

# Синтез, реакции и строение комплексов карбониллов и цикlopentadiенилкарбониллов металлов с теллурорганическими лигандами<sup>†</sup>

И.Д.Садеков, А.И.Ураев, А.Д.Гарновский

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 синтезу, реакциям и строению комплексов, образующихся при взаимодействии органических производных теллура с карбонилами и цикlopentadiенилкарбонилами металлов. Библиография — 142 ссылки.

## Оглавление

|                                                                           |     |
|---------------------------------------------------------------------------|-----|
| I. Введение                                                               | 454 |
| II. Комплексы с органическими производными монокоординированного теллура  | 454 |
| III. Комплексы с органическими производными двухкоординированного теллура | 461 |
| IV. Заключение                                                            | 471 |

## I. Введение

Существенный прогресс, достигнутый в синтетической теллурорганической химии, стимулировал исследования комплексов теллурорганических соединений с металлами.<sup>1–11</sup> В последние годы значительное внимание уделяется комплексам металлов, в частности, карбонилам и цикlopentadiенилкарбонилам металлов с халькогенорганическими и, в том числе, теллурорганическими лигандами. Исследование таких комплексов позволило выявить влияние природы донорных атомов (серы, селена или теллура) на реакционную способность, структурные и спектральные характеристики однотипно построенных соединений, содержащих указанные атомы. Соединения, полученные в результате взаимодействия карбониллов металлов с фосфинтеллуридами<sup>12–14</sup> и дифенилдителлуридом,<sup>15</sup> а также марганецтетракарбонильные комплексы с теллурсодержащими лигандами<sup>16,17</sup> являются удобными предшественниками теллуридов металлов, причем синтез осуществляется при сравнительно низких температурах.

**И.Д.Садеков.** Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией химии теллурорганических соединений НИИ ФОХ РГУ. Телефон: (863)228–0894.

Область научных интересов: синтез, реакционная способность и строение ароматических и гетероциклических соединений теллура.  
**А.И.Ураев.** Кандидат химических наук, научный сотрудник того же института.

Область научных интересов: координационная и бионеорганическая химия, комплексы карбониллов металлов.

**А.Д.Гарновский.** Доктор химических наук, профессор, заведующий отделом химии координационных соединений того же института. Телефон: (863)228–5776, e-mail: garn@ipoc.rnd.runnet.ru

Область научных интересов: координационная химия амбидентатных лигандных систем, направленный регио- и стереоселективный синтез металлокомплексов.

В настоящем обзоре рассмотрены синтез, строение и реакционная способность комплексов карбониллов и цикlopentadiенилкарбониллов металлов с теллурорганическими лигандами. Различные теллурсодержащие кластеры, в состав которых входят теллуридные ( $-\text{Te}-$ ) и дителлуридные ( $-\text{Te}-\text{Te}-$ ) мостики, рассмотрены ранее в обзорах<sup>2–4,18</sup>, поэтому здесь они обсуждаться не будут.

## II. Комплексы с органическими производными монокоординированного теллура

В этом разделе представлены данные о реакциях карбониллов и цикlopentadiенилкарбониллов металлов с органическими производными монокоординированного теллура. К последним относятся фосфинтеллуриды  $\text{R}_3\text{P}=\text{Te}$  и соединения со связью  $\text{C}=\text{Te}$ . Поскольку формально к производным монокоординированного теллура можно отнести и органилтеллуриды-анионы  $\text{RTe}^-$ , в этом же разделе приведены сведения по комплексам, содержащим мостиковые и терминальные группировки  $\text{RTe}$ .

### 1. Фосфинтеллуриды

Методы синтеза и некоторые реакции комплексов фосфинтеллуридов с карбонилами и цикlopentadiенилкарбонилами металлов достаточно подробно рассмотрены в обзоре<sup>19</sup>. Поэтому здесь приведены только новые данные, касающиеся структуры, синтеза и превращений некоторых из них (табл. 1). Спектральные характеристики комплексов **1a–c** приведены в табл. 2.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа (РСА),<sup>20</sup> комплекс **1c** имеет октаэдрическое строение со связью  $\text{P}-\text{Te}$  длиной 2.439 Å. Сопоставление этой величины с длинами связей  $\text{P}=\text{Te}$  в фосфинтеллуридах, лежащими в

**Таблица 1.** Некоторые комплексы фосфинтеллуридов с карбонилами и цикlopентадиенилкарбонилами металлов.

| Исходные соединения                                     | Продукты реакции                                                                                                                  | Ссылки |
|---------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| $R_3P=Te$ Комплексы металлов                            |                                                                                                                                   |        |
| $Bu_3P=Te$ $M(CO)_6$<br>( $M = Cr, Mo, W$ )             | $(CO)_5M-Te=PBu_3$ ( <b>1a–c</b> ) <sup>a</sup><br>( $M = Cr$ ( <b>a</b> ), $Mo$ ( <b>b</b> ), $W$ ( <b>c</b> ))                  | 20     |
| $Et_3P=Te$ $Co_2(CO)_8$                                 | $[(Et_3P)_2(CO)_2CoTe]_2$ ( <b>2</b> )<br>$(Et_3P)_4(CO)_6Co_4Te_2$ ( <b>3</b> )<br>$(Et_3P)_6Co_6Te_8$ ( <b>4</b> ) <sup>b</sup> | 13, 14 |
|                                                         | $Mn_2(CO)_{10}$                                                                                                                   |        |
|                                                         | $[(Et_3P)_2(CO)_3MnTe]_2$ ( <b>5</b> )                                                                                            | 12     |
| $Me_3P=Te$ $BnMn(CO)_5$                                 | $BnTeMn(CO)_3(PMe_3)_2$ ( <b>6a</b> )                                                                                             | 16, 17 |
| $Et_3P=Te$ $BnMn(CO)_5$                                 | $BnTeMn(CO)_3(PEt_3)_2$ ( <b>6b</b> )                                                                                             | 16, 17 |
|                                                         | $MeMn(CO)_5$                                                                                                                      |        |
|                                                         | $MeTeMn(CO)_3(PEt_3)_2$ ( <b>6c</b> ) <sup>c, d</sup>                                                                             | 16, 17 |
|                                                         | $MeMn(CO)_3(PEt_3)_2$ ( <b>7</b> )                                                                                                |        |
| $R_3P=Te$ $[CpFe(CO)_2THF]^+ \cdot BF_4^-$ ( <b>9</b> ) | $[CpFe(CO)_2TePR_3]^+ BF_4^-$ ( <b>10</b> ) <sup>e</sup>                                                                          | 23, 24 |

<sup>a</sup> В отличие от тиофосфорановых комплексов аналогичного строения фосфинтеллурид в комплексах **1a–c** не замещается на  $Ph_3P$  или  $CO$  даже при  $80^\circ C$  (см.<sup>21</sup>). <sup>b</sup> Комплекс аналогичного строения  $(Ph_2PrP)_6Co_6Te_8$  получен при взаимодействии  $Ph_2PrP$ ,  $PhTeSiMe_3$  и  $CoCl_2$  (см.<sup>22</sup>). <sup>c</sup> Образуется смесь комплексов **6c** и **7**. <sup>d</sup> Комплекс **6c** может быть получен также реакцией  $BrMn(CO)_3(PEt_3)_2$  (**8**) с  $MeTeLi$  (см.<sup>17</sup>). <sup>e</sup> Продуктом разложения комплекса **10** является комплекс  $[CpFe(CO)_2PR_3]^+ BF_4^-$  (**11**), а реакция комплекса **10** с  $I_2$  приводит к  $[CpFe(CO)_2I]_2$  (**12**).<sup>23</sup>

пределах  $2.305–2.371 \text{ \AA}$ ,<sup>25–31</sup> свидетельствует о том, что связь  $P–Te$  в комплексе **1c** преимущественно одинарная. Авторы работы<sup>20</sup> связывают это с доминирующим вкладом в основное электронное состояние комплексов **1** биполярной ионной структуры  $Bu_3P^+–Te=M^{2-}(CO)_5$ .

Строение кластеров **2–5** было изучено методом РСА. Здесь мы кратко опишем лишь структуры соединений **2**<sup>14</sup> и **5**,<sup>12</sup> наиболее близких по строению к соединениям, являющимся предметом настоящего обзора. Молекулы кластеров **2** и **5** содержат дителлуридные мостики  $Te–Te$ , атомы теллура которых связаны с атомами  $Co$  и  $Mn$  соответ-

**Таблица 2.** Спектральные характеристики комплексов **1a–c**.<sup>20</sup>

| Соединение | $\delta_{31P}$ , м.д.      | $\delta_{125Te}$ , <sup>a</sup> м.д. | $\delta_{C=O}$ , м.д.<br>цис    транс | $J_{31P-125Te}$ , Гц        | $\nu_{C=O}$ , $cm^{-1}$            |
|------------|----------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------|------------------------------------|
| <b>1a</b>  | 53.5<br>(744) <sup>b</sup> | –635<br>(–839) <sup>b</sup>          | 218.5    224.9                        | 1502<br>(1600) <sup>b</sup> | 2052, 1927,<br>1986, 1913,<br>1937 |
| <b>1b</b>  | 54.7                       | –749                                 | 206.8    213.1                        | 1602                        | 2055, 1937,<br>1988, 1912,<br>1941 |
| <b>1c</b>  | 49.9                       | –770                                 | 199.4    200.4                        | 1600                        | 2063, 1927,<br>1982, 1909,<br>1932 |

<sup>a</sup> Относительно  $Me_2Te$ . <sup>b</sup> В скобках приведены химические сдвиги свободного лиганда.

ственно. Длины связей  $Te–Te$  ( $2.765 \text{ \AA}$  в кластере **2** и  $2.763 \text{ \AA}$  в соединении **5**) несколько больше, чем в диарилдителлуридах ( $2.697 \text{ \AA}$  в ди(4-метилфенил)дителлуриде,<sup>32</sup>  $2.702 \text{ \AA}$  в ди(4-хлорфенил)дителлуриде,<sup>33</sup>  $2.710 \text{ \AA}$  в ди(4-метоксифенил)дителлуриде,<sup>34</sup>  $2.712 \text{ \AA}$  в дифенилдителлуриде<sup>35</sup>). Значения валентных углов  $Co–Te–Te$  ( $101.7^\circ$ ) и  $Mn–Te–Te$  ( $105.5^\circ$ ) также увеличены по сравнению с углом  $C–Te–Te$  в диарилдителлуридах (например, в ди(4-метоксифенил)дителлуриде этот угол равен  $99.8^\circ$ ). Координационный полиэдр при атоме  $Co$  — искаженная тригональная бипирамида, в которой группы  $Et_3P$  занимают апикальные положения; атомы  $Mn$  имеют искаженное октаэдрическое окружение с *транс*-расположением фосфиновых лигандов.

По данным РСА,<sup>16, 17</sup> элементарная ячейка комплекса  $BnTeMn(CO)_3(PEt_3)_2$  (**6a**) содержит две кристаллографические независимые молекулы, отличающиеся конформациями этильных групп при атомах фосфора. Геометрия связей при атоме марганца — слабо искаженный октаэдр с *транс*-расположением групп  $Et_3P$ . Длина связи  $Mn–Te$  ( $2.702 \text{ \AA}$ ) близка к длине связи в кластере **5** ( $2.763 \text{ \AA}$ ),<sup>12</sup> а длина связи  $C–Te$  ( $2.182 \text{ \AA}$ ) лежит в обычных для этой связи пределах.<sup>36</sup>

## 2. Теллурокарбонильные соединения

Синтез и реакции комплексов карбониллов металлов с теллурокарбонильными соединениями подробно описаны в

**Таблица 3.** Комплексы карбониллов переходных металлов с монокоординированным теллуром.

| Исходные соединения                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                                   | Продукты реакции                                                                                                                                                                                          | Ссылки |
|-----------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| Карбонилы металлов                                                          | Соединения теллура                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                                                           |        |
| $(CO)_5W=CPhR$ ( <b>13a,b</b> ) (R = Ph ( <b>a</b> ), H ( <b>b</b> ))       | $(Ph_3P=N=PPh_3)^+(TeCN)^-$                                                                                                                                                                                                                                       | $(CO)_5W-Te=CPhR$ ( <b>14a,b</b> )<br>$(CO)_5WTe \overset{\overset{ }{W(CO)_5}}{=} CPhH$ ( <b>15</b> )                                                                                                    | 37, 38 |
| $(CO)_5W \cdot THF$                                                         | <div><div><div>Me</div><div>Me</div><div>R</div><div>C=Te (<b>16a-c</b>)</div><div>Me</div><div>Me</div></div></div> <div>(R = <math>(CH_2)_2</math> (<b>a</b>), <math>CH=CH</math> (<b>b</b>), <i>o</i>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (<b>c</b>)<sup>a</sup>)</div> | <div><div><div>Me</div><div>Me</div><div>R</div><div>C=Te · W(CO)<sub>5</sub> (<b>17</b>)<sup>b, c</sup></div><div>Me</div><div>Me</div></div></div> <div>(R = <i>o</i>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)</div> | 40–42  |
| $M(CO)_5 \cdot MeCN$ (M = Cr ( <b>a</b> ), Mo ( <b>b</b> ), W ( <b>c</b> )) | <div><div><div>Et</div><div>N</div><div>Et</div><div>=Te (<b>18</b>)</div></div></div>                                                                                                                                                                            | <div><div><div>Et</div><div>N</div><div>Et</div><div>=Te · M(CO)<sub>5</sub> (<b>19a-c</b>)<sup>d</sup></div></div></div>                                                                                 | 43     |

<sup>a</sup> Спектральные характеристики соединения **16c**:  $\delta_{13C} = 301$  м.д. ( $C=Te$ ),  $\delta_{125Te} = 2858$  м.д.,  $\lambda_{max} = 825$  н.м.<sup>40</sup>

<sup>b</sup> Диферроценилтеллуорокетон комплексов с карбонилами металлов не образует.<sup>39</sup>

<sup>c</sup> Спектральные характеристики соединения **17**:  $\delta_{13C} = 285$  м.д. ( $C=Te$ ),  $\delta_{125Te} = 1783$  м.д.,  $\lambda_{max} = 525$  н.м.<sup>42</sup>

<sup>d</sup> Комплекс **19a** ( $M = Cr$ ) распадается под действием света, давая комплекс  $EtN(CH_2)_2N(Et)Cr(CO)_5$  (**20**).

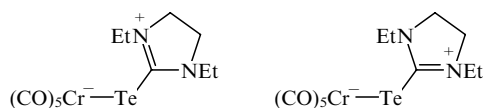
**Таблица 4.** Продукты присоединения комплексов **14a,b** к непредельным соединениям.

| Комплекс                                                                                  | Непредельное соединение | Продукт | Ссылки    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|---------|-----------|
| (CO) <sub>5</sub> WTe = CPhR<br>( <b>14a,b</b> )<br>(R = Ph ( <b>a</b> ), H ( <b>b</b> )) |                         |         | 39,<br>44 |
| (CO) <sub>5</sub> WTe = CHPh<br>( <b>14b</b> )                                            |                         |         | 34,<br>44 |
| (CO) <sub>5</sub> WTe = CPh <sub>2</sub><br>( <b>14a</b> )                                | RC≡CNEt <sub>2</sub>    |         | 45        |

обзоре<sup>19</sup>. Здесь мы приводим только некоторые примеры таких комплексов, для которых получены рентгеноструктурные данные или изучены их реакции (табл. 3, 4).

Длины связей в комплексе **17**, определенные методом РСА,<sup>42</sup> свидетельствуют о наличии слабой координационной связи W—Te, длина которой (2.808 Å) близка к верхнему пределу длин простых связей W—Te (2.88 Å).<sup>46</sup> Длина связи C=Te составляет 1.987 Å, что близко к длине связи в S=C=Te (1.904 Å<sup>47</sup>). Это указывает на большую степень двоевзаимности фрагмента углерод—теллур в комплексе **17**. Слабая координация в комплексе **17** подтверждается также тем, что при его нагревании в растворе MeCN последний вытесняет теллуороксетон **16c**, давая комплекс (CO)<sub>5</sub>W·MeCN.<sup>42</sup>

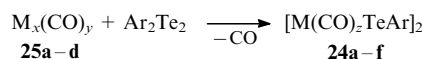
Методом РСА изучена молекулярная и кристаллическая структура комплекса **19a**.<sup>43</sup> Геометрия связей при атоме хрома — искаженный октаэдр. Длина связи C—Te (2.12 Å) лежит в пределах значений, обычных для простых связей C—Te,<sup>36</sup> а угол Cr—Te—C составляет 96.1°. Длина связи Cr—Te (2.765 Å) мало отличается от длин связей в других хромтеллурсодержащих комплексах. Связь C—Te в комплексе **19a** намного длиннее связи углерод—теллур в соединении **17** (1.987 Å), что обусловлено доминирующим вкладом в основное электронное состояние молекулы полярных резонансных структур.<sup>43</sup>



### 3. Органителлуrolытные комплексы

Одним из основных методов получения комплексов **24**, содержащих фрагменты карбониллов металлов и органителлуrolытные (в основном арилтеллуrolытные) мостиковые группировки, является взаимодействие различных карбониллов металлов **25** с диарилдителлуридами.<sup>48–54</sup>

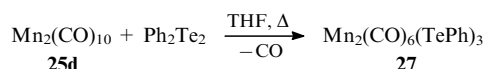
В эту реакцию вступают трижелезододекакарбонил,<sup>48–51</sup> трирутенийдодекакарбонил,<sup>49</sup> димарганецдекакарбонил<sup>53, 54</sup> и гексакарбонил молибдена.<sup>52</sup> Число введенных в реакцию диарилдителлуридов весьма ограничено. Описано применение дифенил-,<sup>49, 52–54</sup> бис(пентафторфенил)-<sup>50, 51</sup> и ди(4-метоксифенил)дителлурида.<sup>48</sup>



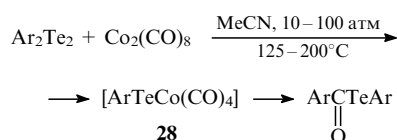
| M <sub>x</sub> (CO) <sub>y</sub>                  | [M(CO) <sub>z</sub> TeAr] <sub>2</sub>                                                   | Ссылки |
|---------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| Fe <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> ( <b>25a</b> ) | [Fe(CO) <sub>3</sub> TeC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ] <sub>2</sub> ( <b>24a</b> )       | 50, 51 |
|                                                   | [Fe(CO) <sub>3</sub> TePh] <sub>2</sub> ( <b>24b</b> )                                   | 49     |
|                                                   | [Fe(CO) <sub>3</sub> Te C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OMe-4] <sub>2</sub> ( <b>24c</b> ) | 48     |
| Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> ( <b>25b</b> ) | [Ru(CO) <sub>3</sub> TePh] <sub>2</sub> ( <b>24d</b> )                                   | 49     |
| Mo(CO) <sub>6</sub> ( <b>25c</b> )                | [Mo(CO) <sub>4</sub> TePh] <sub>2</sub> ( <b>24e</b> )                                   | 52     |
| Mn <sub>2</sub> (CO) <sub>10</sub> ( <b>25d</b> ) | [Mn(CO) <sub>4</sub> TePh] <sub>2</sub> ( <b>24f</b> )                                   | 53, 54 |

Реакции протекают в сравнительно мягких условиях. При этом, если в случае карбонила железа Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> (**25a**) комплексы **24a–c** являются единственными продуктами реакций, то при взаимодействии карбонила рутения Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> (**25b**) с дифенилдителлуридом в зависимости от соотношения реагентов образуется или смесь соединений **24d** и [Ru(CO)<sub>2</sub>(TePh)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (n = 6, 7, 12) (**26**), или только последнее.<sup>49</sup> Так, при использовании мольного избытка дифенилдителлурида образуется только комплекс **26**, а при соотношении **25b** : Ph<sub>2</sub>Te<sub>2</sub> = 3 : 2 получается смесь, содержащая ~90% соединения **26** и 10% комплекса **24d**.<sup>49</sup>

Изменение температуры реакции оказывает существенное влияние на состав марганцевых комплексов. Так, если при УФ-облучении тетрагидрофуранового раствора Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub> (**25d**) и дифенилдителлурида при комнатной температуре образуется димостиковый комплекс **24f**,<sup>53</sup> то кипячение приводит к парамагнитному соединению **27**, содержащему три мостиковые группировки PhTe.<sup>53</sup>



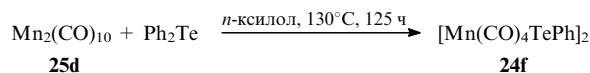
В отличие от других карбониллов, Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> реагирует с диарилдителлуридами в атмосфере CO под давлением 10–100 атм с образованием теллуорэфиров.<sup>55, 56</sup> Предполагают,<sup>56</sup> что промежуточными продуктами этих реакций являются комплексы **28**.



