

УДК 546.24.07

© 1991 г.

СТРОЕНИЕ, ДОНОРНЫЕ И АКЦЕПТОРНЫЕ СВОЙСТВА ТЕТРАГАЛОГЕНИДОВ ТЕЛЛУРА И ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ σ -ТЕЛЛУРАНОВ

*Садеков И. Д., Рыбалкина Л. Е., Мовшович Д. Я.,
Булгаревич С. Б., Коган В. А.*

В обзоре систематизированы и обобщены данные по строению тетрагалогенидов теллура, σ -теллуранов и комплексов на их основе.

Библиография — 167 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1229
II. Строение тетрагалогенидов теллура и σ -теллуранов в кристаллическом состоянии и в растворах	1229
III. Донорные свойства тетрагалогенидов теллура и σ -теллуранов	1242
IV. Акцепторные свойства тетрагалогенидов теллура и σ -теллуранов	1245

1. ВВЕДЕНИЕ

Большой интерес, проявляемый к химии теллуриорганических соединений (ТОС) в последние два десятилетия, обусловлен возможностью их применения в различных отраслях современной науки и техники [1, 2] и препаративной органической химии [3—5]. Ключевое положение в химии ТОС занимают производные тетракоординированного теллура (σ -теллураны) типов $R\text{TeX}_3$ и $R_2\text{TeX}_2$, где X — электроотрицательный заместитель, от которых можно сравнительно легко перейти к различным производным ди-, три-, пента- и гексакоординированного теллура [1, 2]. σ -Теллураны отличаются повышенной стабильностью по сравнению с аналогично построенными соединениями селена и особенно серы. Наличие у атома Te в этих соединениях, равно как и в тетрагалогенидах Te неподеленных электронных пар и вакантных d -орбиталей обуславливает их донорные (при взаимодействии с кислотами Льюиса) и акцепторные (при взаимодействии с основаниями Льюиса) свойства. В данном обзоре систематизированы и обобщены данные по строению тетрагалогенидов теллура и σ -теллуранов в кристаллическом состоянии и растворах и комплексов на их основе.

II. СТРОЕНИЕ ТЕТРАГАЛОГЕНИДОВ ТЕЛЛУРА И σ -ТЕЛЛУРАНОВ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ И РАСТВОРАХ

1. Строение тетрагалогенидов теллура в кристаллическом состоянии и растворах

В соответствии с теорией отталкивания валентных электронных пар [6] тетрагалогениды теллура должны иметь строение тригональной бипирамиды (ТБП) с неподеленной электронной парой (НЭП) в качестве фантом-лиганда, занимающего одно из экваториальных положений. Такое строе-

ние этих соединений подтверждено исследованием TeCl_4 в газовой фазе методом дифракции электронов [7]. Молекула тетрахлорида теллура имеет строение ТБП со средней длиной связи $\text{Te}-\text{Cl}$ 2,33 Å. Валентный угол $\text{Cl}_{\text{экр}}-\text{Te}-\text{Cl}_{\text{экр}}$, по мнению авторов [7], вероятно, меньше 120° , но больше 90° , а угол $\text{Cl}_{\text{акс}}-\text{Te}-\text{Cl}_{\text{акс}}$ около 170° .

Однако в кристаллическом состоянии, вследствие вторичных взаимодействий с участием атомов теллура, структура тетрагалогенидов теллура не столь очевидна. К настоящему времени методом рентгеноструктурного анализа (РСА) изучено строение всех тетрагалогенидов теллура: тетрахлорида [8—10], тетрабромида [8, 11], тетраиодида [12—14] и тетрафторида [15, 16].

Кристаллическая структура тетрахлорида теллура построена из изолированных тетрамеров $\text{Te}_4\text{Cl}_{16}$ [9, 10] (рис. 1). Каждый атом теллура соединен с тремя терминальными атомами хлора связями, средняя длина

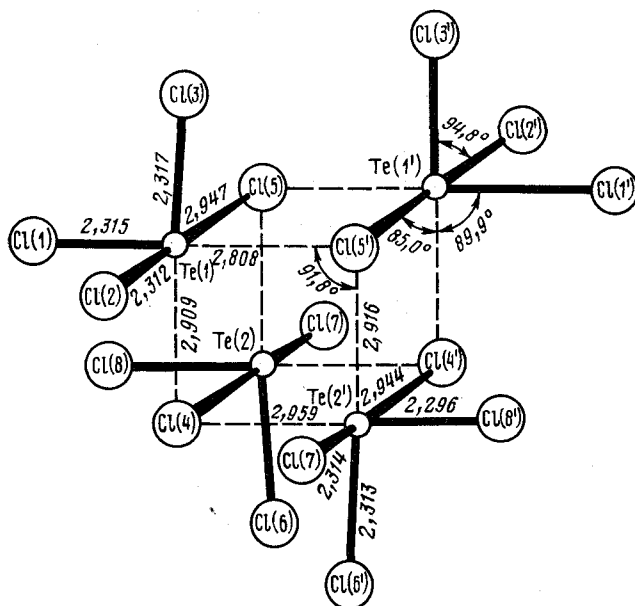


Рис. 1. Структура тетрамера $\text{Te}_4\text{Cl}_{16}$ [9]

которых составляет 2,311 Å, что близко к длине связи $\text{Te}-\text{Cl}$, найденной в газообразном TeCl_4 (2,33 Å). Терминальные атомы хлора и атом теллура образуют тригональную пирамиду со средним значением связевых углов $94,8^\circ$. Атом Te соединен также с тремя мостиковыми атомами хлора связями длиной 2,929 Å, которые завершают окружение вокруг теллура до сильно искаженного октаэдра. Среднее значение угла $\text{Cl}_{\text{мост}}-\text{Te}-\text{Cl}_{\text{мост}}$ составляет 85° .

Сравнивая данные по тетрахлориду теллура с результатами РСА соединений с предельными типами связей — ионной в $[\text{TeCl}_3]^+[\text{AlCl}_4]^-$ [17], где атом теллура обладает искаженной октаэдрической конфигурацией ($\text{Te}-\text{Cl}_{\text{терм}}$ 2,276 Å, $\text{Te} \dots \text{Cl}$ 3,062 Å) и ковалентной в ионе $[\text{TeCl}_6]^{2-}$ [18] ($\text{Te}-\text{Cl}$ 2,54 Å), авторы [10] делают вывод о том, что в кристаллическом TeCl_4 имеет место связывание, промежуточное между двумя описанными выше крайними типами связей и происходит лишь частичный перенос заряда от мостиковых атомов хлора к атомам теллура.

Аналогичное строение имеет тетрабромид теллура [11]. В тетрамерах

$\text{Te}_4\text{Br}_{16}$ длины связей $\text{Te}-\text{Br}_{\text{терм}}$ составляют 2,496 Å, а $\text{Te}-\text{Br}_{\text{мост}}$ 3,054 Å.

Хотя структура TeI_4 [13, 14] (рис. 2) построена, подобно TeCl_4 и TeBr_4 , из тетрамеров $(\text{TeI}_4)_4$, она не изоморфна с ними. Эта структура образована четырьмя связанными по ребрам октаэдрами TeI_6 . Вследствие этого, в отличие от TeCl_4 и TeBr_4 , в тетраиодиде теллура обнаружено три типа атомов иода: связанные с одним атомом теллура (терминальные связи, длина 2,769 Å), связанные с двумя атомами теллура (мостиковые связи, длина 3,108 Å), связанные с тремя атомами теллура (пирамидальные связи, длина 3,232 Å). Сравнительно короткие межмолекулярные связи $\text{I} \dots \text{I}$ (3,870, 3,892 и 3,932 Å) связывают между собой отдельные тетрамеры [14].

Иное строение имеет тетрафторид теллура [15, 16]. Атом теллура в этом соединении имеет три терминальных (средняя длина связи 1,866 Å) и два

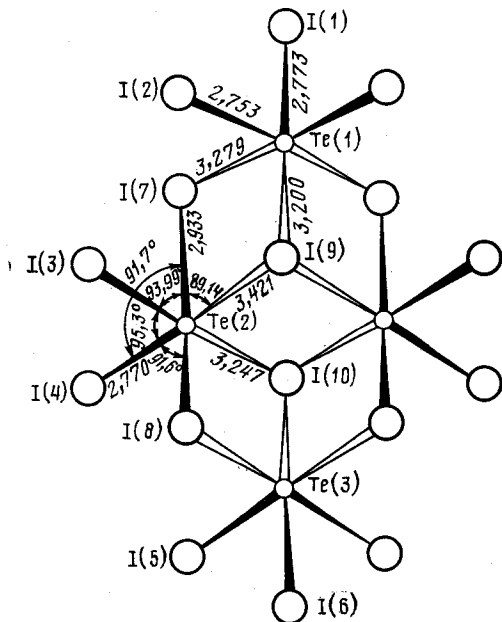


Рис. 2

Рис. 2. Структура тетрамера TeI_4 [13]

Рис. 3. Структура TeF_4 [15, 16]

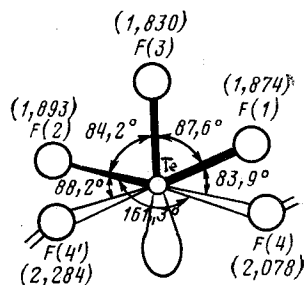


Рис. 3

мостиковых атома фтора со средней длиной связи 2,181 Å. Атомы фтора лежат по вершинам искаженной квадратной пирамиды, и отдельные фрагменты TeF_5^- соединяются мостиковыми атомами фтора, образуя бесконечные цепи (рис. 3). С учетом НЭП координация вокруг теллура может быть рассмотрена как октаэдрическая.

Наличие кристаллографических данных позволило дать правильную интерпретацию спектральных данных и, в частности, спектров ЯКР ^{35}Cl для TeCl_4 [19—21], ^{81}Br для TeBr_4 [21] и ^{127}I для TeI_4 [22, 23]. Спектр ЯКР TeCl_4 состоит из 6 линий, которые можно отнести к ковалентно связанным атомам хлора, входящим в состав двух неэквивалентных групп TeCl_3 в тетрамерной структуре (мостиковые атомы хлора, имеющие в значительной степени ионный характер, не проявляются в спектре) [20, 21]. Аналогичен и спектр ЯКР ^{81}Br для TeBr_4 [21]. В спектре ЯКР ^{127}I для TeI_4 в соответствии с кристаллографическими данными наблюдаются 10 неэквивалентных атомов иода, 6 из которых отнесены к терминальным, 2 — к мостиковым и 2 — к пирамидальным атомам иода, что вытекает из их констант квадрупольного расщепления и параметров асимметрии [23].

Результаты РСА тетрагалогенидов теллура, и в первую очередь тетрахлорида теллура [8—10] позволили объяснить полученные ранее, глав-

ным образом с помощью ИК-спектроскопии, крайне противоречивые выводы о строении этих соединений в кристаллическом состоянии и растворах. Исходя из электропроводности TeCl_4 в расплаве, объясняющей диссоциации по схеме $\text{TeCl}_4 \rightleftharpoons \text{TeCl}_3^+ + \text{Cl}^-$ [24], а также сопоставления полос в ИК- и КР-спектрах TeX_4 в твердом состоянии [25—28] со спектрами комплексов тетрагалогенидов теллура, содержащих ионы TeCl_3^+ [17, 26, 28—30], делался вывод об ионном строении $(\text{TeCl}_3^+\text{Cl}^-)$. Этот факт подтверждается результатами измерения электропроводности растворов TeCl_4 в ряде растворителей [29, 31]. Ряд других авторов [32—34] на основании тех же данных делали заключение о ковалентном строении тетрагалогенидов теллура как в твердом состоянии, так и в растворах.

Слабое связывание структурных единиц в тетрамерах TeX_4 в твердой фазе обуславливает, по мнению авторов [10], их легкий как гомо-, так и гетеролитический распад, зависящий от температуры, природы растворителя и концентрации. Это объясняет многие из свойств расплавов и растворов TeCl_4 , в частности электропроводность, растворимость в полярных и неполярных растворителях. В последних (бензол, толуол) TeCl_4 мономеры [34, 35], обнаруживая ограниченную ассоциацию с ростом концентрации, хотя по данным работы [36] TeCl_4 и TeBr_4 в указанных растворителях тримерны. По-прежнему противоречивы данные о строении TeCl_4 в растворах полярных растворителей. Одни авторы [30, 34, 37] считают, что в ацетонитриле и пропионитриле TeCl_4 не ионизирован, тогда как другие [31, 36] приходят к заключению, что в этих и иных полярных растворителях (ацетон) имеет место ионизация с образованием TeCl_3^+ и Cl^- или L_2TeX_3^+ и X^- , где L — молекула растворителя. В то же время наличие комплексов последнего типа в сильнодонорных растворителях (ДМСО, ДМФА, пиридин) не вызывает сомнений.

