

# Моноорганилпроизводные теллура(IV)

А.А.Максименко, А.В.Захаров, И.Д.Садеков

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

Систематизированы и обобщены данные по синтезу, реакциям и строению моноорганилпроизводных Te(IV) (σ-теллуранов) типа  $RTeX_3$ . Рассмотрено применение их в качестве исходных веществ в препаративной органической химии.

Библиография — 238 ссылок.

## Оглавление

I. Введение	940
II. Методы синтеза	940
III. Реакции σ-теллуранов $RTeX_3$	949
IV. Строение σ-теллуранов типа $RTeX_3$ в кристаллическом состоянии и растворах. Электронные эффекты группировок $TeX_3$	955
V. Заключение	959

## I. Введение

Производные четырехкоординированного теллура  $RTeX_3$  (X — анионоидный заместитель) относятся к так называемым σ-теллуранам. К σ-теллуранам принадлежат также соединения типа  $R_2TeX_2$  и тетраорганилтеллураны  $R_4Te$ . σ-Теллураны  $RTeX_3$  — важные исходные вещества для получения разнообразных органических производных теллура. Так, циклизация арил- или арилвинилтетротеллуртрихлоридов является специфическим для теллуроорганической химии методом синтеза различных теллурсодержащих гетероциклов. Помимо этого, реакции детеллурирования и галодетеллурирования σ-теллуранов  $RTeX_3$  используют в органическом синтезе. Эти две последние области применения моноорганилпроизводных теллура(IV) основаны на электрофильных свойствах трихлортеллурогруппы и пониженной (по сравнению с другими халькогенами) энергией связи C—Te. Характерной особенностью σ-теллуранов является также повышенная стабильность по сравнению с аналогичными производными серы и селена, поскольку более высокий энергетический уровень  $p$ -орбиталей теллура благоприятствует связыванию.<sup>1,2</sup> Так, соединения серы  $RSnCl_3$  даже при очень низких температурах разлагаются на

$RSCl$  и  $Cl_2$ ;  $RSeCl_3$  устойчивы при комнатной температуре, но при нагревании распадаются на  $RSeCl$  и  $Cl_2$ , а  $RTeCl_3$  стабильны вплоть до температур плавления.<sup>3</sup>

Ранее σ-теллураны  $RTeX_3$  рассматривались в обзоре<sup>4</sup> и соответствующих главах монографий<sup>3,5-7</sup>.

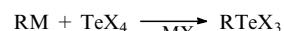
## II. Методы синтеза

Большинство соединений типа  $RTeX_3$  было получено при использовании в качестве исходных веществ тетрахлорида теллура и диорганилтетллуридов. Для синтеза различных производных  $RTeX_3$  применяют также реакции анионного обмена в органилтетротригалогенидах. Гораздо менее изучены подходы с использованием гексагалотеллуратов, комплексов тетрахлорида теллура с ароматическими аминами, теллуриновых кислот и их ангидридов. Соответствующие реакции либо исследованы на единичных примерах, либо ведут к узкому кругу синтезируемых соединений.

### 1. Реакции тетрагалогенидов теллура с элементоорганическими соединениями

Важнейшими в препаративном отношении методами получения органилтетротригалогенидов являются обменные реакции тетрагалогенидов теллура с элементоорганическими соединениями. Эти реакции использовали для синтеза главным образом арилтетротрихлоридов и арилтетротрибромидов. Низкая растворимость  $TeI_4$  в малополярных и разложение в полярных растворителях препятствуют его применению в синтезе теллуртриоидов.

В принципе, одним из общих методов синтеза органилтетротригалогенидов могло бы быть взаимодействие эквимолярных количеств тетрагалогенидов теллура с литий- или магнийорганическими соединениями.



M = Li, MgX; X = Cl, Br.

А.А.Максименко. Кандидат химических наук, старший научный

сотрудник лаборатории теллуроорганических соединений  
НИИ ФОХ РГУ. Телефон: (863)228-0894.

А.В.Захаров. Кандидат химических наук, научный сотрудник той же лаборатории. Телефон: (863)228-0894.

