

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 -теллуранов. 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 -теллуранов	636
III. Синтез π -теллуранов	658
IV. Строение органических производных Te^{IV}	659

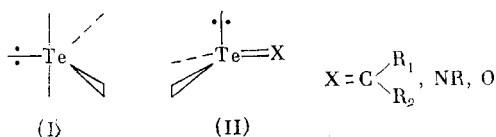
I. ВВЕДЕНИЕ

Химия теллурурганических 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 теллурурганической 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 обзоре³, а также в периодических сборниках^{3,4}. Наконец, недавно опубликована отдельная монография, посвященная органической химии теллура⁵.

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

Настоящий обзор посвящен тетра- и трикоординированным органическим производным теллура — теллуранам. В теллурановых 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 -теллураны (π -сульфураны и π -селенураны, как правило, тоже вполне устойчивы), но также σ -теллураны. Сульфураны σ -типа в отличие от их теллурных аналогов устойчивы обычно лишь в циклических структурах⁶⁻⁸.

Различие между σ - и π -теллуранами состоит в том, что в первых все пять валентных электронных пар занимают локализованные σ -орбитали (I), тогда как в π -теллуранах 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 обуславливает 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 -теллуранам 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

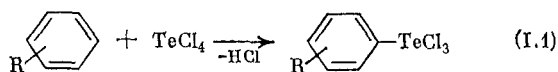
В ряду σ -теллуранов (I) ниже будут рассмотрены только истинные теллурурганические соединения, т. е. такие, в которых по крайней мере одна из четырех σ -связей является связью с углеродным атомом. По числу таких связей удобно подразделить σ -теллураны на моно-, ди- и тетраорганопроизводные. Такое подразделение 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 арилтеллуруттрихлоридов — 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 фенола в сухом хлороформе был получен *n*-этоксифенилтеллуруттрихлорид¹³. В аналогичную реакцию вступают также анизол, некоторые другие арилалкиловые эфиры и прочие соединения (табл. I)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

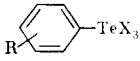
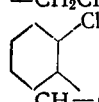
R	X	Т. пл., °C	Метод получения	Выход, %	Ссылки
Соединения типа 					
H	Cl	215—217	(I.4) — (I.9)	69—98	45, 48, 49, 50, 52
H	Br	228—229	(I.9)	44	54
H	I	190—195	(I.9)	27	54
2-CH ₃	Br	165—167	(I.9)	75	182
3-CH ₃	Cl	165,5—168	(I.8)	60	50
4-CH ₃	Cl	187—188	(I.4), (I.8), (I.9)	70	45, 50, 54
4-CH ₃	Br	224—226	(I.9)	33, 86	54, 55
4-CH ₃	I	179—180	(I.9)	54, 66	54, 55
4-OCH ₃	F	176—178	(I.14)	—	26
4-OCH ₃	Cl	191—193	(I.1)	90	14
4-OCH ₃	Br	189—190	(I.9)	100	14, 17
4-OCH ₃	I	132—133	(I.9)	93	17
4-OC ₂ H ₅	F	204	(I.14)	—	26
4-OC ₂ H ₅	Cl	182—183	(I.1)	92	13
4-OC ₂ H ₅	Br	205—208	(I.9)	100	17
4-OC ₂ H ₅	I	133—134	(I.9)	100	17
4-OC ₃ H ₇	Cl	174	(I.1)	76	18
4-OC ₄ H ₉	Cl	169	(I.1)	85	18
4-OC ₆ H ₅	Cl	160—161	(I.1)	87	16
4-OC ₆ H ₅	Br	206—207	(I.9)	100	17
4-OC ₆ H ₅	I	160—161	(I.9)	100	17
4-OCOCH ₃	Cl	195	(I.1)	64	18
4-OCOC ₂ H ₅	Cl	198	(I.1)	58	18
2-(4'-CH ₃ C ₆ H ₄ O)	Cl	180—185	(I.4)	80	44
2-(4'-HOCC ₆ H ₄ O)	Cl	205—206	(I.4)	—	44
4-OH	Cl	223—225	(I.1)	84	15
4-OH	I	140—150	(I.12)	97	17
4-NHCOCH ₃	Cl	—	(I.1)	—	15
2-SC ₆ H ₅	Cl	213—215	(I.4)	81	17
4-SCH ₃	Cl	188—190	(I.1)	51	18
4-SC ₆ H ₅	Cl	165—166	(I.1)	42	17
4-SC ₆ H ₅	Br	206—207	(I.9)	100	17
4-SC ₆ H ₅	I	180	(I.9)	100	17
3-F	Cl	205—206	(I.4), (I.9)	94, 100	18, 174
3-F	Br	220—222	(I.9)	100	174
4-F	Cl	241—242	(I.9)	100	174
4-F	Br	265—267	(I.9)	100	174
3-Cl	Cl	210—211	(I.4)	95	55
4-Cl	Cl	225	(I.4)	96	18
4-Cl	Br	241	(I.9)	94	55
4-Cl	I	189—190	(I.9)	70	55
3-Br	Cl	193—194	(I.4)	92	55
4-Br	Cl	220	(I.1), (I.4) (I.8)	38, 95, 50	24, 18, 50
4-Br	Br	237	(I.9)	90	55
4-Br	I	178—180	(I.9)	63	55
2-CHO	Cl	195—200	(I.9)	95	182
3-NO ₂	Cl	170—172	(I.4)	64	18
4-NO ₂	Cl	193—195	(I.4)	56	18
2,3-C ₄ H ₄	Cl	177—181	(I.1), (I.4)	24, 96	18, 17
2,3-C ₄ H ₄	Br	159—160	(I.9)	100	17
2,3-C ₄ H ₄	I	133	(I.9)	100	17
3,4-C ₄ H ₄	Cl	200—202	(I.4)	85	46
3,4-C ₄ H ₄	Br	212—215	(I.9)	100	56
2 - Флуоренилтеллуртри-хлорид	Cl	255 (разл)	(I.1)	53	18
3 - Флуорантилтеллуртрихлорид	Cl	241—243	(I.1)	18	18
2,4-(OCH ₃) ₂	Cl	155—156	(I.1)	68	13
3,4-(OCH ₃) ₂	Cl	181	(I.1)	81	13, 18
3-OH, 4-OCH ₃	Cl	157—158	(I.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 ₆ H ₅ =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 дителлурида), дифенилтеллурдихлорид и трифенилтеллурийхлорид.

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)дителлурида — продукта восстановления соответствующего теллуртрихлорида, полученного реакцией TeCl_4 с фенолом, образуется исключительно *n*-нитрофенетол. Высокая селективность *n*-замещения трихлортеллургруппой 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 удастся ввести в ядро лишь одну группу TeCl_3 , заметно отличает ее от реакции меркурирования, в которой получение полимеркурированных продуктов является обычным явлением²⁷.

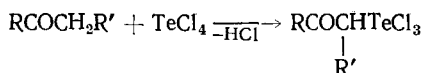
Изучение реакции теллурирования, начиная с ранних работ, пошло по пути постепенного расширения круга соединений с донорными функциями — арилалкиловые эфиры, затем тиоэфиры^{17, 18}, ацетанилид¹⁵ и т. д. Соединения с меньшей π -электронной плотностью в ароматическом ядре (бензол, толуол), как уже указывалось, удалось ввести в реакцию с TeCl_4 , лишь повысив электрофильность последнего за счет образования комплекса $\text{TeCl}_3 \cdot \text{AlCl}_3$. В то же время при введении в ароматическое ядро самого сильного донорного заместителя — диметиламиногруппы — не удастся 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 производных другие азотистые основания: ароматические амины^{28, 29}, пиридины^{30–32}, хинолины³¹, акридины³¹, 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-флуорантилтеллуротрихлоридов¹⁸.

Синтез других арилтеллуруттригалогенидов — трибромидов и триодидов — 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 тетрабромид теллура с бензохиноном, нафтохиноном, антрахиноном и пирролом были выделены соответствующие теллуруттрибромиды.

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

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



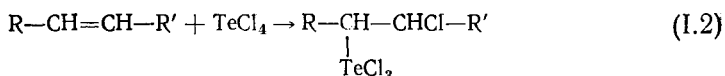
Ранние работы Моргана и сотр.³⁶ содержат интересные, но недостаточно твердо доказанные данные о взаимодействии четыреххлористого теллура с уксусным ангидридом. Одним из возможных направлений этой реакции, по мнению авторов, является образование смеси трихлортеллуруксусной кислоты $\text{Cl}_3\text{TeCH}_2\text{COOH}$, ее ангидрида $(\text{Cl}_3\text{TeCH}_2\text{CO})_2\text{O}$, а также метилен-бис-теллуруттрихлорида $\text{CH}_2(\text{TeCl}_3)_2$. 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 трихлортеллуурпропионовая кислота, то в случае масляного и изовалерианового ангидридов происходило восстановление тетрахлорида теллура, и образовывались продукты, идентифицировать которые не удалось¹⁴.

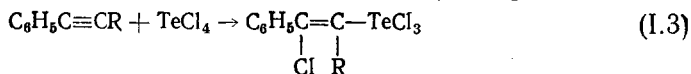
в) Присоединение TeCl_4 по кратным связям

Органические теллуруттрихлориды 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-хлорциклогексилтеллуруттрихлорид. В то же время стирол, диизобутилен, 1,4-дифенилбутadiен-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-хлорпропилтеллуруттрихлорид или ди(2-хлорпропил)теллурутдихлорид. Более ранние данные по присоединению TeCl_4 к бутилену⁴², где постулировалось образование только двух изомерных ди(хлорбутил)теллурутдихлоридов и исключалось образование 2-хлорбутилтеллуруттрихлорида, позднее подверглись пересмотру⁴⁰.

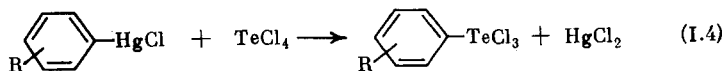
Тетрахлорид теллура сравнительно легко присоединяется и по тройной связи, образуя замещенные 2-хлорвинилтеллуруттрихлориды⁴³.



