

Стабильные теллуры и их металлические производные

И.Д.Садеков, А.В.Захаров

Научно-исследовательский институт физической и органической химии
Ростовского государственного университета
344090 Ростов-на-Дону, просп. Стачки, 194/2, факс (863) 228–5667

Систематизированы и обобщены данные по методам синтеза, реакциям и строению стабильных ароматических теллуридов и пространственно-затрудненных теллуридов со связями E–TeH (E = C, Si, Ge). Рассмотрены методы получения различных металлических производных теллуридов и их использование для низкотемпературного синтеза теллуридов металлов.
Библиография — 90 ссылок.

Оглавление

I. Введение	999
II. Синтез, реакции и строение теллуридов	999
III. Синтез, реакции и строение теллуридов металлов	1001
IV. Заключение	1012

I. Введение

Теллуриды аналоги спиртов и фенолов — теллуриды (RTeH) — являются сравнительно мало изученным классом теллуридоорганических соединений. Если первые представители этих соединений — алкантиеллуриды — были синтезированы в 1926 г.,¹ то относительно стабильные ароматические теллуриды — 2,4,6-триалкилфенилтеллуриды и трис(триметилсилил)силилтеллуриды — получены только в 1991 г.² За короткий промежуток времени из этих соединений, их аналогов и производных осуществлен синтез широкой серии теллуридов различных металлов. Особый интерес среди них представляют теллуриды на основе пространственно-затрудненных элементоорганических теллуридов (Me₃Si)₃ETeH (E = C, Si, Ge), поскольку их можно использовать для пиролизического синтеза теллуридов металлов. Эти соединения формально не являются теллуридами, поскольку содержат связи E–Te–H (E = Si, Ge). Целесообразность рассмотрения в данном обзоре способов их получения, реакций и спектральных характеристик связана с необычными свойствами этих производных и, в частности, повышенной по сравнению с истинными теллуридами стабильностью в кристаллическом состоянии и в растворах. Кроме того, теллуриды на их основе позволяют осуществлять получение теллуридов металлов при сравнительно низких температурах.^{3–7}

И.Д.Садеков. Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией теллуридоорганических соединений НИИФОХ РГУ. Телефон: (863)228–0894, e-mail: sadek@ipoc.rnd.runnet.ru
Область научных интересов: синтез, строение и реакционная способность теллуридоорганических соединений.

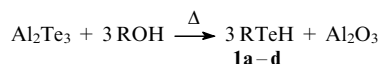
А.В.Захаров. Кандидат химических наук, научный сотрудник той же лаборатории.
Область научных интересов: химия β-теллуридовинилкарбонильных соединений и гетероциклов на их основе.

Дата поступления 17 июня 1999 г.

II. Синтез, реакции и строение теллуридов

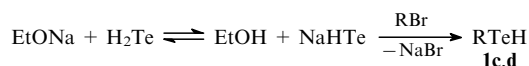
1. Синтез и реакции теллуридов

Первый алкантиеллуриды — этантиеллуриды **1a** — получен высокотемпературным алкогелизмом Al₂Te₃ при 250 °C.¹ Этот метод был позднее усовершенствован Барони.⁸ Для предотвращения окисления образующихся алкантиеллуридов процесс проводят в атмосфере водорода. Суммарная реакция, вероятно, описывается следующим уравнением:



R = Et (**a**), Me (**b**), Pr (**c**), Bu (**d**).

Алкантиеллуриды **1c,d** получены также при взаимодействии соответствующих алкилгалогенидов с раствором этилата натрия, насыщенного теллуридоводородом, при низкой температуре.⁸ Однако метан- и этантиеллуриды **1a,b** синтезировать этим методом не удалось.



R = Pr (**c**), Bu (**d**).

Наиболее общим способом синтеза теллуридов различных типов является взаимодействие их литиевых и натриевых солей (методы их получения обсуждаются в разделе III.1) с протонными кислотами. Так, при обработке метантиеллурида натрия, полученного из диметилдителлурида при расщеплении связи Te–Te натрием в жидком аммиаке, синтезирован метантиеллуриды **1b**.^{9–11} Аналогично получен тридегтерометантиеллуриды **1e**.¹¹



R = Me (**b**), CD₃ (**e**); HX = H₂SO₄, H₃PO₄.

тенденция в изменении величин pK_a объяснена¹⁹ меньшей электроотрицательностью Si (1.9) и Ge (2.0) по сравнению с C (2.5). Для соединений $\text{HM}(\text{SiMe}_3)_3$ ($M = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) значения pK_a увеличиваются в последовательности $\text{Te} > \text{Se} > \text{S}$.¹⁹ Так, теллуrol **4b** как кислота сильнее соответствующего селенола в 10 раз, а тиола — более, чем в 1000 раз. Такая же последовательность в изменении кислотности характерна и для неорганических гидридов соответствующих элементов.²⁷

2. Рентгеноструктурный анализ и спектры ЯМР ^1H и ^{125}Te теллуrolов

Молекулярная и кристаллическая структура трис(трифенилсилил)теллуrolа **4e** определена методом PCA.²⁴ Длина связи $\text{Te}-\text{Si}$ составляет 2.511 Å, а углы $\text{Te}-\text{Si}-\text{C}$ лежат в пределах 106.0–109.6°. В отличие от Ph_3SiOH , существующего в кристалле в форме H -связанных тетрамеров,²⁸ теллуrol **4e** мономерен (подобно трифенилсилилтиолу Ph_3SiSH ²⁹). В кристалле отсутствуют какие-либо укороченные или специфические межмолекулярные контакты меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов элементов. Так, расстояния $\text{Te}\cdots\text{Te}$ составляют 4.64 Å при сумме ван-дер-ваальсовых радиусов 4.40 Å.³⁰ Отсутствие водородных связей в кристалле теллуrolа **4e** является, очевидно, результатом низкой электроотрицательности атома теллура.

Данные по спектрам ЯМР ^1H и ^{125}Te представлены в табл. 1.

Сигналы протонов, связанных с Te , в теллуrolах **4b–e**, содержащих триметилсилильную группу, наблюдаются в значительно более сильных полях ($-6.45 \div -8.82$ м.д.) по сравнению с аналогичными сигналами в спектрах ЯМР ^1H ароматических теллуrolов **2a–c** ($-1.25 \div -2.95$ м.д.) Сопоставление значений химических сдвигов протонов, связанных с халькогеном, в спектрах ЯМР ^1H трис(триметилсилил)-силилхалькогенолов ($\text{Me}_3\text{Si}_3\text{EH}$ ($E = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)) свидетельствует о последовательном низкочастотном сдвиге этих сигналов в ряду $\text{Te} < \text{Se} < \text{S}$.¹⁹

Резонансные сигналы ядер ^{125}Te — дублеты. Они проявляются в очень широкой области (больше 1100 м.д.): от 153.8 м.д. для ароматического теллуrolа **2c** (см.²) до -955 м.д. для трис(триметилсилил)силилтеллуrolа **4b**.^{17–20} Значительный высокочастотный сдвиг для соединения **4b** авторы работы¹⁸ связывают с пониженной электроотрицательностью силильных заместителей по сравнению с ароматическими.

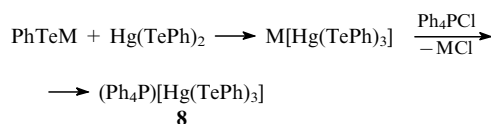
Таблица 1. Данные спектров ЯМР ^1H и ^{125}Te теллуrolов **2** (CDCl_3 , -20°C), **4** (PhH , 20°C) и их аналогов.

Соединение	ЯМР ^1H δ , м.д. (см. ^a)	ЯМР ^{125}Te δ , м.д. (см. ^b)	$J_{\text{Te}-\text{H}}$, Гц	Ссыл- ки
2,4,6- $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{TeH}$ (2a)	-2.68	-91.4	63	2
2,4,6- $\text{Pr}^i_3\text{C}_6\text{H}_2\text{TeH}$ (2b)	-2.95	-134.8	48.6	2
2,4,6- $\text{Bu}^t_3\text{C}_6\text{H}_2\text{TeH}$ (2c)	-1.25	153.8	51.9	2
$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiTeH}$ (4b)	-8.82	-955	74	17–19
	-8.83	-955.1	74.6	20
$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CTeH}$ (4c)	-5.1	-63	101	19
$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{GeTeH}$	-9.02	-940	95	19
Ph_3SiTeH	-6.45	-684	27.4	24
H_3SiTeH^c	-7.46	—	58	31
H_3GeTeH^c	-7.44	—	52	31

^a Приведены химические сдвиги протонов, связанных с Te ; ^b химические сдвиги относительно Me_2Te ; ^c спектры записаны в CDCl_3 при 20°C .³¹

III. Синтез, реакции и строение теллуrolятов металлов

Наиболее изученными представителями теллуrolятов металлов до последнего времени были алкил- или арилтеллуrolяты щелочных металлов: лития, натрия и, в меньшей степени, калия. Эти соединения получали или восстановлением соответствующих дителлуридов, или внедрением теллура по связи $\text{C}-\text{Li}$ органолитиевых производных.^{32–36} Однако они нестабильны и легко окисляются, вследствие чего ни один из этих теллуrolятов не был выделен в индивидуальном состоянии и структурно охарактеризован. Синтезируемые *in situ*, они нашли широкое применение для получения различных классов теллуруорганических соединений и прежде всего дителлуридов и теллуридов. Теллуrolяты ртути(II): $\text{Hg}(\text{TePh})_2$,^{37,38} $\text{Hg}(\text{TeC}_6\text{H}_4\text{Me-4})_2$,³⁸ $\text{Hg}(\text{TeC}_6\text{H}_4-\text{OEt-4})_2$,³⁹ $\text{Hg}(\text{TeBu}^t)_2$,⁴⁰ $\text{Hg}(\text{TeBu}^n)_2$,⁴¹ $\text{Hg}(\text{TeC}_2\text{F}_5)_2$,⁴² $\text{Hg}(\text{TeCF}_3)_2$ (см.⁴³) удавалось выделить в индивидуальном состоянии, однако полимерная природа этих соединений в твердом виде препятствовала их изучению методом PCA. Этим методом удалось исследовать лишь структуру комплексного теллуrolята ртути **8** (синтез описан в работе⁴⁴).⁴⁵



$M = \text{Na}, \text{K}$.

Теллуrolяты ртути растворимы в координирующих растворителях типа 1,2-бис(диэтилфосфино)этана (DEPE) или 1,2-бис(диметилфосфино)метана (DMPE).⁴¹ При соотношении теллуrolят: растворитель = 1:2 образуются координационные полимеры, а при соотношении 1:1 — димерные соединения типа $[\text{Hg}(\text{TePh})_2(\text{DEPE})]_2$.⁴¹ Структура этого соединения была изучена методом PCA.⁴¹ Комплексы такого типа при нагревании в твердом состоянии распадаются с образованием теллурида ртути, фосфина и соответствующего диорганодителлурида;⁴¹ димерные комплексы распадаются при нагревании в растворе.

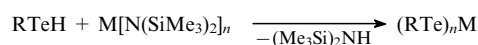
Синтез относительно стабильных теллуrolов, содержащих объемные органические радикалы, осуществлен сравнительно недавно. Только после этого стало возможным планомерное изучение их реакционной способности и свойств теллуrolятов металлов на их основе (наиболее полно эти данные изложены в обзоре⁴).

В данном разделе рассмотрены методы получения, реакции и строение в кристаллическом состоянии теллуrolятов металлов, содержащих объемные органические радикалы. Обсуждение ограничено теллуrolятами, в которых атомы металлов связаны только с атомами теллура. Теллуrolяты других типов, например теллуrolяты циклопентадиенильных производных металлов, подробно не рассматриваются (сведения о них можно почерпнуть из обзора⁴).

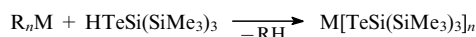
1. Общие методы получения теллуrolятов металлов

К настоящему времени описано четыре основных метода получения теллуrolятов металлов, выделенных в индивидуальном состоянии и в ряде случаев охарактеризованных с помощью метода PCA.

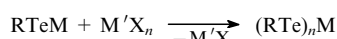
1. Реакция теллуrolиза связи $\text{M}-\text{N}$ в N -триметилсилиламидах металлов стабильными свободными теллуrolами (применяется чаще всего).