2. Строение σ -теллуранов

Производные тетракоординированного теллура, которые формально можно рассматривать как продукты замещения одного (RTeX_3) или двух (R_2TeX_2) атомов галогена в молекулах тетрагалогенидов теллура, имеют общее название σ -теллураны. Неравноценность заместителей при атоме теллура в этих соединениях ставит проблему их предпочтительного расположения (аксиального или экваториального). Согласно правилу полярности [38], распространенному на σ -теллураны в работах [39, 40], аксиальные положения тригональных бипирамид в σ -теллуранах всегда занимают наиболее электроотрицательные заместители — атомы галогенов. Такое строение органических производных тетракоординированного теллура подтверждается данными РСА.

а) Строение σ -теллуранов RTeX_3

К настоящему времени методом РСА изучено строение значительного количества органилтеллуригалогеидов: трифторидов [41], трихлоридов [42—49], трибромидов [44, 50—53] и триодидов [44, 54, 55]. Основные данные по геометрии этих соединений представлены в табл. 1.

Как и в случае тетрагалогенидов теллура, реальное строение большинства σ -теллуранов RTeX_3 в кристаллическом состоянии редко соответствует теоретически предсказываемому — тригонально-бипирамидальному. Основная структурная единица в этих соединениях с учетом вторичных взаимодействий, содержащих пятикоординированный атом теллура, STeX_4 имеет квадратно-пирамидальную конфигурацию связей вокруг атома теллура с органогруппой в аксиальном положении. Атом теллура лежит практически в плоскости основания квадратной пирамиды, образуемого четырьмя атомами галогенов, незначительно отклоняясь

Таблица 1

Средние значения длин связей (А) и валентных углов (град.) в молекулах σ -теллуранов $R\text{TeX}_3$

Соединение	$\text{Te}-\text{X}_{\text{терм}}$	$\text{Te}-\text{X}_{\text{мост}}$	$\text{Te}-\text{C}$	$\text{C}-\text{Te}-\text{X}_{\text{терм}}$	$\text{C}-\text{Te}-\text{X}_{\text{мост}}$	Тип ассоциата	$\text{Te} \dots \text{X}$	Ссылки
$\text{C}_2\text{F}_5\text{TeF}_3$	1,872	2,193	2,20	88,8	77,6	Полимер	—	[41]
$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{TeCl}_3$	2,386	2,717	2,164	92,7	82,5	»	—	[42]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{TeCl}_3$	2,377	2,755	2,122	91,68	85,46	»	—	[43]
$4-\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4\text{TeCl}_3$	2,396	2,749	2,12	91,0	88,2	»	—	[44]
$4-\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4\text{TeCl}_3$	2,374	2,768	2,111	91,3	87,2	Димер	3,702	[45]
$\text{CH}_2(\text{TeCl}_3)_2$	2,351	2,760	2,120	90,8	75,6	Мономер	—	[46]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{TeBr}_3$	2,526	2,829	2,140	92,2	85,4	Полимер	—	[50]
$4-\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4\text{Br}_3$	2,531	2,932	2,10	93,6	88,4	Димер	4,143	[44]
$2-\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{TeBr}_3$	2,490	—	2,136	—	—	Мономер	3,713	[51]
	2,661 *							
$1,2-(\text{Br}_7\text{Te})_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{-цикло}$	2,541	2,88	2,224	92,4	83,2	»	—	[52]
$4-\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{TeI}_3$	2,788	3,153	2,15	94,6	89,7	Димер	3,827	[44]
$2-\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{TeI}_3\text{-}\alpha$	2,769	—	—	—	—	Мономер	6	[54]
	2,966 *							
$2-\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{TeI}_3\text{-}\beta$	2,748; 2,928	—	2,153	—	—	»	»	[55]

* Первая цифра — длина связи $\text{Te}-\text{X}_{\text{экр}}$, вторая — среднее значение длины связи $\text{Te}-\text{X}_{\text{окс}}$; 6 вторичные связи $\text{Te} \dots \text{I} - 3,703$ А, $\text{I} \dots \text{I} - 3,337$ А; » вторичные связи $\text{I} \dots \text{I} - 3,239, 3,772$ А.

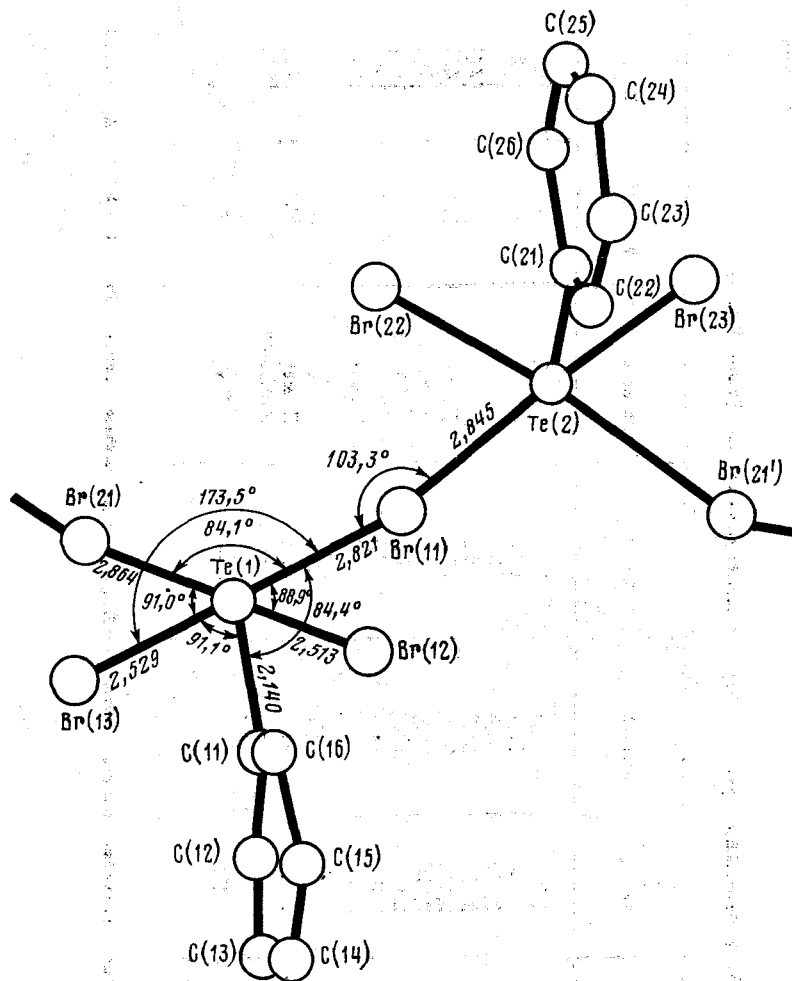


Рис. 4. Геометрия молекулы фенилтеллуртрибромида [50]

от нее. Два атома галогена образуют более короткие (терминальные) связи, а два других — более длинные (мостиковые) связи, которые связывают атомы теллура отдельных пирамид в полимерные, или в димерные структуры. Отдельные димеры соединяются друг с другом слабыми вторичными связями $\text{Te} \cdots \text{X}$, длины которых значительно превышают длины связей $\text{Te}-\text{X}_{\text{мост}}$. Строение типичных представителей полимерных и димерных органистеллуртригалогенидов — фенилтеллуртрибромида [50] и 4-феноксифенилтеллуртрихлорида [45] приведены на рис. 4, 5.

Мономерным строением обладают σ -теллураны с двумя тригалогентеллуридогруппами, расположенными при одном и том же (бис-(трихлортеллуридо)метан [46]) (рис. 6) или соседних атомах углерода (1,2-бис-(трибромтеллуридо)циклогексан [52]). Каждый из атомов теллура в этих соединениях обладает квадратно-пирамидальной геометрией с тем исключением, что обе мостиковые связи $\text{Te}-\text{X}$ носят внутримолекулярный характер. Строение бис-(трихлортеллуридо)метана представлено на рис. 6. Следует отметить, что межмолекулярные контакты $\text{Te} \cdots \text{Te}$ в отмеченных выше соединениях значительно короче, чем в σ -теллуранах с одной группировкой TeX_3 и составляют например для бис-(трихлортеллуридо)метана 3,417 Å.

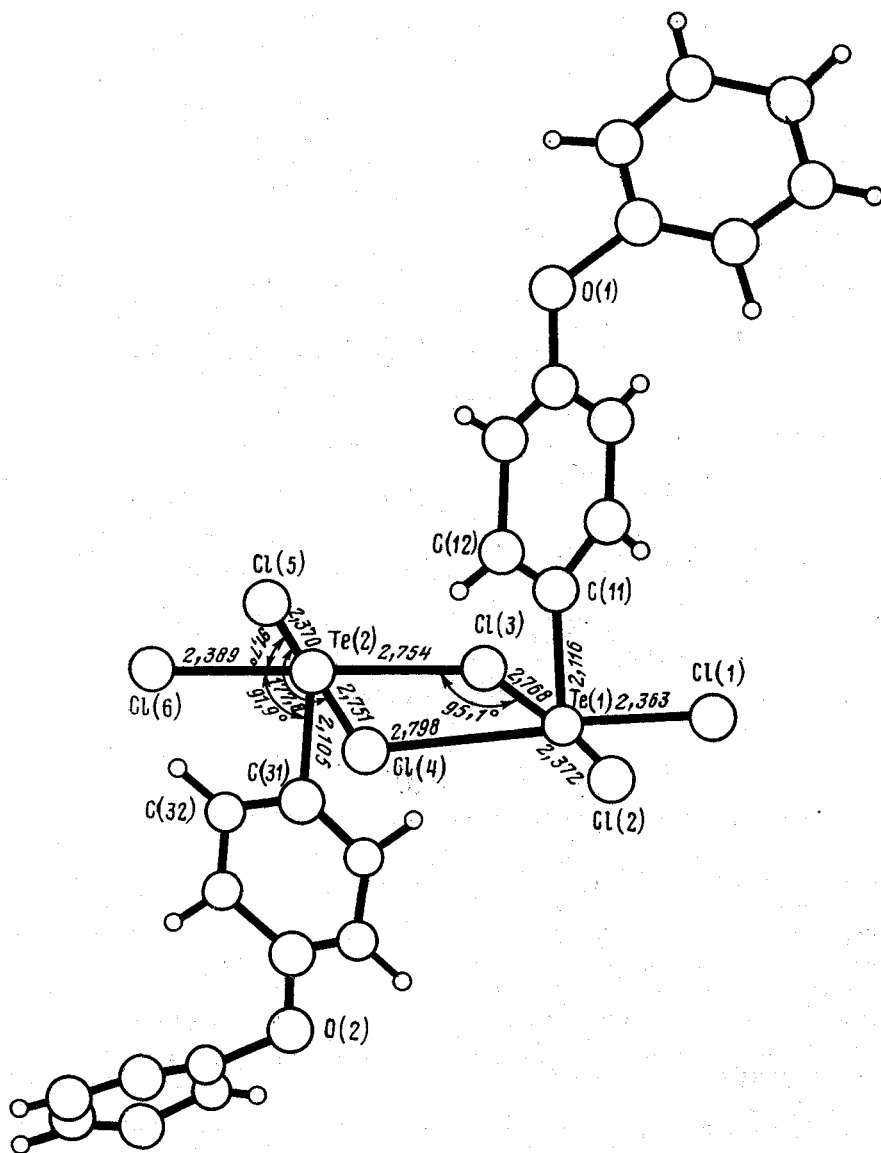


Рис. 5. Геометрия молекулы 4-феноксифенилтеллуртрихлорида [45]

Мономерным строением с тригонально-бипирамидальным расположением лигандов вокруг атома теллура обладают также 2-бифениллителлуртригалогениды, содержащие объемистый 2-бифенильный радикал [51, 54, 55]. Геометрия молекулы 2-бифениллителлуртрибромид [51] представлена на рис. 7. Аксиальные положения тригонально-бипирамидальных структур этих соединений занимают атомы галогенов, углы между которыми составляют $178,5^\circ$ — для трибромид, $176,5^\circ$ — для α - и $176,0^\circ$ — для β -модификации 2-бифениллителлуртрииодида. Иными словами, электроотрицательные аксиальные лиганды испытывают большее отталкивание от НЭП, чем от органо групп. Интересно отметить, что в соответствии с правилом полярности [38], аксиальные связи $\text{Te}-\text{X}$ имеют значительно большую длину, чем экваториальные (см. табл. 1). В молекулах 2-бифениллителлуртригалогенидов наблюдаются короткие

внутримолекулярные контакты $\text{Te}\dots\text{C}$, составляющие для трибромида 2,945 Å, а для α - и β -трийодидов 3,32 Å и 3,18 Å соответственно (сумма ван-дер-ваальсовых радиусов теллура и углерода составляет 3,90 Å [56]). Эти контакты обуславливают легкость превращения 2-бифенилтеллуртригалогенидов в 5,5-дигалогендибензотеллуropyны при нагревании [57]. Обнаруженные в 2-бифенилтеллуртригалогенидах межмолекулярные контакты $\text{Te}\dots\text{X}$: 3,713 Å для трибромида и 3,703 Å для β -трийодида, хотя и меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов соответствующих