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

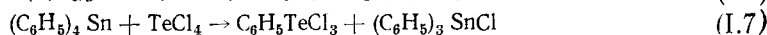
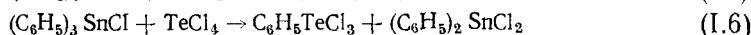
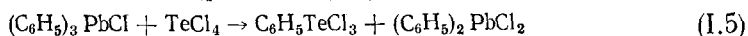
Для получения органотеллуруттрихлоридов по этому методу чаще всего используются органические соединения ртути. Так, наиболее общим способом синтеза арилтеллуруттрихлоридов является⁴⁴ реакция взаимодействия арилмеркурхлоридов с тетрахлоридом теллура (I.4):



Лучшим растворителем в данном случае является диоксан; он образует с сулемой комплекс, выпадающий в осадок при охлаждении реакционной массы. Получающиеся таким путем AgTeCl_3 загрязнены обычно небольшим количеством сулемы, что требует их тщательной очистки. В отличие от прямого теллурирования, ведущего исключительно к *п*-замещенным AgTeCl_3 с донорными заместителями в ароматическом ядре, этот метод дает возможность получить соединения с любым относитель-

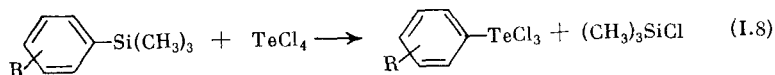
ным расположением заместителей, в том числе и с электроноакцепторными заместителями^{17-18, 44-47}.

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.

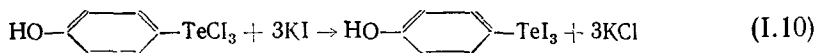
Значение этого метода синтеза состоит в возможности его применения для получения алифатических теллуртригалогенидов: метилтеллуртрихлорида⁵¹, -трибромида⁵², -трииодида⁵³, этилтеллуртрибромида и -трииодида⁵³, трибромтеллурпропионовой кислоты⁵⁴. В ароматическом ряду для получения арилтеллуртрихлоридов 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-нафтилтеллуриодид⁵⁶. Правда, по мнению авторов⁵⁴, арилтеллурмоноиодиды получают 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.

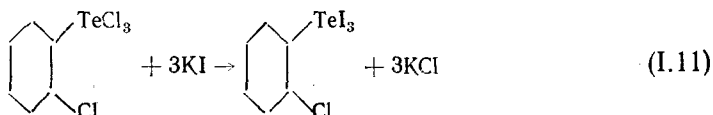
Высказанное ранее⁵⁷ предположение о синтезе фенилтеллуртриацетата при взаимодействии дифенилдителлурида с тетраацетатом свинца не получило подтверждения при более детальном исследовании⁵⁸.

е) Другие методы синтеза.

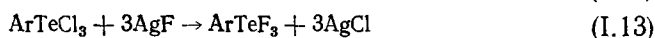
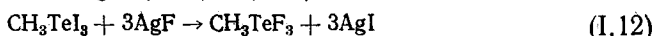
В этом разделе отметим главным образом реакции обмена галогенов в ряду органотеллуртригалогенидов. Эти реакции пока сравнительно мало изучены, но тем не менее в некоторых случаях они имеют препаративное значение, особенно тогда, когда соответствующий дителлурид недоступен¹⁷:



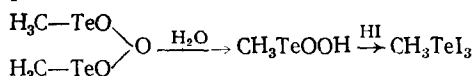
Легко обменивается хлор на иод и в 2-хлорциклогексилтеллуртрихлориде³⁸



Метилтеллуртрифторид⁵⁹ и некоторые арилтеллуртрифториды²⁸ получены реакциями обмена с AgF (I.12) — (I.13):

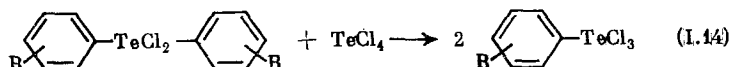


В ранней работе Дрю⁶⁰ имеется указание на получение CH_3TeI_3 из ангидрида метилтеллуриновой кислоты при обработке ее водного раствора иодистоводородной кислотой:



Чаще реакции подобного типа применялись для получения органоселен-тригалогенидов⁶¹.

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

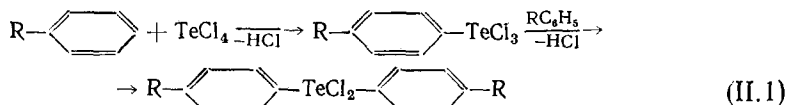


2. Способы получения диорганопроизводных Te^{IV}

Реакции арилтеллурирования 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 диарилтеллурдихлоридам.

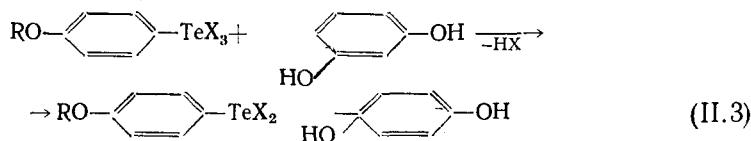
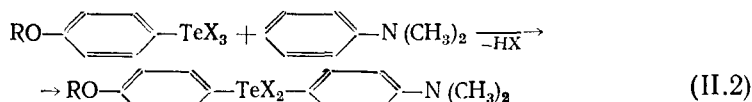
Так, при кипячении TeCl_4 в большом избытке анизола или фенозола с хорошими выходами получают ди(*n*-анизил)теллурдихлорид¹³ и ди(*n*-фенетил)теллурдихлорид¹⁴ (II.1)



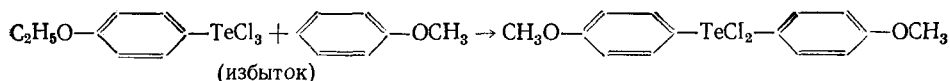
Двухстадийный характер замещения доказывается тем, что взаимодействие заранее приготовленного *n*-метоксифенилтеллуртрихлорида с

анизолом, а *n*-феноксифенилтеллуртрихлорида с дифенилоксидом, приводит к ди(*n*-анизил)- и ди(*n*-феноксифенил)теллурдихлоридам соответственно¹⁸.

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

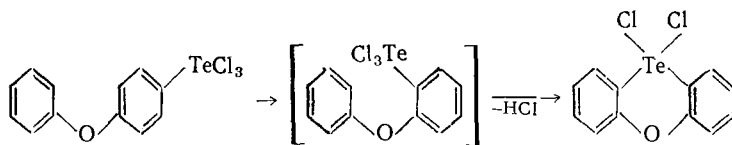


Интересные результаты были получены Бергманом²⁴ при попытке воспроизвести некоторые ранние работы¹³ по взаимодействию арилтеллуртрихлоридов с ариалкиловыми эфирами. Так, при шестичасовом нагревании *n*-этоксифенилтеллуртрихлорида (1*M*) с анизолом (4*M*) при 160° получался только симметричный ди(*n*-анизил)теллурдихлорид:

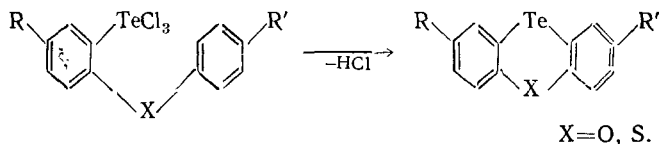


В аналогичную реакцию вступают и другие соединения типа $\text{RC}_6\text{H}_4\text{TeCl}_3$ ($\text{R}=4\text{-Br}, 4\text{-CH}_3$), но причины обмена заместителя в *n*-положении к трихлортеллур-группе пока неясны.

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

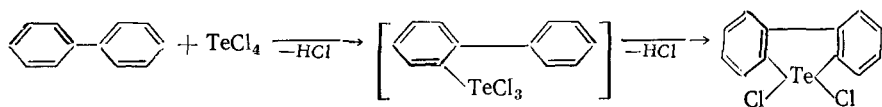


Аналогично были получены замещенные 10,10-дихлорфеноксателлурины^{44, 64} и 10,10-дихлорфеноксатиотеллуриин¹⁷

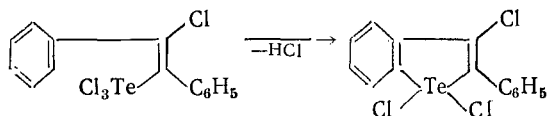


Подобная реакция, вероятно, протекает и при взаимодействии тетрахлорида или тетрабромиды теллура с дифенилом при высокой температуре, причем образующийся вначале теллуртрихлорид превращается в

дихлордибензотеллурафен⁶⁵

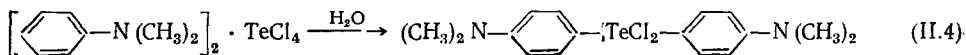


Реакция циклизации 2-хлор-1,2-дифенилвинилтеллуртрихлорида продукта присоединения TeCl_4 к толану⁴³ — использована для синтеза 1,1,3-трихлор-2-фенилбензотеллурафена⁶⁶



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

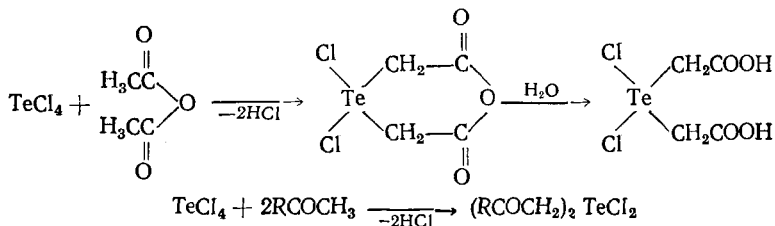
Как отмечалось выше, диметиланилин не вступает в прямую реакцию теллурирования, так как образует с TeCl_4 комплекс состава $[\text{PhNMe}_2]_2 \cdot \text{TeCl}_4$ ²⁸. Этот комплекс при нагревании с водой превращается в ди(*n*-диметиламинофенил)теллурдихлорид²⁸:



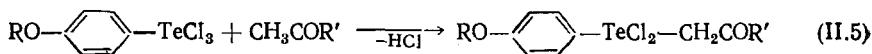
Механизм этой неожиданной реакции не изучен, но строение конечного продукта четко доказано как его химическими свойствами, так и спектром ПМР⁶⁷.

