

Органические производные монокоординированного теллура

И.Д.Садеков, А.А.Максименко, В.Л.Ниворожкин

Научно-исследовательский институт физической и органической химии

Ростовского государственного университета

344090 Ростов-на-Дону, просп.Стачки, 194/2, факс (863)228–5667

В обзоре систематизированы и обобщены данные по методам синтеза, строению и реакционной способности органических производных монокоординированного теллура: соединений со связью $C=Te$ и фосфинтеллуридов $R_3P=Te$. Рассмотрено использование последних в качестве синтетических эквивалентов элементного теллура при получении теллуридов металлов.

Библиография — 139 ссылок.

Оглавление

I. Введение	219
II. Синтез и реакции соединений со связью $C=Te$	219
III. Синтез, реакции, строение и спектральные характеристики фосфинтеллуридов $R_3P=Te$	227
IV. Заключение	233

I. Введение

Органические производные монокоординированного теллура — соединения со связью $C=Te$ и фосфинтеллуриды $R_3P=Te$ — являются сравнительно малоизученным классом теллурурганических соединений. Действительно, первый фосфинтеллурид — трибутилфосфинтеллурид — был получен в 1963 г.,¹ а первый и пока единственный стабильный, причем только в растворе, теллурокетон — 1,1,3,3-тетраметилдиндентеллон — только в 1993 г.² Синтез, строение и реакции теллурокарбонильных соединений и фосфинтеллуридов наиболее полно были рассмотрены в монографии, посвященной химии органических соединений селена и теллура (см. ссылки^{3,4}). Однако более чем за десятилетний период, прошедший со времени опубликования этой монографии, число статей, посвященных производным монокоординированного теллура, увеличилось примерно вдвое. Открыты новые возможности применения теллурокарбонильных соединений в качестве диенофилов при синтезе шести- и семичленных теллуросодержащих гетероциклов. Особый интерес представляет использование фосфинтеллуридов как синтетических эквивалентов элементного теллура для получения теллурурганических соединений, термическое разложение которых в сравнительно мягких условиях приво-

дит к теллуридам металлов,⁵ обладающим полупроводниковыми и другими полезными свойствами.

II. Синтез и реакции соединений со связью $C=Te$

К настоящему времени в литературе описано четыре типа теллурокарбонильных соединений: теллурокетоны (теллуроальдегиды) $R_2C=Te$ ($R = H, Alk, Ar$), теллурокарбоновые кислоты $RC(=Te)OH$, *O*-алкилтеллурокарбоксилаты $RC(=Te)OR^1$ и теллуроамиды $RC(=Te)NR^1R^2$ и их аналоги (теллурогидразиды и теллуромочевины). Эти соединения резко различаются по своей стабильности. В индивидуальном состоянии были выделены только производные двух последних типов. Об образовании теллурокетонов (теллуроальдегидов) и теллурокарбоновых кислот судят или по спектрам ЯМР реакционных смесей, или по строению продуктов их химических превращений. Впрочем, стабильность всех типов теллурокарбонильных соединений может существенно повышаться при наличии при теллурокарбонильном атоме углерода объемистых органических радикалов, достаточно сильных π -электронодонорных заместителей (OR , NR_2 , $NR^1NR_2^2$), или при координации с соединениями переходных металлов. Следует отметить, что в химии теллурокарбонильных соединений до сих пор не использован один из наиболее эффективных методов повышения стабильности других классов теллурурганических соединений, таких как теллурурилгалогениды, -азиды, -ацетаты, -изотиоцианаты, диорганитрителлуриды и др., который заключается во введении в соответствующие положения арильных или алкенильных заместителей функциональных групп (CHO , COR , CO_2R , NO_2 , $N=N$, $CH=N$, CH_2NMe_2 и др.), содержащих sp^2 (реже sp^3)-гибридизованные атомы O или N , которые образуют сильные внутримолекулярные координационные связи с атомами Te .⁶

1. Теллуроальдегиды и теллурокетоны

При кажущемся сходстве халькогенов (S, Se, Te)⁷ их свойства существенно различаются, в связи с чем в ряде случаев

И.Д. Садеков. Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией теллурурганических соединений НИИФОХ РГУ. Телефон: (863)228–0894.

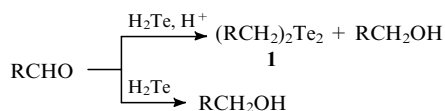
Область научных интересов: синтез, строение и реакционная способность теллурурганических соединений.

А.А.Максименко. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник того же института. Область научных интересов: химия σ - и π -теллуранов, внутримолекулярная координация $O(N) \rightarrow Te$.

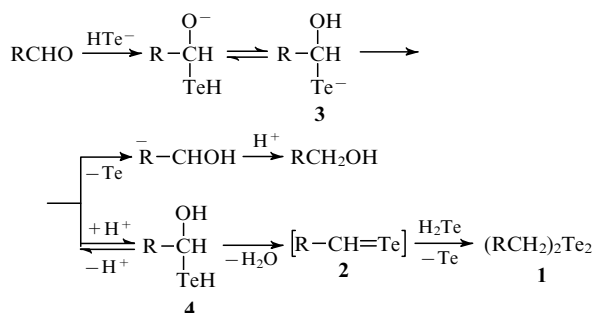
В.Л.Ниворожкин. Кандидат химических наук, научный сотрудник того же института. Область научных интересов: химия β -теллурувилкарбонильных соединений и их азааналогов.

Дата поступления 3 июня 1997 г.

методы, с успехом применявшиеся для получения органических производных серы и селена, невозможно использовать для синтеза их теллуровых аналогов. Так, в монографиях по химии органических соединений теллура^{8,9} содержатся ссылки на работу¹⁰, в которой описаны «диалкилтеллуры-кетоны». Для их получения был использован метод, аналогичный применяемому в химии тиокетонных, — взаимодействие соответствующих кетонов с H_2Te в сильноокислой среде. На самом деле реакция H_2Te , генерируемого *in situ* из теллурида алюминия и воды, с альдегидами и кетонами приводит или к спиртам,¹¹ или к смесям диалкилдителлуридов со спиртами.¹² Спирты получают с выходами 50–100% при пропускании H_2Te через растворы карбонильных соединений в ТГФ.¹¹ Если же в растворы альдегидов добавлены сильные кислоты (CF_3COOH , PhSO_3H , H_2SO_4), то основными продуктами реакций являются диалкилдителлуриды **1** (выходы 34–56%); первичные алифатические спирты образуются при этом в следовых количествах.¹² Подобным образом реагируют и кетоны, но соответствующие диалкил- и ди(циклоалкил)дителлуриды получают с более низкими выходами.¹²

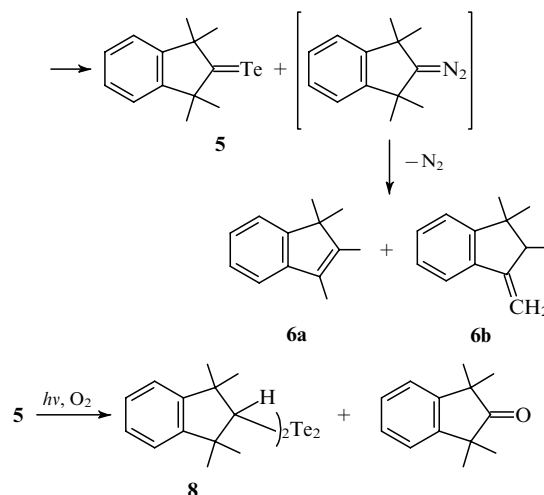
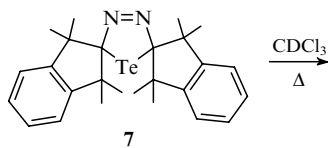


Согласно предложенной авторами¹² схеме, дителлуриды **1** образуются при восстановлении теллураальдегидов **2** теллуридоводородом. Влияние же pH на конечные результаты реакций обусловлено тем, что в сильноокислых растворах кислотно-основное равновесие $3 \rightleftharpoons 4$ практически полностью смещено вправо.



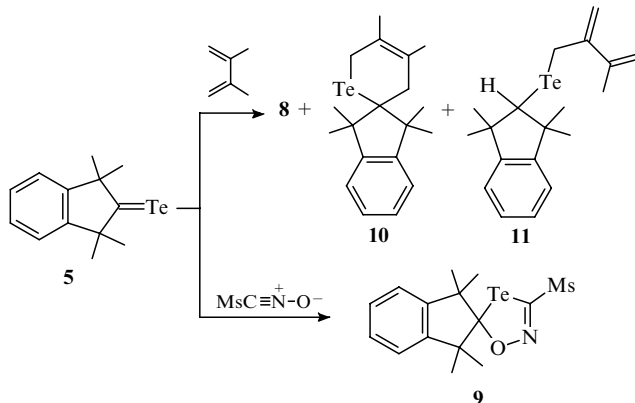
а. Стабильные теллурокетоны

Как уже отмечалось ранее,² единственным стабильным, причем только в растворах, теллурокетоном, охарактеризованным различными спектральными методами, является 1,1,3,3-тетраметилиндантеллон (**5**). Он был получен с почти количественным выходом, наряду с олефинами **6a** и **6b**, при термоллизе 1,3,4-теллуридадиазолина **7**. Последний был синтезирован с выходом 26% при обработке гидразона 1,1,3,3-тетраметилинданона дихлоридом теллура в присутствии Et_3N .¹³

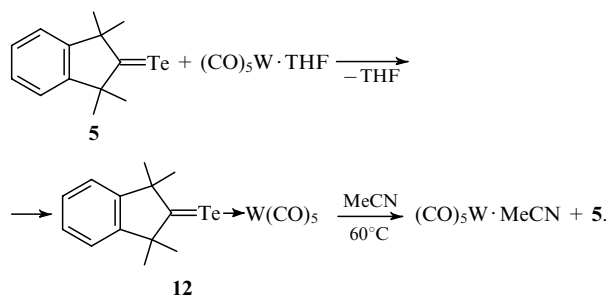


Теллурокетон **5** весьма чувствителен к действию кислорода и света, образуя при УФ-облучении смесь дителлурида **8** и 1,1,3,3-тетраметилинданона.² Сигнал углеродного атома группы $\text{C}=\text{Te}$ в спектре ЯМР ^{13}C (δ 301 м. д.) обнаруживает значительный слабopольный сдвиг по сравнению с сигналами других $\text{C}=\text{X}$ -групп (δ 226.0 м. д. ($\text{C}=\text{O}$), δ 282.1 м. д. ($\text{C}=\text{S}$), δ 294.0 м. д. ($\text{C}=\text{Se}$)). То же самое можно сказать и о сигнале ^{125}Te (δ 2858.3 м. д. по отношению к Me_2Te), который является наиболее слабopольным в ряду известных теллуорорганических соединений. В УФ-спектре кетона **5** полоса длинноволнового поглощения ($\lambda = 825$ нм) испытывает существенный батохромный сдвиг по сравнению с селеновым ($\lambda = 667$ нм) и серным ($\lambda = 527$ нм) аналогами.

Соединение **5** вступает в реакцию 1,3-дипольного присоединения с мезитилнитрилоксидом с образованием производного новой гетероциклической системы — оксателлуразола **9**. Подобно другим теллуоркарбонильным соединениям (см. ниже) кетон **5** вступает в реакцию Дильса–Альдера с 2,3-диметилбутадиеном,² образуя помимо производного 1-теллурациклогекс-3-ена **10** соединения **11** и **8**.



Реакцией теллурокетона **5** с комплексом $(\text{CO})_5\text{W} \cdot \text{THF}$ с выходом более 70% был синтезирован комплекс **12**.¹⁴ До этого комплексы подобного типа получали только внедрением атома Te по связям $\text{C}=\text{M}$ комплексов переходных металлов.

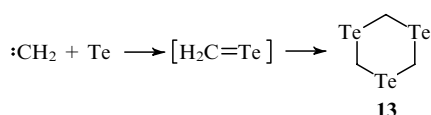


Соединение **12** выделено в виде темно-фиолетовых кристаллов. Оно, в отличие от исходного теллуокетона, устойчиво к нагреванию и действию света. Сигналы атомов группы C=Te в спектрах ЯМР ^{13}C и ^{125}Te смещаются в сильные поля по сравнению с аналогичными сигналами в спектрах кетона **5** и наблюдаются при δ 285 и 1783 м.д. соответственно. Длина связи C=Te в комплексе **12**, определенная методом РСА,¹⁴ составляет 1.987 Å, что близко к длине подвойной связи в S=C=Te (1.904 Å),¹⁵ и указывает на то, что связь C=Te в комплексе **12** имеет большую степень двосвязанности. Теллуокетон **5** — сравнительно слабый донор, поскольку при нагревании комплекса **12** в MeCN при 60°C теллуrowый лиганд количественно замещается на MeCN.

6. Методы генерирования нестабильных теллуоральдегидов и -кетон. Реакции димеризации и Дильса–Альдера

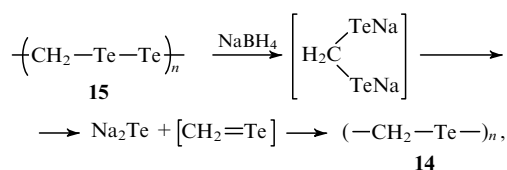
Все теллуокетоны и теллуоральдегиды, кроме кетона **5**, малостабильны. Об образовании этих соединений судят по строению продуктов их дальнейших химических превращений и, в первую очередь, продуктов димеризации (тримеризации в случае теллуорформальдегида) и реакции Дильса–Альдера.

Первым описанным в литературе теллуоральдегидом является теллуорформальдегид. Он был получен при действии на теллуrowые зеркала карбена, генерированного термическим разложением диазометана^{16–18} или фотодиссоциацией кетена.¹⁷ Газообразный мономерный теллуорформальдегид при охлаждении переходит в тример — 1,3,5-три-теллурациклогексан (**13**).



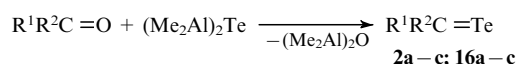
Строение гетероцикла **13** было подтверждено данными ИК- и масс-спектроскопии.¹⁸ При взаимодействии соединения **13** с бромом или иодом образуются соответствующие диалогенметаны.¹⁷

Помимо тримера **13** для теллуорформальдегида известна полимерная форма — поли(метилентеллурид) (**14**). Динатриевая соль метандителлурила, получающаяся восстановлением поли(метилентеллурида) (**15**),¹⁹ боргидридом натрия в этаноле, диспропорционирует на теллурид натрия и теллуорформальдегид, полимеризующийся далее в полителлурид **14**.²⁰

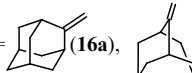


Мы полагаем, что схема получения поли(метилентеллурида) восстановлением полидителлурида **15** боргидридом натрия в метаноле с последующим алкилированием метилентеллурилата натрия бромистым (иодистым) метиленом, предложенная в работе,²¹ является ошибочной, так как полимер **14** образуется не за счет алкилирования, а путем диспропорционирования дианиона, как описано выше.

