

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,  $\sigma$ -теллуронов и комплексов на их основе.  
Библиография — 167 ссылок.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1229
II. Строение тетрагалогенидов теллура и $\sigma$ -теллуронов в кристаллическом состоянии и в растворах . . . . .	1229
III. Донорные свойства тетрагалогенидов теллура и $\sigma$ -теллуронов . . . . .	1242
IV. Акцепторные свойства тетрагалогенидов теллура и $\sigma$ -теллуронов . . . . .	1245

### И. ВВЕДЕНИЕ

Большой интерес, проявляемый к химии теллурорганических 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 ( $\sigma$ -теллуроны) типов  $RTeX_3$  и  $R_2TeX_2$ , где X — электроотрицательный заместитель, от которых можно сравнительно легко перейти к различным производным ди-, три-, пента- и гексакоординированного теллура [1, 2].  $\sigma$ -Теллуроны 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  $\sigma$ -теллуронов в кристаллическом состоянии и растворах и комплексов на их основе.

### II. СТРОЕНИЕ ТЕТРАГАЛОГЕНИДОВ ТЕЛЛУРА И $\sigma$ -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 строение

ние этих соединений подтверждено исследованием  $\text{TeCl}_4$  в газовой фазе методом дифракции электронов [7]. Молекула тетрахлорида теллура имеет строение ТВП со средней длиной связи  $\text{Te}-\text{Cl}$  2,33 Å. Валентный угол  $\text{Cl}_{\text{экв}}-\text{Te}-\text{Cl}_{\text{экв}}$ , по мнению авторов [7], вероятно, меньше  $120^\circ$ , но больше  $90^\circ$ , а угол  $\text{Cl}_{\text{акц}}-\text{Te}-\text{Cl}_{\text{акц}}$  около  $170^\circ$ .

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

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

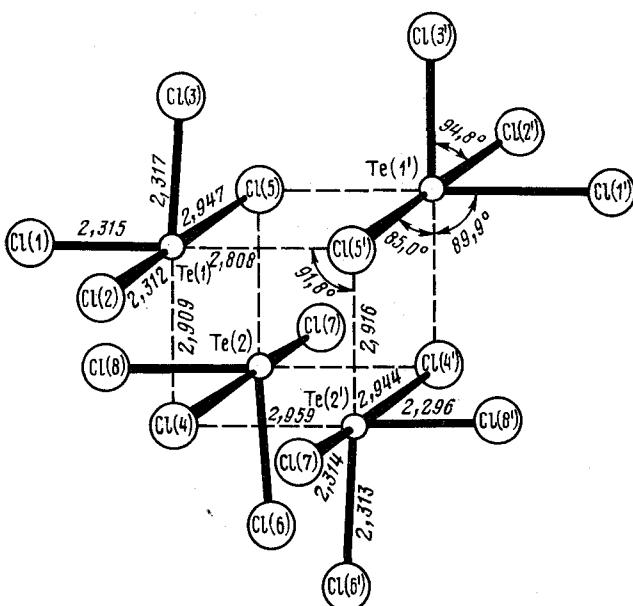


Рис. 1. Структура тетрамера  $\text{Te}_4\text{Cl}_{16}$  [9]

которых составляет  $2,311 \text{ \AA}$ , что близко к длине связи  $\text{Te}-\text{Cl}$ , найденной в газообразном  $\text{TeCl}_4$  ( $2,33 \text{ \AA}$ ). Терминальные атомы хлора и атом теллура образуют тригональную пирамиду со средним значением связевых углов  $94,8^\circ$ . Атом  $\text{Te}$  соединен также с тремя мостиковыми атомами хлора связями длиной  $2,929 \text{ \AA}$ , которые завершают окружение вокруг теллура довольно сильно искаженного октаэдра. Среднее значение угла  $\text{Cl}_{\text{мост}}-\text{Te}-\text{Cl}_{\text{мост}}$  составляет  $85^\circ$ .

Сравнивая данные по тетрахлориду теллура с результатами PCA соединений с предельными типами связей — ионной в  $[\text{TeCl}_3]^+[\text{AlCl}_4]^-$  [17], где атом теллура обладает искаженной октаэдрической конфигурацией (Te—Cl<sub>терм</sub> 2,276 Å, Te ... Cl 3,062 Å) и ковалентной в ионе  $[\text{TeCl}_6]^{2-}$  [18] (Te—Cl 2,54 Å), авторы [10] делают вывод о том, что в кристаллическом  $\text{TeCl}_4$  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  $2,496 \text{ \AA}$ , а  $\text{Te}-\text{Br}_{\text{межмол}}$   $3,054 \text{ \AA}$ .

Хотя структура  $\text{TeI}_4$  [13, 14] (рис. 2) построена, подобно  $\text{TeCl}_4$  и  $\text{TeBr}_4$ , из тетрамеров  $(\text{TeI}_4)_4$ , она не изоморфна с ними. Эта структура образована четырьмя связанными по ребрам октаэдрами  $\text{TeI}_6$ . Вследствие этого, в отличие от  $\text{TeCl}_4$  и  $\text{TeBr}_4$ , в тетраиодиде теллура обнаружено три типа атомов иода: связанные с одним атомом теллура (терминальные связи, длина  $2,769 \text{ \AA}$ ), связанные с двумя атомами теллура (мостиковые связи, длина  $3,108 \text{ \AA}$ ), связанные с тремя атомами теллура (пирамидальные связи, длина  $3,232 \text{ \AA}$ ). Сравнительно короткие межмолекулярные связи  $\text{I} \dots \text{I}$  ( $3,870$ ,  $3,892$  и  $3,932 \text{ \AA}$ ) связывают между собой отдельные тетрамеры [14].

Иное строение имеет тетрафторид теллура [15, 16]. Атом теллура в этом соединении имеет три терминальных (средняя длина связи  $1,866 \text{ \AA}$ ) и два

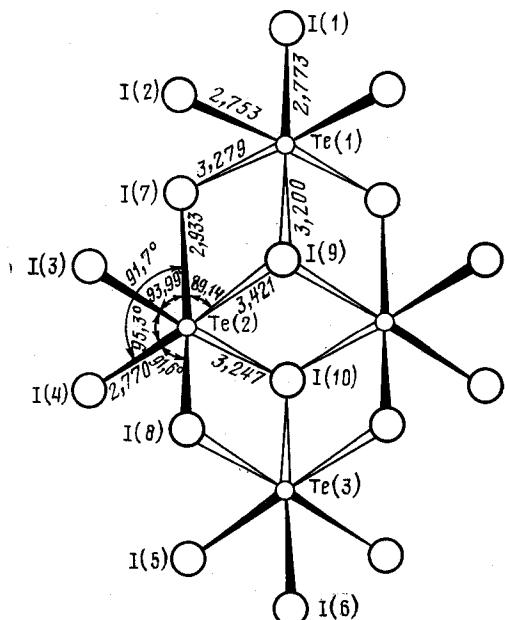


Рис. 2

Рис. 2. Структура тетрамера  $\text{Te}_{14}\text{I}_{16}$  [13]

Рис. 3. Структура  $\text{TeF}_4$  [15, 16]