б) Электрофильное замещение в метиленкарбонильных соединениях

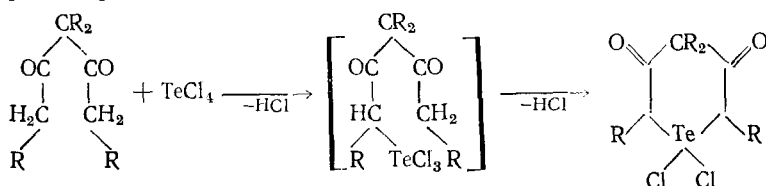
Если рассмотренная выше реакция электрофильного замещения в алифатическом ряду осуществляется с соединениями, имеющими не одну, а две активированные метильные или метиленовые группы, то замещение может пройти в обеих группах. Двойному замещению способствует также избыток метил- или метиленкарбонильного соединения. Так, при взаимодействии TeCl_4 с большим избытком уксусного ангидрида образуется дихлортеллурдиуксусная кислота (очевидно, в результате гидролиза промежуточно получающегося ангидрида³⁶), а в реакции с метилкетонами — соответствующие диорганотеллурдихлориды³⁵



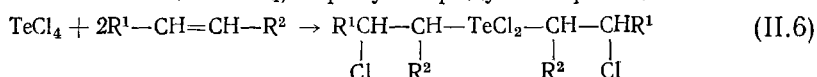
В аналогичных реакциях арилтеллуртрихлоридов с ацетоном и ацетофеноном получают соответственно ацетонил- и ацетофенониларильтеллурдихлориды⁶³ (II.5)



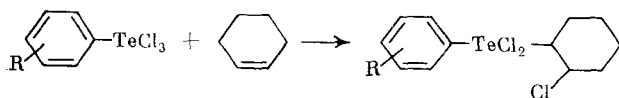
Образование производных циклотеллурупентан-3,5-диона при взаимодействии TeCl_4 с β -дикетонами протекает, очевидно, через промежуточный органотеллуртрихлорид, превращающийся в циклический диорганотеллурдихлорид⁶⁸⁻⁷¹



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

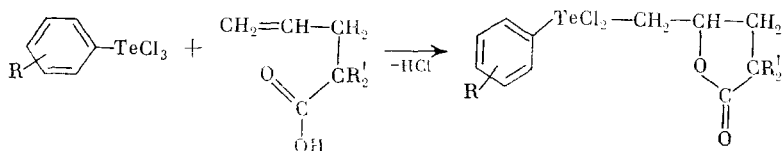


Петрагнани^{37, 38} показал, что подобно тетрахлориду теллура, некоторые арилтеллуртрихлориды способны присоединяться по двойной связи циклогексена, образуя арил-2-хлорциклогексилтеллурдихлориды:



Однако, как и в случае тетрахлорида теллура, эта реакция не является общей. Такие непредельные соединения, как стирол, диизобутилен, 1,4-дифенилбутadiен, в нее не вступают, и исходные арилтеллуртрихлориды выделяются из реакционной смеси неизменными³⁸.

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

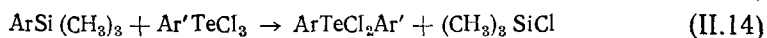
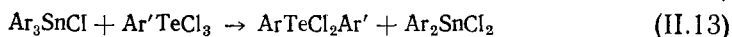
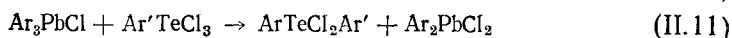
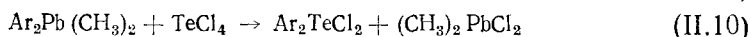


В аналогичную реакцию вступает и 2-хлорциклогексилтеллуртрихлорид³⁸. Строение указанного дихлортеллурлактона подтверждено встречным синтезом этого вещества³⁸ из арилтеллуртрихлорида и известного ранее 2,2-дифенил-5-хлормеркурипентанолактона. Было изучено также взаимодействие TeCl_4 с бутеном-1^{40, 42},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

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

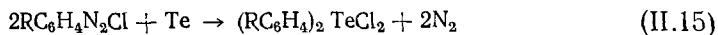
Интересно отметить, что в случае ди(*n*-нитрофенил)ртути реакция останавливается на первой стадии: *n*-нитрофенилмеркурхлорид при введении в реакцию TeCl_4 получен с выходом 64%. Это связано, вероятно, со снижением нуклеофильных свойств связи $\text{Hg}=\text{Ar}$ в *n*-нитрофенилмеркурхлориде и с ослаблением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



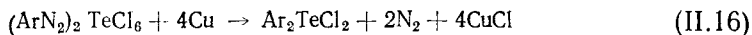
д) Диазометод.

Диазореакцию для получения органических производных Te^{IV} впервые применил Уотерс, показавший, что фенилдиазонийхлорид в ацетоне при охлаждении реагирует с элементарным теллуrom, 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, используя 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



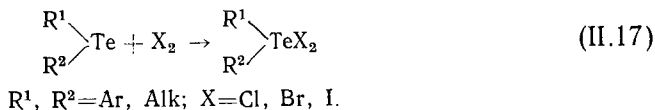
Двойные соли получались с выходами 85—95% при сливании растворов хлористого арилдиазония и тетрахлорида теллура в концентрированной HCl . Выходы диарилтеллурдихлоридов составляют от 20 до 50% в зависимости от природы заместителя.

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 дифенилтеллурдибромид, составляет всего 6%.

е) Получение диорганотеллурдигалогенидов из других теллуорорганических соединений.

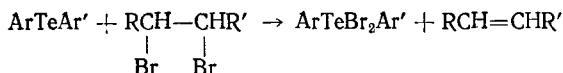
Из диорганотеллуридов и -дителлуридов. Распространенным методом синтеза диорганотеллурдигалогенидов является присоединение га-

логенов к диорганотеллуридам:

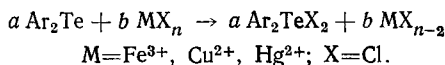


Присоединение хлора, брома, йода легко протекает под действием свободных галогенов в инертном растворителе (бензоле, CCl_4 , реже -хлороформе, диэтиловом эфире) при незначительном охлаждении. Для получения диорганотеллурдихлоридов часто применяют также хлористый тионил или хлористый сульфурил. Указанные реакции используются особенно часто при переходе от диорганотеллуридов к диорганотеллурдибромидам и -диодидам⁸⁵, так как прямое введение этих теллурсодержащих функциональных групп в ароматические и алифатические фрагменты затруднено.

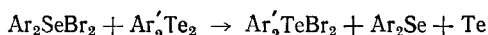
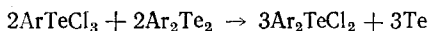
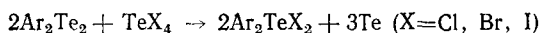
Значительное сродство диорганотеллуридов к галогенам может быть использовано для синтеза олефинов. Как и диарилдителлуриды⁸⁶, диарилтеллуриды дебромируют вицинальные дибромиды, что приводит к получению олефинов с хорошими выходами⁸⁷:



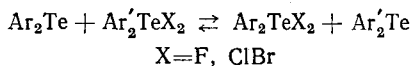
В качестве доноров галогенов могут выступать даже соли металлов. Так, при нагревании ди(*n*-толил)теллурида с хлоридами некоторых металлов в ледяной уксусной кислоте (запаянная ампула, 100—140° С) происходит следующая реакция⁸⁸:



К диарилтеллурдигалогенидам приводит также взаимодействие диарилдителлуридов с тетрагалогенидами теллура⁸⁶, арилтеллуртрихлоридами и диарилселендигалогенидами⁸⁶:



Недавно с помощью метода ЯМР начато изучение кинетических закономерностей установленного в⁹⁰ обмена атомов галогена в системе диарилтеллурид — диарилтеллурдигалогенид⁸⁹

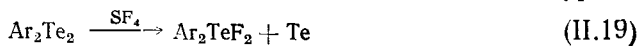


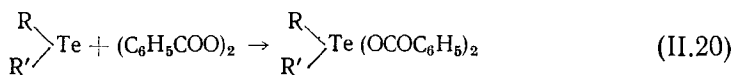
Ди(*n*-анизил)- и ди(α -нафтил)теллурдифториды получены при обработке соответствующих диарилтеллуридов три(*n*-толил)висмутдифторидом^{91, 92}, но идентифицированы только хроматографически.

Переход от диарилтеллуридов к соответствующим дифторидам препаративно удобнее осуществить взаимодействием диарилтеллуридов 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



$$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{Te} \\ \diagup \\ \text{R}' \end{array} + (\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \rightarrow \begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{Te} \\ \diagup \\ \text{R}' \end{array} (\text{OCOC}_6\text{H}_5)_2 \quad (\text{II.20})$$

$$\text{Ar}_2\text{Te} + \text{Pb}(\text{OCOCH}_3)_4 \rightarrow \text{Ar}_2\text{Te}(\text{OCOCH}_3)_2 + \text{Pb}(\text{OCOCH}_3)_2 \quad (\text{II.21})$$
$$2\text{RI} + \text{Te} \rightarrow \text{R}_2\text{TeI}_2 \quad (\text{II.22})$$
$$\begin{aligned} & (\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{TeCl}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2 + 2\text{KI} \xrightarrow{-2\text{KCl}} \\ & \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{TeI}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{aligned} \quad (\text{II.23})$$
$$\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{TeCl}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \xrightarrow{2\text{HBr}} \text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{TeBr}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \quad (\text{II.24})$$
$$(\text{Ph}_2\text{C}=\text{CH}-)_2 \text{TeCl}_2 + \text{KX} \xrightarrow[-\text{KCl}]{\text{KX}} (\text{Ph}_2\text{C}=\text{CH}-)_2 \text{TeClX} \xrightarrow[-\text{KCl}]{\text{KX}} (\text{Ph}_2\text{C}=\text{CH}-)_2 \text{TeX}_2$$

$\text{X}=\text{Br, I}$

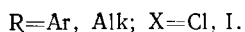
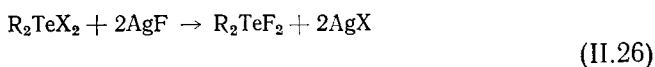
$$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}=\text{CH}-)_2\text{TeCl}_2 + 2\text{KI} \xrightarrow{-2\text{KCl}} (\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}=\text{CH}-)_2\text{TeI}_2$$
$$\text{ArTeCl}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \xrightarrow[-2\text{KCl}]{2\text{KI}} \text{ArTeI}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \xrightarrow[-\text{AgI}]{2\text{AgBr}} \text{ArTeBr}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \quad (\text{II.25})$$

$\xrightarrow[-2\text{AgCl}]{2\text{AgBr}}$

Этот же метод применялся для синтеза арил(2,4-диоксифенил)теллурдибромидов и -диодидов⁶³, так как арил(2,4-диоксифенил)теллурдихлориды при восстановлении образуют соответствующие дителлуриды.

