
H	H	Br	198	(II.17)	69	133
H	H	I	235—236	(II.17)	100	132
H	H	CH_3COO	163—164	(II.21), (II.29)	98, 100	57, 102
H	H	ClCH_2COO	107—109	(II.29)	100	102
2-CH ₃	2-CH ₃	Cl	184—185	(II.15), (II.17)	15, 100	79, 132
2-CH ₃	2-CH ₃	Br	182	(II.17)	100	132
2-CH ₃	2-CH ₃	I	175	(II.17)	100	132
3-CH ₃	3-CH ₃	F	118	(II.28)	60	67
3-CH ₃	3-CH ₃	Cl	128	(II.15), (II.17)	21, 100	79, 2
3-CH ₃	3-CH ₃	Br	165—166	(II.17)	100	2
3-CH ₃	3-CH ₃	I	164	(II.17)	100	2
3-CH ₃	3-CH ₃	F	163	(II.28)	60	67
4-CH ₃	4-CH ₃	Cl	163	(II.1), (II.8), (II.9) (II.15)—(II.17)	42, 95, 90, 24, 36, 100	24, 76, 48, 79, 83, 132
4-CH ₃	4-CH ₃	Br	203—204	(II.17)	100	132
4-CH ₃	4-CH ₃	I	216	(II.17)	100	132
4-CH ₃	4-CH ₃	CH_3COO	181—182	(II.21), (II.29)	100	57, 102
4-CH ₃	4-CH ₃	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}$	141—142	(II.27), (II.29)	100	88, 102
4-CH ₃	4-CH ₃	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO}$	85—86	(II.27)	—	88
4-CH ₃	4-CH ₃	$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COO}$	66—68	(II.27)	—	88
4-CH ₃	4-CH ₃	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}$	230—231	(II.27), (II.29)	96, 100	88, 102
4-CH ₃	4-CH ₃	ClCH_2COO	163	(II.29)	100	102
2-OCH ₃	2-OCH ₃	Cl	184—185	(II.15), (II.17)	23, 100	79, 112
2-OCH ₃	2-OCH ₃	Br	195—196	(II.17)	100	112
2-OCH ₃	2-OCH ₃	I	199—200	(II.17)	100	112

3-OCH ₃	3-OCH ₃	Cl	163	23, 100	79, 2
3-OCH ₃	Br	I	167—186	100	2
3-OCH ₃	F	I	131	100	93, 26, 67
4-OCH ₃	4-OCH ₃	Cl	182	60—92	14, 76, 79, 83
4-OCH ₃	4-OCH ₃	Br	198—200	91	79
4-OCH ₃	4-OCH ₃	CH ₃ COO	135—136	100	57, 102
4-OCH ₃	4-OCH ₃	C ₃ H ₇ COO	128	100	102
4-OCH ₃	4-OCH ₃	C ₆ H ₅ COO	240—241	100	102
4-OCH ₃	4-OCH ₃	CICH ₂ COO	160	100	102
4-OCH ₃	4-OCH ₃	CF ₃ COO	152	100	102
4-OCH ₃	4-OCH ₃	CCl ₃ COO	122—125	100	102
2-OCH ₅	2-OCH ₅	Cl	166	9, 100	79, 2
2-OCH ₅	2-OCH ₅	Br	183—184	100	2
2-OCH ₅	2-OCH ₅	I	214—215	100	2
3-OCH ₂ H ₅	3-OCH ₂ H ₅	Cl	114—145	23	79
4-OCH ₂ H ₅	4-OCH ₂ H ₅	F	170	16, 60	26, 67
4-OCH ₂ H ₅	4-OCH ₂ H ₅	Cl	110—111	88, 15, 100	111
4-OCH ₂ H ₅	4-OCH ₂ H ₅	Br	127	100	111
4-OCH ₂ H ₅	4-OCH ₂ H ₅	I	144	100	111
4-OCH ₂ H ₅	4-OCH ₂ H ₅	CH ₃ COO	—	100	57
4-OCH ₂ H ₅	4-OCH ₂ H ₅	Cl	157—158	52	16
4-N(CH ₃) ₂	4-N(CH ₃) ₂	Cl	188—189	33	28
4-N(CH ₃) ₂	4-N(CH ₃) ₂	Br	149—150	94	173
4-N(CH ₃) ₂	4-N(CH ₃) ₂	I	158—159	100	28
4-N(CH ₃) ₂	4-N(CH ₃) ₂	CH ₃ COO	183—184	100	102
4-N(CH ₃) ₂	4-N(CH ₃) ₂	C ₃ H ₇ COO	132—133	100	102
4-N(CH ₃) ₂	4-N(CH ₃) ₂	C ₆ H ₅ COO	188, 5—189	100	102
4-N(CH ₃) ₂	4-N(CH ₃) ₂	CICH ₂ COO	167	100	102
3,4-OCH ₃	3,4-OCH ₃	Cl	155—156	65	24
2,4-(OCH ₃) ²	2,4-(OCH ₃) ²	Cl	204—205	63	24
3-CH ₃ , 4-OCH ₃	3-CH ₃ , 4-OCH ₃	Cl	146—147	52	24
2,5-(CH ₃) ₂	2,5-(CH ₃) ₂	Cl	197—198	100	12
2,5-(CH ₃) ₂	2,5-(CH ₃) ₂	Br	189—190	100	12
2,5-(CH ₃) ₂	2,5-(CH ₃) ₂	I	161—162	100	12
2,4-(CH ₃) ₂	2,4-(CH ₃) ₂	Cl	187—188	100	12
2,4-(CH ₃) ₂	2,4-(CH ₃) ₂	I	181—182	100	12
2,4,6-(CH ₃) ₃	2,4,6-(CH ₃) ₃	Cl	178—179	100	109
2,4,6-(CH ₃) ₃	2,4,6-(CH ₃) ₃	Br	205—206	100	109
2,4,6-(CH ₃) ₃	2,4,6-(CH ₃) ₃	I	144	100	109

100

109

ТАБЛИЦА 2 (продолжение)

R ⁴	R ²	X	Т. пл., °C	Метод получения	Выход, %		Ссылки
2-Cl	2-Cl	Cl	192 (II.15)	(II.15)	33	79	
3-Cl	3-Cl	Br	178 (II.17)	(II.15), (II.16)	95	67	
4-Cl	4-Cl	Cl	182—183 (II.15)	(II.15), (II.16)	44	55	79, 83
4-Cl	4-Cl	Br	184—185 (II.17)	(II.15), (II.16)	100	2	
4-Cl	4-Cl	I	220 (II.17)	(II.15), (II.16)	100	67	
2-Br	2-Br	Cl	244—246 (II.15)	(II.15), (II.16)	17	79	
3-Br	3-Br	Cl	143—144 (II.15)	(II.15), (II.16)	47	79	
3-Br	3-Br	Br	200 (II.17)	(II.15), (II.16)	95	67	
4-Br	4-Br	Cl	190 (II.17)	(II.15), (II.16)	90	40, 44	
4-Br	4-Br	Br	195—196 (II.17)	(II.15), (II.16)	90	79	
4-Br	4-Br	I	231 (II.17)	(II.15), (II.16)	90	79	
4-F	4-F	Cl	128 (II.17)	(II.15), (II.16)	95	67	
4-F	4-F	Br	171 (II.17)	(II.15), (II.16)	95	67	
2,3,4,5,6-F ₅	2,3,4,5,6-F ₅	Cl	201 (II.17)	(II.15), (II.16)	68	132	
2,3,4,5,6-F ₅	2,3,4,5,6-F ₅	Br	210 (II.17)	(II.15), (II.16)	77	132	
2,3-C ₄ H ₄	2,3-C ₄ H ₄	Cl	265 (II.17)	(II.15), (II.16)	100	108	
2,3-C ₄ H ₄	2,3-C ₄ H ₄	Br	244 (II.17)	(II.15), (II.16)	100	108	
2,3-C ₄ H ₄	2,3-C ₄ H ₄	I	184—186 (II.17)	(II.15), (II.16)	98	2	
3,4-C ₄ H ₄	3,4-C ₄ H ₄	Cl	245—246 (II.17)	(II.15), (II.16)	92	46	
3,4-C ₄ H ₄	3,4-C ₄ H ₄	Br	253—255 (II.17)	(II.15), (II.16)	100	46	
3,4-C ₄ H ₄	3,4-C ₄ H ₄	I	217—220 (II.17)	(II.15), (II.16)	94	46	
H	3,4-C ₄ H ₄	Cl	114—115 (II.17)	(II.15), (II.16)	87, 97	46, 76, 49, 50,	
H	4-OCH ₃	Br	114—115 (II.17)	(II.15), (II.16)	80, 30, 100	46	
H	4-OCH ₃	I	148—149, 5 (II.17)	(II.15), (II.16)	100	46	
H	4-OCH ₃	Cl	166—167 (II.17)	(II.15), (II.16)	100	46	
H	4-OCH ₃	Br	128, 5—129, 5 (II.17)	(II.15), (II.16)	70, 100	46	
H	4-OCH ₃	I	156, 5—158 (II.17)	(II.15), (II.16)	100	46	
H	4-OCH ₃	Cl	184, 5 (II.17)	(II.15), (II.16)	100	46	
H	4-OCH ₃	Br	202, 5—203, 5 (II.17)	(II.15), (II.16)	80, 100	46	
H	4-OCH ₃	I	180, 5—182 (II.17)	(II.15), (II.16)	100	46	
H	2,3-C ₄ H ₄	Br	242 (II.17)	(II.15), (II.16)	100	46	
H	2,3-C ₄ H ₄	Cl	174, 5—172, 5 (II.17)	(II.15), (II.16)	76—100	46	
H	3,4-C ₄ H ₄	Br	186—187 (II.17)	(II.15), (II.16)	100	46	
H	3,4-C ₄ H ₄	I	182 (II.17)	(II.15), (II.16)	100	46	
H	3,4-C ₄ H ₄	Cl	218—220 (II.17)	(II.15), (II.16)	95, 100	46	
H	2,3-C ₄ H ₄	Br	220—222 (II.17)	(II.15), (II.16)	100	46	
H	2,3-C ₄ H ₄	I	189 (II.17)	(II.15), (II.16)	100	46	

