

Специфика реакционной способности теллурорганических соединений

И.Д.Садеков, В.И.Минкин

Научно-исследовательский институт физической и органической химии

Ростовского государственного университета

344104 Ростов-на-Дону, просп. Стачки, 194/3, факс (863) 228 – 5667

Рассмотрены особенности реакционной способности основных классов органических соединений теллура(II) и теллура(IV) в сравнении с аналогичными соединениями серы и селена. Охарактеризованы факторы, определяющие специфику химического поведения теллурорганических соединений. Показано, что возможность удобного введения теллурсодержащих функциональных групп, их структурной модификации, элиминирования, низкотемпературной экструзии атома теллура за счет низкой энергии связей C–Te, высокая нуклеофильность теллуrolят-анионов и диорганителлуридов наряду с другими свойствами создают предпосылки для развития новой методологии органического синтеза.

Библиография — 446 ссылок.

Оглавление

I. Введение	527
II. Нуклеофильные и галогенофильные свойства теллуrolят- и теллурид-анионов	528
III. Кинетическая лабильность органилтеллурилгалогенидов	531
IV. Внутримолекулярная координация $\text{Te} \leftarrow \text{O}(\text{N})$ — фактор, стабилизирующий производные дикоординированного теллура	532
V. Реакции окислительного присоединения производных дикоординированного теллура	534
VI. Нуклеофильные свойства производных дикоординированного теллура	538
VII. Реакции, обусловленные поляризацией связей $\text{Te} = \text{X}$ ($\text{X} = \text{CR}_2, \text{NR}, \text{O}$)	539
VIII. Повышенная стабильность производных тетракоординированного теллура	543
IX. Реакции, связанные с разрывом связей C–Te	546
X. Внутримолекулярная координация $\text{Te} \leftarrow \text{N}(\text{O})$ и реакционная способность теллурорганических соединений	553

I. Введение

Первый представитель теллурорганических соединений — диэтилтеллурид был получен Велером¹ более 150 лет тому назад, но основные данные по методам синтеза, реакционной способности и строению органических производных теллура были получены в последние 20–25 лет. Эти соединения рассмотрены в монографиях^{2–5}, а отдельные классы ациклических и циклических теллурсодержащих соединений явились предметом обзорных статей^{6–22}. Наряду с глубокими аналогиями в строении и реакционной способности органических соединений теллура и высших халькогенов, проведенные исследования выявили существенные особенности химического поведения теллурорганических соединений по сравнению

с их серными и селеновыми аналогами. Строению последних был посвящен наш обзор²³. Настоящий, более полный обзор учитывает новые данные, накопленные за последние годы. Все анализируемые результаты исследований классифицируются не по отдельным классам теллурорганических соединений, как ранее,²³ а по тем специфическим особенностям, которые отличают эти соединения от соединений других халькогенов.

Специфическое строение и химическое поведение органических производных теллура обусловлены, главным образом, следующими факторами.

1. Повышенной по сравнению с другими халькогенорганическими производными нуклеофильностью и галогенофильностью анионов RTe^- и Te^{2-} .

2. Пониженной термодинамической и кинетической стабильностью теллурилных производных RTeX .

3. Способностью атома теллура в различных координационных состояниях образовывать весьма прочные (по сравнению с атомами серы и селена) внутримолекулярные координационные связи с электроноизбыточными центрами (кислород, азот), играющими важную роль в стабилизации соответствующих теллурорганических соединений и влияющими на стереохимию их реакций.

4. Особой склонностью производных дикоординированного теллура — диорганителлуридов R_2Te и диорганителлуридов R_2Te_2 — вступать в реакции окислительного

В.И.Минкин. Академик Российской академии наук, директор НИИ ФОХ РГУ. Область научных интересов: молекулярная динамика, квантовая химия органических соединений, фотохромизм, таутомерия, химия органических соединений, стереохимия координационных соединений металлов.

И.Д.Садеков. Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией химии теллурорганических соединений того же института. Область научных интересов: синтез, реакционная способность и строение ароматических и гетероциклических соединений.

Дата поступления 3 марта 1995 г.

присоединения с образованием структур, содержащих теллур в состояниях окисления — Te(IV) и Te(VI).

5. Наивысшей в ряду диорганотеллуридов R_2M ($M = O, S, Se, Te$) нуклеофильностью диорганотеллуридов.

6. Сильной поляризацией связей $Te = X \rightleftharpoons Te^+ - X^-$ ($X = CR_2, NR, O$), ответственной за специфические реакции π -теллуранов.

7. Резко увеличенной по сравнению с аналогичными производными селена и серы стабильностью производных тетраординированного теллура — σ -теллуранов R_2TeX_2 и $RTeX_3$ и тетраорганотеллуранов R_4Te .

8. Низкой (по сравнению со связями C—S и C—Se) энергией связи C—Te.

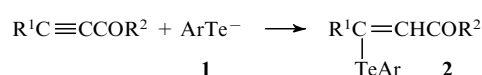
Эти специфические свойства обуславливают все возрастающее применение теллурурганических соединений в препаративной органической химии (см. обзоры ^{24–31}).

II. Нуклеофильные и галогенофильные свойства теллуrolят- и теллурид-анионов

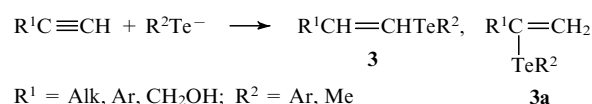
Обычные методы получения органических анионов, содержащих элементы VIA группы RM^- ($M = O, S, Se$), из соответствующих гидридных производных RMH практически нереализуемы в случае их теллуридных аналогов. До последнего времени было описано лишь несколько алкантеллуридов, которые термически нестабильны и крайне легко окисляются в дителлуриды не только кислородом воздуха,^{2,3} но даже разбавленной H_2SO_4 (см.³²); теллуридофенолы не были выделены в чистой форме. Относительно стабильными, благодаря наличию объемистых органических групп, являются (триметилсилил)силителлуриды³³ — $(Me_3Si)_3SiTeH$ — и 2,4,6-триалкилтеллуридофенолы³⁴ — $2,4,6-R_3C_6H_2TeH$ ($R = Me, i-Pr, t-Bu$), — полученные протонированием литиевых солей теллуридов. Поэтому органилтеллуриды-анионы **1** получают обычно восстановлением диорганотеллуридов боргидридами щелочных металлов в спиртовой или бензольно-спиртовой среде,^{2,3} щелочными металлами в жидком аммиаке,^{2,3,32,35–38} эфире,³⁹ ТГФ,^{40,41} ТГФ–ДМФА,⁴² ГМФТА⁴³ или реакциями органиллитиевых производных с элементарным теллуридом в эфире или ТГФ.^{2,3} Теллуриды-анионы крайне легко окисляются даже кислородом воздуха и поэтому используются только *in situ*. Эти анионы обладают наивысшей нуклеофильностью в ряду аналогичных производных элементов VIA группы. Хотя до настоящего времени в литературе практически отсутствуют данные о количественной характеристике параметров нуклеофильности теллуриды-анионов (таких, как параметры *n* Свена–Скотта⁴⁴ или *N*₊ Ритчи⁴⁵), высокие основность и поляризуемость RTe^- гарантируют их еще более высокую нуклеофильность, чем рекордсменов этих шкал — анионов RS^- и RSe^- .

Количественные кинетические данные по относительной реакционной способности фенилхалькогенат-анионов PhM^- ($M = S, Se, Te$) получены только для $S_{RN}1$ -реакций. При взаимодействии с 2-хинолильными радикалами относительные константы скоростей растут в ряду PhS^- (1.0) < $PhSe^-$ (5.8) < $PhTe^-$ (28.0),⁴⁶ а в случае 9-антрацильных радикалов PhS^- (1.0) < $PhSe^-$ (1.4) < $PhTe^-$ (3.2).⁴⁷

Благодаря высокой нуклеофильности теллуриды-анионы **1** легко присоединяются как к активированным (α -ацетиленовые карбонильные соединения^{43,48–55}), так и неактивированным тройным связям,^{43,50,52,53,55–58} приводя к винилтеллуридам **2, 3** с высокими выходами.

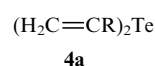
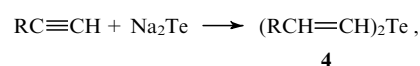


$R^1 = Alk, Ar; R^2 = H, Alk, Ar, OR$

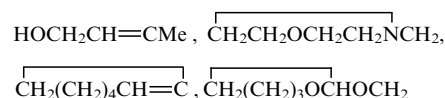


Присоединение теллуриды-анионов к активированным тройным связям региоспецифично и всегда сопровождается образованием только соединений типа **2**. В случае эфиров α -ацетиленкарбоновых кислот образуются или *Z*-изомеры, или смеси *Z*- и *E*-изомеров со значительным (более 90%) преобладанием первых.⁵¹ Преимущественное образование *Z*-изомеров наблюдается и при реакциях неактивированных ацетиленов, однако эти реакции менее региоспецифичны и наряду с соединениями **3** наблюдается образование изомерных им олефинов **3a**.^{53,55,58}

Присоединение теллурида калия, генерированного из Te в суперосновной среде ($KOH/ГМФТА(ДМСО)/H_2O$), впервые изученное Трофимовым и соавт.,⁵⁹ приводит к винилтеллуриду, как основному продукту. (Более подробно об этой и подобных реакциях см. обзор¹².) При взаимодействии Na_2Te , полученного восстановлением Te боргидридом натрия в водно-спиртовом растворе $NaOH$, с монозамещенными ацетиленами с высокими выходами получены *Z*-дивинилтеллуриды **4**.⁵⁸ В некоторых случаях наряду с теллуридами **4** с выходами до 10% образуются 1,1-дизамещенные изомеры **4a**.⁵⁸



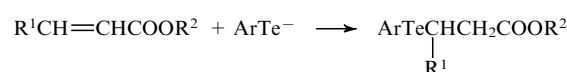
$R = Ph, 4-ClC_6H_4, 4-BrC_6H_4, 4-MeC_6H_4, 4-MeOC_6H_4,$



Реакции внутримолекулярного нуклеофильного присоединения теллуриды-анионов **5–7**, образующихся как промежуточные соединения при взаимодействии Na_2Te с соответствующими ацетиленами, были использованы для синтеза некоторых теллуридных гетероциклов, труднодоступных с помощью других методов. Этим путем были получены 2,6-диорганотеллурапиран-4-оны **8**,^{60–64}, 2*H*-1,3-тиателлуриды **9** ($M = S$),⁶⁵ 2*H*-1,3-дителлуриды **9** ($M = Te$)⁶⁶ и 1-тиа-4-теллурациклогексан-2,5-диены **10** (схема 1).⁶⁷

В последнем случае теллуриды-анионы реагировали намного быстрее, чем селениды и особенно сульфиды натрия.

Менее изучены реакции нуклеофильного присоединения арилтеллуриды-анионов по активированной двойной связи.^{57,68} С их помощью был осуществлен синтез ряда β -арилтеллуридопропионовых кислот,⁶⁸ эфиров этих кислот⁵⁷ и β -фенилтеллуридопропионитрилов⁵⁷ с выходами 31–62%.



$R^1 = H; R^2 = Na; Ar = Ph, 4-MeC_6H_4, 4-EtOC_6H_4;$

$R^1 = H, Me; R^2 = Et; Ar = Ph$

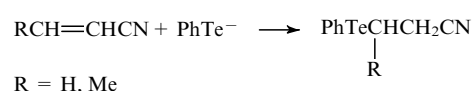
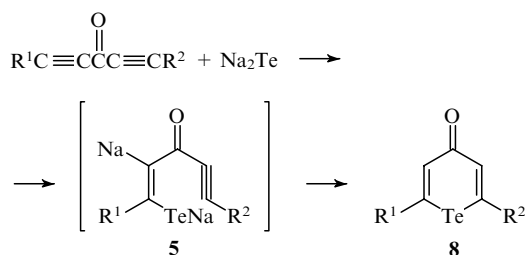


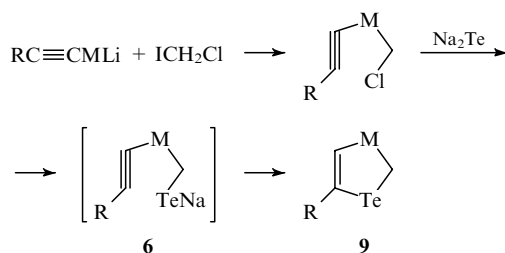
Схема 1



$R^1 = R^2 = SiMe_3, Me, t-Bu, Ph; R^1 = Ph,$

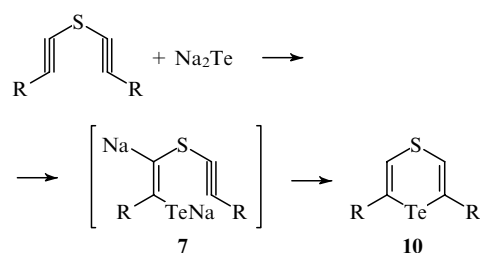
$R^2 = SiMe_3, H, (CH_2)_3OH, 2-C_4H_9S, (CH_2)_3OSiMe_2Bu-t,$

$4-FC_6H_4, 2,5-F_2C_6H_3, 4-MeOC_6H_4$



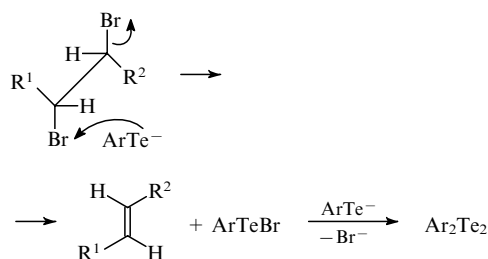
$M = S, R = Me, Et, t-Bu, Ph; M = Te,$

$R = H, Me, Et, Ph$



$R = H, Me, t-Bu$

Органилтеллурилат-анионы обладают не только повышенной по сравнению с другими халькогенолат-анионами нуклеофильностью, но и более явно выраженной X-фильностью⁶⁹ (в частности, галогенофильностью). Вследствие этого 2-тиофентеллурилат натрия деброморирует вицинальные дибромиды, образуя олефины с выходами 75–100%.⁷⁰ Эта реакция, протекающая с высокой *анти*-стереоспецифичностью, имеет определенное препаративное значение, так как может осуществляться каталитически — с использованием малых количеств дителлурида (1 ммоль на 10 ммоль галогенсодержащего субстрата) и $NaBH_4$, который восстанавливает полученный дителлурид вновь в теллурилат-анион.



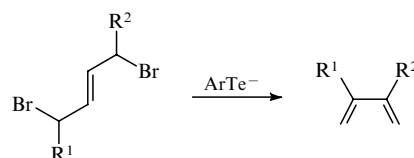
$Ar = 2-C_4H_9S; R^1 = R^2 = Me, Ph, CO_2Et; R^1 = H;$

$R^2 = C_8H_{17}; R^1 = CO_2H; R_2 = Me, Ph; R^1 + R^2 = -(CH_2)_4-$

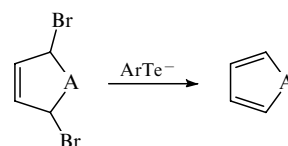
Следует отметить, что подобному дебромированию замещенные 1,2-дибромциклогексаны подвергаются и под

действием тиофенолатов натрия.^{71,72} Однако в случае 1,2-дигалогенэтанов образуются только продукты нуклеофильного замещения атомов галогена фенилтиогруппами.⁷³

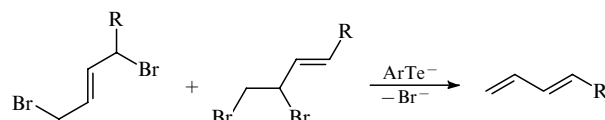
В то время как описанное выше дебромирование вицинальных дибромидов является примером β -галогенофильного элиминирования, получение 1,3-диенов из 1,4-дибром-2-алкенов или их смесей с 1,2-дибром-3-алкенами под действием бис-(2-тиенил)дителлурида, используемого в каталитических количествах, и $NaBH_4$ является реакцией δ -галогенофильного элиминирования.⁷⁴ Реакции протекают с высокими выходами (60–100%) и приводят к смесям *E*- и *Z*-изомеров с отношением $\sim 9:1$.



$R^1 = R^2 = Me, Ph$



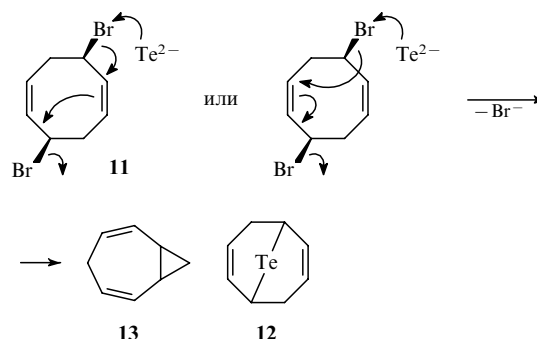
$A = -(CH_2)_2-, -(CH_2)_3-, -CH(CO_2Me)-$



$R = Et, Bu, C_6H_{13}, (CH_2)_7OAc, (CH_2)_8OAc, C_{12}H_{25}$

Примеры подобного рода элиминирования не известны для серных и селеновых нуклеофилов.⁶⁹

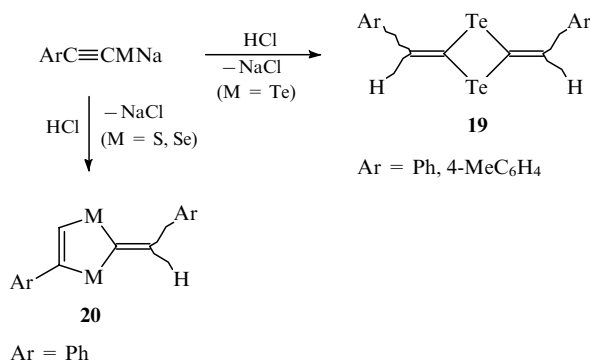
Для теллурид-аниона известен также случай ε -галогенофильного элиминирования.⁷⁵ Так, при взаимодействии 3,7-дибромциклоокта-1,5-диена **11** с Na_2Te наряду с ожидаемым 9-теллурабицикло[3.3.1]нона-2,6-диеном **12** (выход 18%) образуется бицикло[5.1.0]окта-2,5-диен **13** в соответствии со следующей схемой:



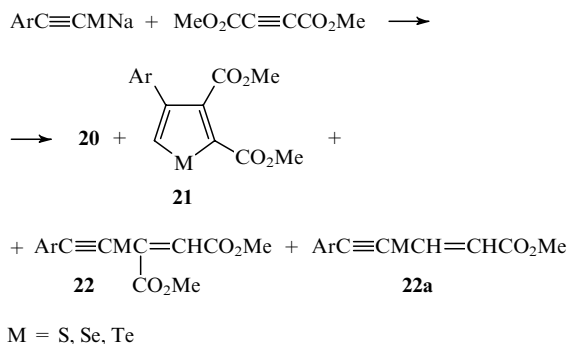
Аналогичная реакция не наблюдается при использовании Na_2S .

Другое возможное направление X-фильных реакций — восстановление связей $C-Hal$ — реализуется при взаимодействии 2-тиофентеллурилата натрия (лития) с α -галогенкарбонильными соединениями. При стехиометрических количествах реагентов конечными продуктами реакций являются соответствующие кетоны (или карбоновые

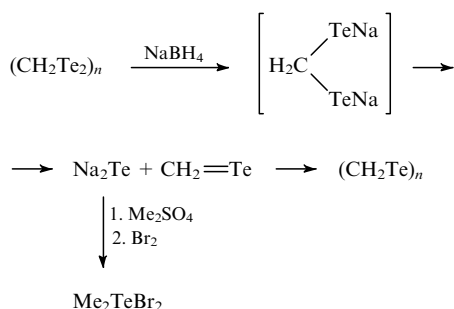
тами этой реакции являются *цис*- и *транс*-1,3-дителлуретаны **19**,^{84–86} а не их изомеры — бензилиден-4-арил-2*H*-1,3-дителлуrolы, как предполагалось в сообщении,⁸⁷ где впервые была описана данная реакция. Смесь тех же соединений **19** образуется и при взаимодействии фенилацетилена с порошкообразным Te в сильноосновных условиях.⁸⁸ В то же время протонирование подобных по строению тиолят- и селенолят-анионов приводит к бензилиден-4-арил-2*H*-1,3-дихалькогенололам **20**.⁸⁹



При взаимодействии фенилэтинилхалькогенонат-анионов с диметилловым эфиром ацетилендикарбоновой кислоты образуются смеси соответствующих халькогененофенов **21**, 1,3-дихалькогенолов **20** и продуктов нуклеофильного присоединения анионов по тройной связи **22**, **22a**.^{84, 90} При этом при переходе от серы к теллуру резко возрастает выход последних.

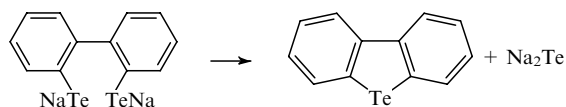


Существенные отличия наблюдаются и в поведении гетероциклических дихалькогенонат-анионов. В то время как динатриевая соль метандиселенола⁹¹ достаточно устойчива к нагреванию и подвергается в растворе обычным химическим превращениям, ее теллуровый аналог, получаемый восстановлением поли(метилентеллурида)⁹² NaBH₄ в этаноле, легко диспропорционирует на теллурид натрия и теллуроформальдегид, полимеризующийся далее в поли(метилентеллурид).⁹³

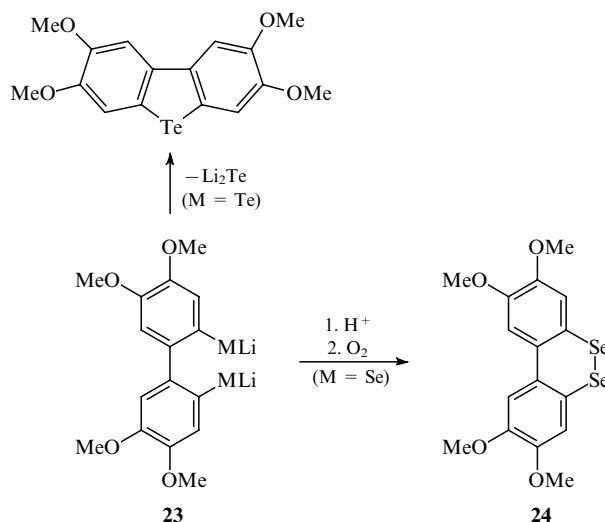


Поэтому представляется ошибочным объяснение схемы получения поли(метилентеллурида) за счет восстановления поли(метилентеллурида) NaBH₄ в метаноле и последующего алкилирования дителлуrolат-дианиона бромистым (иодистым) метилом.⁹⁴ Очевидно, что поли(метилентеллурид) образуется не за счет реакции алкилирования, а путем диспропорционирования дианиона, как описано выше.

Аналогичному диспропорционированию с элиминированием теллурида натрия подвергается и натриевая соль 2,2'-бис(теллуrolодифенила).⁹⁵ Вторым продуктом реакции, выделяемым с выходом свыше 90%, является дибензотеллурофен.



С помощью этой реакции можно объяснить образование различных конечных продуктов при взаимодействии 2,2'-дилитий-4,4',5,5'-тетраметоксидифенила с теллуrom и селеном.⁹⁶ В первом случае образуется соответствующий дибензотеллурофен, тогда как дилитиевое производное диселенола **23** (M = Se), не способное к описанной выше реакции диспропорционирования, переходит в гетероциклический дисселенид **24**, хотя и с очень низким выходом.



III. Кинетическая лабильность органилтеллурунилгалогенидов

В отличие от селеновых и особенно серных аналогов, теллурунильные производные RTeX (X = Hal, OCOMe, SCN, N₃) являются малостабильными соединениями, легко разлагающимися при комнатной температуре как в кристаллическом состоянии, так и в растворах.

Наиболее изученными из теллурунильных производных являются теллурунилгалогениды, представленные в основном ароматическими производными. Стабильность арилтеллурунилгалогенидов ArTeX повышается по мере выравнивания электроотрицательностей атомов в связях Te—X в последовательности Cl < Br < I. Так, бромпроизводные полностью разлагаются при комнатной температуре за 24 ч, а арилтеллурунилоиды в кристаллическом состоянии хранятся без разложения несколько недель.⁹⁷ В случае алкилтеллурунилгалогенидов более устойчивы хлорпроизводные, а алкилтеллурунилоиды разлагаются за несколько минут.⁹⁸ Общая схема распада арилтеллурунилгалогенидов включает образование диорганителлуридигалогенидов и элементарного теллура.^{26, 99}



Природа такой неустойчивости имеет преимущественно кинетический характер и вызвана как относительной (по сравнению с другими халькогенилгалогенидами) легкостью диссоциации связи халькоген–галоген в сольватирующих растворителях, так и повышенной способностью соединений дикоординированного теллура к ассоциативным реакциям окислительного присоединения. Отдельные реакции распада органилтеллуриленгалогенидов облегчаются также сравнительной легкостью экстрюзии атома теллура.

Основные методы стабилизации органилтеллуриленгалогенидов связаны или с созданием в их молекулах существенных стерических затруднений для доступа реагентов к группировкам TeX , или с координацией Te(II) центра, переводящей его в более устойчивое высшее состояние окисления. Так, стерическим экранированием групп TeI объясняется повышенная по сравнению с другими арилтеллуриленгалогенидами стабильность 2-бифенилил-¹⁰⁰ и 2-нафтилтеллуриенилиодидов.¹⁰¹ Нафтильное производное является первым арилтеллуриенилиодидом, изолированным в аналитически чистом виде. Первыми же стабильными алкилтеллуриленгалогенидами были трис(триметилсилил)метантеллуриленгалогениды $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CTeX}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), полученные окислением соответствующего дителлурида галогенами или SO_2Cl_2 (см.¹⁰²). Стабильность этих соединений, несомненно, связана с объемистой трис(триметилсилил)метильной группой. Следует отметить также высокую стабильность трис(триметилсилил)метантеллуриенилпсевдогалогенидов $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CTeX}$ ($\text{X} = \text{CN}, \text{NCO}, \text{NCS}, \text{NCSe}, \text{N}_3$), полученных обменными реакциями трис(триметилсилил)метантеллуриенилиодида с соответствующими AgX (см.¹⁰³).

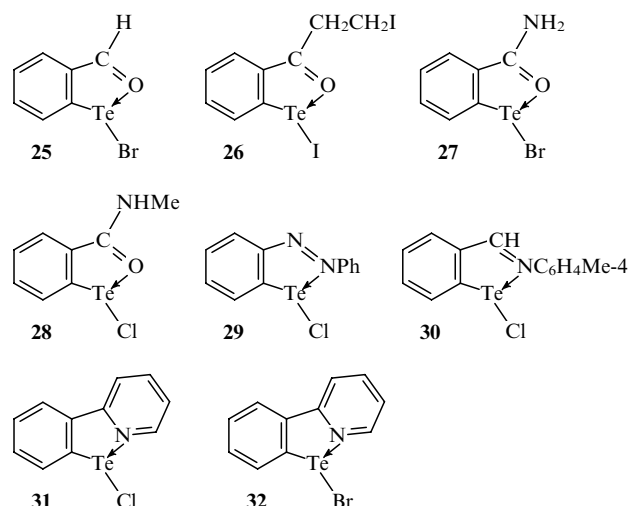
Второй путь стабилизации теллуриенилгалогенидов — комплексобразование с нейтральными лигандами,^{2,3} причем роль центра координации выполняет атом теллура.

IV. Внутримолекулярная координация $\text{Te} \leftarrow \text{O(N)}$ — фактор, стабилизирующий производные дикоординированного теллура

Наиболее эффективный путь повышения устойчивости теллуриенилгалогенидов и других теллуриенильных производных — введение в *o*-положение к функции $\text{Te} - \text{Hal}$ заместителей, способных за счет своих атомов O или N образовывать прочные внутримолекулярные координационные связи $\text{Te} \leftarrow \text{O(N)}$.^{104–106} Соединения подобного рода являются также полезными синтонами в препаративной органической химии и прежде всего в химии теллуросодержащих гетероциклов.

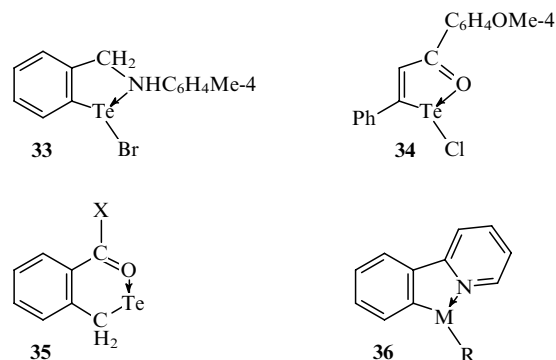
1. Теллуриенилгалогениды

Теллуриенилгалогениды стабилизируются такими заместителями как CHO ,^{107, 108} COR ,^{51, 109–118} CONR_2 (см.^{119, 120}), NO_2 (см.¹²¹), $\text{N}=\text{N}$ (см.¹²²), $\text{CH}=\text{N}$ (см.^{104, 123–127}) (эта связь может быть также фрагментом пиридинового цикла^{128–130}), CH_2NR_2 (см.^{127, 131, 132}). Длины внутримолекулярных координационных связей $\text{Te} \leftarrow \text{O}$ и $\text{Te} \leftarrow \text{N}$ (d), которые относят к трехцентровым четырехэлектронным (гипервалентным) связям, лежащие в пределах 2.21–2.37 (соединения **25–32**), значительно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов элементов (для Te и O — 3.60 Å, для Te и N — 3.70 Å)¹³³ и приближаются к длинам обычных ковалентных связей. Замена sp^2 -гибридизованного атома азота на sp^3 -гибридизованный несколько ослабляет внутримолекулярную координацию, что приводит к удлинению связи $\text{Te} - \text{N}$ (ср. длины связей в соединениях **30** и **33**).