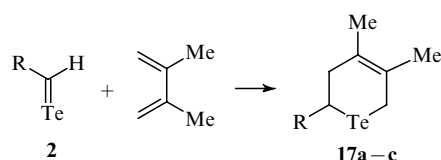
Хотя в последнее время разработан ряд методов генерирования теллуоральдегидов и теллуокетонов, об их синтетическом потенциале судить достаточно трудно, поскольку их свойства изучены на крайне ограниченном числе объектов. Наиболее эффективным методом получения теллуоральдегидов **2** и теллуокетонов **16** является реакция бис(диметилалюминий)теллурида с альдегидами или кетонами в кипящем диоксане.^{22,23} Движущая сила этих реакций — образование термодинамически выгодных связей Al–O.



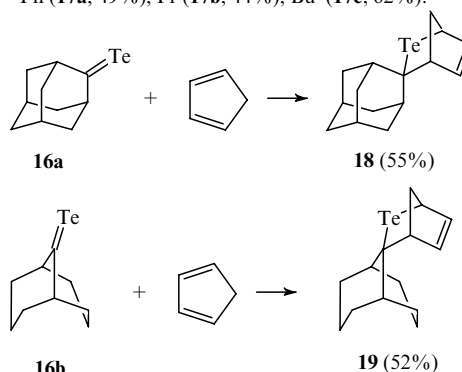
$\text{R}^1 = \text{H}$; $\text{R}^2 = \text{Ph}$ (**2a**), Pr (**2b**), Bu^t (**2c**);²²

$\text{R}^1, \text{R}^2 =$  (**16a**),  (**16b**);²² $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4$ (**16c**).²³

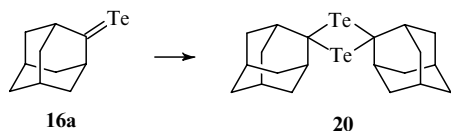
Первоначально образующиеся теллуокарбонильные соединения **2**, **16** можно уловить 2,3-диметилбутadiеном или циклопентадиеном; при этом образуются аддукты Дильса–Альдера **17–19** с выходами 44–62%.²² Эти реакции являются единственными, известными к настоящему времени, методами получения 1-теллурациклогекс-3-енов²⁴ и 2-теллурабицикло[2.2.1]гепт-5-енов. Об образовании теллуоркетона **16c** свидетельствует голубая окраска раствора. Его низкая стабильность не позволила определить спектральные характеристики. В отличие от серного и селенового аналогов, образующих комплексы с пентакарбонилами хрома и вольфрама, кетон **16c** при реакции с $(\text{CO})_5\text{M} \cdot \text{THF}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) подвергается детеллуированию, образуя с количественным выходом тетраферроценилэтилен.²³



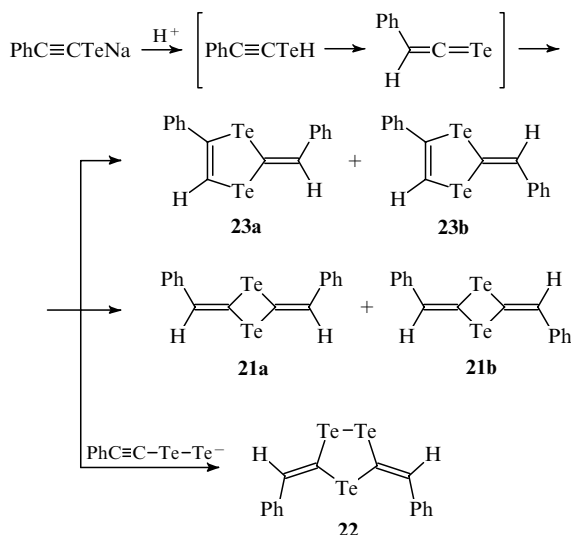
$\text{R} = \text{Ph}$ (**17a**, 49%); Pr (**17b**, 44%); Bu^t (**17c**, 62%).



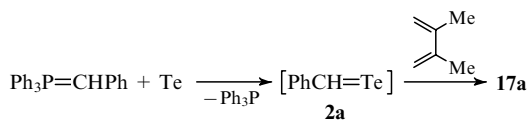
Кетон **16a** (о подобных реакциях других кетонов не сообщалось) в отсутствие диенов димеризуется с образованием производного 1,3-дителлууретана **20** (выход 28%).²²



Следует отметить, что первые дителлууретаны — *цис*-(**21a**) и *транс*-2,4-дибензилиден-1,3-дителлууретаны (**21b**) (строение *транс*-изомера было доказано методом РСА²⁵) — были получены с низкими выходами при протонировании фенилэтинилтеллуриата натрия раствором HCl в эфире.^{25, 26} Согласно данным,²⁷ основными продуктами этой реакции являются дителлууретан **21a** и *цис*-3,5-дибензилиден-1,2,4-трителлуурол (**22**), структура которого была определена рентгеноструктурным анализом.²⁷ Протонирование фенилэтинилтеллуриата натрия CF₃COOH приводит к смеси **21a** и *цис*- и *транс*-изомеров 2,6-дифенил-1,4-дителлурафульвалена (**23a** и **23b** соответственно).²⁸ Реакции протекают, вероятно, через теллуорокетен, который либо димеризуется в соединения **21** или **23**, либо, реагируя с фенилэтинилдителлуриат-анионом, превращается в трителлуурол **22**.²⁷



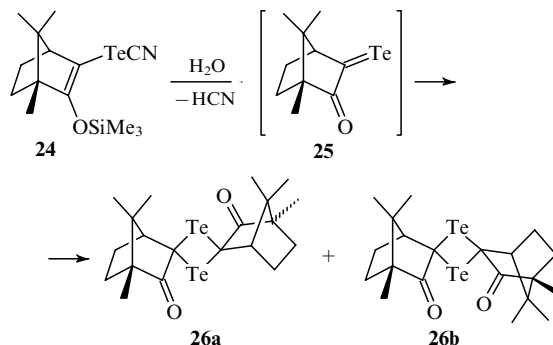
Теллурагетероциклы были получены также из теллуорокарбонильных соединений, генерированных иными методами. Один из них, использованный ранее в химии селеноальдегидов,²⁹ основан на взаимодействии бензилидентрифенилфосфорана с порошкообразным теллуром в кипящем толуоле.³⁰ Образующийся при этом теллуорбензальдегид **2a** улавливается 2,3-диметилбутадиеном, что приводит к гетероциклу **17a** с выходом лишь 11%. Таким образом, этот метод генерирования теллуоральдегидов значительно уступает описанному выше, в котором теллурирующим агентом является бис(диметиалюминий)теллурид. С учетом того, что эффективными синтетическими эквивалентами элементарного Te являются фосфинтеллуриды (см. ниже), интересно было бы изучить возможности их применения в этой реакции вместо элементарного Te.



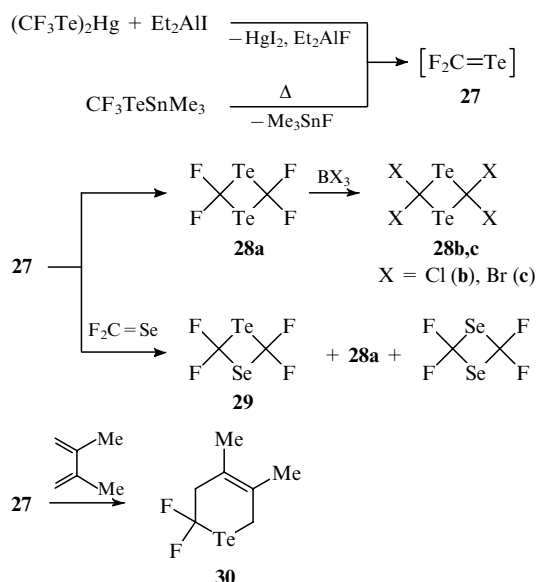
В отсутствие диена взаимодействие фосфорана с эквивалентным или каталитическим количеством теллура приводит лишь к *транс*-стильбену с выходом свыше 60%.³⁰

Другой способ генерирования теллуорокетонов, также заимствованный из селеноорганической химии,³¹ заключается в элиминировании HCN из теллуороцианата **24**.³² Гидролиз этого соединения в анаэробных условиях

приводит к смеси *анти*- и *син*-изомеров 1,3-дителлууретана **26a** и **26b** (выход 45 и 6% соответственно) — продуктов димеризации промежуточного теллуорокетона **25**.



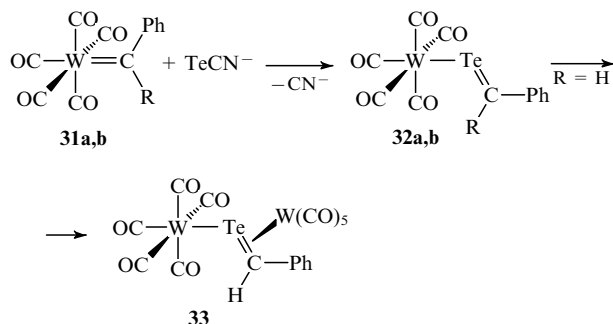
Еще один, описанный в литературе, подход к генерированию теллуорокарбонильных соединений, не связанный с их образованием из комплексов переходных металлов, изучен на примере теллуорокарбонилдифторида (**27**).^{33, 34} Он образуется с весьма низким выходом при обработке бис(трифторметилтеллуоро)ртути диэтилалюминий иодидом и быстро димеризуется в 2,2,4,4-тетрафтор-1,3-дителлууретан (**28a**).^{33, 34} С более высокими выходами, достигающими 50–60%, теллууретан **28a** получается при пиролизе трифторметилтеллуотриметилстаннана.³⁴ Со конденсация соединения **27** с селенокарбонилдифторидом приводит к 2,2,4,4-тетрафтор-1-селена-3-теллууретану (**29**).³⁴ В результате реакции соединения **27** с 2,3-диметилбутадиеном образовался 6,6-дифтор-3,4-диметил-1-теллурациклогекс-3-ен (**30**). Этот гетероцикл получен с выходом 48% при нагревании трифторметилтеллуотриметилстаннана с 2,3-диметилбутадиеном в запаянной трубке. Отметим также получение дихлор- и дибромтеллууретанов **28b,c** при обработке тетрафторида **28a** галогенидами бора.³⁴



в. Теллурирование комплексов переходных металлов

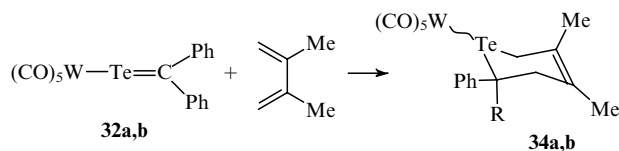
Еще один способ стабилизации теллуоральдегидов и теллуорокетонов — образование комплексов с соединениями переходных металлов. Эти комплексы, в отличие от описанного выше комплекса теллуорокетона с пентакарбонилем вольфрама **12**,¹⁴ образуются при взаимодействии различных по строению металлческих комплексов с теллуросодержащими нуклеофилами или элементарным теллуром. В качестве теллуросодержащих нуклеофилов обычно использовались TeCN[−] и HTe[−]. Так, соединения **32a**³⁵ и **32b**³⁶ были полу-

чены при взаимодействии винилиденовых комплексов **31** с TeCN^- с выходами 18 и 12% соответственно. Комплекс **32a** термически весьма лабилен и легко переходит в биядерный комплекс **33**, для которого и указан выход.



R = H (a), Ph (b).

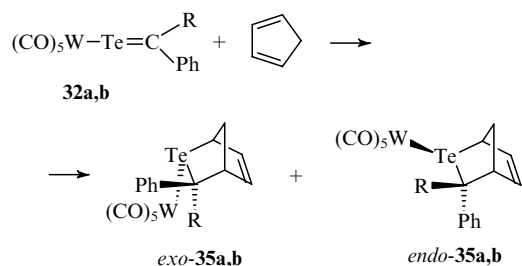
Комплексы **32** вступают в характерные для теллуокарбонильных производных реакции и, в частности, в реакцию Дильса – Альдера,^{36,37} т. е. ведут себя подобно «свободным» теллуокарбонильным соединениям. Взаимодействие с 2,3-диметилбутadiеном приводит к пентакарбонилвольфрамовым комплексам 1-теллура-3,4-диметилциклогекс-3-енов **34a,b** с выходами 12³⁷ и 8%³⁶ соответственно. Согласно данным,³⁷ реакционная способность комплексов типа $(\text{CO})_5\text{W}-\text{X}=\text{CPh}_2$ (X = S, Se, Te) резко возрастает в ряду $\text{S} < \text{Se} < \text{Te}$. Действительно, если реакция соединения **32b** с 2,3-диметилбутadiеном заканчивается при -25°C за 45 мин, а для завершения реакции селенового аналога с тем же диеном при комнатной температуре требуется 10 ч, то дифенилтион(пентакарбонил)вольфрам в этих условиях в реакцию с диеном вообще не вступает.



R = H (a), Ph (b).

Комплекс **34a** в растворе существует как равновесная смесь двух конформеров, в которых фенильная группа находится в экваториальном положении.³⁶

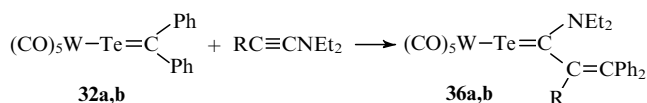
Взаимодействие комплексов **32** с циклопентадиеном протекает быстрее, чем с 2,3-диметилбутadiеном, приводя к вольфрамовым комплексам 2-теллурабицикло[2.2.1]гепт-5-енов **35a,b**^{36,37} с выходами 31 и 24% соответственно. Образование комплекса **35a** происходит высокостереоселективно: *экзо*- и *эндо*-изомеры образуются в соотношении 11:1.³⁶ Строение основного изомера — *экзо*-**35a** — установлено методом PCA.³⁶



R = H (a); Ph (b).