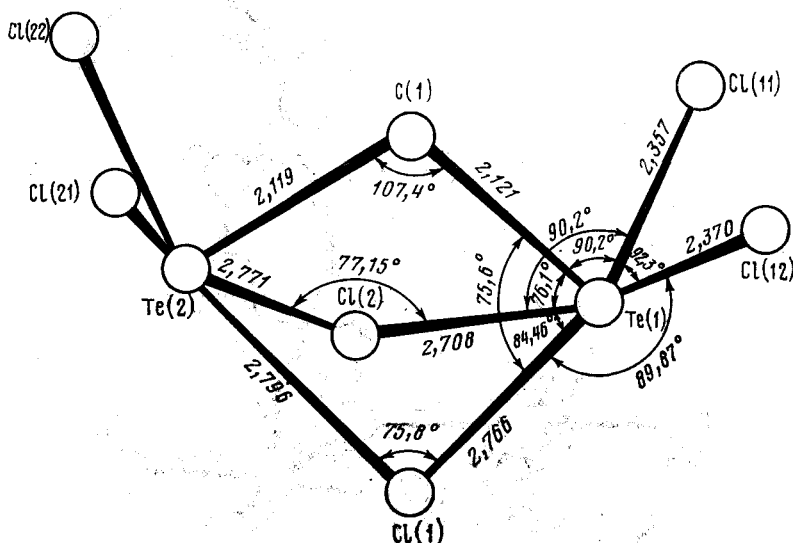


Рис. 6. Геометрия молекулы бис-(трихлортеллуры)метана [46]

элементов (Te , Br 4,15 Å, Te , I 4,35 Å), но значительно превышают длины связей $\text{Te}-\text{X}_{\text{мост}}$ ($\text{Te}-\text{Br}$ — 2,829—2,932 Å, $\text{Te}-\text{I}$ — 3,153 Å). α - и β -Модификации 2-бифенилтеллуртрийодида близки по строению и отличаются лишь межмолекулярными контактами с участием тяжелых атомов. Если в β -модификации наряду с $\text{Te}\dots\text{I}$ вторичными контактами имеются $\text{I}\dots\text{I}$ контакты длиной 3,337 Å [55], то в α -модификации обнаружены контакты $\text{I}\dots\text{I}$ длиной 3,239 Å и 3,772 Å [54]. Различие в характере этих межмолекулярных взаимодействий сказывается на окраске соединений: кристаллы β -модификации — красные, а α -модификации — черные.

Степень ассоциации и, главное, геометрия молекул органилтеллуртригалогенидов существенно изменяются при наличии в них донорных атомов (кислорода, азота), способных к внутримолекулярной координации с атомом теллура. 8-Этокси-4-циклооктенилтеллуртрихлорид [47] (рис. 8) имеет, подобно другим органилтеллуртрихлоридам, строение квадратной пирамиды, вершину которой занимает атом углерода. Однако если в других σ -теллуранах RTeCl_3 в основании пирамиды находятся четыре атома хлора, два из которых являются мостиковыми, в данном соединении в основании пирамиды располагаются три атома хлора, длины связей которых с Te имеют обычные значения (2,355—2,505 Å) и атом O . Расстояние $\text{Te}\dots\text{O}$ (2,419 Å) значительно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов теллура и кислорода (3,60 Å). В кристаллах обнаружены также очень слабые вторичные связи $\text{Te}\dots\text{Cl}$, соединяющие молекулы в димеры, длина которых 3,558 Å значительно больше длин связей $\text{Te}-\text{Cl}_{\text{мост}}$ (2,717—2,768 Å), наблюдающихся в других органилтеллуртрихлоридах. Аналогичным строением обладает, вероятно, и 7-этоксиклөгептилтеллуртрибромид [53].

Другой представитель σ -теллуранов $R\text{TeX}_3$, в котором обнаружены сильные внутримолекулярные координационные связи $\text{Te} \leftarrow \text{N} - 2(\text{фенилазофенил-С, N'})\text{теллуртрихлорид}$ [48] (рис. 9) — имеет октаэдрическую конфигурацию связей вокруг атома теллура. Апикальные атомы Cl (длины связей $\text{Te}-\text{Cl}$ 2,483; 2,491 Å) образуют между собой угол 171,7°; экваториальные положения заняты третьим атомом Cl (длина связи $\text{Te}-\text{Cl}$ 2,406 Å), бидентатным органическим лигандом (длина связи $\text{Te}-\text{C}$ 2,114 Å) и НЭП. Особый интерес представляет внутримолекулярная координационная связь $\text{Te} \leftarrow \text{N}$. Длина ее 2,417 Å намного меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов (3,70 Å) и приближается к длинам обычных ковалентных связей $\text{Te}-\text{N}$. Молекула мономерна; в ней не обнаружены какие-либо контакты $\text{Te} \cdots \text{Cl}$, которые меньше, чем сумма ван-дер-ваальсовых радиусов.

Полидентатность органического лиганда в 2,6-диацетилпиридинтеллуртрихлориде [49] приводит к структуре нового типа, не встречавшейся ранее в ряду органилтеллуртригалогенидов (рис. 10). Координационный

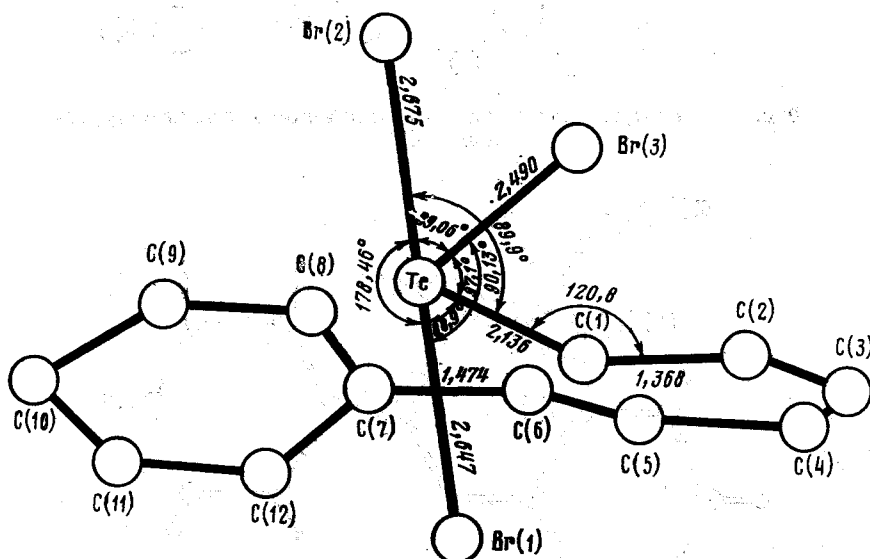


Рис. 7. Геометрия молекулы 2-бисфенилазотеллуртрибромида [51]

полиэдр атома Te может быть описан как искаженная пентагональная бипирамида с двумя аксиальными связями $\text{Te}-\text{Cl}$ (2,492 и 2,500 Å); экваториальные положения заняты атомом Cl ($\text{Te}-\text{Cl}_{\text{экв}}$ 2,431 Å), тремя атомами тридентатного органического радикала: углеродом ($\text{Te}-\text{C}$ 2,129 Å), азотом ($\text{Te} \cdots \text{N}$ 2,402 Å), кислородом ($\text{Te} \cdots \text{O}$ 2,878 Å) и НЭП. Длины последних двух связей, хотя и превышают суммы ковалентных радиусов соответствующих элементов (Te, N 2,07 Å; Te, O 2,03 Å), однако, намного меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов этих элементов (Te, N 3,70 Å; Te, O 3,60 Å [56]). Наличие координационных связей $\text{Te}-\text{N}$, $\text{Te}-\text{O}$ подтверждается также данными ИК-спектроскопии: смещение колебаний пиридинового цикла от 997 см^{-1} в 2,6-диацетилпиридине до 1012 см^{-1} в трихлориде; две полосы карбонильного поглощения при 1676 и 1712 см^{-1} , наблюдающиеся в свободном 2,6-диацетилпиридине, замещаются в теллуртрихлориде одним колебанием при 1707 см^{-1} [49]. Интересно также, что наличие координационных связей в данном трихлориде существенно повышает его стабильность к гидролизу.

ИК-Спектры и спектры Мессбауэра органилтеллуртригалогенидов,

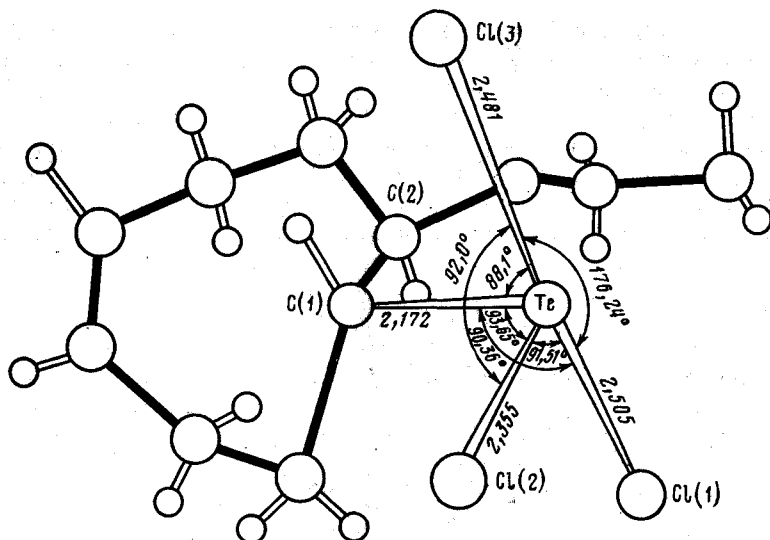


Рис. 8. Геометрия молекулы 8-этоксн-4-циклооктенилтеллуртрихлорида [47]

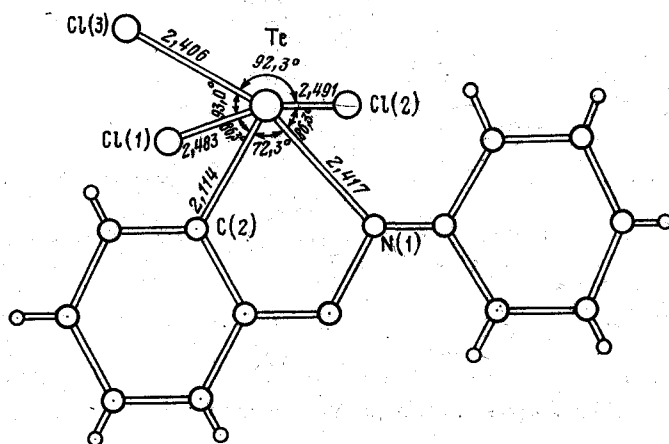


Рис. 9. Геометрия молекулы (2-фенилазофенил-С, N')теллуртрихлорида [48]

главным образом арильных производных, рассмотренные в работах [58—63] и [64—67] соответственно, в общем согласуются с данными РСА. Благодаря многообразию связей $\text{Te}-\text{Hal}$, обнаруженных в σ -теллуранах RTeX_3 , они представляют интерес для спектроскопии ЯКР. Однако данные по спектрам ЯКР этих соединений в литературе пока отсутствуют.

Вопрос об агрегации органилтеллуртригалогенидов в растворах важен для химии комплексных соединений на их основе. Данные по электропроводности в ацетонитриле, ацетоне, нитробензоле свидетельствуют о том, что органилтеллуртрихлориды [68—71] не диссоциируют на ионы. Органилтеллуртрибромиды и -триодиды в этих же растворителях по данным работ [70, 71] диссоциируют на ионы (RTeX_2^+ и X^-), хотя в работе [61] утверждается, что CH_3TeBr_3 — неэлектролит в нитробензоле. В то же время арилтеллуртригалогениды, содержащие в ядре amino(диметиламино)группы, независимо от природы галогена, в перечисленных выше

растворителях ведут себя как электролиты типа 1 : 1 [63, 72]. Это обусловлено, вероятно, большей полярностью связей $\text{Te}-\text{Hal}$ в последних соединениях, из-за наличия в них сильных электронодоноров — амино(диметиламино)групп.