Соединение	$d(\text{Te}-\text{O})$, Å	Ссылки	Соединение	$d(\text{Te}-\text{N})$, Å	Ссылки
25	2.31	108	29	2.21	122
26	2.368	118	30	2.239	104, 124
27	2.237	119	31	2.236	130
28	2.25	119	32	2.236	130
34	2.19	51	33	2.375	129

Внутримолекулярные координационные связи $\text{Te} \leftarrow \text{O}$ стабилизируют не только арилтеллуриенилгалогениды, но и винил- (соединение **34**)⁵¹ и алкилтеллуриенилгалогениды (соединения **35**).¹³⁴



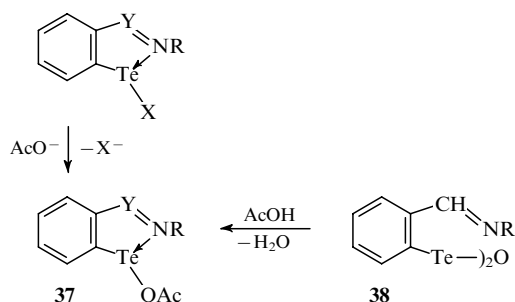
Для количественной характеристики относительной прочности внутримолекулярных координационных связей $\text{O(N)} \rightarrow \text{M}$ в ряду $\text{M} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$, мерой которой может быть или разность (Σ) ван-дер-ваальсовых радиусов M и O(N) — $\text{M} \cdots \text{O(N)}$ или полинговский порядок связи (n), желательно сопоставление свойств соединений с одинаковым строением органических лигандов и халькогенсодержащих группировок. Хотя данные подобного рода сравнительно немногочисленны, они позволяют судить о том, что прочность таких связей повышается при переходе от серы к теллуру. Так, сопоставление длин связей $\text{Se} \leftarrow \text{N}$ (2.813 Å)¹³⁵ и $\text{Te} \leftarrow \text{N}$ (2.695 Å)¹²⁹ в *n*-этоксифенил-2-(2-пиридил)фенилхалькогенидах **36** с суммой ван-дер-ваальсовых радиусов селена и азота (3.55 Å)¹³³ и теллура и азота (3.70 Å)¹³³ указывает на большую прочность координационных связей с участием атома теллура.

Косвенным доказательством большей прочности координационных связей с участием атомов теллура могут слу-

жить данные рентгеноструктурного анализа бензоизотеллуразола¹³⁶ и 1,2,5-теллурадиазола¹³⁷ и их селеновых аналогов. Для теллурсодержащих гетероциклов в кристаллах наблюдаются сильные межмолекулярные связи $\text{Te} \cdots \text{N}$, составляющие 2.40 Å для бензоизотеллуразола и 2.764 Å для 1,2,5-теллурадиазола (сумма ван-дер-ваальсовых радиусов Te и N — 3.70 Å).¹³³ В бензоизоселеназоле связей $\text{Se} \cdots \text{N}$ не обнаружено, а в 3,4-дифенил-1,2,5-селенадиазоле они гораздо слабее, чем в теллурадиазоле. Наличием этих межмолекулярных связей объясняют аномальные по сравнению с другими халькогенсодержащими гетероциклами физические свойства бензоизотеллуразола и 1,2,5-теллурадиазола, а именно, высокие температуры плавления и плохую растворимость в обычных органических растворителях.

2. Арилтеллуруенилацетаты

Арилтеллуруенилацетаты, не содержащие внутримолекулярных координационных связей $\text{Te} \leftarrow \text{O}(\text{N})$, получены не были. Однако при наличии в *o*-положении к группировке TeOAc азо- или азометиновой функций стабильные теллуруенилацетаты **37** были синтезированы обменными реакциями соответствующих теллуруенилгалогенидов с AcONa (см.¹³⁸) или AgOAc (см.^{104, 126}), а также взаимодействием ангидридов арилтеллуруеновых кислот **38** с AcOH (см.¹²⁶).



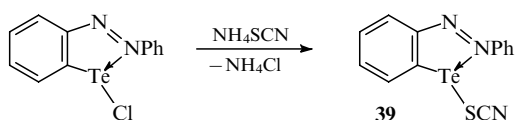
$\text{Y} = \text{N}$, $\text{R} = \text{Ph}$;

$\text{Y} = \text{CH}$; $\text{R} = 4\text{-MeC}_6\text{H}_4$, $4\text{-MeOC}_6\text{H}_4$, $2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$

Длины координационных связей в соединениях **37** ($\text{Y} = \text{N}$, $\text{R} = \text{Ph}$) и **37** ($\text{Y} = \text{CH}$, $\text{R} = 4\text{-MeC}_6\text{H}_4$) составляют 2.26 Å (см.¹³⁸) и 2.297 Å (см.¹⁰⁴) соответственно.

3. Арилтеллуруенилтиоцианаты

Взаимодействие эквимольных количеств диарилдителлуридов и родана приводит к нестабильным арилтеллуруенилтиоцианатам, которые выделялись в виде комплексов с тиомочевинной, 2-пиколином и другими азотистыми гетероциклами.¹³⁹ Однако теллуруенилтиоцианат **39**, обладающий внутримолекулярной координационной связью $\text{Te} \leftarrow \text{N}$ (2.243 Å)¹³⁸ весьма стабилен в кристаллическом состоянии.

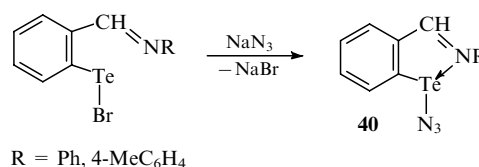


Следует отметить, что длины внутримолекулярных координационных связей $\text{Te} \leftarrow \text{O}(\text{N})$ в теллуруенильных производных ArTeX лежат (в зависимости от природы X) в пределах 2.130–2.375 Å (см.^{104–106}). При этом наблюдается возрастание длин связей при различных X : $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I} < \text{S}_2\text{CNMe}_2$,

что согласуется с порядком уменьшения электроотрицательности X .

4. Арилтеллуруенилазиды

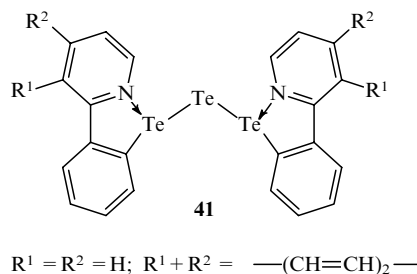
Внутримолекулярная координация $\text{Te} \leftarrow \text{N}$ обеспечивает также высокую стабильность арилтеллуруенилазидов **40**, полученных реакцией соответствующих арилтеллуруенилбромидов с NaN_3 (см.¹²⁶). Действительно, попытки получения селеновых аналогов этих соединений из фенилселенилхлорида и Me_3SiN_3 приводили только к дифенилдиселениду в результате быстрого разложения первоначально образующегося фенилселенилазида.¹⁴⁰ (Мезитилселенилазид, благодаря стерическим затруднениям, обусловленным метильными группами, более стабилен и может быть выделен препаративно).¹⁴⁰ Принимая во внимание, что селенильные производные ArSeX в общем всегда более устойчивы, чем аналогичные соединения теллура, следует исключить возможность получения арилтеллуруенилазидов из соединений, в которых атом теллура не принимает участия во внутримолекулярной координации.



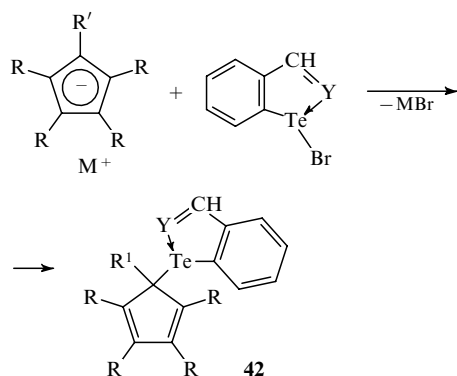
5. Другие производные дикоординированного теллура

Внутримолекулярные координационные связи $\text{Te} \leftarrow \text{O}(\text{N})$ повышают стабильность не только теллуруенильных производных RTeX , но и некоторых других производных дикоординированного теллура: трителлуридов, арилциклопентадиенилтеллуридов и бис(органилтио)теллуридов.

Первым представителем трителлуридов, выделенным в чистом виде, является бис[три(триметилсилил)метил]трителлурид — $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}]_2\text{Te}_3$ (см.¹⁴¹). Устойчивость этого соединения обусловлена наличием объемного трис(триметилсилил)метильного радикала, создающего стерические препятствия для атаки по трителлуриднему мостику. Напротив, кинетическая и термическая стабильности трителлуридов типа **41** связаны с наличием в них внутримолекулярной координации $\text{Te} \leftarrow \text{N}$ (см.^{128, 129}). Длина связи $\text{Te} \leftarrow \text{N}$ в 2-(2-пиридил)фенилтрителлуриде **41** ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$) составляет 2.554 Å (см.¹²⁸).



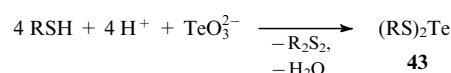
Хотя арилциклопентадиенилсульфиды и -селениды представляют собой термически устойчивые соединения, попытки получения арилциклопентадиенилтеллуридов взаимодействием циклопентадиенидов металлов с фенилтеллуруенилбромидом были безуспешны.¹⁴² Однако стабильные теллуриды **42** были получены реакциями арилтеллуруенилбромидов, содержащих *o*-формильную или *o*-альдиминные группы, способные к образованию прочных внутримолекулярных координационных связей $\text{Te} \leftarrow \text{O}(\text{N})$.



R = CO₂Me; R' = CO₂Me; Y = O, NPh, 2-MeC₆H₄N;

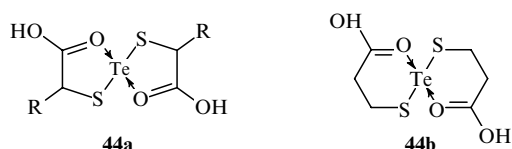
R = CO₂Me; R' = Me; Y = NPh, 4-MeOC₆H₄N

Еще один класс производных дикоординированного теллура, стабильность которых является следствием наличия в них координационных связей Te ← O — бис(органилтио)-теллуриды **43**. Бис(фенилтио)- **43** (R = Ph) и бис(2-нафтилтио)теллурид **43** (R = 2-C₁₀H₇), полученные взаимодействием соответствующих меркаптанов с Na₂TeO₃, очень быстро разлагаются на диарилдисульфиды и Te при хранении их и в кристаллическом состоянии, и особенно в растворах.¹⁴³

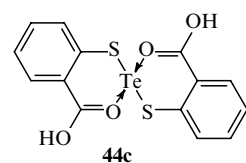


R = Ph, 2-C₁₀H₇

Намного более стабильны соединения **44a–c**, карбокси-группы которых способны к образованию координационных связей Te ← O (см.¹⁴³). По мнению авторов, в молекулах этих соединений реализуются две координационные связи O ← Te.



R = H, Me



По данным ИК-спектроскопии более прочная связь Te ← O и, следовательно, более сильный стабилизирующий эффект проявляется для пятичленных хелатов по сравнению с шестичленными.

V. Реакции окислительного присоединения производных дикоординированного теллура

Одной из характерных особенностей производных дикоординированного теллура — диорганителлуридов R₂Te и диорганителлуридов R₂Te₂ является их способность вступать в реакции окислительного присоединения. В подобные реакции вступают и производные дикоординированных серы и селена. Но если в случае теллуридов(дителлуридов) продуктами окисления являются стабильные σ-теллураны R₂TeX₂ или RTeX₃ с ковалентными связями Te—X, то

сульфиды и селениды R₂M (M = S, Se) при окислении галогенами X₂ образуют (в зависимости от природы халькогенов M и галогенов X) или комплексы с переносом заряда R₂M···X₂ (M = S, Se, X = I; M = S, X = Br), или σ-халькогенураны R₂MX₂ (M = S, Se, X = F, Cl; M = Se, X = Br) (подробнее см. гл. VIII).

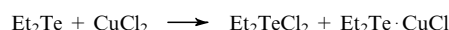
Ниже представлены данные о наиболее типичных реакциях окислительно-восстановительного присоединения различных типов органических производных Te(II).

1. Диорганителлуриды

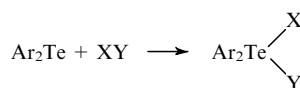
Различные по строению диорганителлуриды — диалкил-, аралкил- и диарилтеллуриды — в мягких условиях (комнатная или пониженная температуры) легко присоединяют хлор,^{2,3} бром,^{2,3} иод^{2,3} и фтор (разбавленный инертным газом),^{144,145} образуя соответствующие σ-теллураны R¹TeX₂R². Последние представляют собой стабильные кристаллические соединения, эффективно очищаемые обычной перекристаллизацией. Они легко восстанавливаются в диорганителлуриды с выходами, близкими во многих случаях к количественным, различными восстановителями: Na₂S, K₂S₂O₅ (Na₂S₂O₅), Na₂SO₃, NaHSO₃, Na₂S₂O₃, Na₂S₂O₄, LiAlH₄, NaBH₄, N₂H₄·H₂O,^{2,3} диоксид тиомочевыны,^{146,147} цинковый порошок в бензоле или AcOH, SnCl₂, метил(этил)магний иодид,^{2,3} диэтиламин лития.¹⁴⁸ Поэтому превращение диорганителлуридов в σ-теллураны с последующим восстановлением последних используется для выделения диорганителлуридов из реакционных смесей и их очистки.

Одно из немногих соединений, не способных подвергаться некоторым из указанных выше реакций, является (CF₃)₂Te.¹⁴⁹ Если реакции с хлором и бромом приводят к соответствующим σ-теллуранам, то при взаимодействии с менее сильным окислителем — иодом — теллурдииодид не образуется.

Вместо газообразного хлора в качестве окислителей при получении теллурдихлоридов применяются хлористый тионил и хлористый сульфурил.^{2,3} Окисление диорганителлуридов может быть также осуществлено солями некоторых металлов: FeCl₃,¹⁵⁰ HgCl₂,¹⁵⁰ CuCl₂,^{150–152} CuBr₂.¹⁵² Следует отметить, что если диарилтеллуриды под действием CuCl₂ превращаются только в диарилтеллурдихлориды,^{150–152} то реакция диэтилтеллурида с тем же окислителем протекает по-иному.¹⁵³



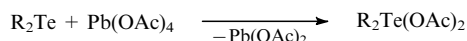
Диорганителлуриды переходят в соответствующие теллурдифториды не только под действием фтора,^{144,145} но и при взаимодействии с SF₄,¹⁵⁴ XeF₂,^{145,155,156} ClF,¹⁵⁶ Ph₂SF₂,¹⁴⁴ (4-MeC₆H₄)₃BiF₂.^{157–159}



X = Y = NCS; X = Br, Y = I, CN; X = I, Y = Cl

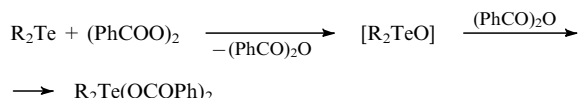
Диорганителлуриды вступают также в реакции окислительного присоединения родана,^{160–165} интергалогенов (ICl, IBr)¹⁶⁴ и циангалогенов (BrCN, ICN),¹⁶⁴ образуя соответствующие σ-теллураны с высокими выходами.

Окисление диорганителлуридов тетраацетатом свинца, протекающее в бензольных или толуольных растворах при комнатной температуре, приводит к диорганителлурдиацетатам с высокими выходами.^{166–168}

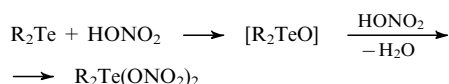


R = Ar, Alk

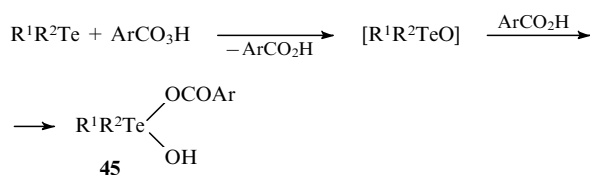
Реакции диорганителлуридов с некоторыми окислителями, приводящие к σ -теллуранам, протекают через промежуточное образование теллуридов. Так, при взаимодействии диорганителлуридов с перекисью бензоила с высокими выходами образуются диорганителлуридбензоаты.^{169, 170} Подтверждением этого механизма служит получение диарилтеллуридикарбоксилатов реакциями диарилтеллуридов с надкарбоновыми кислотами^{171, 172} и их ангидридами.^{171–173}



«Теллуридным» механизмом объясняются и результаты реакций теллуридов с разбавленной HNO_3 , приводящие к диорганителлуридинитратам.^{2, 3}

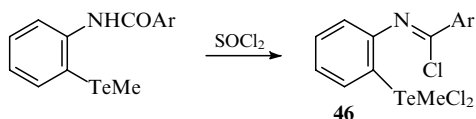


Наконец, взаимодействие с одним эквивалентом *m*-хлорнадбензойной кислоты приводит к смешанному σ -теллурану **45**.¹⁷⁴ С учетом изложенного выше, наиболее вероятную схему образования этого σ -теллурана можно представить следующим образом:

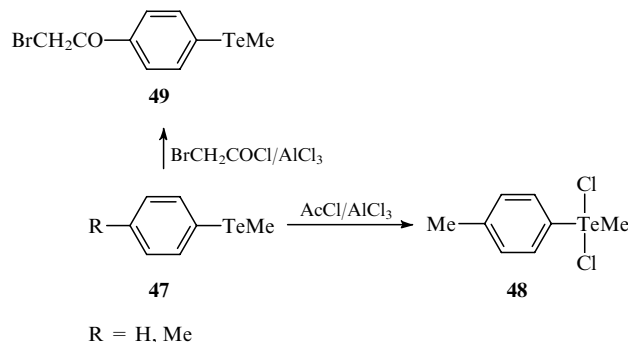


Ar = 3-ClC₆H₄

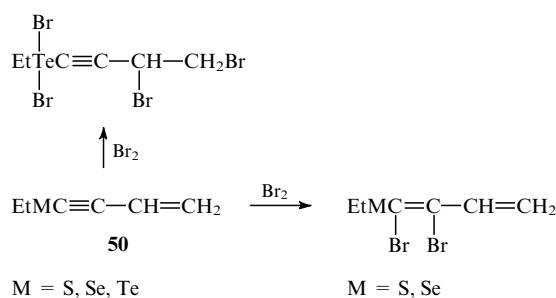
Термодинамическая стабильность σ -теллуранов служит движущей силой многих реакций диорганителлуридов, приводящих в конечном итоге к σ -теллуранам, тогда как в подобных реакциях диорганителлуридов не наблюдается образования σ -сульфуранов. Так, арилирование диарилтеллуридов арилдиазониевыми солями в присутствии галогенидов Cu(II)^{151, 152} (см. гл. V) приводит к диарилтеллуридигалогенидам с высокими выходами, а при арилировании диарилдисульфидов в подобных условиях образуются только диарилсульфиды.^{175, 176} Получение σ -теллуранов осуществляется путем окисления первоначально образующихся диарилтеллуридов солями Cu(II).¹⁵² Подобно этому реакция Зандмейера 2-аминофеноксателлурина с CuCl заканчивается образованием не 2-хлорфеноксателлурина, а 1,1,2-трихлорфеноксателлурина.¹⁷⁷ Другой пример — взаимодействие *N*-ароильных производных *o*-метилтеллурананилина с SOCl_2 (см.¹⁷⁸). При этом происходит не только превращение амидных групп в группировки $-\text{N}=\text{C}(\text{Ar})\text{Cl}$, но и окисление Te(II) в Te(IV), следствием чего является образование σ -теллуранов **46**. Эти соединения являются удобными синтонами в синтезе 2-арилбензотеллуранолов.¹⁷⁸



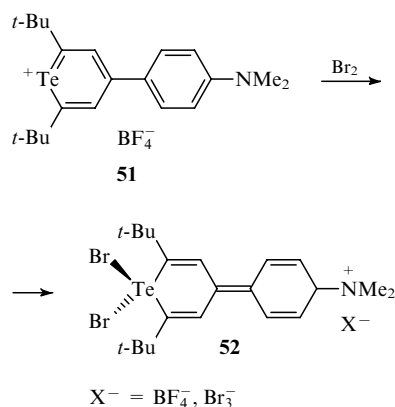
Интересно также отметить, что при взаимодействии 4-метилфенилметилтеллурида **47** (R = Me) с AcCl в присутствии AlCl_3 происходит не образование ацетофенона, как в случае аналогичного производного селена,¹⁷⁹ а окисление исходного теллурида в σ -теллуран **48**.¹⁰⁹ Впрочем, ацилирование теллураноизола **47** (R = H) α -бромацетилхлоридом в присутствии AlCl_3 протекает обычным образом, приводя к ожидаемому 4-метилтеллурано- α -бромацетофенону **49** с выходом 52%.¹⁸⁰



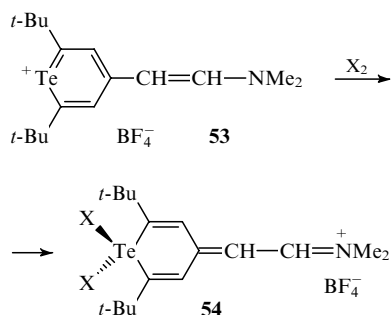
По-иному чем их селеновые и серные аналоги ведут себя винилэтинилтеллуриды **50** в реакциях с бромом. Тогда как первые легко присоединяют бром только по тройной связи, теллуриды присоединяют два моля брома: по двойной связи и атому теллура.¹⁸¹



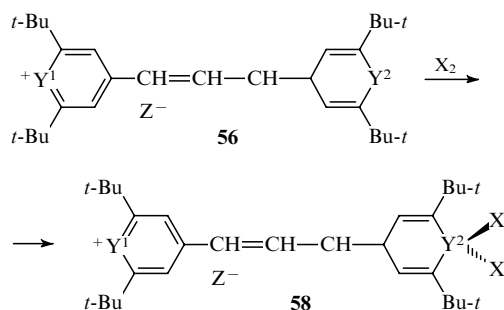
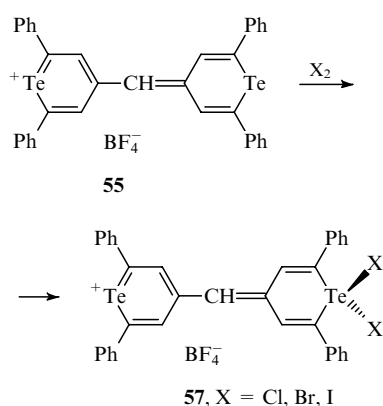
Особый интерес представляют реакции окислительного присоединения галогенов по атому теллура теллурапирилевых солей, содержащих сильный электронодонор — диметиламиногруппу в *n*-положении к гетероатому. Бром в сравнительно мягких условиях взаимодействует с борфторидом 4-(4'-диметиламинофенил)теллурапирилия **51**, приводя к теллуранам **52** с выходами 90–97%.¹⁸² При избытке брома происходит обмен анионов BF_4^- на Br_3^- .



Аналогичные реакции с теллурапирилевым красителем **53** приводят к дибромиду **54** (X = Br) и диодиду **54** (X = I) с выходами 67% и 91% соответственно.¹⁸²



Симметричные теллурапирилевые монометиновые **55** и триметиновые красители **56** также подвергаются реакциям окислительного присоединения галогенов. При этом теллурапирилевым фрагмент в образующихся σ -теллуранах **57** и **58** сохраняется.^{182, 183}



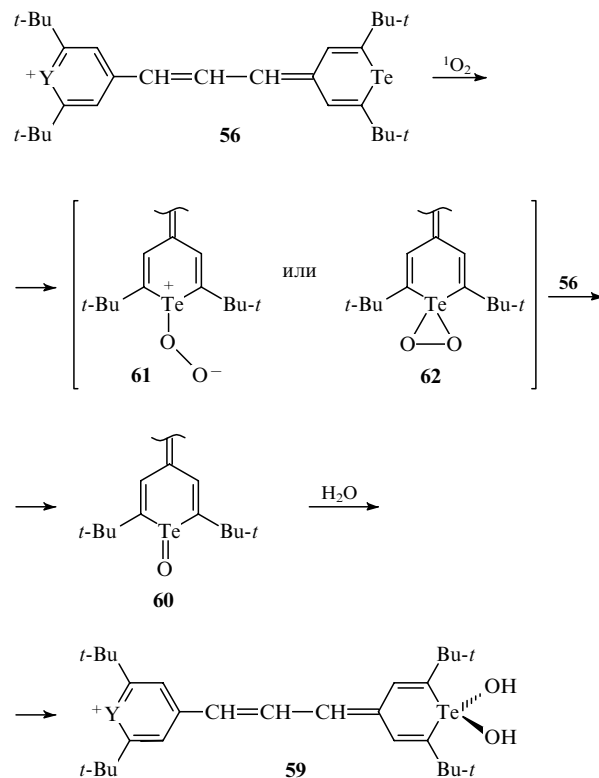
$\text{Y}^1 = \text{Y}^2 = \text{Te}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$;

$\text{Z} = \text{BF}_4^-, \text{CF}_3\text{SO}_3^-, \text{PF}_6^-$

Следует отметить, что в реакции с хлором и бромом вступают и триметиновые пирилевые красители типа **56** ($\text{Y}^1 = \text{Y}^2 = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$).^{183, 184} Однако эти реакции протекают значительно медленнее по сравнению с теллурапирилевыми аналогами и, главное, атаке подвергаются не гетероатомы, а триметиновые мостики.

Другие примеры реакций окислительного присоединения, протекающие только для триметиновых теллурапирилевых красителей **56** ($\text{Y}^1 = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$, $\text{Y}^2 = \text{Te}$) и не характерные для других аналогичных по строению соединений, не содержащих атома Te — окислительное присоединение H_2O_2 или синглетного кислорода в присутствии воды, в результате чего образуются дигидроксителлураны **59**.^{185–188} Последняя реакция осуществляется путем УФ-облучения растворов теллурсодержащих красителей **56**, при котором образуется синглетный кислород (красители **56** с $\text{Y} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$, $\text{Y}^2 = \text{Te}$ служат эффективными фотосенсибилизаторами для процесса генерирования синглетного O_2), окисляющий

соединения **56** в теллуроксиды **60**. Предполагается,¹⁸⁵ что образование последних протекает через пертеллуроксиды **61** или теллурадиоксираны **62**. Последующая гидратация теллуроксидов **60** приводит к дигидроксителлуранам **59**. Подобные реакции гидратации характерны для диалкил- и арилалкилтеллуроксидов.^{2, 3, 189}



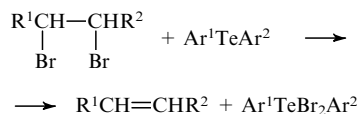
Взаимодействие других пирилевых катионов типа **56**, не содержащих атомов теллура, с синглетным кислородом осуществляется гораздо медленнее; при этом реакциям подвергаются не гетероатомы, а π -остовы молекул.¹⁸⁶

Одним из характерных свойств дигидроксителлуранов **59** является относительно медленное термическое восстановительное элиминирование H_2O_2 в водно-метанольных растворах, приводящее вновь к исходным соединениям **56**. Это может быть использовано для фотохимического превращения воды и кислорода в H_2O_2 (см.^{187, 188}). Другое возможное применение описанной выше реакции — фотодинамическая терапия: теллурапирилевыми красителями при этом выступают фотосенсибилизаторами образования синглетного кислорода или супероксидного анион-радикала, служащими цитотоксическими агентами. Полезное свойство теллурапирилевых красителей состоит в том, что они поглощают в близкой ИК-области, где биологические ткани прозрачны.

Способность диорганителлуридов переходить под действием различных окислителей в производные тетракоординированного теллура препятствует в ряде случаев использованию реагентов, обычно применяемых для превращения функциональных групп. Так, в отличие от производных серы и селена, карбоновые кислоты, содержащие теллуридные функции, переводятся в соответствующие хлорангидриды при обработке их дихлорметилалкиловыми эфирами в присутствии безводного ZnCl_2 ,^{51, 54, 56, 111, 113, 117, 190–192} так как применение для этих целей PCl_5 или SOCl_2 приводит лишь к окислению Te(II) в Te(IV) .