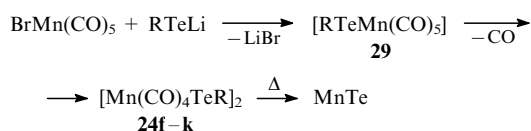
Ar = Ph, 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.

С диалкилдителлуридами теллуорэфиры не образуются; единственными продуктами реакций являются соответствующие диалкилтеллуриды.<sup>56</sup>

Источником мостиковых лигандов ArTe при получении комплексов типа **24** могут быть не только диарилдителлуриды, но и диарилтеллуриды. Так, комплекс **24f** образуется при нагревании в жестких условиях смеси карбонила марганца **25d** и дифенилтеллурида.<sup>48</sup>



Другой подход к синтезу биядерных марганцевых комплексов типа **24**, содержащих различные мостиковые лиганды TeR (R = Ph, Alk, (MeSi)<sub>3</sub>Si), основан на реакции нуклеофильного замещения атома брома в броммарганецпентакарбониле органителлуrolытами лития.<sup>17, 53</sup> Образующиеся вначале продукты реакции **29** весьма неустойчивы и элиминируют молекулу CO, превращаясь в биядерные комплексы **24** с выходами 10–52%.<sup>17</sup> Попытки стабилизировать моноядерные комплексы **29** введением объемной трис(триметилсилил)силильной группировки были безрезультатны.<sup>16</sup>

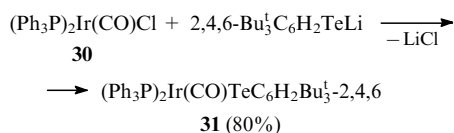


R = Ph (f), Me (g), Et (h), Pri (i), CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub> (j), (Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>Si (k).

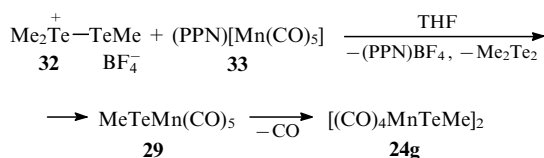
Восстановительный термолит комплексов **24g,h**, осуществляемый нагреванием их в атмосфере водорода при 300 и 200°C соответственно, приводит к пленкам, содержащим теллурид марганца наряду с марганцем и теллуром.<sup>17</sup>

Попытки превращения комплексов **24b** в комплексы **6** (см. разд. II.1) замещением групп СО триорганилфосфинами не увенчались успехом.<sup>17</sup> При комнатной температуре реакции протекали очень медленно, а при нагревании получалась сложная смесь неидентифицированных продуктов.

Реакция нуклеофильного замещения атома хлора в иридиевом комплексе **30** при его обработке относительно стабильным 2,4,6-трис(*meta*-бутилфенил)теллурилатом лития была использована для получения комплекса **31**, строение которого было доказано методом PCA.<sup>57</sup>



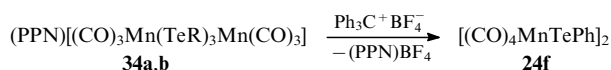
Комплекс **24g** синтезирован недавно<sup>58</sup> с помощью нового теллурсодержащего реагента — борфторида диметил(теллуromетил)теллурия **32** (получен алкилированием диметилдителлурида борфторидом триметилхлосония в ацетонитриле). При обработке раствора соединения **32** в ТГФ солью **33** вначале, как и в описанной выше реакции броммарганецпентакарбонила с метилтеллурилатом лития,<sup>17</sup> образуется мооядерный комплекс **29** (R = Me), существование которого в растворе при 0°C доказано спектральными методами (ИК, ЯМР <sup>1</sup>H). Последний быстро димеризуется в комплекс **24g** с потерей СО.



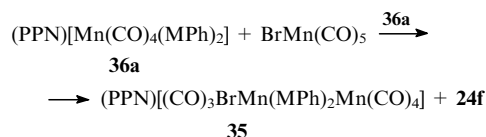
PPN = Ph<sub>3</sub>P<sup>+</sup>N<sup>-</sup>PPh<sub>3</sub>.

Данная реакция с учетом возможности варьирования природы обоих компонентов может стать удобным методом синтеза биядерных комплексов типа **24**. Не менее важны перспективы применения в препаративной органической химии соли **32** и ее аналогов. Сульфониевые соли подобного строения, содержащие при дисульфидном мостике алкильные и арильные радикалы,<sup>59–61</sup> а также борфторид (фенилселено)диметилсульфония,<sup>62</sup> используются для получения эписульфониевых солей, S-арилрования (алкилирования) олефинов, фенилселенирования ароматических соединений и в других реакциях.

Для получения марганцевых комплексов типа **24** используются также теллурсодержащие анионные соединения **34a,b** (их синтез будет описан ниже).<sup>63</sup> При обработке соли **34a** тритилборфторидом получен комплекс **24f** с выходом 34%. Этот же комплекс выделен с выходом 30% наряду с анионным комплексом **35** при взаимодействии соли **36a** (M = Te) с броммарганецпентакарбонилем.<sup>58</sup>

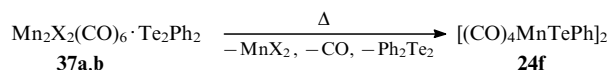


R = Ph (a), Me (b).



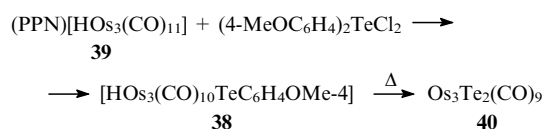
M = Te.

Кратко опишем две другие реакции, приводящие к комплексам, содержащим мостиковые арилтеллурилатные группировки. Так, соединение **24f** синтезировано кипячением в гептане<sup>64</sup> или бензоле<sup>53</sup> комплексов **37**, полученных взаимодействием октакарбониллов дигалогенмарганца (подробнее см. разд. III.2) с дифенилдителлуридом.



X = Br (a), I (b).

Осмиевый комплекс **38** (выход 7%) получен наряду с неидентифицированными соединениями при взаимодействии комплекса **39** с ди(4-метоксифенил)теллуридиклоридом при комнатной температуре.<sup>65</sup> Термолит комплекса **38** (двухчасовое кипячение в октане) приводит к кластеру **40** (выход 6%). Механизм превращения соединения **39** в **38** не обсуждался.



Молекулярная и кристаллическая структура комплексов **24e**,<sup>52</sup> **24f**,<sup>53,63</sup> **24g**<sup>58</sup> изучены методом PCA (рис. 1).

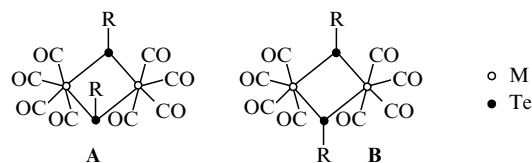


Рис. 1. Геометрия молекул **24e–g**: **A** — *син*-изомер, **B** — *анти*-изомер.

Молекулы **24e–g** представляют собой плоский ромб M<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>, в котором метильные группы находятся в *син*-положении,<sup>58</sup> а фенильные группы в комплексе **24f** занимают *транс*-положения. Длины наиболее важных связей и валентные углы в комплексах **24e–g** представлены в табл. 5.

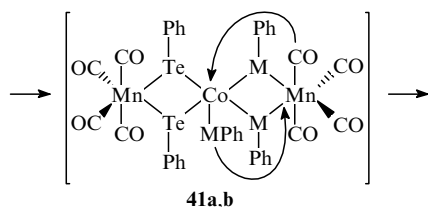
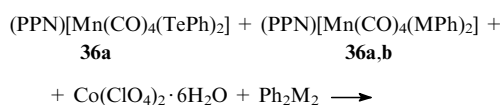
Спектры ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>125</sup>Te комплекса **24g** свидетельствуют о наличии двух разных групп TeMe, что согласуется с существованием в растворе двух конформеров (**A** и **B**, см. рис. 1) в соотношении 4:5.<sup>17</sup> Коалесценция сигналов групп TeMe для этого комплекса наблюдается при 361 К, а для комплекса **24j** — при 343 К, хотя в спектре ЯМР <sup>125</sup>Te последнего обнаружен только один сигнал ядер <sup>125</sup>Te. Дан-

Таблица 5. Длины связей и валентные углы в комплексах **24e–g**.<sup>58</sup>

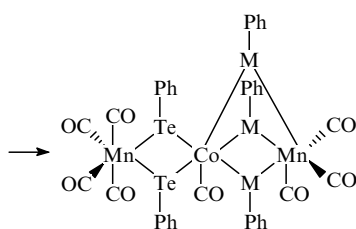
| Комплекс                                              | Длины связей, Å |       | Валентные углы, град |         |
|-------------------------------------------------------|-----------------|-------|----------------------|---------|
|                                                       | M–Te            | C–Te  | M–Te–M               | Te–M–Te |
| [Mo(CO) <sub>4</sub> TePh] <sub>2</sub><br><b>24e</b> | 2.756           | 2.133 | 68.8                 | 111.2   |
| [Mn(CO) <sub>4</sub> TePh] <sub>2</sub><br><b>24f</b> | 2.661           | 2.129 | 95.96                | 84.04   |
| [Mn(CO) <sub>4</sub> TeMe] <sub>2</sub><br><b>24g</b> | 2.661           | 2.183 | 95.71                | 83.66   |

ные мультитядерной спектроскопии ЯМР растворов комплексов **24h,i** также свидетельствуют о наличии смеси двух изомеров. Комплексные соединения **24f,k**, судя по тому что сигналы  $^{125}\text{Te}$  в спектрах ЯМР  $^{125}\text{Te}$  представляют собой синглет, существуют в виде одного, более стабильного изомера из-за быстрой интерконверсии изомеров.<sup>17</sup>

Биядерный марганцевый комплекс **27**,<sup>53</sup> содержащий три мостиковые группы  $\text{PhTe}$ , описан выше. Недавно<sup>63,66</sup> осуществлен синтез трехядерных комплексов, содержащих либо пять мостиковых лигандов  $\text{PhTe}$  (**42a**,  $\text{M} = \text{Te}$ ), либо два мостиковых лиганда  $\text{PhTe}$  и три мостиковых лиганда  $\text{PhSe}$  (**42b**,  $\text{M} = \text{Se}$ ). Комплекс **42a** получен при взаимодействии гексагидрата перхлората кобальта с дифенилдителлуридом в присутствии анионного комплекса **36a**, при этом происходит окисление  $\text{Co}^{2+}$  в  $\text{Co}^{3+}$  (см.<sup>63</sup>). Смешанный селен-теллуридный комплекс **42b** синтезирован из гексагидрата перхлората кобальта, дифенилдиселенида и анионных комплексов **36a** и **36b**.<sup>66</sup> Соединения **42a,b** образуются, очевидно, путем перегруппировки промежуточно возникающих комплексов **41a,b**.



41a,b



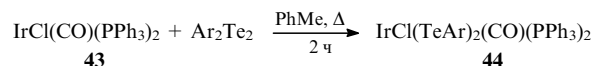
42a,b (&gt; 90%)

$\text{M} = \text{Te}$  (a),  $\text{Se}$  (b).

Согласно данным РСА,<sup>63,66</sup> комплексы **42a,b** содержат линейные цепи атомов  $\text{Mn}-\text{Co}-\text{Mn}$ . Ион  $\text{Co}(\text{III})$  связан с пятью мостиковыми лигандами  $\text{PhTe}$  и терминальной группой  $\text{CO}$  в комплексе **42a** или двумя мостиковыми группами  $\text{PhTe}$  и тремя мостиковыми группами  $\text{PhSe}$  и карбонильной группой в комплексе **42b**. Таким образом, координационное окружение атома  $\text{Co}(\text{III})$  в обоих комплексах имеет конфигурацию искаженного октаэдра. Один из атомов  $\text{Mn}$  соединенный **42a,b** координирован двумя мостиковыми лигандами  $\text{PhTe}$  и четырьмя терминальными карбонильными группами; другой атом марганца связан с тремя карбонилами и тремя мостиковыми лигандами  $\text{PhTe}$  (**42a**) или  $\text{PhSe}$  (**42b**). Таким образом, координационный полиэдр при каждом из атомов марганца также представляет собой искаженный октаэдр. Длина связи  $\text{Te}-\text{металл}$  в комплексе **42a** имеет следующие значения:  $\text{Co}-\text{Te}(\text{Mn}-\text{Te}) = 2.657 \text{ \AA}$ ;<sup>62</sup> в комплексе **42b** —  $2.576$  и  $2.654 \text{ \AA}$  соответственно; длина связи  $\text{Co}-\text{Se} = 2.450 \text{ \AA}$ .<sup>66</sup>

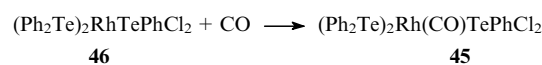
В отличие от октакарбониллов дигалогенмарганца<sup>64</sup> и -рения,<sup>67</sup> при взаимодействии которых с дифенилдителлуридом связь  $\text{Te}-\text{Te}$  сохраняется (подробнее см. разд. III.2), окислительное присоединение диарилдителлуридов к хлоркарбонильному комплексу иридия **43** протекает с разрывом связи  $\text{Te}-\text{Te}$  и образованием комплексов **44**, содержащих терминальные лиганды  $\text{ArTe}$ . Спектральные характеристики комплексов (сдвиг синглетных сигналов в спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$

$\sim 100$  м.д. относительно исходного комплекса **43** и величины химических сдвигов ядер  $^{125}\text{Te}$ ) согласуются с формулой **44**, однако точная геометрия этих комплексов не установлена. В процессе реакции обнаружен широкий сигнал в спектре ЭПР, характерный для теллурицентрированных радикалов, что позволило предложить механизм реакции, включающий первоначальное присоединение дителлурида к комплексу  $\text{Ir}(\text{I})$  **43** с последующим гомолитическим расщеплением связи  $\text{Te}-\text{Te}$  и образованием комплексов  $\text{Ir}(\text{III})$  **44**.<sup>68</sup>

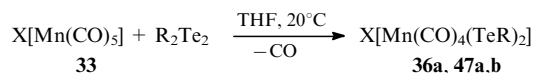


$\text{Ar} = 4\text{-EtOC}_6\text{H}_4$ ,  $4\text{-MeC}_6\text{H}_4$ ,  $\text{Ph}$ ,  $4\text{-ClC}_6\text{H}_4$ .

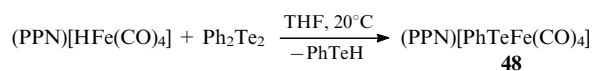
Из других галогенкарбонильных комплексов, содержащих лиганды  $\text{ArTe}$ , отметим родиевый комплекс **45**. Он был синтезирован с выходом свыше 50% при пропускании  $\text{CO}$  через бензольный раствор комплекса **46**.<sup>69</sup>



Помимо рассмотренных выше нейтральных карбонильных и галогенкарбонильных комплексов, описаны анионные карбонильные комплексы с терминальными лигандами  $\text{RTe}$ . Их синтез основан на характерной для диорганидителлуридов реакции расщепления связи  $\text{Te}-\text{Te}$  под действием различных нуклеофилов: литий- и магнийорганических соединений, щелочей, цианид-анионов и др.<sup>70</sup> При использовании в качестве нуклеофилов анионных карбонил металлов, таких как  $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$  (см.<sup>58,63</sup>) и  $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$  (см.<sup>71-74</sup>), в реакциях с диорганидителлуридами получены анионные теллуросодержащие комплексы **36a**, **47a,b**<sup>58,63</sup> и **48**<sup>71-74</sup> с выходами, превышающими 90%. Реакции протекают в мягких условиях (ТГФ, комнатная температура) при мольном отношении реагентов 1 : 1. Аналогично дифенилдителлуриду с  $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$  реагирует и диметилдителлурид, но реакция с ним протекает медленнее. При этом об образовании промежуточного комплекса типа **36b** судили только по ИК-спектрам реакционной смеси; конечным продуктом реакции с диметилдителлуридом является комплекс **34b**.<sup>63</sup>



$\text{X} = \text{PPN}$ ;  $\text{R} = \text{Ph}$  (**36a**),  $\text{Me}$  (**47a**);  $\text{X} = \text{Na-18-C-6}$ ,  $\text{R} = \text{Ph}$  (**47b**).