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

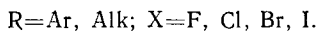
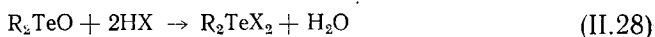
Сравнительно легко атомы галогенов замещаются также на атомы фтора и ацилоксигруппы. Так, обработкой соответствующих дигалогенидов AgF в подходящем растворителе могут быть получены диорганотеллурдифториды²⁶ (II.26):



При действии же серебряных солей карбоновых кислот на диарилтеллурдихлориды выделены соответствующие диарилтеллурдиацилаты⁸⁸:

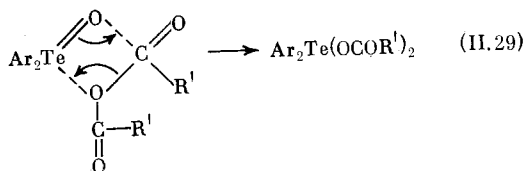


Из диорганотеллуридов. Для получения диорганотеллурдигалогенидов иногда также пользуются реакцией диорганотеллуридов с галогеноводородными кислотами в водной среде (II.28)



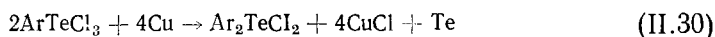
Наиболее часто эта реакция применяется в алифатическом ряду, что позволяет избежать получения диалкилтеллуридов, обладающих крайне неприятным запахом. Так, при действии на диметилтеллурдиодид влажной окиси серебра образуется раствор гидратированной формы диметилтеллурида, при обработке которого галогеноводородными кислотами выделяются диметилтеллурдигалогениды¹⁰⁰. В ароматическом ряду препаративное значение имеет взаимодействие водных растворов диарилтеллуридов с плавиковой кислотой с образованием диарилтеллурдифторидов⁶⁷.

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



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

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

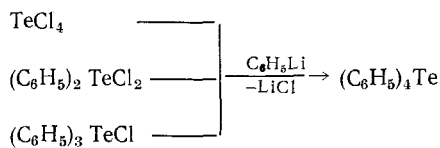


Данные по диорганопроизводным Te^{IV} сведены в табл. 2.

3. Получение тетраорганотеллуранов

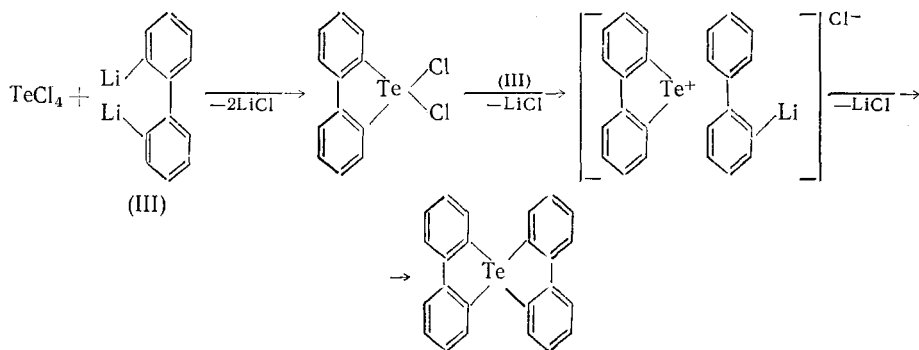
В отличие от теллуртригалогенидов и -дигалогенидов, триорганотеллургалогениды имеют в кристаллической фазе и в растворах ионное строение³, т. е. являются теллурониевыми солями и не принадлежат, следовательно, к теллуранам. Однако, если все четыре σ -связи относятся к типу $\text{Te}-\text{C}$ и являются 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 гесаметоксителлурами¹⁰⁵⁻¹⁰⁶.

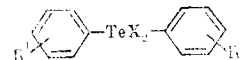
С целью синтеза тетраалкилтеллуранов исследованы реакции соответствующих алкиллитиевых производных (бутил, метил) с TeCl_4 или триалкилтеллуронийиодидами¹⁰⁵. Однако ни в одном из случаев тетраалкильные производные теллура выделены не были, хотя их существование в растворе в качестве неустойчивых промежуточных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

ТАБЛИЦА 2

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

R^1	R^2	X	Т. пл., °C	Метод получения	Выход, %	Ссылки
--------------	--------------	---	------------	-----------------	----------	--------

Диарильные производные типа



H	H	F	154	(II.18), (II.19)	60—87	93, 59, 67
H	H	Cl	160—161	(II.26), (II.28)		
H	H	Br	198	(II.1), (II.8), (II.13),	36, 58, 75—98, 4, 22, 100	24, 25, 76, 48,
H	H	I	235—236	(II.15)—(II.17)		49, 78, 83, 132
H	H	CH_3COO	163—164	(II.17)	69	133
H	H	ClCH_2COO	107—109	(II.21), (II.29)	98, 100	132
2- CH_3	2- CH_3	Cl	184—185	(II.29)	100	57, 102
2- CH_3	2- CH_3	Br	182	(II.15), (II.17)	15, 100	102
2- CH_3	2- CH_3	I	175	(II.17)	100	79, 132
3- CH_3	3- CH_3	F	118	(II.28)	60	132
3- CH_3	3- CH_3	Cl	128	(II.15), (II.17)	21, 100	67
3- CH_3	3- CH_3	Br	165—166	(II.17)	100	79, 2
3- CH_3	3- CH_3	I	164	(II.17)	100	2
4- CH_3	4- CH_3	F	163	(II.28)	60	67
4- CH_3	4- CH_3	Cl	163	(II.1), (II.8), (II.9)	42, 95, 90, 24, 36, 100	24, 76, 48,
				(II.15)—(II.17)		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	(11.15), (11.17)	23, 100	79, 2
3-OCH ₃	3-OCH ₃	Br	185—186	(11.17)	100	2
3-OCH ₃	3-OCH ₃	I	167—168	(11.17)	100	2
4-OCH ₃	4-OCH ₃	F	131	(11.18), (11.19)	60—92	93, 26, 67
4-OCH ₃	4-OCH ₃	Cl	182	(11.26), (11.28)	95, 86	14, 76, 79, 83
4-OCH ₃	4-OCH ₃			(11.1), (11.8)	44, 55	
4-OCH ₃	4-OCH ₃			(11.15), (11.16)	91	79
4-OCH ₃	4-OCH ₃	Br	198—200	(11.17)	100	57, 102
4-OCH ₃	4-OCH ₃	CH ₃ COO	135—136	(11.21), (11.29)	100	102
4-OCH ₃	4-OCH ₃	C ₃ H ₇ COO	128	(11.29)	100	102
4-OCH ₃	4-OCH ₃	C ₆ H ₅ COO	210—211	(11.29)	100	102
4-OCH ₃	4-OCH ₃	ClCH ₂ COO	160	(11.29)	100	102
4-OCH ₃	4-OCH ₃	CF ₃ COO	152	(11.29)	100	102
4-OCH ₃	4-OCH ₃	CCl ₃ COO	122—125	(11.29)	100	102
2-OC ₂ H ₅	2-OC ₂ H ₅	Cl	166	(11.15), (11.17)	9, 100	79, 2
2-OC ₂ H ₅	2-OC ₂ H ₅	Br	183—184	(11.17)	100	2
2-OC ₂ H ₅	2-OC ₂ H ₅	I	214—215	(11.17)	100	2
3-OC ₂ H ₅	3-OC ₂ H ₅	Cl	114—115	(11.15)	23	79
4-OC ₂ H ₅	4-OC ₂ H ₅	F	170	(11.26), (11.28)	16, 60	26, 67
4-OC ₂ H ₅	4-OC ₂ H ₅	Cl	110—111	(11.1), (11.15)	88, 15, 100	111
4-OC ₂ H ₅	4-OC ₂ H ₅	Br	127	(11.17)	100	111
4-OC ₂ H ₅	4-OC ₂ H ₅	I	144	(11.17)	100	111
4-OC ₂ H ₅	4-OC ₂ H ₅	CH ₃ COO	—	(11.21)	100	57
4-OC ₂ H ₅	4-OC ₂ H ₅	Cl	157—158	(11.1)	52	16
4-N(CH ₃) ₂	4-N(CH ₃) ₂	Cl	188—189	(11.4)	33	28
4-N(CH ₃) ₂	4-N(CH ₃) ₂	Br	149—150	(11.23)	91	173
4-N(CH ₃) ₂	4-N(CH ₃) ₂	I	158—159	(11.23)	100	28
4-N(CH ₃) ₂	4-N(CH ₃) ₂	CH ₃ COO	183—184	(11.29)	100	102
4-N(CH ₃) ₂	4-N(CH ₃) ₂	C ₃ H ₇ COO	132—133	(11.29)	100	102
4-N(CH ₃) ₂	4-N(CH ₃) ₂	C ₆ H ₅ COO	188, 5—189	(11.29)	100	102
4-N(CH ₃) ₂	4-N(CH ₃) ₂	ClCH ₂ COO	167	(11.29)	100	102
3,4-(OCH ₃) ₂	3,4-(OCH ₃) ₂	Cl	155—156	(11.1)	65	24
2,4-(OCH ₃) ₂	2,4-(OCH ₃) ₂	Cl	204—205	(11.1)	63	24
3-CH ₃ , 4-OCH ₃	3-CH ₃ , 4-OCH ₃	Cl	146—147	(11.1)	52	24
2,5-(CH ₃) ₂	2,5-(CH ₃) ₂	Br	197—198	(11.17)	100	12
2,5-(CH ₃) ₂	2,5-(CH ₃) ₂	Cl	189—190	(11.17)	100	12
2,5-(CH ₃) ₂	2,5-(CH ₃) ₂	I	161—162	(11.17)	100	12
2,4-(CH ₃) ₂	2,4-(CH ₃) ₂	Cl	187—188	(11.17)	100	12
2,4-(CH ₃) ₂	2,4-(CH ₃) ₂	I	181—182	(11.17)	100	12
2,4,6-(CH ₃) ₃	2,4,6-(CH ₃) ₃	Cl	178—179	(11.17)	100	109
2,4,6-(CH ₃) ₃	2,4,6-(CH ₃) ₃	Br	205—206	(11.17)	100	109
2,4,6-(CH ₃) ₃	2,4,6-(CH ₃) ₃	I	111	(11.17)	100	109