Значительное «сродство» диорганителлуридов к галогенам позволило использовать эти соединения в качестве дегалогенирующих агентов при синтезе олефинов из органических дигалогенидов. Вицинальные^{193–195} и геминальные¹⁹⁶ дибромиды с достаточно высокими выходами

превращаются в соответствующие олефины под действием диарилтеллуридов^{193,195} или их циклического аналога — феноксателлурина.^{194,196}

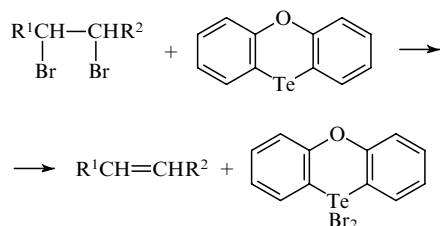


$\text{R}^1 = \text{Ph}$; $\text{R}^2 = \text{CO}_2\text{H}$, CO_2Et , COPh , 2-пиридил;

$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Ph}$; $\text{R}^1 + \text{R}^2 =$ холестерил,

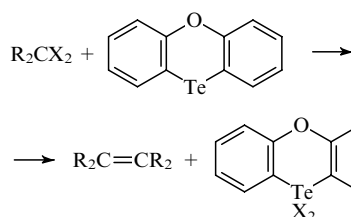
$\text{Ar}^1 = \text{Ar}^2 = \text{Ph}$, 4-MeOC₆H₄; $\text{Ar}^1 = 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4$;

$\text{Ar}^2 = 1\text{-C}_{10}\text{H}_7$, 2-C₁₀H₇



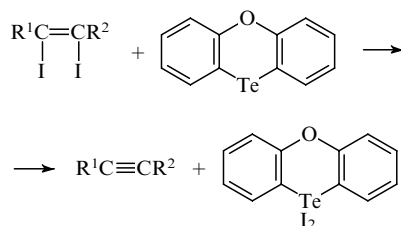
$\text{R}^1 + \text{R}^2 = -(\text{CH}_2)_3-$, $-(\text{CH}_2)_4-$, 1,8-нафтилен;

$\text{R}^1 = \text{Ph}$; $\text{R}^2 = \text{H}$, CO_2H , CO_2Et ; $\text{R}^1 = \text{Me}$; $\text{R}^2 = \text{CO}_2\text{H}$



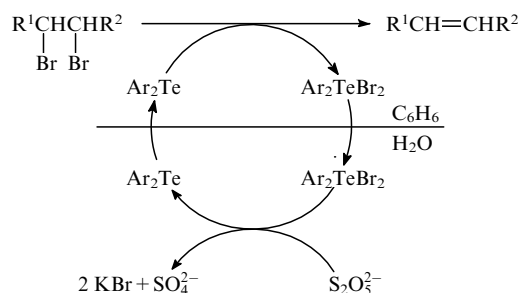
$\text{R} = \text{Ph}$, CO_2Et ; $\text{R} + \text{R} = \text{C}_{12}\text{H}_8$, $\text{X} = \text{Cl}$, Br

Феноксателлурин по своей дегалогенирующей способности превосходит диарилтеллуриды, так как восстанавливает не только 1,2-дибромалканы, но и 1,2-диод-алкены, что приводит к ацетиленам с выходами свыше 80%.¹⁹⁴



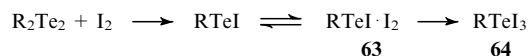
$\text{R}^1 = \text{Ph}$, $\text{R}^2 = \text{H}$, CO_2H

Важным преимуществом диарилтеллуридов над другими дегалогенирующими агентами является возможность использования их в каталитических количествах (оптимально — 5% от массы галогенсодержащих субстратов).¹⁹⁵ Реакции в этом случае проводят в двухфазной системе (бензол — вода), а образующиеся теллуриды переходят вновь в теллуриды под действием метабисульфита калия, который сам по себе не восстанавливает вицинальные дибромиды. Сказанное выше иллюстрируется следующей схемой:



2. Диорганителлуриды

Подобно диорганителлуридам, диорганителлуриды R_2Te_2 в мягких условиях (комнатная или пониженная температуры, отсутствие катализаторов) подвергаются реакциям окислительного присоединения. При обработке растворов этих соединений галогенами: Cl_2 , $(\text{SOCl}_2, \text{SO}_2\text{Cl}_2)$, Br_2 , I_2 (см.²⁻⁴), F_2 , XeF_2 (см.¹⁹⁷) или ClF (см.¹⁹⁸) происходит разрыв связей $\text{Te}-\text{Te}$ и с высокими выходами образуются органилтеллуруттригалогениды RTeHal_3 . Последние под действием различных восстановителей могут быть вновь переведены в соответствующие дителлуриды. Легкость взаимных переходов $\text{R}_2\text{Te}_2 \rightleftharpoons \text{RTeX}_3$ используется (в зависимости от сравнительной доступности этих соединений) для их синтеза и очистки. На примере арилтеллуруттриодидов было показано, что реакции окислительного присоединения галогенов протекают поэтапно.¹⁹⁹ Первой стадией этого процесса является быстрое образование арилтеллуруниодидов, переходящих затем в комплексы **63** и окончательно — в триодиды **64**.



Менее изучены реакции с другими окислителями. Так, по данным работ^{166,167} окисление диарилдителлуридов тетраацетатом свинца приводит, судя по спектрам ЯМР ¹H реакционных смесей, к арилтеллуруттриацетатам. Однако вследствие легкого гидролиза последних попытки выделения их из растворов были безуспешны.

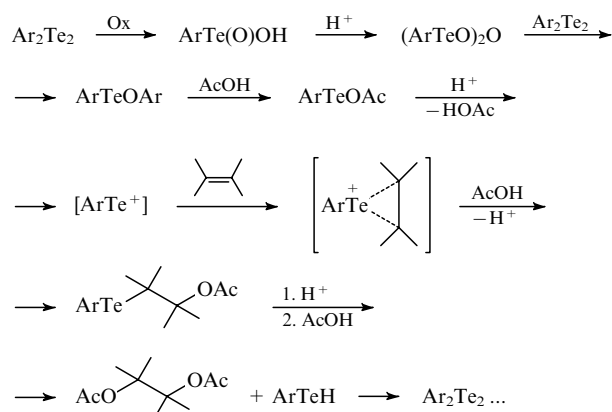
Диарилдителлуриды являются катализаторами окисления ароматических олефинов различными окислителями (O_2 , $t\text{-BuO}_2\text{H}$, H_2O_2 , $m\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CO}_3\text{H}$) в MeOH или AcOH в присутствии H_2SO_4 в вицинальные диметокси- и диацетоксипроизводные.²⁰⁰ Было выдвинуто предположение,²⁰⁰ что эти реакции протекают через промежуточное образование арилтеллуриновых кислот $\text{ArTe}(\text{O})\text{OH}$ или их производных. Это находит подтверждение в том, что ангидриды арилтеллуриновых кислот ($\text{ArTe}(\text{O})_2\text{O}$) (см.²⁰¹) при кипячении с олефинами в AcOH переводят последние в вицинальные диацетаты; вторым продуктом реакции являются соответствующие дителлуриды. Возможная схема этих превращений^{200,201} приведена на схеме 2.

Таким образом, промежуточное образование арилтеллуриновых кислот или их ангидридов при окислении диарилдителлуридов $t\text{-BuO}_2\text{H}$, H_2O_2 и др. в описанных выше условиях очевидно; однако отдельно эти реакции не изучали.

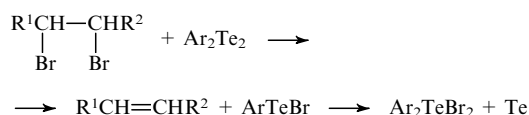
Потенциалы ионизации халькогенов (в эВ) понижаются в ряду $\text{S} (10.36) > \text{Se} (9.75) > \text{Te} (9.01)$.²⁰² Это приводит к тому, что диорганителлуриды гораздо более сильные восстановители, чем их серные и селеновые аналоги, способные подвергаться некоторым превращениям, не характерным для последних двух классов халькогенорганических соединений.

Восстановительные свойства диарилдителлуридов были использованы в препаративной органической химии для получения олефинов из вицинальных дибромидов.²⁰³ Органические дибромиды переводят диарилдителлуриды в арил-

Схема 2



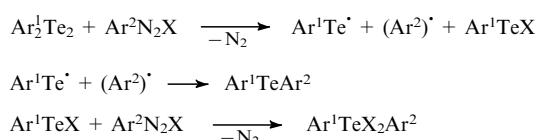
теллурилбромиды: последние в условиях реакции (кипчение в толуоле или AcOH) диспропорционируют на диарил-теллуридыбромиды и Te. Олефины получают с выходами 68–100% преимущественно в *E*-форме.



Ar = 4-MeOC₆H₄, 4-EtOC₆H₄; R¹ = R² = H, Ph, CO₂H;

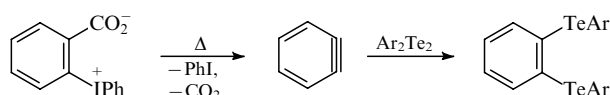
R¹ = Ph, R² = CO₂H

Будучи сильными одноэлектронными восстановителями, диарилдителлуриды вступают в реакции, которые не осуществляются с аналогичными производными серы. Так, взаимодействие диарилдителлуридов с галогенидами арилдиазониев приводит к смеси эквимольных количеств диарилтеллуридыгалогенидов и диарилтеллуридов в соответствии с нижеприведенной схемой:¹⁵²



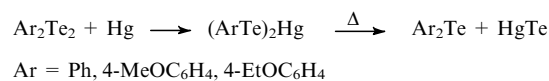
В то же время диарилдисульфиды арилируются галогенидами арилдиазониев только в присутствии галогенидов Cu(II), способствующих образованию свободных арильных радикалов.^{175, 176}

Энергия связей M—M (кДж·моль⁻¹) в диорганилдихалькогенидах R₂M₂ понижается в последовательности: S (264.0) > Se (202.0) > Te (149.8).²⁰³ Это предопределяет ярко выраженную способность диорганилдителлуридов подвергаться иным (кроме взаимодействия с галогенами) превращениям, связанным с разрывом этих связей. Так, диарилдителлуриды, содержащие в *n*-положениях арильных ядер донорные заместители, легко присоединяются к дегидробензолу, полученному термическим разложением бензоата 2-фенилиодония, образуя *o*-бис(арилтеллуридо)бензолы с выходами 50–64%.^{205–206} Дифенилдисульфид в подобную реакцию не вступает.

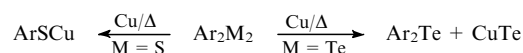


Ar = 4-MeC₆H₄, 4-MeOC₆H₄, 4-EtOC₆H₄

В весьма мягких условиях — встряхивание растворов диарилдителлуридов при комнатной температуре с ртутью — образуются стабильные при обычных условиях теллурофеноляты ртути.^{207–209} При нагревании эти соединения разлагаются на диарилтеллуриды и HgTe (см.²⁰⁹).



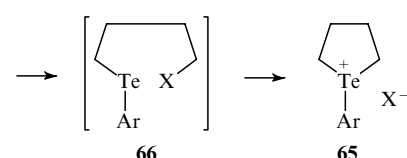
Вероятно, через промежуточное образование теллурофенолятов Cu(II) осуществляется и взаимодействие диарилдителлуридов с порошкообразной медью в кипящем диоксане,^{210–215} приводящее к диарилтеллуридам с высокими выходами. Эта реакция часто используется как препаративный метод получения диарилтеллуридов и для очистки последних от следов диарилдителлуридов. В отличие от диарилдителлуридов, диарилдисульфиды при нагревании с медным порошком в *N,N*-диметилацетамиде образуют устойчивые тиофеноляты Cu(I) (см.²¹⁶).



VI. Нуклеофильные свойства производных дикоординированного теллура

1. Диорганилтеллуриды

Диорганилтеллуриды различных типов легко образуют теллурониевые соли при взаимодействии как с активированными соседними электроакцепторными группами (эфирные α-бромкарбоновых кислот, α-бромацетонфеноны, α-бромацетон, хлор(бром)ацетонитрилы), так и неактивированными алкилгалогенидами.^{2, 3} Повышенная по сравнению с другими халькогенами нуклеофильность атома теллура в диорганилтеллуридах приводит к тому, что теллурониевые соли образуются при взаимодействии с галогеналканами не только диалкил- и арилалкилтеллуридов, но и диарилтеллуридов.^{2, 3} Более того, в качестве галогенсодержащего субстрата по отношению к диметилтеллуриду может выступать даже иодбензол.²¹⁷ Взаимодействие между этими соединениями приводит к иодиру диметилфенилтеллурия с выходом ~50%. В отличие от диарилтеллуридов, дифенилсульфид²¹⁸ и дифенилселенид²¹⁹ образуют соли при обработке их галогеналканами только в присутствии катионов Ag⁺. Подобное различие в реакционной способности наблюдается и при алкилировании халькогенсодержащих гетероциклов. Так, если бензо[*b*]теллурофен алкилируется бромистым метилом,²²⁰ то бензо[*b*]тиофениевая и дибензо[*b*]тиофениевая соли были получены при алкилировании соответствующих гетероциклов только в присутствии AgClO₄ или AgBF₄ (см.²²¹). О высокой нуклеофильности атома теллура в диорганилтеллуридах свидетельствуют и данные работы²²² по взаимодействию арилтеллурилат-анионов с 1,4-дигалогенбутанами. Вместо ожидаемых 1,4-бис(арилтеллуридо)бутанов были получены галогениды 1-арил-1-теллуронийциклопен-

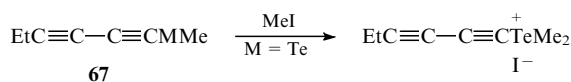


Ar = Ph, 4-TeOC₆H₄; X = Cl, Br

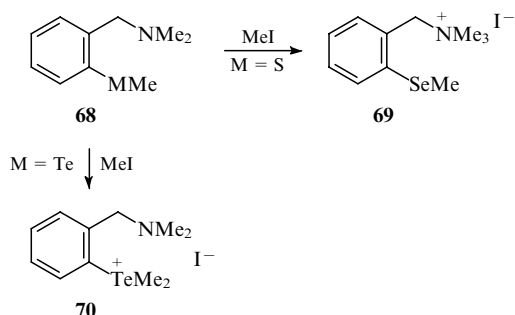
танов **65**. Эти соединения образуются, вероятно, в результате внутримолекулярного алкилирования промежуточных 1-арилтеллуридо-4-галогенбутанов **66**.

Следует, однако, отметить, что согласно данным работы²²³ основными продуктами реакций фенил- и метилтеллуридов лития с 1,4-дигалогенбутанами являются соответствующие теллуриды и 1-теллурациклопентан.

Существенные различия в реакционной способности, обусловленные природой атомов халькогенов, наблюдаются и при алкилировании алкилхалькогенодинов-1,3 (**67**)²²⁴ и 2-диметиламинобензилметилхалькогенидов (**68**).¹¹⁶

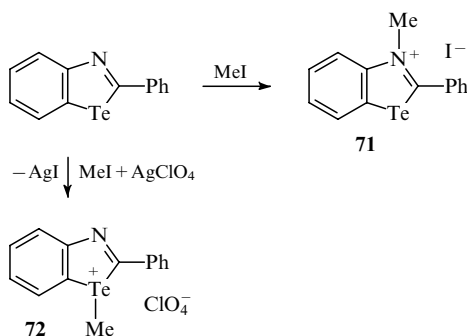


M = S, Se, Te



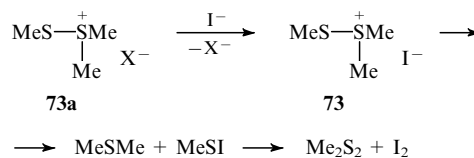
Из метилхалькогенидов **67** алкилированию под действием иодистого метила подвергается только теллурид, теллуруниевая соль образуется при этом с почти количественным выходом.²²⁴ Более интересны данные по алкилированию соединений **68**. В случае 2-диметиламинобензилметилселенида (**68**, M = Se) объектом атаки является атом азота; иодид 2-*N,N,N*-триметиламмонийбензилметилселенида (**69**) образуется с почти количественным выходом. Алкилирование же теллуридового аналога осуществляется исключительно по атому теллура и приводит к теллуруниевой соли **70** с высоким выходом.¹¹⁶

На примере 2-фенилбензотеллуразола было впервые показано, что алкилирование *N*,Te-содержащих органических соединений может быть осуществлено по различным нуклеофильным центрам в зависимости от природы алкилирующих агентов.^{225, 226} Кипячение 2-фенилбензотеллуразола в избытке MeI приводит к иммониевой соли **71** (выход 90%), а при обработке того же самого гетероцикла иодистым метилом в присутствии эквивалентного количества AgClO₄ с почти количественным выходом образуется теллуруниевая соль **72**. Соединение **72** является первым примером бензохалькогеназолов, для которых осуществлено алкилирование по атому халькогена.



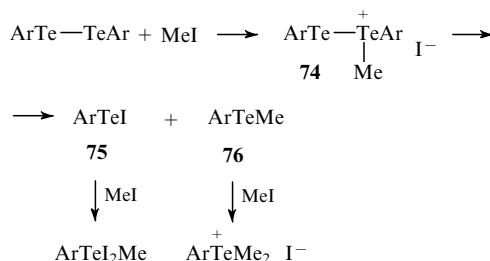
2. Диорганидтеллурид

Алкилирование диалкилдисульфидов галогеналкилами достаточно эффективно протекает в присутствии HgI₂ или под действием 2,4,6-тринитробензолсульфоната триметил-оксония.²²⁷ Отметим, что иодид метилтио(диметил)сульфония (**73**), полученный при обработке сульфоната **73a** ионом I⁻, распадается согласно нижеприведенной схеме:



X = 2,4,6-(NO₂)₃C₆H₂SO₃

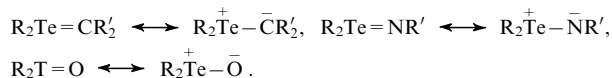
В то же время алкилирование диарилдтеллуридов осуществляется, очевидно, в более мягких условиях, в отсутствие соединений, подобных HgI₂ или катиону оксония. Так, кипячение ди-(*n*-анизил)дтеллурида в избытке MeI приводит к смеси *n*-анизилметилтеллуридииодида и иодида *n*-анизил(диметил)теллуруния.^{228, 229} Очевидно, промежуточно образующийся иодид *n*-анизилтеллуридо(метил)*n*-анизилтеллуруния (**74**) распадается, подобно иодиду **73**, на *n*-анизилтеллуруниидиод (**75**) и *n*-анизилметилтеллурид (**76**). Последние, реагируя с находящимся в избытке MeI, дают наблюдаемые продукты.



Образование теллуруниевых солей типа **74** не исключается и в реакциях диалкилдтеллуридов с фенилацетиленом и MeI в условиях межфазного катализа (МФК).^{230, 231}

VII. Реакции, обусловленные поляризацией связей Te = X (X = CR₂, NR, O)

К π-теллуранам относятся теллуруниевые илidy, теллурииды и теллуруоксиды:

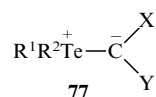


Реакционная способность и методы получения этих соединений существенно отличаются от таковых для их серных (и в меньшей степени селеновых) аналогов. Основные факторы, ответственные за специфическое поведение π-теллуранов по сравнению с другими π-халькогенуранами — более сильная поляризация связей Te = X (большой вклад полярных резонансных структур Te⁺ — X⁻) и как следствие этого повышенная основность производных трехкоординированного теллура. Характерным для всех без исключения π-теллуранов является их способность переходить под действием различных электрофильных реагентов в производные тетракоординированного теллура — σ-теллураны R₂TeX₂.

Полная аналогия в электронном строении органических производных I(III) и Te(IV) должна отражаться и в близости химических свойств этих соединений. Поэтому справедливо предположение,²³² что органические производные Te(IV) и, в частности, π-теллураны могут применяться в органическом

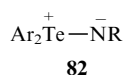
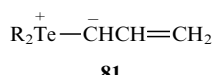
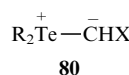
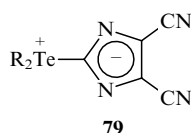
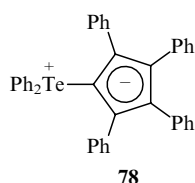
синтезе с теми же целями, что и органические производные I(III).²³³

Количество описанных к настоящему времени теллуруниевых илидов и иминов^{7,10} относительно невелико по сравнению с их серными аналогами. Препаративно выделены и охарактеризованы дважды стабилизированные теллуруниевые илиды **77**,^{234–238} дифенилтеллурунийциклопентадиеи **78**^{239–241} и -4,5-дицианимидазолилидины **79**.²⁴² Моностабилизированные **80**^{243–246} и нестабилизированные теллуруниевые илиды **81**^{247–249} использовались только *in situ*. Из теллуриимидов описаны лишь такие, которые содержат при атоме азота сильные электроакцепторные группы.



X + Y = COCH₂CMe₂CH₂CO, o-COC₆H₄CO;

X = CO₂R; Y = CO₂R, CN, NO₂; X = Y = CN



X = CO₂R, CN,

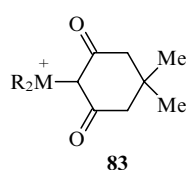
COR, CONHBu-*t*

X = SO₂R, COR

(R = CCl₃, m-O₂NC₆H₄,
p-O₂NC₆H₄)

Вначале рассмотрим общие для всех π-теллуранов свойства и реакции.

1. В отличие от диалкил- и ариалкилсульфоксидов, соответствующие теллуросиды, благодаря высокой основности, всегда выделяются в виде гидратов, имеющих строение σ-теллуранов — диорганителлуридигидроксидов R₂Te(OH)₂.^{2, 3, 10, 189} Константы основности халькоген-оксидов R₂MO,^{171, 257–259} как и теллуруниевых илидов **83** (M = Te)²³⁵ возрастают в ряду M = S, Se, Te. Так, константы основности ди-(4-метоксифенил)халькоген-оксидов (4-MeOC₆H₄)₂MO имеют следующие значения в ацетонитриле (величины констант для соединений с M = S, Se пересчитаны на этот растворитель): S (4.2),²⁵⁷ (5.4),²⁵⁸ Se (9.1),²⁵⁹ Te (14.9).¹⁷¹ Теллурунийдимедоновые илиды **77** (X + Y = -COCH₂CMe₂CH₂CO-) — несколько более слабые основания,²³⁵ сравнимые по силе с ароматическими аминами.²⁶⁰ Действительно, значение pK_a (10.59)²³⁵ дифенилтеллурунийдимедонилида **83** (M = Te, R¹ = R² = Ph) практически совпадает с величиной pK_a анилина, определенной в идентичных условиях.²⁶⁰ Из представленных ниже значений

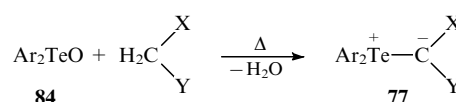


R = Me, M = S (pK_a = 9.67), Te (pK_a = 12.07);

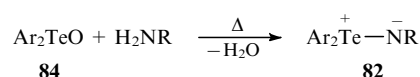
R = Ph, M = Se (pK_a = 9.59), Te (pK_a = 10.59)

pK_a диорганителлурунийдимедоновых илидов **83** (см.²³⁵) следует, что основность илидов резко возрастает в ряду S, Se, Te.

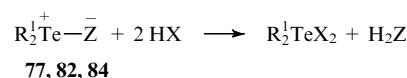
Благодаря высокой основности атома кислорода в диарилтеллуросидах **84** их реакции с активными метиленовыми соединениями, приводящие к теллуруниевым илидам **77**,^{236, 237} не требуют, в отличие от синтеза соответствующих сульфониевых илидов, применения каких-либо дегидратирующих агентов типа As₂O, PCl₅, SOCl₂, дициклогексилкарбодиимида и т.п.^{7, 10} Реакции осуществляются путем кипячения смеси эквимольных количеств компонентов в C₆H₆ или CHCl₃ с одновременной отгонкой образующейся в процессе реакции воды.



Также в подобных условиях идет синтез теллуриимидов **82** из диарилтеллуросидов **84** и амидов.^{251–253}



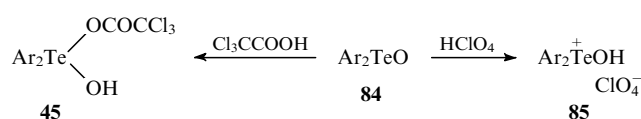
2. Характерным свойством всех π-теллуранов является взаимодействие с протонными кислотами, сопровождающееся разрывом связей Te—M и образованием соответствующих σ-теллуранов.^{171, 172, 261, 262}



R¹ = Alk, Z = C(X)Y (**77**), NR² (**82**), O (**84**);

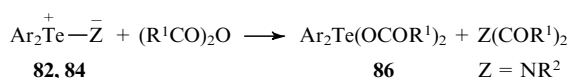
X = F, Cl, Br, I, OCOR³

Реакции диарилтеллуросидов с кислотами протекают ступенчато. При эквимольном соотношении образуются в зависимости от природы кислот или гидроксителлураны типа **45** (см.¹⁷¹) (см. выше), или теллуруниевые соли типа **85**.¹⁷¹



В отличие от диарилтеллуросидов, их серные аналоги не реагируют с кислотами. В то же время при взаимодействии дважды стабилизированных сульфониевых илидов (динитрометилиды) с растворами галогеноводородов в органических растворителях получают не σ-сульфураны, а сульфиды.²⁶³ Селеновые динитрометилиды занимают промежуточное положение: в зависимости от природы галогеноводородов и условий проведения реакций образуются или σ-селенураны, или селениды.²⁶⁴ Отмеченные выше закономерности реакций дважды стабилизированных халькогенониевых илидов с HNaI можно связать, очевидно, с резким возрастанием стабильности тетраординированных производных халькогенов в ряду S, Se, Te (подробнее см. гл. VIII).

3. Диарилтеллуросиды **84** (см.^{171–173}) и теллуриимиды **82** (см.²⁶²) легко реагируют с ангидридами карбоновых кислот, при этом получают соответствующие σ-теллураны, т.е. диарилтеллуридкарбоксилаты **86** и диацелимиды (в случае теллуриимидов).

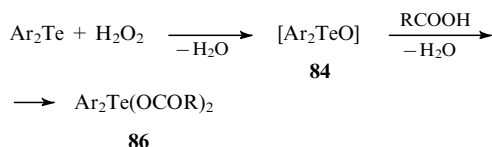


$\text{Z} = \text{O}$ (**84**), NR^2 (**82**); $\text{R}^1 = \text{Alk}$

Диарилсульфоксиды с ангидридами не реагируют, а диарилселеноксиды ведут себя подобно диарилтеллуридам, образуя диарилселенидикарбоксилаты.¹⁷¹

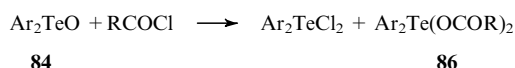
Реакции π -теллуранов и, в частности, диарилтеллуридов с карбоновыми кислотами и их ангидридами важны также по следующим двум причинам.

а. Они являются удобными препаративными методами синтеза диарилтеллурдикарбоксилатов, позволяющими получать практически любые соединения **86**, с выходами, близкими к количественным. Описанные ранее методы образования этих соединений: обменные реакции диарилтеллурдигалогенидов с серебряными солями кислот^{167, 265} или окисление диарилтеллуридов тетраацетатом свинца^{166, 167} требуют или использования дорогостоящих серебряных солей, или позволяют получать только диацетаты. Удобной модификацией в препаративном отношении, позволяющей избежать предварительного получения диарилтеллуридов, является взаимодействие диарилтеллуридов и соответствующих карбоновых кислот с пероксидом водорода (мольное отношение 1 : 2 : 1) (выходы 82–92%).²⁶⁶

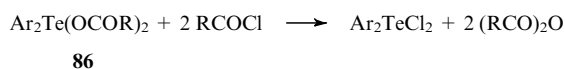


б. Из-за легкости взаимодействия кислот с диарилтеллуридами, для синтеза последних нельзя применять реагенты кислотного характера, широко используемые при получении сульфоксидов из сульфидов: HNO_3 , H_2O_2 в среде As_2O_3 , надкислоты и т.п.²⁶⁷

Отметим также способность диарилтеллуридов реагировать с ацилхлоридами¹⁷¹ (диарилсульфоксиды с последними не реагируют). При эквимольных соотношениях реагентов образуется смесь диарилтеллурдихлоридов и диарилтеллурдикарбоксилатов **86** (1 : 1).

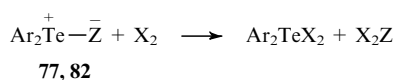


Но при избытке ацилхлоридов с высокими выходами получают диарилтеллурдихлориды и ангидриды карбоновых кислот.¹⁷¹



Позднее²⁶⁸ эта реакция была использована в качестве препаративного метода получения различных по строению ангидридов кислот.

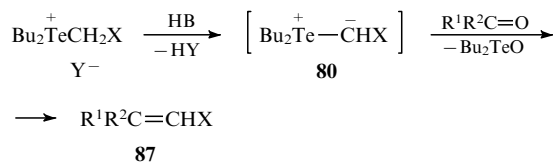
4. Теллуриониевые илиды **77** (см.²⁶¹) и имида **82** (см.²⁶²) в мягких условиях реагируют с галогенами с расщеплением связей $\text{Te}-\text{M}$ и образованием σ -теллуранов.