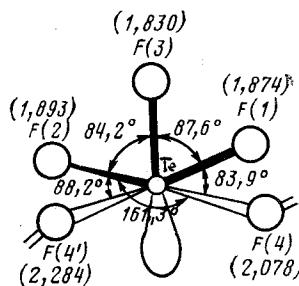


Рис. 3

мостиковых атома фтора со средней длиной связи  $2,181 \text{ \AA}$ . Атомы фтора лежат по вершинам искаженной квадратной пирамиды, и отдельные фрагменты  $\text{TeF}_5^-$  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  $^{35}\text{Cl}$  для  $\text{TeCl}_4$  [19—21],  $^{81}\text{Br}$  для  $\text{TeBr}_4$  [21] и  $^{127}\text{I}$  для  $\text{TeI}_4$  [22, 23]. Спектр ЯКР  $\text{TeCl}_4$  состоит из 6 линий, которые можно отнести к ковалентно связанным атомам хлора, входящим в состав двух неэквивалентных групп  $\text{TeCl}_3$  в тетрамерной структуре (мостиковые атомы хлора, имеющие в значительной степени ионный характер, не проявляются в спектре) [20, 21]. Аналогичен и спектр ЯКР  $^{81}\text{Br}$  для  $\text{TeBr}_4$  [21]. В спектре ЯКР  $^{127}\text{I}$  для  $\text{TeI}_4$  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  $\text{TeCl}_4$  в расплаве, обвязанной диссоциации по схеме  $\text{TeCl}_4 \rightleftharpoons \text{TeCl}_3^+ + \text{Cl}^-$  [24], а также сопоставления полос в ИК- и КР-спектрах  $\text{TeX}_4$  в твердом состоянии [25—28] со спектрами комплексов тетрагалогенидов теллура, содержащих ионы  $\text{TeCl}_3^+$  [17, 26, 28—30], делался вывод об ионном строении ( $\text{TeCl}_3^+\text{Cl}^-$ ). Этот факт подтверждается результатами измерения электропроводности растворов  $\text{TeCl}_4$  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  $\text{TeX}_4$  в твердой фазе обусловливает, 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  $\text{TeCl}_4$ , в частности электропроводность, растворимость в полярных и неполярных растворителях. В последних (бензол, толуол)  $\text{TeCl}_4$  мономерен [34, 35], обнаруживая ограниченную ассоциацию с ростом концентрации, хотя по данным работы [36]  $\text{TeCl}_4$  и  $\text{TeBr}_4$  в указанных растворителях тримерны. По-прежнему противоречивы данные о строении  $\text{TeCl}_4$  в растворах полярных растворителей. Одни авторы [30, 34, 37] считают, что в ацетонитриле и пропионитриле  $\text{TeCl}_4$  не ионизирован, тогда как другие [31, 36] приходят к заключению, что в этих и иных полярных растворителях (ацетон) имеет место ионизация с образованием  $\text{TeCl}_3^+$  и  $\text{Cl}^-$  или  $\text{L}_2\text{TeX}_3^+$  и  $\text{X}^-$ , где  $\text{L}$  — молекула растворителя. В то же время наличие комплексов последнего типа в сильнодонорных растворителях (ДМСО, ДМФА, пиридин) не вызывает сомнений.

## 2. Строение $\sigma$ -теллуранов

Производные тетракоординированного теллура, которые формально можно рассматривать как продукты замещения одного ( $\text{RTeX}_3$ ) или двух ( $\text{R}_2\text{TeX}_2$ ) атомов галогена в молекулах тетрагалогенидов теллура, имеют общее название  $\sigma$ -теллураны. Неравнозначность заместителей при атоме теллура в этих соединениях ставит проблему их предпочтительного расположения (аксиального или экваториального). Согласно правилу полярности [38], распространенному на  $\sigma$ -теллураны в работах [39, 40], аксиальные положения тригональных бипирамид в  $\sigma$ -теллуранах всегда занимают наиболее электроотрицательные заместители — атомы галогенов. Такое строение органических производных тетракоординированного теллура подтверждается данными РСА.

### а) Строение $\sigma$ -теллуранов $\text{RTeX}_3$

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

Как и в случае тетрагалогенидов теллура, реальное строение большинства  $\sigma$ -теллуранов  $\text{RTeX}_3$  в кристаллическом состоянии редко соответствует теоретически предсказываемому — тригонально-бипирамидальному. Основная структурная единица в этих соединениях с учетом вторичных взаимодействий, содержащих пятикоординированный атом теллура,  $\text{CTeX}_4$  имеет квадратно-пирамидальную конфигурацию связей вокруг атома теллура с органогруппой в апикальном положении. Атом теллура лежит практически в плоскости основания квадратной пирамиды, образуемого четырьмя атомами галогенов, незначительно отклоняясь

Таблица 1

Средние значения длии связей (Å) и валентных углов (град.) в молекулах  $\sigma$ -теллурахов  $RTeX_3$ 

Соединение	Te—X <sub>терм</sub>	Te—X <sub>мост</sub>	Te—C	C—Te—X <sub>терм</sub>	C—Te—X <sub>мост</sub>	Тип ассоциата	Te...X	Ссылки
$C_2F_5TeF_3$	1,872	2,193	2,20	88,8	77,6	Полимер	—	[41]
$ClCH_2CH_2TeCl_3$	2,386	2,717	2,164	92,7	82,5	»	—	[42]
$C_6H_5TeCl_3$	2,377	2,755	2,122	91,68	85,46	»	—	[43]
$4-C_2H_5OC_6H_4TeCl_3$	2,396	2,749	2,12	91,0	88,2	»	—	[44]
$4-C_6H_5OC_6H_4TeCl_3$	2,374	2,768	2,111	91,3	87,2	Димер	3,702	[45]
$CH_2(TeCl_3)_2$	2,351	2,760	2,120	90,8	75,6	Мономер	—	[46]
$C_6H_5TeBr_3$	2,526	2,829	2,140	92,2	85,4	Полимер	—	[50]
$4-C_2H_5OC_6H_4Br_3$	2,531	2,932	2,10	93,6	88,4	Димер	4,143	[44]
$2-C_6H_5C_6H_4TeBr_3$	2,490	—	2,136	—	—	Мономер	3,713	[51]
	2,661*							
1,2-(Br <sub>2</sub> Te) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> - <i>цикло</i>	2,541	2,88	2,224	92,4	83,2	»	—	[52]
4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> TeI <sub>3</sub>	2,788	3,153	2,15	94,6	89,7	Димер	3,827	[44]
2-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> TeI <sub>3</sub> - <i>α</i>	2,769	—	—	—	—	Мономер	—	[54]
	2,966*							
2-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> TeI <sub>3</sub> - <i>β</i>	2,748;	—	2,153	—	—	»	—	[55]
	2,928							

\* Первая цифра — длина связи Te—X<sub>экв</sub>, вторая — среднее значение длины связи Te—X<sub>эксп</sub>.  
 б вторичные связи Te...I — 3,703 Å, I...I — 3,337 Å; <sup>6</sup> вторичные связи I...I — 3,239, 3,772 Å.