ТАБЛИЦА 2 (продолжение)

R ¹	R ²	X	T. пл., °C	Метод получения	Выход, %	Ссылки
2-Cl	2-Cl	Cl	192	(II.15)	33	79
3-Cl	3-Cl	Br	178	(II.17)	95	67
4-Cl	4-Cl	Cl	182—183	(II.15), (II.16)	41, 55	79, 83
4-Cl	4-Cl	Br	184—185	(II.17)	100	2
4-Cl	4-Cl	I	230	(II.17)	100	67
2-Br	2-Br	Cl	244—246	(II.15)	17	79
3-Br	3-Br	Cl	143—144	(II.15)	47	79
3-Br	3-Br	Br	200	(II.17)	95	67
4-Br	4-Br	Cl	190	(II.8), (II.15), (II.1)	90, 40, 44	76, 79, 24
4-Br	4-Br	Br	195—196	(II.17)	90	79
4-Br	4-Br	I	231	(II.17)	90	79
4-F	4-F	Cl	128	(II.17)	95	67
4-F	4-F	Br	171	(II.17)	95	67
2,3,4,5,6-F ₅	2,3,4,5,6-F ₅	Br	201	(II.17)	68	132
2,3,4,5,6-F ₅	2,3,4,5,6-F ₅	Cl	240	(II.17)	77	132
2,3-C ₆ H ₄	2,3-C ₆ H ₄	Br	265	(II.17)	100	108
2,3-C ₆ H ₄	2,3-C ₆ H ₄	Cl	244	(II.17)	100	108
2,3-C ₆ H ₄	2,3-C ₆ H ₄	I	184—186	(II.17)	98	2
3,4-C ₆ H ₄	3,4-C ₆ H ₄	Cl	245—246	(II.7), (II.17)	92, 100	46
3,4-C ₆ H ₄	3,4-C ₆ H ₄	Br	253—255	(II.17)	100	46
3,4-C ₆ H ₄	3,4-C ₆ H ₄	I	217—220	(II.17)	94	46
3,4-C ₆ H ₄	3,4-C ₆ H ₄	Cl	144—145	(II.7), (II.8), (II.13), (II.14), (II.17)	87, 97, 80, 30, 100	46, 76, 49, 50, 46
H	4-OCH ₃	Br	148,5—149,5	(II.17)	100	46
H	4-OCH ₃	I	166—167	(II.17)	100	46
H	4-OC ₆ H ₅	Cl	128,5—129,5	(II.7), (II.17)	70, 100	46
H	4-OC ₆ H ₅	Br	156,5—158	(II.17)	100	46
H	4-OC ₆ H ₅	I	184,5	(II.17)	100	46
H	2,3-C ₆ H ₄	Cl	202,5—203,5	(II.7), (II.17)	80, 100	46
H	2,3-C ₆ H ₄	Br	180,5—182	(II.17)	100	46
H	2,3-C ₆ H ₄	I	242	(II.17)	100	46
H	3,4-C ₆ H ₄	Cl	171,5—172,5	(II.7), (II.17)	76—100	46, 56
H	3,4-C ₆ H ₄	Br	186—187	(II.17)	100	46
H	3,4-C ₆ H ₄	I	182	(II.17)	100	46
4-OCH ₃	2,3-C ₆ H ₄	Cl	218—220	(II.7), (II.17)	95, 100	46
4-OCH ₃	2,3-C ₆ H ₄	Br	220—222	(II.17)	100	46
4-OCH ₃	2,3-C ₆ H ₄	I	189	(II.17)	100	46

4-OCH ₃	3,4-C ₆ H ₄	Cl	129.5—130.5	(II.7), (II.17)	84, 100	46
4-OCH ₃	3,4-C ₆ H ₄	Br	163—164	(II.17)	100	46
4-OCH ₃	3,4-C ₆ H ₄	I	173.5	(II.17)	100	46
4-OC ₂ H ₅	2,3-C ₆ H ₄	Cl	175—176	(II.17)	70, 100	46
4-OC ₃ H ₅	2,3-C ₆ H ₄	Br	189—190	(II.17)	100	46
4-OC ₃ H ₅	2,3-C ₆ H ₄	I	184	(II.17)	100	46
4-OC ₃ H ₅	3,4-C ₆ H ₄	Cl	138—139	(II.17)	87, 100	46
4-OC ₃ H ₅	3,4-C ₆ H ₄	Br	146—147	(II.17)	100	46
4-OC ₃ H ₅	3,4-C ₆ H ₄	I	206	(II.17)	100	46
4-OC ₃ H ₅	3,4-C ₆ H ₄	Cl	232—233	(II.17)	92, 100	46
2,3-C ₆ H ₄	3,4-C ₆ H ₄	Br	215—217	(II.17)	100	46
2,3-C ₆ H ₄	3,4-C ₆ H ₄	I	205	(II.17)	100	46
2,3-C ₆ H ₄	2,3-C ₆ H ₄	Cl	193—194	(II.17)	—	2
4-OC ₂ H ₅	4-OCH ₃	Cl	158—159	(II.8)	93	76
4-OC ₂ H ₅	4-OCH ₃	Cl	170—172	(II.2), (II.24), (II.17)	75—100	63, 173
4-OC ₂ H ₅	4-OCH ₃	Br	183—184	(II.2), (II.24), (II.17)	51—100	63, 173
4-OC ₂ H ₅	H	I	130	(II.17)	100, 85	63, 173
4-OC ₂ H ₅	H	Cl	150—151	(II.17)	95	63, 173
4-OC ₂ H ₅	H	Br	140	(II.17)	95	63, 173
4-OC ₂ H ₅	4-Br	I	145—146	(II.17)	95	63, 173
4-OC ₂ H ₅	4-Br	Cl	151—152	(II.17)	95	63, 173
4-OC ₂ H ₅	4-Br	Br	168—169	(II.17)	95	63, 173
4-OC ₂ H ₅	4-Br	I	144—145	(II.17)	95	63, 173
4-OC ₂ H ₅	4-OC ₂ H ₅	Cl	153—154	(II.2), (II.24), (II.17)	59—100	63, 173
4-OC ₂ H ₅	4-OC ₂ H ₅	Br	121—123	(II.2), (II.24), (II.17)	49—100	63, 173
4-OC ₂ H ₅	4-OC ₂ H ₅	I	96—97	(II.17)	100, 94	63, 173
4-OC ₂ H ₅	4-OC ₂ H ₅	Cl	194—195	(II.2), (II.17)	41, 50	63, 173
4-OC ₂ H ₅	4-OC ₂ H ₅	Br	188—189	(II.2), (II.24), (II.17)	89—100	63, 173
4-OC ₂ H ₅	4-OC ₂ H ₅	I	135—136	(II.17)	100, 91	63, 173
4-OC ₂ H ₅	4-CH ₃	Cl	165—166	(II.17)	88	173
4-OC ₂ H ₅	4-CH ₃	I	134	(II.17)	97	173
4-OC ₂ H ₅	4-Cl	Cl	151—152	(II.17)	86	173
4-OC ₂ H ₅	4-Cl	Br	146	(II.17)	75	173
4-OC ₂ H ₅	4-Cl	I	124	(II.17)	82	173
4-OC ₂ H ₅	3-Br	Cl	149	(II.17)	87	173
4-OC ₂ H ₅	3-Br	Br	133	(II.17)	84	173
4-OC ₂ H ₅	3-Br	I	116—118	(II.17)	85	173
4-OC ₂ H ₅	3-NO ₂	Cl	138	(II.7)	50	173
4-OC ₂ H ₅	4-OCH ₃	Cl	182—183	(II.3)	70	63
4-OC ₂ H ₅	4-OCH ₃	Cl	179—180	(II.3), (II.24)	6, 100	63
4-OC ₂ H ₅	4-OCH ₃	Br	130	(II.24), (II.3)	100	62
4-OC ₂ H ₅	4-OC ₂ H ₅	I	189—190	(II.3)	70	63

ТАБЛИЦА 2 (продолжение)

R ¹	R ²	X	T. пл., °C	Метод получения	Выход, %	Ссылки
2,4-(OH) ₂	4-OC ₂ H ₅	Br	190—191	(II.3), (II.24)	28, 100	63
2,4-(OH) ₂	4-OC ₂ H ₅	I	132	(II.24)	100	63
2,4-(OH) ₂	4-OC ₂ H ₅	Cl	181	(II.3)	61	63
2,4-(OH) ₂	4-OC ₂ H ₅	Br	181—182	(II.24)	100	63
2,4-(OH) ₂	4-OC ₂ H ₅	I	122—124	(II.24)	100	63
2,4-(OH) ₂	4-OC ₂ H ₅	Cl	166—167	(II.3)	88	63
2,4-(OCOCH ₃) ₂	4-OC ₂ H ₅	Cl	162—168	(II.3)	88	63
2,4-(OCOCH ₃) ₂	4-OC ₂ H ₅	Cl	172—173	(II.3)	100	63
2,4-(OCOCH ₃) ₂	4-OC ₆ H ₅	Cl	144	(II.7)	80	67
4-Br	H	Cl	132	(II.7)	78	67
4-F	H	Cl	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  (R² — алкил)



H	CH ₃	Cl	157,5—158	(II,17)	86	55
H	CH ₃	Br	156,5—157	(II,17)	81	55
H	CH ₃	I	146	(II,17)	60—65	55, 85
4-CH ₃	CH ₃	Cl	150—152	(II,17)	96	55
4-CH ₃	CH ₃	Br	163—163,5	(II,17)	75	55
4-CH ₃	CH ₃	I	135—137	(II,17)	57	55
4-OCH ₃	CH ₃	Cl	159—160	(II,17)	74	55
4-OCH ₃	CH ₃	Br	162—163	(II,17)	57	55
4-OCH ₃	CH ₃	I	115—116	(II,17)	51	55
4-OC ₂ H ₅	CH ₃	Cl	142—143,5	(II,17)	84	55
4-Cl	CH ₃	Cl	145—146	(II,17)	66	55
4-Cl	CH ₃	Br	169—170	(II,17)	80	55
3-Cl	CH ₃	I	134—135	(II,17)	72	55
4-F	CH ₃	Cl	116—117	(II,17)	70	55
4-F	CH ₃	Br	111	(II,17)	100	174
4-F	CH ₃	I	133—134	(II,17)	100	174
3-F	CH ₃	Cl	128	(II,17)	100	174
3-F	CH ₃	Br	94	(II,17)	100	174
3-F	CH ₃	I	137	(II,17)	100	174
3-F	CH ₃	I	126	(II,17)	100	174