Результаты криоскопических исследований органилтеллуртригалогенидов, в общем, согласуются с данными по электропроводности. Арилтеллуртрихлориды (за исключением амино(диметиламино)производных) мономерны в растворах, обнаруживая слабую ассоциацию с повышением

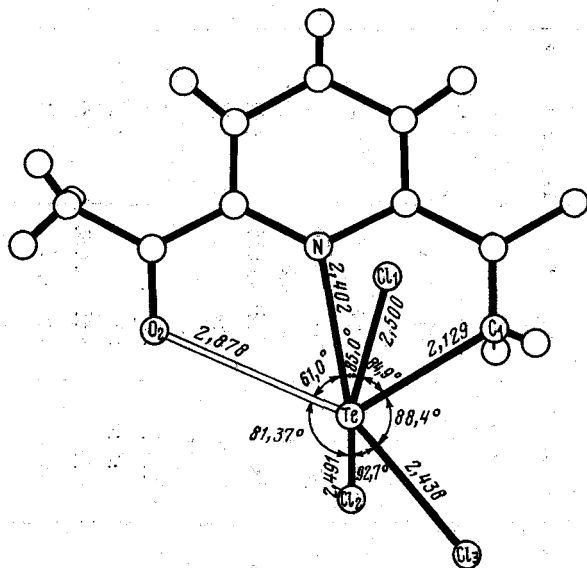


Рис. 10. Геометрия молекулы 2,6-диацетилпиридинтеллуртрихлорида [49]

концентрации [39, 68—70], а -трибромиды и -трииодиды частично диссоциированы [63, 70—72]. В случае же метилтригалогенидов в бензоле существует мономер-димерное равновесие [60, 61], причем метилтеллуртрибромид более ассоциирован, чем его хлорный аналог.

6) Строение σ -теллуранов R_2TeX_2

Из диорганителлурдигалогенидов методом РСА наиболее изучены диорганителлурдихлориды [43, 73—81]. Другие теллурдигалогениды: дифториды [82], дибромиды [83] и диiodиды [84, 85] представлены единичными примерами. В обзоре не рассматриваются подробно циклические σ -теллураны, сведения о которых можно найти в работах [2, 86, 87]. Наиболее важные в структурном отношении характеристики диорганителлурдигалогенидов представлены в табл. 2.

σ -Теллураны R_2TeX_2 характеризуются тригонально-бипирамидальным расположением лигандов вокруг атома теллура, причем атомы галогенов всегда занимают аксиальные положения. Углы $\text{X}-\text{Te}-\text{X}$ меньше 180° , что свидетельствует о том, что атомы галогенов испытывают большее отталкивание от НЭП теллура, чем от экваториальных органических групп. Исключение составляет дифенилтеллурдибромид, в случае которого угол $\text{Br}-\text{Te}-\text{Br}$ превышает 180° [83]. Стерические взаимодействия между атомами брома и фенильными кольцами [83] не могут быть причиной возрастания угла, так как в ди(4-хлорфенил)теллурдиiodиде [85],

Таблица 2

Средние длины связей (А) и валентные углы (град.) в молекулах σ -теллуранов R_2TeX_2

Соединение	Te—X	Te—C	X—Te—X	C—Te—C	Te...X ^а	Te...X/Te—X ^б	Тип ассоциата	Ссылки
$(C_6H_5)_2TeF_2$	2,006	2,115	173,1	96,1	3,208	1,60	A ^в	[82]
$(CH_3)_2TeCl_2$	2,511	2,09	172,3	98,2	3,46—3,52	1,39	A	[73, 74]
$(CH_3CHClCH_2)_2TeCl_2$	2,501	2,149	169,1	98,2	см. ^г	—	A	[75]
$(C_6H_5)_2TeCl_2$	2,506	2,107	175,54	99,01	3,677	1,47	A	[43]
$C_6H_5TeCl_2C_6H_4Br-4$	2,513	2,114	176,3	95,05	3,413—3,723	1,41	B	[76]
$(4-BrC_6H_4)_2TeCl_2$	2,500	2,131	178,24	96,1	4,67—5,54	1,86	A ^д	[77]
$(4-CH_3OC_6H_4)_2TeCl_2$	2,519	2,112	178,35	96,45	3,446—3,675	1,41	B	[78]
$(4-HO-3-CH_3C_6H_3)_2TeCl_2$	2,518	2,104	174,8	99,2	3,884	1,54	A ^е	[79]
$(2-ClC_6H_{10}-цикло)_2TeCl_2$	2,493	2,19	177,6	103,0	см. ^г	—	—	[80]
$(2-ClC_6H_{10}-цикло)TeCl_2-C_6H_4CH_3-4$	2,485	2,16	176,4	101,0	см. ^г	—	—	[81]
$(C_6H_5)_2TeBr_2$	2,682	2,16	182,2	95,35	3,93	1,47	A	[83]
$(CH_3)_2TeI_2$	2,924	2,127	177,9	95,0	3,659—4,030	1,33	A	[84]
$(4-ClC_6H_4)_2TeI_2$	2,935	2,115	173,5	101,1	4,13—4,46	1,46	A	[85]

^а Для вторичных связей в ряде случаев приводятся крайние пределы длины связей; ^б взяты средние арифметические значения длины отдельных типов связей; ^в A — бесконечные цепи, B — тетрамеры; ^г данные отсутствуют; ^д цепи образованы за счет вторичных взаимодействий $Te...Br$ (3,71, 3,80 А); ^е цепи образованы за счет межмолекулярных водородных связей $O-H...Cl$ (2,45 А).

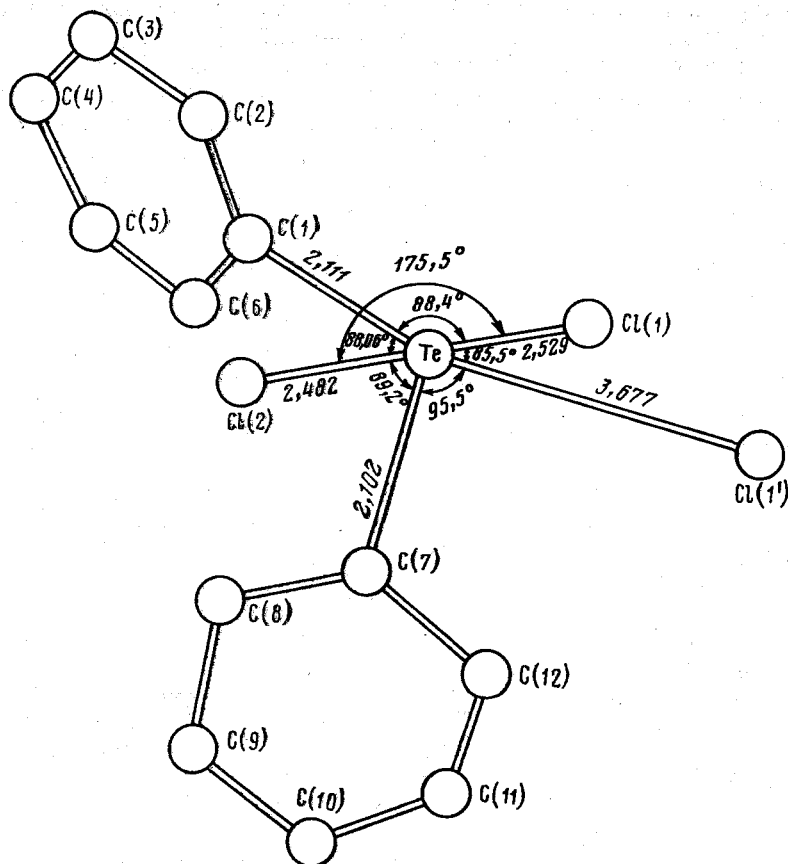


Рис. 11. Геометрия молекулы дифенилтеллурдихлорида [43]

содержащем более объемистые атомы иода, валентный угол I—Te—I меньше 180°. Строение дифенилтеллурдихлорида [43] представлено на рис. 11.

В большинстве исследованных σ -теллуранов R_2TeX_2 обнаружены вторичные взаимодействия $Te...X$, наиболее слабые для дифторидов. Длины этих связей меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов соответствующих элементов, но существенно превышают длины мостиковых связей $Te-X$ в σ -теллуранах $RTeX_3$. Атомы галогенов вторичных связей дополняют координацию теллура до октаэдрической. Эти взаимодействия связывают отдельные молекулы в бесконечные цепи или тетрамеры. Отношение длин связей $Te...X/Te-X$ позволяет грубо оценить степень межмолекулярной ассоциации соответствующих диорганилтеллурдигалогенидов. Наименее ассоциированы дифториды; диалкилтеллурдигалогениды более ассоциированы, чем диарильные производные.

В некоторых σ -теллуранах R_2TeX_2 вторичные взаимодействия $Te...X$ не существенны и более короткими оказываются вторичные связи с участием других атомов. В ди(4-бромфенил)теллурдихлориде [7] наиболее короткие взаимодействия $Te...Cl$ (4,67; 5,54 Å) существенно превышают сумму ван-дер-ваальсовых радиусов Te и Cl (4,0 Å [56]). Отдельные молекулы в этом соединении связываются слабыми вторичными взаимодействиями $Te...Br$ (3,71; 3,80 Å), длины которых меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов Te и Br (4,15 [56]). Вторичные взаимодействия $Te...Cl$ (3,884 Å) не играют важной роли и в ди(4-окси-3-метилфенил)тел-

лурдихлориде [79]. Энергетически более благоприятными оказываются межмолекулярные водородные связи $O-H \cdots Cl$ (2,45 Å).

Особый интерес представляют вторичные взаимодействия с участием тяжелых атомов (теллура и иода) в молекулах диорганилтеллурдигалогенидов. Окраска этих соединений, изменяющаяся от оранжевой до темно-фиолетовой, определяется природой межмолекулярных связей ($Te \cdots I$ или $I \cdots I$). Менее окрашенные в кристаллическом состоянии соединения обладают только межмолекулярными связями $Te \cdots I$, а темно-фиолетовые содержат, в основном, межмолекулярные связи $I \cdots I$. Действительно, в темно-фиолетовых ди(4-хлорфенил)теллурдииодиде [85] и 1-тиа-4-теллурациклогексан-1,1-дииодиде [88] межмолекулярные связи являются связями типа $I \cdots I$, длина которых составляет 3,85; 4,14 Å для первого и 3,66; 3,90 — для второго соединения. В то же время в желто-оранжевом 3,4-бензо-1-теллурациклопентан-1,1-дииодиде [89, 90] ($Te \cdots I$ 3,653; 3,878 Å), светло-красном 1-окса-4-теллурациклогексан-1,1-дииодиде [91] ($Te \cdots I$ 3,692; 3,814 Å), феноксателлури-10,10-дииодиде [92] ($Te \cdots I$ 3,74; 3,79 Å) и красным дибензотеллуурофен-5,5-дииодиде [93] ($Te \cdots I$ 3,696; 3,617 Å) наблюдаются лишь вторичные связи $Te \cdots I$.

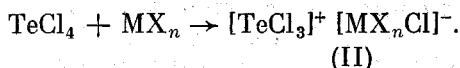
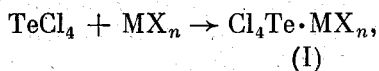
ИК-Спектры σ -теллуранов R_2TeX_2 [58, 94—97] согласуются с тригонально-бипирамидальным строением молекул этих соединений [94, 96, 97]. Спектры Мессбауэра диорганилтеллурдигалогенидов, свидетельствующие о том, что независимо от природы галогенов, эти соединения имеют одинаковое строение в кристаллическом состоянии, рассмотрены в работах [64—67, 98].

Сведения о спектрах ЯКР соединений типа R_2TeX_2 весьма ограничены [99, 100]. В спектре ЯКР ^{35}Cl диметилтеллурдихлорида [99] обнаружены 2 резонансные линии, а в спектрах ЯКР дифенильных производных $(C_6H_5)_2TeX_2$ ($X = Cl, Br, I$) — одна [100]. Если первый результат согласуется с данными РСА [73, 74] (неэквивалентность связей $Te-Cl$), то данные по дифенилтеллурдигалогенидам — нет. По данным работы [99] связь $Te-Cl$ в $(CH_3)_2TeCl_2$ является более ионной, чем в $TeCl_4$.

В отличие от органилтеллуртрибромидов и -трийодидов, которые диссоциируют в растворе на $RTeX^+$ и X^- , σ -теллураны R_2TeX_2 по данным измерения электропроводности не являются электролитами [61, 69—71]. Об этом же свидетельствуют и результаты определения молекулярных весов. Исключение составляет 3,4-бензо-1-теллурациклопентан-1,1-дииодид [89], который в ДМФА имеет проводимость, типичную для электролита типа 1 : 1, а найденный молекулярный вес этого соединения значительно ниже теоретического, что свидетельствует о существовании его в ионной форме.

III. ДОНОРНЫЕ СВОЙСТВА ТЕТРАГАЛОГЕНИДОВ ТЕЛЛУРА И σ -ТЕЛЛУРАНОВ

Тетрахлорид теллура и его органические производные проявляют донорные свойства при взаимодействии с кислотами Льюиса. Образующимся комплексам приписывают обычно одну из двух альтернативных структур: донорно-акцепторную (I) или ионную (II)



Выводы о существовании структур (I) или (II) базируются в основном на данных колебательной спектроскопии [17, 29, 30, 101, 102—104].

В спектрах КР комплекса TeCl_4 с AlCl_3 в расплаве и твердой фазе обнаружены полосы в области $343\text{--}345\text{ см}^{-1}$, характерные для аниона AlCl_4^- , что свидетельствует в пользу структуры (II) [101]. Об этом же свидетельствуют и данные РСА этого комплекса [17]. Структура данного комплекса построена из слоев, образованных сильно искаженными октаэдрами, в которых три терминальных атома хлора находятся значительно ближе к атому Те, чем три других, которые, в свою очередь, входят в состав тетраэдров AlCl_4^- (рис. 12).