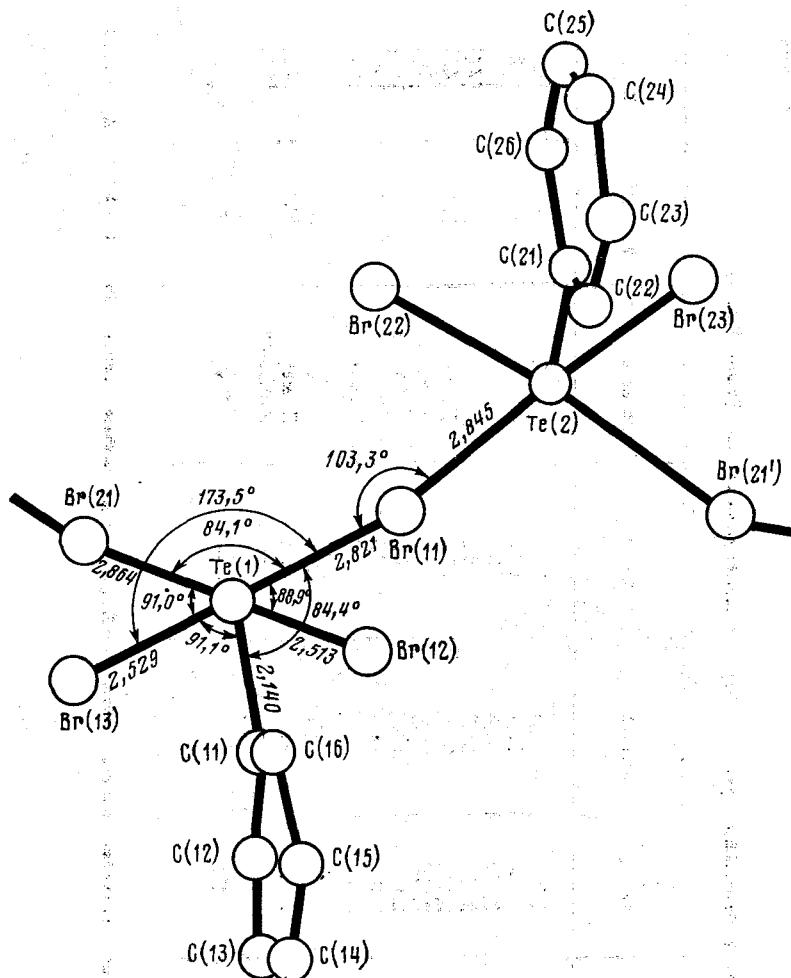


Рис. 4. Геометрия молекулы фенилтELLУртиБромида [50]

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  $\text{Te} \cdots \text{X}$ , мост. Строение типичных представителей полимерных и димерных органических полимеров — фенилтELLУртиБромида [50] и 4-феноксифенилтELLУртиБромида [45] приведены на рис. 4, 5.

Мономерным строением обладают б-тELLураны с двумя тригалоген-тELLУроГруппами, расположеннымими при одном и том же (бис-(трихлортELLУро)метан [46]) (рис. 6) или соседних атомах углерода (1,2-бис-(трибромтELLУро)циклогексан [52]). Каждый из атомов теллура в этих соединениях обладает квадратно-пирамидальной геометрией с тем исключением, что обе мостиковые связи  $\text{Te} \cdots \text{X}$  носят внутримолекулярный характер. Строение бис-(трихлортELLУро)метана представлено на рис. 6. Следует отметить, что межмолекулярные контакты  $\text{Te} \cdots \text{Te}$  в отмеченных выше соединениях значительно короче, чем в б-тELLуранах с одной группировкой  $\text{TeX}_3$  и составляют например для бис-(трихлортELLУро)метана 3,417 Å.

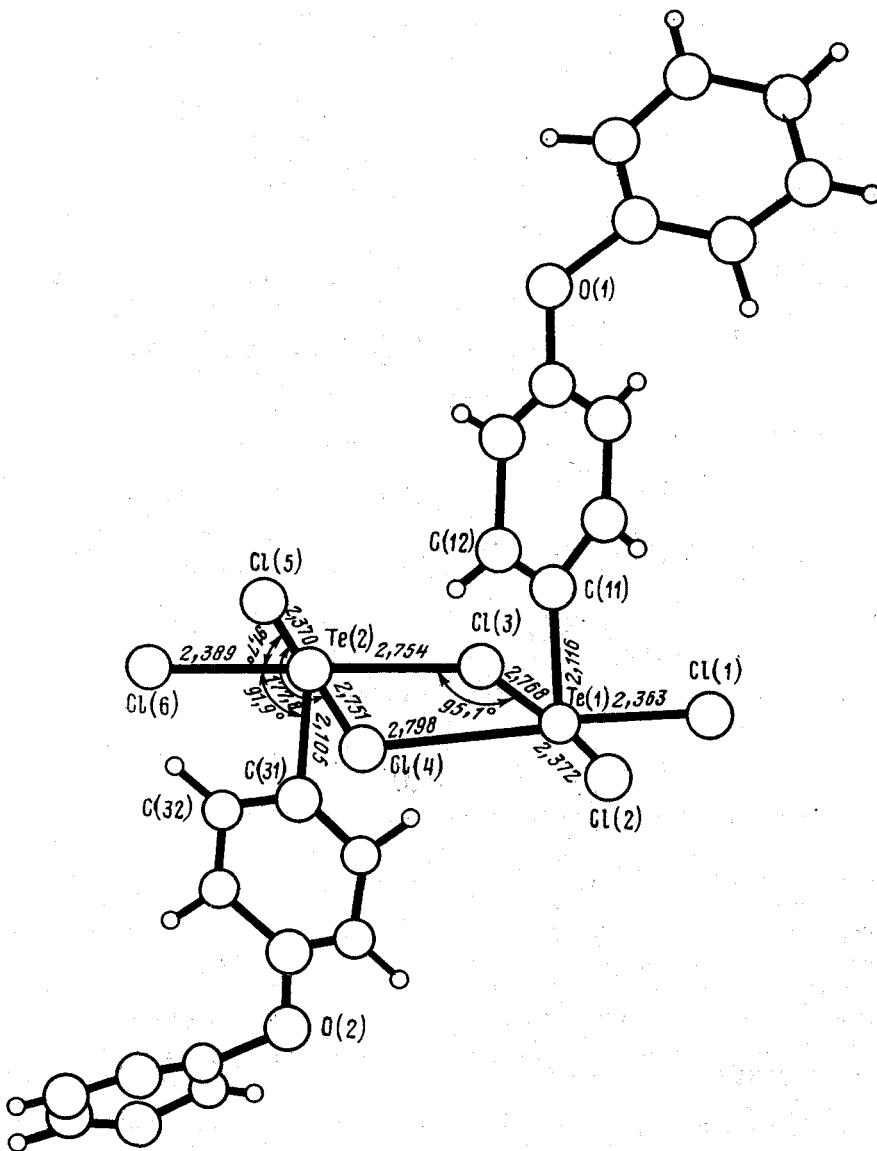


Рис. 5. Геометрия молекулы 4-феноксифенилтлуртрихлорида [45]

Мономерным строением с тригонально-бициркальным расположением лигандов вокруг атома теллура обладают также 2-бифенилтлуртригалогениды, содержащие объемистый 2-бифенилильный радикал [51, 54, 55]. Геометрия молекулы 2-бифенилтлуртрибромида [51] представлена на рис. 7. Аксиальные положения тригонально-бициркальных структур этих соединений занимают атомы галогенов, углы между которыми составляют  $178,5^\circ$  — для трибромида,  $176,5^\circ$  — для  $\alpha$ - и  $176,0^\circ$  — для  $\beta$ -модификации 2-бифенилтлуртриодида. Иными словами, электроотрицательные аксиальные лиганды испытывают большее отталкивание от НЭП, чем от органогруппы. 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-бифенилтлуртригалогенидов наблюдаются короткие

внутримолекулярные контакты  $\text{Te} \dots \text{C}$ , составляющие для трибромида  $2,945 \text{ \AA}$ , а для  $\alpha$ - и  $\beta$ -триоидов  $3,32 \text{ \AA}$  и  $3,18 \text{ \AA}$  соответственно (сумма ван-дер-ваальсовых радиусов теллура и углерода составляет  $3,90 \text{ \AA}$  [56]). Эти контакты обуславливают легкость превращения 2-бифенилилтлуртригалогенидов в 5,5-дигалогендибензотеллурофены при нагревании [57]. Обнаруженные в 2-бифенилилтлуртригалогенидах межмолекулярные контакты  $\text{Te} \dots \text{X}$ :  $3,713 \text{ \AA}$  для трибромида и  $3,703 \text{ \AA}$  для  $\beta$ -триоида, хотя и меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов соответствующих