Этим методом получены теллуrolыты Li ,^{18,19} Na ,¹⁸ K ,¹⁸ Ca ,^{46–48} Sr ,^{46,47} Ba ,^{46,47} Zn ,^{17,49,50} Cd ,^{2,49} Hg ,^{49,51} Mn(II) ,^{52,53} Sn(II) ,⁵⁴ Pb(II) ,⁵⁴ Fe(II) ,⁵² двухвалентных лантаноидов (Eu ,⁵⁵ Sm ,⁵⁵ Yb ,⁵⁵), трехвалентных лантаноидов (La ,⁵⁶ Ce ,⁵⁶), а также Al(III) ,⁵⁷ Sb(III) ,⁵⁷ (для синтеза $\text{Sb}[\text{TeSi}(\text{SiMe}_3)_3]_3$ был использован $\text{Sb}(\text{NMe}_2)_3$), Bi(III) .⁵⁷ Теллуrolыты Mg ,^{46,47} Zn ,¹⁷ In(III) ,⁵⁷ Tl(I) ,⁵⁷ Zr(IV) ,⁵⁸ и Hf(IV) ,⁵⁸ получены теллуrolлизом связей $\text{M}—\text{C}$ в металлалкилах или циклопентадиенильных производных металлов с использованием трис(триметилсилил)силилтеллуrolа (**4b**).



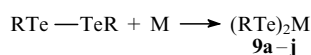
2. Реакция обмена теллуrolытов металлов, чаще всего литевых производных, с галогенидами металлов. Она также имеет достаточно общий характер.



$\text{M} = \text{Li}, \text{Na}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$.

Этим методом получены теллуrolыты Cu(I) ,⁵⁹ Au(I) ,⁶⁰ Cd ,⁶¹ Hg ,^{49,51} Mn(II) ,⁵² Fe(II) ,⁵² Co(I) ,⁵² Cr(II) ,⁵² Ga(III) ,⁵⁷ и In(I) .⁵⁷ Теллуrolыты натрия использовали для синтеза теллуrolытов Zn и Cd .⁶² Для получения теллуrolытов двухвалентных лантаноидов (Yb , Sm и Eu ,^{63,64}) применяли калиевые производные стерически затрудненных теллуrolов, так как при использовании литевых или натриевых солей образующиеся в процессе реакций обмена галогениды лития или натрия невозможно отделить от теллуrolытов лантаноидов.

3. Восстановление соответствующих дителлуридов триэтилборгидридом лития,^{61,65} амальгамами натрия^{18,61,66} или калия,¹⁸ трис(*втор*-бутил)боргидридом калия^{61,66} позволяет синтезировать теллуrolыты щелочных металлов со стерически затрудненными лигандами. Внедрение некоторых металлов (Hg ,^{37–39,41–43,51} Cd ,⁴³ и Yb ,⁶⁷) по связи $\text{Te}—\text{Te}$ дителлуридов также является реакцией восстановления. Этот метод использовали в основном для получения теллуrolытов металлов **9a–f, i, j**, содержащих при атоме теллура не слишком объемные заместители. Однако этим методом синтезированы и теллуrolыты **9g, h, j**.⁵¹



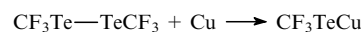
Соединение 9	M	R	Ссылки
a	Hg	Ph	37, 38
b	Hg	4-MeC ₆ H ₄	38
c	Hg	4-EtOC ₆ H ₄	39
d	Hg	Bu	41
e	Hg	C ₂ F ₅	42
f	Hg	CF ₃	43
g	Hg	2,4,6-Me ₃ C ₆ H ₂	51
h	Hg	2,4,6-Pr ₃ C ₆ H ₂	51
i	Cd	CF ₃	43
j	Yb	Ph	67

Следует отметить, что если димезитилдителлурид в толуоле легко реагирует с металлической ртутью при комнатной температуре без растворителя, образуя мезитилтеллуrolыт ртуты **9g**,⁵¹ то реакцию ди(2,4,6-триизопропилфенил)дителлурида проводят в таком полярном растворителе, как метанол, при комнатной температуре. Она обратима, и теллуrolыт **9h** при нагревании в метаноле или перекристаллизации из неполярных растворителей распадается на соответствующий дителлурид и металлическую ртуть. Все попытки получить бис(2,4,6-три-*прет*-бутилфенил)теллуrolыт ртуты взаимодействием соответствующего дителлурида с металлической ртутью были безуспешны.⁵¹

Ди(фенилтеллуrolыт)иттербия получали в жидком аммиаке. После испарения растворителя и экстракции пири-

дином выделили комплекс состава $(\text{PhTe})_2\text{Yb}(\text{Py})_5$.⁶⁷ Попытки получения теллуrolыта Yb(III) взаимодействием хлорида Yb(III) с фенилтеллуrolытом натрия не увенчались успехом, поскольку Yb(III) восстанавливался до Yb(II) и единственным продуктом реакции был тот же самый комплекс двухвалентного $\text{Yb}—(\text{PhTe})_2\text{Yb}(\text{Py})_5$.⁶⁷

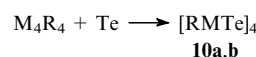
Трифторметилтеллуrolыт Cu(I) является единственным теллуrolытом меди(I), полученным внедрением меди по связи $\text{Te}—\text{Te}$.⁴³



При кипячении диарилдителлуридов с порошком меди в диоксане происходит элиминирование одного атома теллура и образуются диарилтеллуриды с практически количественными выходами.^{35,36}

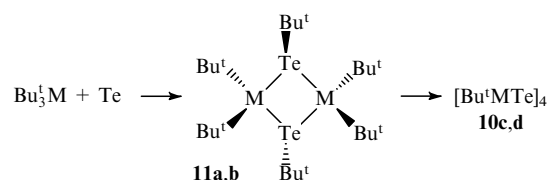
4. Внедрение теллура по связи $\text{C}—\text{Li}$ соответствующих литевых производных использовано для получения литевых производных некоторых стерически затрудненных теллуrolов.^{17–20,23,61,68}

Так, взаимодействием органических производных Al(I) ,⁶⁹ и In(I) ,⁷⁰ с элементарным теллуrom в толуоле или гексане синтезированы соединения **10a, b** с выходами > 80%. В структуре обоих соединений содержатся искаженные гетерокубановые молекулярные остовы M_4Te_4 ($\text{M} = \text{Al}, \text{In}$) (данные PCA).^{69,70}



$\text{M} = \text{Al}, \text{R} = \text{C}_5\text{Me}_5$ (**a**); $\text{M} = \text{In}, \text{R} = (\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}$ (**b**).

Внедрение Te по связи $\text{M}—\text{C}$ трис(*прет*-бутил)галлия^{71,72} и алюминия⁷¹ осуществляется при перемешивании смеси реагентов в толуоле при комнатной температуре. При этом образуются теллуrolыты **11a, b** с выходами ~ 60%. В кипящем толуоле получают соединения **10c, d**; они же образуются при нагревании димеров **11a, b**.⁷² Строение теллуrolыта алюминия **11b** определено методом PCA.⁷¹

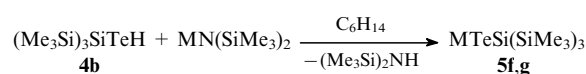


$\text{M} = \text{Ga}$ (**10c, 11a**), Al (**10d, 11b**).

Третий и четвертый метод применяют реже, поскольку они позволяют получать теллуrolыты ограниченного числа металлов.

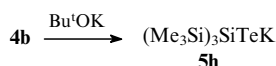
2. Теллуrolыты щелочных металлов

Для синтеза теллуrolытов щелочных металлов использованы методы 1, 3 и 4 (главным образом два последних). Теллуrolлизом бис(триметилсилиламинов) лития и натрия трис(триметилсилил)силилтеллуrolом **4b** синтезированы теллуrolыты лития **5f**¹⁸ и натрия **5g**.¹⁸ При проведении реакций в гексане получают теллуrolыты щелочных металлов, не координированные молекулами растворителей или донорными лигандами.

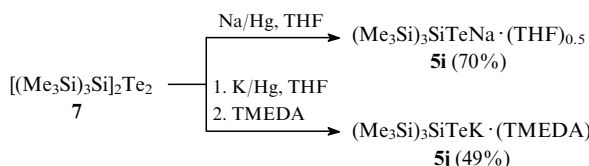


$\text{M} = \text{Li}$ (**f**, 54%), Na (**g**, 61%).

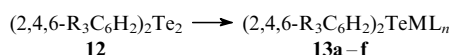
Теллуrolыт калия **5h** получен реакцией теллуrolа **4b** с Bu^tOK .¹⁸



Теллурилаты щелочных металлов, содержащие объемные трис(триметилсилил)силильные или арильные заместители, получены восстановлением соответствующих дителлуридов (метод 3). Реакции обычно проводят в ТГФ при комнатной температуре; образующиеся теллурилаты выделяют в виде комплексов с ТГФ или другими донорными лигандами. Так, восстановление амальгамой калия или натрия дителлурида **7** дает теллурилаты **5i,j** в виде комплексов с ТГФ или тетраметилэтилендиамином (ТМЭДА).¹⁸



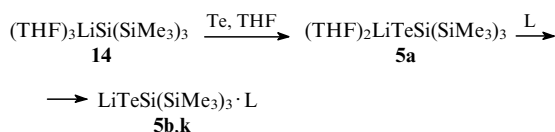
Реакция дителлуридов **12** ($R = Me, Pr^i$) с триэтилборгидридом лития в ТГФ,⁶¹ с амальгамой натрия в присутствии ТМЭДА^{61,66} или ДМЭ,⁶¹ а также с трис(вторбутил)боргидридом калия либо в ТГФ,⁶¹ либо с последующей обработкой краун-эфиром (18-С-6),⁶⁶ дает комплексы теллурилатов **13a–f**.



Соединение 13	Восстановитель	R	M	L	n	Выход, %
a	LiBEt ₃ H	Me	Li	THF	1.5	80
b	LiBEt ₃ H	Pr ⁱ	Li	THF	2.5	48
c	Na/Hg	Me	Na	TMEDA	2	80
d	Na/Hg	Pr ⁱ	Na	DME	1	64
e	KBu ₃ BH	Pr ⁱ	K	THF	1.33	40
f	KBu ₃ BH	Pr ⁱ	K	18-С-6	1	47

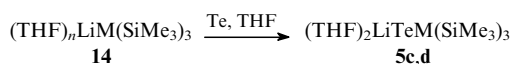
Для получения комплексов теллурилатов лития используют также реакцию элементарного теллура с литийорганическими соединениями.

Комплексы **5b,k** получены взаимодействием порошкообразного теллура с литийорганическим соединением **14**.¹⁸

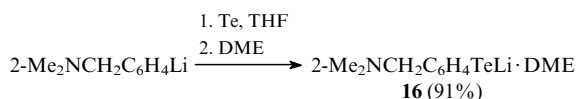
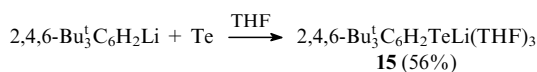


L = DME (**5b**, 82%), 12-С-4 (**k**, 79%).

Реакция литиевого производного **14** с Те в ДМЭ дает комплекс **5b** с выходом 72%.²⁰ Аналогичной реакцией синтезированы комплексы теллурилатов **5c,d**,¹⁹ **15**^{61,68} и **16**.⁶¹



M = C (**c**, 56%), Ge (**d**, 48%).

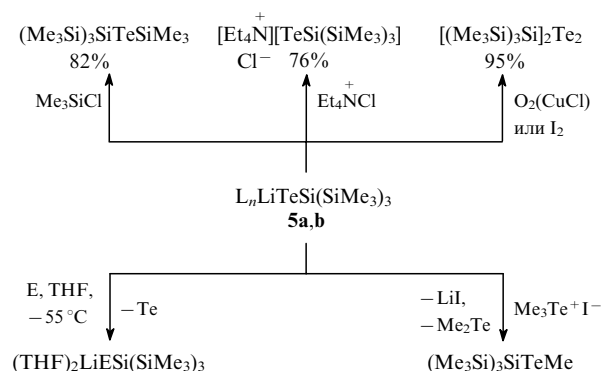


Комплексы теллурилатов щелочных металлов, содержащих объемные заместители, термически стабильны при комнатной температуре и могут храниться без разложения в

инертной атмосфере длительное время. Однако они быстро окисляются в твердом состоянии и в растворах кислородом воздуха, давая соответствующие дителлуриды. Как видно из приведенных реакций, ТГФ в составе комплексов легко замещается более сильными донорными лигандами: ДМЭ, ТМЭДА, 18-С-6, 12-С-4.

Некоторые реакции, изученные на примере теллурилатов щелочных металлов **5a**^{17–19} и **5b**,²⁰ приведены на схеме 1.

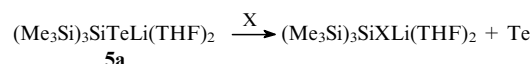
Схема 1



E = Se (93%), S (90%).