На основании анализа колебательных спектров сделан вывод о ионном характере кристаллических комплексов $\text{TeCl}_3^+ \cdot \text{AlCl}_4^-$, $\text{TeCl}_3^+ \cdot \text{SbCl}_6^-$, $\text{TeCl}_3^+ \cdot \text{AsF}_6^-$, $\text{PCl}_6^- \cdot \text{TeCl}_7^+$ и их растворов в растворителях различной

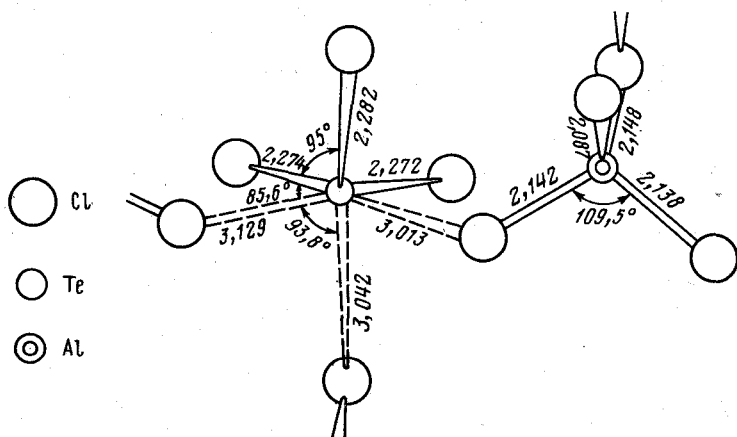


Рис. 12. Кристаллическая структура комплекса $\text{TeCl}_4 \cdot \text{AlCl}_3$ [17]

полярности — бензоле и ацетонитриле [30]. Однако более детальное исследование спектров КР комплекса $\text{TeCl}_4 \cdot \text{SbCl}_5$ в твердом состоянии [102] показало, что он по строению подобен молекулярному комплексу $\text{SeCl}_4 \cdot \text{SbCl}_5$ и является донорно-акцепторным. В высокополярном нитрометане он диссоциирует на ионы TeCl_4^+ и SbCl_6^- . Интересно отметить, что твердый свежеприготовленный комплекс $\text{TeCl}_4 \cdot \text{SbCl}_5$ является ионным и метастабильным соединением. Длительное выдерживание его при комнатной температуре ведет к исчезновению полос, характерных для иона SbCl_6^- [102].

Комплексы TeCl_4 с BCl_3 в полярных растворителях обладают электропроводностью, типичной для электролитов типа 1 : 1 [104], что указывает на наличие ионов TeCl_3^+ и BCl_4^- . Это подтверждается данными ИК-спектроскопии [105]. Интересно отметить, что TeCl_4 и VBr_3 при взаимодействии количественно дают TeBr_4 , но последний с VBr_3 не реагирует [106].

Взаимодействие TeF_4 со SbF_5 [107] приводит к образованию трифтортеллуру(IV)-μ-фтор-бис-(пентафторантимоната(VI)), имеющего также ионную структуру $\text{TeF}_3^+ \cdot \text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ со значительным взаимодействием между ионами посредством атомов фтора. При взаимодействии же TeCl_4 с галогенидами металлов III группы (AlBr_3 , GaBr_3 , GaCl_3) [108] образуются прочные, высокополярные комплексы состава 1 : 1, имеющие донорную природу.

Выводы о строении комплексов σ-теллуранов с кислотами Льюиса, как правило, также основываются на анализе колебательных спектров, и эти системы рассматриваются как ионные [109, 110]. Возможность образования катионов RTeCl_2^+ продемонстрирована серией нерастворимых

в неполярных растворителях комплексов органилтеллуртрихлоридов со SbCl_5 [109]. Ионное строение этих комплексов, отвечающих составу $\text{RTeCl}_3 \cdot \text{SbCl}_5$, следует из подобия их ИК-спектров спектрам ионных комплексов $\text{RSeCl}_3 \cdot \text{AlCl}_3$ [109] и обнаружения полос, характерных для иона SbCl_6^- [110].

Особый интерес представляет взаимодействие RTeCl_3 с AlCl_3 . В ряде работ постулируется образование соединений типа $[\text{RTeCl}_2]^+[\text{AlCl}_4]^-$. Действительно, $\text{C}_6\text{H}_5\text{TeCl}_3$ не взаимодействует с бензолом с образованием $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TeCl}_2$ [111], а 2-трихлортеллуриодифенилметан не циклизуется в 10,10-дихлортеллуриоксантен в отсутствие AlCl_3 [112]. Добавление же AlCl_3 позволяет осуществлять указанные превращения благодаря повышению электрофильного характера трихлортеллуриогруппы в указанных арилтеллуртрихлоридах, вероятно, за счет образования комплексов $[\text{RTeCl}_2]^+[\text{AlCl}_4]^-$.

Таким образом, в большинстве цитированных работ, выполненных с применением колебательной спектроскопии, делается вывод о ионном характере комплексов TeCl_4 и σ -теллуранов с кислотами Льюиса. Комплексы, по мнению авторов [30, 101, 102, 104, 109, 110] образуются за счет переноса иона Cl^- от теллуросодержащего донора к акцептору. Но этот механизм нельзя считать единственно возможным. Многое зависит от силы кислоты Льюиса и характера среды, в которой находятся комплексы. Так, комплексы R_2TeI_2 с I_2 по данным ИК-, УФ- и масс-спектроскопии в кристаллическом состоянии обладают искаженным октаэдрическим строением и являются донорно-акцепторными [113, 114]. Этот вывод следует также из работы [115], в которой изучена кристаллическая и молекулярная структура тетраиодида диметилтеллурида, имеющего строение молекулярного аддукта, в котором отдельные молекулы $(\text{CH}_3)_2\text{TeI}_2$ и I_2 связаны, в основном, межмолекулярными связями $\cdots\text{I}\cdots\text{I}\cdots\text{I}$. При взаимодействии диалкилтеллуриодиодов со смешанными галогенидами также образуются молекулярные комплексы $\text{R}_2\text{TeI}_2 \cdot \text{IX}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) [116].

Приведенные данные касались строения комплексов TeCl_4 и σ -теллуранов с кислотами Льюиса в кристаллическом состоянии или в растворах высокополярных растворителей. Однако при переходе к неполярным растворителям эти системы приобретают качественно иное строение. Дипольные моменты комплексов TeCl_4 с галогенидами металлов IIIA группы, имеющие состав $\text{TeCl}_4 \cdot \text{MX}_3$ ($\text{MX} = \text{AlBr}_3, \text{GaCl}_3, \text{GaBr}_3$), лежат в пределах 6—10 Д [35]. Такая полярность не позволяет приписать этим комплексам строение ионных пар. С другой стороны, мостиковые структуры, образование которых, априори, нельзя исключить, должны иметь существенно меньшие величины дипольных моментов. На основе этих данных и отсутствия электропроводности в бензоле следует вывод о донорно-акцепторной природе этих комплексов [35]. Связь в них осуществляется за счет НЭП атома теллура и вакантных орбиталей центрального атома кислоты Льюиса и, судя по калориметрическим и диэлькометрическим данным, она достаточно прочна и полярна. Сопоставление ИК-спектров растворов этих комплексов в бензоле с ИК-спектрами типичных донорно-акцепторных систем $\text{R}_2\text{S} \cdot \text{MX}_3$ [117] обнаруживает практически полную идентичность спектров в области поглощения акцептора. К аналогичному выводу о природе связи в комплексах σ -теллуранов RTeX_3 и R_2TeX_2 со SbCl_5 в бензоле приходят авторы работ [118, 119]. Особенностью последних систем является также образование комплексов состава $\text{D} \cdot 3\text{SbCl}_5$ (D — молекула донора) [118]. Исключением является система $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TeI}_2 + \text{SbCl}_5$, в которой, вероятно, происходит обмен галогенов [119]. Данные комплексного термического анализа свидетельствуют о молекулярном характере образующихся комплексов [119]. Дипольные моменты комплексов состава 1 : 1 находятся в пределах 6—8 Д, а комп-

лексов состава 1 : 3—10—13 Д, что указывает на ионное строение последних [118]. Обнаруженная в нитробензоле электропроводность комплексов простейшего состава [118] не исключает их донорно-акцепторной природы. Судя по теплотам образования комплексов, электронодонорная способность атома теллура в *o*-теллуранах определяется, в первую очередь, числом ароматических радикалов и их природой [119, 120].

IV. АКЦЕПТОРНЫЕ СВОЙСТВА ТЕТРАГАЛОГЕНИДОВ ТЕЛЛУРА И *o*-ТЕЛЛУРАНОВ

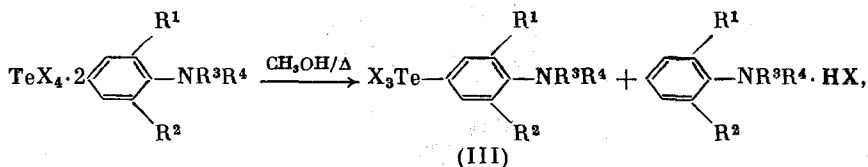
1. Акцепторные свойства тетрагалогенидов теллура

Относительно низко расположенные вакантные *d*-орбитали атома теллура обуславливают электроноакцепторные свойства его тетракоординированных производных, исследованию которых посвящено большое количество работ. Значительная часть их связана с изучением акцепторных свойств тетрагалогенидов теллура, являющихся кислотами Льюиса средней силы по отношению к различным N-, P-, O-, S-, Se-содержащим органическим донорам. Комплексы, как правило, выделены в твердом состоянии и изучены различными физико-химическими методами.

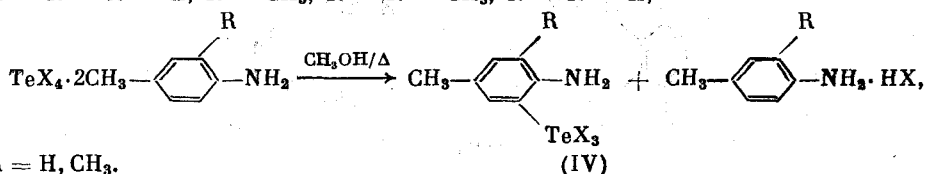
а) Комплексы с N-донорами

В литературе, посвященной исследованию акцепторных свойств тетрагалогенидов теллура, наибольшее внимание уделено их взаимодействию с N-содержащими основаниями. С алифатическими аминами: триметиламином и тетраметилэтилендиамином TeF_4 образует кристаллические аддукты состава 2 : 1¹ и 1 : 2 [121]. В ИК-спектрах этих систем обнаруживаются полосы, характерные для аниона TeF_5^- [122], что позволило приписать им ионное строение $[\text{TeF}_3 \cdot \text{L}_2]^+ [\text{TeF}_5]^-$ и $[\text{TeF}_3 \cdot \text{L}]^+ [\text{TeF}_5]^-$ соответственно. Для катиона $[\text{TeF}_3 \cdot \text{L}_2]^+$ предложена структура октаэдра, в котором атом теллура находится в окружении трех атомов фтора, двух донорных атомов лиганда, находящихся в *цис*-положении, и НЭП в одной из вершин. Характер взаимного расположения монодентатных лигандов в комплексе выяснен не был [121].

Ароматические амины [72, 123—126] при взаимодействии с TeX_4 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) образуют комплексы состава 2 : 1, малорастворимые в обычных органических растворителях. Однако при длительном нагревании этих комплексов в абсолютном метаноле происходит электрофильное замещение в *п*-положении (по отношению к аминогруппам) одного из ароматических колец с образованием теллуригалогеидов (III), или, если *п*-положение заметно — в *о*-положение (IV) [72, 123].



$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{H}$; $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$; $\text{R}^4 = \text{CH}_3$; $\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{H}$; $\text{R}^2 = \text{R}^4 = \text{CH}_3$;
 $\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{H}$; $\text{R}^2 = \text{CH}_3$; $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$; $\text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{H}$,



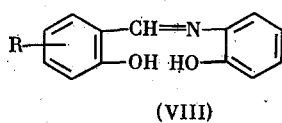
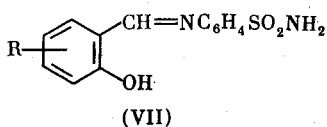
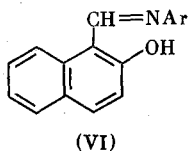
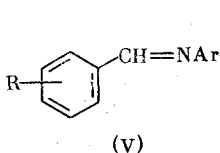
¹ При обозначении состава комплексов здесь и далее первая цифра означает количество донорных, а вторая — акцепторных молекул.