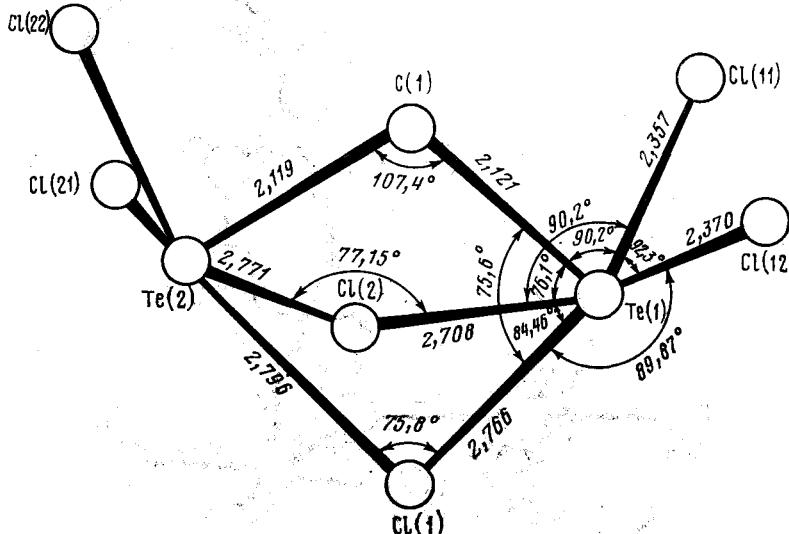


Рис. 6. Геометрия молекулы *bis*-(трихлортеллуро)метана [46]

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

Степень ассоциации и, главное, геометрия молекул органилтлуртригалогенидов существенно изменяются при наличии в них донорных атомов (кислорода, азота), способных к внутримолекулярной координации с атомом теллура. 8-Этокси-4-циклооктенилтлуртрихлорид [47] (рис. 8) имеет, подобно другим органилтлуртрихлоридам, строение квадратной пирамиды, вершину которой занимает атом углерода. Однако если в других  $\sigma$ -тллуранах  $\text{RTeCl}_3$  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  $\text{Te}$  имеют обычные значения ( $2,355 \dots 2,505 \text{ \AA}$ ) и атом  $\text{O}$ . Расстояние  $\text{Te} \dots \text{O}$  ( $2,419 \text{ \AA}$ ) значительно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов теллура и кислорода ( $3,60 \text{ \AA}$ ). В кристаллах обнаружены также очень слабые вторичные связи  $\text{Te} \dots \text{Cl}$ , соединяющие молекулы в димеры, длина которых  $3,558 \text{ \AA}$  значительно больше длины связей  $\text{Te} \dots \text{Cl}_{\text{мост}}$  ( $2,717 \dots 2,768 \text{ \AA}$ ), наблюдающихся в других органилтлуртрихлоридах. Аналогичным строением обладает, вероятно, и 7-этоксицикло-пентилтлуртрибромид [53].

Другой представитель  $\sigma$ -теллуранов  $RTeX_3$ , в котором обнаружены сильные внутримолекулярные координационные связи  $Te \leftarrow N - 2$ (фенилазофенил-С,N')тетралуртрихлорид [48] (рис. 9) — имеет октаэдрическую конфигурацию связей вокруг атома теллура. Апикальные атомы Cl (длины связей  $Te-Cl$  2,483; 2,491 Å) образуют между собой угол 171,7°; экваториальные положения заняты третьим атомом Cl (длина связи  $Te-Cl$  2,406 Å), бидентатным органическим лигандом (длина связи  $Te-C$  2,114 Å) и НЭП. Особый интерес представляет внутримолекулярная координационная связь  $Te \leftarrow N$ . Длина ее 2,417 Å намного меньше суммы вандерваальсовых радиусов (3,70 Å) и приближается к длинам обычных ковалентных связей  $Te-N$ . Молекула мономерна; в ней не обнаружены какие-либо контакты  $Te \dots Cl$ , которые меньше, чем сумма вандерваальсовых радиусов.

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

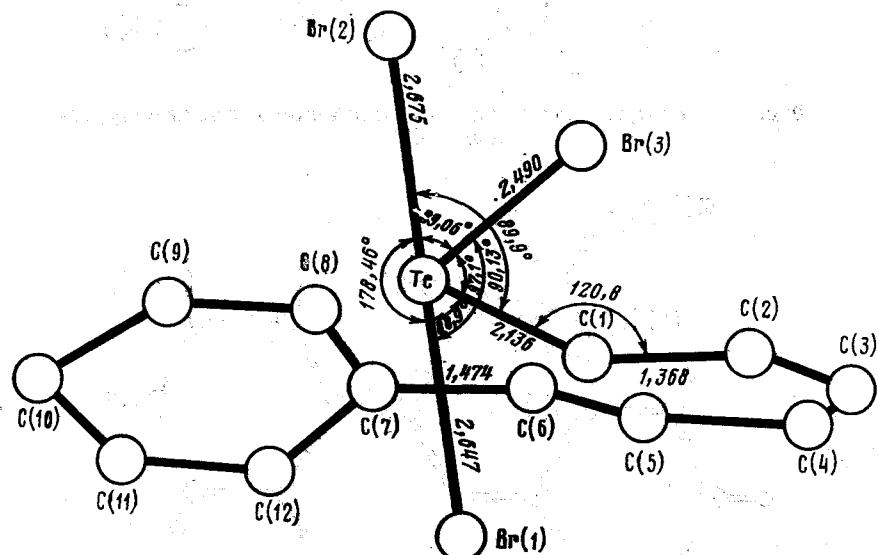


Рис. 7. Геометрия молекулы 2-бифенилтетралуртрибромида [51]

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

ИК-Спектры и спектры Мессбауэра органичтлуртригалогенидов,

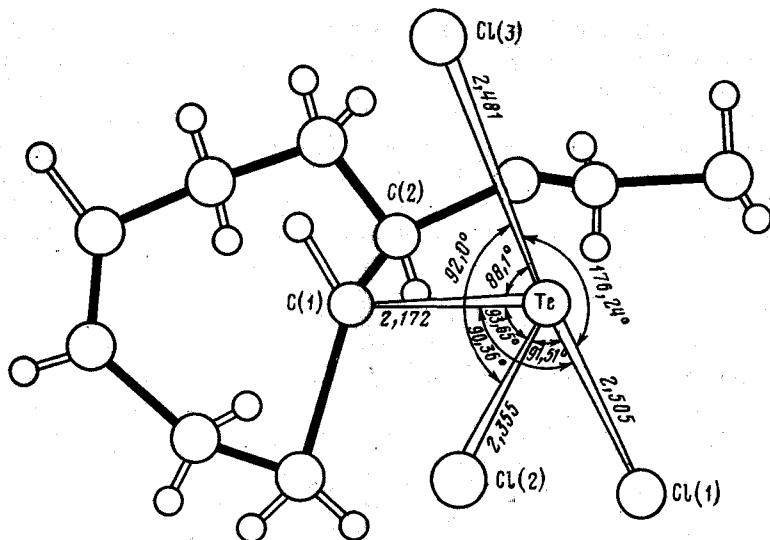


Рис. 8. Геометрия молекулы 8-этокси-4-циклооктенилтэллуртрихлорида [47]