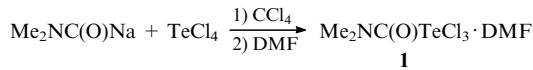
И.Д.Садеков. Доктор химических наук, заведующий той же лабораторией. Телефон: (863)228-0894.

Область научных интересов авторов: синтез, реакционная способность и строение ароматических и гетероциклических соединений теллура, химия σ- и π-теллуранов, внутримолекулярная координация  $O(N) \rightarrow Te$ .

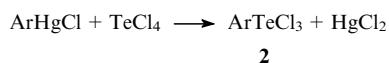
Дата поступления 17 апреля 2000 г.

Однако вследствие более глубоко протекающего обмена, такие реакции приводят к сложной смеси продуктов. Тем не менее при взаимодействии 2-литийбифенила и  $\text{TeCl}_4$  был синтезирован, хотя и с малым выходом (16%), 2-бифенилил-тетлуртрихлорид.<sup>8</sup>

*N,N*-(Диметилкарбамоил)тетлуртрихлорид **1**, выделяемый в виде комплекса с ДМФА, получен при взаимодействии  $\text{TeCl}_4$  с диметиламинокарбамоилнатрием.<sup>9</sup>



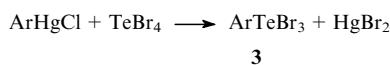
Органилтлуртригалогениды могут быть синтезированы при взаимодействии тетрагалогенидов теллура с органическими производными Hg, Si, Sn и Pb. Наиболее широко применяли реакцию  $\text{TeCl}_4$  с ртутьорганическими соединениями, с помощью которой получены арилтлуртрихлориды **2**. В отличие от реакции теллурорганического (см. ниже), ведущей к *n*-замещенным арилтлуртрихлоридам, этот метод более универсален, так как дает возможность получать соединения с любыми заместителями (включая электроноакцепторные) в любом положении.<sup>8, 10–21</sup>



Ar	Ссылки	Ar	Ссылки
	17		10
C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	14, 15		13
4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	16		21
4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	16		21
4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	16		19
3-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	16		19
3-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	16		19
4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	11, 16		19
Ph	11, 16		18
	13		
	12		
2-PhC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	8		
4-PhNH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	20		
	10		

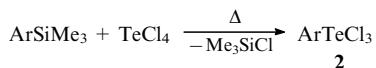
Приведенную выше реакцию наиболее удобно проводить в абсолютном диоксане (иногда применяют  $\text{CHCl}_3$ ), поскольку хлорид ртути(II) образует с диоксаном малорастворимый при комнатной температуре комплекс состава 1:1. Получающиеся арилтетлуртихлориды содержат, как правило, примесь  $\text{HgCl}_2$ , поэтому требуется дополнительная очистка перекристаллизацией или восстановление до диарилтетлуртидов с последующим хлоролизом.

Арилмеркухлориды были использованы в качестве исходных веществ при синтезе арилтлуртритибромидов 3. Когда в молекулах исходных органических субстратов присутствуют аминогруппы<sup>22</sup> или субстраты являются производными пиридина<sup>23, 24</sup> или хинолина,<sup>24</sup> их взаимодействие с  $\text{TeCl}_4$  приводит к смеси неидентифицированных соединений, вероятно, вследствие побочных реакций комплексообразования. В этих случаях более целесообразно применять  $\text{TeBr}_4$ .



Ar	Ссылки	Ar	Ссылки
	22		24
	22		21
	22		21
	23, 24		21

Для синтеза органилтлуртиргалогенидов применяют также производные кремния и олова и, в меньшей степени, свинца и германия. При этом реакционная способность элементоорганических производных  $R_4E$  ( $E = Si, Ge, Sn, Pb$ ) и  $R_3EX$  ( $X = Cl, Br$ ) увеличивается по мере увеличения атомного веса элемента; производные типа  $R_4E$  более реакционноспособны, чем  $R_3EX$ , а соединения типа  $R_2EX_2$  и  $R_3EX$  с тетрагалогенидами теллура не взаимодействуют; в случае смешанных производных  $ArEAIk_3$  под действием электрофильных тетрагалогенидов теллура расщепляется связь  $Ag-E$ . Так, арилтлуртирихлориды **2** были получены с выходами 65–80% при кипячении в течение 1 ч смеси эквимолярных количеств арилтриметилсиланов и  $TeCl_4$  в толуоле.<sup>25, 26</sup>