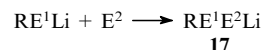
Известно,³⁶ что алкил- и арилтеллурилаты лития и натрия окисляются до соответствующих дителлуридов. Поведение трис(трифенилсилил)силителлуриата лития (**5e**) в этом отношении необычно.²⁴ При его окислении кислородом воздуха или при реакции с CuCl образуется только $(Ph_3Si)_2Te$.²⁴

Реакции обмена теллура в диарилдителлуридах³⁶ и некоторых теллуросодержащих гетероциклах⁷³ на серу или селен известны давно. Они протекают при высоких температурах. Теллурилат **5a** взаимодействует с S или Se при $-55^\circ C$. На этом основании авторы работы¹⁹ считают реакцию теллурилата **5a** с селеном и серой (реакция метатезиса), приводящую к трис(триметилсилил)силителлуриату и -тиоляту лития, новым типом реакций в химии халькогенов.



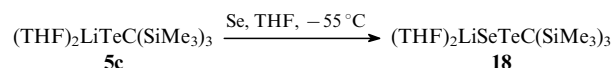
X = Se, S.

Взаимодействие теллурилата **5a** с халькогенами протекает путем замещения теллура более легким халькогеном. Известно, что при реакции алкил- и арилхалькогенолятов лития более легкие халькогены внедряются по связи более тяжелого халькогена с литием, давая халькогенилхалькогеноляты лития **17**.⁷⁴



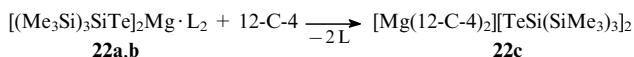
E¹ = Te; E² = Se, S; E¹ = Se, E² = S.

В отличие от трис(триметилсилил)силителлуриата лития **5a**, углеродный аналог этого соединения — трис(триметилсилил)метилтеллурилат лития **5c** реагирует с селеном при $-55^\circ C$ с образованием темно-красного раствора, содержащего, согласно спектру ЯМР ¹²⁵Te, теллуридилселенолят лития **18**. При попытке выделить это соединение в твердом состоянии оно разлагается, давая смесь неидентифицированных веществ.¹⁹

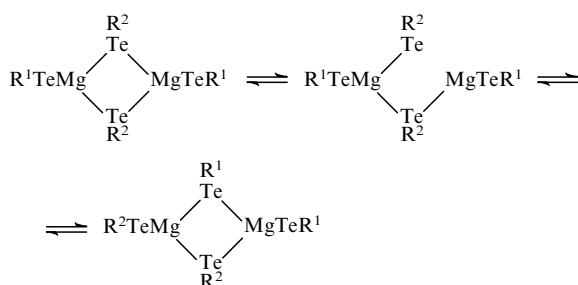


Обменные реакции теллурилатов **5a** и **5c** с цикlopентадиенильными комплексами Ti, Zr и Hf позволили осуществ-

щению как координированного растворителя (пиридин, ТГФ), так и теллуrolытных лигандов; в результате реакции образуется ионный комплекс **22c**.^{46, 47}



Спектры ЯМР ^1H в толуоле- d_8 магниевого теллуrolыта **22j** свидетельствуют о стереохимической нежесткости последнего в растворе.⁴⁷ При 20°C в спектре ЯМР ^1H наблюдается синглетный сигнал, который уширяется при понижении температуры и расщепляется на два пика при -90°C .⁴⁷ Это является, вероятно, результатом медленного в шкале времени ЯМР при низкой температуре внутримолекулярного обмена мостиковых и терминальных лигандов в димерной структуре теллуrolыта.⁴⁷



В спектрах ЯМР ^{125}Te пиридиновых аддуктов **22b, c, g, i** сигналы ядер ^{125}Te находятся в сравнительно узкой области: $-1578 \div -1405$ м.д.^{46, 47} (табл. 2).

Молекулярные и кристаллические структуры теллуrolытов **22a**,^{46, 47} **22d**^{46–48} и **22i**⁴⁷ изучены методом РСА.

В магниевом теллуrolыте **22a** атом Mg имеет тетраэдрическое окружение и связан с атомами кислорода двух молекул ТГФ и двумя атомами теллура.^{46, 47} Длины связей Mg—Te близки (2.720 и 2.714 Å), расстояния Mg—O равны 2.035 – 2.038 Å, а углы Te—Mg—Te и O—Mg—O — 135.48 и 94.8° . Углы Te—Mg—O неэквивалентны и для каждого из атомов теллура обнаружен один большой (111.77 и 144.37°) и один малый (96.37 и 94.79°) угол. Это может быть обусловлено стерическим отталкиванием от НЭП атомов теллура, хотя не исключается и эффект кристаллической упаковки.^{46, 47}

Результаты двух независимых кристаллографических исследований (работы^{46, 48}) кальциевого теллуrolыта **22d** совпадают между собой. Координационный полиэдр при атоме Ca — искаженный октаэдр. Расстояние Ca—Te равно 3.19 Å, а расстояния Ca—O составляют 2.36 и 2.41 Å. Теллуровые лиганды находятся в *транс*-положении; угол Ca—Te—Si 128.5° .

В бариевом теллуrolыте **22i** пять пиридиновых лигандов находятся в экваториальной плоскости, а два теллуровых — в аксиальном положении. Расстояния Ba—Te равны 3.38 Å, Ba—N (среднее значение) — 2.888 Å; угол Ba—Te—Ba составляет 171.9° (см.⁴⁷).

4. Теллуrolыты алюминия, галлия, индия, сурьмы и висмута

В этом разделе обсуждаются методы получения теллуrolытов алюминия, галлия и индия с объемными заместителями у атома теллура.

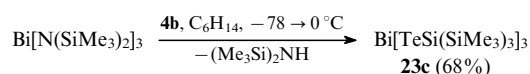
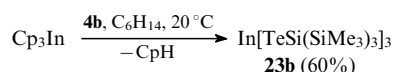
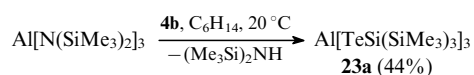
Для синтеза теллуrolытов элементов IIIA группы использован теллуrolиз связей N—M или C—M теллуrolом **4b** (метод 1).⁵⁷ Таким способом были получены теллуrolыты Al **23a**, In(III) **23b** и Bi(III) **23c**.

Таблица 2. Данные спектров ЯМР ^{125}Te теллуrolытов металлов.^a

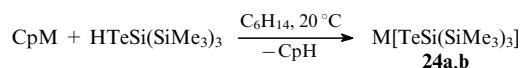
Соединение	Растворитель	δ , м.д.	Ссылки
$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiTeLi}(\text{THF})_2$ (5a)	C_6D_6	-1622	18, 19
$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiTeLi}(\text{THF})$	C_7D_8	-1578	19
$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiTeLi}(\text{DME})$ (5b)	C_6D_6	-1641	20
$(\text{Ph}_3\text{Si})_2\text{TeLi}(\text{THF})_3$ (5c)	C_6D_6	-1337	24
$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CTeLi}(\text{THF})_2$ (5c)	C_7D_8	-287	19
$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{GeTeLi}(\text{THF})_2$ (5d)	C_6D_6	-1515	19
$2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{TeLi}(\text{THF})_{1.5}$ (13a)	THF	-383.7	2
$2,4,6\text{-Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{TeLi}(\text{THF})_{2.5}$ (13b)	THF	-478.5	2
$2,4,6\text{-Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{TeLi}(\text{THF})_3$ (15)	THF	9.2	2
$2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{TeK}(\text{THF})_{1.3}$	THF- d_8	-296	63
$[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiTe}]_2\text{Mg}(\text{Py})_2$ (22b)	C_6D_6	-1578	46, 47
$[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiTe}]_2\text{Ca}(\text{Py})_4$ (22e)	C_6D_6	-1458	46, 47
$[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiTe}]_2\text{Ca}(\text{THF})_4$ (22d)	THF- d_8	-2204	48
$[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiTe}]_2\text{Sr}(\text{Py})_4$ (22g)	C_6D_6	-1482	46, 47
$[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiTe}]_2\text{Ba}(\text{Py})_5$ (22i)	C_6D_6	-1405	46, 47
$[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiTe}]_3\text{Sb}$ (23d)	C_6D_6	-584	57
$[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiTe}]_3\text{Bi}$ (23c)	C_6D_6	-627	57
$\{[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiTe}]_2\text{Zn}\}_2$ (22k)	C_7D_8	-783 , -1215	49
$\{[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiTe}]_2\text{Cd}\}_2$ (22l)	C_7D_8	-933 , ^b -1338 ^c	49
$[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiTe}]_2\text{Hg}$ (22m)	C_7D_8	-850	49
$[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiTe}]_2\text{Zn}(\text{Py})_2$ (31a)	CDCl_3	-1469	49
$[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiTe}]_2\text{Cd}(\text{DMPE})$ (31d)	CD_2Cl_2	-1565 ^d	49
$[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiTe}]_2\text{Sn}(\text{DMPE})_2$ (33b)	C_7D_8	-1175 ^e	54
$[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiTe}]_2\text{Sn}(\text{PMe}_3)$ (33a)	C_7D_8	-1165 ^f	54
$[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiTe}]_2\text{Fe}(\text{DMPE})_2$ (34c)	C_6D_6	-1189 ^g	52
$[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiTe}]_2\text{Fe}(\text{Cl})(\text{DMPE})$ (36)	C_6D_6	-1350 ^h	52
$[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiTe}]_4\text{Zr}$ (46a)	см. ⁱ	459	4
$[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiTe}]_4\text{Hf}$ (46b)	см. ⁱ	193	4
$[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiTe}]_4\text{Zr}(\text{NCC}_6\text{H}_3\text{Me}_2-2,6)_2$ (48a)	см. ⁱ	203	4
$[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiTe}]_4\text{Hf}(\text{NCC}_6\text{H}_3\text{Me}_2-2,6)_2$ (48b)	см. ⁱ	-14	4
$[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiTe}]_4\text{Zr}(\text{DMPE})$ (49a)	см. ⁱ	151 , -116	4
$[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiTe}]_4\text{Hf}(\text{DMPE})_2$ (49b)	см. ⁱ	128 , -349	4
$[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiTe}]_2\text{Te} = \text{Zr}(\text{DMPE})_2$ (50a)	см. ⁱ	-706 , -1173 , ^j -1197	4
$[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiTe}]_2\text{Te} = \text{Hf}(\text{DMPE})_2$ (50b)	см. ⁱ	-701 , -1212 , ^k -1250	4
$[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiTe}]\text{Au}$ (41b)	C_6D_6	-1112	60
$[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{GeTe}]\text{Au}$ (41c)	C_6D_6	-1093	60
$[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CTe}]_4\text{Au}_4$ (41a)	C_6D_6	-302	60
$[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CTe}]\text{Au}(\text{PPh}_3)$ (42a)	C_6D_6	-148	60
$[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiTe}]_2\text{Yb}(\text{TMEDA})_2$ (55a)	C_6D_6	610	55
$[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiTe}]_2\text{Sm}(\text{TMEDA})_2$ (55b)	C_6D_6	3243	55
$(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{Te})_2\text{Yb}(\text{THF})_2$ (54a)	THF- d_8	-280	64
$(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{Te})_2\text{Yb}(\text{THF})_3$ (54a)	THF- d_8	-270	63
$(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{Te})_2\text{Yb}(\text{diglym})_2$ (54d)	THF- d_8	-260	64
$[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiTe}]_3\text{La}$ (58a)	C_7D_8	1018	56
$[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiTe}]_3\text{La}(\text{DMPE})_2$ (59a)	C_7D_8	-894 , -1074	56
$[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiTe}]_2$ (7)	C_6D_6	-678	18
$(\text{Ph}_3\text{Si})_2\text{Te}$	C_6D_6	-851	24
$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiTeSiMe}_3$ (44)	C_6D_6	-1081	18
$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiTeMe}$	C_6D_6	-637.7	18

^a Приведены химические сдвиги относительно Me_2Te ;

^b $J_{\text{Te}-\text{Cd}} = 1059$ Гц; ^c $J_{\text{Te}-\text{Cd}} = 1821$ Гц; ^d $J_{\text{Te}-\text{Cd}} = 744$ Гц, $J_{\text{Te}-\text{P}} = 137$ Гц; ^e $J_{\text{Te}-\text{P}} = 64$ Гц; ^f $J_{\text{Te}-\text{P}} = 79$ Гц; ^g $J_{\text{Te}-\text{P}} = 80$ Гц; ^h $J_{\text{Te}-\text{P}} = 78$ Гц; ⁱ растворитель не указан; ^j т, $J_{\text{Te}-\text{P}} = 166$ Гц; ^k т, $J_{\text{Te}-\text{P}} = 190$ Гц.