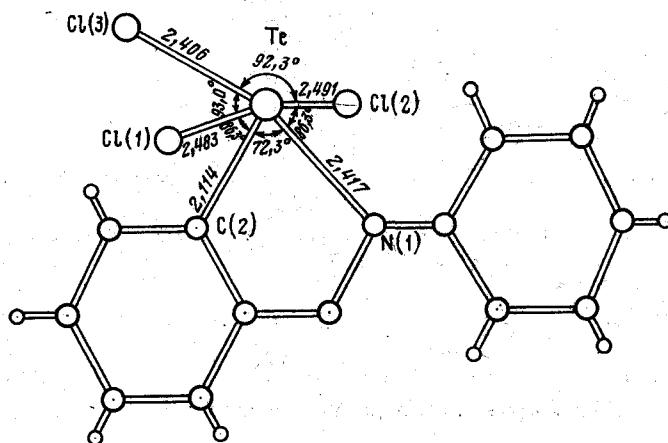


Рис. 9. Геометрия молекулы (2-фенилазофенил-С,N')тэллуртрихлорида [48]

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

Вопрос об агрегации органилтэллуртригалогенидов в растворах важен для химии комплексных соединений на их основе. Данные по электропроводности в ацетонитриле, ацетоне, нитробензоле свидетельствуют о том, что органилтэллуртрихлориды [68—71] не диссоциируют на ионы. Органилтэллуртрибромиды и -трииодиды 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 арилтэллуртригалогениды, содержащие в ядре амино(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 Te—Hal в последних соединениях, из-за наличия в них сильных электронодоноров — амино(диметиламино)групп.

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

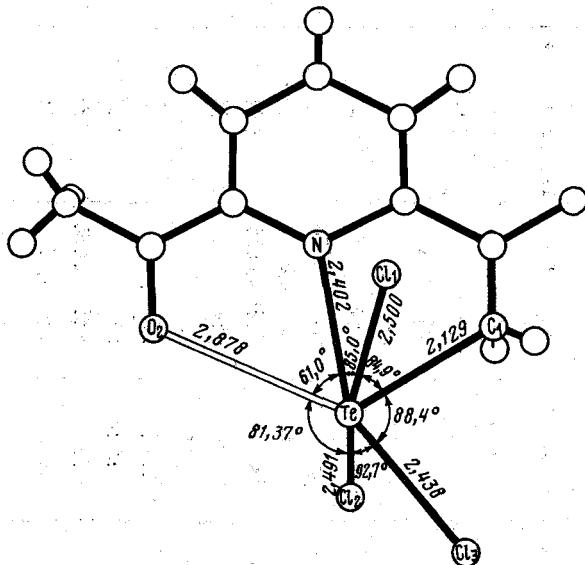


Рис. 10. Геометрия молекулы 2,6-диацетилпиридинтетротрихлорида [49]

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

### б) Строение $\sigma$ -теллуранов $R_2TeX_2$

Из диорганических теллурдигалогенидов методом РСА наиболее изучены диорганические теллурдихлориды [43, 73—81]. Другие теллурдигалогениды: дифториды [82], дихлориды [83] и диодиды [84, 85] представлены единичными примерами. В обзоре не рассматриваются подробно циклические  $\sigma$ -теллураны, сведения о которых можно найти в работах [2, 86, 87]. Наиболее важные в структурном отношении характеристики диорганических теллурдигалогенидов представлены в табл. 2.

$\sigma$ -Теллураны  $R_2TeX_2$  характеризуются тригонально-бипирамидальным расположением лигандов вокруг атома теллура, причем атомы галогенов всегда занимают аксиальные положения. Углы X—Te—X меньше 180°, что свидетельствует о том, что атомы галогенов испытывают большее отталкивание от НЭП теллура, чем от экваториальных органических групп. Исключение составляет дифенилтетротрибромид, в случае которого угол Br—Te—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)тетротриодиде [85],

Таблица 2

Средние длины связей (Å) и валентные углы (град.) в молекулах  $\sigma$ -теллуранов  $R_2TeX_2$ 

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

<sup>a</sup> Для вторичных связей в ряде случаев приводятся крайние пределы длин связей; <sup>b</sup> взяты средние арифметические значения длин отдельных типов связей; <sup>в</sup> А — бесконечные цепи, Б — тетрамеры; <sup>г</sup> данные отсутствуют; <sup>д</sup> цепи образованы за счет вторичных взаимодействий Te...Br (3,71, 3,80 Å); <sup>е</sup> цепи образованы за счет межмолекулярных водородных связей O—H...Cl (2,45 Å).

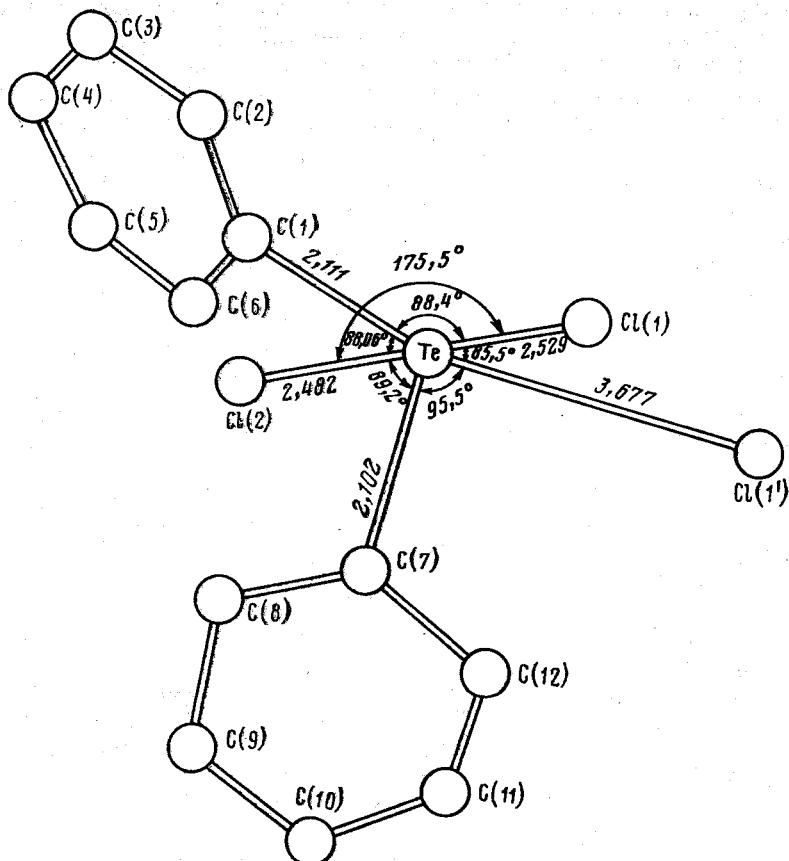


Рис. 11. Геометрия молекулы дифенилтетралурдихлорида [43]

содержащем более объемистые атомы иода, валентный угол I—Te—I меньше  $180^\circ$ . Строение дифенилтлурдихлорида [43] представлено на рис. 11.

В большинстве исследованных  $\sigma$ -теллуранов  $R_2TeX_2$  обнаружены вторичные взаимодействия  $Te\ldots X$ , наиболее слабые для дифторидов. Длины этих связей меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов соответствующих элементов, но существенно превышают длины мостиковых связей  $Te-X$  в  $\sigma$ -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  $Te\ldots X/Te-X$  позволяет грубо оценить степень межмолекулярной ассоциации соответствующих диорганилтеллурдигалогенидов. Наименее ассоциированы дифториды; диалкилтеллурдигалогениды более ассоциированы, чем диарильные производные.