2-CH ₃	CH ₃	Cl	95—97	(II.17)	100	182
2-CHO	n-C ₄ H ₉	Cl	105—110	(II.17)	85	182
2-COOC ₂ H ₅	CH ₃	Cl	154—159	(II.17)	100	182
2-COOC ₂ H ₅	n-C ₄ H ₉	Cl	135—137	(II.17)	100	182
H	CH ₃	Br	130—136	(II.17)	100	182
H	C ₂ H ₅	I	96	(II.17)	64	85
H	n-C ₃ H ₇	I	97	(II.17)	62	85
H	изо-C ₃ H ₇	I	74—75	(II.17)	46	85
H	n-C ₄ H ₉	Br	82—84	(II.17)	95	85
H	n-C ₄ H ₉	I	70	(II.17)	84	85
H	n-C ₁₄ H ₂₉	I	80—81	(II.17)	70	85
4-OCH ₃	C ₃ H ₅	Cl	107—108	(II.17)	30, 100	75
4-OCH ₃	C ₂ H ₅	Br	135	(II.17)	400	75
3,4-C ₄ H ₄	цикло-C ₆ H ₁₁	Cl	140—141	(II.7), (II.17)	59, 100	75
3,4-C ₄ H ₄	цикло-C ₆ H ₁₁	Br	157	(II.17)	100	75
3,4-C ₄ H ₄	цикло-C ₆ H ₁₁	I	139	(II.17)	400	75
4-OCH ₃	C ₆ H ₅ CH ₂	Cl	126—127, 5	(II.7)	400	75
4-OCH ₃	C ₆ H ₅ CH ₂	Br	153	(II.25)	77	75
4-OCH ₃	C ₆ H ₅ CH ₂	I	133	(II.25)	75	75
3,4-C ₄ H ₄	C ₆ H ₅ CH ₂	Cl	128, 5—130	(II.7)	80	75
3,4-C ₄ H ₄	C ₆ H ₅ CH ₂	Br	149	(II.25)	80	75
3,4-C ₄ H ₄	C ₆ H ₅ CH ₂	I	144	(II.25)	100	75
3,4-C ₄ H ₄	C ₆ H ₅ CH=CH	I	153—154	(II.17)	59	43
3,4-C ₄ H ₄	C ₂ H ₅	Cl	138—139	(II.17)	100	56
3,4-C ₄ H ₄	C ₂ H ₅	Br	141—142	(II.17)	100	56
3,4-C ₄ H ₄	C ₃ H ₅	I	102	(II.17)	100	56
4-OCH ₃	CH ₂ COCH ₃	Cl	137—138	(II.5)	65	63
4-OC ₂ H ₅	CH ₂ COCH ₃	Cl	134—135	(II.5)	75	63
4-OC ₃ H ₇	CH ₂ COC ₆ H ₅	Cl	136—137	(II.5)	60	63
4-OC ₃ H ₇	CH ₂ COC ₆ H ₅	Br	151—152	(II.5)	29	63
4-OC ₃ H ₇	CH ₂ COC ₆ H ₅	Cl	144—142	(II.5)	57	63
4-OC ₆ H ₅	CH ₂ COC ₆ H ₅	Cl	146—147	(II.5)	46	63
Соединения типа R ¹ TeX ₂ R ² (R ¹ и R ² — алкил)						
CH ₃	CH ₃	F	84	(II.26)	—	59
CH ₃	CH ₃	Cl	92	(II.28)	—	97
CH ₃	CH ₃	Br	92	(II.28)	—	97
CH ₃	I	I	427	(II.22)	50	97
CH ₃	C ₆ H ₅ COO	I	154	(II.27)	—	97
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	I	57	(II.22)	20	98

ТАБЛИЦА 2 (окончание)

R ¹	R ²	X	Т. пл., °C	Метод получения	Выход, %	Ссылки
$n\text{-C}_4\text{H}_9$ $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ $\text{CH}_2\text{CHClCH}_3$	$n\text{-C}_4\text{H}_9$ $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ $\text{CH}_2\text{CHClCH}_3$	I Cl Cl	61 111 100	(II.17) (II.6) (II.6)	70 — 30	94 41 41
		Cl	134—135	(II.6)	80	42
$n\text{-C}_8\text{H}_{17}$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}=\text{CH}$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}=\text{CH}$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C}$	$n\text{-C}_8\text{H}_{17}$ $\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}=\text{CH}$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}=\text{CH}$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}$ Cl I I	77—78 205—215 168—169 120—125	(II.20) (II.30) (II.17) (II.17)	— 83 100 33	95 43 43 43

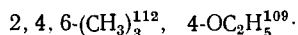
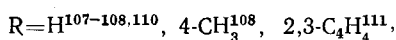
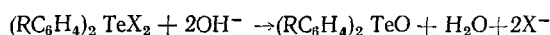
бис-(дифенилен)теллуrom или трифенил теллуриодидом и бутиллитием) привели к тем же результатам ¹⁰⁶.

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

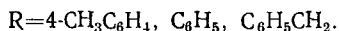
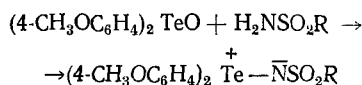
Наиболее распространенный метод синтеза диарилтеллуроксидов — гидролиз диарилтеллурдигалогенидов разбавленными щелочами или аммиаком ^{107—112}



При окислении диалкилтеллуридов ⁹⁵ перекисью водорода в щелочной среде или азотной кислотой получается дигидроокись $\text{R}_2\text{Te}(\text{OH})_2$ и основной нитрат $\text{R}_2\text{TeOH}(\text{NO}_3)$. На воздухе или при взаимодействии с другими окислителями образуются сложные соединения, например $\text{R}_2\text{TeO} \cdot 3\text{RTeOOH}$. При окислении же диарилтеллуридов азотной кислотой получают динитраты $\text{Ar}_2\text{Te}(\text{NO}_3)_2$, гидролиз которых щелочами дает диарилтеллуроксиды ¹¹³.

2. Получение теллуриимидов

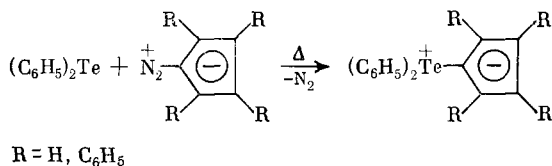
Единственным известным к настоящему времени методом получения теллуриимидов является взаимодействие диарилтеллуроксидов с сульфонидами в кипящем хлороформе ¹¹⁴



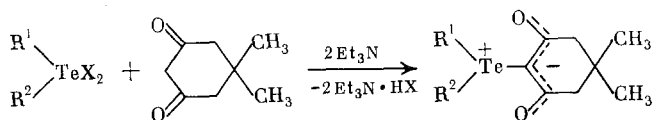
3. Синтез теллурониевых илидов

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

избытке дифенилтеллурида:



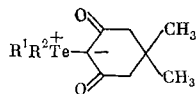
Позднее широкая серия дикарбонилстабилизированных илидов теллура, содержащих при атоме теллура как алкильные, так и арильные заместители, была получена общим для элементов VI группы методом, основанным на взаимодействии диорганотеллуридгалогенидов (хлориды, бромиды) с димедоном в присутствии двух эквивалентов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



Данные по илидам этого типа приведены в табл. 3.

ТАБЛИЦА 3

Диорганотеллуронийдимедонилиды вида



R ¹	R ²	Выход, %	Т. пл., °С	* μ _{оп.} , D	μ _{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° С.

** В ацетонитриле при 25° С.

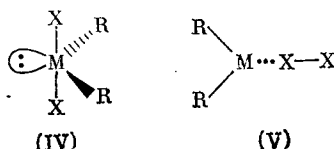
IV. СТРОЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ Te^{IV}

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 сульфуров и селенуров, что способствует выявлению определенных закономерностей или тенденций в строении тетракоординированных соединений элементов VI группы в зависимости от природы центрального атома.

1. Пространственное строение σ -теллуранов

а) Рентгеноструктурные и спектральные исследования молекулярной структуры

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



Изучение ИК- и КР-спектров аддуктов галогенов с R_2M ($\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{M} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) ¹¹⁹, а также исследование спектров ПМР и электропроводности продуктов взаимодействия галогенов с тианом и селенаном ¹²⁰ привели к выводу о наличии четкой зависимости между строением этих аддуктов и природой M и X . Если для производных серы при $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ реализуется только структура (V), то для селена при $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ структура (IV), а при $\text{X} = \text{I}$ — структура (V). Диорганотеллуриды при любом X имеют как в твердой фазе, так и в растворе строение бисфеноида (IV) (тригональной бипирамиды), в которой роль третьего экваториального фантом-лиганда выполняет неподделенная электронная пара атома теллура.

Эта структура σ -теллуранов с равноценными связями $\text{Te}-\text{X}$ (см. также данные по спектрам ЯКР диметилтеллурдихлорида ¹²¹ и изотопному обмену в системе $\text{Ph}_2\text{TeCl}_2^* + \text{Ph}_2\text{Te}^{90}$) четко подтверждена рентгеноструктурными исследованиями диметилтеллурдихлорида (IV) ¹²², дифенилтеллурдибромид (VII) ¹²³, ди(*n*-хлорфенил)теллурдиiodида (VIII) ¹²⁴ и ди(2-хлорпропил)теллурдихлорида (IX) ¹²⁵ (рис. 1).