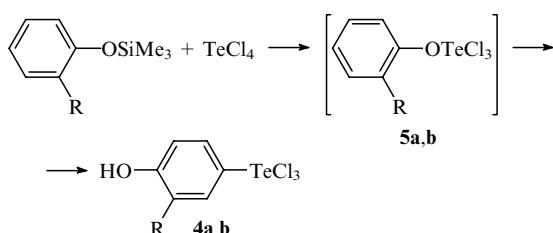


Ar = 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Ph, 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 3-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 2-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>Ph.

В бензилтритильтисилене связь  $C_{sp^3}-Si$  инертна по отношению к  $TeCl_4$ . При кипячении эквимолярных количеств этих соединений в толуоле получена смесь  $4\text{-Me}_3SiCH_2C_6H_4TeCl_3$  и  $(4\text{-Me}_3SiCH_2C_6H_4)_2TeCl_2$ .<sup>27</sup>

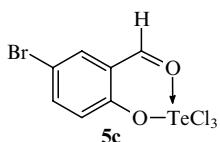
Соответствующие арилтриметилсиланы использованы для синтеза бис(трихлортеллуро)бензолов. Так, бис(4-трихлортеллуро)бензол<sup>28</sup> и бис(2-трихлортеллуро)бензол<sup>29</sup> получены с выходами ~50% при кипячении эквимолярных количеств бис(4-триметилсилил)бензола или бис(2-триметилсилил)бензола и  $\text{TeCl}_4$  в 1,2-дихлорбензоде.

4-Гидроксиариллутргрихлориды **4** синтезированы с выходами, превышающими 80%, при взаимодействии арил-триметилсилидовых эфиров с  $\text{TeCl}_4$  в кипящем толуоле.<sup>30</sup>

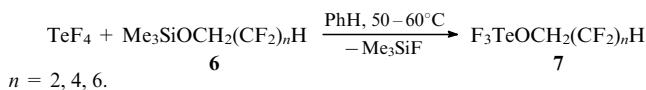


$R = H(a), Me(b)$ .

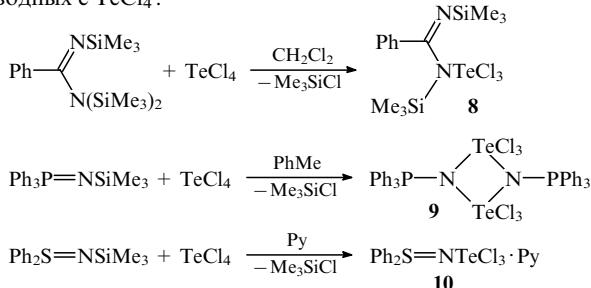
Предполагают,<sup>30</sup> что реакция протекает через промежуточное образование *O*-теллуртрихлоридов **5** с последующей перегруппировкой в соединения **4**. В пользу такого механизма свидетельствует получение *O*-теллуртрихлорида **5c** из  $\text{TeCl}_4$  и триметилсилилового эфира 5-бромсалицилового альдегида.<sup>30</sup> Стабилизация этого соединения обусловлена, очевидно, координацией теллура по карбонильному атому кислорода.



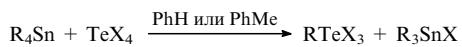
Взаимодействие  $\text{TeF}_4$  с силицированными перфторалканолами **6** приводит к *O*-тетрахлортеллуратам **7** с выходами 76–82%.<sup>31</sup>



*N*-Теллуртрихлориды **8**,<sup>32</sup> **9**<sup>33</sup> и **10**<sup>34</sup> синтезированы взаимодействием соответствующих *N*-триметилсилильных производных с  $\text{TeCl}_4$ .