В некоторых  $\sigma$ -теллурах  $R_2TeX_2$  вторичные взаимодействия  $Te\ldots X$  не существенны и более короткими оказываются вторичные связи с участием других атомов. В ди(4-бромфенил)тетралурдихлориде [7] наиболее короткие взаимодействия  $Te\ldots Cl$  (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  $Te\ldots Br$  (3,71; 3,80 Å), длины которых меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов  $Te$  и  $Br$  (4,15 [56]). Вторичные взаимодействия  $Te\ldots Cl$  (3,884 Å) не играют важной роли и в ди(4-окси-3-метилфенил)тетралурдихлориде [7].

лурдихлориде [79]. Энергетически более благоприятными оказываются межмолекулярные водородные связи O—H...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...I или I...I). Менее окрашенные в кристаллическом состоянии соединения обладают только межмолекулярными связями Te...I, а темно-фиолетовые содержат, в основном, межмолекулярные связи I...I. Действительно, в темно-фиолетовых ди(4-хлорфенил)теллурдиодиде [85] и 1-тиа-4-теллурациклогексан-1,1-диодиде [88] межмолекулярные связи являются связями типа I...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-теллурациклогексан-1,1-диодиде [89, 90] (Te...I 3,653; 3,878 Å), светло-красном 1-окса-4-теллурациклогексан-1,1-диодиде [91] (Te...I 3,692; 3,814 Å), феноксателлурин-10,10-диодиде [92] (Te...I 3,74; 3,79 Å) и красным дibenзотеллурофен-5,5-диодиде [93] (Te...I 3,696; 3,617 Å) наблюдаются лишь вторичные связи Te...I.

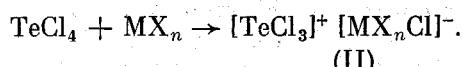
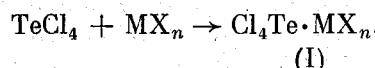
ИК-Спектры σ-теллуранов  $R_2TeX_2$  [58, 94—97] согласуются с тригонально-бипирамидальным строением молекул этих соединений [94, 96, 97]. Спектры Мессбауэра диорганилтеллурдигалогенидов, свидетельствующие о том, что независимо от природы галогенов, эти соединения имеют одинаковое строение в кристаллическом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

Сведения о спектрах ЯКР соединений типа  $R_2TeX_2$  весьма ограничены [99, 100]. В спектре ЯКР  $^{35}\text{Cl}$  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  $(CH_3)_2TeX_2$  является более ионной, чем в  $TeX_4$ .

В отличие от органилтеллуртрибромидов и -триодидов, 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-теллурациклогексан-1,1-диодид [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  $\text{TeCl}_4 \cdot \text{AlCl}_3$  в расплаве и твердой фазе обнаружены полосы в области  $343-345 \text{ см}^{-1}$ , характерные для аниона  $\text{AlCl}_4^-$ , 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 Te, чем три других, которые, в свою очередь, входят в состав тетраэдров  $\text{AlCl}_4^-$  (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

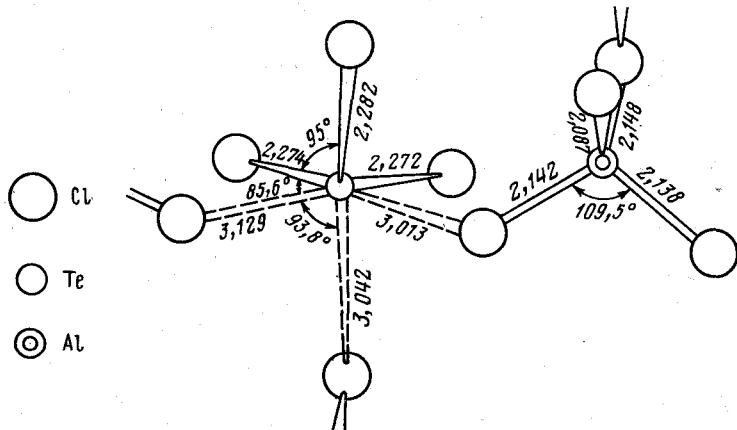


Рис. 12. Кристаллическая структура комплекса  $\text{TeCl}_4 \cdot \text{AlCl}_3$  [17]

полярности — бензole 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  $\text{TeCl}_4^+$  и  $\text{SbCl}_6^-$ . 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  $\text{SbCl}_6^-$  [102].

Комплексы  $\text{TeCl}_4$  с  $\text{BCl}_3$  в полярных растворителях обладают электропроводностью, типичной для электролитов типа 1 : 1 [104], что указывает на наличие ионов  $\text{TeCl}_3^+$  и  $\text{BCl}_4^-$ . Это подтверждается данными ИК-спектроскопии [105]. Интересно отметить, что  $\text{TeCl}_4$  и  $\text{BBr}_3$  при взаимодействии количественно дают  $\text{TeBr}_4$ , но последний с  $\text{BBr}_3$  не реагирует [106].

Взаимодействие  $\text{TeF}_4$  со  $\text{SbF}_5$  [107] приводит к образованию трифтортетилуро(IV)- $\mu$ -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  $\text{TeCl}_4$  с галогенидами металлов III группы ( $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{GaBr}_3$ ,  $\text{GaCl}_3$ ) [108] образуются прочные, высокополярные комплексы состава 1 : 1, имеющие донорную природу.

Выводы о строении комплексов  $\sigma$ -теллуранов с кислотами Льюиса, как правило, также основываются на анализе колебательных спектров, и эти системы рассматриваются как ионные [109, 110]. Возможность образования катионов  $\text{RTeCl}_2^+$  продемонстрирована серией нерастворимых

в неполярных растворителях комплексов органилтлуртрихлоридов со  $SbCl_5$  [109]. Ионное строение этих комплексов, отвечающих составу  $RTeCl_3 \cdot SbCl_5$ , следует из подобия их ИК-спектров спектрам ионных комплексов  $RSeCl_3 \cdot AlCl_3$  [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  $[RTeCl_2]^+[AlCl_4]^-$ . Действительно,  $C_6H_5TeCl_3$  не взаимодействует с бензолом с образованием  $(C_6H_5)_2TeCl_2$  [111], а 2-трихлортеллуродифенилметан не циклизуется в 10,10-дихлортеллуроксанте в отсутствие  $AlCl_3$  [112]. Добавление же  $AlCl_3$  позволяет осуществлять указанные превращения благодаря повышению электрофильного характера трихлортеллурогрупп в указанных арилтлуртрихлоридах, вероятно, за счет образования комплексов  $[RTeCl_2]^+[AlCl_4]^-$ .

Таким образом, в большинстве цитированных работ, выполненных с применением колебательной спектроскопии, делается вывод о ионном характере комплексов  $TeCl_4$  и  $\sigma$ -теллуронов с кислотами Льюиса. Комплексы, по мнению авторов [30, 101, 102, 104, 109, 110] образуются за счет переноса иона  $Cl^-$  от теллурсодержащего донора к акцептору. Но этот механизм нельзя считать единственным 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 диметилтлуррида, имеющего строение молекулярного аддукта, в котором отдельные молекулы  $(CH_3)_2TeI_2$  и  $I_2$  связаны, в основном, межмолекулярными связями  $-I \dots I-I$ . При взаимодействии диалкилтлурдиодов со смешанными галогенидами также образуются молекулярные комплексы  $R_2TeI_2 \cdot IX$  ( $X = Cl, Br$ ) [116].