Комплексы **36a**, **47a,b** и **48** — стабильные в отсутствие воздуха кристаллические соединения, хорошо растворимые в полярных растворителях.

Методом РСА изучены молекулярные и кристаллические структуры комплексов **47b**<sup>63</sup> и **48**.<sup>72</sup> Первый из них содержит в кристаллической решетке дискретные катионы  $[\text{Na}^+ 18\text{-C-6} \cdot 2\text{THF}]$  и анионы  $\text{cis}-[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{TePh})_2]^-$ . Атом марганца, как и следовало ожидать, имеет октаэдрическую конфигурацию связей; средняя длина связи  $\text{Mn}-\text{Te}$  составляет  $2.673 \text{ \AA}$ .

Комплекс **48**<sup>72</sup> имеет тригонально-бипирамидальную конфигурацию связей при атоме  $\text{Fe}$ ; группа  $\text{TePh}$  занимает аксиальное положение. Длина связи  $\text{Fe}-\text{Te}$  составляет  $2.630 \text{ \AA}$ . Длины связей  $\text{Fe}-\text{CO}_{\text{акс}}$  ( $1.83 \text{ \AA}$ ) значительно больше длины связи  $\text{Fe}-\text{CO}_{\text{экв}}$  ( $1.73 \text{ \AA}$ ).

Соединения **36a** и **47a** при кипячении в растворе ТГФ, а комплекс **47b** при комнатной температуре переходят с высокими выходами в комплексы **34a,b** и **49**.<sup>63</sup>

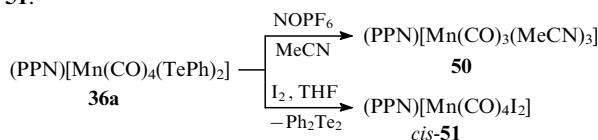


X = PPN; R = Ph (**34a**), Me (**34b**); X = Na-18-C-6, R = Ph (**49**).

По данным РСА<sup>63</sup> кристаллы соединений **34a,b** состоят из дискретных катионов и анионов со слабо искаженной октаэдрической конфигурацией связей вокруг каждого из атомов марганца (три мостиковых лиганда RTe и три терминальные карбонильные группы). Длины связей Mn – Te равны 2.674 Å в комплексе **34a** и 2.668 Å в комплексе **34b**.<sup>63</sup>

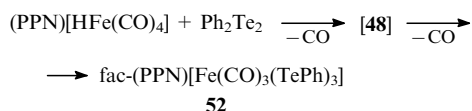
Интересно отметить, что в нейтральном биядерном трехмостиковом соединении **27** связь Mn—Te (2.638 Å)<sup>53</sup> в среднем несколько укорочена по сравнению с аналогичными связями в анионных комплексах **34a, b**. Существенно различаются и валентные углы Mn—Te—Mn (средние значения): в нейтральном производном **27** угол значительно меньше (70.9 °),<sup>53</sup> чем в анионных комплексах **34a** и **34b** (82.8 и 81.0 ° соответственно).<sup>63</sup>

Комплекс **36a** детеллурируется при взаимодействии с иодом<sup>58</sup> или  $\text{NOPF}_6$  в ацетонитриле,<sup>63</sup> давая комплексы **50** и *cis*-**51**.



Реакция комплекса **34a** с  $\text{Ph}_3\text{C}^+ \text{BF}_4^-$ , приводящая к комплексу **24f**,<sup>63</sup> и взаимодействие комплекса **36a** с бромпентакарбонилем марганца с образованием смеси комплексов **24f** и **35**,<sup>58</sup> описаны выше.

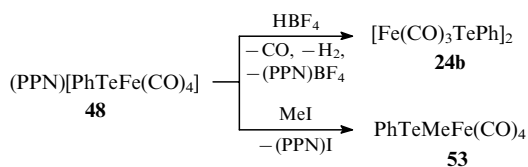
Анионный комплекс железа **52**, содержащий три терминальные группы  $\text{PhTe}$ , образуется при взаимодействии анионного карбонильного производного Fe с двумя молями  $\text{Ph}_2\text{Te}_2$  в ТГФ при комнатной температуре.<sup>71</sup> Скорость реакции значительно возрастает при увеличении количества  $\text{Ph}_2\text{Te}_2$  в реакционной смеси. Промежуточным продуктом этой реакции является комплекс **48**.



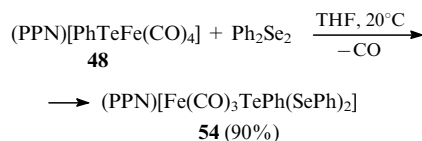
Следует отметить, что комплекс **52** образуется при взаимодействии  $(PPN)[HFe(CO)_3PPh_3]$  с дифенилдителлуридом вместо ожидаемого комплекса  $(PPN)[Fe(CO)_2PPh_3(TePh)_3]$ , т.е. в этом случае замещается не группа CO, а трифенилфосфиниловый лиганд.<sup>71</sup>

Кристаллическая структура сольвата **52**·0.5THF характеризуется наличием дискретных катионов и анионов.<sup>71</sup> Координационный полиэдр атома железа представляет собой искаженный октаэдр с длиной связи Fe—Te 2.630 Å.

Комплекс **48** является удобным исходным соединением для получения как новых, так и уже известных нейтральных<sup>72,73</sup> и анионных теллуросодержащих металлокарбонильных комплексов.<sup>74</sup> Так, при его алкилировании метилиодидом образуется маслообразный теллуридный комплекс **53**,<sup>72,73</sup> а при взаимодействии с  $\text{HBF}_4$  — уже описанное выше биядерное соединение железа **24b**.<sup>72</sup>

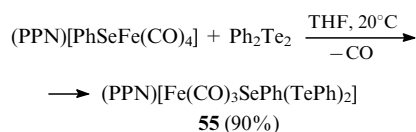


Из данных работ <sup>71, 74</sup> следует, что комплекс **48** вступает в реакцию окислительного присоединения к дифенилдителлуриду, давая комплексное соединение **52**. Подобным образом реагирует комплекс **48** и с Ph<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>, в результате чего образуется комплекс **54**.<sup>74</sup> С дифенилдисульфидом соединение **48** не реагирует.



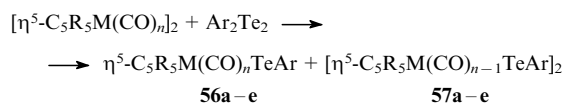
Таким образом, способность дифенилдиалкогенидов вступать в реакции окислительного присоединения с комплексом **48** уменьшается в ряду  $\text{Ph}_2\text{Te}_2 > \text{Ph}_2\text{Se}_2 > \text{Ph}_2\text{S}_2$  вследствие снижения нуклеофильности атомов халькогенов.

При взаимодействии селенового аналога комплекса **48** с дифенилдителлуридом получен комплекс **55** с обратным по сравнению с **54** соотношением числа групп PhTe и PhSe.<sup>74</sup>



Молекулярные и кристаллические структуры комплексов **54** и **55** исследованы методом РСА.<sup>74</sup>

Реакции диарилдителлуридов с цикlopентадиенилкарбонилами металлов протекают в большинстве случаев с разрывом связей  $\text{Te} - \text{Te}$  и образованием комплексов, содержащих терминальные или мостиковые лиганды  $\text{ArTe}$ . В зависимости от условий реакции (температура, растворитель, наличие или отсутствие УФ-облучения) при взаимодействии диарилдителлуридов с цикlopентадиенилкарбонилами молибдена,<sup>75–77</sup> хрома<sup>78</sup> и железа<sup>79, 80</sup> образуются комплексы четырех различных типов. В сравнительно мягких условиях (при комнатной температуре или кратковременном кипячении в бензоле) образуются моноядерные комплексы **56** с терминальными лигандами  $\text{ArTe}$ .



| Соединение <b>56</b> | <i>n</i> | R  | M  | Ar                                 | Ссылки |
|----------------------|----------|----|----|------------------------------------|--------|
| <b>a</b>             | 3        | H  | Mo | Ph                                 | 75     |
| <b>b</b>             | 3        | H  | Cr | Ph                                 | 78     |
| <b>c</b>             | 3        | Me | Mo | Ph                                 | 76     |
| <b>d</b>             | 2        | H  | Fe | Ph                                 | 79     |
| <b>e</b>             | 2        | H  | Fe | 4-EtOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | 80     |

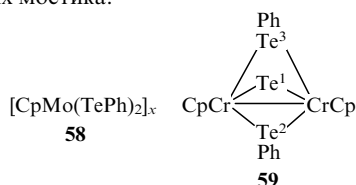
Методом PCA установлено, что в комплексе **56b** длины связей Te—C и Te—Cr составляют 2.117 и 2.763 Å соответственно; величина валентного угла C—Te—Cr — 105.4° (см.<sup>78</sup>).

В ряде случаев наряду с комплексами **56** выделены биядерные комплексы **57** с мостиковыми группами AgTe. Эти комплексные соединения становятся основными продуктами, когда реакцию проводят в более жестких условиях (многочасовое нагревание в растворе толуола при 60°C или при кипячении для комплексов хрома и молибдена, или кипячение в бензоле для производных железа). Комплексы **57** могут быть также получены при нагревании или УФ-облучении растворов соединений **56**.

Комплекс **57a** образуется с выходом 50% при взаимодействии  $[\text{CrMo}(\text{CO})_2]_2$  с дифенилдителиридом в толуоле при комнатной температуре.<sup>77</sup>

Реакция бис(циклопентадиенилтрикарбонила)молибдена с дифенилдителлуридом при кипячении в ксилоле приводит к

полностью декарбонилированному комплексу **58**.<sup>75</sup> При нагревании бис(циклопентадиенилтрикарбонила)хрома с дифенилдителлуридом в толуоле при 80°C образуется комплекс состава  $[\text{CrMo}(\text{TePh})_2]_x$  (**59**), содержащий три теллуридных мостика.<sup>78</sup>



Следует отметить, что взаимодействие циклопентадиенилтрикарбонила молибдена с дифенилдиселенидом происходит в более мягких условиях, чем с дифенилдителлуридом.<sup>75</sup> В этом случае были выделены комплексы  $\text{CrMo}(\text{CO})_3\text{SePh}$  и  $[\text{CrMo}(\text{SePh})_2]_x$ , хотя ИК-спектры свидетельствуют о том, что в растворе существует селеновый аналог комплекса **57**. При реакции с дифенилдисульфидом единственным продуктом является полностью декарбонилированный комплекс типа **58**.<sup>75</sup> Таким образом, способность группировок  $\text{ArE}$  ( $\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) стабилизировать моно- и биядерные комплексы уменьшается в ряду  $\text{Te} > \text{Se} > \text{S}$ .<sup>75</sup> Такая же последовательность изменения стабильности комплексных соединений в зависимости от природы халькогена характерна и для мооядерных комплексов железа типа **56**.<sup>79</sup>

Для комплексов **57a,c** возможно несколько геометрических изомеров. Однако в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  комплекса **57a** имеется лишь один набор сигналов циклопентадиенильных протонов, что указывает на существование в растворе одного изомера.<sup>75</sup> Биядерные комплексы железа **57d,e** могут существовать в виде пяти геометрических изомеров (**A–E**, рис. 2).

Судя по спектрам ЯМР  $^1\text{H}$  комплекс **57d** в растворе существует как смесь двух изомеров, разделить которую на индивидуальные компоненты не удалось.<sup>79</sup>

Для комплекса **57e** были выделены с выходом  $< 5\%$  кристаллы двух изомеров (**A** и **D**, см. рис. 2).<sup>80</sup> В работе<sup>80</sup> методом РСА изучены молекулярные структуры этих изомеров. Оба изомера содержат  $\text{Fe}_2\text{Te}_2$ -кольца, слегка изогнутые вдоль оси, соединяющей атомы железа. Длины связей  $\text{Te}–\text{Fe}$  (средние) составляют для изомера **A** 2.541, а для изомера **D** —

2.547 Å; величины углов  $\text{Fe}–\text{Te}–\text{Fe}$  равны 82.88 и 94.16° соответственно. Атомы железа и теллура в обоих изомерах имеют примерно одинаковое окружение. Каждый атом железа лежит в центре искаженного тетраэдра, а атомы теллура в вершине тригональной пирамиды. Различие между изомерами заключается в том, что в изомере **A** ( $\text{Ar} = p\text{-EtOC}_6\text{H}_4$ ) каждая пара одинаковых заместителей (циклопентадиенильные группы,  $n$ -этоксифенильные и карбонильные группы) находятся в *цис*-положении, а в изомере **D** ( $\text{Ar} = p\text{-EtOC}_6\text{H}_4$ ) — в *транс*-положении. Согласно предложенной в работе<sup>80</sup> номенклатуре первый из них является *cis*-I-, а второй — *trans*-I-изомером.

Методом РСА были изучены также молекулярные структуры биядерных комплексов молибдена **57a**<sup>81</sup> и хрома **57b**.<sup>78</sup>

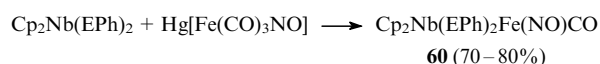
Структура комплексов **57a,b** близка к структуре их серных аналогов. Оба соединения содержат неплоские четырехчленные циклы  $\text{M}_2\text{Te}_2$  с расстоянием  $\text{Mo}–\text{Te}$  2.822 Å, а  $\text{Cr}–\text{Te}$  — 2.721 Å. Валентные углы  $\text{Te}–\text{Mo}–\text{Te}$ ,  $\text{Mo}–\text{Te}–\text{Mo}$  составляют 70.18 и 97.05° соответственно, а углы  $\text{Te}–\text{Cr}–\text{Te}$  и  $\text{Cr}–\text{Te}–\text{Cr}$  — 70.39 и 98.12°. Расстояние  $\text{Te}–\text{Te}$  в комплексе **57a** 3.24, в комплексе **57b** — 3.14 Å. Учитывая, что сумма ван-дер-ваальсовых радиусов атомов теллура составляет 4.4 Å (см.<sup>82</sup>), можно говорить о наличии в этих комплексах слабых связей между атомами теллура. В молибденовом комплексе **57a** фенильные группы, циклопентадиенильные кольца и карбонильные группы находятся в *транс*-положении по отношению друг к другу.<sup>81</sup>

Длины связей и валентные углы в соединении **59** (данные РСА<sup>78</sup>), приведены в табл. 6.

Таблица 6. Средние значения длин связей и валентные углы в комплексе **59**.<sup>78</sup>

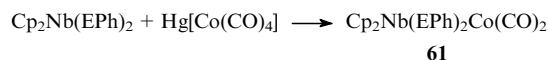
| Связь                   | Длина, Å | Валентный угол                    | Величина, град |
|-------------------------|----------|-----------------------------------|----------------|
| $\text{Te}^2–\text{C}$  | 2.15     | $\text{Cr}–\text{Te}^1–\text{Cr}$ | 68.47          |
| $\text{Te}^3–\text{C}$  | 2.13     | $\text{Cr}–\text{Te}^2–\text{Cr}$ | 67.06          |
| $\text{Te}^1–\text{Cr}$ | 2.609    | $\text{Cr}–\text{Te}^3–\text{Cr}$ | 67.34          |
| $\text{Te}^2–\text{Cr}$ | 2.65     |                                   |                |
| $\text{Te}^3–\text{Cr}$ | 2.647    |                                   |                |

Гетероядерные циклопентадиенилкарбонильные комплексы **60**, **61** с мостиковыми лигандами  $\text{PhE}$  ( $\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) синтезированы в результате взаимодействия бис(фенилхалькогено)ниобенов с нитрозилкарбонильными комплексами ртути.<sup>83</sup>



$\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ .

Ниобий–кобальт-содержащие комплексы **61** получены по следующей схеме:<sup>83</sup>



$\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ .

Скорость образования комплексов **60**, **61** возрастает в ряду  $\text{S} < \text{Se} < \text{Te}$ , что авторы работы<sup>83</sup> связывают с увеличением нуклеофильности халькогенов.

Комплексы **60** и **61** более устойчивы по сравнению с исходными циклопентадиенильными производными ниобия. Они стабильны в растворе ДМСО в инертной атмосфере, но быстро разлагаются на воздухе.<sup>83</sup>

В ИК-спектрах комплексов **60** наблюдаются полосы при 1610 (NO) и 1840  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$ ). Для комплексов **61** характерны две полосы: при 1850 и 1910  $\text{cm}^{-1}$ . В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  соединений **61** ( $\text{E} = \text{Se}, \text{Te}$ )<sup>‡</sup> наблюдаются три синглетных

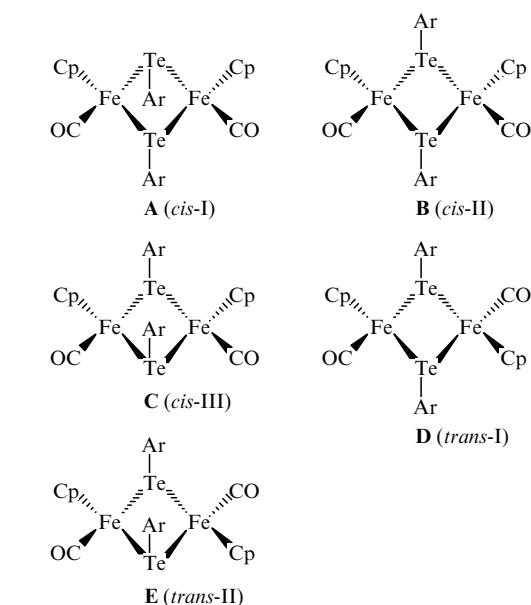
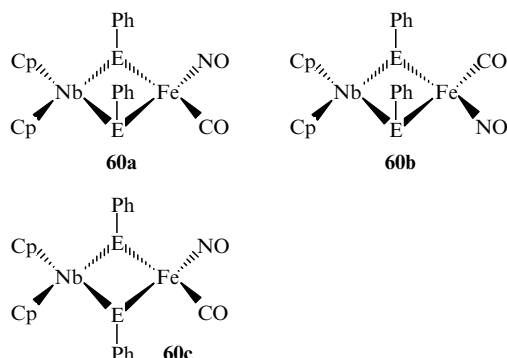


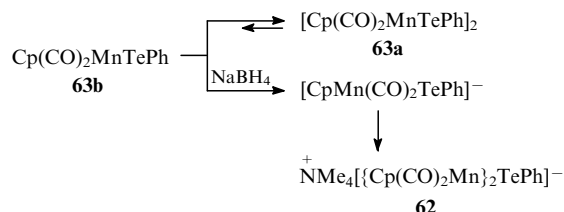
Рис. 2. Геометрические изомеры комплексов **57d,e**. Приведена номенклатура согласно работе<sup>80</sup>.