Оловоорганические соединения взаимодействуют с тетрагалогенидами теллура при комнатной температуре,<sup>35–38</sup> выходы органических производных колеблются от средних до очень высоких.



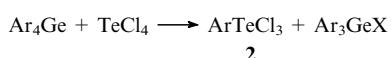
X	R	Ссылки	X	R	Ссылки
Cl	Me	35	Br	Me	35
	Et	35		Et	35
	Pr	35		Pr	35
	Ph	35, 36		Ph	35
	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	37			



X	R	Ссылки	X	R	Ссылки
Cl	Et	38	Br	Et	38
	Ph	36		Ph	38

При взаимодействии фенилтрибутилстаниана с  $\text{TeCl}_4$  разрывается связь  $\text{C}(\text{Ar})-\text{Sn}$  и образуется фенилтетрахлортеллурат с выходом 80%.<sup>37</sup>

Тетраарилгерманы реагируют с тетрахлоридом теллура подобно оловоорганическим производным.<sup>37</sup>



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

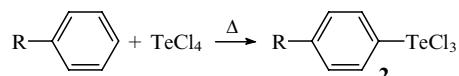
Германиевые производные типа  $\text{Ar}_3\text{GeCl}$  с  $\text{TeCl}_4$  не реагируют.<sup>37</sup>

Тетраарилплюмбаны даже в мягких условиях взаимодействуют с  $\text{TeCl}_4$  с образованием диарилтетрахлортеллуратов.<sup>39</sup> Для получения фенилтетрахлортеллурата был использован  $\text{Ph}_3\text{PbCl}$ .<sup>39</sup>



## 2. Реакции $\text{TeCl}_4$ с активированными аренами

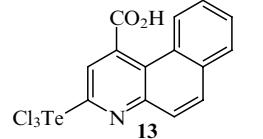
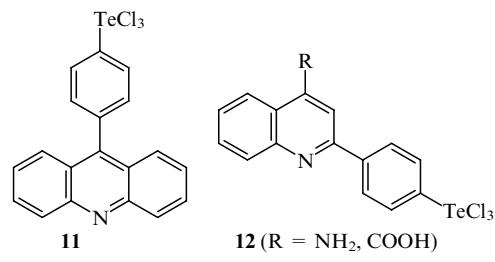
Солеобразное строение тетрахлорида теллура —  $[\text{TeCl}_3]^+ \text{Cl}^-$  (см.<sup>40–44</sup>) или  $[\text{TeCl}_3]^+ [\text{TeCl}_5]^-$  (см.<sup>45</sup>) — как в твердом состоянии, так и в растворах подтверждено ИК-спектрами, спектрами КР<sup>40–45</sup> и данными по электропроводности.<sup>41,42</sup> Это соединение является электрофилем средней силы, способным вступать в реакции электрофильного замещения (реакции теллурирования) с аренами, содержащими электронодонорные заместители. Реакция теллурирования высокорегиоселективна; трихлортеллурогруппа вступает исключительно в *n*-положение к уже имеющемуся в ядре электронодонорному заместителю.<sup>13, 16, 27, 46–56</sup> При нагревании азобензола с  $\text{TeCl}_4$  образуется 2-трихлортеллуроазобензол.<sup>57</sup> Выходы арилтетрахлортеллуратов **2** меняются в широких пределах.



R	Ссылки	R	Ссылки
OH	46	OPr	16
Br	47	OBu	16
Me	48, 49	OPh	56
CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub>	27	OAc	16
OMe	16, 46, 50–52	SMe	16
OCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> Me	53	SPh	13
OEt	16, 46, 51, 54, 55	NHAc	46

Высокая селективность реакции теллурирования впервые была показана Морганом.<sup>55</sup> Он получил ди(4-этоксифенил)дитетллурид восстановлением продукта реакции  $\text{TeCl}_4$  с фенетолом и показал, что при его взаимодействии с азотной кислотой образуется исключительно 4-нитрофенетол. Эта селективность на большом числе примеров была доказана также с помощью ИК-спектроскопии и ЯМР <sup>1</sup>H.