Приведенные данные касались строения комплексов  $TeCl_4$  и  $\sigma$ -теллуронов 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  $TeCl_4 \cdot MX_3$  ( $MX = AlBr_3, GaCl_3, GaBr_3$ ), 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  $R_2S \cdot MX_3$  [117] обнаруживает практически полную идентичность спектров в области поглощения акцептора. К аналогичному выводу о природе связи в комплексах  $\sigma$ -теллуронов  $RTeX_3$  и  $R_2TeX_2$  со  $SbCl_5$  в бензоле приходят авторы работ [118, 119]. Особенностью последних систем является также образование комплексов состава  $D \cdot 3SbCl_5$  ( $D$  — молекула донора) [118]. Исключением является система  $(C_6H_5)_2TeI_2 + SbCl_5$ , 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 комплек-

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  $\sigma$ -теллуранах определяется, в первую очередь, числом ароматических радикалов и их природой [119, 120].

#### IV. АКЦЕПТОРНЫЕ СВОЙСТВА ТЕТРАГАЛОГЕНИДОВ ТЕЛЛУРА И $\sigma$ -ТЕЛЛУРАНОВ

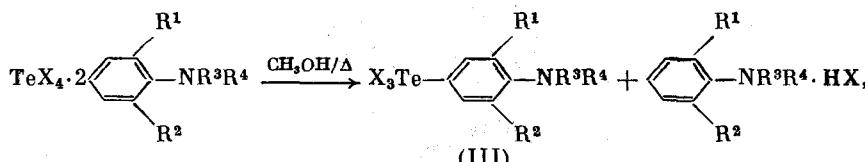
##### 1. Акцепторные свойства тетрагалогенидов теллура

Относительно низко расположенные вакантные  $d$ -орбитали атома теллура обусловливают электроноакцепторные свойства его тетракоординарованных 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.

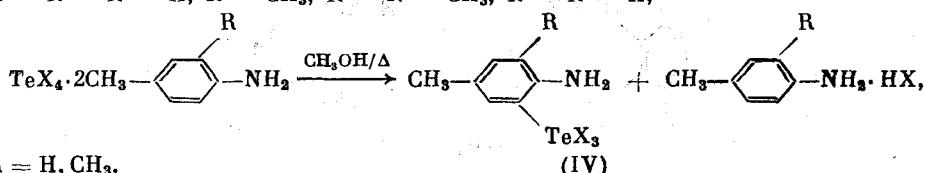
###### а) Комплексы с N-донорами

В литературе, посвященной исследованию акцепторных свойств тетрагалогенидов теллура, наибольшее внимание уделено их взаимодействию с N-содержащими основаниями. С алифатическими аминами: trimетиленом и тетраметилэтилендиамином  $\text{TeF}_4$  образует кристаллические аддукты состава 2 : 1<sup>1</sup> и 1 : 2 [121]. В ИК-спектрах этих систем обнаруживаются полосы, характерные для аниона  $\text{TeF}_5^-$  [122], что позволило присвоить 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  $\text{TeX}_4$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) образуют комплексы состава 2 : 1, малорастворимые в обычных органических растворителях. Однако при длительном нагревании этих комплексов в абсолютном метаноле происходит электрофильное замещение в *n*-положении (по отношению к аминогруппам) одного из ароматических колец с образованием теллуртригалогенидов (III), или, если *n*-положение заметно — в *o*-положение (IV) [72, 123].



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



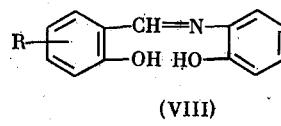
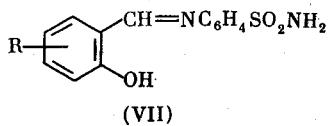
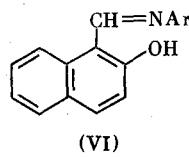
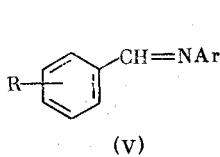
<sup>1</sup> При обозначении состава комплексов здесь и далее первая цифра означает количество донорных, а вторая — акцепторных молекул.

При взаимодействии  $\text{TeCl}_4$  с гетероциклинами, содержащими  $sp^2$ -гибризованный атом азота, образуются, в основном, комплексы состава 2 : 1 [29, 127—130]. С бидентатным 2,2'-бициридилом образуются аддукты состава 1 : 1 [128] и только для пиридинина было отмечено образование комплексов обоих составов [29, 31]. Эти соединения по данным кондуктометрии и колебательной спектроскопии имеют ионный характер [29]. Анионом служит  $\text{Cl}^-$ , 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  $\text{TeCl}_4$  с пиридином состава 2 : 1 [131]. В этом случае НЭП атома теллура не является стереоактивной.

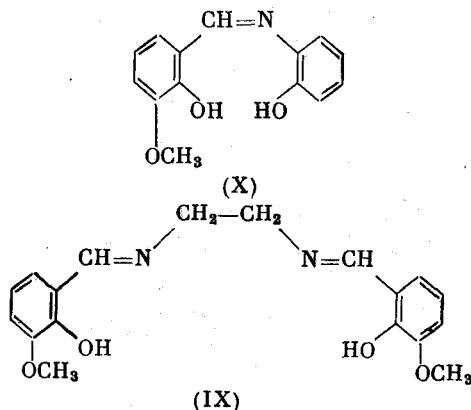
В отличие от  $\text{TeCl}_4$ ,  $\text{TeF}_4$  при реакции с пиридином образует только аддукт состава 1 : 1 [132]. При обработке его водной  $\text{HF}$  образуются более сложные фториды:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{TeF}_5$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH})_2 \cdot \text{TeF}_6$ .

Тиопиколинамиды [130] взаимодействуют с  $\text{TeCl}_4$  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]  $\text{TeCl}_4$  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 ацетамилом и его производными [138] и 2-оксибензальцетоферонами [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 ацетамилом 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 бензole 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. Дициклогексилсульфоксид дает с  $TeCl_4$  комплекс простейшего состава [120]. Аналогичный состав имеют и комплексы  $TeCl_4$  с диэтиловым и дигидриловым 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 бензole 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 тетраметилтиомочевиной (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  $\text{TeBr}_4 \cdot 2\text{MTM}$  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 ТМТМ 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 тетраметиленсульфона и электропроводности в растворах нитробензола и тетраметиленсульфона 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

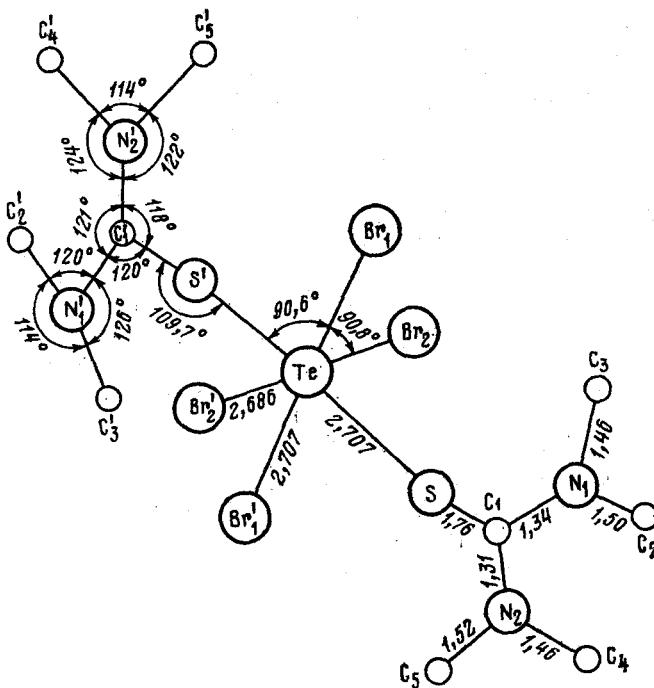


Рис. 13. Структура аддукта  $\text{TeCl}_4 \cdot 2\text{TMTM}$  [143, 144]

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

Интересно отметить, что ТМТМ восстанавливает производные теллура (IV) в кислых растворах, что приводит к образованию комплексов  $\text{Te}^{III} : \text{Te}(\text{L})\text{Cl}_2$  [43].