‡ Низкая растворимость не позволила получить спектр серного аналога.

сигнала циклопентадиенильных протонов, что объяснено *цис-транс*-изомерией. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  комплексов **60** характеризуются наличием шести синглетных сигналов циклопентадиенильных протонов, отвечающих двум *цис*-(**60a,b**) и одному *транс*-изомеру (**60c**).<sup>83</sup>

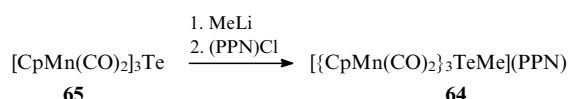


Помимо описанных выше нейтральных комплексов, содержащих мостиковые и терминальные группировки RTe, синтезирован ряд анионных и катионных циклопентадиенилкарбонильных комплексов с органилтеллуридными лигандами. Так, анионный комплекс **62** образуется при восстановлении боргидридом натрия парамагнитного мономерного комплекса **63b**, который в растворе находится в равновесии с диамагнитным димером **63a**.<sup>84</sup>

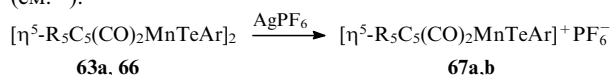


Координационный полиэдр атома теллура в комплексе **62** — псевдотетраэдр; длина связи Mn — Te составляет 2.556 Å (см.<sup>84</sup>).

Анионный комплекс **64**, содержащий мостиковый лиганд TeMe, образуется с выходом 85% при взаимодействии комплекса **65**<sup>85</sup> с метиллитием.<sup>86, 87</sup>

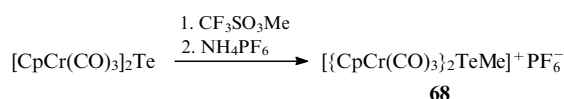


Окислением нейтральных циклопентадиенилкарбонильных комплексов **63a** и **66** гексафторфосфатом серебра синтезированы катионные комплексы **67a**<sup>84</sup> и **67b** (выход 56%).<sup>88</sup> В катионе **67a** координация связей при атоме теллура пирамидальная; длина связей Mn — Te составляет 2.513 Å (см.<sup>84</sup>).



R = H, Ar = Ph (**63a, 67a**); R = Me, Ar = Mes (**66, 67b**).

Катионный хромовый комплекс **68** получен с почти количественным выходом при метилировании соответствующего нейтрального комплекса метилтрифторметилсульфонатом с последующей обработкой реакционной смеси  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  (см.<sup>86</sup>).



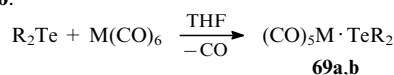
### III. Комплексы с органическими производными двухкоординированного теллура

В этой главе обобщены данные по синтезу, строению и реакциям карбонильных и циклопентадиенилкарбонильных комплексов переходных металлов, содержащих в качестве лигандов органические производные двухкоординированного теллура, такие как диорганителлуриды  $\text{R}^1\text{TeR}^2$ , теллуросодержащие гетероциклы, диорганителлуриды  $\text{RTe}-\text{TeR}$  и элементоорганические соединения, содержащие фрагменты C—Te—E и E—Te—E (E — элементы IV или V групп). Для теллуридов ( $\text{RTeH}$ ), теллуридилгалогенидов ( $\text{RTeHal}$ ) и теллурицианатов ( $\text{RTeCN}$ ) комплексы рассматриваемых типов пока неизвестны.

#### 1. Комплексы диорганителлуридов

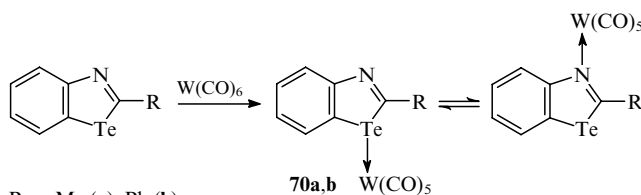
Известно несколько типов комплексов карбониллов и циклопентадиенилкарбониллов металлов с нециклическими и циклическими (теллуросодержащие гетероциклы) диорганителлуридами.

Так, нагревание или УФ-облучение растворов диорганителлуридов и гексакарбониллов металлов VI группы (или легко получаемых из них комплексов состава  $(\text{CO})_5\text{M} \cdot \text{THF}$ ) приводит к пентакарбонильным комплексам **69a**,<sup>89</sup> **70a,b**<sup>90</sup> и **69b**.<sup>91</sup>



M = Cr, R = 2-Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**a**);

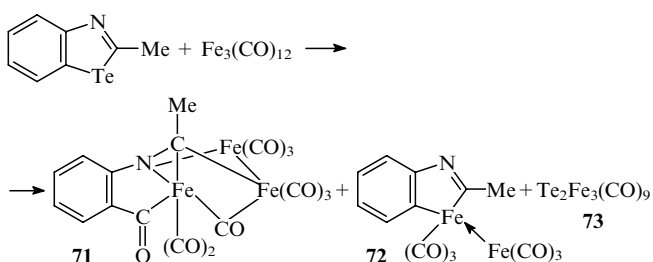
M = W, R = 2,4,4-трис(триметилсилил)циклопента-2,5-диен-1-ил (**b**).



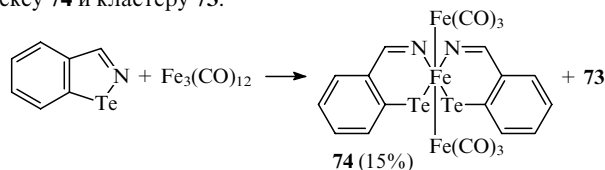
Строение комплексов **69a,b** доказано методом РСА.<sup>90, 91</sup> Однако в работе<sup>92</sup> продукту взаимодействия гексакарбонила хрома с диметилтеллуридом приписана структура  $[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2\text{TeMe}_2$  (данные ИК-спектроскопии и элементного анализа).

Результаты спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  свидетельствуют о том, что в растворах комплексов **70a,b** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ) наблюдается равновесие между Te- и N-центрированными комплексами, как и в случае металлокарбонильных комплексов бензотиазолов и бензоселеназолов.<sup>93</sup>

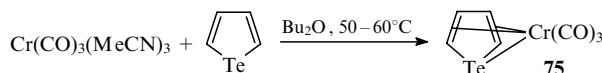
При образовании комплексов бензотеллуразолов типа **70** прослеживается влияние природы карбонила металла на строение конечного продукта реакции, которое неоднократно отмечалось и ранее для других лигандов. Так, при взаимодействии 2-метилбензотеллуразола с  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  в кипящем толуоле образуется с низкими выходами (6–13%) смесь детеллурированных комплексов **71**, **72** и теллуросодержащего кластера **73**.<sup>94</sup>



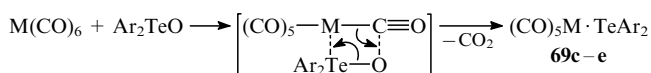
Взаимодействие бензоизотеллуразола с  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  также происходит с разрушением гетерокольца и приводит к комплексу **74** и кластеру **73**.<sup>94</sup>



Если в комплексах **69a,b** и **70a,b** атом металла координирован только атомом теллура, то при взаимодействии теллурафена, обладающего гетероароматическими свойствами, с ацетонитрильным комплексом хрома образуется  $\pi$ -комплекс **75** (выход 80%).<sup>95</sup> Аналогичные комплексы образуются с тиофеном и селенофеном.<sup>95</sup>

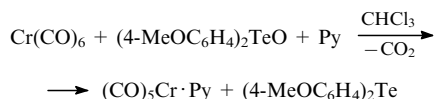


Недавно<sup>96,97</sup> был предложен новый подход к синтезу комплексов **69c–e**, основанный на взаимодействии гексакарбониллов металлов с диарилтеллуридами в ТГФ. Предполагается,<sup>97</sup> что реакция проходит через четырехчленное переходное состояние.



| Соединение <b>69</b> | Ar                                 | M  | Выход, % | Ссылки |
|----------------------|------------------------------------|----|----------|--------|
| <b>c</b>             | 4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | Cr | 50       | 97     |
| <b>d</b>             | 4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | Mo | 42       | 98     |
| <b>e</b>             | 4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | W  | 29       | 98     |

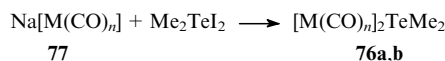
Следует отметить, что в присутствии пиридина взаимодействие гексакарбонила хрома с ди(4-метоксифенил)теллуридом приводит к соответствующему теллуриду и комплексу пиридина с пентакарбониллом хрома.<sup>96</sup>



Реакция гексакарбониллов металлов VI группы, а также пентакарбонила железа с элементоорганическими оксидами  $\text{R}_n\text{EO}$  ( $n = 2, 3$ ;  $\text{E} = \text{Se}, \text{Te}, \text{As}, \text{Sb}$ ) носит достаточно общий характер. Согласно данным работы<sup>96</sup>, реакции гексакарбонила хрома с оксидами являются реакциями второго порядка, причем их относительные скорости уменьшаются в ряду  $\text{TeO} > \text{SeO} > \text{SbO} > \text{AsO}$ . В то же время наименее основные из оксидов элементов V и VI групп — трифенилфосфиноксид и дифенилсульфоксид — с гексакарбонилами металлов подгруппы хрома вообще не реагируют. Показано,<sup>97</sup> что скорости реакций ди(4-метоксифенил)теллурида с гексакарбонилами металлов типа  $\text{M}(\text{CO})_6$  уменьшаются в ряду  $\text{W} > \text{Mo} > \text{Cr}$  (относительные скорости 9.5, 4.4 и 1.0 соответственно).

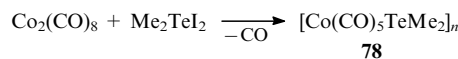
Из приведенных выше данных следует, что для получения комплексов типа **69** в реакции с карбонилами металлов следует вводить диорганителлуриды. Последние могут образоваться как промежуточные продукты в реакциях гексакарбониллов металлов с иными теллуридами, взаимодействуя с гексакарбонилами металлов, присутствующими в реакционной смеси в избытке. Подтверждением тому является получение комплексов **76a,b**, содержащих диметилтеллуридный лиганд, из четырехкоординированного теллурида органического соединения (диметилтеллуридида) и

солей **77**.<sup>98</sup> Однако эти комплексы существуют только в растворе и быстро разлагаются при удалении растворителя в вакууме.<sup>98</sup>

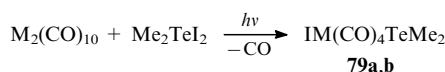


$\text{M} = \text{Co}, n = 4$  (**a**);  $\text{M} = \text{Mn}, n = 5$  (**b**).

Энергично протекающая реакция октакарбонила дикобальта с диметилтеллуридиодидом приводит, по данным работы<sup>98</sup>, к полимерному комплексу **78**. Однако механизм этой реакции не выяснен.

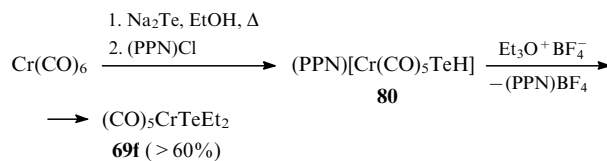


Интересно отметить, что фотоиндуцированная реакция  $\text{Me}_2\text{TeI}_2$  с декакарбонилами димарганца и дирения приводит к иодкарбонилам **79** с выходами 60–80%.<sup>98</sup>

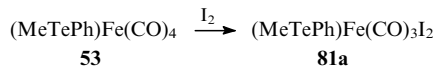


$\text{M} = \text{Mn}$  (**a**),  $\text{Re}$  (**b**).

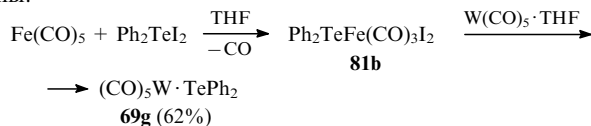
Для получения хромового комплекса **69f** использован специфический метод синтеза диэтилтеллуридных производных — алкилирование анионного комплекса **80** борфторидом триэтилосония.<sup>99</sup>



Еще один пример использования реакции алкилирования для получения теллуридных комплексов — синтез комплекса **53**<sup>72,73</sup> — описан в разделе II.3. При окислении иодом комплекс **53** превращается с выходом 94% в галогенкарбонильный комплекс **81a**, охарактеризованный спектрально (ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , ИК-, УФ-спектры).<sup>73</sup>



Дифенильный аналог соединения **81a** — комплекс **81b** — синтезирован из дифенилтеллуридида. При взаимодействии с  $(\text{CO})_5\text{W} \cdot \text{THF}$  он дает дифенилтеллуридное производное **69g**.<sup>73</sup> Механизм образования этого комплексного соединения и строение других продуктов реакции пока не выяснены.

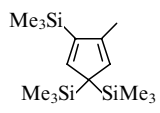
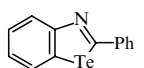


Методом РСА изучены молекулярные и кристаллические структуры комплексов **69a–c,g** и **70b**. Длины наиболее важных связей и величины валентных углов приведены в табл. 7.

Координационный полиэдр при атоме металла во всех изученных комплексах — искаженный октаэдр; атом теллура имеет обычно пирамидальное окружение. В структуре **69a** сохраняется характерная для свободного лиганда вторичная внутримолекулярная координация  $\text{N} \rightarrow \text{Te}$ .<sup>89</sup> Расстояние  $\text{N} - \text{Te}$  (3.096 Å) в **64a** практически полностью совпадает со средним расстоянием  $\text{N} - \text{Te}$  в лиганде.

В комплексе **70b** бидентатного теллурида содержащего гетероцикл — 2-фенилбензотеллуразола — с гексакарбониллом вольфрама из двух возможных центров координации (в соответствии с принципом ЖМКО)<sup>100</sup> — «жесткого» атома

Таблица 7. Длины связей и валентные углы в комплексах  $(\text{CO})_5\text{M} \cdot \text{TeR}_2$ .

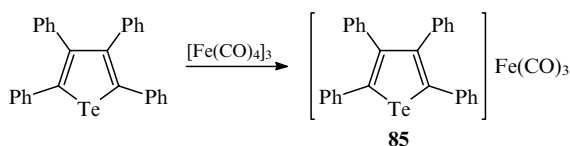
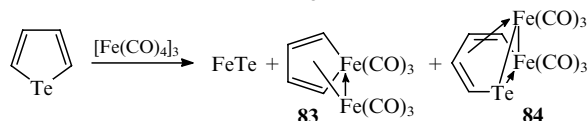
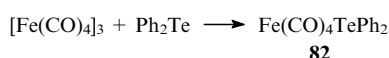
| Соединение | M  | R                                                                                 | Длины связей, Å |                   | Валентный угол<br>C—Te—C, град | Ссылки |
|------------|----|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------|-------------------|--------------------------------|--------|
|            |    |                                                                                   | M—Te            | C—Te <sup>a</sup> |                                |        |
| 69a        | Cr | 2-Me <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>                  | 2.667           | 2.133             | 97.2                           | 89     |
| 69b        | W  |  | 2.839           | 2.139             | 98.5                           | 91     |
| 69c        | Cr | 4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>                                                | 2.684           | 2.131             | 95.5                           | 97     |
| 69g        | W  | Ph                                                                                | 2.807           | 2.125             | 94.8                           | 73     |
| 70b        | W  |  | 2.809           | 2.17              | 78.0                           | 90     |

<sup>a</sup> Приведены средние значения длин связей и валентных углов.

азота и «мягкого» атома теллура — в координации с атомом вольфрама участвует последний (см. табл. 7). Комплекс **70b** является, очевидно, первым структурно охарактеризованным комплексом бензохалькогеназолов с координацией халькоген — металл.

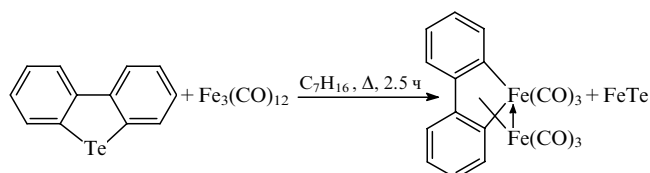
Реакции биядерных и трехядерных карбонилы металлов с диорганителлуридами в зависимости от природы субстратов приводят к разным продуктам. Выше (см. разд. II.3) была описана реакция  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  с дифенилтеллуридом, которая проходит с разрывом связи C—Te и приводит к комплексу **24f**, содержащему мостиковые лиганды  $\text{PhTe}$ .<sup>48</sup> Взаимодействие трехядерного комплекса  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  с тем же теллуридом дает комплекс **82** со сравнительно невысоким выходом (25%).<sup>48</sup>

При взаимодействии додекакарбонила трижелеза с теллурофеном в бензоле образуется смесь  $\text{FeTe}$ , феррола **83** и комплекса **84**.<sup>101</sup> На основании данных масс-спектрометрии (наличие молекулярного пика с  $m/e = 459$  и пиков, отвечающих ионам с  $m/e = 459 - 28n$  ( $n = 0 - 6$ )) и ИК-спектров (полосы поглощения трех терминальных карбонильных групп в области 1995–2064  $\text{cm}^{-1}$ ) комплексу **84** приписана металлоценовая структура.<sup>101</sup> Тетрафенилтеллурофен при взаимодействии с  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  превращается с низким выходом в комплекс **85**.<sup>102</sup>

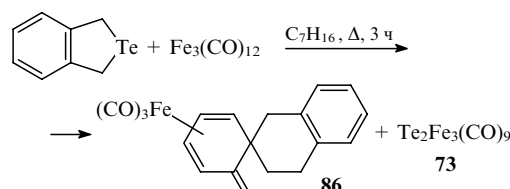


Согласно данным Мак Винни с соавт.<sup>101</sup> при изменении условий реакции теллурофена с  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  (кипение в гептане, 2.5 ч) продуктами реакции являются феррол **83** (45%) и  $\text{FeTe}$ , который, вероятно, получается при элиминировании молекул CO и  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  из феррола **83**.