$\text{Z} = \text{C}(\text{X})\text{Y}$ (**77**), NR' (**82**); $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$

Сульфониониевые динитрометилиды в аналогичных условиях образуют производные дикоординированной серы, т.е. диорганисульфиды.²⁶³

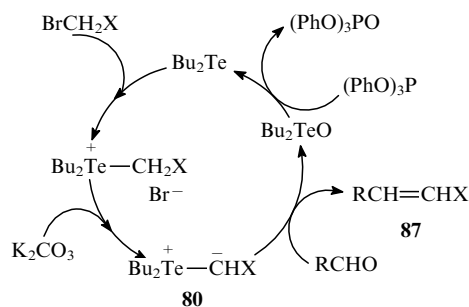
5. Генерированные обработкой соответствующих теллуриониевых солей основаниями (*t*-BuOK (см.^{243–245}) или NaH (см.²⁴⁴) и используемые *in situ* моностабилизированные теллуриониевые илиды **80** гладко конденсируются с альдегидами и кетонами с образованием α, β -ненасыщенных эфиров (нитрилов, кетонов) **87** с довольно высокими выходами. В этих реакциях преимущественно образуются *E*-изомеры.



$\text{X} = \text{CO}_2\text{Et}, \text{COPh}, \text{CN}$; $\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}, \text{Alk}, \text{Ar}$

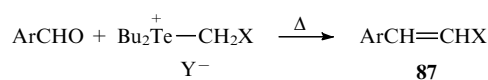
В то же время подобные по строению сульфониониевые илиды с альдегидами и кетонами не реагируют,^{269, 270} хотя с α, β -ненасыщенными карбонильными соединениями образуют циклопропаны.^{269, 270}

Легкость получения теллуриониевых солей из дибутилтеллурида и способность получающегося в результате реакции дибутилтеллурида (или соответствующего дигидроксид) восстанавливаться вновь в теллурид под действием различных восстановителей ((PhO)₃P, Na₂SO₃, NaHSO₃, Na₂S₂O₃) позволили осуществить последнюю реакцию, как и ряд других превращений с участием теллуриониевых реагентов, описанных ранее (см. реакции арилтеллуридов, анионов и диарилтеллуридов) в каталитических условиях.²⁴⁶ Олефины **87** образуются стереоселективно с высокими выходами при обработке альдегидов и α -бромкарбонильных соединений каталитическими количествами дибутилтеллурида в присутствии K₂CO₃ (как основания) и (PhO)₃P (как восстановителя) согласно следующей схеме:



$\text{X} = \text{CO}_2\text{Me}, \text{COPh}, \text{COPr-i}$

Особый интерес представляет то обстоятельство, что олефины **87** получают с высокими выходами в виде *E*-изомеров при конденсации альдегидов с теллуриониевыми солями в кипящем ТГФ в отсутствие оснований, т.е. в условиях, исключающих образование илидов.^{245, 271}

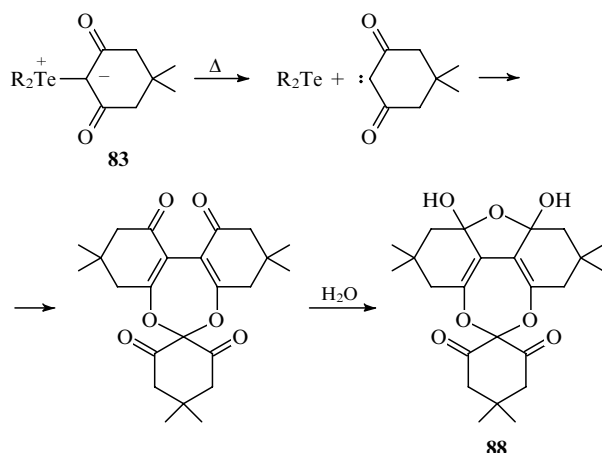


$\text{X} = \text{CO}_2\text{Me}, \text{CN}, \text{COPh}$; $\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}$

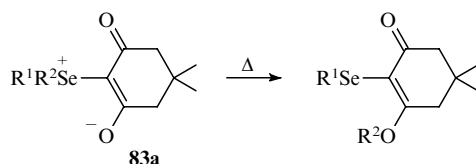
Однако механизм этой реакции остается невыясненным.

6. Совершенно по-разному протекает термолит теллурионийдимедоновых илидов **83** ($\text{M} = \text{Te}$) и их селеновых аналогов **83** ($\text{M} = \text{Se}$). Первые при нагревании в инертных растворителях распадаются с образованием теллуридов и

продукта тримеризации карбанионного фрагмента молекул **88**.²⁷²

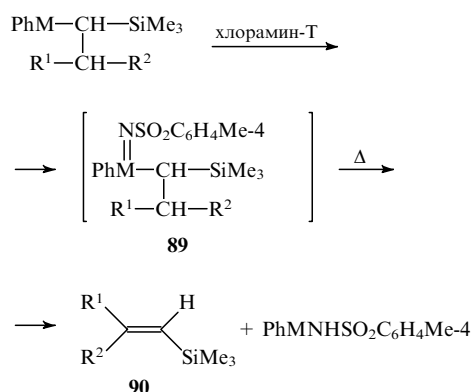


В то же время селеновые димедонилы **83** в тех же самых условиях подвергаются термической перегруппировке Стивенса.²⁷³



Разные результаты реакций термолитиза можно объяснить меньшей энергией связи $\text{Te}^+ - \text{C}^-$ по сравнению с $\text{Se}^+ - \text{C}^-$. Это подтверждается также данными масс-спектрометрического изучения теллуруниевых²⁷⁴ и селеновых илидов типа **83**.²⁷⁵ В случае теллуруниевых илидов интенсивности молекулярных пиков M^+ крайне низки (0.1–0.3% от общего ионного тока), тогда как для селеновых илидов они достаточно интенсивны.

Термолитиз халькогеновых имидов **89**, содержащих S, Se, Te, протекает одинаково и приводит к винилсиланам **90** преимущественно в *E*-форме.²⁷⁶ Природа халькогена сказывается лишь на условиях осуществления реакций: производные серы разлагаются при 100°C, селена — при комнатной температуре, а теллура — в кипящем ТГФ.

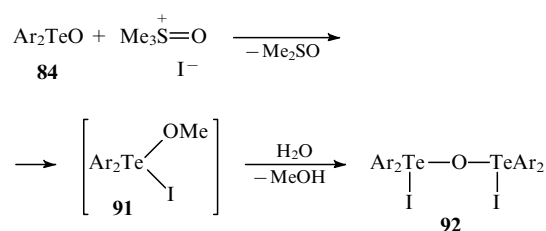


$\text{M} = \text{S, Se, Te}$; $\text{R}^1 = \text{C}_9\text{H}_{19}, \text{C}_{11}\text{H}_{23}, \text{C}_{13}\text{H}_{27}, \text{C}_{15}\text{H}_{31}$; $\text{R}^2 = \text{H}$

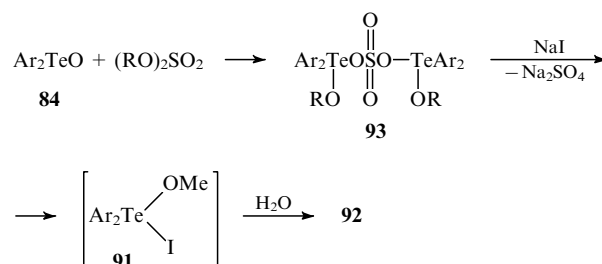
7. Весьма существенные различия наблюдаются в реакциях диарилтеллуридов и сульфоксидов с алкилирующими агентами. Сульфоксиды в зависимости от природы алкилирующих агентов подвергаются как О-, так и S-алкилированию.²⁷⁷ Взаимодействие же диарилтеллуридов с различными алкилирующими агентами (йодидом триметил-

сульфоксония,^{278, 279} диалкилсульфатами^{279, 280} и йодистым метилом^{279, 281}) приводит, очевидно, только к О-алкилированию (предполагается, что строение интермедиатов отвечает σ -теллуранам **91**). Однако в большинстве случаев выделялись соединения, образующиеся в результате дальнейших превращений этих интермедиатов, строение и состав которых определяются природой группировок, связанных с атомом теллура и условиями проведения реакций.

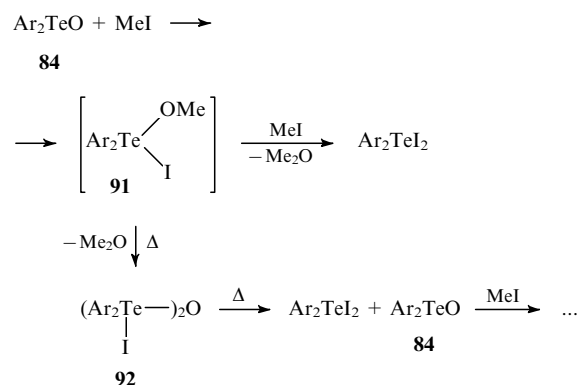
Взаимодействие диарилтеллуридов **84** с йодидом триметилсульфоксония приводит в конечном итоге к бис(диарилтеллуриод)оксидам **92**, вероятно, через промежуточные продукты О-алкилирования **91**.^{278, 279}



Обработка диарилтеллуридов диалкилсульфатами сопровождается образованием σ -теллуранов **93**,^{279, 280} которые под действием $\text{NaI} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ превращаются в оксиды **92**.

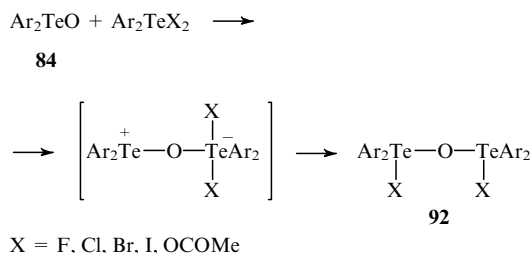


Совершенно по-разному ведут себя теллуриды и сульфоксиды при взаимодействии с йодистым метилом. В то время как диметилсульфоксид при кипячении в избытке MeI дает продукт S-алкилирования — йодид триметилсульфоксония,²⁷⁷ диарилтеллуриды в тех же самых условиях с высокими выходами дают диарилтеллуридиодиды.^{279, 281} Образование последних объясняется приведенной ниже схемой,²⁷⁹ где даны два альтернативных пути перехода диарилтеллуридов в диарилтеллуридиодиды.



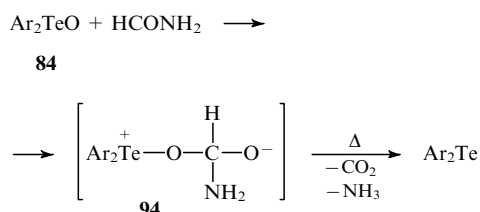
Возможность образования теллуридиодидов через бис(диарилтеллуриод)оксиды **92** находит свое подтверждение в том, что полученные независимыми методами оксиды **92** (см.²⁸²) при нагревании в растворах распадаются на диарилтеллуридиодиды и диарилтеллуриды.

8. Диарилтеллуриды **84** легко реагируют с σ -теллуранами Ar_2TeX_2 , образуя бис(диарилтеллуридогалоген(ацетокси))оксиды **92** с высокими выходами.²⁸²



Такая реакция, очевидно, невозможна в ряду органических соединений серы вследствие нестабильности σ -сульфуров — аналогов Ar_2TeX_2 .

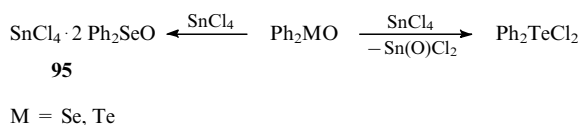
9. Высокая нуклеофильность диарилтеллуридов **84**, способствующая образованию интермедиатов **94**, приводит к тому, что соединения **84** легко восстанавливаются в теллуриды при нагревании их в избытке формамида при 120–140°C. Выходы теллуридов почти количественные.²⁸³



Этот же реагент был использован для восстановления диарилселеноксидов,²⁸³ тогда как наименее основные в ряду халькогеноксидов — диарилсульфоксиды не реагируют с формамидом.

Очевидно, что формамид как восстановитель имеет существенные преимущества над бис(триметилсилил)халькогенидами²⁸⁴ и фенилселенотриметилсиланом.²⁸⁵ Действительно, указанные реагенты, синтез которых к тому же протекает со средними выходами, обладают неприятным запахом и крайне чувствительны к действию влаги и воздуха. Кроме того, при их использовании образуются побочные продукты (халькогены, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ или Ph_2Se_2 и $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$), что затрудняет выделение и очистку диарилтеллуридов.

10. Яркое выражение у различных теллуридоорганических соединений тенденция превращаться в производные тетракоординированного теллура ответственна, вероятно, за различные результаты реакций дифенилтеллурида и дифенилселеноксида с SnCl_4 . Тогда как Ph_2TeO образует соответствующий σ -теллуран, т.е. Ph_2TeX_2 (см.²⁸⁶), дифенилселеноксид в тех же условиях дает комплекс **95**.²⁸⁷



VIII. Повышенная стабильность производных тетракоординированного теллура

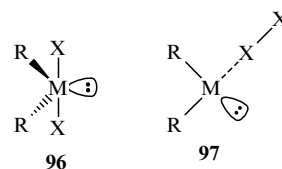
Наиболее изученными производными тетракоординированного теллура являются σ -теллураны: диорганителлуридогалогениды R_2TeX_2 и органилтеллуридогалогениды RTeX_3 . Эти соединения являются одновременно важными синтонами для получения различных производных ди-, три-,

пента- и гексакоординированного теллура.^{2–5} Тетраорганителлураны R_4Te менее изучены, а первым (и пока единственным достоверно описанным) теллураном является ди(4-метоксифенил)теллуран.²⁸⁸

σ -Теллураны и тетраорганителлураны обладают повышенной стабильностью по сравнению с аналогичными производными серы и селена. Эти соединения имеют тригонально-бипирамидальное строение; при этом экваториальные и аксиальные связи даже с одинаковыми заместителями имеют разные длины. Аксиальные связи принадлежат к гипервалентным связям,^{289,290} чьи трехцентровые орбитали заняты четырьмя электронами: два от p -орбиталей атомов халькогенов и по одному от каждого из аксиальных заместителей. В результате этого аксиальные связи значительно удлиняются по сравнению с обычными двухцентровыми двухэлектронными ковалентными связями. Так, средние значения длин связей $\text{Te}-\text{C}_{\text{экв}}$ составляют для тетраметилтеллурана Me_4Te 2.127 Å (см.²⁹¹), а для сольвата тетрафенилтеллурана состава $(\text{Ph}_4\text{Te} \cdot 0.125 \text{C}_6\text{H}_6)$ — 2.13 Å (см.²⁹²); длины же связей $\text{Te}-\text{C}_{\text{акс}}$ равны 2.292 и 2.29 Å соответственно. В случае неэквивалентных заместителей аксиальные положения всегда занимают более электроотрицательные лиганды, способные к делокализации электронов с несвязывающей орбитали $\text{L}^1-\text{M}-\text{L}^2$ (L — заместитель, M — халькоген). Повышенная устойчивость σ -теллуранов по сравнению с другими σ -халькогенуранами объясняется повышением энергетического уровня p -орбиталей теллура, что благоприятствует связыванию.^{289,290}

1. σ -Теллураны R_2TeX_2 и RTeX_3

Соединения R_2MHal_2 ($\text{M} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$; $\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) в зависимости от природы атомов халькогенов и галогенов или обладают ковалентной структурой с тригонально-бипирамидальной конфигурацией связей (ТБП) при центральном атоме (**96**), или являются комплексами переноса заряда (КПЗ) соединения типа **97**.^{293–297} В последних атом халькогена координирован только с одним атомом галогена, а угол $\text{M} \cdots \text{X}-\text{X}$ близок к 180°.



Образование того или иного типа соединений определяется, в первую очередь, эффективными электроотрицательностями (ЭО) атомов халькогенов и галогенов. В общем, если ЭО галогенов значительно больше, чем ЭО халькогенов, образуются ковалентные ТБП структуры **96**. В противном случае следует ожидать образования КПЗ типа **97**. Это правило хорошо согласуется с результатами рентгеноструктурных и иных исследований R_2MX_2 , данные по которым для структуры соединений R_2MHal_2 приведены ниже:

M	F	Cl	Br	I
S	ТБП	ТБП	КПЗ	КПЗ
Se	ТБП	ТБП	ТБП	КПЗ
Te	ТБП	ТБП	ТБП	ТБП

Следует, однако, отметить, что варьирование электронной природы радикалов R , связанных с атомами халькогенов, может изменять эффективную ЭО последних, что, в свою очередь, может сказаться на структуре R_2MHal_2 . Так, диорганителлуридогалогениды обычно являются σ -селенура-

нами,^{293–296} но дибромселеноксанон,^{295, 296} а также диарилселендидибромиды Ar_2SeBr_2 ($\text{Ar} = 4\text{-NCC}_6\text{H}_4$, $4\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$, $3,5\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$, $2\text{-ClC}_6\text{H}_4$) и $\text{Ar}^1\text{Ar}^2\text{SeBr}_2$ ($\text{Ar}^1 = 2,6\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$, $\text{Ar}^2 = \text{Ph}$),²⁹⁸ судя по спектрам ЯМР ^{13}C , являются молекулярными комплексами. Это вызвано повышением эффективной ЭО атома селена вследствие конъюгации его с сильными электроноакцепторными группами.

Из приведенных выше данных следует, что истинными σ -халькогенуранами, независимо от природы халькогенов, являются дифториды и дихлориды. Первые — термически стабильны при любом М, устойчивость же дихлоридов резко возрастает в ряду S, Se, Te. Некоторые сведения о термической стабильности σ -халькогенуранов R_2MCl_2 , а также RMCl_3 и MCl_4 представлены ниже.

SCl_4 разлагается при -31°C (см. ²⁹⁹)	SeCl_4 плавится без разложения при 305°C (см. ²⁹⁹)	TeCl_4 плавится без разложения при 224°C (см. ²⁹⁹)
RSCl_3 разлагаются даже при температурах $5\text{--}25^\circ\text{C}$ (см. ^{300, 301})	RSeCl_3 стабильны при комнатной температуре; при нагревании легко распадаются на RSeCl и Cl_2 (см. ^{302–305})	RTeCl_3 стабильны вплоть до температур плавления ^{2–5}
R_2SCl_2 разлагаются при температурах ниже 0°C ; при комнатной температуре существуют только в атмосфере сухого хлора ^{306–310}	R_2SeCl_2 стабильны вплоть до температур плавления ^{299, 305}	R_2TeCl_2 стабильны вплоть до температур плавления ^{2–5}

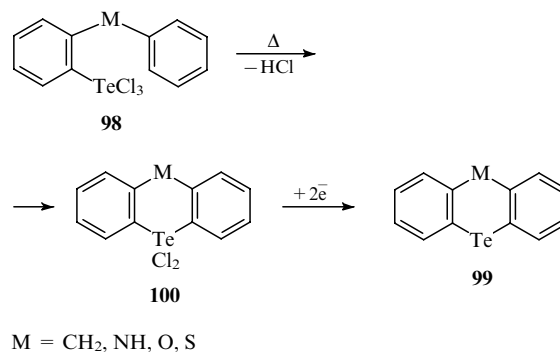
σ -Теллураны R_2TeX_2 легко восстанавливаются в диорганилтеллуриды R_2Te различными восстановителями (см. выше), превращаются в теллуруниевые соли, теллуросиды, теллуруниевые илиды, тетраорганилтеллураны.^{2–5} При взаимодействии с TeCl_4 диарилтеллурдихлориды переходят в арилтеллуртрихлориды.³¹¹

Арилтеллуртрихлориды (наиболее изученные представители σ -теллуранов этого типа), как и другие органилтеллуртригалогениды RTeX_3 легко восстанавливаются в диорганидтеллуриды, гидролизуются в арилтеллуросоогологениды и превращаются в диарилтеллурдихлориды (реакция симметризации).³¹¹ Они также легко образуют пертеллураны $[\text{RTeX}_4]^-$, $[\text{RTeX}_3\text{Y}]^-$, содержащие пентакоординированный атом теллура.^{2–5}

Арил(органил)теллуртригалогениды RTeHal_3 являются электрофилами, уступающими, однако, по своей активности соответствующим тетрагалогенидам теллура. При этом электрофильность арилтеллуртригалогенидов ArTeHal_3 ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) падает в ряду $\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$.³¹² Арилтеллуртрихлориды поэтому сравнительно легко присоединяются по двойным и тройным связям, вступают в реакции электрофильного замещения с активированными сильными электронодоторами, ароматическими субстратами и с алифатическими соединениями, содержащими активные метильные или метиленовые группы (кетоны, уксусный ангидрид и т.п.).^{2–5} Именно на электрофильном характере трихлортеллуросоогологрупп основан специфический для теллуросодержащих гетероциклов метод синтеза, заключающийся во внутримолекулярной электрофильной циклизации соответствующим образом построенных арилтеллуртрихлоридов **98**.

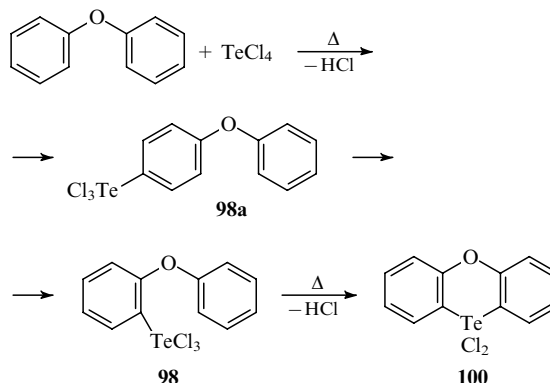
Эта реакция наиболее часто применялась для получения трициклических теллуросодержащих систем с двумя гетеро-

атомами **99**. В результате реакции образуются соответствующие теллурдихлориды **100**, которые гладко превращаются в гетероциклы **99** под действием различных восстановителей.



Синтез обычно осуществляется путем нагревания трихлоридов **98** в подходящих растворителях или без них. Температурные условия циклизации определяются, в первую очередь, электронной природой гетероатомов. По мере повышения электронодонорных свойств этих атомов понижается температура, при которой осуществляется процесс. Так, циклизация 2-(фениламино)фенилтеллуртрихлорида **98** ($\text{M} = \text{NH}$) протекает при кипячении в AcOH (см.³¹³), тогда как циклизация дифенилоксида **98** ($\text{M} = \text{O}$) и дифенилсульфида **98** ($\text{M} = \text{S}$) требует нагревания при 200°C (см.³¹⁴) и $240\text{--}250^\circ\text{C}$ (см.³¹⁵) соответственно. Слабые электронодонорные свойства метиленового мостика являются, очевидно, причиной того, что 10,10-дихлортеллуросоксантен **100** ($\text{M} = \text{CH}_2$) не мог быть получен нагреванием 2-бензилфенилтеллуртрихлорида **98** ($\text{M} = \text{CH}_2$).³¹⁶ Синтез этого гетероцикла оказался возможным только при проведении реакции в присутствии AlCl_3 , который повышает электрофильность трихлортеллуросоогологруппы за счет образования комплекса $[\text{ArTeCl}_2]^+[\text{AlCl}_4]^-$ (см.^{316, 317}).

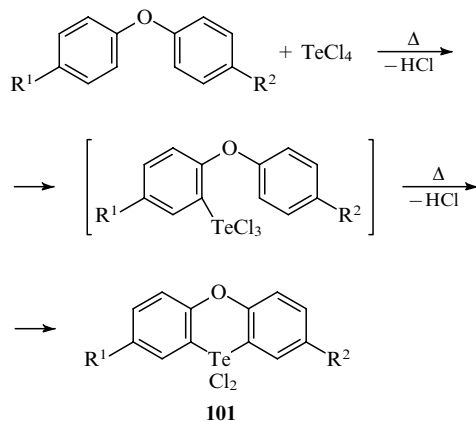
Интересно отметить, что 10,10-дихлорфеноксателлуран **100** ($\text{M} = \text{O}$) получается с выходом около 50% при длительном нагревании эквимольных количеств TeCl_4 и дифенилоксида.³¹⁴ Первичным продуктом этой реакции, изолируемым в аналитически чистой форме, является *n*-феноксифенилтеллуртрихлорид **98a**, поскольку подобно другим электронодонорам 2, 3,^{318, 319} группа OPh ориентирует электрофил в пара-положение. Однако при дальнейшем нагревании этого соединения группа TeCl_3 мигрирует в орто-положение и получающийся таким образом *o*-феноксифенилтеллуртрихлорид далее превращается в гетероцикл **100** ($\text{M} = \text{O}$).



Подобная миграция групп TeCl_3 с последующей циклизацией имеет место при нагревании *n*-(фениламино)фенилтеллуртрихлорида (получен из *n*-хлормеркурдифениламина и TeCl_4 (см.³¹³)) в AcOH и нагревании TeCl_4 в избытке Ph_2S при $190\text{--}200^\circ\text{C}$.¹⁹⁶ Выходы гетероциклов **100** ($\text{M} = \text{NH}, \text{S}$),

однако, весьма невелики и составляют 7 и 6% соответственно.

Аналогичные реакции были использованы также для синтеза 2,8-дизамещенных 10,10-трихлорфеноксателлуринов **101**. Последние получают с выходами 14–50% при нагревании расплавов смесей 4,4'-дизамещенных дифенилоксидов и TeCl_4 .^{177, 320–324}

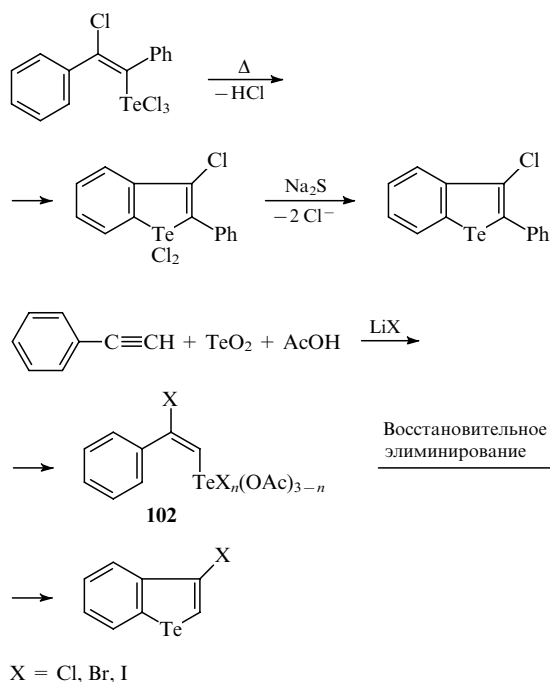


$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me},^{321} \text{Cl},^{322} \text{F},^{323}$, $\text{R}^1 = \text{Me}$,

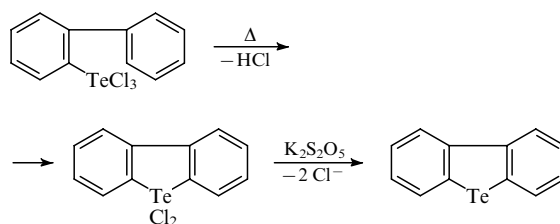
$\text{R}^2 = \text{H},^{320} \text{Cl},^{320} \text{F},^{324} \text{CO}_2\text{H},^{320}$,

$\text{R}^1 = \text{F}, \text{R}^2 = \text{Cl},^{177}$

С помощью реакций циклизации соответствующих арилтеллуртрихлоридов был осуществлен также синтез пятичленных теллурсодержащих гетероциклов — замещенных бензо[*b*]теллуринов и дибензотеллуринов. Так, первый представитель бензо[*b*]теллуринов — 1,1,3-трихлор-2-фенилбензо[*b*]теллуринов был получен с выходом более 50% при нагревании 2-хлор-1,2-дифенилвинилтеллуртрихлорида³²⁵ (продукт электрофильного присоединения TeCl_4 к дифенилацетилену³²⁶). Ряд 3-галогенбензо[*b*]теллуринов был синтезирован с выходами 21–92% при обработке фенилацетилена диоксидом теллура в AcOH в присутствии LiX (см.^{327, 328}). Последняя реакция протекает, очевидно, через промежуточное образование σ -теллуранов **102**, циклизация которых приводит к искомому гетероциклам.



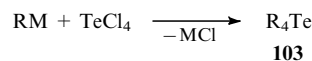
Кратковременное нагревание при 210°C 2-трихлортеллуриодифенила (получен из 2-хлормеркуридифенила и TeCl_4) приводит к 1,1-дихлордибензотеллуринову с почти количественным выходом.³²⁹



Очевидно, что реакции, подобные рассмотренным выше, не могли быть применены для получения гетероциклов серы и селена, поскольку соответствующие арилсульфуртрихлориды и арилселентрихлориды термически нестабильны. Однако бензо[*b*]тиофен³³⁰ и бензо[*b*]селенофен,³³¹ а также дибензотиофен³³² и дибензоселенофен³³³ были получены термической циклизацией арилхалькогенмоногалогенидов ArMX ($\text{M} = \text{S}, \text{Se}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).