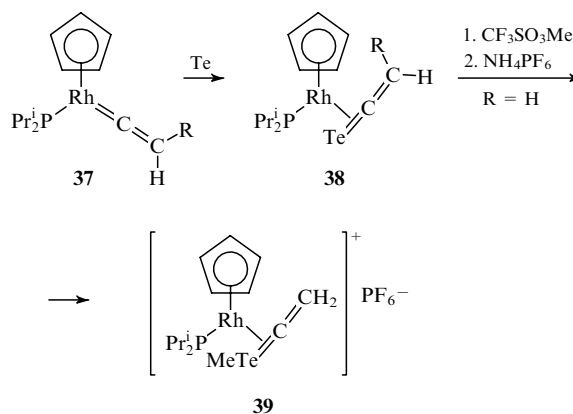
Для комплекса **32b** изучены также реакции с 1-(диэтиламино)проп-1-ином и бис(диэтиламино)ацетиленом.³⁸ Они

протекают по типу [2+2]-циклоприсоединения с последующим электроциклическим раскрытием кольца и приводят к теллуоакриламидным комплексам **36a,b**.³⁸ Комплекс **36b** при продолжительном нагревании в атмосфере CO в эфирном растворе распадается на $\text{W}(\text{CO})_6$, Te и $\text{Et}_2\text{NCH}=\text{C}(\text{NEt}_2)\text{CHPh}_2$.



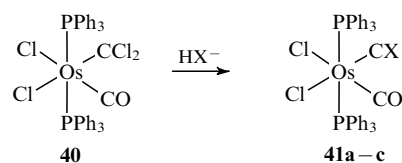
R = Me (**36a**), NEt₂ (**36b**).

Комплексы металлов были использованы также для стабилизации халькогеноекенов, в том числе, теллуоекенов.³⁹ Комплексы **38**, так же как и их серные или селеновые аналоги, были получены со сравнительно высокими выходами (68–87 %) при взаимодействии винилиденовых родиевых комплексов **37** с халькогенами в бензоле. Метилирование комплекса **38** (R = H) метилтрифлатом и последующая обработка NH_4PF_6 приводит к ионному комплексу **39**.³⁹



R = H, Me, Ph.

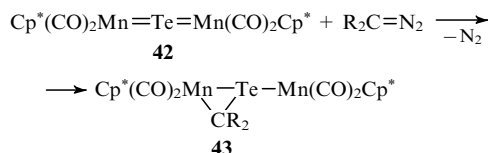
Наконец, следует отметить получение теллуокарбонильного комплекса **41a** (X = Te), в котором группа $\text{C}=\text{Te}$ играет роль карбонильного лиганда.⁴⁰ Комплекс **41a**, равно как и его серный (**41b**) и селеновый (**41c**) аналоги, получали в виде стабильных на воздухе кристаллов при обработке дихлоркарбенового комплекса осмия **40** анионами HX^- (X = S, Se, Te).



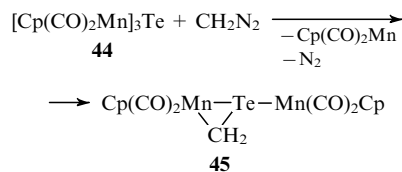
X = Te (a), S (b), Se (c).

В ИК-спектрах комплексов **41a–c** наблюдается закономерное понижение частот поглощения $\nu(\text{C}=\text{X})$ в последовательности $\text{S} (1315 \text{ см}^{-1}) > \text{Se} (1156 \text{ см}^{-1}) > \text{Te} (1056 \text{ см}^{-1})$.⁴⁰

В комплексах **32**, **38** теллуросодержащие группировки $\text{C}=\text{Te}$ связаны с атомами металлов или через Te, или за счет двойной связи $\text{C}=\text{Te}$, т. е. они являются η^1 -комплексами. В то же время описан ряд гетеробиядерных μ -алкилиденных комплексов диметаллациклопропанового типа, трехчленные циклы которых содержат теллур и металл. Такие комплексы, например **43** и **45**, были получены в виде голубых кристаллических соединений при обработке марганцевых комплексов **42**⁴¹ или **44**⁴² диазоалканами.^{41,43}

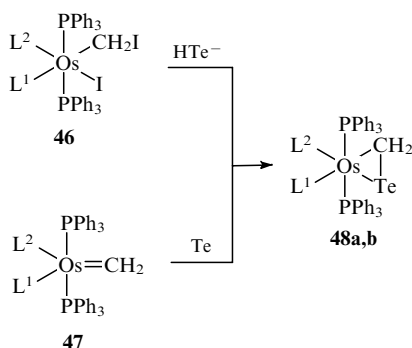


R = H, Me; Cp* — C₅Me₅;



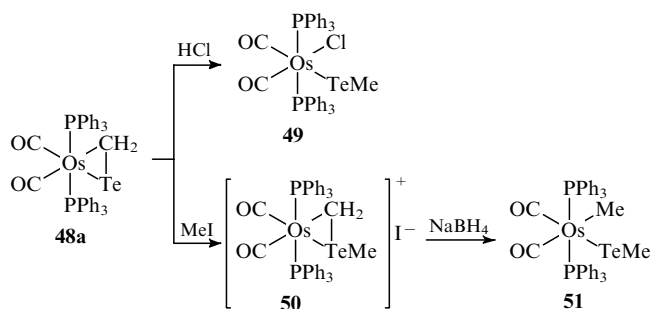
Cp — C₅H₅.

Взаимодействием осмиевых комплексов **46**,⁴⁴ **47**⁴⁵ с гидротеллурид-анионом **44** или элементарным Te⁴⁵ были синтезированы теллуроформальдегидные комплексы **48a,b**.

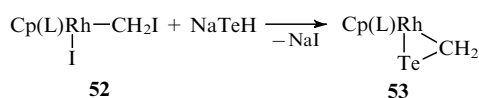


L¹ = L² = CO (**46**, **48a**);
L¹ = NO, L² = Cl (**47**, **48b**).

Реакция комплекса **48a** с HCl протекает по связи Os — CH₂, приводя к комплексу **49**.⁴³ В случае иодистого метила объектом атаки является атом теллура; образовавшийся катионный комплекс **50** легко восстанавливается боргидридом натрия с раскрытием трехчленного цикла, давая комплекс **51**.⁴⁴



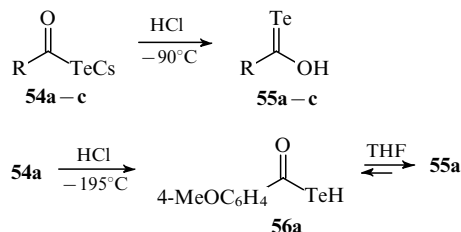
Родиевые комплексы **53**, содержащие жесткие трехчленные кольца, были синтезированы со сравнительно невысокими выходами при взаимодействии родиевых комплексов **52** с гидротеллуридом натрия.^{46, 47}



L = Me₃P,^{46, 47} Pr₃P,⁴⁷ CO.⁴⁷

2. Теллуриновые кислоты

Синтез и некоторые реакции теллурокарбоновых кислот описаны лишь в самое последнее время. Эти кислоты были получены ацидолизом соответствующих теллуоркарбоксилатов цезия **54** раствором HCl в эфире.⁴⁸ В таком полярном растворителе как ТГФ при низких температурах они существуют преимущественно в теллуорксоформе **55** (теллуриновые кислоты).⁴⁸



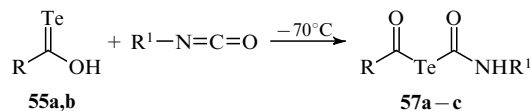
R = 4-MeOC₆H₄ (**a**), 4-MeC₆H₄ (**b**), Me₃C (**c**).

Строение кислот **55** подтверждается их спектральными характеристиками. В спектрах ЯМР ¹H и ¹³C при -90°C отсутствуют сигналы, отвечающие группам TeH и C=O изомерных теллуриновых кислот **56**. Синглетные сигналы, наблюдающиеся при δ 16.02, 16.48 м.д. и 222.9, 223.1 м.д., приписаны группировкам OH и C=Te кислот **55a** и **55b** соответственно. При повышении температуры до -70°C указанные выше сигналы существенно уширяются, что связано, по мнению авторов⁴⁸, с динамическим обменным процессом, обусловленным образованием и разрывом водородных связей (Te—H...O, O—H...O) в приведенном выше равновесии. В пользу теллуорксостроения свидетельствуют и величины химических сдвигов ядер ¹²⁵Te (δ 952 м.д. для соединения **55a** и 1024 м.д. для **55b**). Кислоты ароматического ряда имеют темно-зеленую окраску (λ_{max} = 652 и 673 нм для **55a** и **55b** соответственно), а теллуотриметилуксусная кислота **55c** — сине-фиолетовую (λ_{max} = 594 нм).

Изомерная теллуорбензойная Te-кислота **56a** была получена обработкой соли **54a** жидким хлористым водородом при -195°C с последующим повышением температуры до -90°C. При -110°C темно-коричневая соль **55a** переходит в твердую желтую кислоту **56a**, которая растворяется в толуоле при -90°C. Наблюдающийся в спектре ЯМР ¹²⁵Te этого соединения сигнал при δ 535 м.д. приписан группе TeH. При добавлении ТГФ в полученный раствор кислота **56a** переходит в изомерную ей кислоту **55a**.⁴⁸

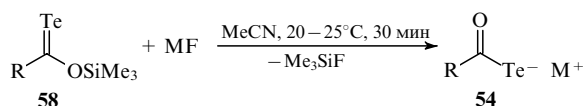
Теллуоркарбоновые кислоты обоих типов нестабильны при обычной температуре и весьма чувствительны к кислороду, немедленно разлагаясь даже при -90°C под действием воздуха с выделением элементарного Te. Теллуриновые кислоты **56** значительно менее стабильны, чем теллуриновые **55**.⁴⁸

Теллуоркарбоновые кислоты **55a,b**, взаимодействуя с арилизоцианатами в ТГФ или CH₂Cl₂ при -70°C, дают стабильные (ацил)карбамоилтеллуриды **57a-c** с выходами, превышающими 80%.⁴⁸



R = 4-MeOC₆H₄; R¹ = Ph (**57a**), 4-MeC₆H₄ (**57b**);
R = 4-MeC₆H₄; R¹ = Ph (**57c**).

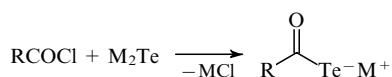
Синтез свободных кислот из их солей оказался возможным лишь при использовании солей цезия.⁴⁹ Эти довольно стабильные (при R = Ag) в инертной атмосфере соли, равно как и их рубидиевые аналоги, были получены с выходами 40–60% при взаимодействии O-триметилсилиловых теллуорэфиров **58** (см. раздел II.3) с фторидами цезия и рубидия.⁴⁹



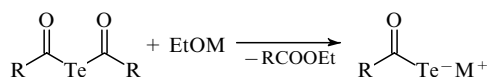
M = Cs, Rb; R = Me, Bu^t, Ph, 2-MeC₆H₄, 4-MeC₆H₄, 2-MeOC₆H₄, 4-MeOC₆H₄, 4-ClC₆H₄.

Наличие карбонильной группы в соединениях **54** было подтверждено рентгеноструктурным анализом цезиевой соли 2-метоксителлурубенозойной *O*-кислоты **54a**.⁴⁹

Следует отметить, что соли типа **54**, содержащие катионы более легких щелочных металлов: лития,⁵⁰ натрия^{51, 52} и калия⁵³ были синтезированы ранее с помощью одной из приведенных ниже реакций:



M = Li, Na.

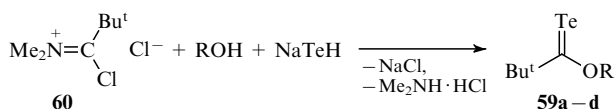


M = Na, K.

Однако рентгеноструктурный анализ указанных солей провести не удалось в связи с трудностью очистки из-за чувствительности к кислороду и термической нестабильности. Эти же факторы препятствовали получению из них соответствующих кислот.

3. *O*-Алкил(*O*-триметилсилл)теллуροкарбоксилаты

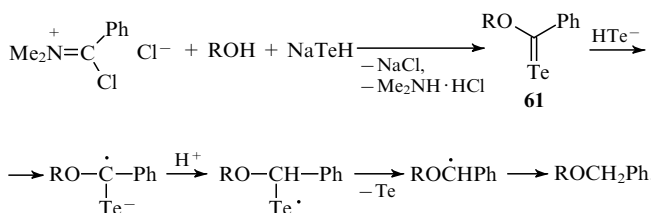
Первыми представителями теллурурганических соединений со связями C=Te, выделенными в индивидуальном состоянии, были *O*-алкилтеллуροкарбоксилаты **59**. Эти соединения были получены Бартоном и соавт.^{54, 55} при взаимодействии хлорида (1-хлор-2,2-диметилпропилиден)диметиламмония (**60**) со спиртами и гидротеллуридом натрия, синтезированным из NaBH₄ и Te в этаноле без доступа воздуха и света.



R = CH₂Bu^t (**a**), (–)-ментил (**b**), адамантилметил (**c**),

5α-холестанил-3-β (**d**), Δ⁹-тигогенил-3 (**e**).

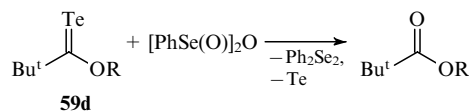
Выходы соединений **59** изменялись в широких пределах: от 6% для эфира **59b** до 91% — для **59c**. Очевидно, что стабильность соединения **59a** обязана наличию в его составе объемной *трет*-бутильной группы. Действительно, при использовании вместо хлорида **60** его фенильного аналога конечными продуктами реакций со спиртами и гидротеллуридом натрия являются соответствующие бензильные эфиры. В этой реакции теллурубензоаты **61** постулируются в качестве промежуточных соединений.^{56, 57}



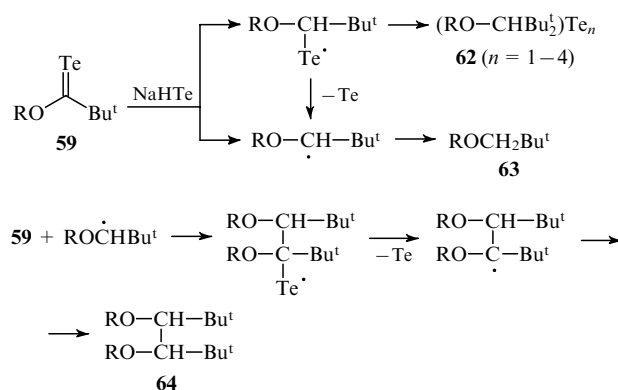
Относительно мягкие условия позволили авторам^{56, 57} предложить эту реакцию для защиты гидроксильной группы в углеводах и других соединениях, лабильных в щелочных условиях.