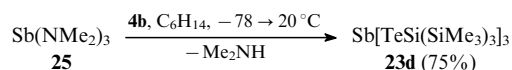


Теллурилизом связей C—M осуществлен синтез теллуридов In(I) **24a** и Tl(I) **24b**. Соединение **24b** было выделено в виде сольвата состава $\text{Ti}[\text{TeSi}(\text{SiMe}_3)_3](\text{C}_6\text{H}_{14})_{0.125}$.

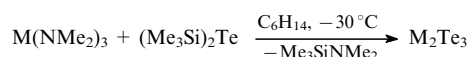


M = In (**a**, 43%), Tl (**b**, 80%).

При получении теллурида Sb(III) **23d** вместо триметилсилиламинного производного сурьмы для теллуриза применяют трис(диметиламино)сурьму (**25**).⁵⁷

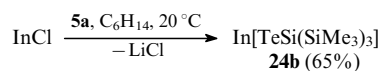
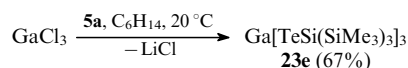


Следует отметить, что трис(диметиламино)производные Sb и Bi являются удобными исходными веществами для низкотемпературного синтеза теллуридов соответствующих элементов. Так, поликристаллические Sb_2Te_3 и Bi_2Te_3 получены с высокими выходами при взаимодействии $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{M}$ (M = Sb, Bi) с бис(триметилсил)теллуридом.⁸⁰



M = Sb, Bi.

Метод 2 — реакция обмена теллуридов металлов с галогенидами металлов — имеет меньшее значение вследствие более низких выходов и меньшей чистоты получаемых соединений. Так, взаимодействием соответствующих хлоридов с трис(триметилсил)силлтеллуридом лития **5a** осуществлен синтез теллуридов Ga(III) **23e** и In(I) **24b**.⁵⁷



Попытки получения теллурида Tl(III) реакцией обмена были безрезультатны, так как в процессе реакции происходит окисление теллурида **5a** до дителлурида **7**.⁵⁷

Теллуриды **23a,b,e** — окрашенные (от желтого до оранжевого цвета) кристаллические соединения, хорошо растворимые в углеводородах. Они чувствительны к действию воздуха и света. Особенно светочувствительными и термически нестойкими являются теллуриды Sb(III) и Bi(III), поэтому их хранят при низких температурах в отсутствие света.⁵⁷

Для производных In(I) и Tl(I) **24a,b** характерна тенденция образовывать сольваты с растворителями (в том числе с гексаном), из которых производят перекристаллизацию. Сольваты стабильны и с трудом теряют молекулы растворителя при нагревании в вакууме.⁵⁷

Реакции теллуридов **23** почти не исследованы. Отмечается,⁵⁷ что теллурид In(III) **23b** реагирует с различными основаниями Льюиса, однако во всех случаях происходит значительное его разложение, в результате которого образуются $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{Te}$ и $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{Te}_2$ (**7**). Взаимодействием теллурида Al **23a** с Cr_2TiCl_2 осуществлен синтез

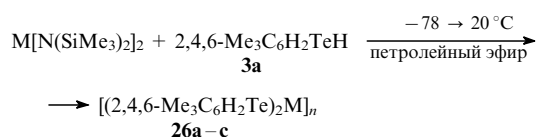
описанного выше титаноцевого теллурида **19c** (выход 44%).⁵⁷

Молекулярная и кристаллическая структура одного из рассмотренных в этом разделе теллуридов — теллурида Ga(III) **23e** — изучена методом PCA.⁵⁷

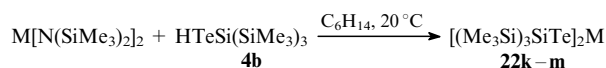
5. Теллуриды цинка, кадмия, ртути

Синтезированы теллуриды цинка, кадмия и ртути, содержащие как обычные алкильные и арильные заместители при атоме теллура, так и объемные арильные и триметилсилильные заместители.

Наиболее общим методом получения теллуридов цинка, кадмия и ртути является теллурилиз ди[бис(триметилсил)амидов] металлов пространственно затрудненными теллуридами **3a**^{2, 50, 51} и **4b**.^{17, 49}

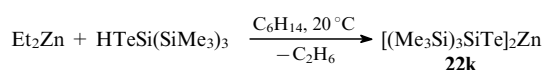


Соединение 26	M	Выход, %	Ссылки
a	Zn	52	50
b	Cd	50	2
c	Hg	65	51

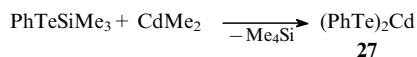
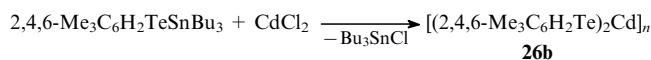


Соединение 22	M	Выход, %	Ссылки
k	Zn	75	17, 49
l	Cd	69	49
m	Hg	82	49

Теллурилиз связи C—Te использован только для синтеза теллурида Zn **22k** (выход количественный).¹⁷

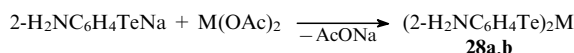


Сравнительно редко применяют реакции деалкилстиллирования (деалкилсиллирования). Они, например, использованы для получения стерически затрудненного теллурида кадмия **26b**² и его фенильного аналога **27**.⁸¹

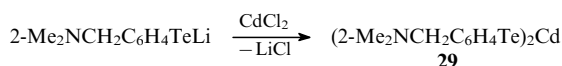


Авторы работы⁸¹ полагают, что станил(сил)арил-теллуриды при синтезе теллуридов металлов различных типов имеют преимущества по сравнению с теллуридами. Действительно, соединения, содержащие связи Te—E—C (E = Si, Sn), гораздо стабильнее теллуридов; они получают с высокими выходами из доступных исходных веществ и хранятся длительное время без разложения.

До сих пор реакции обмена не использовали для получения теллуридов Zn, Cd и Hg со стерически затрудненными арильными заместителями. Однако с помощью этих реакций был осуществлен синтез бис(2-аминофенил)теллуридов Cd и Zn **28a,b**⁶² и теллурида Cd **29**.⁶¹ Они получены с довольно высокими выходами при взаимодействии соответствующих арилтеллуридов лития⁶¹ или натрия⁶² с солями Cd(II) и Zn(II) и являются первыми примерами внутрикомплексных соединений с координационным узлом MN_2Te_2 .

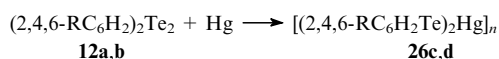


M = Cd (a), Zn (b).



Сравнительно редко использовали реакции обмена для получения теллуrolытов Zn, Cd, Hg, содержащих группу TeSi(SiMe₃)₃. Теллуrolыт Hg **22m** при взаимодействии HgCl₂ с теллуrolытом **5a** был получен с меньшим выходом, чем в реакции теллуrolиза.⁴⁹ Реакции ZnCl₂ и CdBr₂ с теллуrolытом **5a** приводили к комплексам Zn или Cd с растворителем.⁴⁹

Теллуrolытные комплексы **26c,d** получены внедрением Hg по связи Te—Te диарилдителлуридов **12a,b** в метаноле или толуоле.⁵¹

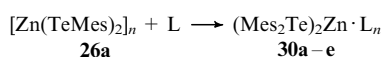


R = Me (**26c**), Prⁱ (**26d**, 90%).

В работе⁵¹ описан синтез теллуrolыта ртути **26c** взаимодействием дителлурида **12a** с Hg[N(SiMe₃)₂]₂ в петролейном эфире при 20 °C (выход продукта реакции не указан). Механизм этой медленно протекающей реакции не ясен; предположение об образовании N₂(SiMe₃)₄ в качестве возможного побочного продукта реакции не подтвердилось. Силиламины цинка и кадмия в подобную реакцию не вступают.⁵¹

Теллуrolыты **26a–d** вследствие их полимерного строения в твердом состоянии почти нерастворимы в полярных, но легко растворяются в сильно координирующих растворителях, таких как ДМСО, ДМФА и пиридин.^{50, 51}

Взаимодействие теллуrolыта цинка **26a** с сильными основаниями Льюиса приводит к тетракоординированным мономерным аддуктам **30a–e**, выделенным в индивидуальном состоянии с выходами 49–62%.⁵⁰ Аддукты **30a–e** более растворимы, чем теллуrolыт **26a**; они сравнительно легко теряют молекулы лигандов при нагревании.

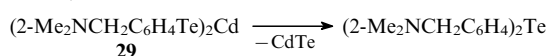
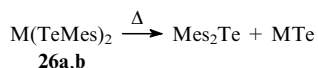


L = PMe₃; n = 1 (**30a**), 2 (**30b**); L = , n = 2 (**30c**);

L = DMPE, n = 1 (**30d**); L = Py, n = 2 (**30e**).

В отличие от теллуrolыта цинка **26a**, ни теллуrolыт кадмия **26b**, ни теллуrolыт ртути **26c** не образуют стабильных аддуктов с пиридином. Это обусловлено повышенной по сравнению с кадмием и ртутью льюисовской кислотностью цинка.⁵⁰

Теллуrolыт цинка **26a** и комплексы **30a–e** при нагревании в твердом состоянии,⁵⁰ а теллуrolыт кадмия **26b** при кипячении в мезителене,² разлагаются с образованием теллуридов — микрокристаллического ZnTe и поликристаллического CdTe. Теллурид кадмия был получен также нагреванием теллуrolыта кадмия **29** при 180 °C в вакууме.⁶¹



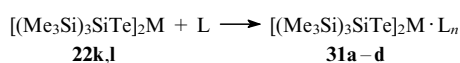
Теллуrolыт ртути **26c** при нагревании распадается с образованием металлической ртути и ди(2,4,6-триметилфенил)дителлурида.⁵¹ Полимерная структура теллуrolытов **26**, низкая летучесть и стабильность ограничивают их применение в качестве предшественников теллуридов металлов.^{51, 82}

Трис(триметилсилил)силилтеллуrolыты цинка, кадмия и ртути **22k–m** — желто-зеленые кристаллические вещества, устойчивые в атмосфере азота при комнатной температуре в течение длительного времени.^{17, 49} Их способность к окислению определяется льюисовской кислотностью металла. Так, теллуrolыт цинка **22k** почти мгновенно окисляется при контакте с воздухом в дителлурид **7**, тогда как ртутное производное **22m** не изменяется при контакте с воздухом по меньшей мере, 45 мин.⁴⁹ Теллуrolыты **22k–m** термически стабильны; они возгораются без разложения под уменьшенным давлением,⁴⁹ хорошо растворимы в различных органических растворителях и стабильны в растворе в отсутствие кислорода воздуха.

По данным масс-спектрометрии соединения **22k–m** в газовой фазе мономерны. В растворах теллуrolыты цинка **22k** и кадмия **22l** существуют в виде димерных структур с мостиковыми и терминальными лигандами RTe (данные мультядерной спектроскопии ЯМР⁴⁹), подобных тем, которые предлагались для теллуrolыта магния **22j**.⁴⁷ Обмен между мостиковыми и терминальными лигандами RTe, быстрый в шкале времени ЯМР при 20 °C, становится медленным при низких температурах. В спектрах ЯМР ¹H теллуrolытов **22k,l** в толуоле-d₈ при 20 °C наблюдаются синглетные сигналы группы Si(SiMe₃)₃ при 0.43–0.45 м.д. (см. табл. 2). При понижении температуры эти сигналы постепенно уширяются и расщепляются на два сигнала равной интенсивности при –50 °C для теллуrolыта цинка **22k** и при –34 °C для теллуrolыта кадмия **22l**. Из температур коалесценции следует, что в теллуrolытах **22k,l** скорость обмена намного меньше, чем в теллуrolыте Mg **22j** (температура коалесценции –90 °C). Данные спектроскопии ЯМР ¹²⁵Te (см. табл. 2) и ¹¹³Cd подтверждают этот вывод.⁴⁹ Так, в спектре ЯМР ¹²⁵Te теллуrolыта цинка **22k** сигнал, синглетный при комнатной температуре, при –60 °C расщепляется: появляются сигналы при –1215 м.д. (терминальная группа (Me₃Si)₃SiTe) и –783 м.д. (мостиковая группа (Me₃Si)₃SiTe).⁴⁹

В спектрах ЯМР ¹H и ¹²⁵Te теллуrolыта ртути **22m** наблюдаются синглетные сигналы в интервале температур от +80 до –80 °C, что не позволяет сделать выбор между мономерной структурой и димерной с быстрым в шкале времени ЯМР обменом между терминальными и мостиковыми лигандами.⁴⁹

Взаимодействие теллуrolытов **22k,l** с различными основаниями Льюиса приводит к четырехкоординированным комплексам **31a–d** с высокими выходами.⁴⁹

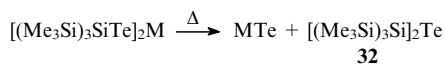


M = Zn: L = Py, n = 2 (**31a**, 90%); L = bipy, n = 1 (**31b**, 71%);

M = Cd: L = bipy, n = 1 (**31c**, 76%); L = DMPE, n = 1 (**31d**, 77%).