Однако при наличии в бензольном ядре такого сильного электронодонорного заместителя, как диметиламиногруппа, С-тетллурирование не происходит, а образуется комплекс  $2 \text{Me}_2\text{NPh} \cdot \text{TeCl}_4$ .<sup>58, 59</sup> Аналогичные комплексы получаются и из других ароматических аминов.<sup>59–62</sup> Соответствующие тетрахлортеллураты могут быть выделены из этих комплексов лишь в результате дальнейшей обработки (см. ниже). Снижение основности азота предотвращает комплексообразование с  $\text{TeCl}_4$ , и, например, ацеталид теллурируется в *n*-положение.<sup>46</sup> Описано<sup>63</sup> получение органических производных акридина и хинолина и  $\text{TeCl}_4$  в  $\text{CCl}_4$ .



Однако другие хинолины и акридины,<sup>63</sup> а также различные пиридины,<sup>42, 45, 60, 63–65</sup> индолы, карбазолы,<sup>63</sup> основания Шиффа,<sup>66–69</sup> гидразоны<sup>70</sup> дают с тетрахлоридом теллура лишь молекулярные комплексы.

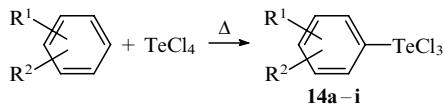
Ароматические соединения с электроноакцепторными заместителями (нитробензол, 4-нитроанизол) с  $\text{TeCl}_4$  не реагируют,<sup>50</sup> а кипячение  $\text{TeCl}_4$  с бензонитрилом приводит к тримеризации последнего в 2,4,6-трифенилтриазин.<sup>47</sup>

Бензол в обычных условиях инертен к действию  $\text{TeCl}_4$ , что позволяет применять его в качестве растворителя наряду с  $\text{CHCl}_3$  и  $\text{CCl}_4$  при проведении реакции теллурорования. Введение одной метильной группы в бензольное кольцо слабо активирует его по отношению к реакции теллурорования. Хотя длительное кипячение (20 ч) раствора  $\text{TeCl}_4$  в толуоле приводит к 4-метилфенилтетралортирихлориду с выходом 83%,<sup>49</sup> в ряде случаев при проведении реакций  $\text{TeCl}_4$  с достаточно реакционноспособными аренами толуол можно применять в качестве растворителя.<sup>16</sup>

Группа  $\text{TeCl}_3$  обладает сильными электроноакцепторными свойствами (см. раздел IV). При теллуроровании удается ввести в ядро лишь одну трихлортеллурогруппу, в отличие от реакции меркурирования, в которой часто образуются полимермеркурированные соединения.

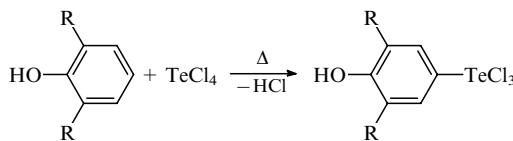
Полиядерные углеводороды, например нафталин, взаимодействуют с  $\text{TeCl}_4$  без дополнительной активации их ядер электронодонорными заместителями. При взаимодействии  $\text{TeCl}_4$  с нафталином в толуоле в условиях кинетического контроля получается 1-трихлортеллуронафталин с выходом 24%,<sup>16</sup> что согласуется с обычным направлением реакций электрофильного замещения в нафталине. Однако длительное нагревание нафталина с  $\text{TeCl}_4$  при 110°C без растворителя (термодинамический контроль реакции) дает 2-трихлортеллуронафталин с выходом 54%.<sup>71</sup> Антрацен при реакции с  $\text{TeCl}_4$  образует смесь 9-хлор- и 9,10-дихлорантраценов.<sup>72</sup>

Если в молекуле арена содержатся два заместителя, то  $\text{TeCl}_3$  вступает в *n*-положение к заместителю, обладающему более сильными донорными свойствами,<sup>16, 48, 50, 55, 73–75</sup> а если это положение занято — то в *o*-положение к заместителю.<sup>50</sup>