Соединения **59** имеют фиолетовую окраску, вызванную поглощением теллуροкарбонильного хромофора с λ_{max} в области 584–596 нм; сигналы ядер углерода групп C=Te в спектрах ЯМР ¹³C наблюдаются при δ 229 м. д.^{54, 55}

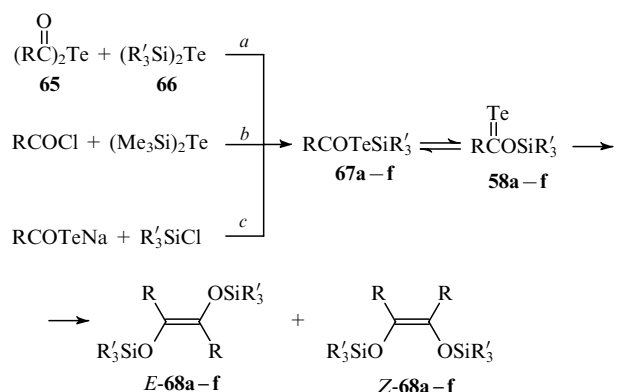
Эфиры **59** в темноте достаточно устойчивы к действию кислорода воздуха. Однако они легко окисляются фенилселеновым ангидридом, давая в случае соединения **59d** эфир соответствующей карбоновой кислоты с почти количественным выходом.^{54, 55}



Взаимодействие теллурозэфиров **59** с избытком гидротеллурида натрия приводит вначале к смеси олиготеллуридов **62**, а затем к эфирам **63**, **64**. Образование этих соединений объяснено с помощью приведенной ниже схемы.⁵⁵



Другой тип теллурозэфиров со связями C=Te представлен силиловыми эфирами **58**. Они были получены взаимодействием бис(ацил)теллуридов **65** с бис(триалкилсилл)теллуридами **66** (путь *a*) или ацилхлоридов с эквивалентным количеством бис(триметилсилл)теллурида (путь *b*),⁵⁸⁻⁶¹ а также реакцией теллуροкарбоксилатов натрия с триалкилхлорсиланами (путь *c*).⁵²

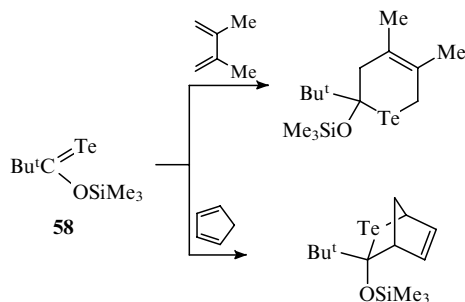


Соединение	R	R'	Путь
a	Me	Me ₃	<i>a, b</i>
b	Bu ^t	Me ₃	<i>a, b</i>
c	Me	Pr ⁱ Me ₂	<i>a</i>
d	2-MeC ₆ H ₄	Me ₃	<i>c</i>
e	2-MeC ₆ H ₄	Bu ^t Me ₂	<i>c</i>
f	Ph	Bu ^t Me ₂	<i>a</i>

Соединения **58** постепенно разлагаются в растворах, выделяя теллур и образуя смесь *E*- и *Z*-изомеров олефинов **68a–f**^{58–61} (при $R = R' = \text{Me}$ соотношение *E*:*Z* составляет 55:45⁵⁷). Стабильность эфиров **58** возрастает по мере увеличения объемов заместителей R, R' . Так, при взаимодействии бис(ацетил)теллурида с бис(триметилсилил)теллуридом образование смеси олефинов **68a** происходит практически количественно за 30 мин, тогда как реакция бис(ацетил)теллурида с бис[(диметил)изопропилсилил]теллуридом, приводящая к смеси олефинов **68c**, заканчивается только за 12 ч.^{58, 61}

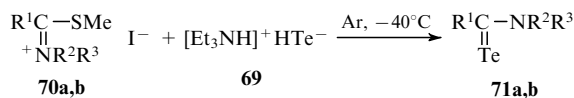
Предшественниками эфиров **58** являются *Te*-силилированные производные **67**, которые или полностью изомеризуются в *O*-силилированные эфиры **58** (в случае $R = \text{Ar}$ ⁵²), или существуют как равновесная смесь с последними. Так, при реакции хлорангидрида триметилуксусной кислоты с силилтеллуридом **66** ($R' = \text{Me}$) образуется равновесная смесь соединений **67b** (35%) и **58b** (65%),⁶⁰ о чем свидетельствуют спектральные параметры полученной голубой жидкости ($\lambda_{\text{max}} = 624 \text{ нм}$ ^{58, 60}). В спектре ЯМР ¹³C наблюдаются сигналы при δ 207.5 м.д. ($\text{C}=\text{O}$) и 251.2 м.д. ($\text{C}=\text{Te}$), а сигналы ядер ¹²⁵Te в спектре ЯМР, отвечающие соединению **58b**, обнаруживаются при 1418 м.д.⁶⁰

Подобно теллуроальдегидам и теллурокетонам (см. раздел II.1), эфиры **58** вступают в реакции [2+4]-циклоприсоединения с 2,3-диметилбутадиеном и циклопентадиеном, давая соответствующие теллурагетероциклы.⁶⁰

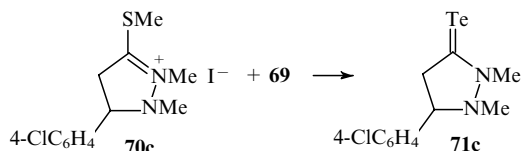


4. Теллурамины и их аналоги

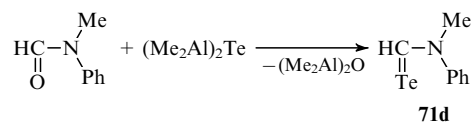
Первые теллурамины и теллуругидразиды **71** были получены примерно в то же самое время, что и теллурозэфиры — в 1979 г.⁶² Подобно селеновым аналогам,⁶³ они были синтезированы в результате обработки солей **70** гидротеллурида анионом **69**, генерированным из Et_3N и H_2Te в CH_2Cl_2 .⁶² Соединения **71** получали с низкими выходами (5–19%).



$R^1 = \text{Ph}$; $R^2 = R^3 = \text{Me}$ (a); $R^2 = \text{Me}$, $R^3 = \text{NMe}_2$ (b).



Для синтеза теллураминов был использован также бис(диметилалюминий)теллурид, примененный ранее при получении теллуроальдегидов и теллурокетонов^{22, 23} (см. раздел II.1). При обработке *N*-метилформанилида этим теллурирующим реагентом был получен теллуроформанилид **71d** с выходом ~90%.⁶⁴

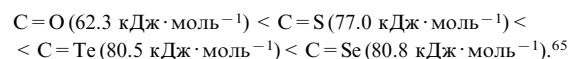


Однако другие теллуроформанилиды выделить не удалось из-за разложения их в процессе очистки.

Соединения **71** стабильны при комнатной температуре в отсутствие влаги. Влагой воздуха или влажными растворителями они быстро гидролизуются с образованием соответствующих амидов и элементарного теллура, получающегося за счет быстрого окисления H_2Te .⁶² Гидролиз катализируется оксидом алюминия и силикагелем, с чем, вероятно, и связана невозможность выделения других теллуроформанилидов. Относительная стабильность теллуроамидов (гидразидов) **71a–c** обусловлена наличием при теллурокарбонильном атоме углерода сильных электронодонорных заместителей (NR_2 , NR^1NR_2^2). Очевидно, что как и в случае теллурозэфиров **59**, стабильность теллуроамидов может быть повышена введением в их состав объемных заместителей. Однако соединения подобного типа до настоящего времени не синтезированы.

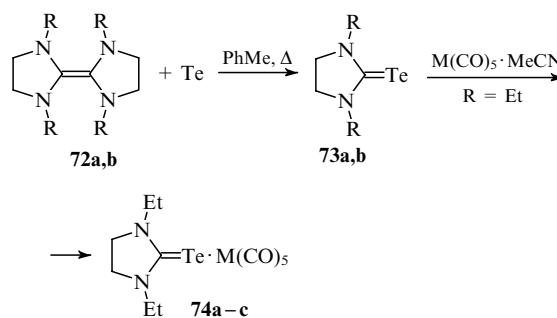
В УФ-спектрах теллуроамидов **71a,d** полосы длинноволнового поглощения, обязанные $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходу во фрагменте $\text{C}=\text{Te}$, сдвинуты bathochromно более чем на 100 нм по сравнению с селеновыми аналогами и наблюдаются при 540 нм.^{62, 64}

Как следует из данных ЯМР ¹H, барьеры вращения (ΔG) групп NMe_2 в амидах PhC(X)NMe_2 изменяются в последовательности

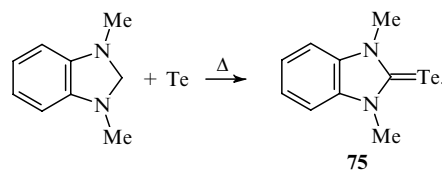


Отклонение значений ΔG для теллуроамида **71a** от общей тенденции приписано авторами⁶⁵ увеличению стерического напряжения в основном состоянии за счет отталкивания между объемным атомом Te и *Z*-*N*-метильной группой.

С наличием при теллурокарбонильной группе электронодонорных заместителей связана и стабильность теллуромочевин **73**, **75**. Их синтез был осуществлен окислением олефинов **72**⁶⁶ или 1,3-диметилбензимидазолина элементарным Te . Соединения **73** были получены с выходами 45–52%, а теллуромочевина **75** — с выходом ~9%.



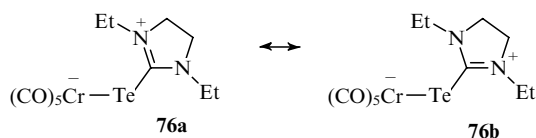
$R = \text{Me}$ (a), Et (b); $M = \text{Cr}$ (**74a**), Mo (**74b**), W (**74c**)



Свойства теллуромочевин **75** практически не изучены. Отмечено,⁶⁷ что в УФ-спектрах 1,3-диметилбензимидазолин-халькогенонов полосы длинноволнового поглощения bathochromно сдвинуты по сравнению с соответствующими теллурамидами.

хромно смещаются в ряду тион ($\lambda = 310$ нм), селон ($\lambda = 318$ нм), теллурон ($\lambda = 372$ нм).

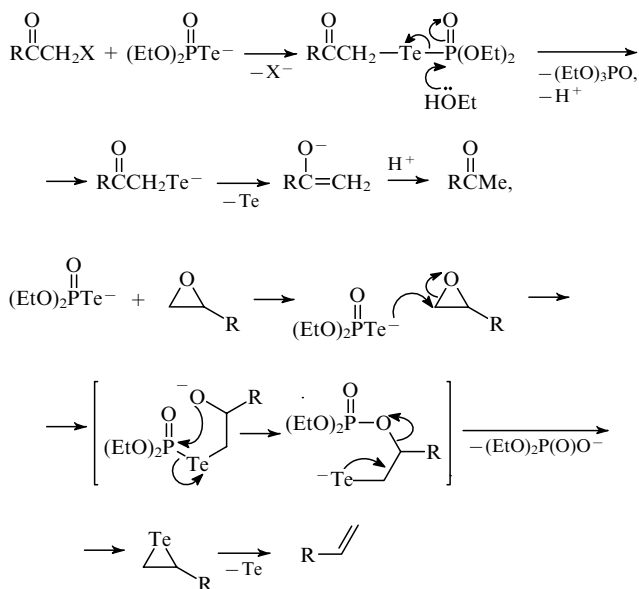
Несколько лучше изучены свойства теллуromочевин типа **73**.⁶⁶ Эти соединения чувствительны к воздуху, и выделяют теллур как в растворах, так и в твердом состоянии. Более стабильными к действию воздуха являются комплексы **74**, образующиеся с выходами 50–75% при взаимодействии теллуromочевин **73b** с карбонилами Cr, Mo и W. Длина связи Te—C в комплексе **74a** отвечает длине простой связи C—Te и составляет 2.12 Å, что значительно больше, чем в комплексе **12**, образованном теллурокетоном **5** и пентакарбонилем вольфрама (1.987 Å¹⁴). Причина этого заключается, по мнению авторов⁶⁶, в доминирующем вкладе стабилизирующих резонансом цвиттер-ионных структур **76** в основное состояние комплексов.



III. Синтез, реакции, строение и спектральные характеристики фосфинтеллуридов $R_3P=Te$

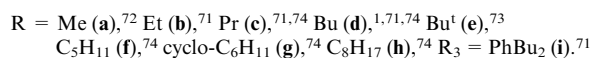
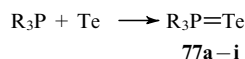
1. Синтез фосфинтеллуридов

Первое соединение со связью P—Te синтезировано Фоссом в 1950 г.⁶⁸ При взаимодействии элементарного Te со спиртовым раствором диэтилфосфита калия получен $(EtO)_2P(O)TeK$. Соответствующее натриевое производное позднее было использовано в качестве эффективного дегалогенирующего реагента для α -хлор- и α -бромкетонов,⁶⁹ а также для дезоксигенирования эпосидов.⁷⁰

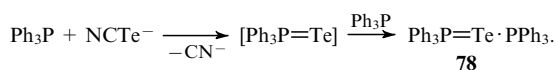


Как уже упоминалось, первый фосфинтеллурид — трибутилфосфинтеллурид — был получен Зингаро в 1963 г.¹ Синтез этого и подобных ему соединений **77** осуществлен взаимодействием триорганилфосфинов с элементарным теллуром в абсолютном толуоле.^{1, 71, 72} Выходы соединений **77** колебались в пределах 5–45%. В то же время реакция трис(*tert*-бутил)фосфина с теллуром в тех же условиях приводит к соответствующему фосфинтеллуриду с почти количественным выходом.⁷³ С существенно более высокими выходами (75–80%) фосфинтеллуриды были синтезированы

из триалкил(циклоалкил)фосфинов и теллура при нагревании в отсутствие растворителя.⁷⁴

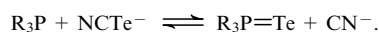


Следует отметить отсутствие прямой зависимости между растворимостью теллура в фосфинах и способностью последних превращаться в фосфинтеллуриды. Так, растворимость теллура в фенилдиметилфосфине (определяется отношением числа молей растворенного Te к числу молей фосфина, умноженному на 100)⁷¹ составляет 16.7, а фенилдибутилфосфина — 9.1, но только последний при взаимодействии с теллуром образует фосфинтеллурид. Не получен ни один триорганилфосфинтеллурид, содержащий более чем одну фенильную группу. Так, все попытки синтеза трифенилфосфинтеллурида были безуспешны. Однако это соединение получено в виде комплекса **78** с трифенилфосфином путем детеллурирования $TeCN^-$ трифенилфосфином в ацетонитриле в присутствии перхлората лития.⁷⁵



Аддукт **78**, строение которого установлено методом РСА,⁷⁵ содержит линейный фрагмент P—Te—P с неравновесными связями P—Te. Одна из них имеет длину 2.27–2.42 Å, что лежит в пределах длин связей P=Te в фосфинтеллуридах (2.31–2.37 Å^{76–80}); другая — длиной 3.41–3.95 Å — отвечает «вторичному взаимодействию»⁸¹ атома Te с атомом фосфора трифенилфосфина.