Комплексы **31a–d** по сравнению с исходными теллуrolытами гораздо устойчивее к действию воздуха и хуже растворимы в углеводородах.

Трис(триметилсилил)силильные теллуrolыты благодаря высокой термической стабильности, растворимости в инертных растворителях, способности к сублимации, в процессе которой образуются мономерные молекулы, обладают значительными преимуществами при пиролитическом синтезе теллуридов металлов по сравнению с арилтеллуrolытами металлов. Так, теллуrolыт Zn **22k** дает кубический ZnTe при 250–300 °C, а теллуrolыт Cd **22l** — гексагональный CdTe при 280–350 °C. Единственным органическим продуктом реакций является бис[трис(триметилсилил)силил]теллурид **32**.⁸³



M = Zn, Cd.

Методом РСА изучены молекулярные и кристаллические структуры теллуридов **26b**,² **22k**⁴⁹ и некоторых комплексов, в частности **30e**,⁵⁰ **31a**,⁴⁹ **31d**.⁴⁹

Соединение **26b** существует в кристалле в виде полимера с тетраэдрически координированным атомом кадмия и мостиковыми мезителлуролитными лигандами.² Средние длины связей Cd—Te и C—Te равны 2.837 и 2.164 Å соответственно. Величины углов Cd—Te—Cd лежат в пределах 84.0–116.7°, угол C—Te—Cd составляет 107°.

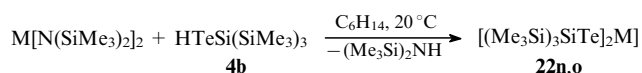
Триметилсилильный теллурилат цинка **22k** в кристалле является димером.⁴⁹ Фрагмент Zn₂Te₂ изогнут; углы Zn—Te—Zn и Te—Zn—Te составляют 79.29° и 95.62° соответственно. Мостиковые атомы теллура пирамидальны. Координация при каждом атоме цинка плоско-тригональная. Длины связей в остоле Zn₂Te₂ (2.628–2.650 Å) значительно больше длин связей Zn—Te_{термин} (2.50 Å). Средние значения длин связей Te—Si в мостиковых и терминальных лигандах довольно близки (2.552 и 2.516 Å соответственно).

Пиридиновый комплекс теллурилата цинка **30e** имеет геометрию искаженного тетраэдра.⁵⁰ Угол Te—Zn—Te (126.9°) увеличен за счет стерического отталкивания объемных заместителей, тогда как угол N—Zn—N равен 89.2°. Длина связи Zn—Te (2.573 Å) такая же, как и в пиридиновом комплексе силителлурилата цинка **31a** (2.574 Å⁴⁹). Длины связей Te—C и Zn—N составляют 2.140 и 2.110 Å соответственно.

6. Теллурилаты олова, свинца, марганца, хрома, железа и кобальта

Среди теллуридов олова, свинца, марганца, хрома, железа и кобальта синтезированы в основном соединения, содержащие группу TeSi(SiMe₃)₃. Они получены двумя методами: теллурилизом связей N—металл в силиламидах металлов (метод *a*) и реакциями обмена галогенидов металлов с теллуридами лития **5a** (метод *b*).

С помощью метода *a* осуществлен синтез теллуридов Sn(II) **22n** и Pb(II) **22o**.⁵⁴

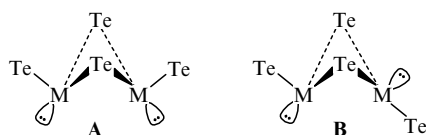


M = Sn (**22n**, 81%), Pb (**22o**, 82%).

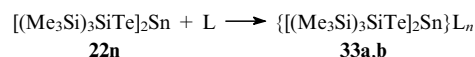
Метод *b* менее предпочтителен для получения теллуридов **22n,o**. Так, обменная реакция SnCl₂ с теллуридом **5a** дает теллурилат **22n** с гораздо меньшим выходом, чем реакция теллуриза. В реакции PbCl₂ с теллуридом лития **5a** происходит восстановление PbCl₂ до металлического свинца; соединение **5a** при этом окисляется в дителлурид **7**.⁵⁴

Теллурилаты **22n,o** представляют собой окрашенные в оранжевый или красный цвет кристаллические вещества, стабильные в атмосфере азота длительное время. При контакте с воздухом они быстро окисляются в дителлурид **7**.⁵⁴

Данные спектроскопии ЯМР ¹H не позволяют дать четкое описание строения теллуридов **22n,o** в растворе. Наличие неэквивалентных сигналов групп TeSi(SiMe₃)₃ в низкотемпературных спектрах ЯМР ¹H может быть приписано, по мнению авторов работы⁵⁴, или мономер-олигомерному равновесию, или *цис-транс*-изомеризации в димерных структурах A и B.



Подобно другим комплексам Sn(II), теллурилат **22n** образует с фосфинами аддукты **33a,b** с высокими выходами.⁵⁴

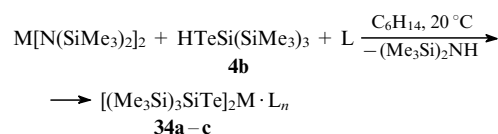


$n = 1$, L = PMe₃ (**33a**, 80%); $n = 2$, L = DMPE (**33b**, 75%).

Теллурилат **22n** образует подобные аддукты с рядом других монодентатных фосфорных лигандов: Me₂PPh, Et₃P, (cyclo-C₆H₁₁)₃P. Однако эти аддукты не были выделены в индивидуальном состоянии; об их образовании судили по наличию высокопольных сигналов в спектрах ЯМР ³¹P растворов. Такие слабые основания Льюиса, как Ph₃P и (MeO)₃P, комплексов с ним не дают.⁵⁴

При пиролизе теллуридов **22n,o** в токе азота при 250 °C образуются кубические теллуриды SnTe и PbTe, однако они содержат примесь небольших количеств углерода и водорода.⁵⁴ Термолиз теллуридов **22n,o** может быть проведен при нагревании в ароматических углеводородах. Так, PbTe получен из теллурилата **22o** при нагревании в течение 22 ч в толуоле при 100 °C. Добавление оснований Льюиса в растворы теллуридов **22n,o** прототирует их разложение с образованием теллуридов металлов. Так, теллурилат **22o** количественно переходит в PbTe при добавлении в эфирный раствор избытка MeCN.

Подобно силиламидам других металлов, ди[бис(триметилсилил)амиды] Fe(II) и Mn(II) реагируют с теллуридом **4b** в гексане при комнатной температуре, однако очистить теллурилаты не удается вследствие их крайне высокой растворимости.⁵² Теллурилиз силиламидов Fe(II) и Mn(II) в присутствии оснований Льюиса позволяет получить стабильные кристаллические аддукты **34a–c**.⁵²

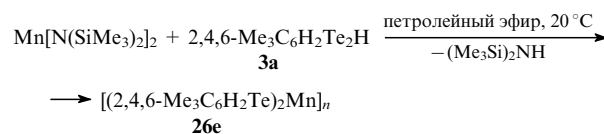


M = Mn: $n = 1$, L = DMPE (**34a**, 79%);

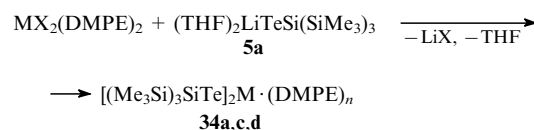
$n = 2$, L = Bu^t—, N (**34b**, 81%);

M = Fe, $n = 2$, L = DMPE (**34c**, 71%).

Взаимодействие силиламида марганца со стерически затрудненным арилтеллуридом **3a** осуществляется обычным образом и приводит к арилтеллуриду Mn(II) **26e** с выходом 95%.⁵³

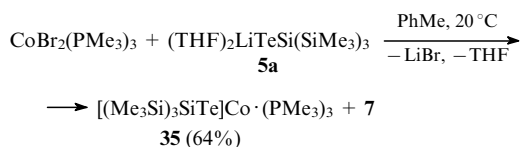


Теллурилаты Fe(II), Mn(II) и Cr(II) **34a,c,d** получены также реакциями обмена.⁵² Поскольку взаимодействие дигалогенидов этих элементов с теллуридом лития **5a** приводит к дителлуриду **7** и нерастворимым пирофорным продуктам неустоенного строения, реакции обмена проводят или в присутствии оснований Льюиса, или с использованием предварительно полученных аддуктов галогенидов металлов с DMPE.⁵²

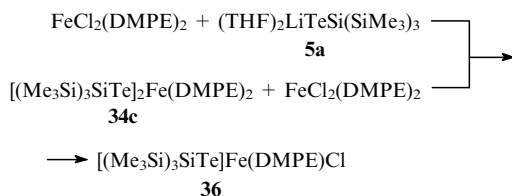


X = Cl, I; M = Mn, $n = 1$ (**34a**, 80%); M = Fe, $n = 2$ (**34c**, 79%); M = Cr, $n = 2$ (**34d**, 74%).

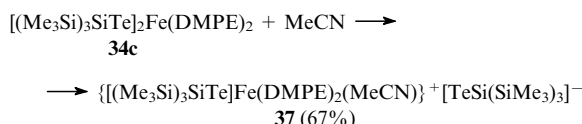
Конечным продуктом реакции теллурилата лития **5a** с CoBr₂ является теллурилат Co(I) **35**, что обусловлено сильными восстановительными свойствами соединения **5a**.⁵²



Реакция аддукта $\text{FeCl}_2(\text{DMPE})_2$ с теллуrolытом **5a** (в соотношении 1:1) приводит к теллуrolыту **36** со смешанными лигандами (выход 88%).⁵² Это же соединение получено с выходом 82% реакцией обмена лигандов между теллуrolытом **34c** и $\text{FeCl}_2(\text{DMPE})_2$.



Комплекс теллуrolыта $\text{Fe}(\text{II})$ **34c** отличается от других теллуrolытов и комплексов на их основе лабильностью теллуrolытных лигандов. Об этом свидетельствуют как приведенная выше реакция обмена лигандов, так и результаты измерения электропроводности раствора соединения **34c** в MeCN .⁵² Молярная проводимость раствора ($182 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$) соответствует электролиту состава 1:1. Перекристаллизация комплекса **34c** из MeCN приводит к солеобразному комплексу **37**.⁵²



Комплексы **34a–c** — окрашенные кристаллические вещества, хорошо растворимые в углеводородах. Они чувствительны к воздуху и влаге, но стабильны при комнатной температуре в атмосфере азота. Наиболее чувствительны к воздуху комплексы $\text{Mn}(\text{II})$ **34a,b**: они окисляются за несколько секунд. Комплексы **34a–c** не способны к сублимации, поскольку разлагаются при нагревании ($100\text{--}200^\circ\text{C}$, 10^{-3} Торр).⁵²

Комплексы **34a,b,d** парамагнитны; величины магнитных моментов составляют $2.7\text{--}5.9 \mu_B$ (см.⁵²). Сигналы групп $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ в спектрах ЯМР ^1H широкие и смещены на $2\text{--}4$ м.д. в низкие поля по сравнению с сигналами аналогичных групп в диамагнитных соединениях. В отличие от силлильных комплексов **34a,b**, арилтеллуrolытный комплекс $\text{Mn}(\text{II})$ **26e** растворим только в координирующих растворителях, подобно другим полимерным комплексам. Он крайне чувствителен к воздуху и не возгоняется.⁵³ При взаимодействии теллуrolыта **26e** с бипиридилом образуется комплекс $(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{Te})_2\text{Mn}_2(\text{bipy})_3$, растворимость которого гораздо выше, чем исходного теллуrolыта.

Методом РСА изучены молекулярные и кристаллические структуры теллуrolыта $\text{Sn}(\text{II})$ **22n**⁵⁴ и комплексов теллуrolытов Sn **33a**,⁵⁴ Mn **34a**,⁵² Fe **34c**,⁵² **36**,⁵² Co **35**.⁵²

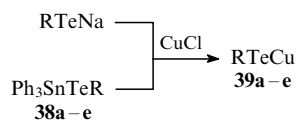
Теллуrolыт **22n** в кристалле имеет димерное строение.⁵⁴ Остов Sn_2Te_2 — неплоский; углы $\text{Sn}—\text{Te}—\text{Sn}$ и $\text{Te}—\text{Sn}—\text{Te}$ равны 91.65 и 78.71° соответственно; лиганды находятся в *цис*-положении. Таким образом, наличие у атома металла неподеленной электронной пары приводит к структуре, отличной от структуры **22k** — $\{\text{Zn}[\text{TeSi}(\text{SiMe}_3)_3]_2\}_2$.⁴⁹ В соединении **22k** теллуrolытные лиганды находятся в *транс*-положении. Мостиковые связи $\text{Sn}—\text{Te}$ (2.946 и 2.956 Å) значительно длиннее связей $\text{Sn}—\text{Te}_{\text{термин}}$ (2.800 Å).