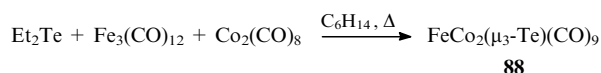
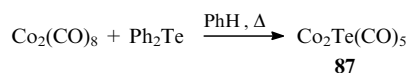
В тех же условиях дибензотеллурофен дает дибензоферрол с выходом 28%; второй продукт реакции —  $\text{FeTe}$ .<sup>101</sup>



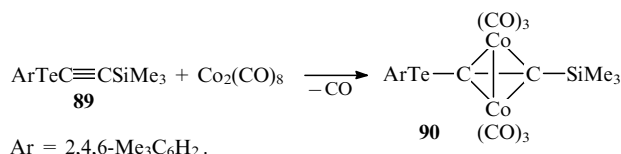
Теллуридан реагирует по-иному, чем перечисленные выше ароматические гетероциклы. При кипячении смеси теллуридана и  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  образуется новое комплексное соединение **86** с выходом 15% и кластер **73**. Строение соединения **86** подтверждено методом РСА.<sup>101</sup>



Реакция  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  с дифенилтеллуридом идет с разрывом обеих связей C—Te; конечным продуктом реакции является биядерный комплекс **87**.<sup>48</sup> В то же время при нагревании в гексане смеси диэтилтеллурида,  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  и  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  образуется кластер **88** с выходом 30%.<sup>103</sup>



Иначе реагирует с октакарбонилем дикобальта арилэтилтеллурид **89**.<sup>104</sup> В смеси пентан–толуол (1 : 1) при 25°C образуется комплекс **90** с выходом 45%. Согласно данным РСА,<sup>104</sup> в этом комплексе, как и в других алкинильных комплексах, в координации с атомом кобальта принимают участие атомы углерода кратной связи, а не атом теллура.



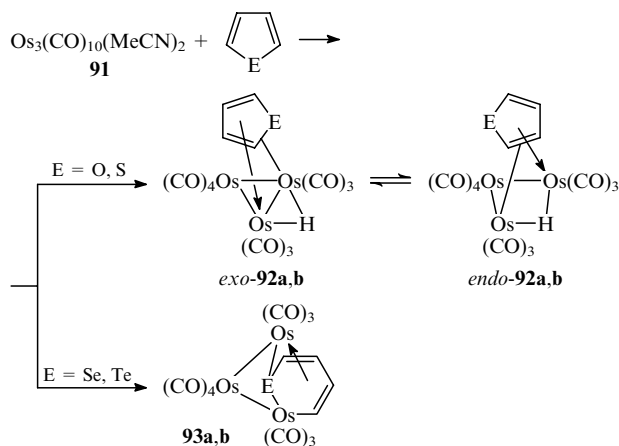
Длины связей Co—Co, C—C, Ar—Te и C—Te в комплексе **90** имеют значения 2.465, 1.31, 2.311 и 2.066 Å соответственно.<sup>104</sup>

В отличие от карбонилы марганца и кобальта, реакция карбонила никеля с дифенилтеллуридом сопровождается полным деарилацией и декарбонилированием; единственными продуктами реакции являются теллур и никель.<sup>48</sup> Интересно отметить, что при взаимодействии карбонила никеля с производными четырехкоординированного теллура —  $\text{ArTeCl}_3$  и  $\text{Ar}_2\text{TeCl}_2$  — образуются (после гидролиза реакционной смеси) карбоновые кислоты.<sup>105</sup>

Строение комплексов, получающихся при реакции карбонильного осмиевого кластера **91** с пятичленными ароматическими гетероциклами, определяется природой гетероатома.<sup>106, 107</sup> Так, при взаимодействии комплекса **91** с фураном<sup>107</sup> или тиофеном<sup>106</sup> образуется соответствующий гидридофурильный (**92a**) или тиенильный (**92b**) комплекс. Комплексы **92a, b** имеют близкие спектральные характеристики. Гетероциклические фрагменты в них, согласно данным РСА для комплекса **92a**,<sup>107</sup> выступают как  $\mu, \eta^1, \eta^2$ -винильные лиганды. Из спектров ЯМР <sup>1</sup>H следует, что тиофеновый комплекс **92b** в растворе при –55°C существует в виде смеси *экзо-эндо*-изомеров (соотношение 4 : 1), которые быстро переходят друг в друга при комнатной температуре.<sup>106</sup>

Взаимодействие комплекса **91** с селенофеном и теллурофеном в циклогексане приводит к комплексам **93a, b**.<sup>106</sup>

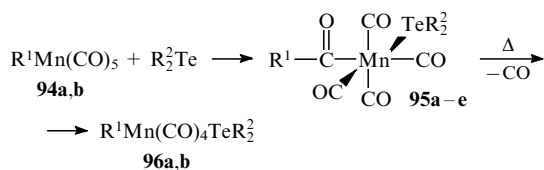
Спектральные характеристики этих соединений близки между собой, но резко отличаются от таковых для комплексов **92**. Данные PCA селенофенового комплекса **93a** свидетельствуют о том, что он образуется в результате внедрения атома Os по связи Se—C, а не C—H.<sup>106</sup>



E = O (**92a**, 46%), S (**92b**, 57%), Se (**93a**, 20%), Te (**93b**, 35%).

Карбонилсодержащие комплексы различных типов получены также при взаимодействии диорганителлуридов с алкил- и ацилкарбонилами марганца и галогенкарбонилами марганца, рения, рутения, родия и иридия.

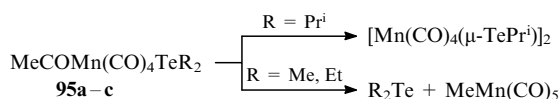
Взаимодействие метилмарганецпентакарбонила **94a** с диалкилтеллуридами в ТГФ при комнатной температуре протекает так же, как и с другими основаниями Льюиса, приводя к ацилмарганецтетракарбонилдиалкилтеллуридам **95a—c** с выходами свыше 80%.<sup>108</sup> Реакция с диизопропилтеллуридом проходит очень медленно и комплекс **95c** не был выделен в аналитически чистом виде. При взаимодействии диалкилтеллуридов с бензилмарганецпентакарбонилем **94b** комплексы **95d,e** получаются с примесью значительных количеств декарбонилированных продуктов **96**. Так, при реакции бензилмарганецпентакарбонила **94b** с диметилтеллуридом образуется неразделимая смесь исходного карбонила (10%), комплекса **95d** (80%) и соответствующего продукта декарбонилирования **96a** (10%). Единственным продуктом реакции бензильного производного **94b** с диэтилтеллуридом в кипящем пентане оказался декарбонилированный комплекс **96b**.<sup>108</sup>



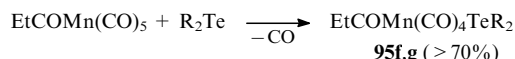
| Соединение     | <b>94a</b> | <b>94b</b> | <b>95a</b> | <b>95b</b> | <b>95c</b>      | <b>95d</b> | <b>95e</b> | <b>96a</b> | <b>96b</b> |
|----------------|------------|------------|------------|------------|-----------------|------------|------------|------------|------------|
| R <sup>1</sup> | Me         | Bn         | Me         | Me         | Me              | Bn         | Bn         | Bn         | Bn         |
| R <sup>2</sup> |            |            | Me         | Et         | Pr <sup>i</sup> | Me         | Et         | Me         | Et         |

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>125</sup>Te (синглетные сигналы в области 153.0–688.6 м.д.) и ИК-спектры свидетельствуют о наличии в растворах комплексов **95a—e** одного изомера с *цис*-расположением ацетильного и диалкилтеллуридного лигандов.<sup>108</sup>

При вакуумной перегонке (0.5 мм рт. ст., 40–70°C) комплексы **95a—c** распадаются; направление реакции зависит от природы заместителя при атоме теллура.<sup>108</sup>



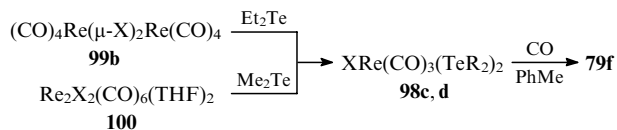
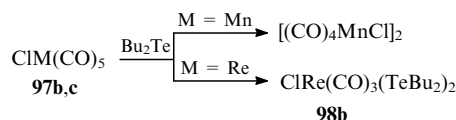
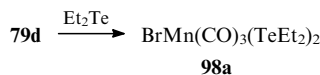
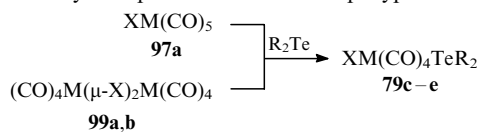
Комплексы **95f,g** получены при взаимодействии пропионилмарганецпентакарбонила с диалкилтеллуридами.<sup>108</sup>



R = Me (**f**), Et (**g**).

Восстановительный термолиз комплексов **95b,c,g** в атмосфере водорода при 200°C дает пленки, содержащие марганец и теллур.<sup>108</sup>

Изучены реакции галогенкарбонилмарганца<sup>48, 108–111</sup> и рения<sup>111–113</sup> с диалкил- и диарилтеллуридами. Взаимодействие диметил- и диэтилтеллуридов с бромпентакарбонилмарганца **97a** дает диалкилтеллуридные комплексы **79c,d** с выходами, превышающими 80%.<sup>108</sup> В то же время конечным продуктом реакции хлорпентакарбонила марганца **97b** с дибутилтеллуридом является биядерный комплекс [(CO)<sub>4</sub>MnCl]<sub>2</sub>.<sup>48</sup> При обработке комплекса **79d** вторым молекул диэтилтеллурида образуется бис(диэтилтеллуридный) комплекс **98a**.<sup>108</sup> Соединения такого типа являются единственными продуктами реакции ди-μ-хлорбис(тетракарбонилрения(I)) **99b** с диэтилтеллуридом в жестких условиях<sup>113</sup> или комплекса **100** с диметилтеллуридом в толуоле при комнатной температуре.<sup>111</sup>



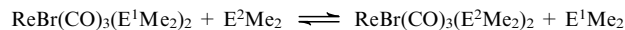
| Соединение      | X  | M  | R  |
|-----------------|----|----|----|
| <b>97a, 99a</b> | Br | Mn |    |
| <b>97b, 99b</b> | Cl | Re |    |
| <b>97c</b>      | Cl | Mn |    |
| <b>79c</b>      | Br | Mn | Me |
| <b>79d, 98a</b> | Br | Mn | Et |
| <b>79e</b>      | Cl | Re | Me |
| <b>79f, 98c</b> | Br | Re | Me |
| <b>98b</b>      | Cl | Re | Br |
| <b>98d</b>      | Cl | Re | Et |

При взаимодействии биядерного комплекса рения **99b** с диметилтеллуридом<sup>113</sup> получен комплекс **79e**, а реакция аналогичного марганцевого комплекса **99a** с диметилтеллуридом в довольно мягких условиях дает комплекс **79c**. При пропускании оксида углерода через толуольный раствор комплекса **98c** при комнатной температуре образуется комплекс **79f**.<sup>111</sup>

Рениевые комплексы **79e,f** значительно устойчивее их марганцевых аналогов. Так, по данным работы<sup>108</sup>, марга-

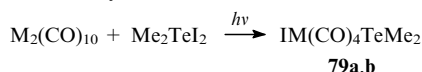
неисодержащий комплекс **79c** существует только в растворе; попытки выделения приводят к его полному разложению.

Изучение процесса лигандного обмена диметилхалькогенидов в рениевых комплексах типа **98**<sup>111</sup> свидетельствует о том, что равновесие в этих реакциях смещено в сторону образования комплексов, содержащих более тяжелые атомы халькогенов.<sup>111</sup>



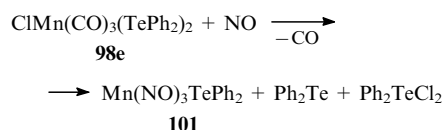
$\text{E}^1 = \text{S}, \text{E}^2 = \text{Se}; \text{E}^1 = \text{Se}, \text{E}^2 = \text{Te}.$

Новый путь к синтезу иодкарбонильных комплексов **79a,b** основан на реакции декакарбонильных димарганца и дирения с диметилтеллурдиинидом.<sup>98</sup> Соединения **79a,b** выделены сублимацией в вакууме при 60°C. Реакции других диалкилтеллурдигалогенидов с декакарбонилами марганца и рения не изучались.

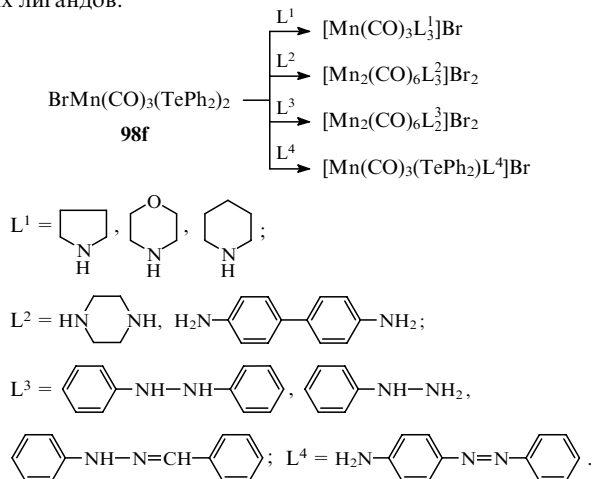


$\text{M} = \text{Mn} (\text{a}, 80\%), \text{Re} (\text{b}, 60\%).$

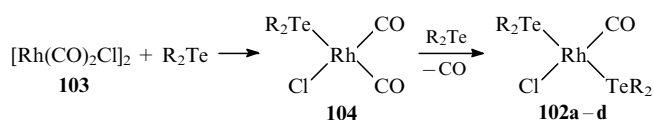
При пропускании NO через бензольный раствор комплекса **98e** образуется нитрозильный комплекс **101**, не выделенный, однако, в аналитически чистом состоянии.<sup>48</sup>



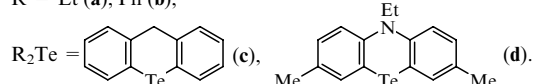
Взаимодействие марганцевого комплекса **98f** с азотсодержащими лигандами приводит в зависимости от природы последних к замещению одного или обоих дифенилтеллуридных лигандов.<sup>110</sup>



Для галогенкарбонильных родия описаны комплексы, содержащие как Rh(I), так и Rh(III). Комплексы первого типа (**102a–d**) получены при взаимодействии ди-μ-хлорбис(дикарбонилродия(I)) (**103**) с диорганителлуридами,<sup>69,114</sup> в том числе и с теллурсодержащими гетероциклами<sup>115</sup> при комнатной температуре в растворе пентана, гексана или толуола. По данным ИК-спектроскопии, после

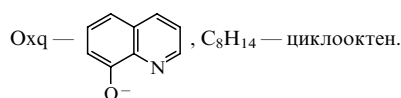
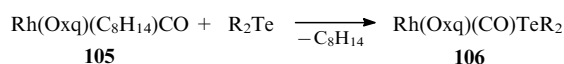


$\text{R} = \text{Et} (\text{a}), \text{Ph} (\text{b});$



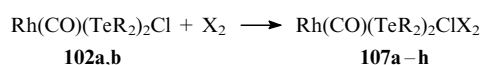
выделения комплекса с теллуроксантеном **102c** ( $\nu_{\text{CO}}$  1967  $\text{cm}^{-1}$ ) в маточном растворе присутствует промежуточный дикарбонильный комплекс **104** ( $\nu_{\text{CO}}$  2080, 2033  $\text{cm}^{-1}$ ), который образовался при расщеплении хлоридных мостиков в комплексе **103** теллурсодержащим лигандом.<sup>115</sup>

Реакции  $[\text{Ph}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  с теллурсодержащими лигандами в общем подобны его реакциям с триорганителлуридами. Однако теллурсодержащие лиганды и, в частности, теллуроксантен и 3,7-диметил-N-этилфенотеллуразин — более слабые доноры по сравнению с фосфинами. Так,  $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ , который легко реагирует с трифенилфосфином при комнатной температуре, образуя  $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})\text{PPh}_3$ ,<sup>116,117</sup> не взаимодействует с теллуроксантеном даже при 80°C.<sup>115</sup> Однако теллуроксантен и 3,7-диметил-N-этилфенотеллуразин замещают олефиновый лиганд в комплексе родия **105**, что приводит к комплексам **106** с *транс*-расположением органических лигандов.<sup>115</sup>

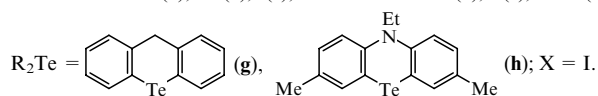


Более слабые донорные свойства диорганителлуридов по сравнению с третичными фосфинами проявляются также в легкости их замещения на трифенил- и трибутилфосфин в комплексах **102c,d** и **106**.<sup>115</sup>

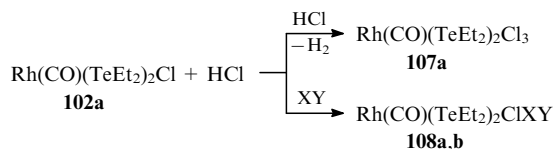
Карбонильные комплексы родия **102a,b** подвергаются быстрым реакциям окислительного присоединения галогенов и родана, образуя октаэдрические комплексы Rh(III) **107a–c**,<sup>114</sup> **107d–f**,<sup>69</sup> **107g,h**.<sup>115</sup>



$\text{R} = \text{Et}: \text{X} = \text{Cl} (\text{a}), \text{Br} (\text{b}), \text{I} (\text{c}); \text{R} = \text{Ph}: \text{X} = \text{Br} (\text{d}), \text{I} (\text{e}), \text{SCN} (\text{f});$

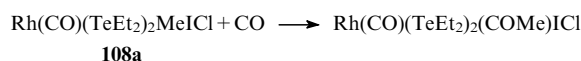


Комплекс **107a** получен также при взаимодействии диэтилдителлуридного комплекса **102a** с хлористым водородом;<sup>114</sup> он присоединяет также ряд других реагентов, образуя комплексы Rh(III) **108a,b**.<sup>114</sup> Следует отметить, что дифенилтеллуридный аналог **102b**, в отличие от соединения **102a**, с иодистым метилом не взаимодействует.<sup>69</sup>



$\text{XY} = \text{MeI} (\text{108a}), \text{PhSO}_2\text{Cl} (\text{108b}).$

Комплекс **108a** легко реагирует с оксидом углерода; внедрение CO по связи Rh—Me приводит к ацильному производному родия(III).<sup>114</sup>

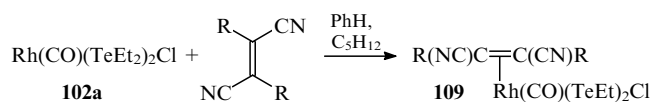


При переходе от планарных комплексов родия(I) **102** к октаэдрическим комплексам родия(III) **107**, **108** наблюдается повышение  $\nu_{\text{CO}}$  на ~100  $\text{cm}^{-1}$  (см.<sup>69,114,115</sup>).