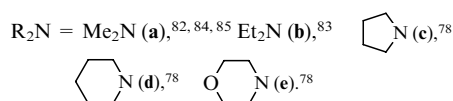
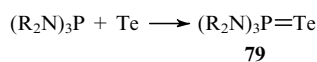
Обратимая реакция между триорганилфосфинами и анионом $NCTe^-$ в ацетоне использована для количественной оценки «теллурофильности» фосфинов,⁷⁸ для чего были измерены константы равновесия (K) реакции



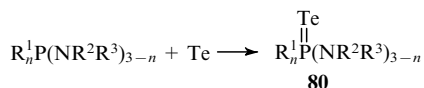
Получены следующие значения K :

R			Me ₂ N	Et ₂ N	Bu	
K	8.000	0.600	0.540	0.270	0.170	0.009
R	Pr ⁱ ₃ N	EtO	MeO	BuO	Ph	
K	0.048	~ 0.003	~ 0.001	~ 0.003	0	

Приведенные значения K достаточно хорошо согласуются с другими наблюдениями. Так, тот факт, что Ph_3P не образует фосфинтеллуридов, находится в соответствии с величиной $K = 0.000$. В то же время различные триаминофосфины, имеющие относительно высокие значения K , легко реагируют с элементарным Te, образуя трис(диалкиламино)фосфинтеллуриды **79** с высокими выходами.^{78, 82–85}

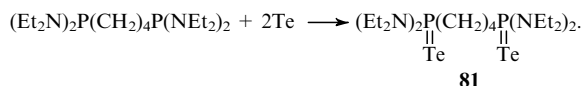


Аналогично получены и амидофосфинтеллуриды типа **80**,^{83, 86–88} и **81**.⁸⁸

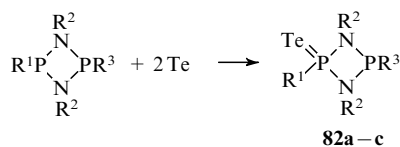


$n = 1$: $R^1 = R^2 = Me$,^{83,87} $R^1 = Me$, $R^2 = R^3 = Et$,⁸⁸ $R^1 = Ph$, Et ,
 $R^2 = R^3 = Me$,⁸²

$n = 2$: $R^1 = Bu^t$, $R^2 = H$, $R^3 = Pr^i$, $cyclo-C_6H_{11}$,⁸⁶



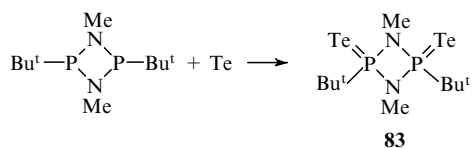
Довольно устойчивые по сравнению с другими фосфин-теллуридами к действию воды и воздуха циклические фосфинтеллуриды синтезированы реакциями соответствующих диазидифосфетидинов с теллуром.^{89–91} При этом в зависимости от соотношения реагентов были получены диазидифосфетидинмонотеллуриды (**82**)^{89–91} и -дителлуриды (**83**).⁸⁹



82a: $R^1 = Me$, $R^2 = Bu^t$, $R^3 = Cl$,⁸⁹

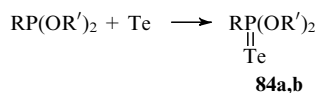
82b: $R^1 = R^3 = NMe_2$, $R^2 = Bu^t$,⁹⁰

82c: $R^1 = R^3 = Bu^t$, $R^2 = Me$.⁹¹



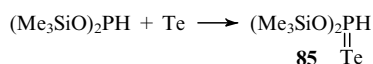
Метилдихлорфосфин с теллуром не реагирует,⁹² хотя хлорзамещенный диазидифосфетидин образует соответствующий теллурид **82a** с выходом 17%.⁸⁹

Весьма низкая теллурофильность триалкилфосфитов является причиной того, что ни один из триалкилтеллурифосфатов $(RO)_3P=Te$ не был синтезирован. Однако фосфониты $RP(OR')_2$ способны к образованию соединений **84** со связью $P=Te$. Стабильность последних во многом определяется природой углеводородных заместителей, непосредственно связанных с атомом фосфора. Так, продукт взаимодействия (диэтил)этилфосфонита с **Te** **84a** разлагается в процессе перегонки,⁹³ тогда как (диэтил)аллилфосфонит образует сравнительно стабильный в инертной атмосфере теллурифосфонат **84b**.⁹⁴

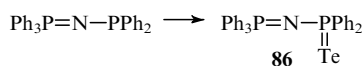


$R = R' = Et$ (**a**); $R = CH_2CH=CH_2$, $R' = Et$ (**b**).

Реакцией бис(триметилсилил) фосфонита с **Te** в диоксане с выходом 44% был получен теллурифосфонат **85**.⁹⁵



Наконец, следует отметить, что *N*-дифенилтеллурифосфиноилтрифенилфосфазен **86** получается с выходом 87% при нагревании соответствующего фосфазена с элементарным **Te** в бензоле.⁹⁶



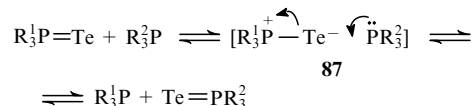
Таким образом, синтез всех типов соединений, содержащих связи $P=Te$, основан на взаимодействии производных $P(III)$ с элементарным теллуром. Другие источники теллура, серные и селеновые аналоги которых применяются для получения соответствующих фосфинхалькогенидов, не дают фосфинтеллуриды. Так, в отличие от диорганилдисульфидов и -диселенидов, которые при взаимодействии с триорганилфосфинами образуют триорганилфосфинсульфиды или -селениды,⁹⁷ фотолиз диорганилдителлуридов в присутствии третичных фосфинов дает только смесь диорганилтеллуридов и элементарного теллура.⁹⁸

2. Реакции фосфинтеллуридов

Триорганилфосфинтеллуриды $R_3P=Te$ представляют собой золотисто-желтые кристаллические соединения, частично разлагающиеся на воздухе или при перекристаллизации. Поэтому ее обычно проводят в присутствии соответствующего фосфина. Во многих случаях нагревание растворов фосфинтеллуридов в углеводородных растворителях приводит к образованию теллуридовых зеркал.⁷¹ Термически стабильным как в твердом состоянии, так и в растворах является только трис(*tert*-бутил)фосфинтеллурид.⁷³ Трис(диалкиламинофосфин)теллуриды также весьма чувствительны к действию воздуха и разлагаются с выделением элементарного **Te**.⁸² Более устойчивы фосфинтеллуриды, содержащие при атоме фосфора остатки циклических азотистых соединений.⁷⁸ Очень стабильными как в кристаллическом состоянии, так и в растворах являются диазидифосфетидинтеллуриды **82**, **83**.^{88–90}

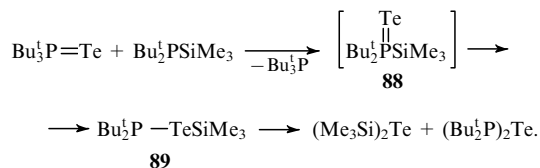
а. Реакции обмена

Зарегистрированные при комнатной температуре спектры ЯМР 1H , ^{31}P , ^{125}Te смесей фосфинтеллуридов с фосфинами свидетельствуют о быстром в шкале времени ЯМР переносе атома **Te** между фосфинами.^{73, 98–101} Реакции протекают, вероятно, через переходные состояния типа **87**.⁹⁹

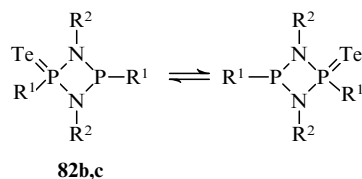


$R^1 = R^2 = Bu^t$,^{73, 99, 100} Me_2N ,⁹⁹ Bu^t ,¹⁰⁰
 $R^1 = Bu^t$, $R^2 = Me_2N$.^{73, 99}

В то же время в системе $Bu_3^tP=Te / Bu_3^tPSiMe_3$ наблюдается быстрый необратимый перенос атома **Te** к силилфосфину; промежуточный фосфинтеллурид **88** немедленно перегруппировывается в соединение **89** со связью $Te-Si$.¹⁰¹ Однако это и подобные ему соединения со связями $Te-Ge$ и $Te-Sn$ не были выделены в аналитически чистом виде, вследствие диспропорционирования, описывающегося приведенной ниже схемой.¹⁰¹



Быстрый в шкале времени ЯМР перенос атома теллура между атомами фосфора наблюдается для циклических фосфинтеллуридов **82b,c**.^{90, 91}



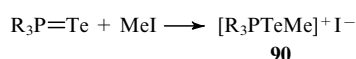
$\text{R}^1 = \text{Me}_2\text{N}$, $\text{R}^2 = \text{Bu}^t$ (b);⁹⁰ $\text{R}^1 = \text{Bu}^t$, $\text{R}^2 = \text{Me}$ (c).⁹¹

Концентрационная зависимость температуры коалесценции свидетельствует о том, что обмен может происходить не только внутримолекулярно, чему способствует непланарность диазидифосфетидинового цикла,⁷⁶ но и межмолекулярно.

б. Протонирование и алкилирование

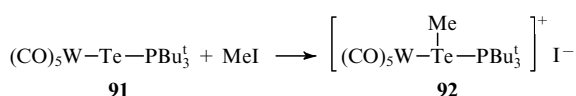
Протонирование фосфинтеллуридов сильными кислотами приводит к катионам $[\text{R}_3\text{P}^+\text{TeH}]^+$.¹⁰² Однако ни одна из солей с такими катионами не была выделена в индивидуальном состоянии; об их существовании в растворах судили только по спектрам ЯМР.

В мягких условиях (бензол, комнатная температура) фосфинтеллуриды алкилируются иодистым метилом, образуя метилтеллурифосфониевые соли **90** с выходами ~ 90%.¹⁰³ Соли **90** растворяются в нитрометане, но при этом довольно быстро разлагаются.

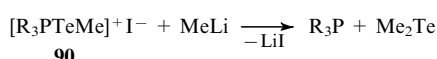


$\text{R} = \text{Me}$, Pr^i , Bu , Bu^t , Me_2N .

Интересно, что метилироваться способны не только фосфинтеллуриды, но и их комплексы с карбонилами металлов.¹⁰⁴ Так, при взаимодействии комплекса **91** с иодистым метилом был получен катионный комплекс **92**.⁴

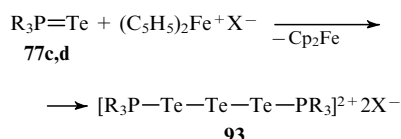


Для солей **90** характерно расщепление связей $\text{P}-\text{Te}$ под действием сильных нуклеофилов. Например, обработка их метиллитием дает диметилтеллурид и триорганилфосфины.¹⁰³



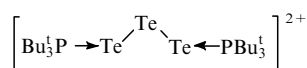
в. Окисление

Фосфинтеллуриды **77c,d** при низких температурах окисляются ферроценевыми солями $\text{Cp}_2\text{Fe}^+\text{X}^-$ ($\text{X} = \text{BF}_4$, PF_6 , SbF_6), давая дикатионы **93** с выходами ~ 30% и ферроцен.¹⁰⁵



$\text{R} = \text{Pr}^i$ (c), Bu^t (d); $\text{X} = \text{BF}_4$, PF_6 , SbF_6 .

Для соли **93** ($\text{R} = \text{Bu}^t$, $\text{X} = \text{SbF}_6$) был выполнен рентгеноструктурный анализ.¹⁰⁵ На основании длин связей $\text{Te}-\text{Te}$ (2.71 Å) и $\text{P}-\text{Te}$ (2.50 Å, что соответствует простой связи между атомами P и Te), а также углов $\text{Te}-\text{Te}-\text{Te}$ (109°) и $\text{Te}-\text{Te}-\text{P}$ (108.6°), авторы работы¹⁰⁵ приписали ей строение дикатиона Te_3^{2+} , стабилизированного за счет комплексообразования с Bu_3P .



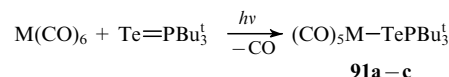
Позднее в работе¹⁰⁶ трибутилфосфинтеллурид был использован для стабилизации теллурильных катионов R^+Te^+ . Последние получали при окислении диорганилдителлуридов солями нитрозония NO^+X^- ($\text{X} = \text{BF}_4$, ClO_4) и выделяли в виде стабильных комплексов $[\text{Bu}_3\text{P} \rightarrow \text{TeP}]^+\text{X}^-$.

г. Комплексообразование

Фосфинтеллуриды образуют комплексы с солями некоторых металлов. Подобно своим серным и селеновым аналогам фосфинтеллуриды при образовании комплексов выступают в качестве доноров. При этом, вследствие более ярко выраженного биполярного характера связи ($\text{P}=\text{Te} \leftrightarrow \text{P}^+-\text{Te}^-$), фосфинтеллуриды — более сильные доноры, чем фосфинсульфиды и фосфинселениды.

Так, трибутилфосфинтеллурид при взаимодействии с бромидом ртути(II) образует весьма чувствительный к кислороду и нагреванию комплекс состава $(\text{HgBr}_2)_4(\text{TePBu}_3)_3$.¹⁰⁷ Согласно данным РСА, этот комплекс построен из димерных катионов $[(\text{HgTePBu}_3)_3\text{Br}_5]_2^{2+}$ и биядерных анионов $[\text{Hg}_2\text{Br}_6]^{2-}$. В отличие от этого реакция триметилфосфинтеллурида с солями никеля и кобальта даже при -30°C сопровождается разложением фосфинтеллурида с выделением элементарного теллура.⁷²

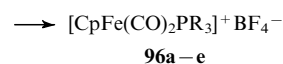
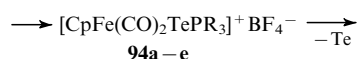
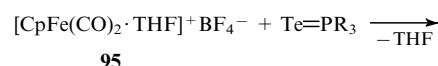
Первые фосфинтеллуридные комплексы **91a-c** были получены с почти количественными выходами при облучении смесей гексакарбониллов Cr , Mo и W и трис(*т*-трибутил)фосфинтеллурида в ТГФ.¹⁰⁴ Они представляют собой темно-красные кристаллы, довольно устойчивые к действию воздуха и к нагреванию.



$\text{M} = \text{Cr}$ (a), Mo (b), W (c).