При взаимодействии TeCl_4 с гетероциклами, содержащими sp^2 -гибридизованный атом азота, образуются, в основном, комплексы состава 2 : 1 [29, 127—130]. С бидентатным 2,2'-бипиридилом образуются аддукты состава 1 : 1 [128] и только для пиридина было отмечено образование комплексов обоих составов [29, 31]. Эти соединения по данным кондуктометрии и колебательной спектроскопии имеют ионный характер [29]. Анионом служит Cl^- , а катион $[\text{TeCl}_3 \cdot \text{L}_2]^+$ представляет собой псевдооктаэдр с НЭП в одной из вершин. Рентгеноструктурный анализ показал *транс*-октаэдрическое строение аддукта TeCl_4 с пиридином состава 2 : 1 [131]. В этом случае НЭП атома теллура не является стереоактивной.

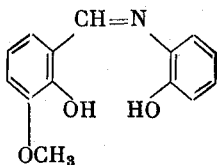
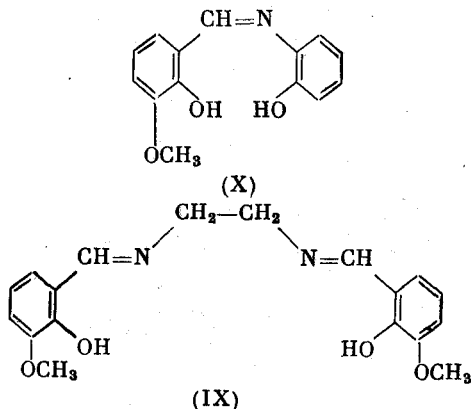
В отличие от TeCl_4 , TeF_4 при реакции с пиридином образует только аддукт состава 1 : 1 [132]. При обработке его водной HF образуются более сложные фториды: $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{TeF}_5$, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH})_2 \cdot \text{TeF}_6$.

Тиопиколинамиды [130] взаимодействуют с TeCl_4 с образованием комплексов состава 2 : 1. Из анализа данных ИК- и ПМР-спектроскопии следует, что координация атома теллура осуществляется пиридиновым атомом азота и атомом азота тиоамидной группы. Судя по величинам молярной электропроводности в растворах диметилформамида, эти комплексы можно отнести к электролитам типа 1 : 2.

Тетрахлорид теллура проявляет акцепторные свойства также по отношению к гидразонам [133] и шиффовым основаниям (V)—(VIII) [134—136], с которыми он образует комплексы в основном состава 2 : 1. Комплексы с азометинами типа (VII) обладают антибактериальными свойствами [135].



Однако с азометинами (IX), (X) [138] TeCl_4 дает комплексы состава 1 : 1. Неясна причина противоречий работ [136, 138], так как использованные в обеих работах донорные молекулы (VIII), (IX) имеют очень близкое строение.



По смещению полос валентных колебаний связи $\text{C}=\text{N}$ в ИК-спектрах аддуктов по сравнению с исходными основаниями Шиффа в работах [134,

135, 137] сделан вывод об образовании координационных связей $N \rightarrow Te$ за счет НЭП азометиновых атомов азота.

б) Комплексы с О-донорами

Тетрахлорид теллура проявляет акцепторные свойства по отношению к атому кислорода, входящему в состав группы $C=O$, $N \rightarrow O$, $P \rightarrow O$, $S \rightarrow O$. При взаимодействии $TeCl_4$ с ацетамидом и его производными [138] и 2-оксибензальацетофенонами [139] образуются комплексы состава 2 : 1, в которых, судя по данным ИК-спектроскопии, координация атома теллура осуществляется карбонильным атомом кислорода. Электропроводность растворов комплексов $TeCl_4$ с ацетамидом и его производными, характерная для электролитов типа 1 : 1, позволила приписать комплексам строение $[TeCl_3L_2]^+Cl^-$ [138].

N-Окиси пиридина [31] и 2,6-лутидина [140] при взаимодействии с $TeCl_4$ образуют комплексы состава 2 : 1 (N-окись пиридина дает также комплекс 1 : 1). Кондуктометрические измерения и анализ ИК-спектров позволили сделать вывод об ионном строении комплексов N-окиси пиридина [31], содержащих в качестве аниона Cl^- . Расщепление полос валентных колебаний группы $N \rightarrow O$ в ИК-спектре комплекса 2,6-лутидина, аналогичное найденному для *цис*-октаэдрических комплексов $MCl_4 \cdot 2L$ ($M = Hf, Ta, Th$; $L = R_nYO$, $Y = N, P, S$ и т. д., $n = 3, 2$), позволили приписать первым также *цис*-расположение лигандов [140].

Диалкилсульфоксиды образуют с $TeCl_4$ комплексы составов 2 : 1 и 1 : 1. Это характерно, в частности, для диметилсульфоксида [20]. Комплекс простейшего состава является молекулярным соединением как в растворе, так и в кристаллическом состоянии, что следует из величины дипольного момента, определенного в бензоле и спектра ЯКР ^{35}Cl в твердой фазе. Данные же электропроводности для комплексов состава 2 : 1 указывают на ионное строение $[TeCl_3 \cdot 2(CH_3)_2SO]^+Cl^-$. Полагают [20], что структуры комплексов обоих типов построены из октаэдров, одна из вершин которого в комплексе состава 1 : 1 занята НЭП атома теллура. Дидиклогексилсульфоксид дает с $TeCl_4$ комплекс простейшего состава [120]. Аналогичный состав имеют и комплексы $TeCl_4$ с диэтиловым и дибутиловым эфирами, изученные методом диэлькометрического титрования [35].

По данным диэлькометрии в концентрационных условиях изомолярных серий в растворах бензола $TeCl_4$ образует с $(C_6H_5)_3PO$ комплексы двух составов 1 : 1 и 2 : 1 [141]. Они, судя по величинам дипольных моментов, являются донорно-акцепторными. Вероятно, что в комплексе состава 1 : 1 одна из вершин октаэдра занята НЭП теллура, октаэдрический комплекс состава 2 : 1 имеет *цис*-строение.

в) Комплексы с S-донорами

По данным методов дипольных моментов и калориметрического титрования $TeCl_4$ образует с диалкилсульфидами ($(C_3H_7)_2S$, $(C_7H_{15})_2S$) комплексы состава 1 : 1 [20, 35]. Дипольные моменты комплексов (5—9 Д) и низкие значения электропроводности в бензоле указывают на их донорно-акцепторную природу. Комплексы простейшего состава образуются и при взаимодействии $TeCl_4$ с сульфидами $RS(CH_2)_nSR$ ($R = Alk$, $n = 2—10$) [142], несмотря на наличие у последних двух атомов серы.

Большее внимание уделено исследованию комплексов, в которых в качестве донорного центра выступает sp^2 -гибридизованный атом серы. Как $TeCl_4$, так и $TeBr_4$ образуют комплексы с тетраметилтиомочевинной (ТМТМ) состава 2 : 1 [143—145]. При помощи РСА [143—145] установлено

октаэдрическое строение этих комплексов, атом серы которых находится в экваториальной плоскости в *транс*-положении. Строение комплекса $\text{TeBr}_4 \cdot 2\text{TMTM}$ приведено на рис. 13. Небольшие искажения координационного узла трактуются или как следствие эффектов упаковки [144], или как влияние НЭП атома теллура [145].

Сопоставление длинноволновых ИК-спектров комплексов TMTM в твердом состоянии и растворах [128] в свете данных РСА [143—146] позволило заключить, что и в растворах сохраняется *транс*-октаэдрическая структура. Определение молекулярных масс в растворе тетраметилсульфона и электропроводности в растворах нитробензола и тетраметилсульфона привело к выводу, что эти комплексы мономерны и слабо ионизированы [128].

N,N'-Замещенные тиомочевины также образуют комплексы состава 2 : 1 с TeCl_4 , которые неэлектропроводны в ДМФА и ДМСО [147]. По

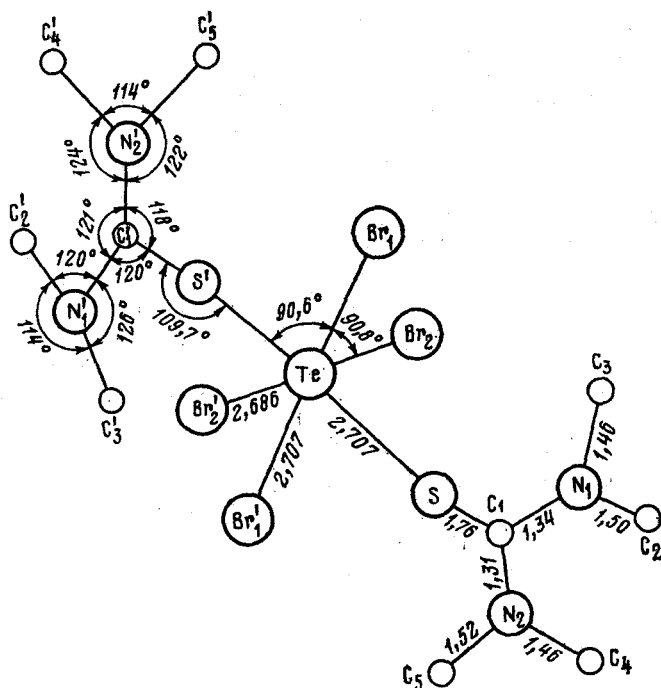


Рис. 13. Структура аддукта $\text{TeCl}_4 \cdot 2\text{TMTM}$ [143, 144]

смещению полос в области $600\text{--}700\text{ см}^{-1}$, относящихся к колебаниям групп $\text{C}=\text{S}$, сделан вывод об октаэдрической структуре этих аддуктов с апикальной S-координацией органических оснований.

Интересно отметить, что TMTM восстанавливает производные теллура (IV) в кислых растворах, что приводит к образованию комплексов Te^{II} : $\text{Te}(\text{L})\text{Cl}_2$ [143].

В качестве S-содержащих доноров могут выступать также различные тионы. Комплекс TeCl_4 с бензимидазолтионом состава 2 : 1, согласно данным РСА, имеет *цис*-конфигурацию с координацией по атомам серы [149]. В то же время аналогичный комплекс с бензтиазолтионом, выделенный из диоксанового раствора, имеет *транс*-октаэдрическое строение [150].

Аддукты типа $\text{TeX}_4 \cdot \text{L}_2$ получены также при взаимодействии TeX_4 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) с тиазолидин-2-тионом. На основе данных ИК-спектроскопии

в твердом состоянии высказано предположение об октаэдрическом строении этих комплексов [151], в которых атом Те координирован атомом азота одной молекулы лиганда и атомом серы другой.

Измерение электропроводности представленных выше систем указывает, что это электролиты типа 1 : 1, низкие значения электропроводности в растворах ДМФА объясняются тесной связью катиона и аниона.

Другой тип серосодержащих доноров, образующих комплексы состава 1 : 1 с TeCl_4 и AgTeCl_3 — тетраметил(этил)дитиооксамиды [152, 153]. Длинноволновые ИК- и КР-спектры свидетельствуют в пользу октаэдрического строения комплексов, содержащих бидентатные лиганды, координированные по атомам серы тиокарбонильных групп.

Своеобразно протекает реакция комплексообразования тетраметилтиурамдисульфида. При взаимодействии этого донора с TeX_4 ($\text{X} = \text{Cl}$, Br , I) происходит экструзия одного атома серы и образуются комплексы тетраметилтиурамсульфида с TeX_4 состава 1 : 1 [154]. Из ИК-спектров следует, что координация Те осуществляется по тионным атомам серы.

Описаны [155] также комплексы TeCl_4 с тиосемикарбазами и семикарбазами бензальдегида, салицилового альдегида, ацетофенона, 2-гидроксиацетофенона состава 1 : 1. Спектры ИК и ЯМР подтверждают координацию атома Те через азометиновый атом азота, атом серы группы $\text{C} = \text{S/O}$ и фенольный атом кислорода (если имеется в бензольном кольце).

Взаимодействие TeCl_4 с $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PS}$ приводит к комплексу простейшего состава, строение которого аналогично строению комплекса TeCl_4 с $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$, описанного выше [141].

2. Акцепторные свойства σ -теллуранов RTeX_3

В отличие от тетрагалогенидов теллура, для которых характерно образование аддуктов состава 2 : 1, органилтеллуртрихлориды образуют в основном комплексы состава 1 : 1.

Арилтеллуртрихлориды с пиридином (Py), 4-пиколином и N-окисью 4-пиколина образуют комплексы 1 : 1 [68]. Первые два комплекса, которые в растворе нитрометана ведут себя как электролиты типа 1 : 1, имеют строение $[\text{AgTeCl}_2 \cdot \text{L}]^+\text{Cl}^-$. Комплекс N-окиси 4-пиколина является слабым электролитом и отвечает формуле $\text{AgTeCl}_3 \cdot \text{L}$.