ТАБЛИЦА 2 (продолжение)

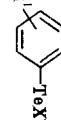
R ¹	R ²	X	Т. пн., °C	Метод получения	Выход, %	Ссылки
H	4-OCH ₃	Br	190–191	(II.3), (II.24)	28, 100	63
H	I	Br	132	(II.24)	100	63
2,4-(OH) ₂	4-OCH ₂ H ₅	Cl	181	(II.3)	61	63
2,4-(OH) ₂	4-OCH ₂ H ₅	Br	184–182	(II.24)	100	63
2,4-(OH) ₂	4-OCH ₂ H ₅	I	122–124	(II.24)	100	63
2,4-(OH) ₂	4-OCH ₃	Cl	166–167	(II.3)	88	63
2,4-(OCOCH ₃) ₂	4-OCH ₃	Cl	162–168	(II.3)	88	63
2,4-(OCOCH ₃) ₂	4-OCH ₂ H ₅	Cl	172–173	(II.3)	100	63
4-Br	H	Cl	144	(II.7)	80	67
4-F	H	Cl	132	(II.7)	78	67
4-F	H	Br	177–179	(II.17)	100	67
3-F	H	Cl	150	(II.7)	84	67
3-F	H	Br	184	(II.17)	100	67
Соединения типа						
						
157,5–158	(II.17)	81	55			
156,5–157	(II.17)	60–65	55			
146	(II.17)	96	55			
4-CH ₃	(II.17)	75	55			
4-CH ₃	(II.17)	57	55			
4-CH ₃	(II.17)	74	55			
4-OCH ₃	(II.17)	57	55			
4-OCH ₃	(II.17)	51	55			
4-OCH ₃	(II.17)	81	55			
4-OCH ₂ H ₅	(II.17)	66	55			
4-Cl	(II.17)	80	55			
4-Cl	(II.17)	72	55			
3-Cl	(II.17)	70	55			
4-F	(II.17)	100	174			
4-F	(II.17)	100	174			
3-F	(II.17)	100	174			
3-F	(II.17)	100	174			
CH ₃	(II.17)	100	174			
CH ₃	(II.17)	100	174			

ТАБЛИЦА 2 (окончание)

R ¹	R ²	X	T. пл., °C	Метод получения	Выход, %	Ссылки
$\text{H-C}_6\text{H}_5$ $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ $\text{CH}_2\text{CHClCH}_3$	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ $\text{CH}_2\text{CHClCH}_3$	I Cl Cl	61 114 100	(II.17) (II.6) (II.6)	70 — 30	94 41 41
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	Cl	134—135	(II.6)	80	42
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	Cl	77—78 205—245 168—169 120—125	(II.20) (II.30) (II.17) (II.17)	— 83 100 33	95 43 43 43
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}=\text{CH}$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}=\text{CH}$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}$ Cl I I				

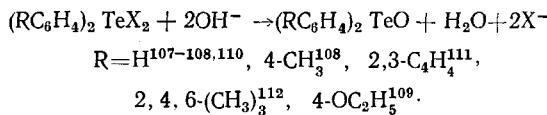
бис-(дифенилен)теллуром или трифенилтеллуроидидом и бутиллитием) привели к тем же результатам¹⁰⁶.

III. СИНТЕЗ π -ТЕЛЛУРАНОВ

В отличие от σ -теллуранов, методы получения которых к настоящему времени уже достаточно подробно разработаны, синтетические подходы к π -теллуранам различного строения исследованы крайне слабо.

1. Способы получения диарилтеллуроксидов

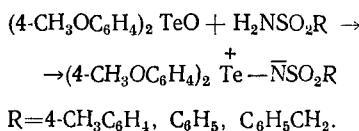
Наиболее распространенный метод синтеза диарилтетлуроксидов — гидролиз диарилтетлурдигалогенидов разбавленными щелочами или аммиаком¹⁰⁷⁻¹¹²



При окислении диалкилтеллуридов ⁹⁵ перекисью водорода в щелочной среде или азотной кислотой получается дигидроокись $R_2Te(OH)_2$ и основной нитрат $R_2TeOH(NO_3)_2$. На воздухе или при взаимодействии с другими окислителями образуются сложные соединения, например $R_2TeO \cdot 3RTeOON$. При окислении же диарилтеллуридов азотной кислотой получаются динитраты $Ar_2Te(NO_3)_2$, гидролиз которых щелочами дает диарилтеллуроксиды ¹¹³.

2. Получение теллуримидов

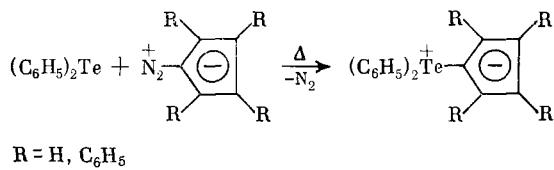
Единственным известным к настоящему времени методом получения теллуримидов является взаимодействие диарилтлуроксидов с сульфонамидами в кипящем хлороформе¹¹⁴



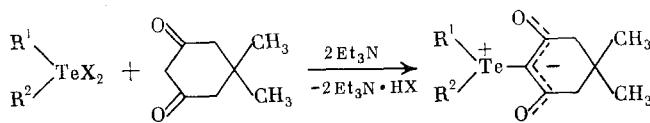
3. Синтез теллурониевых илидов

Способы синтеза и свойства теллурониевых илидов изучены сравнительно мало. Впервые стабильные теллурониевые илиды — циклопентадиенилиды получены в ^{115, 116} при термическом разложении соответствующих диазоцикlopентадиенов в

избытке дифенилтллурида:

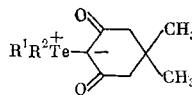


Позднее широкая серия дикарбонилстабилизованных илидов теллура, содержащих при атоме теллура как алкильные, так и арильные заместители, была получена общим для элементов VI группы методом, основанным на взаимодействии диорганотеллурдигалогенидов (хлориды, бромиды) с димедоном в присутствии двух эквивалентов триэтиламина^{117, 118}:



Данные по илидам этого типа приведены в табл. 3.

ТАБЛИЦА 3
Диорганотеллурнийдимедонилиды вида



R^1	R^2	Выход, %	Т. пл., °C	$\mu_{\text{оп.}} D$	$\mu_{\text{выч.}} D$	pK_a^{**}
<i>n</i> -(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄	<i>n</i> -(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄	91	149—150	5,49	4,96	11,48
<i>n</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄	<i>n</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄	89	144	4,16	3,95	10,74
<i>n</i> -C ₂ H ₅ OC ₆ H ₄	<i>n</i> -C ₂ H ₅ OC ₆ H ₄	97	142—143	4,26	4,09	10,86
<i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	<i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	94	136—137	3,58	3,58	10,69
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	100	158—159	3,16	3,16	10,59
<i>n</i> -BrC ₆ H ₄	<i>n</i> -BrC ₆ H ₄	95	156—157	1,74	1,68	10,07
<i>n</i> -FC ₆ H ₄	<i>n</i> -FC ₆ H ₄	83	127—128	2,06	1,82	10,22
CH ₃	C ₆ H ₅	89	147—148	2,90	—	11,22
CH ₃	<i>n</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄	100	155—156	3,28	—	11,40
CH ₃	<i>n</i> -C ₂ H ₅ OC ₆ H ₄	92	96—97	3,42	—	11,25
CH ₃	CH ₃	80	97—98	3,18	—	12,07
<i>n</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄	<i>n</i> -(CH ₃) ₂ CHC ₆ H ₄	91	103—104	4,06	—	10,69

* В бензоле при 30° C.

** В ацетонитриле при 25° C.

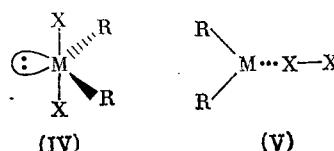
IV. СТРОЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ Te^{IV}

Накопленные к настоящему времени данные о строении молекул теллуранов и их связи с физическими и физико-химическими свойствами пока весьма ограничены. Поэтому при их обсуждении целесообразно также привлекать сведения о структуре и свойствах сульфуранов и селенуранов, что способствует выявлению определенных закономерностей или тенденций в строении тетракоординированных соединений элементов VI группы в зависимости от природы центрального атома.

1. Пространственное строение σ -тэллуранов

а) Рентгеноструктурные и спектральные исследования молекулярной структуры

При взаимодействии галогенов ($X=Cl, Br, I$) с соединениями типа R_2M ($M=S, Se, Te$) возможно, в принципе, образование двух типов структур: 1) бисфеноидной с ковалентными связями $M-X$ (IV) и 2) молекулярного σ -комплекса (V)



Изучение ИК- и КР-спектров аддуктов галогенов с R_2M ($R=CH_3, M=S, Se, Te$)¹¹⁹, а также исследование спектров ПМР и электропроводности продуктов взаимодействия галогенов с тианом и селенаном¹²⁰ привели к выводу о наличии четкой зависимости между строением этих аддуктов и природой M и X . Если для производных серы при $X=Br, I$ реализуется только структура (V), то для селена при $X=Cl, Br$ структура (IV), а при $X=I$ — структура (V). Диорганиотеллуриды при любом X имеют как в твердой фазе, так и в растворе строение бисфеноида (IV) (треугольной бипирамиды), в которой роль третьего экваториального фантом-лиганда выполняет неподеленная электронная пара атома теллура.