2. Тетраорганителлураны R_4Te и тетраалкоксителлураны $(\text{RO})_4\text{Te}$

Как и в случае σ -теллуранов R_2TeX_2 и RTeX_3 и их серных и селеновых аналогов, наблюдаются существенные различия в термической стабильности тетраарилтеллуранов Ar_4Te (**103**) и других тетраарилхалькогенуранов Ar_4M ($\text{M} = \text{S}, \text{Se}$). Последние существуют только в растворах при очень низких температурах (так, образование тетра(пентафторфенил)сульфурана в растворе при реакции SF_4 с $\text{C}_6\text{F}_5\text{Li}$ было зафиксировано методом ЯМР ^{19}F при -80°C ³³⁴), а при повышении температуры разлагаются на биарилы и диарилхалькогениды. В отличие от них, тетраарилтеллураны **103** являются стабильными при обычных условиях кристаллическими соединениями, плавящимися при температурах выше 100°C .^{335–338} Следует отметить, что термически стабильными, хотя и крайне чувствительными к воздуху и свету, являются и полученные сравнительно недавно тетраалкилтеллураны **103**.^{339–341} Наиболее общий метод получения соединений **103** — взаимодействие литиевых или магнийорганических производных с TeCl_4 (см.^{335–338, 340, 341}) (Ph_4Te был получен также из PhLi , Ph_2TeCl_2 и Ph_3TeCl (см.³³⁵), а $(\text{CF}_3)_4\text{Te}$ — реакцией $(\text{CF}_3)_2\text{TeCl}_2$ с $(\text{CF}_3)_2\text{Cd}$ (см.³³⁹))



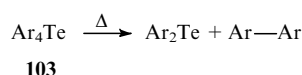
$\text{M} = \text{Li}, \text{MgX}; \text{R} = \text{Ph},^{335, 337, 338} \text{C}_6\text{D}_5,^{338}$

$4\text{-MeC}_6\text{H}_4,^{337, 338} \text{C}_6\text{F}_5,^{336} \text{Me},^{340, 341}$

$\text{Bu},^{341} \text{Me}_3\text{SiCH}_2,^{341} \text{CH}_2=\text{CH},^{340}$

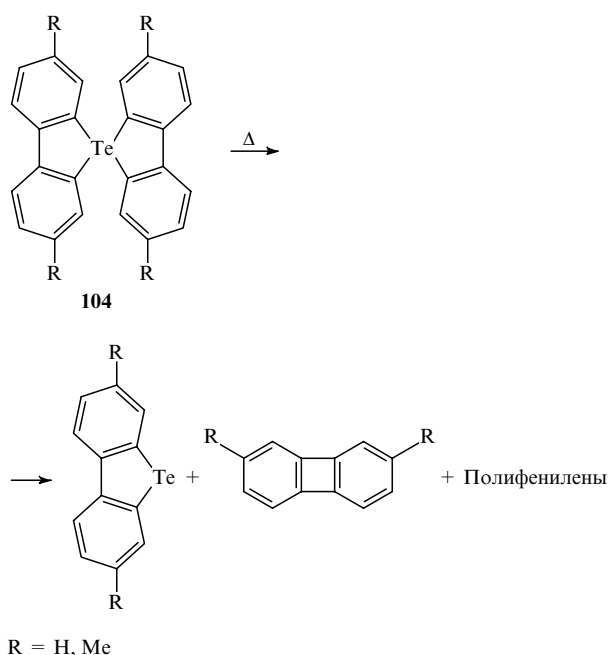
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$ (см.³⁴¹)

Стабильные при обычных условиях тетраарилтеллураны гладко разлагаются на диарилтеллуриды и биарилы при нагревании.



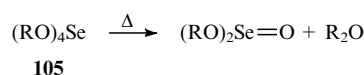
Разложение тетраалкилтеллуранов, особенно $(\text{CF}_3)_4\text{Te}$, протекает более сложно, помимо диалкилтеллуридов и соответствующих углеводородов образуются значительные количества вторичных продуктов реакций.

Высоко стабильные циклические тетраарилтеллураны **104** (см.^{250, 255, 342, 343}) (температуры плавления выше 200°C) распадаются при термоллизе подобно нециклическим тетраарилтеллуранам **103**: основными продуктами разложения являются дибензотеллурофен и дифенилен.



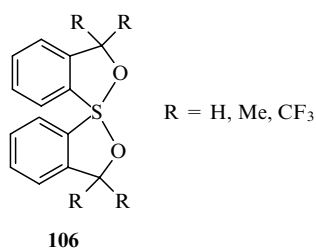
Следует отметить также высокую термическую стабильность полученного недавно гексаметилтеллура Me_6Te (см.³⁴⁴); это соединение не разлагается при нагревании в растворе C_6D_6 в запаянной ампуле при 140°C в течение 4.5 ч (для сравнения тетраметилтеллуран Me_4Te полностью разлагается за 4 ч при 120°C).³⁴⁴

Весьма различны по термической устойчивости и тетраалкоксителлураны $\text{M}(\text{OR})_4$ ($\text{M} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$). Из серных производных устойчивы лишь те, которые содержат остатки перфторированных спиртов.³⁴⁵ Тетраалкоксиселенураны стабильны лишь при температурах ниже 0°C (см.^{346, 347}), а с ее повышением быстро разлагаются на диалкилселениты и диалкиловые эфиры.^{346, 347}



Тетраалкоксителлураны $(\text{RO})_4\text{Te}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, i\text{-Pr}, \text{Bu}$)^{347–349} термически более стабильны, чем их серные и селеновые аналоги, и могут быть перегнаны в вакууме без разложения. Термоллиз их протекает по-иному, чем в случае селеновых производных. Так, тетраалкоксителлуран при нагревании распадается на этанол, ацетальдегид и Te (см.³⁵⁰).

Отметим также, что диорганилдиалкоксителлураны $\text{R}_2^1\text{Te}(\text{OR}^2)_2$, полученные обменными реакциями диорганилтеллуридагалогенидов с алкоголями натрия, термически стабильны независимо от природы алкоксигрупп.³⁵¹ В то же время устойчивыми при обычных условиях серными анало-



гами являются те, которые содержат перфторалкоксигруппы (например, $\text{Ph}_2\text{S}[\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{Ph}]_2$)^{306, 352} или обладают циклической структурой **106**.³⁰⁶

IX. Реакции, связанные с разрывом связей C—Te

Связи C—Te обладают наименьшей энергией среди связей углерод—халькоген. Данные по энергиям связей последних, а также энергиям связей M—M ($\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) в диорганилди-халькогенидах RM—MR (см.²⁰⁴) приведены ниже.

	S	Se	Te
$\text{C}_{\text{перв}}-\text{M}$	287.0	246.9	213.4
$\text{C}_{\text{втор}}-\text{M}$	285.8	245.6	302.0
M—M	264.0	202.0	149.8

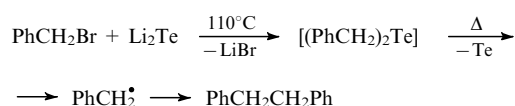
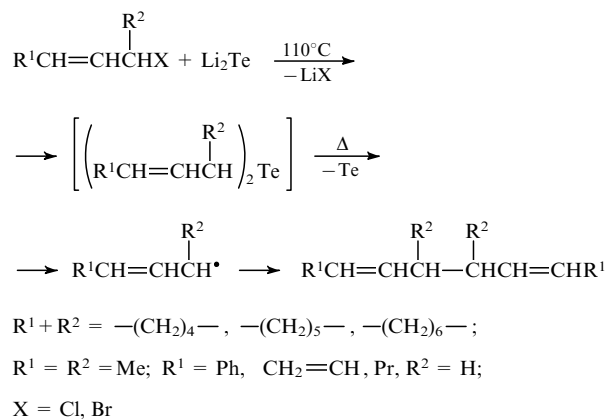
Существенное понижение энергий связей углерод—халькоген в ряду S, Se, Te приводит к тому, что некоторые превращения, протекающие для сера- и селеноорганических соединений с сохранением связей C—M, для теллуторганических соединений сопровождаются разрывом связей C—Te. Вследствие этого некоторые реакции, приводящие к тем или иным типам нециклических и циклических соединений серы и селена не применимы для получения подобных по структуре теллуросодержащих производных. С другой стороны, именно на легкости разрыва связей C—Te, сопровождающейся экструзией атома Te, базируется применение теллуторганических соединений в препаративной органической химии. В данном разделе рассмотрены реакции производных дикоординированного теллура, в основном диорганилтеллуридов различных типов, протекающие с разрывом одной или двух связей C—Te (элиминирование атома Te). (Аналогичные реакции для некоторых производных трехкоординированного теллура рассмотрены в гл. VII, а тетракоординированного теллура и реакции теллуросидного элиминирования — в обзорах^{10, 26, 27, 29, 30}.)

Разрыв связей C—Te в теллуторганических соединениях вообще и диорганилтеллуридах, в частности, осуществляется путем пиролиза или фотолиза, а также под действием никеля Ренея, переходных металлов (в первую очередь, палладия и их соединений), солей непереходных металлов, гидридов элементов IV группы, а также ряда окислителей, электрофильных и нуклеофильных реагентов.

Газофазный пиролиз диалкилтеллуридов^{2, 3, 353, 354} сопровождается разрывом обеих связей C—Te и позволяет получать сверхчистый теллур. Считается,^{2, 3, 355} что эти реакции осуществляются по радикальному механизму. При этом пиролиз диметилтеллурида (330–380°C) протекает со скоростями в 4 раза больше, чем пиролиз Me_2Se (см.³⁵³). Разложение в газовой фазе смесей летучих диалкилтеллуридов и алкильных производных металлов (Zn, Cd, Hg и др.)^{356, 357} используется для приготовления теллуридов этих металлов, находящихся применение в качестве полупроводников, изготовления опто- и акустоэлектронных систем и т.п.

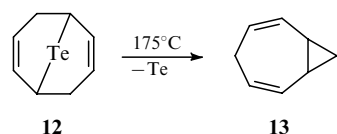
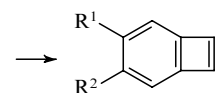
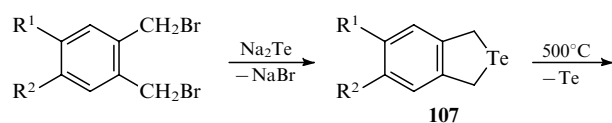
Синтез бензо[*b*]тиофена и его селенового аналога (выходы 85% и 40% соответственно),³⁵⁸ а также селенофена (в смеси с бензо[*b*]селенофеном)³⁵⁹ может быть осуществлен высокотемпературными реакциями дифенилди-сульфида и -диселенида с ацетиленом и пропаргиловым спиртом соответственно. Дифенилдителлурид же в подобных реакциях разлагается с выделением металлического теллура; бензо[*b*]теллурофен, например, обнаруживается лишь в следовых количествах (1–2%).³⁵⁸ Разный состав конечных продуктов реакций 2-иодтиофена с диметилселенидом и -теллуридом и образование значительных количеств металлического теллура³⁶⁰ также является результатом понижения энергий связей углерод—халькоген при переходе от Se к Te.

Реакции пиролитического разрыва связей C—Te были использованы в ряде случаев для препаративного получения различных углеводородов. Аллил- и бензилгалогениды при взаимодействии с теллуридом лития дают в качестве основных продуктов 1,5-диены (выход 60–93%)³⁶¹ и дибензил (выход 37%).^{24, 361} Эти углеводороды являются продуктами сочетания аллильных (бензильных) радикалов, возникающих при экструзии атома теллура из промежуточно образующихся диаллил(бензил)теллуридов.

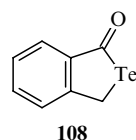


Подобные превращения, являющиеся новым методом синтеза 1,5-диенов, характерны только для производных Te. Действительно, если обработка 3-бромциклогексена теллуридом лития дает 2,2'-бициклогексенил с выходом 81–86%, то в аналогичной реакции с Li_2Se образуется только соответствующий селенид.³⁶¹ Следует, однако, отметить, что взаимодействие аллил- и бензилгалогенидов с теллуридами натрия и лития при комнатной температуре позволяет получать симметричные диаллил- или дибензилтеллуриды с выходами 50–100%.^{341, 355, 362–366}

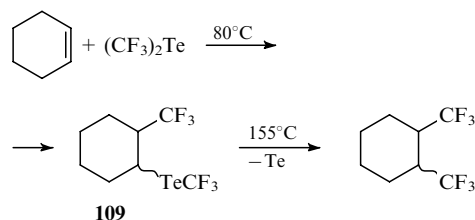
Пиролиз циклических теллуридов **107** (схема синтеза которых представлена ниже) и **12** (синтез которого описан в гл. II) также сопровождается экструзией атома теллура и образованием соответственно производных циклобутена³⁶⁷ и бицикло[5.1.0]окта-2,5-диена.⁷⁵



В то же время попытки получения бензоциклобутенена флэш-вакуумным фотолизом теллурифталда **108** оказались безуспешны;¹³⁴ экструзии атома теллура в этих условиях не наблюдалось.

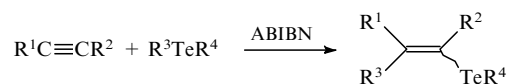


Вероятно, по мере повышения электроноакцепторных свойств радикалов, связанных с атомом теллура, температура, при которой происходит экструзия атома теллура, понижается. Так, при 80°C ди(трифторметил)теллурид присоединяется к циклогексену, образуя смесь *цис*- и *транс*-1-трифторметилтеллуридо-2-трифторметилциклогексанов (**109**); экструзия атомов теллура из этих соединений осуществляется при 155°C (см.³⁶⁸).



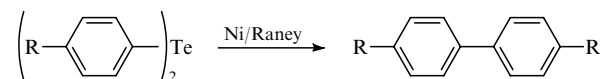
По данным работы³⁶⁸ ди(трифторметил)теллурид превосходит CF_3I и $(\text{CF}_3)_2\text{Hg}$ по своей трифторметилирующей способности как в термических, так и в фотохимических реакциях.

Если карботеллурирование циклогексена (см. предыдущую реакцию) протекает при 80°C, то карботеллурирование алкинов осуществляется при кипячении бензольных растворов эквимольной смеси алкинов и диорганителлуридов в присутствии каталитических количеств 2,2'-азобисизобутиронитрила (ABIBN).^{369, 370}



Реакция протекает по радикальному механизму и приводит к смеси *E*- и *Z*-винилтеллуридов с выходами от 40 до 100%. В фенилалкилтеллуридах протекает исключительно разрыв связей $\text{C}(sp^3)\text{—Te}$; связи $\text{C}_{\text{трет}}\text{—Te}$ расщепляются легче, чем связи $\text{C}_{\text{перв}}\text{—Te}$.³⁷⁰

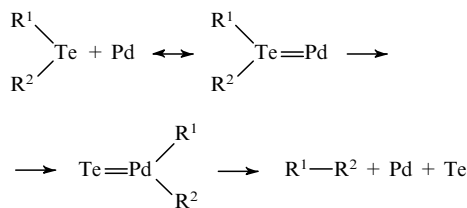
Определенный интерес для препаративной органической химии представляет синтез симметричных биариллов из диарилтеллуридов под действием никеля Ренея.³⁷¹ Реакции, осуществляемые путем многочасового кипячения диарилтеллуридов с 20-мольным избытком свежеприготовленного никеля Ренея в 2-метоксиэтиловом эфире, позволяют получать биариллы с выходами 72–90%.



$\text{R} = \text{OEt}, \text{OMe}, \text{Me}, \text{H}, \text{Br}$

Следует, однако, отметить, что по данным работы³⁷² Ph_2Te под действием никеля Ренея восстанавливается до бензола. При этом Te превращается, очевидно, в теллурид никеля, поскольку при обработке минеральными кислотами после проведения реакции выделяется H_2Te .

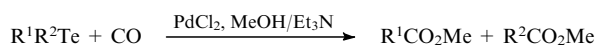
Более общий метод синтеза углеводородов различного состава (выходы 76–100%), основанный на экструзии атомов теллура из диорганителлуридов, заключается в обработке теллуридов R^1TeR^2 палладием, генерируемым *in situ* из $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ и Et_3N .³⁷³



$\text{R}^1 = 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4$; $\text{R}^2 = 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4$, $t\text{-Ad}$, $\text{C}_{15}\text{H}_{31}$;

$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{PhCH}_2\text{CH}_2$; $\text{R}^1 = \text{PhCH}_2\text{CH}_2$, $\text{R}^2 = \text{CH}_2\text{Ph}$

Соли Pd(II) способствуют внедрению оксида углерода в связи Te—C диорганителлуридов, приводя в зависимости от условий к карбоновым кислотам^{43,374} или их метиловым эфирам.⁵³ Наиболее удобный вариант проведения этих реакций — обработка растворов диорганителлуридов в MeOH/Et₃N при комнатной температуре оксидом углерода в присутствии стехиометрических количеств солей Pd(II) (см.⁵³). Реакции могут быть осуществлены и в присутствии каталитических количеств PdCl₂ при наличии в реакционных смесях окислителей, наиболее эффективным из которых является CuCl₂ (см.⁵³). Реакции, по мнению авторов работ^{43,53}, протекают через промежуточное образование мономерных (R₂Te)₂PdCl₂ или димерных [R₂TePdCl₂]₂ комплексов с последующей миграцией органических радикалов от Te к Pd, внедрению CO по связи Pd—C и гидролизом ацилпалладиевых интермедиатов.

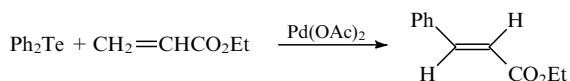


$\text{R}^1 = \text{Ph}$; $\text{R}^2 = \text{PhCH}=\text{CH}$, $\text{EtO}_2\text{CCH}=\text{CH}$, $\text{PhC}\equiv\text{C}$,

$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{C}\equiv\text{C}$, Ph , $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$

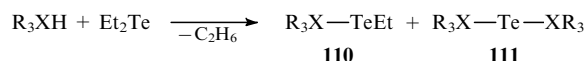
Следует отметить, что при использовании солей других переходных металлов, способных образовывать комплексы с диорганителлуридами (Rh(III), Ru(III), Ir(III)), реакции карбонилирования имеют очень низкие выходы (для RhCl₃·3H₂O) или не идут вообще. Способность диорганителлуридов R₂M вступать в рассмотренные выше реакции резко возрастает в ряду M: S ≪ Se < Te (см.^{43,53}). Так, Ph₂S не вступает в эту реакцию, Ph₂Se образует метилбензоат с выходом 14%, тогда как при использовании Ph₂Te выход эфира возрастает до 86%.

Через арилпалладиевые интермедиаты, образующиеся при миграции фенилов от Te к Pd, протекает и арилирование олефинов диорганителлуридами.³⁷⁵ Так, при взаимодействии дифенилтеллурида с этилакрилатом в присутствии Pd(OAc)₂ с выходом свыше 90% образуется (2E)-фенилакрилат (побочным продуктом реакции является дифенил).

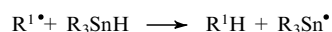
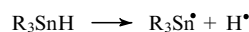


Следует отметить, что в подобную реакцию вступает и Ph₂Se, но скорость его превращения гораздо меньше, чем с Ph₂Te.

В сравнительно мягких условиях одна или обе связи C—Te в диорганителлуридах расщепляются под действием триорганогидридов элементов IVA группы R₃XH (X = Si, Ge, Sn; R = Et, Bu, Ph).^{376–382} При этом состав конечных продуктов реакций (разрыв одной или двух связей) зависит от природы гидрида. Так, Et₃SiH и Et₂Te давали соединения **110** и **111** с соизмеримыми выходами при 200°C, Et₃GeH — при 140°C, но с Et₃SnH (даже при 20°C) был получен лишь бис(триэтилстаннил)теллурид **111** (X = Sn).^{376,377}



Мягкие условия реакций диорганителлуридов с триорганоловогидридами и высокие выходы углеводородов позволили использовать диорганителлуриды в синтезе последних.^{378–382} Обычно в этих реакциях используют Ph₃SnH или Bu₃SnH. С высокими выходами (нагревание с Ph₃SnH при 120°C) диорганителлуриды восстанавливаются в углеводороды.³⁷⁸ Однако органические сульфиды инертны к Ph₃SnH.³⁷⁸ Восстановление теллуридов и селенидов оловогидридами протекает, вероятно, по механизму S_H2 (см.^{378,383}); при этом скорость восстановления теллуридов больше, чем селенидов.



Разрыв одной (реже двух связей C—Te) наблюдается в реакциях протоделеллурирования и галоделеллурирования диорганителлуридов. Эти реакции наиболее характерны для арилалкилтеллуридов, содержащих в орто-положениях функциональные группы, способные координировать с атомом Te; при этом из двух связей C—Te расщепляется более слабая — C(sp³)—Te. Так, при обработке *o*-карбонилсодержащих арилалкилтеллуридов галогеноводородными кислотами (обычно HBr) с высокими выходами образуются *o*-галогентеллуриленкарбонильные соединения **112**, стабилизированные сильными внутримолекулярными координационными связями O → Te (см.^{107,114,116,384}).

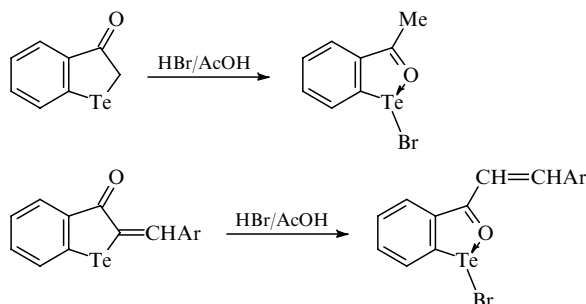


X = Cl, Br, I; R¹ = R³ = H; R² = CH₂CO₂Et, CH₂CH(OEt)₂;¹⁰⁷

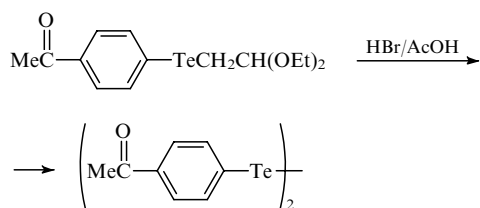
R¹ = R² = Me; R³ = H, 4-Cl, 4-Me, 5-Me;¹¹⁶

R¹ = Me (см.³⁸⁴), Ph (см.¹¹⁴); R² = Bu; R³ = H; X = Br

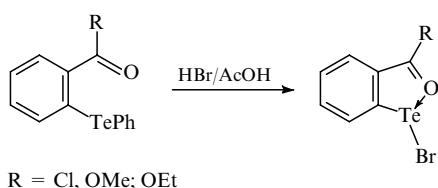
В подобных условиях осуществляется разрыв связей C(sp³)—Te в теллурииндоксиде¹¹² и теллурауранах.¹¹⁰



Присутствие групп COR в орто-положениях к группам TeR — необходимое условие для образования арилтеллуриленгалогенидов. Действительно, в случае диэтилацетата *n*-ацетилфенилтеллуридоуксусного альдегида гидролиз приводит лишь к соответствующему дителлуриду.

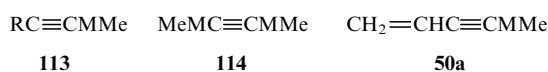


Интересно отметить, что не только связи $C(sp^3)-Te$, но и $C_{Ar}-Te$ расщепляются HBr при условии наличия в орто-положениях молекул координирующих группировок. Обработка производных 2-карбоксидифенилтеллурида (но не самой кислоты) HBr в AcOH приводит к теллуруенилбромидам с высокими выходами.¹¹³ Учитывая легкость восстановления получаемых теллуруенилбромидов в дителлуросалициловую кислоту, эту реакцию можно считать удобным препаративным методом получения последней.



R = Cl, OMe, OEt

Весьма легко под действием кислот в присутствии (или отсутствии) солей Hg^{2+} происходит расщепление связей $C(sp)-Te$ в ацетиленх **113**,^{385, 386} **114** (см.³⁸⁷) и алкилхалькогеновинилацетиленх **50a**.^{386, 388}



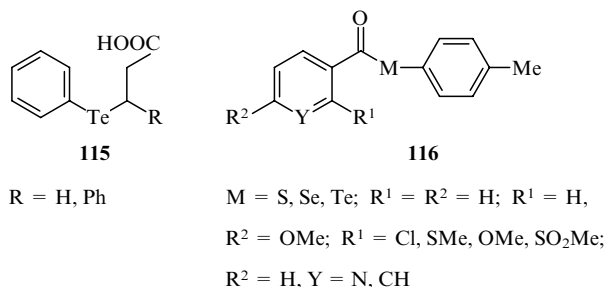
R = Me, Ph

Если тио- и селеноацетилены гидратируются с образованием метиловых эфиров фенил(метил)тио(селено)уксусных кислот, то их теллуридные аналоги дают только продукты расщепления связей $C(sp)-Te$ ($PhC\equiv CH$) и продукт его частичной гидратации — $PhCOMe$ в случае соединения **113** (R = Ph, M = Te).³⁸⁵ В то время как бис(метилселено)этин **114** (M = Se) при взаимодействии с AcOH в присутствии солей Hg^{2+} дает с небольшим выходом продукт присоединения по тройной связи, его теллуридный аналог подвергается лишь протодетеллурированию.³⁸⁷ Продукт присоединения AcOH по тройной связи может быть в мягких условиях получен из 1-метилтеллуридо-3-бутен-1-ина (**50a**) (M = Te) с невысоким выходом.³⁸⁸ Однако в более жестких условиях этот теллурид протодетеллурируется,³⁸⁸ хотя аналогичные по строению соединения серы и селена вполне стабильны в этих условиях.³⁸⁸

Легкость, с которой идет процесс протодетеллурирования в ряде случаев препятствует применению для синтеза теллуридных соединений реакций, подобных используемым в химии их серных и селеновых аналогов. Так, 3-фенилтеллуридопропионовая кислота **115** (R = H)¹⁹¹ и ее фенильный аналог **115** (R = Ph)¹⁰⁹ не циклизуются под действием перфторуксусной кислоты (ПФК), т.е. в условиях, используемых для получения селенахроманов,³⁸⁹ а разлагаются с выделением металлического теллура. Аналогично, попытки синтеза теллуридохроманона пиролизом β -(*o*-карбоксифенилтеллуридо)пропионовой кислоты или конденсацией по Дикманну ее диэфира были безуспешны: реакции протекали с расщеплением связей $C(sp^3)-Te$ и приводили к дителлуросалициловой кислоте.¹⁹¹

Здесь же уместно отметить, что один из методов получения тиа- и селенаксантонов — фотоциклизация эфиров **116**

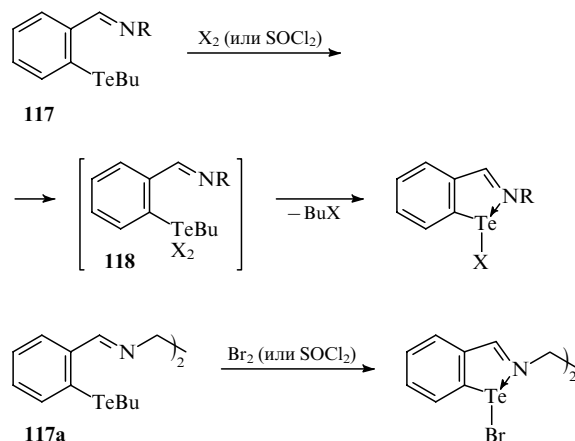
(M = S, Se) не пригоден для получения теллураксантонов. УФ-Облучение растворов теллуридоэфиров **116** (M = Te) приводит к сложной смеси продуктов вследствие расщепления связей $C-Te$.^{114, 390, 391}



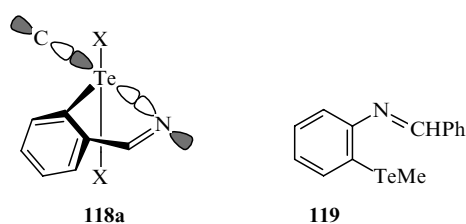
R = H, Ph

M = S, Se, Te; R¹ = R² = H; R¹ = H, R² = OMe; R¹ = Cl, SMe, OMe, SO₂Me; R² = H, Y = N, CH

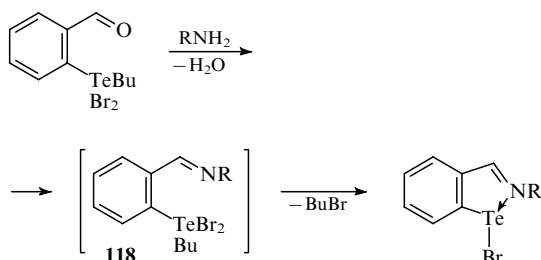
Реакции окислительного присоединения галогенов к арилалкилтеллуридам (см. гл. V, а также работы²⁻⁴) приводят обычно к стабильным арилалкилтеллуридагалогенидам. Однако *o*-теллурированные азометины **117** (см.^{104, 123, 124, 126}) и **117a** (см.¹²⁵) при взаимодействии с галогенами или SO_2Cl_2 подвергаются расщеплению связей $C(sp^3)-Te$, что приводит к образованию соответствующих теллуруенилгалогенидов с высокими выходами. Реакции протекают, очевидно, через σ -теллурановые интермедиаты **118**, чье существование в растворах при низкой температуре было доказано с помощью спектров ЯМР ¹H.¹⁰⁴ При повышении температуры до комнатной происходит элиминирование молекул бутилгалогенидов.



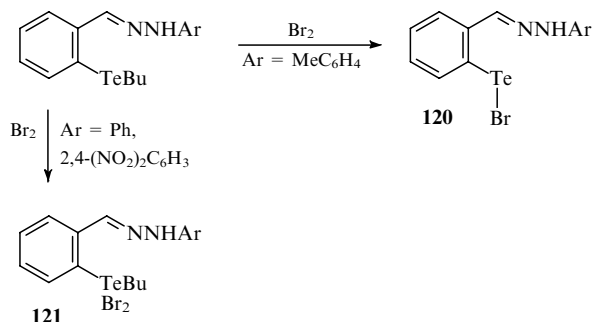
Движущей силой этих реакций, равно как и рассмотренных ранее реакций протодетеллурирования, является сильная стабилизация теллуруенилгалогенидов (относящихся согласно N—X—L-номенклатуре³⁹² к 10-Te-3-теллуранам), за счет координации атомов N(O) с атомами теллура. Помимо этого существуют благоприятные стерические условия для электронной делокализации N—Te и $n(N) \rightarrow \sigma^*(Te-Bu)$ в интермедиатах **118**. Как видно из модели орбитального взаимодействия **118a**, такая делокализация приводит к ослаблению связей $Te-C$, которая образует со связью $Te \leftarrow N$ угол $\sim 180^\circ$.