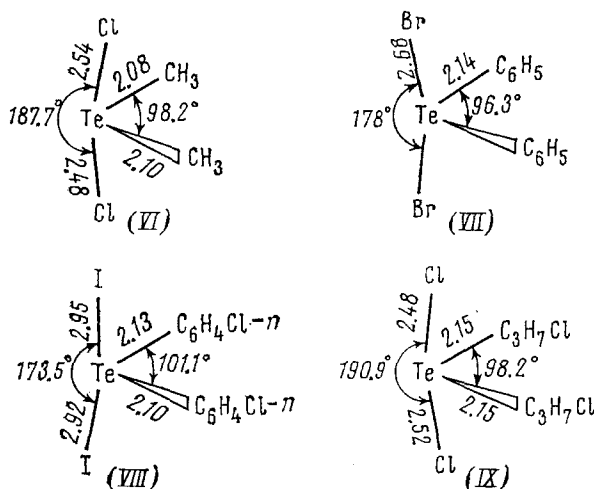


Рис. 1. Данные рентгеноструктурного исследования диметилтеллурдихлорида (VI) ¹²², дифенилтеллурдибромид (VII) ¹²³, ди(4-хлорфенил)теллурдиiodида (VIII) ¹²⁴ и ди(2-хлорпропил)теллурдихлорида ¹²⁵ (X)

В ¹³² на основании сопоставления ИК- и КР-спектров замещенных диарилтеллурдигалогенидов типа R_2TeX_2 (R -*n*-толил, *o*-толил, *n*-анизил, пентафторфенил, $X=Cl, Br, I$) со спектрами дифенилтеллурдигалогенидов сделан вывод о том, что во всех случаях атомы галогенов занимают аксиальные положения тригональной бипирамиды.

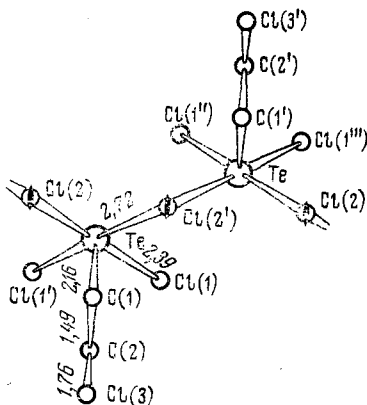
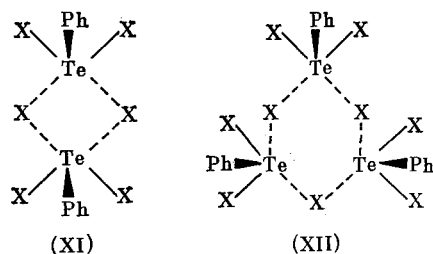


Рис. 2. Данные рентгеноструктурного исследования 2-хлорэтилтеллуртрихлорида ^{133}Te (\times)

До настоящего времени проведено рентгеноструктурное исследование лишь одного тригалогенида — 2-хлорэтилтеллуртрихлорида (X) ^{133, 134}, полученного при присоединении TeCl_4 к этилену (рис. 2). Если диорганотеллурдигалогениды 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 $\text{Te}-\text{Cl}$ составляет 2,39 Å, а $\text{Te}-\text{Cl}_{\text{мостиковый}}$ — 2,72 Å. Это соединение по типу связи $\text{Te}-\text{Cl}$ располагается между мономерным диметилтеллурдихлоридом ¹²² и тетрамерным тетрахлоридом теллура ¹³⁵, что и отражено средним значением расстояния $\text{Te}-\text{Cl}$ (2,39 Å) (в диметилтеллурдихлориде — 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; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 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 ($\text{R} = \text{фенил}, n\text{-толил}, n\text{-феноксифенил}$), которые по данным авторов более ассоциированы, вполне вероятна структура (XII). В то же время по данным ⁵¹ в ряду метилтеллуртригалогенидов наиболее ассоциирован триодид. Предложенные для тригалогенидов структуры, основанные на донорноакцепторном взаимодействии RhTeX_2 -единиц с мостиковыми атомами галогенов, довольно непрочны, ибо в растворе (диоксан) арилтеллуртрихлориды 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, подтеллурины 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 диарилтеллурдиниодидам¹²⁴, на это указывают полученные недавно для диметилтеллурдиниодида^{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 — сульфуров и их аналогов^{141–144}. Наглядное объяснение разрыхления диаксиальных связей в σ -сульфуранах и их аналогах связано со строением высшей занятой МО, которая в терминах теории возмущений производится как комбинация связывающей МО угловой молекулы MR^1R^2 с антисвязывающей МО 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 МО, 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-

ложениях¹⁴⁴. 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

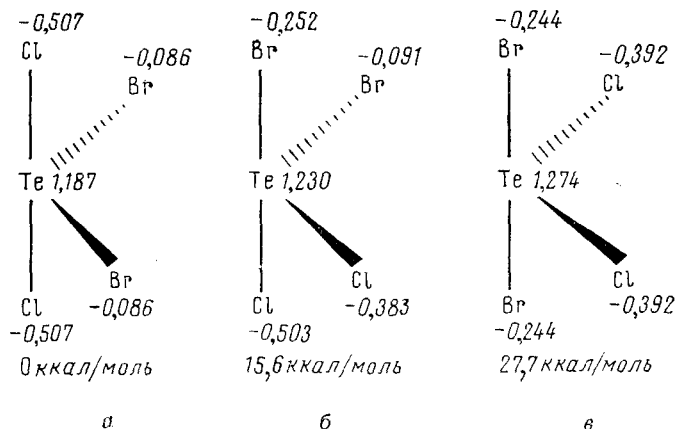


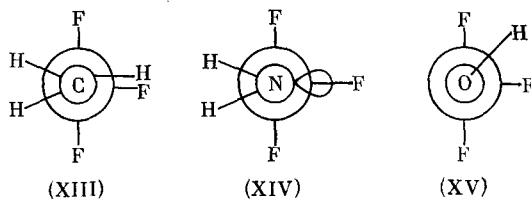
Рис. 3. Относительная устойчивость различных конфигураций (а—б) и заряды на атомах в дибромдихлортеллуре, полученные с помощью РМХ¹⁴⁴. (Цифры под структурами — относительная энергия структуры, цифры против атомов — заряды на атомах)

В работах^{142, 144, 147, 148} проанализированы также конформационные эффекты в молекулах сульфуратов, селенуратов 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 *гош*-правило¹⁴⁹, т. е. минимальной энергией обладают конформации с наибольшим числом *гош*-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).

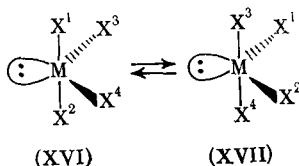


Отмеченные выше выводы основываются пока исключительно на теоретических расчетах и ждут экспериментального исследования новой,

интересной области конформационного анализа тетракоординированных структур элементов VI группы.

в) 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. Особенно целесообразно применение ЯМР ^{19}F , вследствие большой чувствительности ядер ^{19}F к особенностям химического окружения. Политопные перегруппировки в молекулах MF_4 ($\text{M}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) 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.

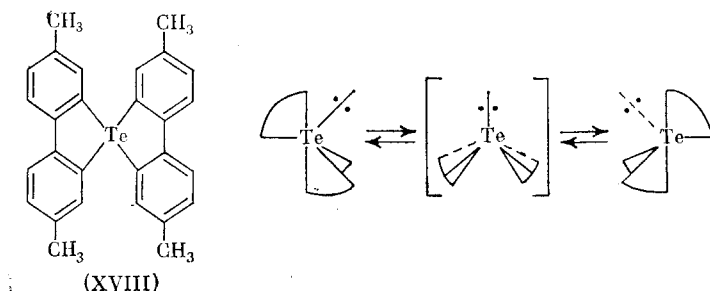
Скорость лигандного обмена весьма чувствительна к каталитическим влияниям примесей (H_2O , HF) ¹⁵⁴. Действительно, при добавлении к растворам SF_4 ди(триметилсилил)амин, связывающего воду, в спектре ЯМР ^{19}F разделение сигналов аксиальных и экваториальных атомов фтора достигается уже при -60° (причем 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 тетраарилсульфуранам ¹⁵⁷ ведет к заметному замедлению скорости обмена, который весьма чувствителен к каталитическим влияниям примесей. Последнее обстоятельство указывает на существенную роль межмолекулярного механизма лигандного обмена в политопной перегруппировке $(\text{XVI}) \rightleftharpoons (\text{XVII})$. Различные возможности ассоциативного, диссоциативного и каталитического механизмов рассмотрены в ^{158–162}. В разбавленных растворах и газовой фазе с межмолекулярными процессами могут конкурировать истинно внутримолекулярные процессы ¹⁶². Разнообразие механизмов для них еще более велико, чем в ряду тригональнوبيрамидальных структур элементов V группы. Расчеты путей топомеризации различных модельных сульфуров, 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 лигандов ¹⁴¹.

Проведенные расчеты ¹⁴¹ 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 тополимеризации снижается при переходе от сульфуров 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 псевдотворения Берри (другие механизмы затруднены спирановой структурой).



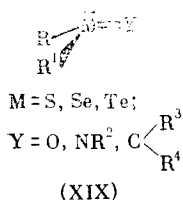
Ввиду возможной случайной изохронности протонов метильных групп (сильно удаленных от хирального центра) возможность псевдотворения в структурах типа (XVIII) нуждается в дальнейшей проверке.

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.

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

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

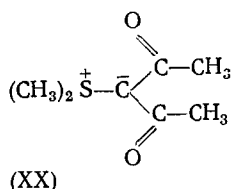


1. Барьеры пирамидальной инверсии центрального атома M во всех соединениях типа XIX с одинаковыми Y повышаются в ряду $S <$

$< \text{Se} < \text{Te}$. 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 теллурины и илиды с неодинаковыми заместителями при центральном атоме также могут существовать в виде стабильных оптически активных соединений.

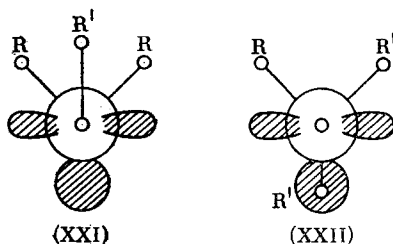
2. Устойчивость пирамиды центрального атома М и барьер пирамидальной инверсии сильно зависят от природы Y. В соответствии с экспериментальными данными, барьер инверсии в случае оксидов является наиболее высоким.