Значения частот валентных колебаний группы CO в комплексах **102c** (1956, 1946  $\text{cm}^{-1}$ ), **102d** (1962  $\text{cm}^{-1}$ ) и в аналоге комплекса **102d**, содержащем в качестве лиганда фенотиазин (1996  $\text{cm}^{-1}$ ),<sup>115</sup> свидетельствуют о том, что в комплексе с фенотиазином π-дативный перенос электронной плотности от центрального атома металла к карбонильной

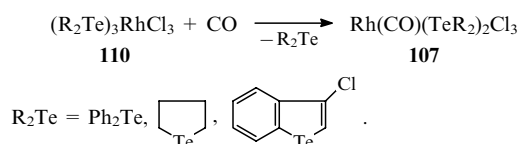
группе менее значителен, чем в комплексах с теллуросанте-ном и теллуразином. Аналогичный, хотя и менее выраженный эффект, отмеченный и для диэтилхалькогенидных комплексов типа **102**,<sup>114</sup> может быть связан с усилением  $\sigma$ -донорных свойств атомов халькогенов в ряду  $S < Se < Te$ . Значительное повышение  $\nu_{CO}$  при переходе от комплексов **102c,d** к фенотиазиновому комплексу свидетельствует о меньшей прочности связи  $Rh(I)-S$  по сравнению со связью  $Rh(I)-Te$ .<sup>115</sup>

Комплекс **102a** вступает не только в реакции окислительного присоединения, но реагирует также с тетрацианоэтиленом и фумаронитрилом, образуя стабильные аддукты **109** состава 1:1 с почти количественным выходом.<sup>118</sup> В этих комплексах металл координирован двойной связью цианоолефинов. С акрилонитрилом и циннамонитрилом комплексы типа **109** не образуются.<sup>118</sup>

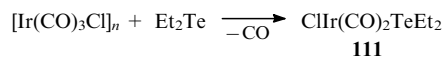


$R = H, CN$ .

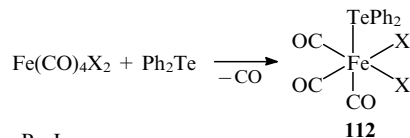
Комплексы родия(III) типа **107** получены также замещением одного из теллурсодержащих лигандов в комплексах **110** на CO при пропускании оксида углерода через растворы комплексов **110** в хлороформе или толуоле.<sup>69, 119</sup>



В литературе практически отсутствуют сведения о галогенкарбонильных комплексах иридия с диорганителлуридами. Единственный представитель этих соединений — комплекс **111** — синтезирован взаимодействием полимерного хлоркарбонила иридия с диэтилтеллуридом.<sup>120</sup>

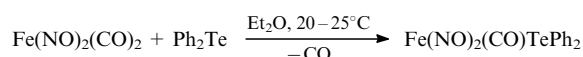


Известны лишь отдельные представители комплексов диорганителлуридов с галогенкарбонилами железа<sup>48</sup> и рутения.<sup>121, 122</sup> Дифенилтеллуридные комплексы железа **112** получены путем замещения одной карбонильной группы в диалогентетракарбонилах железа дифенилтеллуридом. Их строение специально не исследовали; структура приписана по аналогии с другими комплексами.<sup>48</sup>

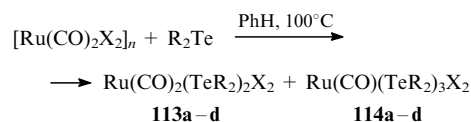


$X = Br, I$ .

Смешанный карбонилнитрозильный комплекс железа синтезирован аналогичным образом.<sup>48</sup>

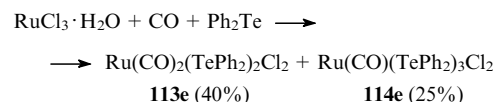


Синтез комплексов **113a-d**, содержащих два теллуридных лиганда, был осуществлен взаимодействием полимерных карбонилгалогенидов рутения с диорганителлуридами.<sup>121, 122</sup> При этом в незначительных количествах образуются также трителлуридные комплексы **114a-d**.<sup>121</sup> Они не были выделены в индивидуальном состоянии; их существование в растворах подтверждено ИК-спектрами.

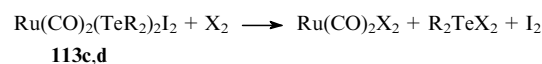


$X = Br: R = Bu$  (**a**),  $Ph$  (**b**);  $X = I: R = Bu$  (**c**),  $Ph$  (**d**).

Смесь соединений **113e** и **114e**, образовавшуюся при реакции с  $Ph_2Te$  спиртового раствора  $RuCl_3 \cdot H_2O$ , насыщенного CO, удалось разделить дробной перекристаллизацией.<sup>121</sup>

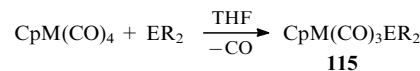


В комплексах типа **113** при взаимодействии с галогенами расщепляются связи  $Te-Ru$  в отличие от аналогичных комплексов, содержащих азотистые и фосфорные лиганды, в которых менее активные галогены вытесняются более активными.<sup>121</sup>



$R = Bu$  (**c**),  $Ph$  (**d**);  $X = Cl, Br$ .

Из комплексов циклопентадиенилкарбонил металлов с диорганителлуридами описаны комплексы металлов V группы: ванадия<sup>123, 124</sup> и ниобия.<sup>125</sup> Эти комплексы, имеющие состав  $CpM(CO)_3TeR_2$  (**115**), получают при облучении УФ- или видимым светом растворов циклопентадиенилтетракарбонил ванадия или ниобия и диорганителлуридов, взятых в большом избытке. Синтезированы аналогичные комплексы типа **115** с другими диорганителлуридами.

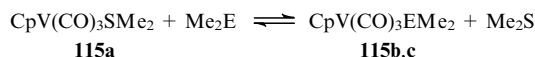


| Соединение <b>115</b> | M  | $R_2E$                                                                                | Ссылки |
|-----------------------|----|---------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| <b>a</b>              | V  | $Me_2S$                                                                               | 124    |
| <b>b</b>              | V  | $Me_2Se$                                                                              | 124    |
| <b>c</b>              | V  | $Me_2Te$                                                                              | 124    |
| <b>d</b>              | V  | $Ph_2S$                                                                               | 123    |
| <b>e</b>              | V  | $Ph_2Se$                                                                              | 123    |
| <b>f</b>              | V  | $Ph_2Te$                                                                              | 123    |
| <b>g</b>              | Nb |  | 125    |
| <b>h</b>              | Nb |  | 125    |
| <b>i</b>              | Nb |  | 125    |

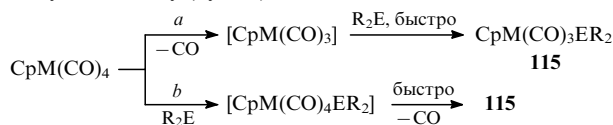
При применении вместо ТГФ других растворителей (толуол, гептан) наблюдается значительное разложение комплексов **115g-i** и снижение их выходов.<sup>125</sup> Низкая термическая стабильность диметилхалькогенидных комплексов также препятствует их получению в больших количествах.<sup>124</sup> Наиболее стабильными являются комплексы ниобия с тетрагидрохалькогенофенами, которые были выделены в виде индивидуальных кристаллических соединений. Однако и они весьма чувствительны к воздуху и в кристаллическом состоянии, и в растворах особенно.<sup>125</sup> Все комплексы типа **115** имеют тенденцию разлагаться в растворах с образованием диорганителлуридов и  $CpM(CO)_4$ .<sup>124, 125</sup> Стабильность диорганителлуридных комплексов с одним и тем же металлом возрастает в ряду  $S < Se < Te$ .<sup>123-125</sup> Такой ряд стабильности авторы работы<sup>125</sup> связывают с увеличением  $\sigma$ -донорной способности при переходе к более тяжелым халькогенам. Это подтверждается ИК-спектрами, в кото-

рых  $\nu_{\text{CO}}$  уменьшается в последовательности  $\text{S} > \text{Se} > \text{Te}$  как для ванадиевых,<sup>124</sup> так и ниобиевых<sup>125</sup> диорганалхалькогенидных комплексов **115**.

Реакция образования комплексов **115a–c** является обратимой, причем константа равновесия увеличивается в ряду  $S < Se < Te$  ( $4.5 \cdot 10^{-3}$ ,  $1.8 \cdot 10^{-2}$  и  $5.8 \cdot 10^{-1}$  соответственно). В комплексе **115a** диметилсульфидный лиганд может вытесняться диметилселенидным и диметилтеллуридным; константы равновесия этих реакций равны 4.0 и  $1.3 \cdot 10^2$  соответственно.<sup>124</sup>

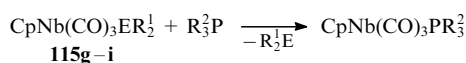


Взаимодействие циклопентадиенилтетракарбониллов ванадия и ниобия с диорганилхалькогенидами может происходить как по диссоциативному (путь *a*), так и по ассоциативному механизму (путь *b*).<sup>125</sup>



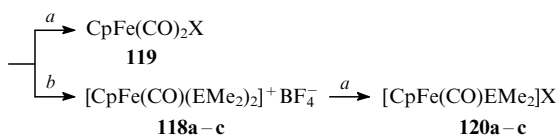
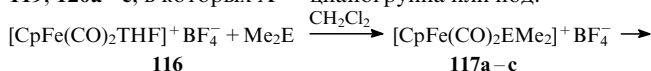
Кинетические измерения<sup>125</sup> указывают на то, что образование ниобиевых комплексов **115g**—**i** протекает по обоим механизмам.

В комплексах **115g–i** тетрагидрохалькогенофеновые лиганды легко замещаются различными фосфиновыми лигандами.<sup>125</sup> При этом скорость реакции уменьшается в ряду  $\text{Te} < \text{Se} < \text{S}$ , что указывает на неоднократно отмеченное ранее повышение стабильности комплексов при переходе к соединениям, содержащим производные более тяжелых халькогенов.


$$R^2 = \text{Bu, Ph, OPh.}$$

Помимо рассмотренных выше нейтральных комплексов **115** диорганителлуридов с цикlopentаденилкарбонилами металлов синтезированы катионные цикlopentаденилкарбонильные комплексы железа,<sup>126, 127</sup> молибдена<sup>128</sup> и анионные цикlopentаденилкарбонильные комплексы ванадия.<sup>129, 130</sup>

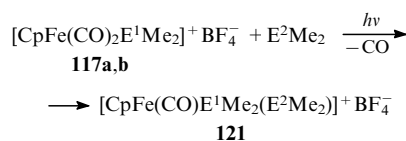
Диметилхалькогениды при взаимодействии с катионными комплексами **116a–c** в мягких условиях замещают в них молекулу ТГФ, что приводит к катионным комплексам **117a–c** с выходами свыше 90%.<sup>126</sup> При УФ-облучении растворов, содержащих комплексы **117a–c** и диметилхалькогениды, последние замещают молекулу СО, в результате чего образуются катионные монокарбонильные комплексы **118a–c** (выходы 47–82%).<sup>126</sup> Катионные комплексы **117a–c**, **118a–c** при взаимодействии с солями, содержащими нуклеофильные анионы (CN<sup>–</sup>, I<sup>–</sup>), дают нейтральные комплексы **119**, **120a–c**, в которых X — цианогруппа или иод.<sup>126</sup>



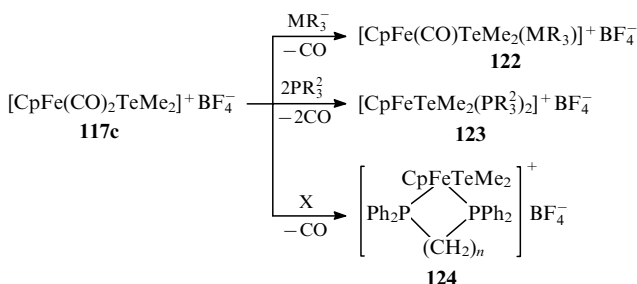
E = S (**a**), Se (**b**), Te (**c**); X = CN, M = K; X = I, M = Li;  
a) MX, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, ~20°C, Ar; b) Me<sub>2</sub>E, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, *hν*.

Облучение УФ-светом растворов комплексов **117a,b** и диметилхалькогенидов, содержащих более тяжелый атом халькогена, приводит к вытеснению молекулы СО и обра-

зованию соединений **121**, в которых присутствуют два разных диметилхалькогенидных лиганда.<sup>127</sup>


$$E^1 = S; E^2 = \text{Se, Te}; E^1 = \text{Se}, E^2 = \text{Te}.$$

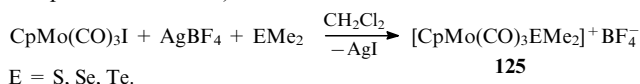
При взаимодействии комплекса **117c** с элементоорганическими соединениями элементов V группы происходит замещение одного или двух лигандов CO с образованием соединений **122–124**.<sup>127</sup>


$$\text{MR}_3^1 = \text{PMe}_3, \text{P}(\text{NMe}_2)_3, \text{PPh}_3, \text{AsPh}_3, \text{SbPh}_3; \text{R}^2 = \text{Me}, \text{OMe}, \text{OPh}; \\ \text{X} = \text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2.$$

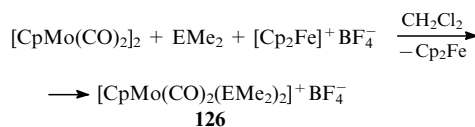
Молекулярная и кристаллическая структура комплекса **117с** изучена методом РСА.<sup>131</sup> В этом соединении атом железа связан с двумя терминальными карбонильными группами, одним лигандом  $\text{TeMe}_2$  и одним цикlopентадиенильным кольцом и имеет псевдооктаэдрическую координацию. В кристаллах не обнаружено каких-либо тесных контактов между катионами  $[\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{TeMe}_2]^+$  и анионами  $\text{BF}_4^-$ . Расстояние  $\text{Fe}-\text{Te}$  составляет 2.533 Å. Диметилтеллуридный лиганд находится в *анти*-положении по отношению к цикlopентадиенильному кольцу, что минимизирует стерические контакты. Длина связи  $\text{Te}-\text{C}$  (2.107 Å) и валентный угол  $\text{C}-\text{Te}-\text{C}$  (93.1 °) лежат в пределах величин, обычных для органических теллуридов.

Квантово-химические расчеты расширенным методом Хьюккеля<sup>131</sup> катионов  $[\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{EMe}_2]^+$  подтвердили вывод об увеличении стабильности связи Fe—E в ряду  $\text{S} < \text{Se} \ll \text{Te}$ , сделанный на основе изучения реакций катионов 117.

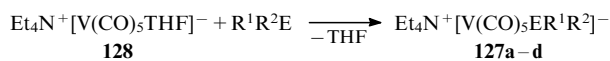
Для получения катионных циклопентадиенилкарбонильных комплексов молибдена **125** использован иной подход.<sup>128</sup> Эти монокарбонильные комплексы синтезированы с выходами 39–91% при обработке циклопентадиенилтрикарбонила молибдена борфторидом серебра в присутствии соответствующих диметилхалькогенидов (мольное отношение реагентов 1 : 1 : 1).