Существует много примеров реакций, облегчающих разрыв связей C—X, который происходит, когда взаимодействующие фрагменты располагаются таким образом, чтобы обеспечить значительное перекрывание орбиталей $n(\text{O})-\sigma^*(\text{X}-\text{C})$ или $n(\text{N})-\sigma^*(\text{X}-\text{C})$ и, следовательно, частичную заселенность антисвязывающей $\sigma^*(\text{X}-\text{C})$ -орбитали. На самом деле, бензаль-2-метилтеллуранилин **119**, в котором отсутствует координация атомов N → Te, образует стабильные теллурдигалогениды. При взаимодействии *o*-дибромтеллуробутилбензальдегида с первичными аминами образуются *o*-галогентеллуриленилбензальмины, а не σ -теллураны **118**.^{104, 124}

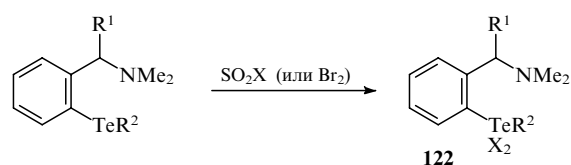


Таким образом, несмотря на природу заместителей в *N*-арильных ядрах азометинов **118**, их галогенирование всегда приводит к арилтеллуриленилгалогенидам. В то же время подобные реакции с арилгидразонами 2-бутилтеллуробензальдегида протекают по-иному.³⁹³ Электронодонорные заместители в арилгидразоновых ядрах (Ar = MeC₆H₄) благоприятствуют расщеплению связи C(*sp*³)—Te при бромировании, что приводит к образованию теллуриленилбромида **120**; в случае Ar = Ph или 2,4-(NO₂)₂C₆H₃ получают арилгидразоны 2-дибромтеллуробутилбензальдегида **121**.



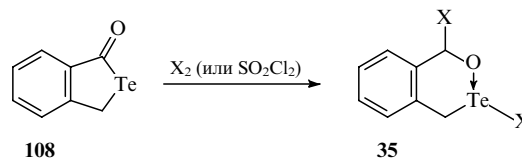
Рассмотренные выше реакции галогенолиза *o*-бутилтеллуробензальминов и арилгидразонов 2-бутилтеллуробензальдегида являются прекрасными иллюстрациями влияния внутримолекулярных координационных связей N → Te на реакционную способность теллуруорганических соединений (другие примеры см. гл. X).

Следует отметить, что при обработке 2-алкилтеллуробензилдиметиламинов SO₂Cl₂ (см.¹³¹) или Br₂ (см.^{131, 132}) образуются стабильные σ -теллураны **122**. Это свидетельствует о том, что координационные связи с участием атома азота в *sp*³-гибридизации слабее, чем в *sp*².



R¹ = H; R² = Me, Et, Bu; R¹ = R² = Me; X = Cl, Br

Расщепление связей C(*sp*³)—Te при низких температурах происходит и при галогенолизе теллурофталида **108**.¹³⁴ Образующиеся при этом теллуриленилгалогениды **35** являются первыми примерами стабильных алкилтеллуриленилгалогенидов, которые устойчивы благодаря наличию в них координационных связей O → Te.

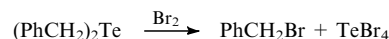


X = Cl, Br, I

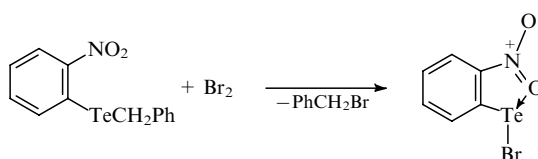
Довольно специфично под действием SOCl₂ или SO₂Cl₂ протекает галогенолиз арилбензилтеллуридов, который сопровождается как разрывом связей C(*sp*³)—Te, так и повышением координационного числа атома теллура.^{364, 394}



R = 4-MeOC₆H₄, 2-C₁₀H₇; X = SOCl₂, SO₂Cl₂

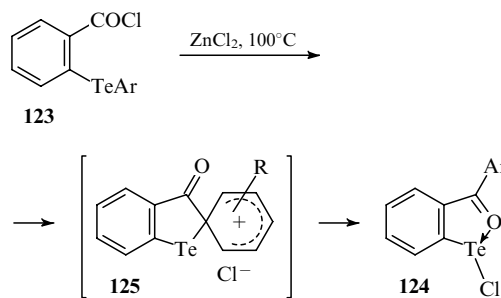


В случае 2-нитрофенилбензилтеллурида при обработке бромом образуется не трибромтеллуропроизводное, а теллуриленилбромид, стабилизированный координационной связью O → Te.¹²¹



Разрыв связи C—Te имеет место и при взаимодействии бис(пентафторфенил)теллурида с избытком ClF, в результате чего наряду с (C₆F₅)₂TeF₄ в значительных количествах образуются C₆F₅TeF₄Cl и TeF₅Cl.¹⁵⁶

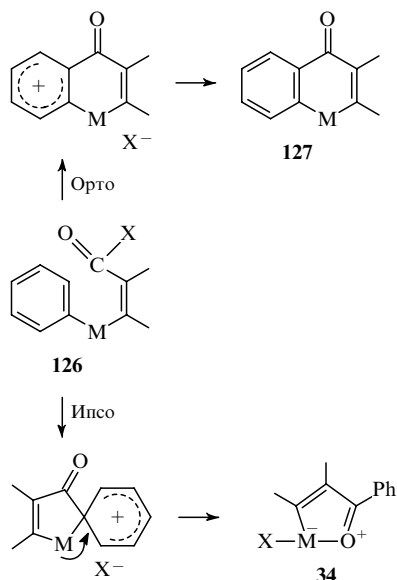
Расщепление связей C—Te с одновременной перегруппировкой осуществимо под действием некоторых кислот Льюиса. Так, при нагревании 2-хлоркарбонилфениларилтеллуридов **123** в присутствии ZnCl₂ они перегруппировываются в 2-арилфенилтеллуриленилхлориды **124**,^{111, 113} стабилизированные, вероятно, в результате образования интермедиатов **125**.



Ar = Ph, 4-MeC₆H₄, 2-C₄H₃S

Такой же перегруппировке подвергаются и селеновые аналоги соединений **123**, тогда как соответствующие производные серы и кислорода циклизуются в тиоксантоны и ксантоны.

Другой близкий пример, иллюстрирующий влияние природы атомов халькогенов на направление реакций — циклизация β -(арилхалькогено)пропеноилхлоридов **126** (см.^{51, 54, 115}) или соответствующих кислот.¹¹⁵ Электрофильная циклизация этих соединений может осуществляться или путем орто-ацилирования, что приводит к шестичленным гетероциклам — халькогенохроном (флавоном) **127**, или через ипсо-ацилирование, сопровождающееся образованием пятичленных гетероциклов — хлоридов 1,2-оксахалькогенолиев **34**.



X = Cl, OH; M = S, Se, Te

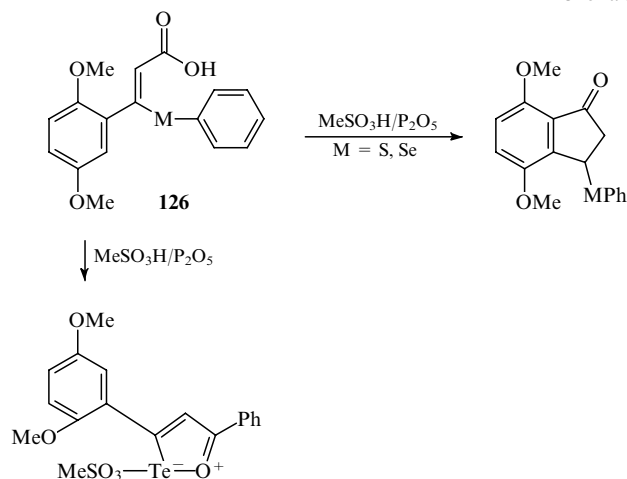
Производные серы **126** (M = S) независимо от природы заместителей в арильных ядрах подвергаются только *o*-ацилированию, что приводит к тioxроном **127** (M = S).^{115, 395–398} Для пара-замещенных β -арилтеллурупропеноилхлоридов **126** (M = Te) характерно только ипсо-ацилирование и образование гетероциклов **34** (M = Te).^{51, 54, 115} Это обусловлено, вероятно, как повышенной поляризуемостью атома теллура, так и его относительно низкой по сравнению с другими халькогенами электроотрицательностью. Селеновые соединения **126** (M = Se) в зависимости от природы заместителей в селеноарильных ядрах могут циклизоваться или в гетероциклы **127** (M = Se),^{399–401} или в хлориды 1,2-оксаселенолиев **34** (M = Se).¹¹⁵ В некоторых случаях образуются смеси двух гетероциклов.

Следует, однако, отметить, что варьированием природы и положения заместителей в теллуоарильных ядрах соединений **126** (M = Te) можно активировать орто-положения этих ядер для электрофильной атаки, т.е. направить реакцию в сторону преимущественного образования теллуохрономов (флавонов).^{54, 115}

Кроме того, если циклизация β -тио(селено)арилкоричных кислот **126** (M = S, Se) под действием системы $\text{MeSO}_3\text{H}-\text{P}_2\text{O}_5$ приводит к бензоциклопентенонам,⁴⁰¹ то аналогичная реакция с теллуровыми аналогами дает метансульфонаты 1,2-оксателлуриев (схема 3).⁵⁴

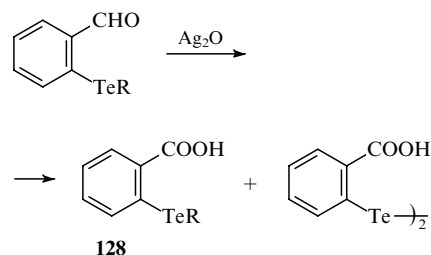
Разрыв связей C—Te в диорганотеллуридах может протекать и в присутствии иных, кроме галогенсодержащих (SOCl_2 , SO_2Cl_2) окислителей. Так, по данным работ^{169, 170} диалкилтеллуриды, реагируя с O_2 или H_2O_2 , переходят в комплексы различного состава, одним из компонентов которых являются теллуриновые кислоты $\text{RTe}(\text{O})\text{OH}$. Эти старые данные нуждаются, вероятно, в дополнительной проверке. Впрочем, образование тримеров алкилтеллуриновых кислот, строение которых установлено спектральными методами,

Схема 3



отмечалось и при окислении 1-алкилтеллуридо-3-бутен-1-инов типа **50**.⁴⁰² В процессе реакций происходит разрыв связей $\text{C}(\text{sp}^3)-\text{Te}$ и наряду с тримерами образуется винилацетилен.

Окисление 2-алкилтеллуридобензальдегидов Ag_2O в щелочной среде приводит, помимо ожидаемых 2-алкилтеллуридобензойных кислот **128**, к продукту расщепления связи $\text{C}(\text{sp}^3)-\text{Te}$ — дителлуросалициловой кислоте.¹⁹⁰ В случае *o*-метилтеллуридобензальдегида кислота **128** получается с выходом около 60%.



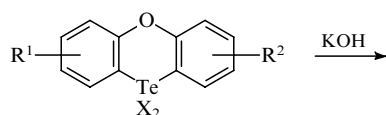
R = Me, Bu

Окисление же арилбензилтеллуридов кислородом воздуха дает соответствующие бензальдегиды.^{81, 364, 366, 394}

Легкий разрыв связей C—Te под действием окислителей служит причиной того, что некоторые обычные в органической химии реакции окисления нельзя применять для синтеза теллуорорганических соединений. Так, окисление вторичного спирта 1-(2-метилтеллуридофенил)этанола-1 (с целью получения 2-метилтеллуридоацетофенона) ДМСО в Ac_2O (см.¹⁰⁹) или метильной группы в 2-метилтеллуридофеноле (с целью синтеза 2-метилтеллуридобензальдегида)¹⁹⁰ сопровождается экстрезией атома теллура. В связи с этим определенный интерес в химии теллуросодержащих карбонильных соединений представляет недавно разработанный метод их получения из 3-Н-бензоксателлуридов-2,1 (**129**), синтез которых приведен на схеме 4.^{403, 404}

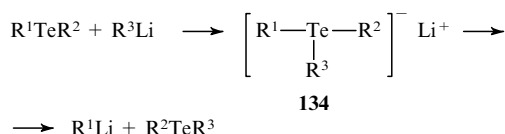
Гетероциклы **129** под действием брома претерпевают разрыв связей O—Te, давая в зависимости от природы заместителей в положении 3 гетерокольца альдегиды или кетоны **130** с группами $-\text{Te}(\text{Bu})\text{Br}_2$ в *o*-положении. Реакция протекает, вероятно, через интермедиат с гексакоординированным атомом теллура **131**, который перегруппировывается в соединение **132**. Выходы карбонильных производных **130** составляют 70–90% (схема 5).

Принимая во внимание, что 3-*R*-бензоксателлуриды **129** могут быть получены из 2-бутилтеллуридобензальдегида, эту последовательность реакций можно рассматривать как новый, специфичный для теллуорорганических соединений



X = Cl, ONO₂

В последние годы значительное внимание уделялось реакциям диорганителлуридов с литийорганическими соединениями. Эти соединения, как и реактивы Гриньяра, расщепляют связи C—Te в диалкил-,^{411–413} арилалкил-,^{411, 413–416} и даже диарилтеллуридах.^{411, 417–420} Реакции бутиллития с органилвинил- и дивинилтеллуридами сопровождаются разрывом связей C(sp²)—Te и приводят к виниллитиевым производным,^{58, 411, 413, 421} причем образование последних протекает с сохранением конфигурации. Столь же легко под действием литий- и магнийорганических соединений происходит разрыв связей C(sp)—Te (связи C(sp)—Te (см.^{411, 413, 422, 423}) расщепляются и под действием NaBH₄).^{422, 424} С помощью спектроскопии ЯМР ¹³C было показано, что реакции органолитиевых соединений с диорганителлуридами идут через промежуточное образование комплексов **134**, содержащих трехкоординированный атом Te. Последние распадаются с образованием термодинамически более стабильного литийорганического производного (например, R¹Li) и нового диорганителлурида.



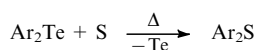
Поэтому сравнительно легкодоступные диорганителлуриды были использованы в качестве эффективных источников алкил-, алкенил-, алкинил- и арил-, а также ацил-(арил)-⁴²⁵ и карбамоиллитиевых соединений.⁴²⁶ Синтез их может быть осуществлен из органилгалогенидов без предварительного выделения теллуридов по схеме:



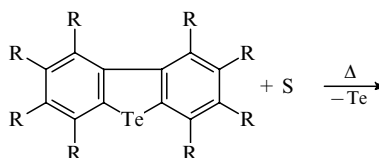
Взаимодействие диарил- и арилалкилтеллуридов с реактивами Гриньяра (в случае арилалкилтеллуридов радикал в RMgX должен быть таким же как один из радикалов в ArTeR) в присутствии каталитических количеств соединений Ni или Co (NiCl₂(PPh₃)₂, NiCl₂(Ph₂PCH₂CH₂PPh₂)₂, CoCl₂(PPh₃)₂) идет также с разрывом связей C—Te. При этом образуются смеси продуктов кросс- и гомосочетания.^{50, 52}



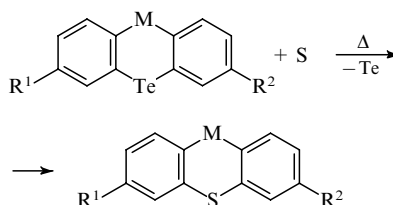
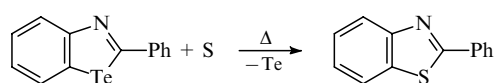
При нагревании с элементарной серой атом теллура в некоторых теллуторганических соединениях замещается на атом серы. В эти реакции вступают как диарилтеллуриды,^{336, 427} так и теллуросодержащие гетероциклы: дибензотеллурофены,^{428, 429} 2-фенилбензотеллуразол,¹⁷⁸ феноксателлурины,^{177, 321–324, 430} фенотиателлуриды¹⁹⁶ и фенотеллуразины.⁴³¹ Единственный пример замещения атома теллура на селен — образование феноксаселенина при нагревании феноксателлурина с порошкообразным Se.⁴³⁰



Ar = Ph,⁴²⁷ C₆F₅ (см.³³⁶)



Ar = H,⁴²⁸ F (см.⁴²⁹)

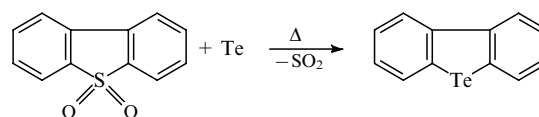


M = O; R¹ = R² = H,⁴³⁰ Me,³²¹

Cl,³²² F;³²³ R¹ = F, R² = Me,¹⁷⁷ Cl;³²⁴

M = S; R¹ = R² = H;¹⁹⁶ M = NEt; R¹ = R² = H, Me (см.⁴³¹)

Это свойство органических производных теллура обусловлено, очевидно, как большей энергией связи C—S по сравнению с C—Te, так и более выраженной ароматичностью гетероциклов серы по сравнению с их теллуридовыми аналогами.¹⁵ В то же время большая ароматичность теллуросодержащих гетероциклов по сравнению с гетероциклическими сульфонидами приводит к возможности замещения группы SO₂ на атом Te.⁴³²



X. Внутримолекулярная координация Te ← N(O) и реакционная способность теллуторганических соединений

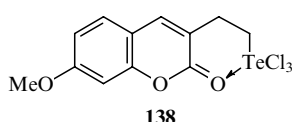
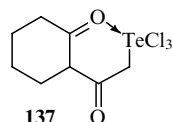
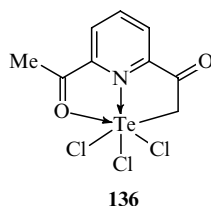
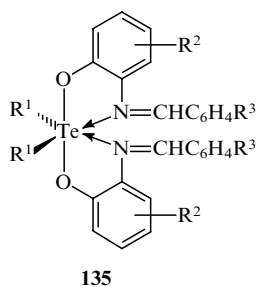
Внутримолекулярные координационные связи Te ← N, Te ← O являются одним из основных факторов, обеспечивающих стабильность некоторых классов теллуторганических соединений (см. гл. IV) и оказывающих существенное влияние на реакционную способность и строение органических производных теллура.^{104–106} Данные по влиянию внутримолекулярной координации на реакционную способность носят качественный характер; один из примеров влияния координации N → Te на галогенолиз 2-бутилтеллурибензальанилинов рассмотрен ранее (см. гл. IX).

1. Восстановление связей C=N

В отличие от связей C=N ароматических азометинов, не содержащих теллур, которые легко восстанавливаются NaBH_4 в этаноле, 2-бутилтеллуробензаль-4'-метиланилин не изменяется даже при продолжительном кипячении с этим восстановителем.¹²⁶ В то же время в 2-трибромтеллуробензаль-4'-метиланилине при обработке NaBH_4 восстанавливаются как связь C=N, так и группа TeBr_3 (до TeBr), что приводит ко вторичному амину.¹²⁷ Замена 4-метильной группы на более объемистые *трет*-бутильные группы в положениях 2, 4, 6 ингибирует обе эти реакции.

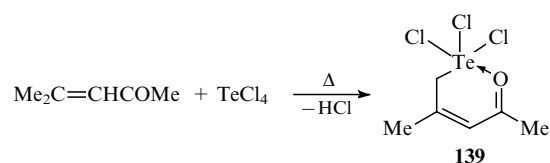
2. Реакции σ -теллуранов

Наличие в молекулах σ -теллуранов координационных связей $\text{Te} \leftarrow \text{N}$, $\text{Te} \leftarrow \text{O}$ существенно повышает их гидролитическую стабильность. Диорганил(диарилокси)теллураны **135** со связями $\text{Te} \leftarrow \text{N}$ не подвергаются гидролизу при длительном контакте с водой,^{433,434} тогда как диарил(диалкокси)теллураны, не содержащие таких связей, быстро гидролизуются даже влагой воздуха.³⁵¹ Подобное поведение характерно и для теллуртрихлоридов **136–138**,⁴³⁵ инертных к действию воды при комнатной температуре (обычные трихлориды быстро гидролизуются водой с образованием теллурукс-хлоридов $\text{RTe}(\text{O})\text{Cl}$).^{2,3}

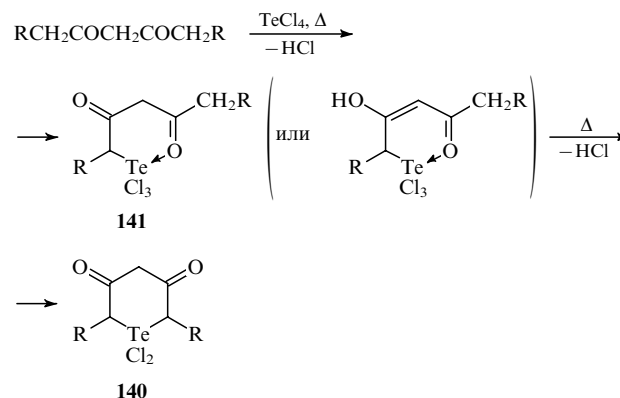


Электрофильный характер групп TeCl_3 , включенных в координацию с атомами N и O, понижается по сравнению с некоординированными трихлортеллуругруппами. Так, если ацетофенон и его производные при взаимодействии с TeCl_4 дают σ -теллураны типа $(\text{ArCOCH}_2)_2\text{TeCl}_2$,^{436–439} то 2,6-диацетилпиридин, 2-ацетилциклогексанон и 3-ацетил-7-метоксикумарин в реакциях с TeCl_4 дают только σ -теллураны типа RTeCl_3 (**136–138**) даже при двукратном мольном избытке карбонильной компоненты.⁴³⁵

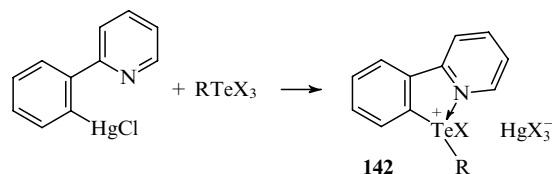
Показательна также реакция окиси мезитила с TeCl_4 в CHCl_3 , которая приводит к 2-метилпент-2-ен-4-онтеллуртрихлориду **139**,^{440,441} т.е. протекает по метильной группе, соседней с двойной связью, а не той, которая связана с карбонильной группой, как в аналогичных реакциях ацетофенонов и других метилкетонов.^{436–439} Возможный механизм реакции — первоначальная электрофильная атака TeCl_4 по группе COMe с последующей перегруппировкой образующегося теллуртрихлорида в **139**. Движущая сила реакции — сильная стабилизация трихлорида **139** координационной связью $\text{Te} \leftarrow \text{O}$ (длина связи 2.44 Å).⁴⁴¹



Вероятно,⁴⁴⁰ что по той же причине при взаимодействии 1,3-дикетонов с TeCl_4 последний атакует терминальный углеродный атом, в результате чего образуются 1-теллурациклогексан-3,5-дион-1,1-дихлориды **140**.^{18,21} При замещении водородных атомов у терминальных атомов углерода возможно образование теллуртрихлоридов **141**, стабилизированных координацией $\text{Te} \leftarrow \text{O}$.

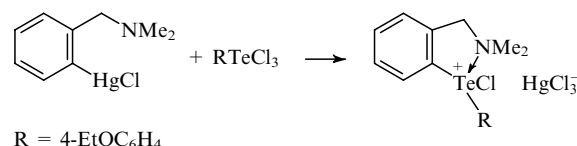


Взаимодействие органилтеллуртрихлоридов и -трибромидов RTeHal_3 с RHgHal приводит обычно к диорганителлурдигалогенидам R_2TeHal_2 и HgHal_2 .^{2,3} Однако, когда в конечном продукте становится возможным образование координационных связей с участием атома Te, реакции RTeHal_3 с ArHgCl приводят к тригалогенмеркуратам 2-(2-пиридил)фенилгалогентеллуруния **142**.^{129,442}



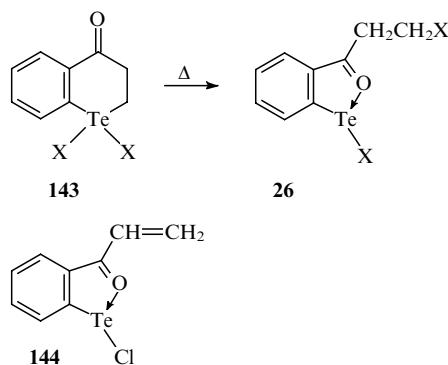
$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}; \text{R} = 4\text{-EtOC}_6\text{H}_4$

Аналогичное строение имеет и продукт взаимодействия 2-хлормеркурбензилдиметиламина с ArTeCl_3 (см. ¹³¹).

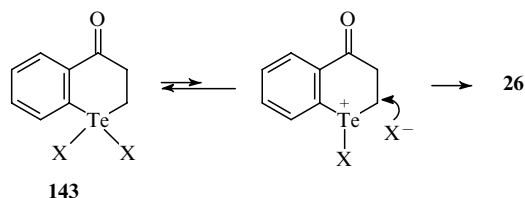


3. Перегруппировка дигалогентеллухромонов

Дигалогентеллухромоны **143** подвергаются при нагревании неописанной ранее перегруппировке, которая включает разрыв связи $\text{C}(\text{sp}^3)\text{—Te}$ и образование 2-(β -галогенпропионил)фенилтеллурунигалогенидов **26**.¹¹⁸ В случае хлорпроизводного **143** ($\text{X} = \text{Cl}$) в качестве конечного продукта был выделен кетон **144**, очевидно, вследствие элиминирования HCl из первоначально образующегося соединения **26** ($\text{X} = \text{Cl}$). Перегруппировка осуществляется путем 20–30-часового нагревания растворов дигалогентеллухромонов в CHCl_3 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$.

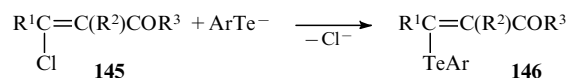


Движущей силой перегруппировки, как и ряда реакций, рассмотренных выше, является сильная стабилизация теллуриенилгалогенидов **26** координационной связью $\text{Te} \leftarrow \text{O}$ (длина этой связи в 2-(β-иодпропионил)фенилтеллуриенилиоди **26** ($\text{X} = \text{I}$) составляет 2.368 Å),¹¹⁸ возможный механизм включает преддиссоциацию связи $\text{Te}-\text{X}$ с последующей атакой галогенид-анионом β-углеродного атома.



4. Стереохимия реакций замещения атомов хлора в β-хлорвинилкарбонильных соединениях арилтеллурилат-анионами

Реакции нуклеофильного замещения атомов хлора в β-хлорвинилкарбонильных соединениях **145** арилтеллурилат-анионами приводят во всех случаях к образованию только *Z*-изомеров β-арилтеллурилатвинилкарбонильных соединений **146** (константы спин-спинового взаимодействия для кетонов **146** ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$) составляют 8.79–9.12 Гц).⁴⁴³ Иными словами, происходит полное обращение конфигурации в случае исходных изомеров (*E*)-**145** и полное сохранение конфигурации, когда исходные карбонильные соединения имеют *Z*-конфигурацию.

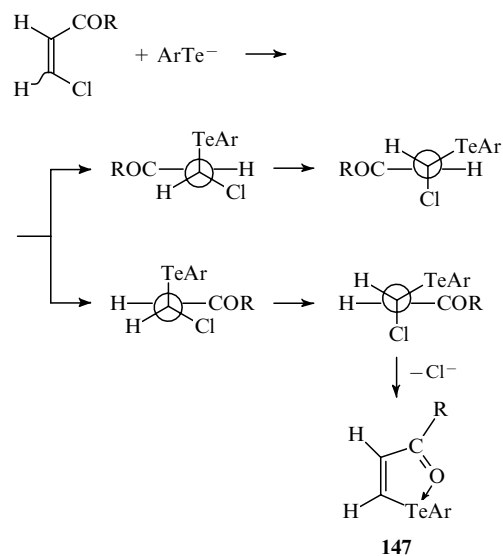


$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$; $\text{R}^3 = \text{Ph}$, 4-MeC₆H₄, 4-MeOC₆H₄, 4-BrC₆H₄;

$\text{R}^1 = \text{Ph}$, $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$; $\text{R}^1 + \text{R}^2 = -(\text{CH}_2)_4-$, $\text{R}^3 = \text{H}$;

$\text{Ar} = \text{Ph}$, 4-MeC₆H₄, 4-EtOC₆H₄

Полученный стереохимический результат можно интерпретировать при помощи схемы механизма двустадийного нуклеофильного замещения (присоединение-отщепление).⁴⁴⁴ Первой стадией процесса является присоединение арилтеллурилат-анионов по двойной связи, активированной сильной электроноакцепторной карбонильной группой. Из возможных конформеров, возникающих при вращении по одинарной связи $\text{C}-\text{C}$ образующегося карбаниона, наиболее устойчивым является, очевидно, конформер, стабилизированный внутримолекулярной координационной связью $\text{Te} \leftarrow \text{O}$. На второй стадии элиминирование хлорид-иона из такого конформера приводит к образованию *Z*-изомеров **147**, которые дополнительно стабилизируются за счет образования координационных связей $\text{Te} \leftarrow \text{O}$ (см.⁴⁴³).