Комплексам AgTeCl_3 с бидентатными лигандами: бипиридилем, фенантролином состава 1 : 1 и комплексам 4-фенилоксибензилтеллуртрихлорида с монодентатными пиридином, N-окисью пиридина, три(n-октил)фосфинноксидом состава 2 : 1 по данным ИК-спектров и электропроводности приписано октаэдрическое строение [156]. Описаны выделенные в индивидуальном состоянии комплексы арилтеллуртрихлоридов с рядом N-, P-, O-содержащих оснований: триметиламином, пиридином, бензимидазолом, трифенилфосфином, трифенилфосфиноксидом, диметилсульфоксидом [157—159]. Состав всех комплексов 1 : 1, они частично диссоциированы в ацетонитриле, судя по электропроводности растворов. Методом калориметрического титрования в бензоле исследован состав и энтальпия образования комплекса $\text{C}_6\text{H}_5\text{TeCl}_3$ с $(\text{C}_6\text{H}_{13})_2\text{SO}$ [120].

Органилтеллуртрихлориды проявляют акцепторные свойства и по отношению к S-содержащим основаниям. В цитированной ранее работе [154] показано, что арилтеллуртригалогениды $4\text{-C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4\text{TeX}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}$, Br , I), как и тетрагалогениды теллура, взаимодействуют с тетраметилтиурамдисульфидом; при этом происходит экструзия одного атома серы и образуются комплексы тетраметилтиурамсульфида состава 1 : 2. Однако выводов о строении этих комплексов сделано не было.

Комплексы RTeCl_3 и RTeBr_3 с TMTM состава 1 : 1 [62, 160] по данным ИК- и ПМР-спектров имеют квадратно-пирамидальную структуру с ор-

ганическими заместителями в апикальном положении, тремя атомами галогенов и S-координированной молекулой лиганда в основании пирамиды. Как и в случае тетрагалогенидов теллура, взаимодействие арилтеллуртрихлоридов с тиомочевиной сопровождается восстановлением Te(IV) и образованием комплексов Te(II) [161].

В работе [141] методом дипольных моментов в концентрационных условиях изомолярных серий в растворах бензола исследовано взаимодействие ряда арилтеллуртрихлоридов с донорами типа $(C_6H_5)_3P=X$ ($X = NЭП, O, S, Se$), также с $C_6H_5PO(CH_3)_2$. Обнаружено образование комплексов состава 1 : 1 в реакциях с арилтеллуртрихлоридами и составов 1 : 1 и 2 : 1 — в случае $TeCl_4$. Величины дипольных моментов взаимодействия компонентов свидетельствуют о донорно-акцепторном характере связи между ними. Анализ величин дипольных моментов показывает, что координационный узел комплекса представляет собой псевдооктаэдр, в котором донор находится в *цис*-положении к НЭП теллура и *транс*-положении по отношению к атому хлора. В октаэдрическом комплексе $TeCl_4 \cdot (C_6H_5)_3PO$ судя по величине его дипольного момента (13, 21 Д) молекулы донора находятся в *цис*-положении по отношению друг к другу. Понижение величин дипольных моментов при переходе от комплексов $TeCl_4$ к комплексам $C_6H_5TeCl_3$ с одинаковыми донорами указывает на то, что акцепторная способность теллура в его тетракоординированных производных определяется числом непосредственно связанных с теллуrom фенильных радикалов. Интересно отметить [162], что при взаимодействии $ArTeCl_3$ с тиосемикарбазами (ТСК) бензальдегида, салицилового альдегида, ацетофенона и 2-гидроксипропанофенона образуются трехкоординированные комплексы Te(II) ионного типа $[ArTe(ТСК)_2]^+Cl^-$ с координацией атома Te через атом серы.

3. Акцепторные свойства σ -теллуранов R_2TeX_2

Данные по акцепторной способности диорганителлурдигалогенидов весьма ограничены. Выделены комплексы $(C_6H_5)_2TeCl_2$ [157] и $(C_6H_5)_2 \cdot Te(NO_3)_2$ [163] с некоторыми N-, P-, O- и S-содержащими основаниями Льюиса: триметил- и триэтиламинами, пиридином, трифенилфосфином, пиридин-N-оксидом, тетраметилтиомочевиной, трифенилфосфиноксидом и др., имеющие состав 1 : 1. Исследованы также аддукты состава 2 : 1 дициклогексилтеллурдигалогенидов [164], α, α -бис-пропиофенонтеллурдигалогенидов [165], дифенацителлурдигалогенидов [166] с такими N-содержащими донорами, как диэтиламин, пиридин, пиперидин, морфолин, пирролидин. Спектральные исследования (ИК и ПМР) показывают, что если исходные тетракоординированные соединения теллура обнаруживают кето-енольную таутомерию, то аддукты существуют в основном в кетоформе. Методом калориметрического титрования в бензоле исследованы комплексы $(C_6H_5)_2TeCl_2$ с $(C_6H_{13})_2SO$ [120] состава 1 : 1. Сравнение энтальпии реакции образования этого комплекса с аналогичными величинами для комплексов $TeCl_4$ и $C_6H_5TeCl_3$ с тем же донором позволяет заключить, что акцепторная способность теллуросодержащих соединений падает с увеличением числа фенильных радикалов в молекуле акцептора.

Приведенные в работе [167] данные по ряду комплексов «дибензотеллурофендихлорида с различными донорами ошибочны. Соединение, которому авторы приписали строение дибензотеллурофендихлорида, на самом деле таковым не является.

* * *

Приведенные в обзоре литературные данные свидетельствуют о том, что несмотря на значительное количество работ, посвященных комплексам

тетрагалогенидов теллура и σ -теллуранов, эта область координационных соединений нуждается в дальнейших исследованиях. Если акцепторные свойства соединений теллура более или менее изучены, то их донорная способность, особенно σ -теллуранов, исследована весьма слабо. Между тем комплексы такого типа могут играть важную роль в химии производных тетракоординированного теллура. Практическое отсутствие энергетических характеристик комплексообразования производных тетракоординированного теллура делает необходимым планомерные и систематические исследования в этой области. До сих пор исследования ограничивались узким набором σ -теллуранов. В связи с этим определенный интерес представляет изучение комплексообразования σ -теллуранов с широким варьированием электронной и стерической природы заместителей при атоме теллура, равно как и природы органических доноров и акцепторов, участвующих в комплексообразовании. Подобного рода исследования позволят установить закономерности в изменении донорных и акцепторных свойств σ -теллуранов в зависимости от природы и количества атомов галогенов и органических радикалов при атоме теллура. Определенный интерес для проблемы конкурентной реакционной способности могут представить результаты изучения комплексообразования σ -теллуранов $R\text{TeX}_3$ и $R_2\text{TeX}_2$, в которых атом теллура вовлечен во внутримолекулярное взаимодействие с атомом или группами атомов, входящих в состав тех же молекул. К исследованиям комплексов на основе производных тетракоординированного теллура следует шире привлекать методы рентгеноструктурного анализа и ЯКР. Наконец, вполне вероятно, что некоторые комплексы теллура могут найти практическое применение, о котором, за исключением данных по антибактериальным свойствам комплексов тетрахлорида теллура с основаниями Шиффа, содержащими сульфамидные группы, ничего не известно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Irgolic K. // The Organic Chemistry of Tellurium. New York; London; Paris: Gordon and Breach, 1974.
2. Садеков И. Д., Максименко А. А., Минкин В. И. // Химия теллуриорганических соединений. Ростов-на-Дону: Изд-во Рост. ун-та, 328 с.
3. Engman L. // Acc. Chem. Rev. 1985. V. 18. P. 274.
4. Petragnani N., Commasato J. V. // Synthesis. 1986. P. 1.
5. Садеков И. Д., Рыжков Б. Б., Минкин В. И. // Успехи химии. 1987. Т. 56. С. 586.
6. Гиллеспи Р. // Геометрия молекул. М.: Мир, 1975. 278 с.
7. Stevenson D. P., Schomaker V. // J. Amer. Chem. Soc. 1940. V. 62. P. 1267.
8. Cordes A. W., Kruh R. F. // Acta Crystallogr. 1964. V. 17. P. 756.
9. Buss B., Krebs B. // Angew. Chem. 1970. B. 82. S. 446.
10. Buss B., Krebs B. // Inorg. Chem. 1971. V. 10. P. 2795.
11. Krebs B., Buscher K. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1980. B. 463. S. 56.
12. Blackmore W. R., Abrahams S. C. // Acta Crystallogr. 1956. V. 9. P. 295.
13. Krebs B., Paulat V. // Ibid. 1976. V. B32. P. 1470.
14. Paulat V., Krebs B. // Angew. Chem. 1976. B. 88. S. 28.
15. Edwards A. J., Hewaidi F. I. // J. Chem. Soc. A. 1968. P. 2977.
16. Kniep R., Korte L., Krysch R. et al. // Angew. Chem. 1984. B. 96. S. 351.
17. Krebs B., Buss B., Alena D. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1971. B. 386. S. 257.
18. Hazell A. C. // Acta Chem. Scand. 1966. V. 20. P. 165.
19. Schmitt A., Zeil W. // Z. Naturforsch. 1963. B. 18A. S. 428.
20. Гольдштейн И. П., Гурьянова Е. Н., Волков А. Д. и др. // Журн. общ. химии. 1973. Т. 43. С. 1669.
21. Okuda T., Yamada K., Furukawa Y. et al. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1975. V. 48. P. 392.
22. Okuda T., Yamada K., Furukawa Y. et al. // Ibid. 1975. V. 48. P. 3480.
23. Okuda T., Yamada K., Negita H. // Ibid. 1980. V. 53. P. 2659.
24. Voigt A., Biltz W. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1924. B. 133. S. 277.
25. Gerding H., Hautgraaf H. // Recueil Trav. Chim. 1954. V. 73. P. 737.
26. Greenwood N. N., Straughan B. P., Wilson A. E. // J. Chem. Soc. A. 1966. P. 1479.
27. Adams D. M., Lock P. J. // Ibid. 1967. P. 145.