Дикарбонильные молибденсодержащие катионы **126** были получены с выходами 86–93% при окислении димера цикlopentadiенилдикарбонила молибдена борфторидом ферроцена в присутствии диметилхалькогенидов.<sup>128</sup> Эти комплексы получают в виде смеси *цис*- и *транс*-изомеров с существенным преобладанием последних.<sup>128</sup>


$$E = S, Se, Te.$$

Анионные пентакарбонилванадиевые комплексы **127**, содержащие в качестве лигандов молекулы диорганилхалькогенидов, синтезированы реакцией лигандного обмена — замещением диорганилхалькогенидами молекулы ТГФ в анионных комплексах ванадия **128**.<sup>129, 130</sup>

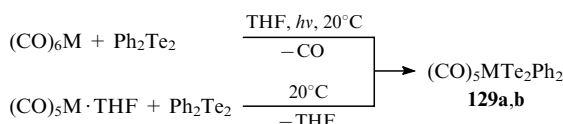


| Соединение <b>127</b> | R <sup>1</sup> | R <sup>2</sup> | E  | Ссылки   |
|-----------------------|----------------|----------------|----|----------|
| <b>a</b>              | Ph             | Ph             | S  | 130      |
| <b>b</b>              | Ph             | Ph             | Se | 129, 130 |
| <b>c</b>              | Ph             | Ph             | Te | 129, 130 |
| <b>d</b>              | Me             | Ph             | S  | 129, 130 |

Среди полученных соединений только теллурический комплекс **127c** стабилен при комнатной температуре.<sup>130</sup> В спектрах ЯМР <sup>51</sup>V комплексов **127a–c** наблюдается увеличение экранирования атома металла с увеличением размера халькогена: δ<sub>51V</sub> для E = S, Se, Te имеют значения –1618, –1658 и –1753 м.д. соответственно.<sup>130</sup>

## 2. Комплексы диорганилдителлуридов

В разд. II было показано, что би- и трехядерные карбонилы железа, рутения и марганца и гексакарбонил молибдена реагируют с диарилдителлуридами с разрывом связей Te–Te и образованием комплексов, содержащих мостиковые лиганды ArTe. Однако при взаимодействии дифенилдителлурида с гексакарбонилами хрома и вольфрама связь Te–Te в образующихся комплексах сохраняется.<sup>15, 132</sup> При этом в зависимости от соотношения субстратов получают комплексы состава 1:1 (**129**)<sup>132</sup> или 2:1 (**130**).<sup>15</sup> Комплексы первого типа образуются с выходами 40–60% при УФ-облучении тетрагидрофурановых растворов гексакарбонил металлов и дифенилдителлурида при комнатной температуре.<sup>132</sup> Использование аддуктов пентакарбонил металлов с ТГФ вместо гексакарбонил позволяет получать комплексы **129** примерно с теми же выходами без УФ-облучения.<sup>132</sup>



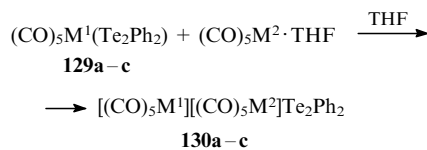
M = Cr (**a**), W (**b**).

Комплексы **129a,b** представляют собой стабильные на воздухе оранжевые кристаллические соединения, хорошо растворимые в органических растворителях.<sup>132</sup>

Структура обоих комплексов изучена методом РСА.<sup>132</sup> Атомы металлов в них связаны только с одним атомом теллура, их координационный полиэдр представляет собой слабо искаженный октаэдр. Длины связей Cr–Te и W–Te составляют 2.679 и 2.810 Å соответственно. Комплексообразование мало влияет на длину связи Te–Te в лиганде: в комплексе **129a** ее длина 2.737 Å, а в комплексе **129b** — 2.718 Å (длина связи Te–Te в Ph<sub>2</sub>Te<sub>2</sub> — 2.712 Å (см.<sup>32</sup>)).

В спектрах ЯМР <sup>125</sup>Te комплексов **129** в соответствии с предложенной для них структурой наблюдаются два синглетных сигнала ядер <sup>125</sup>Te: для хромового комплекса **129a** — при 289 и 250 м.д. (относительно Ph<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>), а для вольфрамового комплекса **129b** — при 340 и 34 м.д.<sup>132</sup> Отсутствие температурной зависимости положения и формы сигналов ядер <sup>125</sup>Te свидетельствует об отсутствии обменных процессов в растворах. Остается невыясненной причина существенного различия в величинах химических сдвигов двух ядер <sup>125</sup>Te в комплексе вольфрама **129b** (Δδ = 306 м.д.) по сравнению с его хромовым аналогом **129a** (Δδ = 39 м.д.).

Гетерометаллические комплексы **130a–c** получены с выходами 40–55% при взаимодействии эквимольных количеств комплексов **129a–c** и карбонил (CO)<sub>5</sub>M<sup>2</sup>·THF.<sup>15</sup>



M<sup>1</sup> = M<sup>2</sup> = Cr (**a**), W (**b**); M<sup>1</sup> = Cr, M<sup>2</sup> = W (**c**).

Синтез комплексов **130a–c** может быть осуществлен и при УФ-облучении смеси гексакарбонил металлов и дифенилдителлурида (при мольном соотношении субстратов 2:1) с последующим упариванием реакционной смеси в вакууме.<sup>15</sup>

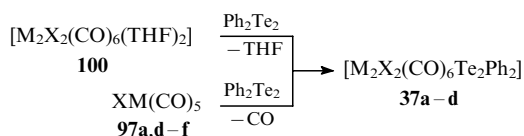
Соединения **130** образуют темно-сиреневые кристаллы, хорошо растворимые в ароматических и хлорсодержащих растворителях. Они довольно стабильны на воздухе, но медленно разлагаются в растворах. В координирующих растворителях (ацетонитрил, ТГФ), особенно на свету или под действием УФ-облучения, они распадаются с образованием комплексов **129**.<sup>15</sup>

Согласно данным РСА<sup>15</sup>, в комплексах **130a–c** каждый атом металла связан с одним атомом Те. Координационный полиэдр представляет собой искаженный октаэдр. Связи Cr–Te в комплексе **130a** (2.656 Å) и W–Te в комплексе **130b** (2.779 Å) несколько укорочены по сравнению с подобными связями в комплексах **129**. В то же время в комплексах **130a–c** длины связей Te–Te (2.812, 2.808 и 2.828 Å соответственно) заметно увеличены по сравнению с длинами этих связей в комплексах **129** и дифенилдителлуриде. Фрагмент C<sub>2</sub>Te<sub>2</sub> плоский, а группировки M(CO)<sub>5</sub> находятся в *транс*-положении относительно связи Te–Te.<sup>15</sup>

Такая геометрия молекул обуславливает появление одного сигнала в спектре ЯМР <sup>125</sup>Te. В комплексе **130b** δ<sub>125Te</sub> — 417 м.д. Однако сигналы ядер <sup>125</sup>Te в спектрах комплексов **130a,c** зафиксировать не удалось, что авторы работы<sup>15</sup> связывают с ослаблением связи Te–Te и возможностью ее диссоциации с образованием парамагнитных мономеров. Однако каких-либо доказательств в пользу такого гомолитического разрыва связей, например с помощью спектроскопии ЭПР, не приводится.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии изучен термический распад комплексов **129a,b**, **130a–c**.<sup>15</sup> Комплексы **129a,b** разлагаются при 185–192°C, образуя неорганические дителлуриды CrTe<sub>2</sub> и WTe<sub>2</sub>. Биядерные комплексы **130a–c** теряют карбонильные и фенильные группы при 180–234°C, давая в зависимости от состава исходных соединений неорганические теллуриды CrTe, WTe и CrWTe<sub>2</sub>.

Галогенкарбонилы металлов, подобно карбонилам металлов, взаимодействуют с диорганилдителлуридами как с разрывом, так и с сохранением связей Te–Te. Выше (см. раздел II) была описана реакция *транс*-карбонилхлорбис(трифенилфосфин)иридия (**43**) с ди(4-этоксифенил)дителлуридом, протекающая с разрывом связи Te–Te и приводящая к комплексу **44** с мостиковыми лигандами ArTe.<sup>68</sup> В то же время взаимодействие с Ph<sub>2</sub>Te<sub>2</sub> димерного бромкарбонил рения **100** (PhMe, комнатная температура) или галогенпентакарбонил марганца **97a,d** (Et<sub>2</sub>O или Pr<sub>2</sub>O, Δ)<sup>64</sup> и рения **97e,f** (Pr<sub>2</sub>O, Δ)<sup>67</sup> приводит к биядерным комплексам **37a–d**, в которых сохраняется связь Te–Te. Промежуточными продуктами реакций марганцевых комплексов являются димерные галогеноткарбонильные производные Mn<sub>2</sub>X<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> (см.<sup>64</sup>). Такой же по составу промежуточный продукт постулируется и для реакции с участием иодпентакарбонил рения.<sup>67</sup>



M = Mn: X = Br (37a, 97a), I (37b, 97d);

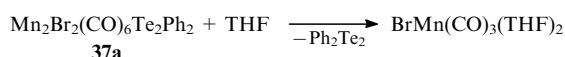
M = Re: X = Br (37c, 97e, 100), I (37d, 97f).

Комплексы **37a–d** представляют собой красные или красно-коричневые кристаллические соединения. Марганцевые комплексы **37a,b** существуют на воздухе в кристаллическом состоянии лишь несколько минут; они термически и фотохимически весьма неустойчивы в растворах, в отличие от ренийевых комплексов **37c,d**. Термический распад марганцевых комплексов приводит к комплексам **24f** с мостиковыми лигандами PhTe (см. раздел II.3).

Методом РСА изучена молекулярная и кристаллическая структура ренийевого комплекса **37c**.<sup>67</sup> Геометрия связей при атомах рения, каждый из которых связан с тремя карбонильными группами, одним из атомов теллура дителлуридного фрагмента и двумя мостиковыми атомами брома — псевдооктаэдрическая. Средняя длина связи Te—Re составляет 2.760 Å, а связь Te—Te равна 2.794 Å, что несколько больше, чем в дифенилдителлуриде (2.712 Å).<sup>32</sup> Длина мостиковой связи Re—Br — 2.642 Å; контакт Te...Br (3.674 Å) почти на 0.5 Å меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов элементов (3.91 Å) и отвечает, вероятно, слабому взаимодействию между указанными атомами.<sup>82</sup>

Подобие ИК-спектров бромкарбонильного **37c** и иодкарбонильного **37d** комплексов рения позволяет предположить, что они имеют аналогичное строение.<sup>67</sup> В ИК-спектрах комплексов **37a–d** и их серных и селеновых аналогов наблюдается закономерное понижение значений  $\nu_{CO}$  с увеличением атомного веса халькогена. Авторы работы<sup>67</sup> считают увеличение  $\sigma$ -донорной способности халькогенов в ряду S < Se < Te одной из наиболее важных причин такой закономерности.

В комплексах **37a–d** дифенилдителлуридный лиганд замещается на другие лиганды в мягких условиях. Так, при растворении в ТГФ молекула дифенилдителлурида вытесняется молекулой ТГФ.<sup>64,67</sup> При этом аддукт бромтрикарбонила марганца с ТГФ, образующийся из марганцевого комплекса **37a**, нестабилен даже при комнатной температуре<sup>64</sup> и разлагается с образованием смеси неидентифицированных продуктов.



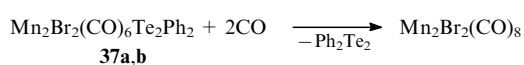
Для ренийевого комплекса **37c** и его S- и Se-аналогов в смеси CCl<sub>4</sub>–ТГФ устанавливается равновесие



E = S, Se, Te.

Константы равновесия уменьшаются в ряду S (3.15) > Se (7.5 · 10<sup>–2</sup>) > Te (5 · 10<sup>–4</sup>).<sup>64</sup>

Дифенилдителлуридный лиганд в комплексах **37a,b** сравнительно легко при комнатной температуре замещается оксидом углерода.<sup>64</sup>



Для марганцевых комплексов дифенилдиалькогенидов Mn<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>E<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub> (E = Se, Te) скорость этой реакции при E = Se больше, чем при E = Te, что отражает увеличение прочности связи Mn—E в той же последовательности.<sup>64</sup>

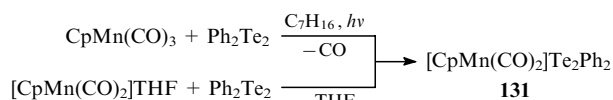
Изучение с помощью спектроскопии ЯМР <sup>13</sup>C обмена дифенилдиалькогенидных лигандов при взаимодействии с дифенилдиалькогенидами ренийевых комплексов типа **37**,

обогащенных изотопом <sup>13</sup>C, показало, что прочность связи Re—халькоген увеличивается при переходе от Se к Te. Лиганд, содержащий более тяжелый халькоген, вытесняет из комплекса лиганд, в состав которого входит более легкий халькоген.



E<sup>1</sup> = S, E<sup>2</sup> = Se; E<sup>1</sup> = Se, E<sup>2</sup> = Te.

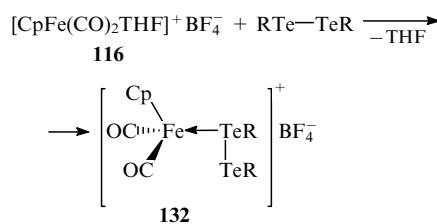
Сравнительно мало изучены комплексы цикlopentаденилкарбониллов металлов с диарилдителлуридами.<sup>88,133</sup> Темно-сиреневый комплекс дифенилдителлурида с цикlopentаденилдикарбониллом марганца **131** получен с выходом 70% при взаимодействии цикlopentаденилтрикарбонила марганца с дифенилдителлуридом в гептане под действием УФ-облучения.<sup>133</sup> Этот комплекс был получен также реакцией дифенилдителлурида с [CrMn(CO)<sub>2</sub>]THF при комнатной температуре.<sup>133</sup>



Комплекс **131** весьма чувствителен к действию воздуха. Он хорошо растворим в ТГФ, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и ароматических углеводородах и плохо — в алканах. Его раствор в ТГФ не дает сигнала в спектре ЭПР, а раствор в толуоле — сигнала в спектре ЯМР <sup>125</sup>Te.<sup>133</sup>

Близкий по строению комплекс [MeCr(CO)<sub>2</sub>Mn]<sub>2</sub>(MesTe)<sub>2</sub> синтезирован с выходом 33% при взаимодействии аддукта [MeCr(CO)<sub>2</sub>Mn]THF с Mes<sub>2</sub>Te<sub>2</sub> (см.<sup>88</sup>). Как следует из данных РСА,<sup>133</sup> каждый из фрагментов CrMn(CO)<sub>2</sub> в нем связан с одним атомом теллура. Длина связи Mn—Te составляет 2.486 Å. Атомы металла находятся в *транс*-положении по отношению к связи Te—Te, и в образовавшемся фрагменте атомы Mn—Te—Te—Mn лежат в одной плоскости. Координация с металлом практически не сказывается на длине связи Te—C (2.128 Å), но существенно влияет на длину связи Te—Te. Последняя в комплексе **131** составляет 2.884 Å, а в дифенилдителлуриде — 2.712 Å (см.<sup>32</sup>). Весьма значительно меняется и величина валентного угла Te—Te—C: 88.4° в комплексе **131** по сравнению с 97.4 и 100.3° в свободном Ph<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>.<sup>32</sup> По мнению авторов работы<sup>133</sup>, это является результатом дополнительного дативного взаимодействия неподеленных электронных пар атомов марганца с вакантными d-орбиталями атомов теллура.

Связь Te—Te в диорганидителлуридах не разрушается при взаимодействии последних с катионным комплексом железа **116**. Реакция протекает в мягких условиях (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, ~20°C) и приводит к комплексам **132a,b** с высокими выходами (85–98%).<sup>134</sup> Подобным образом синтезированы серные и селеновые аналоги комплексов **132** с выходами 89–98%.<sup>134</sup>



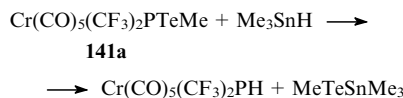
R = Me (a), Ph (b).

При взаимодействии дифенилдителлурида с двумя эквивалентами соли **116** или при обработке комплекса **132b** одним эквивалентом соединения **116** получен комплекс **133** с выходом 81%. В этом соединении дифенилдителлурид выполняет, очевидно, роль мостикового лиганда, оба атома Te которого



комплекс существует в виде двух изомеров, в которых металл координирует или атом As или атом Te.

Взаимодействие комплекса **141a** с гидридом триметил-олова протекает с разрывом связи P—Te.<sup>142</sup>



Общим недостатком работ, в которых описаны металло-карбонильные комплексы теллурсодержащих лигандов со связями Te—элемент, является отсутствие данных PCA.

#### IV. Заключение

В последние 10–15 лет достигнуты существенные результаты в области синтеза и изучения комплексов карбониллов и циклопентадиенкарбониллов металлов с органическими производными теллура(II). Это — синтез комплексов карбониллов и циклопентадиенилкарбониллов металлов с теллуор-карбонильными соединениями и триорганифосфителлуридами, применение органических производных трехкоординированного (диарилтеллуриды) и четырехкоординированного (σ-теллураны) теллура для получения комплексов Te(II), возможность термолитического синтеза теллуридов металлов. Определенный интерес представляют реакции бидентатных N,Te-содержащих органических лигандов и, в частности, получение первого структурно охарактеризованного комплекса бензохалькогеназолов с координацией металл—теллур. Важно, что многие из рассмотренных типов комплексов теллуорорганических производных более стабильны, чем комплексы, содержащие структурно-родственные органические соединения серы и селена.

Дальнейшие исследования в этой области, по-видимому, должны включать: 1) систематический синтез комплексов с широко варьируемым электронным и пространственным строением теллуорорганических лигандов и карбониллов металлов; 2) поиск новых препаративных методов получения комплексов органических производных Te(II) с использованием в качестве исходных веществ различных производных трехкоординированного (теллурониевые или-ды, теллуриды, теллурониевые соли) и четырехкоординированного (органилтеллуриды, производные арилтеллуриновых кислот) теллура, а также органилтеллуридыгалогенидов, органилтеллурицианатов и теллуридов; 3) выявление зависимости структурных и спектральных характеристик комплексов от строения обоих компонентов и выяснение влияния природы атома халькогена на строение и реакции комплексов, содержащих одинаково построенные халькогенорганические лиганды; 4) синтез комплексов с различными амбидентатными теллурсодержащими лигандами; 5) получение комплексов с теллуорорганическими лигандами различных типов, содержащих объемные органические заместители (Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>E (E = C, Si, Ge) и их использование в качестве исходных соединений для низкотемпературного синтеза теллуридов металлов.

Обзор написан при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 96-03-32502а, № 96-03-32026а) и программы INTAS (грант 94-4675).