Эта структура σ -тэллуранов с равноценными связями $Te-X$ (см. также данные по спектрам ЯКР диметилтэллурдихлорида¹²¹ и изотопному обмену в системе $Ph_2TeCl_2^+ + Ph_2Te^{60}$) четко подтверждена рентгеноструктурными исследованиями диметилтэллурдихлорида (IV)¹²², дифенилтэллурдиглобромида (VII)¹²³, ди(*n*-хлорфенил)тэллурдиодиода (VIII)¹²⁴ и ди(2-хлорпропил)тэллурдихлорида (IX)¹²⁵ (рис. 1).

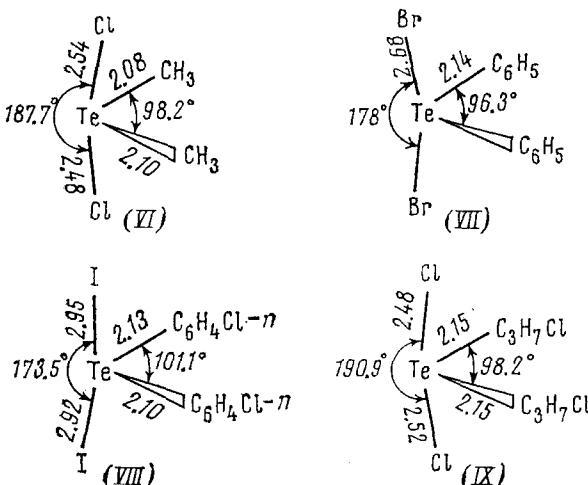


Рис. 1. Данные рентгеноструктурного исследования диметилтэллурдихлорида (VI)¹²², дифенилтэллурдиглобромида (VII)¹²³, ди(*n*-хлорфенил)тэллурдиодиода (VIII)¹²⁴ и ди(2-хлорпропил)тэллурдихлорида хлорида¹³³ (X)

Некоторые данные по длинам связей Te—С и Te—Х в дигалогенидах ряда теллурсодержащих гетероциклов приведены в работах ^{126—131}.

В ¹³² на основании сопоставления ИК- и КР-спектров замещенных диарилтлурдигалогенидов типа $R_2\text{TeX}_2$ (R =*n*-толил, *o*-толил, *n*-анизил, пентафторфенил, $X=\text{Cl}$, Br, I) со спектрами дифенилтлурдигалогенидов сделан вывод о том, что во всех случаях атомы галогенов занимают аксиальные положения тригональной бипирамиды.

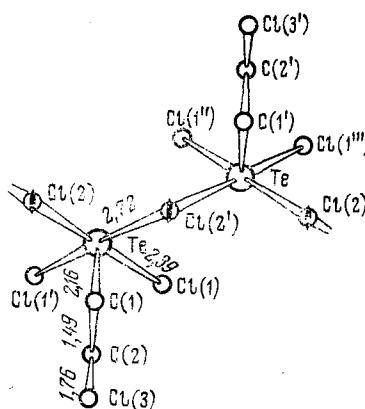
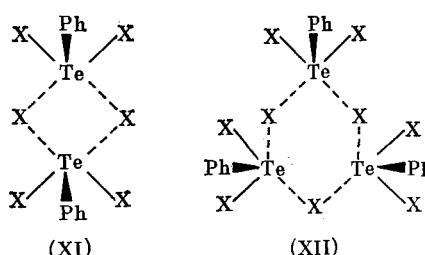


Рис. 2. Данные рентгеноструктурного исследования 2-хлорэтилтлуртрихлорида ¹³³ (X)

До настоящего времени проведено рентгеноструктурное исследование лишь одного тригалогенида — 2-хлорэтилтлуртрихлорида (X) ^{133, 134}, полученного при присоединении TeCl_4 к этилену (рис. 2). Если диорганотлурдигалогениды в кристалле мономерны, то соединение (X) образует в кристалле полимерную цепочку с мостиковой связью через атом хлора. Благодаря этому атом теллура приобретает координационное число 5, а атомы хлора находятся в вершинах квадратной пирамиды. Расстояние Te—Cl составляет 2,39 Å, а Te—Cl_{мостиковый} — 2,72 Å. Это соединение по типу связи Te—Cl располагается между мономерным диметилтлурдихлоридом ¹²² и тетрамерным тетрахлоридом теллура ¹³⁵, что и отражено средним значением расстояния Te—Cl (2,39 Å) (в диметилтлурдихлориде — 2,51 Å, в четыреххлористом теллуре — 2,31 Å). В ⁵⁴ на основании рассмотрения низкочастотных ИК- и КР-спектров различных RTeX_3 (R -фенил, *n*-толил, *n*-анизил, *n*-фенетил, *n*-феноксифенил; $X=\text{Cl}$, Br, I) также пришли к выводу о том, что в соединениях этого типа атом теллура пентакоординирован. По мнению авторов, трихлориды и триодиды изоморфны между собой и димерны в твердом состоянии (XI), в то время как для трибромидов (R -фенил, *n*-толил, *n*-феноксифенил), которые по данным авторов более ассоциированы, вполне вероятна структура (XII). В то же время по данным ⁵¹ в ряду метилтлуртригалогенидов наиболее ассоциирован триодид. Предложенные для тригалогенидов структуры, основанные на донорноакцепторном взаимодействии PhTeX_2 -единиц с мостиковыми атомами галогенов, довольно непрочны, ибо в растворе (диоксан) арилтлуртрихлориды мономерны.



На основании имеющихся данных можно утверждать, что склонность к тетракоординации заметно увеличивается в ряду $S < Se < Te$. Влияние галогенидного лиганда на способность халькогена к тетракоординации значительно. Переход от F, Cl к Br и I несколько дестабилизирует σ -теллураны. Так, иодтеллурины типа R_2TeI_2 склонны в растворах полярных растворителей к диссоциации с переходом от структуры (IV) к (V)⁵⁵. Тем не менее в кристаллическом состоянии соединения R_2TeI_2 существуют в виде σ -теллуранов (IV). Кроме рентгеноструктурных данных по диарилтеллурдиодидам¹²⁴, на это указывают полученные недавно для диметилтеллурдиодида^{136, 137} данные мессбауэровских спектров на ядрах¹²⁵ Te. Параметры мессбауэровских спектров четко указывают на то, что даже диметилтеллуртетрагалогениды, в частности Me_2TeI_4 , также являются производными Te^{IV} , т. е. последний имеет, вероятно, строение $Me_2TeI_2 \cdot I_2$ ¹³⁷.

б) Правило полярности и конформационные эффекты заместителей в молекулах σ -теллуранов

Приведенные выше данные о молекулах σ -теллуранов указывают на то, что во всех соединениях (VI)–(X) более электроотрицательные заместители занимают аксиальные положения, что отражает правило полярности. Согласно этому правилу, в полиэдрических молекулярных структурах с топологически различными типами связей, произведенными от конфигурации тригональной бипирамиды, топомеры, содержащие более электроотрицательные заместители в аксиальных положениях, обладают наибольшей устойчивостью^{138–140}. Аксиальные связи в соответствующих структурах разрыхлены и удлинены на 0,2–0,3 Å по сравнению с экваториальными.

Правило полярности, установленное вначале для фосфоранов, получило в настоящее время теоретическое обоснование также для тетракоординированных соединений элементов VI группы — сульфуранов и их аналогов^{141–144}. Наглядное объяснение разрыхления диаксиальных связей в σ -сульфуранах и их аналогах связано со строением высшей занятой MO, которая в терминах теории возмущений производится как комбинация связывающей MO угловой молекулы MR^1R^2 с антисвязывающей MO растянутой линейной молекулы $R^3—R^4$, где R^3 и R^4 — аксиальные лиганды^{139, 140}.

Большая устойчивость конфигураций, в которых наиболее электроотрицательные лиганды занимают аксиальные положения, не зависит от включения в базис d -орбиталей центрального атома, а определяется формой MO, делающей возможной концентрацию электронной плотности на аксиальных связях и приводящей к накоплению отрицательных зарядов на аксиальных центрах.

Выполнение требований правила полярности для σ -теллуранов иллюстрируется, например, расчетами топомеров дибромдихлортеллура (рис. 3), которые показывают предпочтительность теллурановых структур с наиболее электроотрицательными заместителями в аксиальных по-

ложении¹⁴⁴. В связи с этим интересно отметить, что авторы работы¹⁴⁵ на основе данных по КР-спектрам вначале пришли к выводу о существовании TeCl_2Br_2 в конфигурации *б*, рис. 3, но позднее¹⁴⁶ на основании более точного расчета приписали ему конформацию *а*, рис. 3

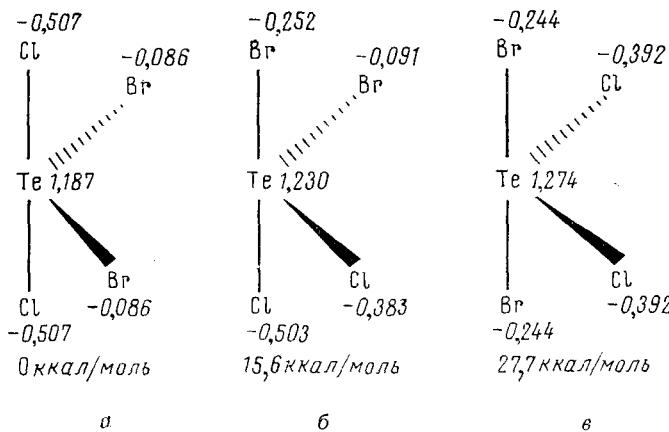


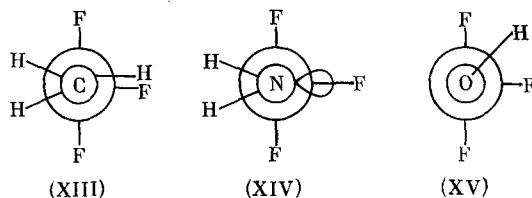
Рис. 3. Относительная устойчивость различных конфигураций (*а*—*б*) и заряды на атомах в дигромдихлортеллуре, полученные с помощью РМХ¹⁴⁴. (Цифры под структурами — относительная энергия структуры, цифры против атомов — заряды на атомах)

В работах^{142, 144, 147, 148} проанализированы также конформационные эффекты в молекулах сульфуранов, селенуранов и теллуранов, обусловленные сложным характером зависимости полной энергии молекулы от вращения лигандов с неподеленными электронными парами и π -связями по аксиальным и экваториальным связям. Общие выводы из теоретических расчетов сводятся к следующим положениям:

1. Введение сильного π -акцепторного заместителя в молекулы σ -теллуранов может независимо от электроотрицательности остальных лигандов стабилизировать его аксиальную конформацию, в которой ориентация осей вакантной π -МО акцептора и локализованной орбитали неподеленной пары параллельны.