О значительной донорной способности фосфинтеллуридного лиганда свидетельствует сильнополюсный сдвиг сигналов групп CO в спектрах ЯМР ^{13}C комплексов **91**. Об этом же говорит и тот факт, что, в отличие от аналогичных комплексов фосфинсульфидов $(\text{CO})_5\text{M}-\text{S}=\text{PR}_3$,¹⁰⁸ в комплексах **91** фосфинтеллуридный лиганд не замещается на Rh_3P или CO при нагревании в растворах при 80°C .¹⁰⁴ Длина связи $\text{P}-\text{Te}$ в комплексе **91c** составляет 2.439 Å, что отвечает простой связи $\text{P}-\text{Te}$.¹⁰⁴

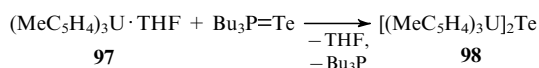
О более сильных донорных свойствах фосфинтеллуридов по сравнению с другими фосфинхалькогенидами свидетельствуют и результаты ЯМР-исследований комплексов **94**. Эти соединения были синтезированы¹⁰⁹ реакцией, подобной использованной ранее в работе¹¹⁰ для получения их серных и селеновых аналогов. Темно-коричневые комплексы **94** были приготовлены с почти количественными выходами при взаимодействии солей **95** с фосфинтеллуридами в дихлорметане при комнатной температуре.



$\text{R} = \text{Me}$ (a), Pr^i (b), Bu^t (c), Me_2N (d), $\text{N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$ (e).

Соединения **94** стабильны на воздухе в твердом состоянии, но медленно разлагаются в растворах с выделением теллура и образованием комплексов **96**.¹⁰⁹ Наименее устойчивый в этой серии комплекс **94e** разлагается на $[\text{CrFe}(\text{CO})_3]^+ \text{BF}_4^-$ и соответствующий фосфинтеллурид. Попытки замены одной из групп CO в катионах **94** на вторую молекулу $\text{R}_3\text{P}=\text{Te}$, что могло бы привести к катионам $[\text{CrFe}(\text{CO})(\text{TePR}_3)_2]^+$, не увенчались успехом: нагревание или облучение смеси солей **94** и $\text{R}_3\text{P}=\text{Te}$ сопровождалось интенсивным разложением. В то же время при обработке катионов **94** иодом разрываются связи Fe—Te и образуются комплексы $[\text{CrFe}(\text{CO})_2\text{I}]_2$.¹⁰⁹

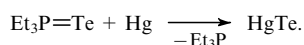
Следует отметить, что в отличие от солей **95**, при взаимодействии циклопентадиенильного комплекса урана **97** с трибутилфосфинтеллуридом происходит элиминирование трибутилфосфина и образуются соединения **98**.¹¹¹



Трифенилфосфинсульфид и -селенид реагируют с комплексом **97** с образованием аналогичных по строению соединений. В случае трифенилфосфинооксида образуется комплекс $(\text{MeC}_5\text{H}_4)_3\text{U} \cdot \text{OPPh}_3$.¹¹¹

д. Фосфинтеллуриды как синтетические эквиваленты элементного Te. Получение теллуридов металлов

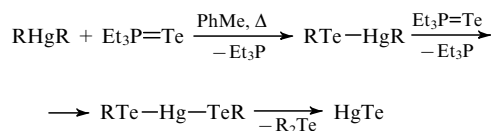
Применение фосфинтеллуридов в качестве синтетических эквивалентов элементного теллура для введения теллура в молекулы органических и элементоорганических соединений основано на легкости термической диссоциации фосфинтеллуридов. В ряде случаев фосфинтеллуриды предпочтительнее элементного теллура, поскольку позволяют проводить реакции при более низких температурах и получать конечные продукты с более высокими выходами. Более того, некоторые реакции теллурирования возможны только при использовании фосфинтеллуридов. Одна из наиболее важных областей применения фосфинтеллуридов — низкотемпературный синтез теллуридов металлов. Так, триэтилфосфинтеллурид реагирует с металлической ртутью в толуоле при комнатной температуре, образуя теллурид ртути с почти количественным выходом.¹¹²



Фосфинтеллуриды элиминируют металлический теллур при температурах, более низких, чем такие общепринятые источники Te, как Me_2Te и Et_2Te , генерирующие теллур при температурах не ниже 200°C.^{5, 113}

На легкой термической диссоциации фосфинтеллуридов основан разработанный недавно синтез полупроводниковых нанокристаллов¹¹⁴ путем пиролиза смеси металлоорганических субстратов при инъекции их в горячий координирующий растворитель. Так, теллурид кадмия, кристаллы которого имеют размер от 12 до 115 Å, был получен при введении $(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{P}=\text{Te}$ и Me_2Cd в $(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{P}=\text{O}$ при 240°C с последующим выдерживанием реакционной смеси для роста кристаллов при 190–220°C.¹¹⁴

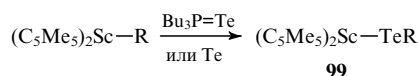
Взаимодействие фосфинтеллуридов с некоторыми элементоорганическими соединениями приводит к внедрению теллура в связи C—элемент. Так, образование теллурида ртути при реакции $\text{Et}_3\text{P}=\text{Te}$ с диорганилртутными производными протекает по следующей схеме:¹¹²



R = Et, Ph.

Следует отметить, что различные Ar_2Hg реагируют с элементарным теллуrom только в весьма жестких условиях (> 200°C), давая диарилтеллуриды.^{8, 9}

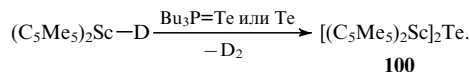
Сравнительно легко происходит внедрение атома Te в связи Sc—C(sp^3) или Sc—C(sp^2) при взаимодействии перметилскандоценоалкилов или -ариллов с трибутилфосфинтеллуридом или элементарным теллуrom.^{115–118} При этом с фосфинтеллуридом скандоцены реагируют быстрее, чем с элементарным теллуrom и соединения **99** получаются с более высоким выходом (31–71%).



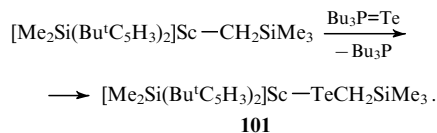
R = Me_3SiCH_2 , PhCH_2 , *erythro*-CHDCHDBu^t,

$\text{CH}_2\text{CHDCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CMe}_2$, Ph, cyclo- $\text{C}_5\text{H}_9\text{CH}_2$.

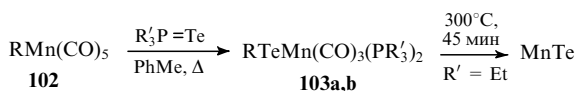
Аналогично был получен димерный скандиевый μ-теллурид **100**,^{115, 117} строение которого установлено методом PCA.



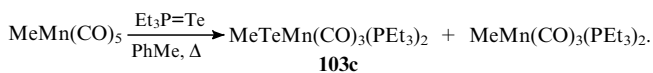
Преимущества $\text{Bu}_3\text{P}=\text{Te}$ над элементарным теллуrom иллюстрируются получением скандоценового производного **101**.¹¹⁸ Реакция заканчивается за 4–5 ч при использовании элементного теллура, тогда как в случае $\text{Bu}_3\text{P}=\text{Te}$ она происходит немедленно при смешивании реагентов.



Другой пример внедрения атома Te в связь C—элемент — взаимодействие комплексов **102** с триалкилфосфинтеллуридами, приводящее к алкилтеллуридным марганцевым комплексам **103**.^{119, 120} Пиролиз одного из них (**103b**) дает теллурид марганца.

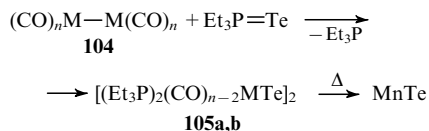


R = CH_2Ph ; R' = Me (**103a**), Et (**103b**);



Синтез ряда теллуридов металлов, в том числе и теллурида марганца, осуществлен при использовании комплексов металлов в низких степенях окисления. Реакции с их участием в зависимости от условий приводят или непосредственно к теллуридам металлов, или к промежуточно образующимся кластерам, пиролиз которых в сравнительно

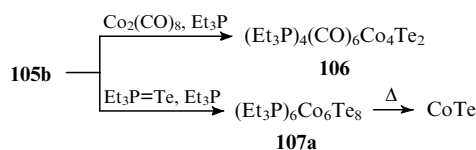
мягких условиях дает теллуриды. Для получения теллуридов марганца¹²¹ и кобальта^{122, 123} были использованы карбонилы соответствующих металлов **104**. При их взаимодействии с триэтилфосфинтеллуридом в толуоле образуются биядерные комплексы **105**, которые являются продуктами внедрения двух атомов теллура в связи металл–металл исходных комплексов.



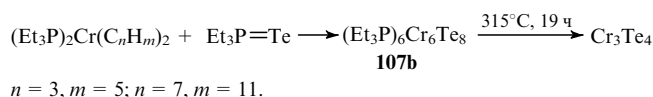
a: M = Mn, n = 5; b: M = Co, n = 4.

Димерные молекулы комплексов **105** имеют строение, подобное строению диорганидтеллуридов R–Te–Te–R, органические радикалы которых замещены группировками $(\text{Et}_3\text{P})_2(\text{CO})_{n-2}\text{M}$. Длины связей Te–Te (2.763 Å в **105a**¹²¹ и 2.765 Å в **105b**¹²²) несколько больше, чем в дифенилдтеллуриде (2.712 Å¹²⁴). Пиролиз комплекса **105a** с образованием кристаллического теллурида марганца протекает в гораздо более мягких условиях (300°C, 16 ч), чем синтез этого теллурида из элементов (нагревание при 800°C с последующим выдерживанием реакционной смеси при 500°C¹²¹).

При варьировании мольного соотношения $\text{Co}_2(\text{CO})_8$: $(\text{Et}_3\text{P}=\text{Te})$: Et_3P помимо соединения **105b** были выделены кластеры **106**¹²² и **107a**,^{122, 123} Первый из них может быть получен также из кластера **105b**, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ и Et_3P ,¹²² при обработке комплекса **105b** $\text{Et}_3\text{P}=\text{Te}$ и Et_3P образуется кластер **107a**.¹²²



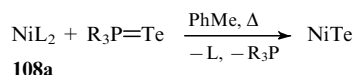
Подобный производному кобальта **107a**, хромсодержащий кластер **107b** был синтезирован при обработке бис(триэтилфосфиндиаллил)хрома или бис(2,4-диметилпентадиенил)хрома триэтилфосфинтеллуридом.¹²⁵



По данным РСА, кластеры **107a,b** построены из октаэдров, содержащих шесть атомов кобальта (длина связи Co–Co — 3.23 Å¹²²) или хрома (длина связи Cr–Cr — 2.94 Å¹²⁵), включенных в куб, объединяющий восемь атомов теллура; триэтилфосфиновые группировки связаны только с атомами металлов.

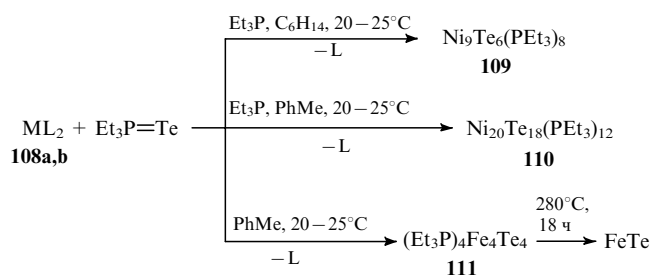
При пиролизе кластеров **107a** (300°C, 45 мин^{122, 123}) и **107b** (315°C, 19 ч¹²⁵) образуются поликристаллический β-CoTe и Cr_3Te_4 соответственно. Сравнительно недавно¹²⁶ кластер, близкий по составу к кластеру **97a**, а именно, $(\text{Ph}_2\text{PPr})_6\text{Co}_6\text{Te}_8$ был синтезирован реакцией CoCl_2 с Ph_2PPr и фенилтеллуротриметилсиланом.

Комплексные соединения — бис(циклооктадиен)никель **108a**¹²⁷ и циклооктатетраенжелезо **108b**¹²⁸ — послужили исходными веществами для приготовления теллуридов соответствующих металлов. Так, бис(циклооктадиенил)никель **108a**, диссоциирующий при нагревании в кипящем толуоле на Ni и циклооктадиен, в присутствии $\text{Et}_3\text{P}=\text{Te}$ образует поликристаллический теллурид никеля.¹²⁷ Получение последнего из элементов возможно только при длительном нагревании при 400–600°C.



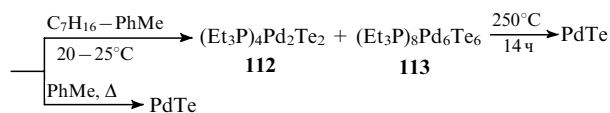
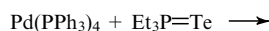
L — циклооктадиен.

Синтез теллурида никеля,¹²⁷ равно как и смеси β- и γ-FeTe,¹²⁸ был осуществлен через первоначально образовавшиеся кластеры **109–111** с их последующим пиролизом. Эти кластеры, как и рассмотренные выше, являются промежуточными соединениями при переходе от исходных органических субстратов к твердым неорганическим материалам. Никелевые кластеры **109**, **110** содержат фрагменты $\text{Et}_3\text{P}=\text{Ni}=\text{Te}$ с тетракоординированными атомами никеля и теллура;¹²⁷ в кластере **111** атомы теллура трехкоординированы, а железа — тетракоординированы.¹²⁸

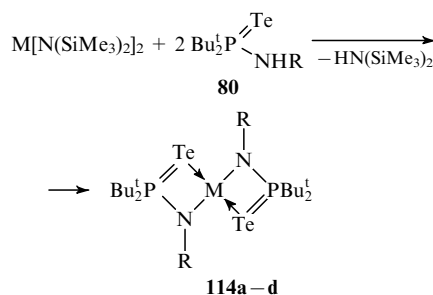


M = Ni, L — циклооктадиен (**108a**);
M = Fe, L₂ — циклооктатетраен (**108b**).

Так же как и получение теллурида никеля, получение теллурида палладия было осуществлено двумя путями: при кипячении эквимольной смеси субстратов — $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ и $\text{Et}_3\text{P}=\text{Te}$ — в толуоле,¹²⁹ или через кластеры **112**, **113**, выделенные, однако, с весьма низкими выходами (10 и 2% соответственно).



Заканчивая обсуждение методов получения теллуридов металлов, остановимся на развитом недавно¹³⁰ новом подходе к их синтезу, основанному на использовании иных, чем $\text{R}_3\text{P}=\text{Te}$, фосфинтеллуридов. Таковыми являются комплексы **114**, полученные с почти количественными выходами при взаимодействии фосфинтеллуридов **80** с бис[N-ди(триметилсилил)]амидами цинка и кадмия.^{130, 131}

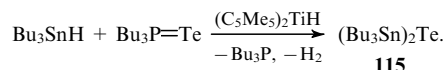


M = Zn: R = Prⁱ (**114a**), cyclo-C₆H₁₁ (**114b**);
M = Cd: R = Prⁱ (**114c**), cyclo-C₆H₁₁ (**114d**).