Длина связи $\text{Te}—\text{Si}$ составляет 2.531 Å . Средние значения углов $\text{Te}_{\text{мостик}}—\text{Sn}—\text{Te}_{\text{термин}}$ и $\text{Sn}—\text{Te}_{\text{мостик}}—\text{Si}$ равны 89.27 и 107.22° соответственно.

В комплексе **33a** геометрия связей при атоме олова — тригонально-пирамидальная.⁵⁴ Угол $\text{Te}—\text{Sn}—\text{Te}$ (98.86°) несколько больше, чем в исходном теллуrolыте. Связи $\text{Te}—\text{Sn}$ (2.834 , 2.849 Å) несколько длиннее, чем связи $\text{Sn}—\text{Te}_{\text{термин}}$ в соединении **22n**.

7. Теллуrolыты меди, серебра, золота

Из теллуrolытов меди, серебра и золота ранее были описаны только теллуrolыты $\text{Cu}(\text{I})$, не содержащие при атоме Te объемных органических радикалов. Эти соединения получены обменной реакцией теллуrolытов натрия с CuCl ^{84,85} или взаимодействием с CuCl трифенилстаннилтеллуридов **38a–e**.^{85,86} Последний метод предпочтительнее, так как дает более высокие выходы аналитически чистых теллуrolытов **39a–e**.

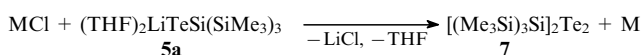


$\text{R} = \text{Et}$ (a), Bu (b), C_5H_{11} (c), Ph (d), $4\text{-EtOC}_6\text{H}_4$ (e).

Для получения теллурофенолята $\text{Cu}(\text{I})$ **39d** вместо Ph_3SnTePh были использованы соответствующие производные германия и свинца — Ph_3GeTePh и Ph_3PbTePh .⁸⁷

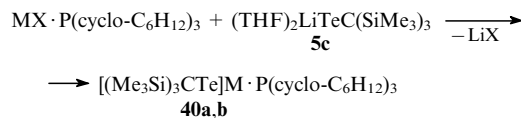
Теллуrolыты **39a–d** представляют собой коричневые нерастворимые порошки, имеющие, вероятно, полимерное строение.^{85,86}

Попытки получения теллуrolытов $\text{Cu}(\text{I})$ и $\text{Ag}(\text{I})$ с объемными органическими радикалами обменной реакцией хлоридов металлов с теллуrolытом лития **5a** были безуспешны.⁵⁹ Будучи более сильным восстановителем по сравнению с обычными теллуrolытами лития и натрия, трис(триметилсилил)силлильный теллуrolыт **5a** легко окисляется хлоридами $\text{Cu}(\text{I})$ и $\text{Ag}(\text{I})$ до дителлурида **7**.



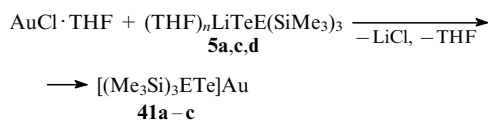
$\text{M} = \text{Cu, Ag}$.

Однако при использовании вместо теллуrolыта **5a** более слабого восстановителя — [трис(триметилсилил)]метилтеллуrolыта лития (**5c**) — были получены теллуrolыты Cu и Ag **40a,b** с объемным органическим заместителем при атоме теллура.⁵⁹ Теллуrolыты **40a,b** синтезированы реакцией с теллуrolытом **5c** комплексов галогенидов металлов с трициклогексилфосфином в толуоле при комнатной температуре и выделены в виде комплексов с $\text{P}(\text{cyclo-C}_6\text{H}_{12})_3$.⁵⁹



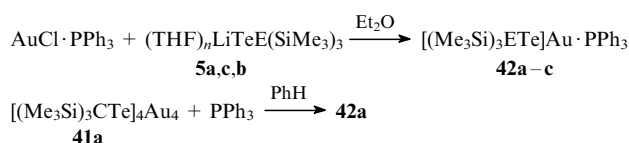
$\text{M} = \text{Cu}$, $\text{X} = \text{BF}_4$ (a, 51%); $\text{M} = \text{Ag}$, $\text{X} = \text{Br}$ (b).

Синтез теллуrolытов $\text{Au}(\text{I})$ со стерически затрудненными радикалами был осуществлен только с помощью реакций обмена.⁶⁰ Так, свободные теллуrolыты Au **41a–c** были получены взаимодействием $\text{AuCl} \cdot \text{THF}$ с теллуrolытами лития **5a,c,d**. Условия получения теллуrolытов $\text{Au}(\text{I})$ определяются их стабильностью. Алкильный теллуrolыт **41a** получен в бензоле при комнатной температуре, а термически нестабильные аналоги — силлильный **41b** и гермилльный **41c** — в эфире при -78°C . Последние два теллуrolыта загрязнены LiCl ; при попытках очистки соединения разлагаются.



E = C (**41a**, 42%), Si (**41b**), Ge (**41c**).

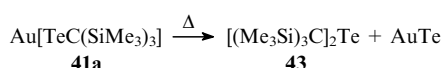
Комплексы теллуrolытов **41a–c** с Ph_3P получены обменной реакцией трифенилфосфинового комплекса AuCl с теллуrolытами **5a,c,d**.⁶⁰ Реакции проводили в тех же условиях, что и со свободными теллуrolытами; только комплекс алкильного теллуrolыта **42a** получали в эфире. Комплекс **42a** был синтезирован реакцией теллуrolыта **41a** с Ph_3P в бензоле.⁶⁰



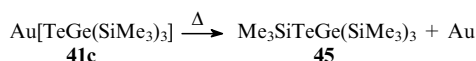
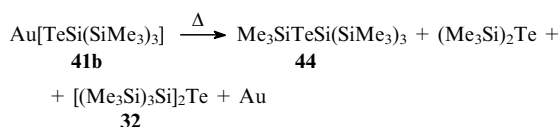
E = C (**42a**, 65%), Si (**42b**), Ge (**42c**).

Теллуrolыты **41a–c** представляют собой кристаллические вещества, сильно различающиеся по своей термической стабильности. Наиболее устойчивый из них — алкильный теллуrolыт $\text{Au}(\text{I})$ **41a**: он разлагается только при плавлении и устойчив к действию воды и воздуха. Теллуrolыты **41b,c** разлагаются в растворах даже при -40°C , что препятствует их перекристаллизации и очистке. В твердом состоянии они устойчивы к действию воды и воздуха, по крайней мере, в течение 1–3 ч.⁶⁰

Природа элемента, связанного с тремя триметилсилильными группами, влияет на состав продуктов термического разложения теллуrolытов $\text{Au}(\text{I})$ и их трифенилфосфиновых комплексов. Только алкильный теллуrolыт **41a** разлагается аналогично теллуrolытам других металлов, содержащих объемную группу $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiTe}$ (Zn, Cd,⁸³ Sn, Pb,⁵⁴ лантаноиды(II),⁵⁵ лантаноиды(III),⁵⁶ Zr⁵⁸), давая бис[трис(триметилсилил)метил]теллурид **43** и, вероятно, теллурид золота.



Разложение силильного и гермилного теллуrolытов протекает по-иному: из теллуrolыта **41b** в качестве основного продукта образуется соединение **44**. Аналогичный смешанный силилгермилтеллурид **45** получается из теллуrolыта **41c**.



В спектрах ЯМР ^{125}Te теллуrolытов **41a–c** (см. табл. 2) наблюдается значительное сильнополюсное смещение сигналов при переходе от алкильного теллуrolыта **41a** (-302 м.д.) к силильному **41b** (-1112 м.д.) и гермилному **41c** (-1093 м.д.). Авторы работы⁶⁰ связывают это с более сильным экранированием атома теллура в соединениях **41b,c**.

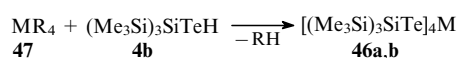
Методом РСА изучены молекулярные и кристаллические структуры теллуrolыта **41a**⁶⁰ и его комплекса с трифенилфосфином **42a**.⁶⁰ В основе структуры теллуrolыта **41a** лежит остов Au_4Te_4 , который представляет собой неплоский квадрат. В углах располагаются атомы теллура, причем каждый атом Te связан с двумя атомами Au. Половины квадратного остова, образованные диагональю, проведенной через атомы

Te, отклоняются от плоскости на 0.04 и $0.09 \text{ \AA}$.⁶⁰ Длины всех связей Au—Te составляют $2.56 \text{ \AA}$ (средние значения). Связи Te—Au—Te почти линейны: угол Te—Au—Te равен 175° (среднее значение). Величины углов Au—Te—Au меняются в пределах $87-90^\circ$. Длина связи Te—C в теллуrolыте **41a** ($2.23 \text{ \AA}$) почти такая же, как в трифенилфосфиновом комплексе **42a** ($2.224 \text{ \AA}$).⁶⁰

В комплексе **42a** связь Te—Au—P почти линейна. Углы Te—Au—P и Au—Te—C равны 174.3 и 104.1° соответственно. Длина связи Au—Te ($2.566 \text{ \AA}$) такая же, как в теллуrolыте **41a**. Межмолекулярные контакты Au—Te $3.74 \text{ \AA}$ почти совпадают с суммой ван-дер-ваальсовых радиусов элементов ($3.72 \text{ \AA}$).

8. Теллуrolыты циркония, гафния

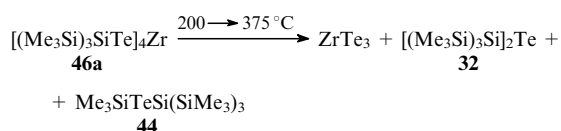
Теллуrolыты циркония **46a** и гафния **46b** получены с выходами 70–85% теллуrolизом связей M—C тетраалкильных производных металлов **47** теллуrolом **4b**.⁵⁸



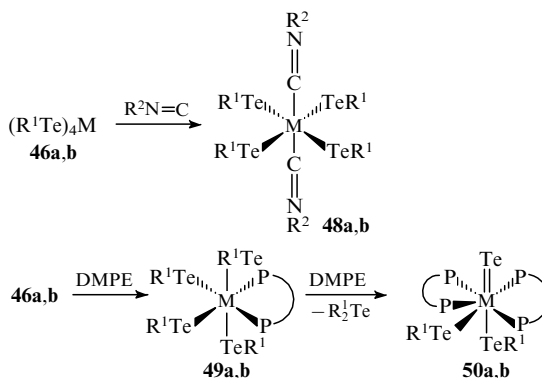
R = Bn, Bu^iCH_2 ; M = Zr (**a**), Hf (**b**).

Теллуrolыты **46a,b** представляют собой высокоплавкие кристаллические соединения (**46a** окрашен в зеленый, а **46b** — в красный цвет), которые можно перекристаллизовать из гексана. Они легко реагируют с водой и кислородом, давая теллуrol **4b** и дителлурид **7**.⁵⁸

Нагревание в вакууме теллуrolыта циркония **46a** от 200 до 375°C приводит к теллуриду циркония ZrTe_3 , загрязненному примесью углерода и водорода. При этом образуются летучие органические продукты термоллиза — бис[трис(триметилсилил)силителлурид (**32**), [трис(триметилсилил)силителлурид (**44**) — и неохарактеризованные соединения, содержащие группу SiMe_3 .⁵⁸



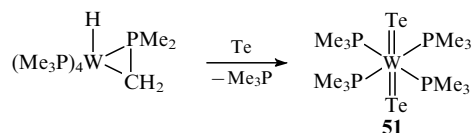
Соединениям **46a,b**, так же как и другим теллуrolытам, свойственны реакции с основаниями Льюиса. Так, при взаимодействии с 2,6-диметилфенилизотианидом образуются шестикоординированные комплексы **48a,b** состава 1 : 2.⁵⁸ С бидентатным лигандом — DMPE — получаются комплексы **49a,b** состава 1 : 1.⁵⁸



$\text{R}^1 = (\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}$, $\text{R}^2 = 2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$; M = Zr (**a**), Hf (**b**).

При обработке комплексов **49a,b** одним эквивалентом DMPE с выходами 50–80% образуются семикоординированные комплексы **50a,b** и теллурид **32**.⁵⁸

Аналогичный комплекс вольфрама **51**, содержащий терминальные связи $\text{W}=\text{Te}$, был получен в работе⁸⁷.