#### Литература

1. S.G.Murray, F.R.Hartley. *Chem. Rev.*, **81**, 365 (1981)
2. H.J.Gysling. *Coord. Chem. Rev.*, **42**, 133 (1982)
3. H.J.Gysling. In *Proceedings of the Vth International Conference on the Organic Chemistry of Selenium and Tellurium*. (Eds F.J.Berry, W.R.McWhinnie). Birmingham, 1983. P.32

4. H.J.Gysling. In *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds. Vol. 1*. (Eds S.Patai, Z.Rappaport). Wiley Interscience, New York, 1986. P.680
5. D.K.Kershner, F.Basolo. *Coord. Chem. Rev.*, **79**, 279 (1987)
6. A.K.Singh, V.Srivastava. *J. Coord. Chem.*, **27**, 237 (1992)
7. E.G.Hope, W.Levason. *Coord. Chem. Rev.*, **122**, 109 (1993)
8. I.Haiduc, R.B.King, M.G.Newton. *Chem. Rev.*, **94**, 301 (1994)
9. E.Hey-Hawkins. *Chem. Rev.*, **94**, 1661 (1994)
10. J.Arnold. *Prog. Inorg. Chem.*, **43**, 353 (1995)
11. С.В.Ларионов, С.М.Земскова. *Росс. хим. журн.*, **40**, 171 (1996)
12. M.L.Steigerwald, C.E.Rice. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 4228 (1988)
13. M.L.Steigerwald, T.Siegrist, S.M.Stuczynski. *Inorg. Chem.*, **30**, 2256 (1991)
14. M.L.Steigerwald, T.Siegrist, S.M.Stuczynski. *Inorg. Chem.*, **30**, 4940 (1991)
15. А.А.Пасынский, Ю.В.Торубаев, И.Л.Еременко, Д.Вегини, С.Е.Нефедов, Ж.В.Доброхотова, А.И.Яновский, Ю.Т.Стручков. *Журн. неорг. химии*, **41**, 2006 (1996)
16. K.McGregor, G.B.Deacon, R.S.Dickson, G.D.Fallon, R.S.Rowe, B.O.West. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1233 (1990)
17. A.P.Coleman, R.S.Dickson, G.B.Deacon, G.D.Fallon, M.Ke, K.McGregor, B.O.West. *Polyhedron*, **13**, 1277 (1994)
18. L.C.Roof, J.W.Kolis. *Chem. Rev.*, **93**, 1037 (1993)
19. И.Д.Садеков, А.А.Максименко, В.Л.Ниворожкин. *Успехи химии*, **67**, 219 (1998)
20. N.Kuhn, H.Schumann, G.Wolmershauser. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1595 (1985)
21. E.W.Aincough, A.M.Brodie, A.R.Furness. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2360 (1973)
22. J.F.Corrigan, S.Balter, D.Fenske. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 729 (1996)
23. N.Kuhn, H.Schumann. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 541 (1987)
24. N.Kuhn, H.Schumann. *J. Organomet. Chem.*, **304**, 181 (1986)
25. S.Pohl. *Z. Naturforsch. B, Chem. Sci.*, **33**, 610 (1978)
26. S.Pohl. *Z. Naturforsch. B, Chem. Sci.*, **34**, 256 (1979)
27. C.Romming, A.J.Iversen, J.Songstad. *Acta Chem. Scand., Ser. A*, **34**, 333 (1980)
28. C.Romming, K.Maartmann-Moe, J.Songstad. *Acta Chem. Scand., Ser. A*, **38**, 349 (1984)
29. N.Kuhn, H.Schumann, G.Wolmershauser. *Z. Naturforsch. B, Chem. Sci.*, **42**, 674 (1987)
30. N.Kuhn, G.Henkel, H.Schumann, R.Flohlich. *Z. Naturforsch. B, Chem. Sci.*, **45**, 1010 (1990)
31. M.Bochman, G.C.Bwembya, N.T.Whilton, X.Song, M.B.Hursthouse, S.J.Coles, A.Karaulov. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1887 (1995)
32. M.R.Spirlet, G.van den Bosshe, O.Dideberg, P.Dupont. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **35**, 1727 (1975)
33. F.H.Kruse, R.E.Marsh, J.D.McCullough. *Acta Crystallogr.*, **10**, 201 (1957)
34. S.Ludlow, A.E.McCarthy. *J. Organomet. Chem.*, **219**, 169 (1981)
35. G.Llabres, O.Dideberg, L.Dupont. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **28**, 2438 (1972)
36. F.H.Allen, O.Kennard, D.G.Watson, L.Brammer, A.G.Orpen, R.Taylor. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, S1 (1987)
37. H.Fisher, S.Zeuner. *J. Organomet. Chem.*, **252**, C63 (1983)
38. H.Fisher, A.Früh, C.Troll. *J. Organomet. Chem.*, **415**, 211 (1991)
39. P.Denifl, B.Bildstein. *J. Organomet. Chem.*, **453**, 53 (1993)
40. M.Minoura, T.Kawashima, R.Okazaki. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 7019 (1993)
41. M.Minoura, T.Kawashima, N.Tokitoh, R.Okazaki. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **136–137**, 549 (1998)
42. M.Minoura, T.Kawashima, N.Tokitoh, R.Okazaki. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 123 (1996)
43. M.F.Lappert, T.R.Martin, G.M.McLaughlin. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 635 (1980)
44. H.Fisher, U.Gerbing. *J. Organomet. Chem.*, **299**, C7 (1986)
45. H.Fisher, I.Pashalidis. *J. Organomet. Chem.*, **348**, C1 (1988)
46. D.Rabinovich, G.Parkin. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 9822 (1993)
47. G.Silvey, W.Hardy, C.H.Townes. *Phys. Rev.*, **87**, 236 (1952)
48. W.Hieber, T.Kruck. *Chem. Ber.*, **95**, 2027 (1962)
49. E.D.Schermer, W.H.Baddley. *J. Organomet. Chem.*, **30**, 67 (1971)
50. E.Kostiner, M.L.N.Reddy, D.S.Urch, A.G.Massey. *J. Organomet. Chem.*, **15**, 383 (1968)

51. M.L.N.Reddy, M.R.Wiles, A.G.Massey. *Nature (London)*, **217**, 740 (1968)
52. А.А.Пасынский, Ю.В.Торубаев, И.Л.Еременко, Д.Вегини, А.И.Яновский, Ю.Т.Стручков. *Координац. химия*, **22**, 924 (1996)
53. С.Е.Нефедов, Б.И.Колобков, А.А.Пасынский, И.Л.Еременко, И.Д.Садеков, А.И.Яновский, Ю.Т.Стручков. *Журн. неорг. химии*, **37**, 335 (1992)
54. А.А.Пасынский, Ю.В.Торубаев, И.Л.Еременко, Д.Вегини, А.И.Яновский, Ю.Т.Стручков. *Координац. химия*, **22**, 369 (1996)
55. H.Takahashi, K.Ohe, S.Uemura, N.Sugita. *J. Organomet. Chem.*, **334**, C43 (1987)
56. S.Uemura, H.Takahashi, K.Ohe, N.Sugita. *J. Organomet. Chem.*, **361**, 63 (1989)
57. P.J.Bonasia, J.Arnold. *J. Organomet. Chem.*, **449**, 147 (1993)
58. W.F.Liaw, S.J.Chiou, W.Z.Lee, P.Gene-Hsiang, S.M.Peng. *J. Chin. Chem. Soc. (Taipei)*, **43**, 29 (1996)
59. A.S.Gubin, W.A.Smith, V.S.Bogdanov, M.Z.Krimer, J.B.Kalyan. *Tetrahedron Lett.*, **21**, 383 (1980)
60. Ю.Б.Кальян, В.З.Кример, Е.Г.Черепанова, В.С.Богданов, В.А.Смит. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 378 (1982)
61. G.Capozzi. *Pure Appl. Chem.*, **59**, 989 (1987)
62. P.G.Gassman, A.Miura, T.Miura. *J. Org. Chem.*, **47**, 951 (1982)
63. W.F.Liaw, D.S.Ou, Y.S.Li, W.Z.Lee, C.Y.Chuang, Y.P.Lee, G.S.Lee, S.M.Peng. *Inorg. Chem.*, **34**, 3747 (1995)
64. J.L.Atwood, I.Bernal, F.Calderazzo, L.G.Canada, R.Poli, R.D.Rogers, C.A.Veracini, D.Vitali. *Inorg. Chem.*, **22**, 1797 (1983)
65. P.Mathur, D.Chakrabarty. *J. Organomet. Chem.*, **373**, 129 (1989)
66. W.F.Liaw, C.Y.Chuang, W.Z.Lee, G.H.Lee, C.K.Lee, S.M.Peng. *Inorg. Chem.*, **35**, 2530 (1996)
67. F.Calderazzo, D.Vitali, R.Poli, J.L.Atwood, R.D.Rogers, J.M.Cummings. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1004 (1981)
68. R.T.Mehdi, J.D.Miller. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1065 (1984)
69. S.A.Gardner. *J. Organomet. Chem.*, **190**, 289 (1980)
70. I.D.Sadekov, V.I.Minkin. *Sulfur Rep.*, **19**, 285 (1997)
71. W.F.Liaw, M.H.Chiang, C.J.Liu, P.J.Harn, L.K.Liu. *Inorg. Chem.*, **32**, 1536 (1993)
72. W.F.Liaw, S.J.Chiou, W.Z.Lee, S.M.Peng. *J. Chin. Chem. Soc. (Taipei)*, **40**, 361 (1993)
73. W.F.Liaw, M.H.Chiang, C.H.Lai, S.J.Chiou, G.H.Lee, S.M.Peng. *Inorg. Chem.*, **33**, 2493 (1994)
74. W.F.Liaw, C.H.Lai, M.H.Chiang, C.K.Hsien, G.H.Lee, S.M.Peng. *J. Chin. Chem. Soc. (Taipei)*, **40**, 437 (1993)
75. E.W.Tillay, E.D.Schermer, W.H.Baddley. *Inorg. Chem.*, **7**, 1925 (1968)
76. P.Jainter. *J. Organomet. Chem.*, **233**, 333 (1982)
77. P.Jainter, W.Wohlgenannt. *Inorg. Chim. Acta*, **101**, L43 (1985)
78. L.Y.Goh, M.S.Tay, C.Wei. *Organometallics*, **13**, 1813 (1994)
79. E.D.Schermer, W.H.Baddley. *J. Organomet. Chem.*, **27**, 83 (1971)
80. R.E.Cobbedick, N.S.Dance, F.W.B.Einstein, C.H.W.Jones, T.Jones. *Inorg. Chem.*, **20**, 4356 (1981)
81. P.Jainter, W.Wohlgenannt. *J. Organomet. Chem.*, **297**, 281 (1985)
82. A.Bondi. *J. Phys. Chem.*, **68**, 441 (1964)
83. M.Sato, T.Yoshida. *J. Organomet. Chem.*, **94**, 403 (1975)
84. G.Huttner, S.Schuler, L.Zsolnai, M.Gottlieb, H.Braunwarth, M.Minelli. *J. Organomet. Chem.*, **299**, C4 (1986)
85. M.Herberhold, D.Reiner, D.Neugebauer. *Angew. Chem.*, **95**, 46 (1983)
86. W.A.Herrmann, J.Rohrmann, C.Hecht. *J. Organomet. Chem.*, **290**, 53 (1985)
87. W.A.Herrmann, C.Hecht, E.Herdtschek. *J. Organomet. Chem.*, **331**, 309 (1987)
88. P.Lau, G.Huttner, L.Zsolnai. *J. Organomet. Chem.*, **440**, 41 (1992)
89. R.Kaur, H.B.Singh, R.J.Butcher. *Organometallics*, **14**, 4755 (1995)
90. А.Д.Гарновский, А.И.Ураев, А.С.Анцышкина, И.Д.Садеков, В.И.Минкин. *Координац. химия*, **22**, 512 (1996)
91. G.Thaler, K.Wurst, F.Sladky. *Organometallics*, **15**, 4639 (1996)
92. G.Bremer, R.Boese, M.Keddo, T.Kruck. *Z. Naturforsch. B, Chem. Sci.*, **41**, 981 (1996)
93. J.C.Weis, W.Beck. *J. Organomet. Chem.*, **44**, 325 (1972)
94. K.Badyal, W.R.McWhinnie, T.A.Hamor, H.Chen. *Organometallics*, **16**, 3194 (1997)
95. K.Öfele, E.Dotzauer. *J. Organomet. Chem.*, **42**, C 87 (1972)
96. J.K.Shen, Y.C.Gao, Q.Z.Shi, A.L.Rheingold, F.Basolo. *Inorg. Chem.*, **30**, 1868 (1991)
97. Y.C.Gao, X.Yana, Q.Z.Shi. *Inorg. Chim. Acta*, **240**, 661 (1995)
98. P.Jainter, W.Winder. *Inorg. Chim. Acta*, **134**, 201 (1987)
99. H.Hausmann, M.Hofler, T.Kruck, H.W.Zimmerman. *Chem. Ber.*, **114**, 975 (1981)
100. А.Д.Гарновский, О.А.Осипов, С.Б.Булгаревич. *Успехи химии*, **41**, 648 (1972)
101. K.Singh, W.R.McWhinnie, R.William, H.L.Chen, M.Sun, T.A.Hamor. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1545 (1996)
102. E.H.Brady, W.Hübel, I.Caplier. *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4406 (1961)
103. C.E.Strouse, L.F.Dahl. *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 6032 (1971)
104. H.Keller, J.C.Daran, H.Lang. *J. Organomet. Chem.*, **482**, 63 (1994)
105. J.Bergman, L.Engman. *J. Organomet. Chem.*, **175**, 233 (1979)
106. A.J.Arce, A.J.Deeming, Y.De Sanctis, R.Machado, J.Manzur, C.Rivas. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1568 (1990)
107. D.Himmelreich, G.Müller. *J. Organomet. Chem.*, **297**, 341 (1985)
108. A.P.Coleman, M.Ke, R.S.Dickson, G.B.Deacon, B.O.West. *Polyhedron*, **13**, 2301 (1994)
109. W.Hieber, K.Wollmann. *Chem. Ber.*, **95**, 1522 (1962)
110. W.Hieber, F.Stanner. *Chem. Ber.*, **102**, 2930 (1969)
111. A.Belforte, F.Calderazzo, D.Vitali, P.F.Zanazzi. *Gazz. Chim. Ital.*, **115**, 125 (1985)
112. W.Hieber, W.Opavsky, W.Rohm. *Chem. Ber.*, **101**, 2244 (1968)
113. F.Faraone, S.Sergi, R.Pietropaolo. *J. Organomet. Chem.*, **24**, 453 (1970)
114. F.Faraone, R.Pietropaolo, S.Sergi. *J. Organomet. Chem.*, **24**, 797 (1970)
115. А.Д.Гарновский, Г.М.Абакаров, И.Д.Садеков, В.И.Минкин, Т.Г.Черкасова, Ю.С.Варшавский. *Координац. химия*, **10**, 234 (1984)
116. F.Bonati, G.Wilkinson. *J. Chem. Soc.*, 3156 (1960)
117. Ю.С.Варшавский, Т.Г.Черкасова. *Журн. неорг. химии*, **12**, 1709 (1967)
118. F.Faraone, R.Pietropaolo, S.Sergi, P.Pira. *J. Organomet. Chem.*, **24**, 453 (1970)
119. A.Z.Al-Rubaie, Y.N.Al-Obaidi, L.Z.Yousif. *Polyhedron*, **9**, 1141 (1990)
120. P.Piriano, F.Faraone, R.Pietropaolo. *Atti. Accad. Peloritana Pericolanti. Cl. Sci., Fis., Mat. Natur.*, **51**, 283 (1971); *Chem. Abstr.*, **79**, 13011 (1973)
121. W.Hieber, P.John. *Chem. Ber.*, **103**, 2161 (1970)
122. P.John. *Chem. Ber.*, **103**, 2178 (1970)
123. M.Hoch, D.Rehder. *J. Organomet. Chem.*, **288**, C25 (1985)
124. A.Belforte, F.Calderazzo, P.F.Zanazzi. *Gazz. Chim. Ital.*, **115**, 71 (1985)
125. J.W.Freeman, F.Basolo. *Organometallics*, **10**, 256 (1991)
126. N.Kuhn, H.Schumann. *J. Organomet. Chem.*, **276**, 55 (1984)
127. N.Kuhn, H.Schumann, E.Zauder. *J. Organomet. Chem.*, **327**, 17 (1987)
128. N.Kuhn, H.Schumann, E.Zauder. *J. Organomet. Chem.*, **354**, 161 (1988)
129. D.Rehder, K.Ihmels, D.Wenke, P.Oltmanns. *Inorg. Chim. Acta*, **100**, L11 (1985)
130. K.Ihmels, D.Rehder. *Organometallics*, **4**, 1340 (1985)
131. H.Schumann, A.M.Arif, A.L.Rheingold, C.Janiak, R.Hoffmann, N.Kuhn. *Inorg. Chem.*, **30**, 1618 (1991)
132. А.А.Пасынский, Ю.В.Торубаев, А.Г.Друковский, И.Л.Еременко, Д.Вегини, Е.В.Красильникова, В.И.Привалов, А.И.Яновский, Ю.Т.Стручков. *Журн. неорг. химии*, **42**, 42 (1997)
133. А.А.Пасынский, Ю.В.Торубаев, И.Л.Еременко, Е.В.Красильникова, А.И.Яновский, Ю.Т.Стручков. *Журн. неорг. химии*, **42**, 730 (1997)
134. N.Kuhn, H.Schumann. *J. Organomet. Chem.*, **287**, 345 (1985)
135. H.Schumann, R.Weis. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **9**, 246 (1970)
136. H.Schumann, R.Montachemi, H.J.Kroth, U.Frank. *Chem. Ber.*, **106**, 2049 (1973)
137. H.Schumann, O.Stelzer, W.Gick. *Angew. Chem.*, **81**, 256 (1969)
138. V.Kullmer, H.Vahrenkamp. *Chem. Ber.*, **110**, 228 (1977)
139. P.J.Bonasia, V.Christou, J.Arnold. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 6777 (1993)
140. J.Grobe, D.Le Van. *Z. Naturforsch. B, Chem. Sci.*, **34**, 1653 (1979)
141. J.Grobe, D.Le Van. *Z. Naturforsch. B, Chem. Sci.*, **35**, 694 (1980)
142. J.Grobe, D.Le Van. *Z. Naturforsch. B, Chem. Sci.*, **35**, 666 (1980)

**SYNTHESIS, REACTIONS AND STRUCTURE OF COMPLEXES OF METAL CARBONYLS  
AND CYCLOPENTADIENYL CARBONYLS WITH ORGANOTELLURIUM  
LIGANDS**

**I.D.Sadekov, A.I.Uraev, A.D.Garnovskii**

*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 concerning the synthesis, reactivity and structure of complexes formed in the reactions of organic derivatives of tellurium with metal carbonyls and cyclopentadienyl carbonyls are systematically described and generalised.

Bibliography — 142 references.

*Received 22nd July 1998*