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/моль¹⁶⁹ по уширению сигналов метильных групп в спектре ПМР при охлаждении



Такое уширение наблюдается и в спектрах илидов селена, но при более низких температурах (-60°)¹⁶⁶, что отвечает понижению 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 *гош*-правилу и отвечает конформации (XXI)



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

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 неподеленная электронная пара атома теллура не вступает в сопряжение

ТАБЛИЦА 4

 σ -Константы теллурсодержащих группировок

Заместитель	$\delta_{\text{M}}^{\text{F}}$, м. д. *	$\delta_{\text{П}}^{\text{F}}$, 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 ^{19}F метил (и фенил n - (и m -)фторфенилтеллурдигалогенидов¹⁷⁴ с помощью уравнений Тафта^{175–177} индукционные и резонансные составляющие σ -констант заместителей RTeX_2 ($\text{R}=\text{Me}$, Ph) (табл. 4), действительно свидетельствуют о том, что группы RTeX_2 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 CH_3TeX_2 видно, что рост последней константы определяется, главным образом, ростом σ_{I} -константы и в ряду Cl, Br, I значения σ_{n} -констант групп CH_3TeX_2 растут при переходе от хлорсодержащих к иодсодержащим соединениям. Аналогичный рост σ -констант наблюдается и в ряду $\text{C}_6\text{H}_5\text{TeX}_2$. При этом σ_{I} -константы этих групп больше, чем для группы CH_3TeX_2 , очевидно, вследствие более сильных индуктивных свойств фенильной группы по сравнению с метильной. Таким образом, можно говорить о преимущественно индуктивном механизме взаимодействия группировок RTeX_2 с π -системой бензольного кольца. Однако, как и в случае теллуридов¹⁷⁸, при наличии в n -положении к группе TeX_2 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)теллурдигалогенидов значительно превышают вычисленные по векторной схеме¹⁷³, 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 диiodидам. Для объяснения этого выдвинуто предположение¹⁷² 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 гибридационную 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 $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$, и $\text{M}=\text{S}, \text{Se}$ объясняется одновременным увеличением точечной компоненты и уменьшением *pd*-гибридационной 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 $\text{Te}-\text{Ar}$. Величины химических сдвигов *o*-протонов арилтеллуртрихлоридов, относящиеся к очень слабому полю, указывают на сильный дезэкранирующий эффект трихлортеллур-группы, который по величине ($\delta_0^{\text{H}} = -1,0 \pm 0,1$ м. д.) сравним с аналогичным эффектом нитрогруппы. Из значений химических сдвигов *m*-протонов, которые хорошо коррелируют с константами заместителей δ_0^{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 $\text{Ph}-\text{Te}$ угол 115° , что близко совпадает с направлением экваториальной связи $\text{Te}-\text{Cl}$. 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 диорганотеллурунийдимедоновых илидов в безводном ацетонитриле и корреляция величин pK_a со значениями σ -констант заместителей изучена в ¹¹⁸. 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 объясняется тем, что в теллурунийдимедоновых илидах моменты связи $Te^+—C^-$ 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*-орбиталями теллура.

* *
*

За время пребывания статьи в редакции появился ряд новых работ. Методы получения моноорганопроизводных Te^{IV} . Взаимодействие 4-галогензамещенных дифенилоксидов с тетрахлоридом теллура, протекающее через стадию образования 2-трихлортеллурунийпроизводных 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-(трихлортеллуруний)метан, восстановление которого метабисульфитом калия дает цикло-1,4-диметилентетрателлуруний $CH_2—Te_4—CH_2$. 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 органотеллурутрибромиды или диорганотеллурудибромиды. Более раннее сообщение ⁵⁷ о синтезе фенилтеллурутриацетата при окислении дифенилдителлурида тетраацетатом свинца не было впоследствии подтверждено. Хотя наличие $C_6H_5Te(OCOCH_3)_3$ в растворе было доказано ЯМР-спектроскопией ^{188, 189}, при попытках выделения этого соединения в чистом виде получалось вещество не установленного строения. Арилтеллурунилгалогениды $AgTeX$ ($X=Br, I$), получаемые при взаимодействии диарилдителлуридов с одним эквивалентом галогена в неполярных растворителях ^{190, 191}, представляют собой неустойчивые, особенно в случае брома, соединения, диспропорционирующие на диарилтеллурудигалогениды и элементарный теллуруний ¹⁹². Применение этих соединений для синтеза

несимметричных диарилтеллуридов и селенотеллуридов описано Петрагнани¹⁹³.

Способы получения диорганопроизводных Te^{IV} . Ди(фенацил)- и арил(фенацил)теллурдихлориды получены при взаимодействии триметилсилилового эфира енольной формы ацетофенона с TeCl_4 и арилтеллуртрихлоридами¹⁹⁴. Симметричные и несимметричные диарилтеллурдихлориды получались при обработке теллурофенолятов натрия (калия) арилдиазонийборфторидами в этаноле с последующим хлорированием¹⁹⁵ или путем арилирования диарилдителлуридов арилдиазонийхлоридами в присутствии солей двувалентной меди¹⁹⁶. Новый класс диорганопроизводных Te^{IV} — диарилтеллурдиизотиоцианаты $\text{Ar}_2\text{Te}(\text{NCS})_2$ синтезирован при окислении диарилтеллуридов свободным роданом^{197, 198} или при взаимодействии диарилтеллурдихлоридов с роданидом аммония в метаноле¹⁹⁸. Ряд работ был посвящен методам синтеза и изучению свойств диарилтеллурдиацилатов. Петрагнани¹⁹⁹ получал эти соединения при обработке диарилтеллурдихлоридов карбоновыми кислотами в присутствии окиси серебра, а Пэнт¹⁸⁹ — окислением диарилтеллуридов тетраацетатом свинца и обменной реакцией диарилтеллурдихлоридов с серебряными солями карбоновых кислот. Тамагаки с сотр.²⁰⁰ для получения диарилтеллурдиацилатов, в том числе и производных дикарбоновых кислот, применил описанные нами ранее^{100, 101} реакции взаимодействия диарилтеллуридов с ангидридами карбоновых кислот и самими кислотами. Интересно отметить, что ангидриды дикарбоновых кислот, например, фталевый при реакции с диарилтеллуридами дают мономерные соединения, в то время как по данным МакВинни²⁰¹, при взаимодействии диарилтеллурдихлоридов с натриевыми солями фталевых кислот получаются димерные диарилтеллурдиацилаты. ИК-спектры диарилтеллурдиацилатов, изученные в работе¹⁸⁸, указывают на неэквивалентность карбоксилатных групп в некоторых диарилтеллурдиацилатах, хотя по данным спектров ПМР как арильные ядра, так и карбоксилатные группы совершенно равноценны¹⁰¹. Масс-спектры диарилтеллурдиацилатов и некоторых диарилтеллурдихлоридов изучены в работах^{202, 203}. Синтез не описанных ранее эфиров диорганотеллурдиоксидов $\text{R}_2\text{Te}(\text{OR}')_2$, основанный на взаимодействии диалкил- или диарилтеллурдигалогенидов с алкоголями натрия, и некоторые их свойства описаны в работе²⁰⁴.

Синтез π -теллуранов. Диарилтеллуруниевые илиды получены при кипячении диарилтеллуридов с активными метиленовыми соединениями (димедон, индандион, нитроуксусный и малоновый эфиры) в бензоле с одновременной отгонкой образующейся воды²⁰⁵. При взаимодействии тетрагалогенидов теллура TeX_4 ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}$) с гексаметилдисиламидами уксусной и аренсульфокислот образуются N -замещенные галоидные иминотеллурилы и N, N' -диацилдимиды теллура²⁰⁶.

Строение органических производных Te^{IV} . В последнее время получены кристаллографические данные по соединениям $o\text{-HCO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{TeX}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)²⁰⁷ и проведен полный рентгеноструктурный анализ ди(n -анизил)теллурунийдимедонилида²⁰⁸. Электронные эффекты теллуросодержащих заместителей — $\text{Te}(\text{CH}_3)_2$, — $\text{Te}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{NCS})_2$ и — $\text{Te}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ с помощью ЯМР ^{19}F изучены в работе²⁰⁹. Работы^{210–213} посвящены исследованию мессбауэровских, а работы²¹⁴ — спектров ЯМР ^{125}Te различных теллурурганических соединений, в том числе σ -теллуранов.

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 Reinhold 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. Р. Гуллеспи, Геометрия молекул, «Мир», М., 1975.
10. E. Rust, Ber., 30, 2828 (1897).
11. E. Rohrbach, 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. Kellet, 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. Н. Д. Садеков, Л. М. Саяпина, 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, Rec. trav. chim., 73, 737 (1954).
21. A. Voigt, W. Biltz, 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. Stufkens, Rec. trav. chim., 89, 619 (1970).
24. I. Bergman, Tetrahedron, 28, 3323 (1972).
25. W. H. H. Günther, J. Nedywoda, 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. Rastuszek, 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, Н. 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. Н. 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. Саяпина, 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. Бэзгалл, 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. Courtot, M. G. Bastani, Compt. rend, 203, 197 (1936).
66. И. Д. Садеков, В. И. Минкин, Химия гетероцикл. соед., 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. Patal, 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. Radziejewicz, 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. Несмеянов, 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. Цеймах, 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. Набдака, 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. Брень, И. Д. Цеймах, М. С. Коробов, В. И. Минкин, Там же, 47, 2232 (1977).
119. G. C. Hayward, P. I. Hendra, 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. Zabrausby, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 11, 441 (1975).
138. E. L. Muetterties, Acc. Chem. Res., 3, 266 (1970).
139. I. Ugi, D. Marynarding, H. Klusacck, 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. Gleitor, 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. Sawodni, 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. Glemser, 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. В. Саатсазов, Р. А. Кянджециан, С. И. Кузнецов, Н. Н. Магдесиева, Т. Л. Хоцянова, 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. В. Саатсазов, Р. А. Кянджециан, С. И. Кузнецов, Н. Н. Магдесиева, Т. Л. Хоцянова, 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. Takaki, K. Kondo, Tetr., 23, 4279 (1967).
170. P. Claus, W. Gysdilik, 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. Брень, 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, I. R. Fox, I. C. Lewis, K. K. Andersen, G. T. Davis, J. Am. Chem. Soc., 85, 709 (1963).
176. R. W. Taft, E. Price, I. 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. Petragani, L. Torres, K. I. 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. Petragani, J. V. Comaseto, 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. Baiwir-Mancel, G. L. Llabres, J. Appl. Crystallog., 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. Метлушенко, 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. McFarlane, F. J. Berry, B. C. Smith, Там же, 113, 139 (1976).

Ростовский государственный университет,
химический факультет