2. π -Донорные лиганды всегда занимают экваториальные положения.

3. В бисфеноидных структурах теллуранов, как и их высших по периодической системе аналогов, выполняется конформационное *гоши*-правило¹⁴⁹, т. е. минимальной энергией обладают конформации с наибольшим числом *гоши*-взаимодействий. Действительно, из расчетов^{144, 147} следует, что наиболее устойчивыми ротамерными формами молекул MF_3R ($\text{R}=\text{CH}_3, \text{NH}_2, \text{OH}; \text{M}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) являются конформации (XIII) — (XV).

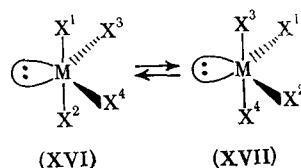


Отмеченные выше выводы основываются пока исключительно на теоретических расчетах и ждут экспериментального исследования новой,

интересной области конформационного анализа тетракоординированных структур элементов VI группы.

б) Политопные перегруппировки.

Стереохимическая нежесткость бисфеноидных структур молекул σ -сульфуранов и их аналогов приводит к возможности быстрого обмена аксиальных (X^1, X^2) и экваториальных (X^3, X^4) лигандов — топомеризации:



Наиболее удобный метод исследования механизма и кинетики подобных политопных перегруппировок — метод динамического ЯМР. Особен-но целесообразно применение ЯМР ^{19}F , вследствие большой чувствительности ядер ^{19}F к особенностям химического окружения. Политопные перегруппировки в молекулах MF_4 ($\text{M}=\text{S, Se, Te}$) изучены в работах ¹⁵⁰⁻¹⁵⁴. Обнаружено, что процесс топомеризации для SF_4 осуществляется с высокой скоростью уже при комнатной температуре (разделение сигналов аксиальных и экваториальных атомов фтора достигается только при -98° ¹⁵⁰, что соответствует барьеру в $4,5 \pm 0,8$ ккал/моль). Для SeF_4 даже при -200° имеются только два неразрешенных пика, которые уширяются и сливаются в синглет при температуре $>-190^\circ$; следовательно, обмен в SeF_4 происходит быстрее, чем в SF_4 ¹⁵⁰. В спектре TeF_4 вплоть до -100° (температура замерзания раствора) имеется лишь один резкий пик. Таким образом скорость аксиально-экваториального обмена в молекулах вида MF_4 растет в ряду $\text{S} < \text{Se} < \text{Te}$ ¹⁵⁰.

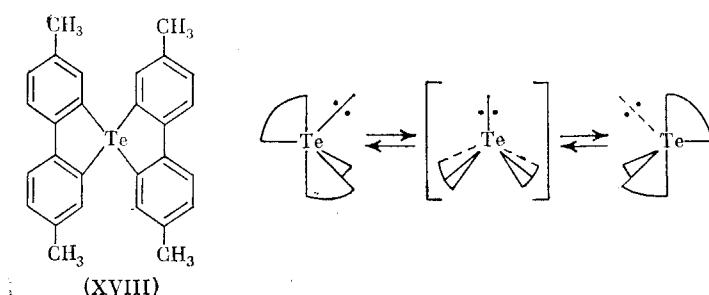
Скорость лигандного обмена весьма чувствительна к катализитическим влияниям примесей ($\text{H}_2\text{O}, \text{HF}$)¹⁵⁴. Действительно, при добавлении к растворам SF_4 ди(триметилсилил)амина, связывающего воду, в спектре ЯМР ^{19}F разделение сигналов аксиальных и экваториальных атомов фтора достигается уже при -60° (причем эта температура воспроизводима, в отличие от ранних работ), что дает значение энергии активации в $16,3 \pm 5$ ккал/моль.

Замена одного из атомов фтора на диалкиламиногруппу^{155, 156} или переход к тетраарилсульфуранам¹⁵⁷ ведет к заметному замедлению скорости обмена, который весьма чувствителен к катализитическим влияниям примесей. Последнее обстоятельство указывает на существенную роль межмолекулярного механизма лигандного обмена в политопной перегруппировке (XVI) \rightleftharpoons (XVII). Различные возможности ассоциативного, диссоциативного и катализитического механизмов рассмотрены в¹⁵⁸⁻¹⁶². В разбавленных растворах и газовой фазе с межмолекулярными процессами могут конкурировать истинно внутримолекулярные процессы¹⁶². Разнообразие механизмов для них еще более велико, чем в ряду тригональнобипирамидальных структур элементов V группы. Расчеты путей топомеризации различных модельных сульфуранов, проведенные по методам ППДП/2 и РМХ, привели к выделению еще двух специфических для бисфеноидных структур механизмов: рычагового и пирамидального, каждый из которых, в отличие от механизма псевдовращения Берри, обусловлен несинхронным движением обменивающихся лигандов¹⁴¹.

Проведенные расчеты¹⁴¹ предсказывают интересную зависимость энергетического барьера топомеризации в молекулах MX_4 по рычаговому

механизму (движение одного аксиального лиганда при неподвижном остове остальных связей). В согласии с экспериментом, для фторидов барьер топомеризации снижается при переходе от сульфуранов к теллуранам. Однако при менее электроотрицательных X ситуация может быть обращена.

В ряду σ -теллуранов (кроме TeF_4) имеется еще одно экспериментальное указание на быструю политопную перегруппировку типа (XVI) \rightleftharpoons (XVII). Хельвинкель и сотр.¹⁰⁶ объяснили наблюдаемую ими эквивалентность всех метильных групп в спиротеллуране (XVIII) как следствие псевдовращения Берри (другие механизмы затруднены спирановой структурой).



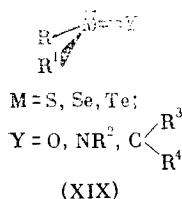
Ввиду возможной случайной изохронности протонов метильных групп (сильно удаленных от хиального центра) возможность псевдовращения в структурах типа (XVIII) нуждается в дальнейшей проверке.

2. Пространственное строение π -теллуранов

В литературе отсутствуют данные по молекулярной структуре π -теллуранов, полученные прямыми методами. Однако ранее на основании результатов термического анализа был сделан вывод об идентичности конфигураций диарилтеллур- и селеноксидов¹¹⁰.

Теллурониевые илиды как и соответствующие сульфониевые^{163, 164} и селенониевые илиды^{165–167} должны, очевидно, иметь строение тригональной пирамиды в вершине которой находится атом теллура. В¹¹⁸ с помощью спектроскопии ПМР (с применением хиального сдвигового реагента) получено доказательство высокой стабильности пирамиды теллура в синтезированных ранее¹¹⁷ димедоновых илидах.

Проведенные недавно теоретические расчеты инверсионных, вращательных барьеров и механизма топомеризации оксидов, илидов и имидов элементов VI группы типа (XIX)¹⁶⁸ позволили выяснить определенные тенденции в указанном ряду

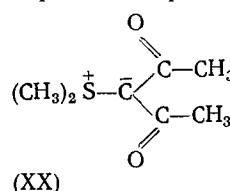


1. Барьеры пирамидальной инверсии центрального атома M во всех соединениях типа XIX с одинаковыми Y повышаются в ряду $S <$

$<\text{Se}<\text{Te}$. Это дает основание утверждать, что селеноксиды и теллуроксиды могут быть расщеплены на высокоустойчивые энантиомеры типа (XIX) ($\text{M}=\text{Te}$, $\text{R} \neq \text{R}'$). Способы получения и реакции этих соединений подробно изучаются в настоящее время ^{101, 102}. Соответственно селен- и теллуримины и илиды с неодинаковыми заместителями при центральном атоме также могут существовать в виде стабильных оптически активных соединений.

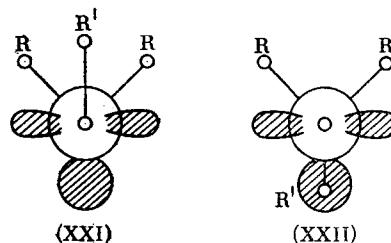
2. Устойчивость пирамиды центрального атома M и барьер пирамидальной инверсии сильно зависит от природы Y . В соответствии с экспериментальными данными, барьер инверсии в случае оксидов является наиболее высоким.

3. При переходе от S и Se к Te барьеры вращения в иминах и илидах понижаются. В сульфониевом илиде типа (XX) ($\text{M}=\text{S}$) барьер вращения по связи $\text{C}=\text{S}$ оценен примерно в 12 ккал/моль ¹⁰⁹ по уширению сигналов метильных групп в спектре ПМР при охлаждении



Такое уширение наблюдается и в спектрах илидов селена, но при более низких температурах (-60°) ¹⁰⁶, что отвечает снижению барьера вращения. Можно ожидать, что в теллуронийдимедоновых илидах процесс вращения по связи $\text{Te}=\text{C}$ будет характеризоваться особенно высокими скоростями.

4. Устойчивая молекулярная конформация имидов и илидов типа (XIX) согласно расчетам удовлетворяет *гоши*-правилу и отвечает конформации (XXI)



Это позволяет отвергнуть конформацию (XXII), постулированную Клаусом и др. ¹⁷⁰, для объяснения наблюданной изохронности сигналов протонов метильных групп в арилдиметилсульфиминах.