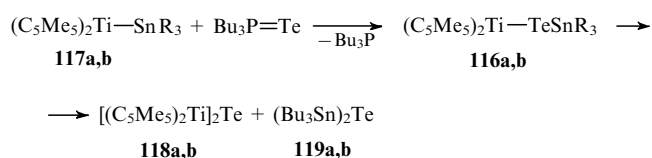
Комплексы **114** представляют собой хорошо растворимые в толуоле кристаллические соединения. По аналогии со строением селенового аналога соединения **114a**, установленным методом РСА,¹³¹ им приписана искаженная тетраэдрическая структура. Пиролиз комплексов **114a,b** при 300°C и

114d при 320°C приводит к кубическому теллуриду цинка с примесью элементарного теллура и кубическому теллуриду кадмия соответственно.¹³⁰

Фосфинтеллуриды использованы также для получения соединений, содержащих фрагменты М–Te–М'. Так, при взаимодействии трибутиловогогидрида с трибутилфосфинтеллуридом в присутствии каталитических количеств (C₅Me₅)₂TiH получен бис(трибутилстаннил)теллурид **115**.¹³² Не останавливаясь на механизме каталитического действия (C₅Me₅)₂TiH,¹³² отметим, что в его отсутствие образование теллурида **115** происходит очень медленно.

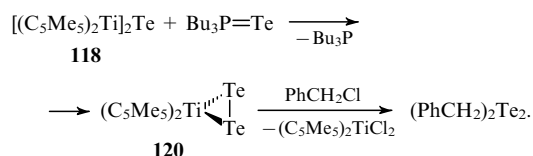


Соединения **116** с фрагментом М–Te–М' (М, М' — атомы разных элементов) были получены при взаимодействии диметаллических производных **117** с трибутилфосфинтеллуридом.¹³² Однако, если **116a** быстро диспропорционирует на симметричные теллуриды **118a** и **119a**, то диспропорционирование его фенильного аналога происходит весьма медленно.



R = Bu (a), Ph (b).

Реакция теллурида **118** с трибутилфосфинтеллуридом, приводящая к соединению **120**, является единственным, известным к настоящему времени примером превращения теллурида в дителлурид.^{132, 133} Интересно проверить, превращаются ли диорганителлуриды R₂Te в диорганидителлуриды R₂Te₂ при обработке трибутилфосфинтеллуридом? Соединение **120** можно рассматривать как синтетический эквивалент Te₂^{2–}, поскольку при его взаимодействии с бензилхлоридом образуется дибензилдителлурид.¹³³



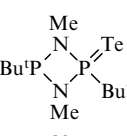
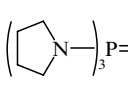
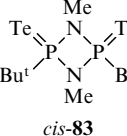
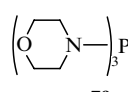
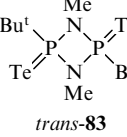
3. Рентгеноструктурный анализ и спектральные характеристики фосфинтеллуридов

а. Рентгеноструктурный анализ фосфинтеллуридов

В этом разделе рассмотрены данные, относящиеся в основном к длинам связей Р–Te. Сведения о деталях тонкого строения фосфорильных группировок R₃P можно почерпнуть из оригинальных работ. Методом РСА изучены молекулярные и кристаллические структуры шести соединений со связью Р=Te, длины которых приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, длины связей Р=Te лежат в узком интервале значений и являются промежуточными между теоретически предсказываемыми длинами простых (2.48 Å¹³⁴) и двойных связей Р=Te (2.27 Å¹³⁴). Согласно⁸⁰ эти величины соответствуют порядку связи 1.5, что является показателем существенного вклада биполярной структуры Р⁺–Te[–] в основное состояние молекул фосфинтеллуридов. Сопоставление длин связей Р–халькоген в трис(морфолино)фосфинтеллуриде **79e** и его селеновом аналоге⁷⁸ с суммами радиусов двойных связей соответствующих элементов свидетельствует о большем вкладе биполярной структуры в

Таблица 1. Длины связей Р=Te в фосфинтеллуридах.

Соединение	Длина связи, Å	Ссылки	Соединение	Длина связи, Å	Ссылки
Bu ₃ P=Te	2.368	80		2.354	76
	2.355	79		2.305	77
	2.357	78		2.327	77

резонансный гибрид в соединениях со связями Р=Te по сравнению с соединениями со связью Р=Se. Косвенным подтверждением этому является сделанный на основании измерения дипольных моментов фосфинхалькогенидов вывод об увеличении полярности соединений в ряду оксид < сульфид < селенид.¹³⁵ Однако значения связей моментов Р=X (X = O, S, Se, Te), вычисленные из величин дипольных моментов (C₈P₁₇)₃P=X,¹³⁶ не подтверждают этот вывод.

Диазидифосфетидиновые циклы в соединениях **82c**⁷⁶ и *цис*-**83**⁷⁷ обнаруживают значительное отклонение от планарности, тогда как *транс*-**83**⁷⁷ обладает плоским строением.

Хотя для атомов Te в других типах теллуруорганических соединений характерно образование как внутри-,⁶ так и межмолекулярных связей с атомами других элементов,¹³⁷ ни в одном из исследованных фосфинтеллуридах не обнаружено каких-либо межмолекулярных контактов между атомами теллура и фосфора более коротких, чем сумма их вандер-ваальсовых радиусов.

б. Спектральные характеристики фосфинтеллуридов

УФ-спектры фосфинтеллуридов сравнительно мало изучены, что обусловлено, вероятно, легкостью их разложения в растворах. Поэтому УФ-спектры приведены только для наиболее устойчивых соединений **79**, в которых атом фосфора связан с атомами азота, входящими в состав азотистых гетероциклов. Максимумы поглощения этих соединений лежат при 280 нм.⁷⁸ Хотя природа электронных переходов, отвечающих этому поглощению, точно не установлена, предполагают,⁷⁸ что это n → π*-переход. Особый интерес представляет сравнительное изучение УФ-спектров соединений типа R₃P=X, содержащих атомы O, S, Se, Te. Данные по этим соединениям, представленные в табл. 2, свидетельствуют о bathochromном смещении полос поглощения в ряду O, S, Se, Te.

Согласно данным,^{73, 74, 78, 84, 96} полосы валентных колебаний (Р=Te) лежат в области 445–526 см^{–1}. Однако в работе¹³⁸ при изучении ИК- и КР-спектров Me₃P=Te и (CD₃)₃P=Te не обнаружено никаких полос в интервале 400–450 см^{–1}; полосы валентных колебаний группы Р=Te в этих соединениях находятся при 376 см^{–1}. Следует отметить, что порядок величин силовых постоянных связи Р=X в ряду фосфинхалькогенидов R₃P=X существенно разли-

Таблица 2. Данные УФ-спектров для соединений $R_3P=X$.⁷⁸

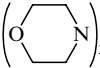
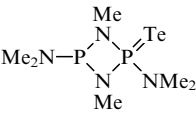
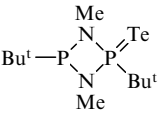
R	X	$\lambda_{\max}$, нм	lg ϵ
	O	< 205	
	S	~ 210	~ 3.70
	Se	~ 225	~ 3.56
	Te	286	2.79
	Te	288	2.85
	Te	281	2.80

чается в зависимости от R. Для R = Me₂N силовые постоянные изменяются в порядке O > Te > Se > S,⁸⁴ в то время как для R = Me этот порядок: O > S > Se > Te.¹³⁸

Данные по спектрам ЯМР ³¹P и ¹²⁵Te фосфинхалькогенидов различных типов приведены в табл. 3.

Спектры ЯМР ¹²⁵Te (при условии отсутствия в растворе свободного фосфина) представляют собой хорошо разре-

Таблица 3. Величины химических сдвигов (δ , м. д.) и КССВ (J , Гц) в спектрах ЯМР ³¹P и ¹²⁵Te фосфинтеллуридов.

Соединение	$\delta(^{31}\text{P})^a$	$\delta(^{125}\text{Te})^b$	$J(^{31}\text{P}-^{125}\text{Te})$	Ссылки
Me ₃ P=Te		-513.4		80
Et ₃ P=Te		-875.2	1743	80
Pr ₃ P=Te		-1000.3	1735	80
Bu ₃ P=Te	+11.0		1720	83
		-807.0	1730	80
		-803.2	1732	139
Bu ₃ P=Te	+75.2			99
		-836.5	1663	139
	+77.5		1600	73
(Me ₂ N) ₃ P=Te	+54.5		2003	85
	+58.8			99
		-826.4	2105	80
		-821.7	2095	139
(Et ₂ N) ₃ P=Te	+48.0		2037	83
			2040	80
 P=Te		-812.6	2153	139
			1821	80
Me(Me ₂ N) ₂ P=Te	+51.8		1950	83, 87
	+16.7			90
	+119.5			91
Et ₂ (EtO)P=Te	+83.0		1964	83

^a По отношению к 85%-ной H₃PO₄; ^b относительно Me₂Te.

шенные дублеты, обязанные спин-спиновому взаимодействию ³¹P—¹²⁵Te.¹³⁹ В случае трифенилфосфинтеллурида, существующего, как показано выше, в виде комплекса с трифенилфосфином, вследствие быстрого обмена атома теллура между группами Ph₃P, сигнал ядер ¹²⁵Te проявляется в виде широкого синглета при δ -491.8 м. д.¹³⁹

Величины химических сдвигов ¹²⁵Te лежат в области от -513 до -1000 м. д. (по отношению к Me₂Te), что свидетельствует о значительном экранировании ядер Te и является показателем существенного вклада биполярных структур R₃P⁺—Te⁻ в основное состояние молекул фосфинтеллуридов.

Величины КССВ ³¹P—¹²⁵Te составляют 1660–2150 Гц, причем для трис(диалкиламинофосфин)теллуридов они примерно на 300–400 Гц больше, чем для фосфинтеллуридов R₃P=Te.

IV. Заключение

Данные, представленные в обзоре, свидетельствуют о том, что за последнее десятилетие достигнуты определенные успехи в химии органических производных монокоординированного теллура. Разработаны эффективные методы генерирования теллуроальдегидов и кетонов и синтезирован первый, относительно стабильный, теллурокетон. Димеризация и реакция Дильса–Альдера этих соединений позволили осуществить синтез новых дителлуретанов, 1-теллурациклогекс-3-енов и 2-теллурабицикло[2.2.1]гепт-5-енов. Получены новые комплексы теллурокарбонильных производных с соединениями переходных металлов и изучены их реакции. Показано, что в полярных растворителях типа ТГФ при низких температурах теллурокарбоновые кислоты существуют в теллуроксоформе. Меньшее развитие получила химия теллурозфиров и теллурамидов. Перспективными представляются разработка новых методов получения соединений со связями C=Te и исследование возможностей их применения при синтезе теллуросодержащих гетероциклов, а также попытки получения стабильных теллуроальдегидов и теллурокетонов путем введения в молекулы заместителей, способных образовывать с группами C=Te внутримолекулярные координационные связи.

В случае фосфинтеллуридов основные успехи относятся к изучению реакционной способности этих соединений: алкилирования, комплексообразования, окисления и пр. Однако наиболее важным является обнаружение и исследование возможностей использования фосфинтеллуридов как синтетических эквивалентов элементного Te. На этом свойстве фосфинтеллуридов основано их применение для низкотемпературного синтеза теллуридов металлов и получения новых типов теллуросодержащих кластеров. Наряду с дальнейшим развитием этих исследований представляется интересным изучение реакций фосфинтеллуридов в качестве теллурирующих агентов для получения некоторых теллурурганических соединений (превращение диорганителлуридов в диорганителлуриды, реакции с галогенсодержащими субстратами и др.).

Обзор написан при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 96–03–32502а) и программой INTAS (грант № 94–4675).

Литература

1. R.A.Zingaro. *J. Organomet. Chem.*, **1**, 200 (1963)
2. M.Minoura, T.Kawashima, R.Okazaki. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 7019 (1993)
3. F.S.Guziec. In *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds. Vol. 2.* (Eds S.Patai, Z.Rappoport). Wiley-Interscience, New York, 1987. P.215