Очевидно, что 1-формил-2-(4'-этоксифенилтеллурило)циклогексен **146** ($\text{Ar} = \text{Ph}$; $\text{R}^1 + \text{R}^2 = -(\text{CH}_2)_4-$, $\text{R}^3 = \text{H}$), являющийся производным циклогексена, тоже *Z*-изомер с внутримолекулярной координационной связью $\text{Te} \leftarrow \text{O}$. Альдегид **146** ($\text{Ar} = \text{R}^1 = \text{Ph}$, $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$), судя по спектру ЯМР ¹H существует в растворе в одной форме. Исходя из предложенного выше механизма и факта сильной стабилизации производных $\text{Te}(\text{II})$ внутримолекулярными координационными связями, очевидно предположение, что эта форма имеет *Z*-строение с координацией между атомами Te и O .

* * *

Рассмотренная в настоящем обзоре специфика химического поведения теллуриорганических соединений создает интересные дополнительные возможности для быстро развивающегося направления органического синтеза — методологии применения элементоорганических синтонов, включающих тяжелые элементы главных групп Периодической таблицы. Широкое распространение уже получили иодорганическая²³³ и селенорганическая методологии,⁴⁴⁵ основанные на удобных возможностях введения, модификации и элиминирования соответствующих групп, сопровождающихся образованием новых углеродных связей.

Разрабатываются возможности использования фенилпроизводных висмута (V) для *C*- и *O*-фенилирования различных органических соединений.⁴⁴⁶ Пока еще рано говорить о теллуриорганической методологии, но основа для ее становления уже заложена в представленных специфических реакциях органических соединений теллура.

Настоящий обзор является частью работ, выполняющихся при финансовом содействии Российского фонда фундаментальных исследований (коды 93-03-5000, 93-03-18692) и фонда Сороса (грант ML-4000).

Литература

1. F. Woehler. *Ann. Chem.*, **35**, 111 (1840)
2. K. J. Irgolic. *The Organic Chemistry of Tellurium*. Gordon and Breach, New York; London; Paris, 1974
3. И. Д. Садеков, А. А. Максименко, В. И. Минкин. *Химия теллуриорганических соединений*. Изд-во РГУ, Ростов-на-Дону, 1983
4. *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds*. V.1. (Eds S. Patai, Z. Rappoport). Wiley, New York; Brisbane; Toronto; Singapore, 1986
5. *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds*. V.2. (Eds S. Patai, Z. Rappoport). Wiley, New York; Brisbane; Toronto; Singapore, 1987

6. И.Д.Садеков, А.Я.Бушков, В.И.Минкин. *Успехи химии*, **48**, 635 (1979)
7. И.Д.Садеков, В.И.Минкин, В.В.Семенов, С.А.Шевелев. *Успехи химии*, **50**, 813 (1981)
8. А.И.Галь, О.В.Кузьмин, Е.А.Чернышев, Р.П.Ростунова, Е.Н.Лебедев, О.С.Шевелева. *Серия элементоорганические соединения и их применение. Обзорная информация*. НИИТЭХИМ, Москва, 1981
9. H.J.Gysling. *Coord. Chem. Rev.*, **42**, 133 (1982)
10. V.I.Naddaka, I.D.Sadekov, A.A.Maksimenko, V.I.Minkin. *Sulfur Rep.*, **8**, 61 (1988)
11. С.И.Радченко, А.А.Петров. *Успехи химии*, **58**, 1671 (1989)
12. N.K.Gusarova, A.A.Tatarinova, M.L.Sinegovskaya. *Sulfur Rep.*, **11**, 1 (1991)
13. J.V.Comasseto. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **67**, 183 (1992)
14. I.D.Sadekov, B.B.Rivkin, A.A.Maksimenko, E.I.Sadekova. *Sulfur Rep.*, 1995 (in the press)
15. F.Fringuelli, G.Marino, A.Taticchi. *Adv. Heterocycl. Chem.*, **21**, 119 (1977)
16. M.Renson. *Chem. Scr.*, **8A**, 29 (1975)
17. И.Д.Садеков, А.А.Ладатко, Е.И.Садекова. *Химия гетероцикл. соединений*, 435 (1983)
18. I.D.Sadekov, V.I.Minkin, A.D.Garnovskii. *Sulfur Rep.*, **4**, 63 (1985)
19. I.D.Sadekov, G.M.Abakarov, E.I.Sadekova, V.I.Minkin. *Sulfur Rep.*, **6**, 15 (1986)
20. И.Д.Садеков, Б.Б.Ривкин. *Химия гетероцикл. соединений*, 291 (1991)
21. I.D.Sadekov, V.I.Minkin. *Adv. Heterocycl. Chem.*, **58**, 48 (1993)
22. I.D.Sadekov, B.B.Rivkin, V.I.Minkin. *Sulfur Rep.*, **15**, 103 (1993)
23. I.D.Sadekov, A.A.Maksimenko, V.I.Minkin. *Sulfur Rep.*, **9**, 359 (1990)
24. J.Bergman. In *Proc. of IVth Int. Conf. on Organic Chemistry of Selenium and Tellurium*. Birmingham, 1983. P.215
25. L.Engman. *Acc. Chem. Res.*, **18**, 274 (1985)
26. N.Petragnani, J.V.Comasseto. *Synthesis*, 1 (1986)
27. И.Д.Садеков, Б.Б.Ривкин, В.И.Минкин. *Успехи химии*, **56**, 586 (1987)
28. L.Engman. *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.*, **38**, 105 (1988)
29. N.Petragnani, J.V.Comasseto. *Synthesis*, 793 (1991)
30. N.Petragnani, J.V.Comasseto. *Synthesis*, 897 (1991)
31. F.Ogura, T.Otsubo, Y.Aso. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **67**, 223 (1992)
32. C.W.Sink, A.B.Harvey. *J. Chem. Phys.*, 4434 (1972)
33. B.O.Dabbousi, P.J.Bonasia, J.Arnold. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 3186 (1991)
34. M.Bochmann, A.P.Coleman, K.J.Webb, M.B.Hursthouse, M.Mazid. *Angew. Chem.*, **103**, 975 (1991)
35. G.Tshmutova, H.Bock. *Z. Naturforsch., B, Chem. Sci.*, **31**, 1611 (1976)
36. J.Liesk, P.Schultz, G.Clar. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **435**, 98 (1977)
37. A.B.Pierini, R.A.Rossi. *J. Organomet. Chem.*, **168**, 163 (1979)
38. S.M.Palacios, R.A.Alonso, R.A.Rossi. *Tetrahedron*, **41**, 4147 (1985)
39. А.Н.Егорочкин, Е.Н.Гладышев, С.Я.Хоршев, П.Я.Баюшкин, А.И.Буров, Н.С.Вязанкин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 639 (1971)
40. K.J.Irgolic, P.J.Busse, R.A.Grigsby, M.R.Smith. *J. Organomet. Chem.*, **88**, 175 (1975)
41. K.Sasaki, Y.Aso, T.Otsubo, F.Ogura. *Tetrahedron Lett.*, **26**, 453 (1985)
42. S.Uemura, S.Fukuzawa, T.Yamauchi, K.Hattori, S.Mizutaki, K.Tamaki. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1983 (1986)
43. K.Ohe, H.Takahashi, S.Uemura, N.Sugita. *J. Organomet. Chem.*, **326**, 35 (1987)
44. P.R.Wells. *Chem. Rev.*, **63**, 171 (1963)
45. C.Duboc. In *Correlation Analysis in Chemistry. Recent Advances*. (Eds N.B.Chapman, J.Shorter). Plenum, New York, 1978. Ch.7
46. A.B.Pierini, A.B.Penenory, R.A.Rossi. *J. Org. Chem.*, **49**, 486 (1984)
47. C.Degradand, R.Prest. *J. Org. Chem.*, **55**, 5242 (1990)
48. С.Р.Бузилова, Л.И.Верещагин, И.Д.Садеков, В.И.Минкин. *Журн. общ. химии*, **46**, 932 (1976)
49. С.Р.Бузилова, И.Д.Садеков, Т.В.Липович, Т.М.Филиппова, Л.И.Верещагин. *Журн. общ. химии*, **47**, 1999 (1977)
50. S.Uemura, S.Fukuzawa. *Tetrahedron Lett.*, **23**, 1181 (1982)
51. M.R.Detty, B.J.Murray, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, D.L.Smith. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 875 (1983)
52. S.Uemura, S.Fukuzawa, S.Patil. *J. Organomet. Chem.*, **243**, 9 (1983)
53. K.Ohe, H.Takahashi, S.Uemura, N.Sugita. *J. Org. Chem.*, **52**, 4859 (1987)
54. M.R.Detty. *Organometallics*, **7**, 2188 (1988)
55. H.Takahashi, K.Ohe, S.Uemura, N.Sugita. *J. Chem. Soc. Jpn.*, 1508 (1987); *РЖХим.*, ЗЖ39 (1988)
56. A.Luxen, L.Christiaens, M.Renson. *J. Org. Chem.*, **45**, 3535 (1980)
57. K.Ohe, H.Takahashi, S.Uemura, N.Sugita. *J. Chem. Soc. Jpn.*, 1469 (1987); *РЖХим.*, ЗЖ476 (1988)
58. S.M.Barros, M.J.Dabdoub, J.V.Comasseto. *Organometallics*, **8**, 1661 (1989)
59. Б.А.Трофимов, Н.К.Гусарова, С.В.Амосова. *Журн. орг. химии*, **13**, 456 (1977)
60. M.R.Detty, B.J.Murray, M.D.Seidler. *J. Org. Chem.*, **47**, 1968 (1982)
61. M.R.Detty, B.J.Murray, J.H.Perlstein. *Tetrahedron Lett.*, **24**, 539 (1983)
62. M.R.Detty, J.W.Hassett, B.J.Murray, G.A.Reynolds. *Tetrahedron*, **41**, 4853 (1985)
63. D.H.Wadsworth, S.M.Geer, M.R.Detty. *J. Org. Chem.*, **52**, 3662 (1987)
64. M.R.Detty, H.R.Luss. *Organometallics*, **11**, 2157 (1992)
65. R.Sukhai, W.Veerboom, J.Meyer, M.J.M.Schoufs, L.Brandma. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **100**, 10 (1981)
66. S.L.Bender, W.R.Detty, N.F.Haley. *Tetrahedron Lett.*, **23**, 1531 (1982)
67. J.Meijer. *Recuel*, **92**, 1326 (1973)
68. И.Д.Садеков, В.Л.Ниворожкин, А.А.Ладатко, В.И.Минкин. *Журн. общ. химии*, **58**, 717 (1988)
69. N.S.Zefirov, D.I.Makhonkov. *Chem. Rev.*, **82**, 615 (1982)
70. L.Engman. *Tetrahedron Lett.*, **23**, 3601 (1982)
71. E.L.Eliel, R.G.Haber. *J. Org. Chem.*, **24**, 143 (1959)
72. J.F.Kerwin, J.E.McCarty, C.A.Vander Werf. *J. Org. Chem.*, **24**, 1719 (1959)
73. J.Hine, W.H.Brader. *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 3964 (1953)
74. L.Engman, S.E.Bystrom. *J. Org. Chem.*, **50**, 3170 (1985)
75. E.Guthbertson, D.D.MacNicol. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 498 (1974)
76. L.Engman, M.P.Cava. *J. Org. Chem.*, **47**, 3946 (1982)
77. M.Oki, W.Funakoshi, A.Nakamura. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **44**, 828 (1971)
78. R.Seshadri, W.J.Pegg, M.Israel. *J. Org. Chem.*, **46**, 2596 (1981)
79. L.A.Silks, J.D.Odom, R.B.Dunlap. *Synt. Commun.*, **21**, 1105 (1991)
80. L.Hevesi. *Tetrahedron Lett.*, 3025 (1979)
81. N.Kambe, T.Tsukamoto, N.Miyoshi, S.Murai, N.Sonoda. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 3013 (1986)
82. H.M.K.Pathirana, W.R.McWhinnie, F.J.Berry. *J. Organomet. Chem.*, **312**, 323 (1986)
83. E.M.Engler, V.V.Patel. *J. Org. Chem.*, **40**, 387 (1975)
84. В.З.Лайшев, М.Л.Петров, А.А.Петров. *Журн. орг. химии*, **17**, 2064 (1981)
85. S.L.Bender, N.F.Haley, H.R.Luss. *Tetrahedron Lett.*, **22**, 1495 (1981)
86. M.V.Lakshmikantham, M.P.Cava, M.Albeck, L.Engman, F.Wudl, E.Aharon-Shalom. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 828 (1981)
87. М.Л.Петров, В.З.Лайшев, А.А.Петров. *Журн. орг. химии*, **15**, 2596 (1979)
88. H.B.Singh, F.Wudl. *Tetrahedron Lett.*, **30**, 441 (1989)
89. R.Mayer, B.Hunger, R.Prouza, K.Müller. *J. Prakt. Chem.*, **35**, 294 (1967)
90. A.Shafiee, I.Lalezari, F.Savabi. *Synthesis*, 765 (1977)
91. W.H.N.Gunther, M.N.Salzman. *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **192**, 25 (1972)
92. C.W.Dirk, D.Nalewajek, G.B.Blanchet, H.Schaffer, F.Moraes, R.M.Boyse, F.Wudl. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 675 (1985)
93. И.Д.Садеков, Б.Б.Ривкин, А.А.Максименко, В.И.Минкин. *Журн. орг. химии*, **22**, 2615 (1986)
94. T.Nogami, Y.Tasaka, K.Inoue, H.Mikava. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 269 (1985)
95. И.Д.Садеков, Б.Б.Ривкин, А.Г.Маслаков, В.И.Минкин. *Химия гетероцикл. соединений*, 420 (1987)
96. L.Engman. *J. Heterocycl. Chem.*, **21**, 413 (1984)

97. P.Schulz, K.Gunter. *Z. Naturforsch., B, Chem. Sci.*, **30**, 40 (1975)
98. M.Feikus, P.H.Laur. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **67**, 73 (1992)
99. W.L.Dorn, A.Knochel, P.Schulz, G.Klar. *Z. Naturforsch., B, Chem. Sci.*, **31**, 1043 (1976)
100. P.Schulz, G.Klar. *Z. Naturforsch., B, Chem. Sci.*, **30**, 43 (1975)
101. G.Vicentini, E.Giesbrec, L.R.M.Pitombo. *Chem. Ber.*, **92**, 40 (1959)
102. K.Giselbrecht, B.Bildstein, F.Sladry. *Chem. Ber.*, **122**, 1255 (1989)
103. F.Walter, F.Sladky. *Chem. Ber.*, **124**, 1131 (1991)
104. V.I.Minkin, I.D.Sadekov, A.A.Maksimenko, O.E.Kompan. Yu.T.Struchkov *J. Organomet. Chem.*, **402**, 331 (1991)
105. W.R.McWhinnie. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **67**, 107 (1992)
106. W.R.McWhinnie, I.D.Sadekov, V.I.Minkin. *Sulfur Rep.*, 1995 (in the press)
107. J.L.Piette, R.Lysy, M.Renson. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3559 (1972)
108. P.M.Baiwir, G.Llabres, O.Dideberg, L.Dupont. *Acta Crystallogr. (Struct. Crystallogr.)*, **30**, 139 (1974)
109. J.L.Piette, M.Renson. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **80**, 669 (1971)
110. J.L.Piette, P.Andre, M.Renson. *C. R. Acad. Sci., Ser. C*, **276**, 1035 (1973)
111. J.L.Piette, P.Thibaut, M.Renson. *Chem. Scr.*, **8A**, 117 (1975)
112. J.M.Talbot, M.Renson, J.L.Piette. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 294 (1976)
113. J.L.Piette, P.Thibaut, M.Renson. *Tetrahedron*, **34**, 655 (1978)
114. W.Lohner, K.Praefcke. *J. Organomet. Chem.*, **205**, 167 (1981)
115. M.R.Detty, B.J.Murray. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 883 (1983)
116. L.Christiaens, A.Luxen, M.Evers, P.Thibaut, M.Mbuyi, A.Welter. *Chem. Scr.*, **24**, 178 (1984)
117. A.Luxen, L.Christiaens, M.Renson. *J. Organomet. Chem.*, **287**, 81 (1985)
118. И.Д.Садеков, А.А.Ладатко, В.Л.Ниворожкин, О.Е.Компан, Ю.Т.Стручков, В.И.Минкин. *Журн. общ. химии*, **60**, 2764 (1990)
119. L.Dupont, O.Dideberg, J.Lamotte. *Acta Crystallogr., Sect. B, Struct. Crystallogr.*, **35**, 849 (1979)
120. L.Engman, A.Hallberg. *J. Org. Chem.*, **54**, 2964 (1989)
121. P.Wiriyachitra, S.J.Falcone, M.P.Cava. *J. Org. Chem.*, **44**, 3957 (1979)
122. R.E.Cobbledick, F.W.B.Einstein, W.R.McWhinnie, F.H.Musa. *J. Chem. Res. (M)*, 1901 (1979)
123. А.А.Максименко, А.Г.Маслаков, Г.К.Мехротра, Г.М.Абакаров, И.Д.Садеков, В.И.Минкин. *Журн. общ. химии*, **58**, 1176 (1988)
124. А.А.Максименко, И.Д.Садеков, А.Г.Маслаков, Г.К.Мехротра, О.Е.Компан, Ю.Т.Стручков, С.В.Линдеман, В.И.Минкин. *Металлорг. химия*, **1**, 1151 (1988)
125. K.Y.Abid, N.J.Al-Salim, M.Greaves, W.R.McWhinnie, A.A.West, T.A.Hamor. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1697 (1989)
126. I.D.Sadekov, A.A.Maksimenko, A.G.Maslakov, V.I.Minkin. *J. Organomet. Chem.*, **391**, 177 (1990)
127. A.G.Maslakov, W.R.McWhinnie, M.C.Perry, N.Shaikh, S.L.M.McWhinnie, T.A.Hamor. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 619 (1993)
128. T.A.Hamor, N.Al-Salim, A.A.West, W.R.McWhinnie. *J. Organomet. Chem.*, **310**, 5 (1986)
129. N.Al-Salim, A.A.West, W.R.McWhinnie. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2363 (1988)
130. M.R.Greaves, T.A.Hamor, B.J.Howlin, T.S.Lobana, S.A.Mbogo, W.R.McWhinnie, D.C.Povey. *J. Organomet. Chem.*, **420**, 327 (1991)
131. H.B.Singh, N.Sudha, A.A.West, T.A.Hamor. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 907 (1990)
132. H.B.Singh, N.Subha, R.T.Butcher. *Inorg. Chem.*, **31**, 1431 (1992)
133. L.Pauling. In *The Nature of the Chemical Bond*. Cornell University Press, Ithaca, New York, 1960. P.158
134. L.Engman, M.P.Cava. *J. Org. Chem.*, **46**, 4194 (1981)
135. S.A.Mbogo, W.R.McWhinnie, T.S.Lobana, E.R.Tiekink. *J. Organomet. Chem.*, **388**, 273 (1990)
136. H.Campsteyn, L.Du Pont, J.Lamotte-Brasseur, M.Vermeire. *J. Heterocycl. Chem.*, **15**, 745 (1978)
137. P.Bertini, P.Dapporto, F.Lucchesini, A.Sega, A.De Munno. *Acta Crystallogr., Sect. C, Cryst. Struct. Commun.*, **40**, 653 (1984)
138. M.A.K.Ahmed, W.R.McWhinnie, T.A.Hamor. *J. Organomet. Chem.*, **293**, 219 (1985)
139. T.N.Srivastava, M.M.Singh. *Indian J. Chem., A, Inorg. Phys. Theor. Anal.*, **21**, 305 (1982)
140. T.G.Back, G.R.Kerr. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 134 (1987)
141. F.Sladky, B.Bildstein, C.Rieker, A.Gieren, H.Betz, T.Hubner. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1800 (1985)
142. В.И.Минкин, И.Е.Михайлов, Г.А.Душенко, И.Д.Садеков, А.А.Максименко, Ю.Е.Черныш. *Докл. АН*, **322**, 706 (1992)
143. S.A.Gardner. *J. Organomet. Chem.*, **190**, 363 (1980)
144. I.Ruppert. *Chem. Ber.*, **112**, 3023 (1979)
145. G.Klein, D.Naumann. *J. Fluorine Chem.*, **30**, 259 (1985)
146. J.V.Comasseto, H.M.C.Ferraz, N.Petragnani, C.A.Brandt. *Tetrahedron Lett.*, **28**, 5611 (1987)
147. E.S.Lang, J.V.Comasseto. *Synt. Commun.*, **18**, 301 (1988)
148. J.M.Miller, R.K.Chadha. *J. Organomet. Chem.*, **216**, 177 (1981)
149. S.Herberg, D.Naumann. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **494**, 151 (1982)
150. M.de M.Campos, E.L.Suranyi, H.de Andrade, N.Petragnani. *Tetrahedron*, **20**, 2797 (1964)
151. И.Д.Садеков, А.А.Максименко. *Журн. орг. химии*, **14**, 2620 (1978)
152. И.Д.Садеков, А.А.Максименко, Б.Б.Ривкин. *Журн. орг. химии*, **19**, 616 (1983)
153. R.K.Chadha, J.E.Drake. *J. Organomet. Chem.*, **286**, 121 (1985)
154. И.Д.Садеков, А.Я.Бушков, Л.Н.Марковский, В.И.Минкин. *Журн. общ. химии*, **46**, 1660 (1976)
155. K.Alam, A.F.Janzen. *J. Fluorine Chem.*, **27**, 467 (1985)
156. C.Lau, J.Passmore, E.K.Richardson, T.K.Widden, P.S.White. *Can. J. Chem.*, **63**, 2273 (1985)
157. В.Д.Нефедов, В.Е.Журавлев, М.А.Торопова, С.А.Грачев, А.В.Левченко. *Журн. общ. химии*, **35**, 1436 (1965)
158. В.Д.Нефедов, В.Е.Журавлев, М.А.Торопова, Л.Н.Грачев, А.В.Левченко. *Радиохимия*, **7**, 245 (1965)
159. В.Д.Нефедов, М.А.Торопова, В.Е.Журавлев, А.В.Левченко. *Радиохимия*, **7**, 203 (1965)
160. И.Д.Садеков, А.Я.Бушков. *Журн. общ. химии*, **47**, 1917 (1977)
161. И.Д.Садеков, А.Я.Бушков, В.П.Метлушенко. *Журн. общ. химии*, **48**, 165 (1978)
162. F.H.Musa, W.R.McWhinnie, A.W.Downs. *J. Organomet. Chem.*, **134**, 43 (1977)
163. F.H.Musa, W.R.McWhinnie. *J. Organomet. Chem.*, **159**, 37 (1978)
164. T.N.Srivastava, R.C.Srivastava, M.Singh. *J. Organomet. Chem.*, **160**, 449 (1978)
165. И.Д.Садеков, И.А.Барчан, А.А.Максименко, Б.Б.Ривкин, М.Л.Черкинская, Е.И.Садекова, Ю.Н.Симкина, В.И.Минкин. *Хим.-фармацевт. журн.*, 49 (1982)
166. B.C.Pant. *Tetrahedron Lett.*, 4779 (1972)
167. B.C.Pant. *J. Organomet. Chem.*, **65**, 51 (1974)
168. S.S.Abed-Ali, W.R.McWhinnie. *J. Organomet. Chem.*, **277**, 365 (1984)
169. M.P.Balfe, C.A.Chaplin, H.Phillips. *J. Chem. Soc.*, 341 (1938)
170. M.P.Balfe, K.N.Nandi. *J. Chem. Soc.*, 70 (1941)
171. И.Д.Садеков, А.А.Максименко. *Журн. общ. химии*, **47**, 2536 (1977)
172. S.Tamagaki, I.Hatanaka, S.Kozuka. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **50**, 2501 (1977)
173. И.Д.Садеков, А.А.Максименко, А.И.Усачев. *Журн. общ. химии*, **45**, 2562 (1975)
174. S.Uemura, K.Ohe, S.Fukuzawa. *Tetrahedron Lett.*, **26**, 895 (1985)
175. И.И.Кандрор, Б.В.Копылова, Л.В.Яшкина, Р.Х.Фрейндлина. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 725 (1978)
176. Б.В.Копылова, Л.В.Яшкина, И.И.Кандрор, Р.Х.Фрейндлина. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 947 (1977)
177. A.Gioaba, M.Nede, A.Maior. *Rev. Roum. Chim.*, **21**, 739 (1976)
178. И.Д.Садеков, Г.М.Абакаров, А.А.Шнейдер, С.Г.Курень, А.Г.Стариков, А.Д.Гарновский, В.И.Минкин. *Химия гетероцикл. соединений*, 120 (1989)
179. J.Gosselck. *Chem. Ber.*, **91**, 2345 (1958)
180. F.Rogoz. *Dissert. Pharm.*, **16**, 157 (1964); *Chem. Abstr.*, **62**, 11721 (1965)
181. С.И.Радченко, В.А.Петров. *Журн. орг. химии*, **10**, 1986 (1974)
182. M.R.Detty, H.R.Luss. *Organometallics*, **5**, 2250 (1986)
183. M.R.Detty, A.E.Friedman. *Organometallics*, **13**, 533 (1994)
184. M.R.Detty, T.M.Frade. *Organometallics*, **12**, 2496 (1993)
185. M.R.Detty, P.B.Merkel, S.K.Powers. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 5920 (1988)
186. M.R.Detty, P.B.Merkel. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 3845 (1990)
187. M.R.Detty, S.L.Gibson. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 4086 (1990)