Позднее был осуществлен синтез комплексов, содержащих связи Nb = Te,⁸⁸ Ta = Te,⁸⁹ Ge = Te.⁹⁰

Комплексы **50a,b** — красно-коричневые кристаллические вещества, чувствительные к действию воздуха.⁵⁸ В растворе они обнаруживают стереохимическую нежесткость. В спектрах ЯМР ¹H и ³¹P, зарегистрированных при –85 °C в толуоле, наблюдаются острые синглеты. При повышении температуры до 20 °C сигналы групп SiMe₃ уширяются, а выше 40 °C коалесцируют. В спектре ЯМР ¹²⁵Te соединения (см. табл. 2) **50a** наблюдаются три сигнала: при –706, –1173 и –1197 м.д. Высокопольные сигналы приписаны двум неэквивалентным группам TeSi(SiMe₃)₃, а низкопольный сигнал — атому теллура связи Zr = Te.

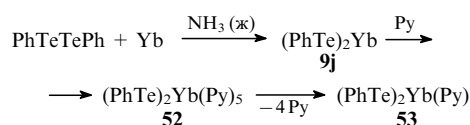
Методом PCA изучены структуры теллуролата **46a** и теллурида **50a**.⁵⁸ Атом циркония в молекуле соединения **46a** связан с четырьмя атомами теллура и имеет псевдотетраэдрическое окружение. Длины связей Te—Zr лежат в пределах 2.724–2.751 Å, а углы Te—Zr—Te меняются в довольно широком интервале значений: от 101.6 до 115.9°. Причиной этого является, вероятно, отталкивание между объемными группами (Me₃Si)₃SiTe.⁵⁸

В комплексе **50a** координационный полиэдр при атоме циркония представляет собой искаженную пентагональную бипирамиду. Два лиганда DMPE и один [трис(триметилсилил)теллуролатный лиганд находятся в экваториальной плоскости, а второй лиганд (Me₃Si)₃SiTe и атом теллура связи Zr = Te занимают аксиальные положения. Длины связей Zr—TeSi(SiMe₃)₃, составляющие 2.939 Å для аксиального и 3.028 Å для экваториального лигандов соответственно, значительно больше, чем в теллуролате **46a**; связь Zr=Te значительно короче (2.650 Å).⁵⁸

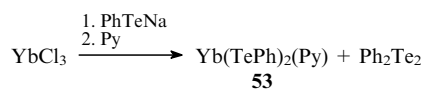
9. Теллуролаты лантаноидов

Синтез теллуролатов лантаноидов в последнее время привлекает серьезное внимание, поскольку они могут быть предшественниками теллуридов лантаноидов, интересных с точки зрения магнитных и люминесцентных свойств.⁶⁴ Синтез теллуридов лантаноидов из элементов протекает при высоких температурах и сопровождается образованием значительных количеств примесей вследствие высокой оксифильности редкоземельных элементов. В связи с этим приобретает особый интерес низкотемпературный синтез теллуридов лантаноидов из соответствующих теллуролатов, которые могут быть легко очищены с помощью различных методов.

Один из простейших теллуролатов такого типа — теллуролат Yb(II) **9j** — синтезирован взаимодействием дифенилтеллурида с Yb в жидком аммиаке.⁶⁷ Поскольку теллуролат **9j** нерастворим в обычных органических растворителях, он выделен в виде комплекса **52** после испарения аммиака и экстракции остатка пиридином. Комплекс **52** малостабилен и элиминирует пиридин, превращаясь в комплекс **53**.⁶⁷

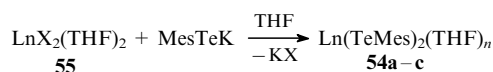


Попытка получения теллуролата Yb(III) обменной реакцией YbCl₃ с теллурофенолятом натрия привела только к производному Yb(II) **53**.



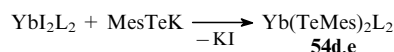
Методом PCA была изучена структура комплекса **52**.⁶⁷ Координационный полиэдр при атоме Yb — пентагональная бипирамида, экваториальные положения которой занимают пять пиридиновых лигандов. В аксиальных положениях находятся два фенилтеллуролятных лиганда. Углы Te—Yb—Te и Yb—Te—C составляют 175.5 и 103.6° соответственно. Средние длины связей Yb—Te, Te—C, Yb—N равны 3.282, 2.192 и 2.618 Å соответственно.

Синтез теллуролатов лантаноидов(II) **54a–c**, содержащих объемный мезитилтеллуролатный остаток, был осуществлен реакциями обмена галогенидов лантаноидов(II) **55** с 2,4,6-триметилтеллуофенолятом калия.^{63,64} При использовании теллуролатов натрия или лития галогениды лития и натрия, образующиеся в процессе реакций, не удается полностью отделить от основных продуктов реакций. Бромид и иодид калия менее растворимы в ТГФ, чем соответствующие галогениды лития и натрия, поэтому они легко осаждаются из реакционных смесей.⁶⁴



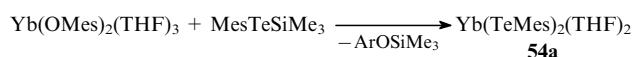
Ln = Yb, n = 2–3 (**54a**, 85–93%); Ln = Sm, n = 2 (**54b**, 67%); Ln = Eu, n = 2, (**54c**, 71%), X = Br, I.

Аналогично получены комплексы теллуролата Yb(II) **54d,e** с диглимом и ДМЭ.⁶⁴



L = diglym (**d**), DME (**e**).

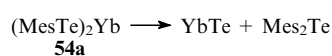
Другой подход к получению теллуролатов лантаноидов, когда удается избежать образования галогенидов щелочных металлов, — взаимодействие алкоксидов (арилоксидов) лантаноидов с мезитил(триметилсилил)теллуридом. Движущая сила этих реакций — образование связей Si—O. Таким способом, например, синтезирован теллуролат **54a**.⁶⁴



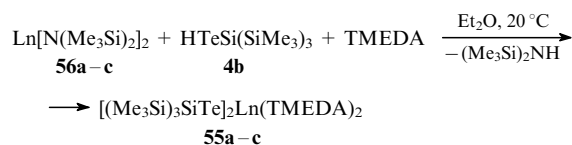
Препаративная ценность этого метода снижается из-за того, что образовавшиеся триметилсилиловые эфиры координируют или сокристаллизуются с теллуролатами **54** и удаляются с трудом.

Теллуролаты **54a–e** представляют собой кристаллические окрашенные соединения (**54a,b,d** — оранжевые, **54c** — темно-зеленый). Они весьма чувствительны к действию кислорода воздуха и влаги. Теллуролат Yb **54a** диамагнитен, а теллуролаты **54c,d** — парамагнитны; величины эффективных магнитных моментов составляют 3.06 и 6.95 μ_B соответственно.⁶⁴

Пиролиз комплекса **54a** в кипящем толуоле при 250–300 °C в вакууме приводит к димезитилтеллуриду и черному нерастворимому осадку. Отжиг осадка при 900 °C в течение 24 ч дает кубический YbTe.⁶³

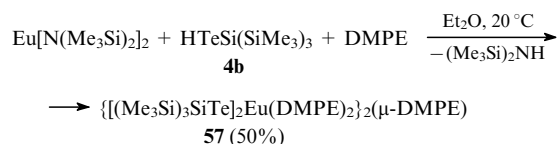


Представители теллуролатов лантаноидов(II) еще одного типа — бис[трис(триметилсилил)силлил]теллуролаты **55a–c** — синтезированы несколько модифицированным теллуридом силиламидами соответствующих металлов **56a–c**. Реакция в диэтиловом эфире в присутствии избытка ТМЭДА приводит к шестикоординированным комплексам **55a–c** с выходами 40–63%.⁵⁵



Ln = Yb (a), Sm (b), Eu (c).

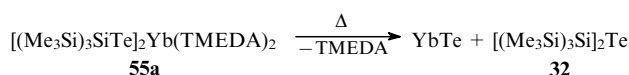
При использовании в качестве основания Льюиса DMPE образуется семикординированный димер **57**,⁵⁵ содержащий мостиковый лиганд DMPE. Образование комплекса Eu(II) с таким высоким координационным числом является следствием большей длины связи Eu—P по сравнению с Eu—N.⁵⁵



При взаимодействии с силиламидом Eu(III) теллуrol **4b**, будучи сильным восстановителем, переводит Eu(III) в Eu(II). Силиламиды Yb(III) и Sm(III) также восстанавливаются теллуrolом **4b**.⁵⁵

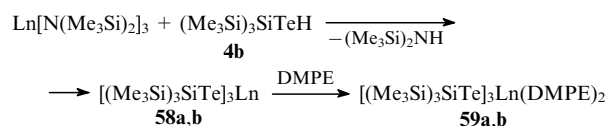
Теллуrolы **55a-c** — глубоко окрашенные кристаллические вещества, чувствительные к воздуху и влаге. При хранении в атмосфере азота при комнатной температуре они начинают разлагаться через 12 ч, а при -40°C не изменяются в течение нескольких недель.⁵⁵ Использование для их исследования спектроскопии ЯМР затруднено из-за больших значений магнитного момента комплексов **55c** и **57** ($\sim 8.0\mu_B$).

Подобно большинству триметилсилильных теллуrolов других металлов теллуrol **55a** разлагается при нагревании в твердом состоянии ($150-200^\circ\text{C}$, 10^{-2} Торр) с образованием теллурида **32** и YbTe, загрязненного примесями углерода.⁵⁵



Методом РСА изучена молекулярная и кристаллическая структуры теллуrolа **57**.⁵⁵

В отличие от трис[ди(триметилсилил)амидов] иттербия, самария и европия, дающих при теллуrolизе производные лантаноидов(II),⁵⁵ силиламиды La(III) и Ce(III) при обработке тремя эквивалентами теллуrolа **4b** превращаются в теллуrolы лантаноидов(III).⁵⁶ Об этом свидетельствуют данные спектров ЯМР ^1H и ^{125}Te реакционных смесей. Однако свободные теллуrolы La(III) и Ce(III) **58a,b** термически нестабильны и их выделяют в виде комплексов **59a,b** с DMPE, которые образуются при добавлении к реакционной смеси избытка лиганда. Выходы комплексов **59a,b** превышают 75%.⁵⁶

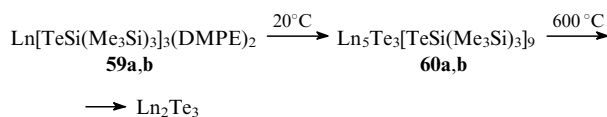


Ln = La (a), Ce (b).

Кристаллические комплексы **59** окрашены: **59a** в желтый, а **59b** в оранжевый цвета. Комплекс **59a** диамагнитен, а комплекс **59b** парамагнитен ($\mu_{\text{эфф}} = 2.28\mu_B$). Данные динамической мультиядерной спектроскопии (^1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{125}Te) свидетельствуют о стереохимической нежесткости соединений **59a,b** в растворе. Так, в спектре ЯМР ^1H комплекса **59a** при 23°C наблюдается широкий синглет трех эквивалентных теллуrolятных лигандов и широкие пики метильных и метиленовых групп фосфорных лигандов. При понижении температуры до -84°C теллуrolятные лиганды дают два

пика с соотношением интенсивностей 2:1, а метильные группы DMPE — два широких пика одинаковой интенсивности. В спектрах ЯМР ^{125}Te при -70°C наблюдаются два сигнала с соотношением интенсивностей 2:1. Подобная температурная зависимость мультиплетности сигналов характерна также для спектров ЯМР ^{13}C и ^{31}P (см.⁵⁶).

Как уже говорилось выше, в отсутствие донорных лигандов теллуrolы лантаноидов(III) разлагаются с образованием бис[трис(триметилсилил)сил]теллурида **32** и сложной смеси продуктов. Из этой смеси были выделены с небольшими выходами соединения **60a,b**. Металл-теллурные кластеры **60a,b** рассматриваются⁵⁶ как промежуточные вещества при пиролизическом превращении теллуrolов **59a,b** в теллуриды лантаноидов: пиролиз соединений и **59a,b**, и соединений **60a,b** в вакууме при 600°C приводит к теллуридам лантаноидов.⁵⁶



Структуры соединений **59a** и **60b** были изучены методом РСА.⁵⁶ Атом La в комплексе **59a** имеет псевдопентагонально-бипирамидальное окружение. Оба фосфиновых и один теллуrolятный лиганды лежат в экваториальной плоскости, а два других теллуrolятных лиганда — в аксиальной. Длина связи La—Te_{эkv} составляет 3.141, а связей La—Te_{акс} — 3.168 Å и 3.170 Å; угол Te_{акс}—La—Te_{акс} 145.7°. Стерическое взаимодействие экваториальных теллуrolятных и фосфиновых лигандов приводит к разным длинам связей La—P (3.127, 3.143 Å и 3.208, 3.216 Å).