3. Электронное строение и физические свойства теллуранов

а) Электронные эффекты теллурсодержащих заместителей по данным измерения дипольных моментов и ЯМР ^{19}F

Дипольные моменты соединений типа $\text{RC}_6\text{H}_4\text{TeX}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{R}'$ определены в ряде работ ^{67, 171-173}. Значительное превышение величин дипольных моментов дифенилтеллурдигалогенидов над соответствующими диметильными производными свидетельствует (с учетом направления момента связи $\text{C}-\text{Te}$) о том, что в молекулах дифенилтеллурдигалогенидов не поделенная электронная пара атома теллура не вступает в сопряжение

ТАБЛИЦА 4
 σ -Константы теллурсодержащих группировок

Заместитель	δ_m^F , м. д.*	δ_p^F , м. д.	σ_I	σ_c	σ_n
Te(CH ₃)Cl ₂	-2,93	-4,67	0,50	0,06	0,56
Te(CH ₃)Br ₂	-3,15	-4,86	0,53	0,06	0,59
Te(CH ₃)I ₂	-3,50	-4,79	0,58	0,04	0,62
Te(C ₆ H ₅)Cl ₂	-3,06	-5,08	0,52	0,07	0,59
Te(C ₆ H ₅)Br ₂	-3,21	-5,09	0,54	0,06	0,60
TeCl ₃	-3,28	-6,62	0,55	0,11	0,66
TeBr ₃	-3,05	-6,43	0,51	0,11	0,62

* Указано положение центра мультиплета по отношению к химическому сдвигу сигнала фтора во фторбензоле; знак «минус» означает смещение в слабое, а «плюс» — в сильное поле по сравнению с δ в C₆H₅F.

с π -электронами ароматических колец. С другой стороны, эта разница в величинах дипольных моментов может быть следствием противоположного электронного эффекта, к которому, в принципе, способен атом теллура (d , π -сопряжение). Полученные из данных спектров ЯМР ¹⁹F метил (и фенил *n*- (и *m*-)фторфенилтллурдигалогенидов ¹⁷⁴ с помощью уравнений Тафта ¹⁷⁵⁻¹⁷⁷ индукционные и резонансные составляющие σ -констант заместителей RTeX₂ (R=Me, Ph) (табл. 4), действительно свидетельствуют о том, что группы RTeX₂ не проявляют электронодонорных мезомерных свойств. σ_c -Константы этих группировок сравнительно малы по сравнению с σ_I и, оставаясь практически постоянными при варьировании галогена, составляют $\sim 10\%$ от суммарной σ_n -константы заместителя. σ_I -Константы закономерно растут при переходе от соединений, содержащих хлор, к иодсодержащим соединениям. Сопоставление значений σ_I и σ_c указывает на то, что рассматриваемые группировки взаимодействуют с π -системой фенильного ядра в основном по индуктивному механизму.

При рассмотрении величин σ_I , σ_c , σ_n в ряду заместителей CH₃TeX₂ видно, что рост последней константы определяется, главным образом, ростом σ_I -константы и в ряду Cl, Br, I значения σ_n -констант групп CH₃TeX₂ растут при переходе от хлорсодержащих к иодсодержащим соединениям. Аналогичный рост σ -констант наблюдается и в ряду C₆H₅TeX₂. При этом σ_I -константы этих групп больше, чем для группы CH₃TeX₂, очевидно, вследствие более сильных индуктивных свойств фенильной группы по сравнению с метильной. Таким образом, можно говорить о преимущественно индуктивном механизме взаимодействия группировок RTeX₂ с π -системой бензольного кольца. Однако, как и в случае теллуридов ¹⁷⁸, при наличии в *n*-положении к группе TeX₂ активного π -донорного заместителя (диметиламиногруппа) возможно резкое усиление электроноакцепторных свойств теллурсодержащей группировки, вероятно, вследствие заселения вакантных *d*-орбиталей атома Te. Опытные значения дипольных моментов арил(*n*-диметиламинофенил)тллурдигалогенидов значительно превышают вычисленные по векторной схеме ¹⁷⁸, причем направление дополнительного момента совпадает с ожидаемым при *d*, π -сопряжении.

В ряду однотипно замещенных диорганотеллурдигалогенидов дипольный момент, как и σ_I - и σ_n -константы, закономерно повышается при переходе от дифторидов к диодидам. Для объяснения этого выдвинуто предположение ¹⁷² о том, что под действием электроотрицательных акси-

альных атомов галогенов неподеленная электронная пара теллура подвергается сжатию в разной степени, что приводит к изменению ее дипольного момента и момента молекулы в целом.

Более строгое объяснение в терминах разложения суммарной величины момента на зарядовую и гибридизационную составляющие¹⁴⁴ получено в результате расчетов методом ППДП/2 с включением в базис *d*-орбиталей центрального атома молекул диметилхалькогендигалогенидов $(\text{CH}_3)_2\text{MX}_2$. Увеличение дипольного момента в ряду $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ и $\text{M}=\text{S}, \text{Se}$ объясняется одновременным увеличением точечной компоненты и уменьшением *pd*-гибридизационной компоненты (*sp*-компоненты остаются практически постоянными).

Вопросы электронных свойств групп TeX_3 исследовались с помощью спектроскопии ЯМР ^1H и ^{19}F ^{148, 174} и метода дипольных моментов¹⁴⁸.

Спектры ПМР *n*-замещенных арилтеллуртригалогенидов свидетельствуют об изохронности *o,o'*- и *m,m'*-протонов и, следовательно, о малом барьере вращения по связям Te—Ag. Величины химических сдвигов *o*-протонов арилтеллуртрихлоридов, относящиеся к очень слабому полю, указывают на сильный дезэкранирующий эффект трихлортеллур-группы, который по величине ($\delta_{\text{o}}^{\text{H}}=-1,0\pm 0,1$ м. д.) сравним с аналогичным эффектом нитрогруппы. Из значений химических сдвигов *m*-протонов, которые хорошо коррелируют с константами заместителей $\delta_{\text{o}}^{\text{H}}$, было вычислено значение $\delta_{\text{m}}^{\text{H}}$ для группы TeCl_3 ¹⁴⁸, которая равна $-0,23$ м. д. и почти совпадает с соответствующим значением для нитрогруппы. Эти данные согласуются с сильным отрицательным индукционным эффектом группы TeCl_3 .

Химические сдвиги *o*-протонов трибромидов и *n*-трихлоридов почти идентичны, а значения химических сдвигов *m*-протонов сдвинуты примерно на $0,15$ — $0,25$ м. д. в сторону сильных полей, что указывает на меньший отрицательный индукционный эффект трибромтеллур-группы по сравнению с трихлортеллур-группой.

σ_c -Константы группировок TeX_3 , определенные из данных по спектрам ЯМР ^{19}F ¹⁷⁴, составляют примерно 15% от суммарного электронного эффекта заместителя, что свидетельствует о преимущественно индукционном характере взаимодействия этих заместителей с π -системой кольца. В ряду Cl, Br σ_c -константы групп TeX_3 понижаются, что согласуется в общем с данными спектроскопии ПМР.

Вычисленные по обычной векторной схеме дипольные моменты арилтеллуртрихлоридов достаточно хорошо совпадают с опытными. Вектор дипольного момента группы TeCl_3 , по величине равный дипольному моменту фенилтеллуртрихлорида, составляет со связью Ph—Te угол 115° , что близко совпадает с направлением экваториальной связи Te—Cl. Отсутствие момента взаимодействия группы TeCl_3 и нитрогруппы в бензольном кольце указывает на локализацию неподеленной электронной пары, а близкие значения дипольных моментов фенил- и метилтеллуртрихлорида подтверждают отсутствие заметного мезомерного электроноакцепторного эффекта группы TeCl_3 .

Результаты расчета орбитальных заселенностей и рассмотрение природы высших связывающих и низших вакантных молекулярных орбиталей объясняют причины наблюдаемых особенностей электронных свойств трихлортеллур-группы. π -система фенильного ядра лишь слабо затронута влиянием заместителей, и в ней сохраняются шесть электронов. Большой положительный заряд на атоме теллура обусловлен обобществлением его p_z -орбитали с подходящей по симметрии комбинацией p_x - и p_z -орбиталей атомов хлора в π -МО¹⁴⁸.

б) Основность и дипольные моменты π -теллуранов.

Термодинамические константы основности диорганотеллуронийдимедоновых илидов в безводном ацетонитриле и корреляция величин pK_a со значениями σ -констант заместителей изучена в ¹⁴⁸. Илиды этого типа являются довольно сильными основаниями (см. табл. 3), сравнимыми по силе с ароматическими аминами. В ряду однотипно построенных дикарбонилстабилизированных илидов элементов VI группы основность илидов растет в последовательности $S < Se < Te$, т. е. увеличивается по мере понижения электроотрицательности ониевого атома и увеличения его размеров (аналогичная зависимость имеет место и для илидов элементов V группы ¹⁷⁹). Величины pK_a изученных илидов лучше всего коррелируют с σ^0 -константами заместителей ($r=0,983$; $\rho=0,958$), что указывает на преимущественно индуктивный характер взаимодействия арильных ядер с ониевым атомом теллура.

Рассмотренные выше илиды имеют относительно низкие по сравнению с обычными для илидов значения дипольных моментов (табл. 3), лежащие в пределах 2—5 D . Такие относительно низкие значения дипольных моментов этих илидов по сравнению, например, с дипольными моментами диорганосульфонийдицианметилидов ¹⁸⁰ и сопоставимые с дипольными моментами структурно родственных арилметилсульфоний-1,3-индандионилидов (3—5 D) ¹⁸¹ объясняются тем, что в теллуронийдимедоновых илидах моменты связи $\text{Te}^+—\text{C}^-$ и групповой момент димедонового фрагмента направлены в противоположные стороны и в значительной степени компенсированы. В большинстве случаев вычисленные по фрагментарной векторной схеме и определенные экспериментально значения дипольных моментов достаточно хорошо совпадают друг с другом. Исключение составляет лишь n -диметиламинопроизводное, где, очевидно, проявляется эффект прямого полярного сопряжения диметиламиногруппы с вакантными d -орбиталью теллура.