188. M.R.Detty. *Organometallics*, **10**, 702 (1991)
189. M.R.Detty. *J. Org. Chem.*, **45**, 274 (1980)
190. J.L.Piette, M.Renson. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **79**, 367 (1970)
191. N.Dereu, J.L.Piette, J.V.Coppenolle, M.Renson. *J. Heterocycl. Chem.*, **12**, 423 (1975)
192. L.Christiaens, J.L.Piette, A.Luxen, M.Renson. *J. Heterocycl. Chem.*, **21**, 1281 (1984)
193. M.De M.Campos, N.Petragnani. *Tetrahedron Lett.*, 5 (1960)
194. A.Gioaba, O.Maior. *Rev. Chim. (Bucharest)*, **21**, 131 (1970)
195. H.Suzuki, A.Kondo, A.Osuka. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 1335 (1985)
196. A.Gioaba, O.Maior. *Rev. Roum. Chim.*, **15**, 1967 (1970)
197. R.Kasemann, D.Naumann. *J. Fluorine Chem.*, **41**, 321 (1988)
198. C.D.Desjardins, C.Lau, J.Passmore. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **10**, 151 (1974)
199. R.T.Mehdi, J.D.Miller. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1071 (1983)
200. N.Kambe, T.Fujioka, A.Ogawa, N.Miyoshi, N.Sonoda. *Chem. Lett.*, 2077 (1987)
201. N.Kambe, T.Tsukamoto, N.Miyoshi, I.Murai, N.Sonoda. *Chem. Lett.*, 269 (1987)
202. Г.Грей. *Электронны и химическая связь*. Мир, Москва, 1967
203. N.Petragnani, M.de M.Campos. *Chem. Ber.*, **94**, 1759 (1961)
204. М.Г.Воронков, В.А.Ключников, С.Н.Колабин, Г.Н.Швец, П.И.Варушин, Э.Н.Дерягина, Н.А.Корчевин, С.И.Цветницкая. *Докл. АН СССР*, **307**, 1139 (1989)
205. N.Petragnani, V.G.Toskano. *Chem. Ber.*, **103**, 1652 (1970)
206. J.B.S.Bonilha, N.Petragnani, V.G.Toskano. *Chem. Ber.*, **111**, 2510 (1978)
207. Y.Okamoto, T.Yano. *J. Organomet. Chem.*, **29**, 99 (1971)
208. N.S.Dance, C.H.W.Jones. *J. Organomet. Chem.*, **152**, 175 (1978)
209. M.L.Steigerwald, C.R.Sprinkle. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 7200 (1987)
210. И.Д.Садеков, А.Я.Бушков, В.И.Минкин. *Журн. общ. химии*, **43**, 815 (1973)
211. И.Д.Садеков, А.Я.Бушков, В.И.Минкин. *Журн. общ. химии*, **47**, 631 (1977)
212. A.Mitsio, M.V.Lackshmikantham, K.Jen, M.P.Cava. *J. Org. Chem.*, **49**, 4819 (1984)
213. И.Д.Садеков, Б.Б.Ривкин, А.А.Максименко, В.И.Минкин. *Журн. общ. химии*, **57**, 1559 (1987)
214. L.Engman, J.Persson, C.M.Anderson, M.Berglund. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1309 (1992)
215. L.Engman, J.Persson. *Organometallics*, **12**, 1068 (1993)
216. J.R.Campbell. *J. Org. Chem.*, **27**, 2207 (1962)
217. J.C.Thayer, K.V.Smith. *Synth. Inorg. Metal.-Org. Chem.*, **3**, 101 (1973)
218. M.Takaku, Y.Hayasi, H.Nozaki. *Tetrahedron*, **26**, 1263 (1970)
219. W.Dumont, P.Bayet, A.Krief. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **13**, 274 (1974)
220. J.L.Piette, M.Renson. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **80**, 521 (1971)
221. R.M.Acheson, J.K.Stubb. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 899 (1972)
222. K.de Silva, K.G.Monsef-Mirzai, W.R.McWhinnie. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2143 (1983)
223. E.G.Hope, T.Kemmitt, W.Levason. *Organometallics*, **7**, 78 (1988)
224. С.И.Радченко, А.А.Петров. *Журн. орг. химии*, **11**, 1988 (1975)
225. И.Д.Садеков, Г.М.Абакаров, А.А.Шнейдер, В.И.Минкин. *Химия гетероцикл. соединений*, 136 (1988)
226. И.Д.Садеков, Г.М.Абакаров, А.А.Шнейдер, В.И.Минкин. *Химия гетероцикл. соединений*, 989 (1989)
227. G.K.Helmkamp, H.N.Cassey, B.A.Olsen, D.J.Pettitt. *J. Org. Chem.*, **30**, 933 (1965)
228. G.T.Morgan. *J. Chem. Soc.*, 2307 (1925)
229. L.Reichel, E.Kirschbaum. *Liebigs Ann. Chem.*, **523**, 211 (1936)
230. В.А.Потапов, С.В.Амосова, А.В.Хангуров. *Металлург. химия*, **4**, 948 (1991)
231. V.A.Potapov, S.V.Amosova, A.V.Khangurov, P.A.Petrov. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **79**, 273 (1993)
232. В.К.Брель, А.А.Гах, В.В.Жданкин, Н.С.Зефилов, А.С.Козьмин, А.А.Коркин, Т.Г.Кутателадзе, Р.Кэйпл, С.А.Лермонтов, И.Г.Плохих, С.О.Сафронов, П.Дж.Стэнг, Н.Г.Човникова. *Докл. АН СССР*, **313**, 1131 (1990)
233. R.M.Moriarty, R.K.Vaid. *Synthesis*, 431 (1990)
234. И.Д.Садеков, А.И.Усачев, А.А.Максименко, В.И.Минкин. *Журн. общ. химии*, **45**, 2563 (1975)
235. И.Д.Садеков, А.И.Усачев, В.А.Брень, М.С.Коробов, И.Д.Цеймах, В.И.Минкин. *Журн. общ. химии*, **47**, 2232 (1977)
236. И.Д.Садеков, А.И.Усачев, А.А.Максименко, В.И.Минкин. *Журн. общ. химии*, **48**, 934 (1978)
237. S.Tamagaki, R.Akatsuka, S.Kozuka. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 817 (1980)
238. C.Glidewell, D.Lloyd, S.Metcalf. *Synthesis*, 319 (1988)
239. B.H.Freeman, D.Lloyd. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 924 (1970)
240. B.H.Freeman, D.Lloyd, M.I.C.Singer. *Tetrahedron*, **28**, 343 (1972)
241. D.Lloyd. *Chem. Scr.*, **A8**, 14 (1975)
242. G.Tappeiner, B.Bildstein, F.Sladky. *Chem. Ber.*, **124**, 699 (1991)
243. A.Osuka, Y.Moru, H.Shimizu, H.Suzuki. *Tetrahedron Lett.*, **24**, 2599 (1983)
244. A.Osuka, Y.Hanasaki, H.Suzuki. *J. Chem. Soc. Jpn.*, 1505 (1987); *РЖХим.*, 2Ж127 (1988)
245. X.Huang, L.Xie, H.Wu. *J. Org. Chem.*, **53**, 4862 (1988)
246. Y.Z.Huang, L.L.Shi, S.W.Li, X.Q.Wen. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2397 (1989)
247. A.Osuka, H.Suzuki. *Tetrahedron Lett.*, **24**, 5109 (1983)
248. Z.L.Zhou, L.L.Shi, Y.Z.Huang. *Tetrahedron Lett.*, **31**, 7657 (1990)
249. Z.L.Zhou, Y.S.Sun, L.L.Shi, Y.Z.Huang. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1439 (1990)
250. D.Hellwinkel. *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **192**, 158 (1972)
251. В.И.Наддака, В.П.Гарькин, И.Д.Садеков, В.И.Минкин. *Журн. орг. химии*, **13**, 220 (1977)
252. В.И.Наддака, В.П.Гарькин, И.Д.Садеков, В.П.Краснов, В.И.Минкин. *Журн. орг. химии*, **15**, 896 (1979)
253. В.И.Наддака, В.П.Гарькин, А.А.Максименко, И.Д.Садеков. *Журн. орг. химии*, **16**, 2581 (1980)
254. А.К.Ширяев, В.П.Гарькин, И.Д.Садеков, В.И.Наддака. *Журн. орг. химии*, **21**, 826 (1985)
255. D.Hellwinkel. *Organometallic Synthesis. V.4*. Elsevier, Amsterdam, 1988. P.608
256. В.И.Наддака, К.В.Аванесян, М.Л.Черкинская. *Журн. орг. химии*, **25**, 367 (1989)
257. S.Oae, K.Sakai, J.Kunieda. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **42**, 1964 (1969)
258. Р.П.Федоев, Е.П.Бучихин, Е.А.Каневский, А.И.Зарубин. *Журн. общ. химии*, **44**, 877 (1974)
259. Е.П.Бучихин, Р.П.Клышевич. *Журн. общ. химии*, **47**, 1300 (1977)
260. В.А.Брень, Е.Н.Малышева, В.И.Минкин. *Реакционная способность органических соединений. Т.4*. Тартуский ун-т, Тарту, 1967. С.253
261. И.Д.Садеков, А.И.Усачев, В.И.Минкин. *Журн. общ. химии*, **48**, 475 (1978)
262. В.И.Наддака, В.П.Гарькин, В.И.Минкин. *Журн. орг. химии*, **16**, 2619 (1982)
263. С.А.Шевелев, В.В.Семенов, А.А.Файнзильберг. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 139 (1977)
264. С.А.Шевелев, В.В.Семенов, А.А.Файнзильберг. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1091 (1978)
265. N.Petragnani, J.V.Comasseto, N.H.Varella. *J. Organomet. Chem.*, **120**, 375 (1976)
266. И.Д.Садеков, Б.Б.Ривкин. *Журн. орг. химии*, **18**, 227 (1982)
267. M.Madesclaire. *Tetrahedron*, **42**, 5459 (1986)
268. И.Д.Садеков, Б.Б.Ривкин, А.А.Максименко. *Журн. орг. химии*, **17**, 2013 (1981)
269. G.V.Payne. *J. Org. Chem.*, **32**, 3351 (1967)
270. A.W.Johnson, R.T.Amel. *J. Org. Chem.*, **34**, 1240 (1969)
271. X.Huang, L.Xie, H.Wu. *Tetrahedron Lett.*, **28**, 801 (1987)
272. И.Д.Садеков, А.И.Усачев, В.И.Минкин. *Журн. орг. химии*, **16**, 1044 (1980)
273. Н.Н.Магдесиева, Р.А.Кянджециан, О.А.Ракитин. *Журн. орг. химии*, **11**, 2562 (1975)
274. П.А.Шарбатян, П.Б.Терентьев, И.Д.Садеков, Л.Е.Ниворожкин, Л.Е.Константиновский, А.И.Усачев. *Журн. общ. химии*, **50**, 1836 (1980)
275. П.Б.Терентьев, Р.А.Кянджециан, Н.Н.Магдесиева. *Журн. орг. химии*, **12**, 2504 (1977)
276. F.Ogura, T.Otsubo, N.Ohira. *Synthesis*, 1006 (1983)
277. С.Оае. *Химия органических соединений серы*. Химия, Москва, 1975
278. А.А.Максименко, И.Д.Садеков, В.И.Минкин. *Журн. общ. химии*, **57**, 238 (1987)

279. И.Д.Садеков, А.А.Максименко, Б.Б.Ривкин, В.И.Минкин. *Журн. орг. химии*, **59**, 2015 (1989)
280. И.Д.Садеков, А.А.Максименко, В.И.Минкин. *Журн. общ. химии*, **56**, 1668 (1986)
281. И.Д.Садеков, А.А.Максименко. *Журн. орг. химии*, **17**, 204 (1981)
282. А.А.Максименко, И.Д.Садеков, В.И.Минкин. *Журн. общ. химии*, **56**, 2605 (1986)
283. А.А.Максименко, И.Д.Садеков. *Журн. орг. химии*, **14**, 2621 (1978)
284. M.R.Detty, V.D.Seidler. *J. Org. Chem.*, **47**, 1354 (1982)
285. M.R.Detty. *J. Org. Chem.*, **44**, 4528 (1979)
286. R.C.Paul, R.K.Chadha, B.S.Bhandal, G.Singh. *Inorg. Chim. Acta*, **52**, 125 (1981)
287. V.P.Paetzold, P.Vordank. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **347**, 294 (1966)
288. L.Engman, M.P.Cava. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 164 (1982)
289. J.T.Musher. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **8**, 54 (1969)
290. J.T.Musher. *Tetrahedron*, **30**, 1747 (1974)
291. A.J.Blake, C.R.Pulham, T.M.Greene, A.J.Downs, A.Haaland, H.P.Verne, H.V.Volden, C.J.Marsden, B.A.Smart. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 6043 (1994)
292. C.S.Smith, J.S.Lee, D.D.Titus, R.F.Ziolo. *Organometallics*, **1**, 350 (1982)
293. G.C.Hayward, P.I.Hendra. *J. Chem. Soc. A*, 1760 (1969)
294. J.B.Lambert, D.H.Johnson, R.G.Keske, C.E.Mixan. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 8172 (1972)
295. W.Nakanishi, Y.Yamamoto, Y.Kusuyama, Y.Ikeda, H.Iwamura. *Chem. Lett.*, 675 (1983)
296. W.Nakanishi, S.Masuda, T.Ishida, K.Ohno, Y.Harada. *J. Org. Chem.*, **54**, 540 (1989)
297. G.E.Wilson. *Tetrahedron*, **38**, 2597 (1982)
298. W.Nakanishi, K.Sakamoto, K.Isaka, S.Hayashi. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **67**, 79 (1992)
299. K.W.Bagnall. In *The Chemistry of Selenium, Tellurium and Polonium*. Elsevier, Amsterdam; London; New York, 1966
300. K.R.Brower, I.B.Douglass. *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 5787 (1951)
301. I.B.Douglass, K.R.Brower, F.T.Martin. *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 5770 (1952)
302. D.G.Foster. *Recueil*, **53**, 405 (1934)
303. D.Lawson, N.Kharashi. *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 2275 (1951)
304. D.Lawson, N.Kharashi. *J. Org. Chem.*, **24**, 857 (1959)
305. *Organic Selenium Compounds: Their Chemistry and Biology*. (Eds D.L.Klayman, W.H.Gunther). Wiley, New York; London; Sydney; Toronto, 1973
306. J.C.Martin, E.F.Perozzi. *Science*, **191**, 154 (1976)
307. L.D.Martin, E.F.Perozzi, J.C.Martin. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 3595 (1979)
308. N.C.Baenzinger, R.E.Buckles, R.J.Maner, T.D.Simpson. *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 5749 (1969)
309. G.E.Wilson, M.M.Y.Chang. *Tetrahedron Lett.*, 875 (1971)
310. G.E.Wilson, M.M.Y.Chang. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 7533 (1974)
311. И.Д.Садеков, А.Я.Бушков, В.И.Минкин. *Журн. общ. химии*, **42**, 129 (1972)
312. N.Petragnani. *Tetrahedron*, **12**, 219 (1961)
313. T.Junk, K.J.Irgolic. *Heterocycles*, **28**, 1007 (1989)
314. H.D.K.Drew. *J. Chem. Soc.*, 223 (1926)
315. N.Petragnani. *Tetrahedron*, **11**, 15 (1960)
316. И.Д.Садеков, А.А.Ладатко, В.И.Минкин. *Химия гетероцикл. соединений*, 1342 (1980)
317. И.Д.Садеков, А.А.Ладатко, В.И.Минкин. *Химия гетероцикл. соединений*, 1567 (1978)
318. И.Д.Садеков, Л.М.Саяпина, А.Я.Бушков, В.И.Минкин. *Журн. общ. химии*, **41**, 2713 (1971)
319. F.J.Berry, E.H.Kustan, B.C.Smith. *J. Organomet. Chem.*, **99**, 115 (1975)
320. I.G.M.Campbell, E.E.Turner. *J. Chem. Soc.*, 37 (1938)
321. A.Gioaba, G.Vasilu. *An. Univ. Bucuresti, Ser. Stiint. Natur. Chim.*, **15**, 89 (1966); *Chem. Abstr.*, **70**, 68319 (1969)
322. G.Vasilu, A.Gioaba. *Rev. Chim. (Bucharest)*, **19**, 253 (1968)
323. G.Vasilu, A.Gioaba. *Rev. Chim. (Bucharest)*, **20**, 357 (1969)
324. A.Gioaba, O.Maior, M.Mitran. *Rev. Roum. Chim.*, **21**, 733 (1976)
325. И.Д.Садеков, В.И.Минкин. *Химия гетероцикл. соединений*, 138 (1971)
326. M. de M.Campos. *Tetrahedron*, **18**, 527 (1962)
327. J.Bergman, L.Engman. *Tetrahedron Lett.*, 1509 (1979)
328. J.Bergman, L.Engman. *J. Organomet. Chem.*, **199**, 377 (1980)
329. J.D.McCullough. *Inorg. Chem.*, **14**, 2285 (1975)
330. T.I.Barton, R.G.Zika. *J. Org. Chem.*, **35**, 1729 (1970)
331. R.F.Riley. *J. Org. Chem.*, **28**, 1138 (1962)
332. E.Campagnie, L.Ergener, B.G.Heaton. *J. Org. Chem.*, **27**, 4111 (1962)
333. J.D.McCullough, T.D.Campbell, E.S.Gould. *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 5753 (1950)
334. W.A.Sheppard. *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 5597 (1971)
335. G.Wittig, H.Pritz. *Liebigs Ann. Chem.*, **577**, 39 (1952)
336. S.C.Cohen, M.L.N.Reddy, A.G.Massey. *J. Organomet. Chem.*, **11**, 563 (1968)
337. D.H.R.Barton, S.A.Glover, S.V.Ley. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 266 (1977)
338. S.A.Glover. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1338 (1980)
339. D.Naumann, B.Wilkes. *J. Fluorine Chem.*, **27**, 115 (1987)
340. R.W.Gedridge, D.C.Harris, K.T.Higa, R.A.Nissan. *Organometallics*, **8**, 2817 (1989)
341. R.W.Gedridge, K.T.Higa, R.A.Nissan. *Organometallics*, **10**, 286 (1991)
342. D.Hellwinkel, G.Fahrbach. *Tetrahedron Lett.*, 1823 (1965)
343. D.Hellwinkel, G.Fahrbach. *Liebigs Ann. Chem.*, **712**, 1 (1968)
344. L.Ahmed, J.A.Morrison. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 7411 (1990)
345. Л.Н.Марковский, Е.А.Стукало, А.Н.Оглоблин, С.В.Иксанова. *Журн. орг. химии*, **19**, 72 (1983)
346. R.Paetzold, M.Reichenbacher. *Z. Chem.*, **10**, 307 (1970)
347. D.B.Denney, D.Z.Denney, P.J.Hammond, Y.E.Hsu. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 2340 (1981)
348. H.Meervein, T.Bersin. *Liebigs Ann. Chem.*, **476**, 113 (1929)
349. R.C.Mehrotra, S.N.Mathur. *J. Indian Chem. Soc.*, **42**, 1 (1965)
350. H.Meervein, E.Geschke. *J. Prakt. Chem.*, **147**, 203 (1936)
351. M.Wieber, E.Kaunzinger. *J. Organomet. Chem.*, **129**, 339 (1977)
352. R.J.Arhart, J.C.Martin. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 4997 (1972)
353. В.А.Яблоков, А.В.Дозоров, А.Д.Зорин, И.А.Фещенко, О.В.Ронина, Е.Н.Каратаев. *Журн. общ. химии*, **56**, 1571 (1986)
354. P.D.Brewer. *Chem. Phys. Lett.*, **141**, 301 (1987)
355. R.U.Kirss, D.W.Brown, K.T.Higa, R.W.Hedridge. *Organometallics*, **10**, 3859 (1991)
356. Р.И.Фаерман, А.Д.Зорин, Б.В.Гурылев. *Журн. общ. химии*, **60**, 1468 (1990)
357. G.N.Pain, G.I.Christiansz, R.S.Dickson, G.B.Deacon, B.O.West, K.McGregor, R.S.Rowe. *Polyhedron*, **9**, 921 (1990)
358. Н.А.Корчевин, Н.В.Руссавская, Э.Н.Сухомазова, Л.В.Клыба, Э.Н.Дерягина, М.Г.Воронков. *Металлорг. химия*, **2**, 1320 (1989)
359. Н.Г.Корчевин, Э.Н.Сухомазова, Н.В.Руссавская, Э.Н.Дерягина, М.Г.Воронков. *Металлорг. химия*, **3**, 943 (1990)
360. Н.Д.Иванова, Н.А.Корчевин, Л.А.Остроухова, Л.В.Клыба, Э.Н.Дерягина, М.Г.Воронков. *Металлорг. химия*, **4**, 128 (1991)
361. D.L.J.Clive, P.C.Anderson, N.Moss, A.Singh. *J. Org. Chem.*, **47**, 1641 (1982)
362. L.Tschugaeff, W.Chlopin. *Chem. Ber.*, **47**, 1269 (1914)
363. E.Fritzmann. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **133**, 119 (1924)
364. H.K.Spencer, M.P.Cava. *J. Org. Chem.*, **42**, 2937 (1977)
365. T.Higa, D.C.Harris. *Organometallics*, **8**, 1674 (1988)
366. K.Mizuno, K.Nakanishi, Y.Otsuji. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **67**, 257 (1992)
367. E.Guthbertson, D.D.Macnicol. *Tetrahedron Lett.*, 1893 (1975)
368. D.Naumann, B.Wilkes. *J. Fluorine Chem.*, **30**, 73 (1985)
369. L.B.Han, K.I.Ishihara, N.Kambe, A.Ogawa, N.Sonoda. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **67**, 243 (1992)
370. L.B.Han, K.I.Ishihara, N.Kambe, A.Ogawa, I.Ryu, N.Sonoda. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 7592 (1992)
371. J.Bergman. *Tetrahedron*, **28**, 3323 (1972)
372. L.Horner, G.Doms. *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.*, **4**, 259 (1978)
373. D.H.R.Barton, N.Ozbalik, M.Ramesh. *Tetrahedron Lett.*, **29**, 3533 (1988)
374. S.Uemura, K.Ohe, J.R.Kim, K.Kudo, N.Sugita. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 271 (1985)
375. T.Kawamura, K.Kikukawa, M.Takagi, T.Matsuda. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **50**, 2021 (1977)
376. Н.С.Вязанкин, М.Н.Бочкарев, Л.П.Санина. *Журн. общ. химии*, **36**, 1154 (1966)

377. Н.С.Вязанкин, М.Н.Бочкарев, Л.П.Санина. *Журн. общ. химии*, **37**, 1037 (1967)
378. D.L.J.Clive, Z.J.Chittattu, V.Farina, V.A.Kiel, L.M.Menchen, C.Z.Russell, A.Singh, C.K.Wong, N.J.Curtis. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 4438 (1980)
379. J.Bergman, L.Engman. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 5196 (1981)
380. J.V.Comasseto, N.Petragnani. *Synth. Commun.*, **13**, 889 (1989)
381. J.V.Comasseto, H.M.C.Ferraz, C.A.Brandt, K.K.Gaeta. *Tetrahedron Lett.*, **30**, 1209 (1989)
382. N.Z.Hu, Y.Aso, T.Otsubo, F.Ogura. *J. Org. Chem.*, **54**, 4391 (1989)
383. J.C.Scaiano, P.Schmid, K.U.Ingold. *J. Organomet. Chem.*, **121**, 4 (1976)
384. W.Lohner, K.Praefcke. *J. Organomet. Chem.*, **208**, 35 (1981)
385. Ю.А.Бойко, Б.С.Купин, А.А.Петров. *Журн. орг. химии*, **4**, 1355 (1968)
386. Ю.А.Бойко, Б.С.Купин, А.А.Петров. *Журн. орг. химии*, **5**, 1553 (1969)
387. С.И.Радченко, К.С.Мингалева. *Журн. орг. химии*, **16**, 720 (1980)
388. С.И.Радченко, И.Г.Савич, А.А.Петров. *Журн. орг. химии*, **10**, 2269 (1974)
389. M.Renson. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **73**, 483 (1964)
390. W.Lohner, J.Martens, K.Praefcke, H.Simon. *J. Organomet. Chem.*, **154**, 263 (1978)
391. G.Hohne, W.Lohner, K.Praefcke, U.Schulze, H.Simon. *Tetrahedron Lett.*, 613 (1978)
392. C.W.Perkins, J.C.Martin, A.J.Arduengo, W.Lau, A.Alegria, J.K.Kochi. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 7753 (1980)
393. А.А.Максименко, И.Д.Садеков, Г.С.Бородкин, В.И.Минкин. *Журн. общ. химии*, **61**, 778 (1991)
394. G.Vicentini. *Chem. Ber.*, **91**, 801 (1958)
395. W.E.Truce, R.F.Heine. *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 5311 (1957)
396. W.E.Truce, D.L.Goldhamer, R.B.Kruse. *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 4931 (1959)
397. F.Bossert. *Liebigs. Ann. Chem.*, **680**, 40 (1964)
398. А.И.Толмачев, Л.М.Шулежко, А.А.Киселенко. *Журн. общ. химии*, **37**, 367 (1967)
399. F.Bossert. *Angew. Chem.*, **77**, 913 (1965)
400. A.Ruwet, M.Renson. *Bull. Chem. Soc. Belg.*, **75**, 260 (1966)
401. D.H.Wadsworth, M.R.Detty. *J. Org. Chem.*, **45**, 4611 (1980)
402. С.И.Радченко, Р.С.Разина. *Окисление 1-алкилтеллуридо-3-бутен-1-ионов*. Черкассы, 1988, деп. в ОНИИТЭХим; № 112-хп88; *РЖХим.*, 6Ж404 (1989)
403. А.А.Максименко, И.Д.Садеков, В.И.Минкин. *Журн. общ. химии*, **60**, 471 (1990)
404. И.Д.Садеков, А.А.Максименко, А.В.Захаров, Б.Б.Ривкин. *Химия гетероцикл. соединений*, 266 (1994)
405. O.Schmitz-DuMont, B.Ross. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **6**, 1071 (1967)
406. С.И.Радченко. *Журн. общ. химии*, **7**, 1306 (1971)
407. С.И.Радченко, Л.Н.Черкасов. *Журн. орг. химии*, **8**, 1988 (1972)
408. С.И.Радченко, И.Г.Сулимов, А.А.Петров. *Журн. орг. химии*, **10**, 2456 (1974)
409. Б.А.Трофимов, В.А.Потапов, Н.К.Гусарова, А.А.Татарникова, С.В.Амосова. *Журн. орг. химии*, **21**, 1130 (1985)
410. M.L.Denniston, D.R.Martin. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **37**, 1871 (1975)
411. T.Hiio, N.Kambe, A.Ogawa, N.Miyoshi, S.Murai, N.Sonoda. *Angew. Chem.*, **99**, 1221 (1987)
412. T.Hiio, Y.Atarashi, N.Kambe, S.Fujiwara, A.Ogawa, I.Ryu, N.Sonoda. *Organometallics*, **9**, 1335 (1990)
413. T.Kando, T.Sugino, N.Kambe, N.Sonoda. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **67**, 103 (1992)
414. D.Seebach, A.K.Beck. *Chem. Ber.*, **108**, 314 (1975)
415. T.Otsubo, F.Ogura, H.Yamaguchi, H.Higuchi, Y.Sakata, S.Misumi. *Chem. Lett.*, 447 (1981)
416. Y.Aso, H.Yamashita, T.Otsubo, F.Ogura. *J. Org. Chem.*, **54**, 5627 (1989)
417. H.J.Reich, D.P.Green, N.H.Phillips, J.P.Borst, I.L.Reich. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **67**, 83 (1992)
418. H.J.Reich, D.P.Green, N.H.Phillips. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 1414 (1991)
419. H.J.Reich, N.H.Phillips, I.L.Reich. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 4101 (1985)
420. S.Ogawa, S.Sato, Y.Masutomi, M.Furukawa. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **67**, 99 (1992)
421. S.M.Barros, J.V.Comasseto, J.Berriel. *Tetrahedron Lett.*, **30**, 7353 (1990)
422. M.J.Dabdoub, J.V.Comasseto. *Organometallics*, **7**, 84 (1988)
423. L.Engman, D.Stern. *Organometallics*, **12**, 1445 (1993)
424. M.J.Dabdoub, V.B.Dabdoub, J.V.Comasseto, N.Petragnani. *J. Organomet. Chem.*, **308**, 211 (1986)
425. T.Hiio, Y.Morita, T.Inoue, N.Kambe, A.Ogawa, I.Ryu, N.Sonoda. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 455 (1990)
426. T.Hiio, T.Mogami, N.Kambe, S.Fujiwara, N.Sonoda. *Synth. Commun.*, **20**, 703 (1990)
427. F.Kraft, O.Steiner. *Chem. Ber.*, **34**, 560 (1901)
428. C.Courtot, M.G.Bastani. *C. R. Acad. Sci.*, **203**, 197 (1936)
429. S.C.Cohen, A.G.Massey. *Adv. Fluorine Chem.*, **6**, 83 (1970)
430. H.D.K.Drew. *J. Chem. Soc.*, 511 (1928)
431. И.Д.Садеков, Г.М.Абакаров, В.Б.Панов, Л.Ю.Ухин, А.Д.Гарновский, В.И.Минкин. *Химия гетероцикл. соединений*, 757 (1985)
432. N.M.Cullinane, A.G.Ress, C.A.Plummer. *J. Chem. Soc.*, 151 (1939)
433. И.Д.Садеков, А.А.Максименко, Г.К.Мехротра, В.И.Минкин. *Журн. орг. химии*, **23**, 657 (1987)
434. V.I.Minkin, A.A.Maksimenco, A.G.Maslakov, G.K.Mehrotra, O.E.Kompan, I.D.Sadekov, Yu.T.Struchkov, D.S.Yufit. *J. Organomet. Chem.*, **348**, 63 (1988)
435. H.J.Gysling, H.R.Luss, S.A.Gardner. *J. Organomet. Chem.*, **184**, 417 (1979)
436. G.T.Morgan, O.C.Elvin. *J. Chem. Soc.*, 2625 (1925)
437. D.G.Marsh, J.Y.C.Chu, J.W.Lewicki, J.L.Weaver. *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 8432 (1976)
438. L.Engman. *Organometallics*, **5**, 427 (1986)
439. A.Ishii, J.Nakayama, Y.Horikawa, M.Hoshino. *Sulfur Lett.*, **10**, 71 (1989)
440. D.H.O'Brien, K.J.Irgolic, C.K.Huang. In *Proc. of IVth Conf. on Organic Chemistry of Selenium and Tellurium*. Birmingham, 1983. P.468
441. C.K.Huang, D.H.O'Brien, K.J.Irgolic, E.A.Meyers. *Acta Crystallogr., Sect. C, Cryst. Struct. Commun.*, **11**, 1593 (1982)
442. T.S.Lobana, S.A.Mbogo, W.R.McWhinnie. *J. Organomet. Chem.*, **390**, 29 (1990)
443. И.Д.Садеков, А.В.Захаров, Б.Б.Ривкин, В.И.Минкин. *Докл. АН*, 539 (1994)
444. Z.Rappoport. *Acc. Chem. Res.*, **25**, 474 (1992)
445. C.Paulmier. In *Selenium Reagents and Intermediates in Organic Synthesis*. Pergamon Press, Oxford; New York; Beijing; Frankfurt; San Paulo; Sydney; Tokyo; Toronto, 1986
446. R.A.Abramovitch, D.H.R.Barton, J.P.Finet. *Tetrahedron*, **44**, 3039 (1988)

THE SPECIFIC OF TELLURIUM-CONTAINING COMPOUNDS REACTIVITY**I.D.Sadekov, V.I.Minkin***Research Institute of Physical and Organic Chemistry of Rostov State University**194/3, Prosp. Stachki, 344104 Rostov-on-Don, Russian Federation, Fax + 7(863)228–5667*

Peculiarities in the reactivity of main classes of organic compounds of tellurium (II) and tellurium (IV) in comparison with analogous compounds of sulfur and selenium are considered. The useful approaches to convenient insertion of tellurium-containing functional groups to aromatic, heterocyclic rings, their subsequent structural modifications and elimination, low-temperature extrusion of a tellurium atom due to low energy of the Te—C bonds, high nucleophilicity of tellurolate-anions and diorganyl tellurides are reviewed. These properties serve to the development of new methodology in organic synthesis.

Bibliography — 446 references.

Received 3rd March 1995