Структура соединения **60b** включает шестичленное кольцо $-\text{Te}-\text{Ce}-$, выше и ниже которого находятся μ_3 -мостиковые фрагменты Ce(TeR)₃. Длины связей Ce—Te_{термин} более короткие (3.026 Å) по сравнению с длинами связей Ce—Te_{мостик} (3.183 и 3.235 Å). Длины связей в кольце Ce₃Te₃ меняются от 3.124 до 3.278 Å.

IV. Заключение

Как видно из обзора, наибольший интерес представляет синтез новых теллуrolов металлов и их пиролиз в соответствующие теллуриды. Дальнейшего развития исследований следует ожидать именно в этой области. Еще одно направление — синтез новых стабильных теллуrolов. Стабильность ароматических теллуrolов обусловлена стерическими факторами. Стабилизация производных двухкоординированного теллура может осуществляться также введением в *o*-положение к теллуросодержащей функции заместителей типа COR, CH=N, N=N, способных образовывать внутримолекулярные координационные связи с атомом теллура. Этот метод до сих пор не применялся в химии теллуrolов. Синтез таких стабильных теллуrolов и внутрикомплексных соединений металлов на их основе, вероятно, будет развиваться и станет следующим этапом исследований.

Литература

1. G.Natta. *Giorn. Chim. Ind. Applicata*, **8**, 367 (1926); *Chem. Abstr.*, **20**, 3273 (1926)
2. M.Bochmann, A.P.Coleman, K.J.Webb, M.B.Hursthouse, M.Mazid. *Angew. Chem.*, **103**, 975 (1991)
3. U.Siemeling. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **32**, 67 (1993)
4. J.Arnold. *Progr. Inorg. Chem.*, **43**, 353 (1995)
5. T.Chivers. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1185 (1996)
6. H.B.Singh, N.Sudha. *Polyhedron*, **15**, 745 (1996)
7. С.В.Ларионов, С.М.Земскова. *Росс. хим. журн.*, **40**, 171 (1996)
8. A.Baroni. *Atti Accad. Naz. Lincei, Rend., Cl. Sci., Fis. Mat. Nat.*, **27**, 238 (1938); *Chem. Abstr.*, **33**, 163 (1939)

9. C.W.Sink, A.B.Harvey. *J. Chem. Soc., D*, 1023 (1969)
10. K.Hamada, H.Morishita. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **7**, 355 (1977)
11. C.W.Sink, A.B.Harvey. *J. Chem. Phys.*, **57**, 4434 (1972)
12. M.Akiba, M.P.Cava. *Synth. Commun.*, **14**, 1119 (1984)
13. J.E.Drake, R.T.Hemmings. *Inorg. Chem.*, **19**, 1879 (1980)
14. K.Nagakawa, M.Osuka, K.Sasaki. *Chem. Lett.*, 1331 (1987)
15. N.Ohira, Y.Aso, T.Otsubo, F.Ogura. *Chem. Lett.*, 853 (1984)
16. М.Н.Бочкарев, Л.П.Санина, Н.С.Вязанкин. *Журн. общ. химии*, **39**, 135 (1969)
17. B.O.Dabbousi, P.J.Bonasia, J.Arnold. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 3186 (1991)
18. P.J.Bonasia, D.E.Gindelberger, B.O.Dabbousi, J.Arnold. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 5209 (1992)
19. P.J.Bonasia, V.Christou, J.Arnold. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 6777 (1993)
20. G.Becker, K.W.Klinkhammer, S.Lartiges, P.Bottcher, W.Poll. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **613**, 7 (1992)
21. G.Gutekunst, A.G.Brook. *J. Organomet. Chem.*, **225**, 1 (1982)
22. G.Becker, H.M.Hartmann, A.Munch, H.Riffel. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **530**, 29 (1985)
23. F.Sladky, B.Bildstein, C.Rieker, A.Gieren, H.Betz, T.Hübner. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1800 (1985)
24. D.E.Gindelberger, J.Arnold. *Organometallics*, **13**, 4462 (1994)
25. M.Ballestri, C.Chatgililoglu, G.Seconi. *J. Organomet. Chem.*, **408**, C1 (1991)
26. B.Bildstein, K.Giselbrecht, F.Sladky. *Chem. Ber.*, **122**, 2279 (1989)
27. N.N.Greenwood, A.Earnshaw. In *Chemistry of the Elements*. Pergamon Press, Oxford, 1984. P. 900
28. H.Puff, K.Braun, H.Reuter. *J. Organomet. Chem.*, **409**, 119 (1991)
29. R.Minkwitz, A.Kornath, H.Preut. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **619**, 877 (1993)
30. L.Pauling. *The Nature of the Chemical Bond*. Cornell University Press, Ithaka, NY, 1960
31. C.Glidewell, D.W.H.Rankin, G.M.Sheldrick. *J. Chem. Soc., Trans. Farad. Soc.*, 1409 (1969)
32. W.R.McWhinnie. In *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds. Vol. 2*. (Ed. S.Patai). Wiley, New York, 1987. Ch. 13
33. K.J.Irgolic. *The Organic Chemistry of Tellurium*. Gordon and Breach, New York, 1974
34. И.Д.Садеков, А.А.Максименко, В.И.Минкин. *Химия теллу-роорганических соединений*. Изд-во РГУ, Ростов-на-Дону, 1983
35. I.D.Sadekov, B.B.Rivkin, A.A.Maksimenko, E.I.Sadekova. *Sulfur Rep.*, **17**, 1 (1995)
36. I.D.Sadekov, V.I.Minkin. *Sulfur Rep.*, **19**, 285 (1997)
37. Y.Okamoto, T.Yano. *J. Organomet. Chem.*, **29**, 99 (1971)
38. M.L.Steigerwald, C.R.Sprinkle. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 7200 (1987)
39. N.S.Dance, C.H.W.Jones. *J. Organomet. Chem.*, **152**, 175 (1978)
40. D.C.Harris, R.A.Nissan, K.T.Higa. *Inorg. Chem.*, **26**, 765 (1987)
41. J.G.Brennan, T.Siegrist, P.J.Carroll, S.M.Stuczynski, P.Reynders, L.E.Brus, M.L.Steigerwald. *Chem. Mater.*, **2**, 403 (1990)
42. H.L.Paige, J.Passmore. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **9**, 277 (1973)
43. J.Kischkewitz, D.Naumann. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **547**, 167 (1987)
44. J.Liesk, G.Klar. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **435**, 103 (1977)
45. U.Behrens, K.Hoffmann, G.Klar. *Chem. Ber.*, **110**, 3672 (1977)
46. D.E.Gindelberger, J.Arnold. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 6242 (1992)
47. D.E.Gindelberger, J.Arnold. *Inorg. Chem.*, **33**, 6293 (1994)
48. G.Becker, K.W.Klinkhammer, W.Schwarz, M.Westerhausen, T.Hildebrand. *Z. Naturforsch., B Chem. Sci.*, **47**, 1225 (1992)
49. P.J.Bonasia, J.Arnold. *Inorg. Chem.*, **31**, 2508 (1992)
50. M.Bochmann, G.C.Bwembya, A.K.Powell, X.Song. *Polyhedron*, **14**, 3495 (1995)
51. M.Bochmann, K.J.Webb. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2325 (1991)
52. D.E.Gindelberger, J.Arnold. *Inorg. Chem.*, **32**, 5813 (1993)
53. M.Bochmann, A.K.Powell, X.Song. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1645 (1995)
54. A.L.Seligson, J.Arnold. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 8214 (1993)
55. D.R.Cary, J.Arnold. *Inorg. Chem.*, **33**, 1791 (1994)
56. D.R.Cary, J.Arnold. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 2520 (1993)
57. S.P.Wuller, A.L.Seligson, G.P.Mitchell, J.Arnold. *Inorg. Chem.*, **34**, 4854 (1995)
58. V.Christou, J.Arnold. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 6240 (1992)
59. P.J.Bonasia, G.P.Mitchell, F.J.Hollander, J.Arnold. *Inorg. Chem.*, **33**, 1797 (1994)
60. P.J.Bonasia, D.E.Gindelberger, J.Arnold. *Inorg. Chem.*, **32**, 5126 (1993)
61. P.J.Bonasia, J.Arnold. *J. Organomet. Chem.*, **449**, 147 (1993)
62. И.Д.Садеков, Г.М.Абакаров, С.Г.Курень, А.Д.Гарновский, В.И.Минкин. *Журн. общ. химии*, **56**, 2168 (1986)
63. A.R.Strzelecki, P.A.Timinski, B.A.Helsel, P.A.Bianconi. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 3159 (1992)
64. A.R.Strzelecki, C.L.Likar, B.A.Helsel, T.Utz, M.C.Lin, P.A.Bianconi. *Inorg. Chem.*, **33**, 5188 (1994)
65. W.W.DuMont, R.Hensel, S.Kubiniok, L.Lange, T.Severengiz. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **38**, 85 (1988)
66. P.J.Bonasia, J.Arnold. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1299 (1990)
67. M.Brewer, D.Khasnis, M.Buretea, M.Berardini, T.J.Emge, J.G.Brennan. *Inorg. Chem.*, **33**, 2743 (1994)
68. L.Lange, W.-W.Du Mont. *J. Organomet. Chem.*, **286**, C1 (1985)
69. S.Schulz, H.W.Roesky, H.J.Koch, G.M.Sheldrick, D.Stalke, A.Kuhn. *Angew. Chem.*, **105**, 1828 (1993)
70. W.Uhl, R.Graupner, M.Pohlmann, S.Pohl, W.Saak. *Chem. Ber.*, **129**, 143 (1996)
71. A.H.Cowley, R.A.Jones, P.R.Harris, D.A.Atwood, L.Contreras, C.J.Burek. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **30**, 1143 (1991)
72. M.B.Power, J.W.Ziller, A.N.Tyler, A.R.Barron. *Organometallics*, **11**, 1055 (1992)
73. I.D.Sadekov, V.I.Minkin. *Adv. Heterocycl. Chem.*, **58**, 48 (1993)
74. C.Kollemann, D.Obendorf, F.Sladky. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **38**, 69 (1988)
75. V.Christou, S.P.Wuller, J.Arnold. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 10545 (1993)
76. R.D.Shannon. *Acta Crystallogr., Sect. A*, **32**, 751 (1976)
77. F.H.Allen, O.Kennard, D.G.Watson, L.Brammer, A.G.Orpen, R.Taylor. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, S1 (1987)
78. R.Kaur, H.B.Singh, R.J.Butcher. *Organometallics*, **14**, 4755 (1995)
79. H.B.Singh, N.Sudha, R.J.Butcher. *Inorg. Chem.*, **31**, 1431 (1992)
80. T.J.Groshens, R.W.Gedridge, C.K.Lowe-Ma. *Chem. Mater.*, **6**, 727 (1994)
81. S.M.Stuczynski, J.G.Brennan, M.L.Steigerwald. *Inorg. Chem.*, **28**, 4431 (1989)
82. M.Bochmann, K.J.Webb, J.E.Hails, D.Wolverson. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **29**, 155 (1992)
83. J.Arnold, J.M.Walker, K.M.Yu, P.J.Bonasia, A.L.Seligson, E.D.Bourret. *J. Cryst. Growth*, **124**, 647 (1992)
84. J.Davies, W.R.McWhinnie. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **12**, 763 (1976)
85. J.Davies, W.R.McWhinnie, N.S.Dance, C.H.W.Jones. *Inorg. Chim. Acta*, **29**, L217 (1978)
86. S.A.Gardner, P.J.Trotter, H.J.Gysling. *J. Organomet. Chem.*, **212**, 35 (1981)
87. D.Rabinovich, G.Parkin. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 9421 (1991)
88. U.Siemeling, V.C.Gibson. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1670 (1992)
89. V.Christou, J.Arnold. *Angew. Chem.*, **105**, 1550 (1993)
90. M.C.Kuchta, G.Parkin. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1351 (1994)

STABLE TELLUROLS AND THEIR METAL DERIVATIVES

I.D.Sadekov, A.V.Zakharov

*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 the synthesis, reactions and structure of stable aromatic tellurols and sterically hindered tellurols containing E—TeH bonds (E = C, Si, Ge) are systematised and generalised. Methods of preparation of various metal derivatives of tellurols as well as applications of these derivatives for low-temperature synthesis of metal tellurides are reviewed.

Bibliography — 90 references.

Received 17th June 1999