28. Gorge J. W., Katsaros N., Wynne K. J. // *Inorg. Chem.* 1967. V. 6. P. 903.
29. Paul R. C., Paul K. K., Malhotra K. C. // *Chem. Ind.* 1968. P. 1227.
30. Beattie I. R., Chudzynska H. // *J. Chem. Soc. A.* 1967. P. 984.
31. Couch D. A., Elmes P. S., Fergusson J. E. // *Ibid.* 1967. P. 1813.
32. Hayward G. C., Hendra P. G. // *Ibid.* 1967. P. 643.
33. Robinson E. A., Cirune J. A. // *Canad. J. Chem.* 1968. V. 46. P. 3197.
34. Beattie I. R., Horder I. R., Jones P. J. // *J. Chem. Soc. A.* 1970. P. 329.
35. Пейсахова М. Е., Гольдштейн И. П., Гурьянова Е. Н. и др. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 203. С. 1316.
36. Greenwood N. N., Straughan B. P., Wilson A. E. // *J. Chem. Soc. A.* 1968. P. 2209.
37. Beattie I. R., Jones P. I., Webster M. // *Ibid.* 1969. P. 218.
38. Ugi I., Marquarding D., Klusacek H. et al. // *Acc. Chem. Res.* 1971. V. 4. P. 288.
39. Минкин В. И., Садеков И. Д., Саяпина Л. М. и др. // Журн. общ. химии. 1973. Т. 43. С. 809.
40. Миняев Р. М., Садеков И. Д., Минкин В. И. // Там же. 1977. Т. 47. С. 2019.
41. Lau C., Passmore J., Richardson E. K. et al. // *Canad. J. Chem.* 1985. V. 63. P. 2273.
42. Kobelt D., Paulus E. E. // *Angew. Chem.* 1971. B. 83. S. 81.
43. Alcock N. W., Harrison W. D. // *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* 1982. P. 251.
44. Bird P. H., Kumar V., Pant B. C. // *Inorg. Chem.* 1980. V. 19. P. 2487.
45. Chadha R., Drake J. E. // *J. Organomet. Chem.* 1985. V. 293. P. 37.
46. Batchelor R. J., Einstein F. W. B., Jones C. H. W. et al. // *Organomet.* 1987. V. 6. P. 2164.
47. Bergman J., Engman L. // *J. Organomet. Chem.* 1979. V. 181. P. 335.
48. Ahmed M. A. K., McWhinnie W. R., Hamor T. A. // *Ibid.* 1985. V. 281. P. 205.
49. Gysling H. J., Luss H. R., Gardner S. A. // *Ibid.* 1979. V. 184. P. 417.
50. Alcock N. W., Harrison W. D. // *Acta Crystallogr. B.* 1982. V. 38. P. 2677.
51. Knobler C., McCullough J. D. // *Inorg. Chem.* 1977. V. 16. P. 612.
52. Hazell A. C. // *Acta Chem. Scand.* 1972. V. 26. P. 1510.
53. Cameron T. S., Amero R. B., Chan C. et al. // *Cryst. Struct. Commun.* 1980. V. 9. P. 543.
54. McCullough J. D., Knobler C. // *Inorg. Chem.* 1976. V. 15. P. 2728.
55. McCullough J. D. // *Ibid.* 1977. V. 16. P. 2318.
56. Pauling L. // *The Nature of Chemical Bond.* 3rd edn. Ithaca. N. Y.: Cornell University Press, 1960.
57. McCullough J. D. // *Inorg. Chem.* 1975. V. 14. P. 2285.
58. Fritz H. P., Keller H. // *Chem. Ber.* 1961. B. 94. S. 1524.
59. McWhinnie W. R., Thavornyutikarn P. // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1972. P. 551.
60. Wynne K. J., Pearson P. S. // *Inorg. Chem.* 1970. V. 9. P. 106.
61. Chen M. T., George J. W. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1968. V. 90. P. 4580.
62. Wynne K. J., Pearson P. S. // *Inorg. Chem.* 1971. V. 10. P. 2735.
63. Berry F. J., Gupta A., Khandelwal B. L. et al. // *J. Organomet. Chem.* 1979. V. 172. P. 445.
64. Berry F. J., Kustan E. H., Smith B. S. // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1975. P. 1323.
65. Jones C. H. W., Schultz R., McWhinnie W. R. et al. // *Canad. J. Chem.* 1976. V. 54. P. 3234.
66. Berry F. J., Jones C. H. W. // *Ibid.* 1976. V. 54. P. 3737.
67. Berry F. J., Silver J. // *J. Organomet. Chem.* 1977. V. 129. P. 437.
68. Wynne K. J., Clark A. J., Berg M. // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1972. P. 2370.
69. Raina K., Khandelwal B. L. // *Ind. J. Chem.* 1976. V. A15. P. 63.
70. Khandelwal B. L., Kular K. // *Synt. and React. Inorg. and Metal-Org. Chem.* 1981. V. 11. P. 399.
71. Khandelwal B. L., Kumar K., Raina K. // *Ibid.* 1981. V. 11. P. 65.
72. Gupta A., Khandelwal B. L., Raina K. // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1977. V. 39. P. 162.
73. Christofferson G. D., Sparks R., McCullough J. D. // *Acta Crystallogr.* 1958. V. 11. P. 782.
74. Ziolo R. F., Troup G. M. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1983. V. 105. P. 229.
75. Kobelt D., Paulus E. E. // *J. Organomet. Chem.* 1971. V. 27. P. C63.
76. Chadha R. K., Drake G. E., Khan M. A. // *Acta Crystallogr.* 1983. V. C39. P. 45.
77. Chadha R. K., Drake G. E., Hencher G. Z. // *Canad. J. Chem.* 1983. V. 61. P. 1222.
78. Chadha R. K., Drake G. E. // *Acta Crystallogr.* 1984. V. C40. P. 1349.
79. Jones R. H., Hamor T. A. // *J. Organomet. Chem.* 1984. V. 262. P. 151.
80. Cameron T. S., Amero R. B., Cordes R. E. // *Cryst. Struct. Commun.* 1980. V. 9. P. 533.
81. Cameron T. S., Amero R. B., Cordes R. E. // *Ibid.* 1980. V. 9. P. 539.
82. Berry F. J., Edwards A. G. // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1980. P. 2306.
83. Christofferson G. D., McCullough J. D. // *Acta Crystallogr.* 1958. V. 11. P. 249.
84. Chan L. Y. Y., Einstein F. W. B. // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1972. P. 316.
85. Chao G. Y., McCullough J. D. // *Acta Crystallogr.* 1962. V. 15. P. 887.
86. Sadekov I. D., Minkin V. I., Garnovskii A. D. // *Sulfur Reports.* 1985. V. 4. P. 63.

87. Sadekov I. D., Abakarov G. M., Sadekova E. I. et al. // Ibid. 1986. V. 6. P. 15.
88. Knobler G., McCullough J. D., Hope H. // Inorg. Chem. 1970. V. 9. P. 797.
89. Ziolo R. F., Günther W. H. H. // J. Organomet. Chem. 1978. V. 146. P. 245.
90. Knobler C., Ziolo R. F. // Ibid. 1979. V. 178. P. 423.
91. Hope H., Knobler C., McCullough J. D. // Inorg. Chem. 1973. V. 12. P. 2665.
92. McCullough J. D. // Ibid. 1973. V. 12. P. 2669.
93. McCullough J. D. // Ibid. 1975. V. 14. P. 1142.
94. Hayward G. C., Hendra P. J. // J. Chem. Soc. A. 1969. P. 1760.
95. Beattie J. R., Stokes F. C., Alexander L. E. // J. Chem. Soc. Dalton. Trans. 1973. P. 465.
96. McWhinnie W. R., Patel M. G. // Ibid. 1972. P. 199.
97. Dance N. S., McWhinnie W. R. // Ibid. 1975. P. 43.
98. Kenneth S., Thayer J. S., Zabransky R. J. // Inorg. and Nucl. Chem. Lett. 1975. V. 11. P. 441.
99. Kondo S., Kakiuchi E., Shimizu T. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1969. V. 42. P. 2050.
100. Саадазов В. В., Хоцянова Т. А., Брюхова В. П. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1975. Т. 39. С. 2535.
101. Gerding H., Hautgraaf H. // Recueil Trav. Chim. 1954. V. 73. P. 759.
102. Gerding H., Stufkens D. J. // Rev. Chim. Miner. 1969. V. 6. P. 795.
103. Brockner V. W., Demiray A. F. // Z. anorg. und allg. Chem. 1980. B. 369. S. 27.
104. Paul R. C., Paul K. K., Malhotra K. C. // Austral. J. Chem. 1969. V. 22. P. 847.
105. Waddington T. C., Kalnberg F. // J. Chem. Soc. A. 1960. P. 2339.
106. Chen M. T., George J. W. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1972. V. 34. P. 3261.
107. Edwards A. J., Taylor P. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1973. P. 2150.
108. Гольдштейн И. П., Гурьянова Е. Н., Пейсазова М. Е. и др. // Журн. общ. хим. 1973. Т. 43. С. 2347.
109. Wynne K. J., Pearson P. S. // Inorg. Chem. 1971. V. 10. P. 1871.
110. Wynne K. J. // Ann. New York Acad. Sci. 1972. V. 192. P. 107.
111. Günther W. H. H., Nerywoda J., Chu J. Y. C. // J. Organomet. Chem. 1974. V. 74. P. 79.
112. Садеков И. Д., Ладатко А. А., Минкин В. И. // Химия гетероцикл. соединений. 1980. С. 1342.
113. Thayer J. C., Smith K. V. // Synth. Inorg. Met. Org. Chem. 1973. V. 3. P. 101.
114. Smith K. V., Thayer J. S. // Inorg. Chem. 1974. V. 13. P. 3021.
115. Pritzkow W. // Ibid. 1979. V. 18. P. 311.
116. Srivastava T. N., Srivastava R. C., Singh M. // Ind. J. Chem. 1979. V. A17. P. 615.
117. Гольдштейн И. П., Гурьянова Е. Н., Пейсазова М. Е. и др. // Журн. общ. хим. 1973. Т. 43. С. 2347.
118. Рыбалкина Л. Е., Булгаревич С. Б., Мовшович Д. Я. и др. // Там же. 1984. Т. 54. С. 2281.
119. Мовшович Д. Я., Амарский Е. Г., Рыбалкина Л. Е. и др. // Там же. 1987. Т. 57. С. 1786.
120. Гольдштейн И. П., Гурьянова Е. Н., Садеков И. Д. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1976. С. 1625.
121. Greenwood N. N., Sarma A. C., Straughan B. P. // J. Chem. Soc. A. 1968. P. 1561.
122. Greenwood N. N., Sarma A. C., Straughan B. P. // J. Chem. Soc. 1966. P. 1446.
123. Gupta A. K., Khandelwal B. L., Raina K. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1977. V. 39. P. 162.
124. Morgan G. T., Burgess H. // J. Chem. Soc. 1929. P. 1103.
125. Prasad S., Khandelwal B. L. // J. Ind. Chem. Soc. 1962. V. 39. P. 112.
126. Lowy A., Dunbrook R. F. // J. Amer. Chem. Soc. 1922. V. 44. P. 614.
127. Reichel L., Ilberg K. // Chem. Ber. B. 76b. S. 1108.
128. Katsaros N., George J. W. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1969. V. 31. P. 3503.
129. Biradar N. S., Aminabhavi T. M., Patil C. S. // Inorg. Chim. Acta. 1983. V. 78. P. 47.
130. Aminabhavi T. M., Rudzinski W. E., Biradar N. S. et al. // Ibid. V. 78. P. 51.
131. Beattie J. R., Milne M., Webster M. et al. // J. Chem. Soc. A. 1969. P. 482.
132. Aynsley E. E., Hetherington N. S. // J. Chem. Soc. 1953. P. 2802.
133. Aminabhavi T. M., Biradar N. S., Patil C. S. // Inorg. Chim. acta. 1983. V. 78. P. 107.
134. Ткаленко В. Г., Амарская А. П., Колодяжный Ю. В. и др. // Журн. общ. химии. 1973. Т. 43. С. 1943.
135. Rudzinski W. E., Aminabhavi T. M., Biradar N. S. et al. // Inorg. Chim. acta. 1982. V. 67. P. 177.
136. Rudzinski W. E., Aminabhavi T. M., Biradar N. S. et al. // Ibid. 1983. V. 69. P. 83.
137. Aminabhavi T. M., Rudzinski W. E., Biradar N. S. et al. // Ibid. 1983. V. 76. P. 1431.
138. Malhotra K. C., Paul K. K. // Current Sci. (India). 1969. V. 38. P. 266.
139. Rudzinski W. E., Aminabhavi T. M., Biradar N. S. et al. // Inorg. Chim. Acta. 1983. V. 70. P. 175.

140. Karayannis N. M., Speca A. N., Pytlewski L. L. et al. // J. Less-Common Met. 1970. V. 22. P. 117.
141. Рыбалкина Л. Е., Мошовой Д. Я., Булгаревич С. Б. и др. // Журн. общ. химии. 1988. Т. 58. С. 1561.
142. Пейсачова М. Е., Гольдштейн И. П., Гурьянова Е. Н. и др. // Там же. 1973. Т. 43. С. 159.
143. Foss O., Johannessen W. // Acta Chem. Scand. 1961. V. 15. P. 1939.
144. Husebye S., George J. W. // Inorg. Chem. 1969. V. 8. P. 313.
145. Esperas S., George J. W., Husebye S. et al. // Acta Chem. Scand. 1975. V. A29. P. 141.
146. Cheyne R. B., Jones C. H. W. // Canad. J. Chem. 1975. V. 53. P. 1855.
147. Tember G. L., Murty A. S. R. // Current Sci (India). 1983. V. 52. P. 1013.
148. Foss O., Johannessen W. // Acta Chem. Scand. 1961. V. 15. P. 1940.
149. Deuten K., Schnabel W., Klar G. // Cryst. Struct. Commun. 1979. V. 8. P. 679.
150. Deuten K., Schnabel W., Klar G. // Ibid. 1979. V. 8. P. 221.
151. Clark E. R., Al-Turaihi M. A. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1976. V. 38. P. 1443.
152. Clark E. R., Collett A. G., Naik D. G. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1973. P. 1961.
153. Clark E. R., Al-Turaihi M. A. // Spectrochim. acta. 1977. V. A33. P. 177.
154. Karnika De Silva K. G., McWhinnie W. R., Stuckey J. E. // Inorg. Chim. acta. 1986. V. 122. P. 153.
155. Basumatary J. K., Singh A. K., Khandelwal B. L. et al. // Polyhedron. 1988. V. 7. P. 635.
156. Carad M. V. // Ibid. 1985. V. 4. P. 1353.
157. Srivastava T. N., Singh M., Singh H. B. // Ind. J. Chem. 1982. V. A21. P. 307.
158. Srivastava T. N., Srivastava R. C., Srivastava M. // Ibid. 1982. V. A21. P. 539.
159. Srivastava T. N., Srivastava R. K., Srivastava V. K. // Ibid. 1983. V. 60. P. 891.
160. Wynne K. J., Pearson P. S. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1970. P. 556.
161. Foss O., Hauge S. // Acta Chem. Scand. 1959. V. 13. P. 2155.
162. Singh A. K., Basumatary J. K. // J. Organomet. Chem. 1988. V. 346. P. 349.
163. Srivastava T. N., Kumar P. // Nat. Acad. Sci. Lett. 1982. V. 5. P. 399.
164. Kulkarni Y. D., Srivastava S. // Ind. J. Chem. 1985. V. A24. P. 429.
165. Kulkarni Y. D., Srivastava S., Athar M. // Ibid. 1985. V. A24. P. 1069.
166. Srivastava S., Singh A., Kulkarni Y. D. // Ibid. 1988. V. A27. P. 734.
167. Srivastava T. N., Mehrotra S. // Synth. React. Inorg. Met.—Org. Chem. 1985. V. 15. P. 709.

Ростовский-н/Д государственный университет,
 НИИ физической и органической химии
 Ростовского-н/Д государственного университета