В качестве S-содержащих доноров могут выступать также различные тионы. Комплекс  $\text{TeCl}_4$  с бензимидазолтионом состава 2 : 1, согласно данным РСА, имеет *цикло*-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  $\text{TeX}_4 (X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$  с тиазолидин-2-тионом. На основе данных ИК-спектроскопии

в твердом состоянии высказано предположение об октаэдрическом строении этих комплексов [151], в которых атом Te 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  $\text{TeCl}_4$  и  $\text{ArTeCl}_3$  — 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  $\text{TeX}_4$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) происходит экструзия одного атома серы и образуются комплексы тетраметилтиурамдисульфида с  $\text{TeX}_4$  состава 1 : 1 [154]. Из ИК-спектров следует, что координация Te осуществляется по тионным атомам серы.

Описаны [155] также комплексы  $\text{TeCl}_4$  с тиосемикарбазонами и семикарбазонами бензальдегида, салицилового альдегида, ацетофенона, 2-гидроксиацетофенона состава 1 : 1. Спектры ИК и ЯМР подтверждают координацию атома Te через азометиновый атом азота, атом серы группы  $\text{C} = \text{S}/\text{O}$  и фенольный атом кислорода (если имеется в бензольном кольце).

Взаимодействие  $\text{TeCl}_4$  с  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PS}$  приводит к комплексу простейшего состава, строение которого аналогично строению комплекса  $\text{TeCl}_4$  с  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$ , описанного выше [141].

## 2. Акцепторные свойства $\sigma$ -теллуранов $\text{RTeX}_3$

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  $[\text{ArTeCl}_2 \cdot \text{L}]^+\text{Cl}^-$ . Комплекс N-окиси 4-пиколина является слабым электролитом и отвечает формуле  $\text{ArTeCl}_3 \cdot \text{L}$ .

Комплексам  $\text{ArTeCl}_3$  с бидентатными лигандами: бипиридилом, фенантролином состава 1 : 1 и комплексам 4-фенилоксифенилтеплуртрихлорида с монодентатными пиридином, N-окисью пиридина, три(*n*-октил)фосфиноксидом 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: trimетиламином, 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 бензole исследован состав и энталпия 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  $4\text{-C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4\text{TeX}_3$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), как и тетрагалогениды теллура, взаимодействуют с тетраметилтиурамдисульфидом; при этом происходит экструзия одного атома серы и образуются комплексы тетраметилтиурамдисульфида состава 1 : 2. Однако выводов о строении этих комплексов сделано не было.

Комплексы  $\text{RTeCl}_3$  и  $\text{RTeBr}_3$  с ТМТМ 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 арилтетротрихлоридов 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 арилтетротрихлоридов с донорами типа  $(C_6H_5)_3P=X$  ( $X = N\text{ЭП}, O, S, Se$ ), также с  $C_6H_5PO(CH_3)_2$ . Обнаружено образование комплексов состава 1 : 1 в реакциях с арилтетротрихлоридами и составов 1 : 1 и 2 : 1 — в случае  $\text{TeCl}_4$ . 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 *цик*-положении к НЭП теллура и *транс*-положении по отношению к атому хлора. В октаэдрическом комплексе  $\text{TeCl}_4 \cdot (C_6H_5)_3PO$  судя по величине его дипольного момента (13, 21 Д) молекулы донора находятся в *цик*-положении по отношению друг к другу. Понижение величин дипольных моментов при переходе от комплексов  $\text{TeCl}_4$  к комплексам  $C_6H_5\text{TeCl}_3$  с одинаковыми донорами указывает на то, что акцепторная способность теллура в его тетракоординированных производных определяется числом непосредственно связанных с теллуром фенильных радикалов. Интересно отметить [162], что при взаимодействии  $\text{ArTeCl}_3$  с тиосемикарбазонами (ТСК) бензальдегида, салицилового альдегида, ацетофенона и 2-гидроксиацетофенона образуются трехкоординированные комплексы Te(II) ионного типа  $[\text{ArTe}(\text{ТСК})_2]^+\text{Cl}^-$  с координацией атома Te через атом серы.

### 3. Акцепторные свойства $\sigma$ -теллуранов $R_2\text{TeX}_2$

Данные по акцепторной способности диорганилтетротрихлорогалогенидов весьма ограничены. Выделены комплексы  $(C_6H_5)_2\text{TeCl}_2$  [157] и  $(C_6H_5)_2 \cdot \text{Te}(\text{NO}_3)_2$  [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 дициклогексилтетротрихлорогалогенидов [164],  $\alpha, \alpha$ -бис-пропиофенонтетротрихлорогалогенидов [165], дифенацилтетротрихлорогалогенидов [166] с такими N-содержащими донорами, как диэтиламин, пиридин, пиридин, 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  $(C_6H_5)_2\text{TeCl}_2$  с  $(C_6H_5)_2\text{SO}$  [120] состава 1 : 1. Сравнение энталпии реакции образования этого комплекса с аналогичными величинами для комплексов  $\text{TeCl}_4$  и  $C_6H_5\text{TeCl}_3$  с тем же донором позволяет заключить, что акцепторная способность теллурсодержащих соединений падает с увеличением числа фенильных радикалов в молекуле акцептора.

Приведенные в работе [167] данные по ряду комплексов «дibenзотеллурофендихлорида с различными донорами ошибочны. Соединение, которому авторы приписали строение дibenзотеллурофендихлорида, 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  $\sigma$ -теллуранов, эта область координационных соединений нуждается в дальнейших исследованиях. Если акцепторные свойства соединений теллура более или менее изучены, то их донорная способность, особенно  $\sigma$ -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  $\sigma$ -теллуранов. В связи с этим определенный интерес представляет изучение комплексообразования  $\sigma$ -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 позволяют установить закономерности в изменении донорных и акцепторных свойств  $\sigma$ -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  $\sigma$ -теллуранов  $RTeX_3$  и  $R_2TeX_2$ , в которых атом теллура вовлечен во внутримолекулярное взаимодействие с атомом или группами атомов, входящими 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 теллурорганических соединений. Ростов-на/Д: Изд-во Рост. ун-та, 328 с.
3. *Engman L.* // *Acc. Chem. Rev.* 1985. V. 18. P. 274.
4. *Petragnani N., Commaseto J. V.* // *Synthesis*. 1986. P. 1.
5. *Садеков И. Д., Ривкин 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., Kryschi R., et al.* // *Angew. Chem.* 1984. B. 96. S. 351.
17. *Krebs B., Buss B., Altena D.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1971. B. 386. S. 257.
18. *Hazzell 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. *Gerdung 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. Нейсахова 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. Ithaka. 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., Thavorniyutikarn 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. F. // 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. 45.
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. Садеков Б. Б., 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. V. 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., Пейсахода М. Е. и др. // Журн. общ. химии. 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., Nepruwoda J., Chu J. Y. C. // J. Organomet. Chem. 1974. V. 74. P. 79.
112. Садеков И. Д., Ладатко А. А., Минкин В. И. // Химия гетероциклических 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., Пейсахода М. Е. и др. // Журн. общ. химии. 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. L131.
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. *Рыбалькина Л. Е., Мовшович Д. Я., Булгаревич С. Б. и др.* // *Журн. общ. химии.* 1988. Т. 58. С. 1561.
142. *Пейсахова 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