* * *

За время пребывания статьи в редакции появился ряд новых работ.

Методы полученияmonoорганопроизводных Te^{IV} . Взаимодействие 4-галогензамещенных дифенилоксидов с тетрахлоридом теллура, протекающее через стадию образования 2-трихлортеллуропроизводных и приводящее в конечном итоге к 10,10-дихлорфеноксателлуринам, изучено в работах ^{184, 185}. Бэрри с сотр. ¹⁸⁶ установили, что при взаимодействии уксусного ангидрида с TeCl_4 действительно образуется бис-(трихлортеллур) метан, восстановление которого метабисульфитом калия

дает цикло-1,4-диметилентрателлур $\text{CH}_2—\text{Te}_4—\text{CH}_2$. В работе ¹⁸⁷ показано, что оловоорганические соединения типа R_3SnBr и R_4Sn при взаимодействии с TeBr_4 (с TeI_4 реакции не идут, или выходы крайне низки) дают органотеллуртрибромиды или диорганотеллурдибромиды. Более раннее сообщение ⁵⁷ о синтезе фенилтеллуртриацетата при окислении дифенилдителлурида тетраацетатом свинца не было впоследствии подтверждено. Хотя наличие $\text{C}_6\text{H}_5\text{Te}(\text{OCOC}_2\text{H}_5)_3$ в растворе было доказано ЯМР-спектроскопией ^{188, 189}, при попытках выделения этого соединения в чистом виде получалось вещество неустановленного строения. Арилтеллуренилгалогениды ArTeX ($\text{X}=\text{Br}, \text{I}$), получаемые при взаимодействии диарилдителлуридов с одним эквивалентом галогена в неполярных растворителях ^{190, 191}, представляют собой неустойчивые, особенно в случае брома, соединения, диспропорционирующие на диарилтеллурдигалогениды и элементарный теллур ¹⁹². Применение этих соединений для синтеза

несимметричных диарилтллуридов и селенотеллуридов описано Петрагнани¹⁹³.

Способы получения диорганопроизводных Te^{IV} . Ди(фенацил)- и арил(фенацил)тллурдихлориды получены при взаимодействии триметилсилилового эфира енольной формы ацетофенона с TeCl_4 и арилтллуртрихлоридами¹⁹⁴. Симметричные и несимметричные диарилтллурдихлориды получались при обработке тллурофенолятов натрия (калия) арилдиазонийборфторидами в этаноле с последующим хлорированием¹⁹⁵ или путем арилирования диарилдителлуридов арилдиазонийхлоридами в присутствии солей двувалентной меди¹⁹⁶. Новый класс диорганопроизводных Te^{IV} — диарилтллурдизотиоцианаты $\text{Ag}_2\text{Te}(\text{NCS})_2$ синтезирован при окислении диарилтллурдихлоридов свободным роданом^{197, 198} или при взаимодействии диарилтллурдихлоридов с роданидом аммония в метаноле¹⁹⁸. Ряд работ был посвящен методам синтеза и изучению свойств диарилтллурдиацилатов. Петрагнани¹⁹⁹ получал эти соединения при обработке диарилтллурдихлоридов карбоновыми кислотами в присутствии окиси серебра, а Пэнт¹⁸⁹ — окислением диарилтллурдихлоридов тетраацетатом свинца и обменной реакцией диарилтллурдихлоридов с серебряными солями карбоновых кислот. Тамагаки с сотр.²⁰⁰ для получения диарилтллурдиацилатов, в том числе и производных дикарбоновых кислот, применил описанные нами ранее^{100, 101} реакции взаимодействия диарилтллуроксидов с ангидридами карбоновых кислот и самими кислотами. Интересно отметить, что ангидриды дикарбоновых кислот, например, фталевый при реакции с диарилтллуроксидами дают мономерные соединения, в то время как по данным МакВинни²⁰¹, при взаимодействии диарилтллурдихлоридов с натриевыми солями фталевых кислот получаются димерные диарилтллурдиацилаты. ИК-спектры диарилтллурдиацилатов, изученные в работе¹⁸⁸, указывают на неэквивалентность карбоксилатных групп в некоторых диарилтллурдиацилатах, хотя по данным спектров ПМР как арильные ядра, так и карбоксилатные группы совершенно равнозначны¹⁰¹. Масс-спектры диарилтллурдиацилатов и некоторых диарилтллурдихлоридов изучены в работах^{202, 203}. Синтез не описанных ранее эфиров диорганотеллуриоксидов $\text{R}_2\text{Te}(\text{OR}')_2$, основанный на взаимодействии диалкил- или диарилтллурдигалогенидов с алкоголятами натрия, и некоторые их свойства описаны в работе²⁰⁴.

Синтез π -теллурнов. Диарилтллурониевые илиды получены при кипячении диарилтллуроксидов с активными метиленовыми соединениями (димедон, инданцион, нитроуксусный и малоновый эфиры) в бензole с одновременной отгонкой образующейся воды²⁰⁵. При взаимодействии тетрагалогенидов теллура TeX_4 ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}$) с гексаметилдисламидами уксусной и аренсульфокислот образуются N-замещенные галоидные иминотеллурилы и N,N' -диацилдимииды теллура²⁰⁶.

Строение органических производных Te^{IV} . В последнее время получены кристаллографические данные по соединениям $\sigma\text{-HCOC}_6\text{H}_4\text{TeX}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)²⁰⁷ и проведен полный рентгеноструктурный анализ ди(*n*-анизил)тллуронийдимедонилата²⁰⁸. Электронные эффекты теллурсодержащих заместителей — $\text{Te}(\text{CH}_3)\text{F}_2$, — $\text{Te}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{NCS})_2$ и — $\text{Te}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{F}_2$ с помощью ЯМР^{19F} изучены в работе²⁰⁹. Работы²¹⁰⁻²¹³ посвящены исследованию мессбауэровских, а работы²¹⁴ — спектров ЯМР¹²⁵Te различных теллуроганических соединений, в том числе σ -теллурнов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *H. Rheinboldt*, Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, v. IX, Thieme Stuttgart, 1955, p. 917.
2. *N. Petragnani*, Organomet. Chem. Rev., 2, 61 (1967).
3. Tellurium ed. *W. C. Cooper* van Nostrand Reinbold Company, N. Y., 1971.
4. Organic Compounds of S, Se, Te, ed. *D. H. Reid*, v. 2, Spec. Period. Rept., Burlington House, London, 1973.
5. *K. J. Irgolic*, Organic Chemistry of Tellurium, Gordon and Breach, N. Y., 1975.
6. *B. M. Trost*, Forsch. Chem. Forsch., 41, 1 (1973).
7. Organic Compounds of Selenium. Their Chemistry and Biology, ed. *R. Klayman*, J. Wiley, N. Y., 1973.
8. *R. Luckenbach*, Dynamic Stereochemistry of Pentacoordinated Phosphorus and Related Elements, George Thieme Publ., Stuttgart, 1973.
9. *P. Гиллеспи*, Геометрия молекул, «Мир», М., 1975.
10. *E. Rust*, Ber., 30, 2828 (1897).
11. *E. Rohrbaech*, Ann., 315, 9 (1901).
12. *K. Lederer*, Ber., 49, 334 (1916).
13. *G. T. Morgan*, J. Chem. Soc., 1925, 2307.
14. *G. T. Morgan*, *R. E. Kelle*, Там же, 1926, 1080.
15. *L. Reichel*, *E. Kirshbaum*, Ann., 523, 211 (1936).
16. *H. D. K. Drew*, J. Chem. Soc., 1926, 223.
17. *N. Petragnani*, Tetrahedron, 11, 15 (1960).
18. *И. Д. Садеков*, *Л. М. Сазынина*, *А. Я. Бушков*, *В. И. Минкин*, Ж. общ. химии, 41, 2713 (1971).
19. *J. R. Beattie*, *H. Chydzynska*, J. Chem. Soc., A, 1967, 984.
20. *H. Gerding*, *H. Houtgraaf*, Rectrav. chim., 73, 737 (1954).
21. *A. Voigt*, *W. Blitz*, Z. anorg. Chem., 133, 298 (1924).
22. *B. Krebs*, *B. Suss*, *D. Altena*, Z. anorg. allgem. Chem., 386, 257 (1971).
23. *H. Gerding*, *D. Y. Stuifkens*, Rec. trav. chim., 89, 619 (1970).
24. *I. Bergman*, Tetrahedron, 28, 3323 (1972).
25. *W. H. H. Günther*, *J. Nerywoda*, *I. Y. C. Chu*, J. Organomet. Chem., 74, 79 (1974).
26. *F. J. Berry*, *E. H. Kustan*, *M. Roshani*, *B. C. Smith*, J. Organomet. Chem., 99, 115 (1975).
27. *Л. Г. Макарова*, *А. Н. Несмеянов*, Методы элементоорганической химии. Ртуть, «Наука», М., 1965.
28. *G. T. Morgan*, *H. Burgess*, J. Chem. Soc., 1929, 1103.
29. *S. Prasad*, *B. L. Khandelwal*, J. Ind. Chem. Soc., 39, 112 (1962).
30. *I. Dobrowolski*, *R. Rastuszak*, Roczn. Chem., 44, 1684 (1970).
31. *L. Reichel*, *K. Ilberg*, Ber., 76B, 1108 (1943).
32. *D. A. Couch*, *P. S. Elmes*, *I. E. Ferguson*, *M. L. Greenfield*, *C. I. Wilkins*, J. Chem. Soc., A, 1967, 1813.
33. *В. Г. Ткаленко*, *А. П. Амарская*, *Ю. В. Колодяжный*, *И. Д. Садеков*, *В. И. Минкин*, *О. А. Осипов*, Ж. общ. химии, 43, 1943 (1973).
34. *E. Montignie*, Z. anorg. allgem. Chem., 315, 102 (1962).
35. *G. T. Morgan*, *O. C. Elvins*, J. Chem. Soc., 1927, 2625.
36. *G. T. Morgan*, *H. D. K. Drew*, Там же, 1925, 531.
37. *M. Campos*, *N. Petragnani*, Tetrahedron Letters, 1959, 11.
38. *M. Campos*, *N. Petragnani*, Tetrahedron, 18, 521 (1962).
39. *C. H. Fisher*, J. Org. Chem., 6, 169 (1940).
40. *M. Ogawa*, *R. Ishioka*, Bull. Chem. Soc. Japan, 43, 496 (1970).
41. *H. J. Arpe*, *H. Kuckertz*, Angew. Chem., 83, 81 (1971).
42. *M. Ogawa*, Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 3031 (1968).
43. *M. Campos*, *N. Petragnani*, Tetrahedron, 18, 527 (1962).
44. *I. G. M. Campbell*, *E. E. Turner*, J. Chem. Soc., 1938, 37.
45. *W. V. Farrar*, Research, 4, 177 (1951).
46. *H. Rheinboldt*, *G. Vicentini*, Ber., 89, 624 (1956).
47. *E. Kostiner*, J. Organomet. Chem., 15, 383 (1968).
48. *B. C. Pant*, Там же, 54, 191 (1971).
49. *R. C. Paul*, *K. K. Bhasin*, *R. K. Chadha*, J. Inorg. Nucl. Chem., 37, 2337 (1975).
50. *И. Д. Садеков*, *А. А. Максименко*, Ж. общ. химии, 47, 1918 (1977).
51. *K. I. Wynne*, *P. S. Pearson*, Inorg. Chem., 9, 106 (1970).
52. *M. T. Chen*, *I. W. George*, J. Am. Chem. Soc., 90, 4580 (1968).
53. *K. I. Wynne*, *P. S. Pearson*, Inorg. Chem., 10, 2735 (1971).
54. *W. R. McWinnie*, *P. Thavornyutikarn*, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1972, 551.
55. *Л. М. Сазынина*, Канд. дис. РГУ, Ростов-на-Дону, 1973.
56. *G. Vicentini*, *E. Giesbrec*, *L. R. M. Pitombo*, Ber., 92, 40 (1959).
57. *B. C. Pant*, Tetrahedron Letters, 1972, 4779.