4. W.W.DuMont, R.Hensel, S.Kubiniok, L.Lange. In *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds. Vol.2.* (Eds S.Patai, Z.Rappoport). Wiley-Interscience, New York, 1987. P.591
5. H.B.Singh, N.Sudha. *Polyhedron*, **15**, 745 (1996)
6. W.R.McWhinnie, I.D.Sadekov, V.I.Minkin. *Sulfur Rep.*, **18**, 295 (1996)
7. И.Д.Садеков, В.И.Минкин. *Успехи химии*, **64**, 527 (1995)
8. K.J.Irgolic. *The Organic Chemistry of Tellurium*. Gordon and Breach, New York, 1974
9. И.Д.Садеков, А.А.Максименко, В.И.Минкин. *Химия теллурических соединений*. Изд-во РГУ, Ростов-на-Дону, 1983
10. R.E.Lyons, E.D.Scudder. *Chem. Ber.*, **64**, 530 (1931)
11. N.Kambe, K.Kondo, S.Morita, S.Murai, N.Sonoda. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **19**, 1009 (1980)
12. N.Kambe, T.Inagaki, N.Miyoshi, A.Ogawa, N.Sonoda. *Chem. Lett.*, 1171 (1987)
13. R.Okazaki, M.Minoura, T.Kawashima. *Chem. Lett.*, 1047 (1993)
14. M.Minoura, T.Kawashima, N.Tokito, R.Okazaki. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 123 (1996)
15. G.Silvey, W.Hardy, C.H.Townes. *Phys. Rev.*, **87**, 236 (1952)
16. F.O.Rice, A.L.Glasebrook. *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 2381 (1934)
17. T.G.Pearson, R.H.Purcell, G.S.Saigh. *J. Chem. Soc.*, 409 (1938)
18. F.D.Williams, F.X.Dunbar. *J. Chem. Soc., D*, 459 (1968)
19. C.W.Dirk, D.Nalewajek, G.B.Blanchet, H.Schaffer, F.Moraes, R.M.Boyse, F.Wudl. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 675 (1985)
20. И.Д.Садеков, Б.Б.Ривкин, А.А.Максименко, В.И.Минкин. *Журн. орг. химии*, **22**, 2615 (1986)
21. T.Nogami, Y.Tasaka, K.Inoue, H.Mikava. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 269 (1985)
22. M.Segi, T.Koyama, Y.Takata, T.Nakajima, S.Suga. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 8749 (1989)
23. P.Denilf, B.Bildstein. *J. Organomet. Chem.*, **453**, 53 (1993)
24. I.D.Sadekov, V.I.Minkin. *Adv. Heterocycl. Chem.*, **63**, 2 (1995)
25. S.L.Bender, N.F.Haley, H.R.Luss. *Tetrahedron Lett.*, **22**, 1495 (1981)
26. В.З.Лайшев, М.Л.Петров, А.А.Петров. *Журн. орг. химии*, **17**, 2064 (1981)
27. M.V.Lakshmikantham, M.P.Cava, M.Albeck, L.Engman, P.Carroll, J.Bergman, F.Wudl. *Tetrahedron Lett.*, **22**, 4199 (1981)
28. M.V.Lakshmikantham, M.P.Cava, M.Albeck, L.Engman, F.Wudl, E.Aharon-Shalom. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 828 (1981)
29. G.Erker, R.Hock, R.Nolte. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 624 (1988)
30. G.Erker, R.Hock. *Angew. Chem.*, **101**, 181 (1989)
31. T.G.Back, B.P.Dyck, M.Parvez. *J. Org. Chem.*, **60**, 703 (1995)
32. T.G.Back, B.P.Dyck, M.Parvez. *J. Org. Chem.*, **60**, 4657 (1995)
33. P.Boese, A.Haas, C.Limberg. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1378 (1991)
34. P.Boese, A.Haas, C.Limberg. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2547 (1993)
35. H.Fisher, S.Zeuner. *J. Organomet. Chem.*, **252**, C63 (1983)
36. H.Fisher, A.Fruh, C.Troll. *J. Organomet. Chem.*, **415**, 211 (1991)
37. H.Fisher, U.Gerbing. *J. Organomet. Chem.*, **299**, C7 (1986)
38. H.Fisher, J.Pashalidis. *J. Organomet. Chem.*, **348**, C1 (1988)
39. J.Wolf, R.Zolk, U.Schubert, H.Werner. *J. Organomet. Chem.*, **340**, 161 (1988)
40. G.R.Clark, K.Mardsen, W.R.Roper, L.J.Wright. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 1206 (1980)
41. W.A.Herrmann, C.Hecht, M.L.Ziegler, B.Balbach. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 686 (1984)
42. M.Herberhold, D.Reiner, D.Neugebauer. *Angew. Chem.*, **95**, 46 (1983)
43. W.A.Herrmann, J.Weichmann, R.Serrano, K.Bleischmitt, H.Pfisterer, M.L.Ziegler. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **22**, 314 (1983)
44. C.E.L.Headford, W.R.Roper. *J. Organomet. Chem.*, **244**, C53 (1983)
45. A.F.Hill, W.R.Roper, J.M.Waters, A.H.Wright. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 5939 (1983)
46. W.Paul, H.Werner. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **22**, 316 (1983)
47. H.Werner, W.Paul, W.Knaup, J.Wolf, G.Muller, J.Riede. *J. Organomet. Chem.*, **358**, 95 (1988)
48. S.Kato, Y.Kawahara, H.Kageyama, R.Yamada, O.Niyomura, T.Murai, T.Kanda. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 1262 (1996)
49. Y.Kawahara, S.Kato, T.Kanda, T.Murai, M.Ebihara. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68**, 3507 (1995)
50. S.Kato, H.Sasaki, M.Yagihara. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **67**, 27 (1992)
51. T.Kanda, S.Nakaiida, S.Murai, S.Kato. *Tetrahedron Lett.*, **30**, 1829 (1989)
52. S.Kato, H.Kageyama, T.Kanda, T.Murai, T.Kawamura. *Tetrahedron Lett.*, **31**, 3587 (1990)
53. T.Kakigano, T.Kanda, M.Ishida, S.Kato. *Chem. Lett.*, 475 (1987)
54. A.G.M.Barrett, D.H.R.Barton, R.W.Read. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 645 (1979)
55. A.G.M.Barrett, R.W.Read, D.H.R.Barton. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2191 (1980)
56. D.H.R.Barton, S.W.McCombie. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1574 (1975)
57. A.G.M.Barrett, R.W.Read, D.H.R.Barton. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2184 (1980)
58. T.Severengiz, W.W.DuMont, D.Lenoir, H.Voss. *Angew. Chem.*, **97**, 1051 (1985)
59. S.Kato, T.Murai, M.Ishida. *Org. Prep. Proc. Int.*, **18**, 369 (1986)
60. T.M.Severengiz, W.W.DuMont. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 820 (1987)
61. W.W.DuMont, D.Seuring, H.U.Meyer, R.Martens, M.Ostrowski, A.M.Salzen. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **67**, 11 (1992)
62. K.A.Lerstrup, L.Henriksen. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1102 (1979)
63. D.L.Klayman, R.J.Shine. *J. Org. Chem.*, **34**, 3549 (1968)
64. M.Segi, A.Kojima, T.Nakajima, S.Suga. *Synlett*, 105 (1991)
65. U.Berg, L.Henriksen, K.A.Lerstrup, J.Sandstrom. *Acta Chem. Scand., Ser. B*, **36**, 19 (1982)
66. M.F.Lappert, T.R.Martin, G.M.McLaughlin. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 635 (1980)
67. М.З.Гиршович, А.В.Ельцов. *Журн. орг. химии*, **39**, 941 (1969)
68. O.Foss. *Acta Chem. Scand.*, **4**, 1241 (1950)
69. D.L.J.Clive, P.L.Beaulieu. *J. Org. Chem.*, **47**, 1124 (1982)
70. D.L.J.Clive, S.M.Menchen. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 658 (1977)
71. R.A.Zingaro, B.H.Steeves, K.J.Irgolic. *J. Organomet. Chem.*, **4**, 320 (1965)
72. A.M.Brodie, G.A.Rodley, C.J.Wilkins. *J. Chem. Soc. A*, 2927 (1969)
73. W.W.DuMont. *Z. Naturforsch. B, Chem. Sci.*, **40**, 1453 (1985)
74. G.N.Chremos, R.A.Zingaro. *J. Organomet. Chem.*, **22**, 637 (1970)
75. T.Austad, T.Rod, K.Ase, J.Songstad, A.H.Norbury. *Acta Chem. Scand.*, **27**, 1939 (1973)
76. S.Pohl. *Z. Naturforsch. B, Chem. Sci.*, **33**, 610 (1978)
77. S.Pohl. *Z. Naturforsch. B, Chem. Sci.*, **34**, 256 (1979)
78. C.Romming, A.J.Iversen, J.Songstad. *Acta Chem. Scand., Ser. A*, **34**, 333 (1980)
79. C.Romming, K.Maartmann-Moe, J.Songstad. *Acta Chem. Scand., Ser. A*, **38**, 349 (1984)
80. N.Kuhn, H.Schumann, G.Wolmershauser. *Z. Naturforsch. B, Chem. Sci.*, **42**, 674 (1987)
81. R.W.Alcock. *Adv. Inorg. Chem., Radiochem.*, **15**, 1 (1972)
82. Н.П.Гречкин, И.А.Нуретдинов, Н.А.Буина. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 169 (1969)
83. И.А.Нуретдинов, Э.И.Логинова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2827 (1973)
84. F.Rauchle, W.Pohl, B.Blaich, J.Goubeau. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **75**, 66 (1971)
85. P.A.W.Dean. *Can. J. Chem.*, **57**, 754 (1979)
86. M.Bochmann, G.S.Bwembya, N.T.Whilton, X.Song, M.B.Hursthouse, S.J.Coles, A.Karaulov. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1887 (1995)
87. Э.И.Логинова, И.А.Нуретдинов, Ю.А.Петров. *Теорет. и эксперим. химия*, **10**, 75 (1974)
88. K.Diemert, W.Kuchen, J.Kutter. *Phosphorus, Sulfur Relat. Elem.*, **15**, 155 (1983)
89. O.J.Scherer, G.Schnabl. *Chem. Ber.*, **109**, 2996 (1976)
90. R.Keat, D.G.Thompson. *J. Organomet. Chem.*, **141**, C13 (1977)
91. O.J.Scherer, G.Schnabl. *Angew. Chem.*, **89**, 500 (1977)
92. M.Wieber, H.U.Werther. *Monatsh. Chem.*, **99**, 1153 (1968)
93. E.Gryszkiewicz-Trochimowski, J.Quinchon, O.Gryszkiewicz-Trochimowski. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1794 (1960)

94. А.И.Разумов, Б.Г.Лиорбер, М.Б.Газизов, З.М.Хамматова. *Журн. общ. химии*, **34**, 1851 (1964)
95. K.Issleib, W.Mogelin, A.Balszuweit. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **530**, 16 (1986)
96. H.G.Mardersteig, H.Nothe. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **375**, 272 (1970)
97. Д.Пурдела, Р.Вылчану. *Химия органических соединений фосфора*. Химия, Москва, 1972. С.752
98. D.H.Brown, R.J.Cross, D.Millington. *J. Organomet. Chem.*, **125**, 219 (1977)
99. W.W.DuMont, H.J.Kroth. *J. Organomet. Chem.*, **113**, C35 (1976)
100. W.W.DuMont, H.J.Kroth. *Z. Naturforsch. B, Chem. Sci.*, **36**, 332 (1981)
101. W.W.DuMont. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **19**, 554 (1980)
102. C.Glidewell, E.J.Leslie. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 527 (1977)
103. N.Kuhn, H.Schumann. *Phosphorus, Sulfur Relat. Elem.*, **26**, 199 (1986)
104. N.Kuhn, H.Schumann, G.Wolmershäuser. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1595 (1985)
105. N.Kuhn, H.Schumann, R.Boese. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1257 (1987)
106. C.Kollemann, F.Sladky. *J. Organomet. Chem.*, **396**, C1 (1990)
107. L.Huang, R.A.Zingaro, E.A.Meyers, J.F.Reibenspies. *Heteroatom. Chem.*, **7**, 57 (1996)
108. E.W.Aincough, A.M.Brodie, A.R.Furness. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2360 (1973)
109. N.Kuhn, H.Schumann. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 541 (1987)
110. N.Kuhn, H.Schumann. *J. Organomet. Chem.*, **304**, 181 (1986)
111. J.Brennan, R.Andersen, A.Zalkin. *Inorg. Chem.*, **25**, 1761 (1986)
112. M.L.Steigerwald, C.R.Sprinkle. *Organometallics*, **7**, 245 (1988)
113. G.N.Pain, G.I.Christiancz, R.S.Dickson, G.B.Deacon, B.O.West, K.McGregor, R.S.Rowe. *Polyhedron*, **9**, 921 (1990)
114. C.B.Murray, D.J.Norris, M.G.Bawendi. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 8706 (1993)
115. W.E.Piers, L.R.McGillivray, M.Zaworotko. *Organometallics*, **12**, 4723 (1993)
116. W.E.Piers. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 309 (1994)
117. W.E.Piers, D.J.Parks, L.R.McGillivray, M.J.Zaworotko. *Organometallics*, **13**, 4547 (1994)
118. W.E.Piers, G.Ferguson, J.F.Gallagher. *Inorg. Chem.*, **33**, 3784 (1994)
119. K.McGregor, G.B.Deacon, R.S.Dickson, G.D.Fallon, R.S.Rowe, B.O.West. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1293 (1990)
120. A.P.Colemann, R.S.Dickson, G.B.Deacon, G.D.Fallon, M.Ke, K.McGregor, B.O.West. *Polyhedron*, **13**, 1277 (1994)
121. M.L.Steigerwald, C.E.Rice. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 4228 (1988)
122. M.L.Steigerwald, T.Siegrist, S.M.Stuczynski. *Inorg. Chem.*, **30**, 4940 (1991)
123. M.L.Steigerwald, T.Siegrist, S.M.Stuczynski. *Inorg. Chem.*, **30**, 2256 (1991)
124. G.Llabres, O.Dideberg, L. Dupont. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **28**, 2438 (1972)
125. B.Hessen, T.Siegrist, T.Palstra, S.M.Tanzler, M.L.Steigerwald. *Inorg. Chem.*, **32**, 5165 (1993)
126. J.F.Corrigan, S.Balter, D.Fenske. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 729 (1996)
127. J.G.Brennan, T.Siegrist, S.M.Stuczynski, M.L.Steigerwald. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 9240 (1989)
128. M.L.Steigerwald, T.Siegrist, S.M.Stuczynski, Y.U.Kwon. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 3155 (1992)
129. J.G.Brennan, T.Siegrist, S.M.Stuczynski, M.L.Steigerwald. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 9233 (1990)
130. G.C.Bwembya, X.Song, M.Bochmann. *Adv. Mater.*, **7**, 11 (1995)
131. M.Bochmann, G.C.Bwembya, M.B.Hursthouse. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2813 (1995)
132. J.M.Fisher, W.E.Piers, S.D.Batchilder, D.P.Susan, M.J.Zaworotko. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 283 (1996)
133. J.M.Fisher, W.E.Piers, L.R.McGillivray, M.J.Zaworotko. *Inorg. Chem.*, **34**, 2499 (1995)
134. A.Bondi. *J. Phys. Chem.*, **68**, 441 (1964)
135. R.R.Carlson, D.W.Meek. *Inorg. Chem.*, **13**, 1741 (1974)
136. Ю.Я.Боровиков, Е.В.Рыльцев, И.Е.Болдескул, Н.Г.Фещенко, Ю.П.Маковецкий, Ю.П.Егоров. *Журн. общ. химии*, **40**, 1957 (1970)
137. И.Д.Садеков, Л.Е.Рыбалкина, Д.Я.Мовшович, С.Б.Булгаревич, В.А.Коган. *Успехи химии*, **60**, 1229 (1991)
138. F.Watari. *Inorg. Chem.*, **20**, 1776 (1981)
139. C.H.W.Jones, R.D.Sharma. *Organometallics*, **6**, 1419 (1987)

THE ORGANIC DERIVATIVES OF MONOCOORDINATED TELLURIUM

I.D.Sadekov, A.A.Maksimenko, V.L.Nivorozhkin

*Research Institute of Physical and Organic Chemistry of the Rostov State University,
194/2, Prosp. Stachki, 344090 Rostov-on-Don, Russian Federation, Fax +7(863)228-5667*

Data on synthetic methods, structure and reactivity of organic derivatives of monocoordinated tellurium, namely, compounds containing C=Te bond and phosphine tellurides $R_3P=Te$ are systematized and generalized. The application of latter compounds as synthetic equivalents of elemental tellurium for preparation of metal tellurides is reviewed.

Bibliography — 139 references.

Received 3th June 1997