58. B. C. Pant, J. Organomet. Chem., 65, 51 (1974).
59. H. I. Emeleus, H. G. Heal, J. Chem. Soc., 1946, 1126.
60. H. D. K. Drew, J. Chem. Soc., 1929, 560.
61. К. Бэгналл, Химия селена, теллура и полония, Атомиздат, М., 1971, стр. 157.
62. И. Д. Садеков, А. Я. Бушков, В. И. Минкин, Ж. общ. химии, 42, 129 (1972).
63. N. Petragnani, Tetrahedron, 12, 219 (1961).
64. G. Vasiliu, A. Gioaba, Rev. Chim., 19, 253 (1968 С. А., 69, 86964 (1968).
65. C. Courtois, M. G. Bastani, Compt. rend., 203, 197 (1936).
66. И. Д. Садеков, В. И. Минкин, Химия гетероциклических соединений, 1971, 138.
67. И. Д. Садеков, А. Я. Бушков, В. Л. Павлова, В. С. Юрьева, В. И. Минкин, Ж. общ. химии, 47, 1305 (1977).
68. G. T. Morgan, H. D. K. Drew, J. Chem. Soc., 117, 1456 (1920).
69. G. T. Morgan, H. G. Reeves, Там же, 1923, 444.
70. G. T. Morgan, C. I. A. Taylor, Там же, 1925, 797.
71. G. T. Morgan, H. D. K. Drew, Там же, 1924, 1601.
72. H. Funk, W. Weiss, J. prakt. Chem., 4, 33 (1954).
73. M. Campos, N. Petragnani, Ber., 93, 317 (1960).
74. D. Elmalen, S. Patai, Z. Rappoport, J. Chem. Soc., C, 1971, 3100.
75. G. Vicentini, Ber., 91, 801 (1958).
76. И. Д. Садеков, А. А. Максименко, А. А. Ладатко, Ж. общ. химии, 47, 2229 (1977).
77. О. А. Реутов, И. П. Белецкая, В. И. Соколов, Механизмы реакций металлоорганических соединений, «Химия», 1972, стр. 61.
78. W. A. Waters, J. Chem. Soc., 1938, 1077.
79. H. Tanijama, E. Miyoshi, E. Sakakibara, H. Uchida, Yakugaki Zasshi, 77, 191 (1957); С. А., 51, 10407 (1957).
80. H. B. Jonassen, L. J. Theriot, E. A. Boudreaux, W. M. Ayers, J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 595 (1964).
81. R. Korewa, W. Radziewicz, Roczn. Chem., 37, 615 (1963).
82. R. Korewa, Там же, 37, 1565 (1963).
83. И. Д. Садеков, В. И. Минкин, ДАН СССР, 197, 1094 (1971).
84. А. Н. Несмиянов, Л. Г. Макарова, В. Н. Виноградова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 983.
85. K. J. Irgolic, P. J. Busse, R. A. Grigsby, J. Organomet. Chem., 88, 175 (1975).
86. N. Petragnani, M. Campos, Ber., 94, 1759 (1961).
87. M. Campos, N. Petragnani, Tetrahedron Letters, 1960, 5.
88. M. Campos, E. L. Suranyi, H. Andrade, N. Petragnani, Tetrahedron, 20, 2797 (1964).
89. И. Д. Цейман, А. Я. Бушков, Л. Е. Ниворожкин, И. Д. Садеков, Ж. общ. химии, 48, 1658 (1978).
90. В. Д. Нефедов, Е. Н. Синотова, А. Н. Сарбай, С. А. Тимофеев, Радиохимия, 11, 254 (1969).
91. В. Д. Нефедов, М. А. Торопова, В. Е. Журавлев, А. В. Левченко, Там же, 7, 203 (1965).
92. В. Д. Нефедов, В. Е. Журавлев, М. А. Торопова, Л. Н. Грачева, А. В. Левченко, Там же, 7, 245 (1965).
93. И. Д. Садеков, А. Я. Бушков, Л. Н. Марковский, В. И. Минкин, Ж. общ. химии, 46, 1660 (1976).
94. M. P. Balfe, C. A. Chaplin, H. Phillips, J. Chem. Soc., 1938, 341.
95. M. P. Balfe, K. N. Nandi, Там же, 1941, 70.
96. B. C. Pant, J. Organomet. Chem., 63, 305 (1973).
97. R. H. Vernon, J. Chem. Soc., 117, 86 (1920).
98. P. L. Gilbert, T. M. Lowry, Там же, 1928, 3179.
99. A. Gioaba, O. Maior, Rev. Chim., 21, 613 (1970).
100. R. H. Vernon, J. Chem. Soc., 117, 889 (1920).
101. И. Д. Садеков, А. А. Максименко, А. И. Усачев, В. И. Минкин, Ж. общ. химии, 45, 2562 (1975).
102. И. Д. Садеков, А. А. Максименко, Там же, 47, 2536 (1977).
103. G. Vittig, H. Fritz, Ann., 577, 39 (1952).
104. S. C. Cohen, M. L. N. Reddy, A. G. Massey, J. Organomet. Chem., 11, 563 (1968).
105. D. Hellwinkel, G. Fahrbach, Tetrahedron Letters, 1965, 1823.
106. D. Hellwinkel, G. Fahrbach, Ann., 712, 1 (1968).
107. F. Kraft, R. E. Lyons, Ber., 27, 1768 (1894).
108. R. E. Lyons, G. C. Bush, J. Am. Chem. Soc., 30, 831 (1908).
109. K. Lederer, Ber., 49, 345 (1916).
110. H. Rheinboldt, E. Giesbrecht, J. Am. Chem. Soc., 69, 2310 (1947).
111. G. T. Morgan, F. H. Burstall, J. Chem. Soc., 1930, 2599.
112. K. Lederer, Ber., 53, 712 (1920).
113. K. Lederer, Там же, 49, 1082 (1916).
114. В. И. Наддака, В. П. Гарькин, И. Д. Садеков, В. И. Минкин, Ж. орг. химии, 13, 220 (1977).

115. B. H. Freeman, D. Lloyd, *Chem. Commun.*, 1970, 924.
116. B. H. Freeman, D. Lloyd, M. J. C. Singler, *Tetrahedron*, 28, 343 (1972).
117. И. Д. Садеков, А. И. Усачев, А. А. Максименко, В. И. Минкин, *Ж. общ. химии*, 45, 2563 (1975).
118. И. Д. Садеков, А. И. Усачев, В. А. Бренъ, И. Д. Цейман, М. С. Коробов, В. И. Минкин, *Там же*, 47, 2232 (1977).
119. G. C. Hayward, P. I. Henda, *J. Chem. Soc., A*, 1969, 1760.
120. G. B. Lambert, D. H. Johnson, R. G. Keske, C. E. Mixan, *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 8172 (1972).
121. S. Kondo, E. Kakiuchi, T. Shimizu, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 42, 2050 (1969).
122. G. D. Christofferson, R. A. Sparks, I. D. McCullough, *Acta Cryst.*, 11, 782 (1958).
123. G. D. Christofferson, I. D. McCullough, *Там же*, 11, 249 (1958).
124. D. Kobelt, E. F. Paulus, *J. Organomet. Chem.*, 27, C 63 (1971).
125. G. Y. Chao, I. D. McCullough, *Acta Cryst.*, 15, 887 (1962).
126. C. Knobler, I. D. McCullough, H. Hope, *Inorg. Chem.*, 9, 797 (1970).
127. H. Kope, C. Knobler, I. D. McCullough, *Там же*, 12, 2665 (1973).
128. I. D. McCullough, *Там же*, 12, 2669 (1973).
129. I. D. McCullough, *Там же*, 14, 1142 (1975).
130. I. D. McCullough, *Inorg. Chem.*, 4, 862 (1965).
131. I. D. McCullough, *Там же*, 14, 2639 (1975).
132. W. R. McWillie, M. G. Patel, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1972, 199.
133. D. Kobelt, E. F. Paulus, *Angew. Chem.*, 1971, 81.
134. D. Kobelt, E. F. Paulus, *Inorg. Chem.*, 10, 2795 (1971).
135. B. Buss, B. Krebs, *Angew. Chem.*, 1970, 446.
136. Z. Y. Y. Chan, F. W. B. Einstein, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1972, 316.
137. K. V. Smith, J. C. Thayer, B. J. Zabransky, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 11, 441 (1975).
138. E. L. Muetterties, *Acc. Chem. Res.*, 3, 266 (1970).
139. I. Ugi, D. Marynardin, H. Klusack, P. Gillespie, F. Ramires, *Там же*, 4, 288 (1971).
140. R. Hoffman, J. M. Powell, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 3047 (1972).
141. В. И. Минкин, Р. М. Миняев, *Ж. орг. химии*, 11, 1993 (1975).
142. M. M. L. Chen, R. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 1647 (1976).
143. R. Gleiter, A. Veillard, *Chem. Phys. Letters*, 37, 33 (1976).
144. Р. М. Миняев, И. Д. Садеков, В. И. Минкин, *Ж. общ. химии*, 47, 2019 (1977).
145. G. A. Ozin, A. V. Voet, *Chem. Commun.*, 1970, 1489.
146. G. A. Ozin, A. V. Voet, *J. Mol. Struct.*, 10, 397 (1971).
147. Р. М. Миняев, Канд. дис., РГУ, Ростов-на-Дону, 1974.
148. В. И. Минкин, И. Д. Садеков, Л. М. Саяпина, *Ж. общ. химии*, 43, 809 (1973).
149. S. Wolfe, *Acc. Chem. Res.*, 5, 702 (1972).
150. E. L. Muetterties, D. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 1084 (1959).
151. I. Bacon, R. J. Gillespie, J. W. Quinly, *Canad. J. Chem.*, 41, 1016 (1963).
152. W. A. Sheppard, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 3058 (1962).
153. R. O. Chrosti, W. Sawodnau, P. Pulay, *J. Mol. Struct.*, 21, 158 (1974).
154. J. A. Gibson, D. G. Ibbott, A. F. Jansen, *Canad. J. Chem.*, 51, 3203 (1973).
155. G. S. P. von Halasz, O. Glems, *Ber.*, 103, 594 (1970).
156. D. G. Ibbott, A. F. Jansen, *Canad. J. Chem.*, 50, 2428 (1972).
157. W. A. Sheppard, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 5597 (1971).
158. E. L. Muetterties, W. D. Phillips, *J. Chem. Phys.*, 46, 1967 (1967).
159. R. A. Frey, R. Z. Redington, K. Aljibury, *Там же*, 54, 344 (1971).
160. D. B. Denney, D. Z. Denney, Y. F. Hsu, *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 4064 (1973).
161. W. G. Klemperer, in *Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Acad. Press, N. Y., 1975, ch. 2, p. 23.
162. I. W. Lewin, W. C. Harris, *J. Chem. Phys.*, 55, 3048 (1971).
163. A. P. Cook, J. C. Moffat, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 740 (1968).
164. A. T. Christensen, E. Thom, *Acta Cryst.*, B27, 581 (1971).
165. В. Б. Саатгазов, Р. А. Кянджецян, С. И. Кузнецов, Н. Н. Магдесиева, Т. Л. Холякова, *ДАН СССР*, 206, 1130 (1972).
166. K. T. H. Wei, J. C. Paul, M. M. J. Chang, J. T. Musher, *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 4099 (1974).
167. В. Б. Саатгазов, Р. А. Кянджецян, С. И. Кузнецов, Н. Н. Магдесиева, Т. Л. Холякова, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1973, 671.
168. Р. М. Миняев, В. И. Минкин, И. Д. Садеков, В. И. Наддака, *Ж. общ. химии*, 47, 1294 (1977).
169. H. Nozaki, D. Tunemoto, L. Morita, K. Nakamura, K. Watanabe, M. Takaku, K. Kondo, *Tetr.*, 23, 4279 (1967).
170. P. Claus, W. Gycytilik, *Monatsch. Chem.*, 101, 405 (1970).
171. K. A. Jensen, Z. anorg. allgem. Chem., 250, 245 (1943).
172. Л. М. Катаева, Н. С. Подковырина, А. Н. Сарбаш, Е. Г. Катаев, *Ж. структ. химии*, 12, 931 (1971).

173. И. Д. Садеков, М. Л. Черкинская, В. Л. Павлова, В. А. Бренъ, В. И. Минкин, Ж. общ. химии, 48, 390 (1978).
174. И. Д. Садеков, А. Я. Бушков, В. С. Юрьева, В. И. Минкин, Там же, 47, 2541 (1977).
175. R. W. Taft, J. R. Fox, I. C. Lewis, K. K. Andersen, G. T. Davis, J. Am. Chem. Soc., 85, 709 (1963).
176. R. W. Taft, E. Price, J. R. Fox, I. C. Lewis, K. K. Andersen, G. T. Davis, Там же, 85, 3145 (1963).
177. R. T. C. Brown, R. W. Taft, Там же, 92, 7007 (1970).
178. И. Д. Садеков, А. Я. Бушков, В. И. Минкин, Ж. общ. химии, 47, 631 (1977).
179. A. W. Johnson, R. T. Amel, Canad. J. Chem., 46, 461 (1968).
180. W. J. Middleton, E. L. Buhle, M. Zanger, J. Org. Chem., 30, 2384 (1965).
181. H. Goetz, B. Klabuch, F. Marschner, H. Hochberg, W. Skuballa, Tetrahedron, 27, 999 (1971).
182. I. L. Piette, M. Renson, Bull. Soc. chim. Belg., 79, 367 (1970).
183. K. J. Wynne, P. S. Pearson, Inorg. Chem., 10, 1871 (1971).
184. A. Gioaba, O. Maior, M. Miltran, Rev. Roum. chim., 21, 733 (1976).
185. A. Gioaba, M. Nedea, A. Maior, Там же, 21, 739 (1976).
186. F. J. Berry, B. C. Smith, C. H. W. Jones, J. Organomet. Chem., 110, 201 (1976).
187. R. C. Paul, K. K. Bhasin, R. K. Chadna, Ind. J. Chem., 14A, 864 (1976).
188. B. C. Pant, W. R. McWhinnie, N. S. Dance, J. Organomet. Chem., 63, 305 (1973).
189. B. C. Pant, Там же, 65, 51 (1974).
190. P. Schulz, G. Klar, Z. Naturforsch., 30b, 40 (1975).
191. P. Schulz, G. Klar, Там же, 30b, 43 (1975).
192. W. L. Dorn, A. Knochel, P. Schulz, Там же, 31b, 1043 (1976).
193. N. Petragnani, L. Torres, K. J. Wynne, J. Organomet. Chem., 92, 185 (1975).
194. И. Д. Садеков, А. А. Максименко, Б. Б. Ривкин, ЖОрХ, 14, 874 (1978).
195. И. Д. Садеков, А. А. Ладатко, В. И. Минкин, ЖОХ, 47, 2398 (1977).
196. И. Д. Садеков, А. А. Максименко, ЖОрХ, 14, 2651 (1978).
197. А. Я. Бушков, И. Д. Садеков, ЖОХ, 47, 1917 (1977).
198. F. H. Musa, W. R. McWhinnie, A. W. Downs, J. Organomet. Chem., 134, 43 (1977).
199. N. Petragnani, J. V. Comasseto, N. H. Varella, Там же, 120, 375 (1976).
200. S. Tamagaki, I. Hatanaka, S. Kozuka, Bull. Chem. Soc. Japan, 50, 2501 (1977).
201. N. Dance, W. R. McWhinnie, J. Organomet. Chem., 104, 317 (1976).
202. T. J. Adley, B. C. Pant, R. T. Rye, Canad. J. Spectr., 20, 71 (1975).
203. M. Albeck, S. Shaik, J. Organomet. Chem., 91, 307 (1975).
204. M. Wieber, E. Kaunzinger, J. Organomet. Chem., 129, 339 (1977).
205. И. Д. Садеков, А. И. Усачев, А. А. Максименко, В. И. Минкин, ЖОХ, 48, 935 (1978).
206. Л. Н. Марковский, Е. А. Стукало, Г. П. Куницкая, ЖОрХ, 13, 2055 (1977).
207. Baitwir-Mancel, G. L. Llabres, J. Appl. Crystalllog., 8, 397 (1975).
208. В. В. Ткачев, Л. О. Атовмян, И. Д. Садеков, А. И. Усачев, В. И. Минкин, ЖСХ, 19, 679 (1978).
209. И. Д. Садеков, А. Я. Бушков, В. В. Метлушкин, ЖОХ, 48, 1658 (1978).
210. S. Kenneth, J. S. Thayer, B. J. Zabransky, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 11, 441 (1975).
211. C. H. W. Jones, R. Schultz, W. R. McWhinnie, Canad. J. Chem., 54, 3234 (1976).
212. F. J. Berry, C. H. W. Jones, Там же, 54, 3737 (1976).
213. F. J. Berry, J. Silver, J. Organomet. Chem., 129, 437 (1977).
214. W. McFalrane, F. J. Berry, B. C. Smith, Там же, 113, 139 (1976).

Ростовский государственный университет,
химический факультет