Соединение 14	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Ссылки
a	4-Me	3-Me	48
b	4-OMe	3-Me	50
c	4-OMe	2-MeO	55
d	4-OMe	3-MeO	16
e	4-OMe	3-OH	55
f	4-OH	3-Me	73
g	4-OH	2-Cl	74
h	4-OH	3-Cl	74
i	2-OMe	5-Me	75

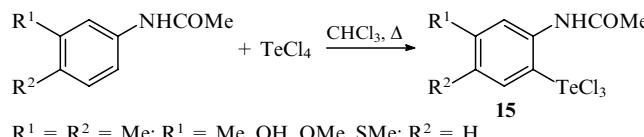
Описано<sup>75</sup> теллурорование диалкилфенолов. Реакция идет в *n*-положение к гидроксильной группе.



R = Me, Bu<sup>t</sup>.

При взаимодействии  $\text{TeCl}_4$  с 4-броманизолом и 3-метокситолуолом также образуются арилтетралортирихлориды.<sup>50</sup> Однако место вступления трихлортеллурогруппы в ядро не установлено.<sup>50</sup>

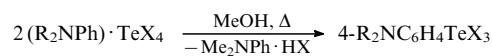
Теллуророванием 3-моно- и 3,4-дизамещенных ацетанилидов синтезированы ацетамидофенилтетралортирихлориды 15.<sup>19</sup>



R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Me; R<sup>1</sup> = Me, OH, OMe, SMe; R<sup>2</sup> = H.

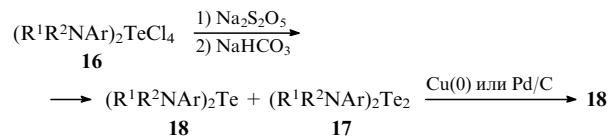
Получение арилтетралортирихлоридов и арилтетралуртриодов реакциями теллурорования аренов тетрабромидом или тетраиодидом теллура невозможно даже для таких активных соединений, как анизол, фенетол, вератрол. Это связано, очевидно, с понижением электрофильности тетрагалогенидов теллура  $\text{TeX}_4$  при переходе от хлора к иоду. Электрофильность тетрахлорида теллура может быть повышена за счет образования комплексов  $\text{TeCl}_4$  с кислотами Льюиса. В частности, с  $\text{AlCl}_3$  получается комплекс  $[\text{TeCl}_3]^+[\text{AlCl}_4]^-$  (см.<sup>43, 76</sup>). Этот прием впервые использован Бергманом.<sup>47</sup> Однако при длительном кипячении компонентов в присутствии каталитических количеств  $\text{AlCl}_3$  образуется смесь арилтетралортирихлоридов и диарилтетралурдихлоридов. Более удобна процедура, предложенная Гюнтером с соавт.<sup>77</sup> Реакцию проводят с двух-трехкратным избытком  $\text{AlCl}_3$ ; глубину протекания реакции контролируют по количеству выделившегося хлористого водорода и прерывают реакцию при выделении 1 экв.  $\text{HCl}$ .

Как уже отмечалось выше, прямое теллурорование аренов, содержащих заместители типа  $\text{NR}_2$  (R = H, Alk), невозможно, так как они образуют с тетрагалогенидами теллура комплексы состава 2:1, малорастворимые в обычно применяемых растворителях (бензол, толуол, хлороформ). При длительном кипячении этих комплексов в абсолютном  $\text{MeOH}$  в инертной атмосфере все же происходит электрофильное замещение в *n*-положении к группе  $\text{NR}_2$ .<sup>61</sup>



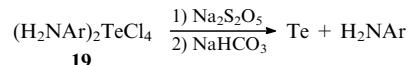
R = H, Me; X = Cl, Br.

Однако авторам работы<sup>59</sup> синтезировать 4-диметиламинофенилтетралортирихлорид этим способом не удалось. Полагают,<sup>59</sup> что комплексы ароматических аминов с  $\text{TeCl}_4$  состава 2:1 могут иметь различное строение, определяемое природой аминов. В комплексах с *N*- и *o*-замещенными аминами 16 теллурсодержащая группировка находится в положении 4 к группе  $\text{NR}^1\text{R}^2$ . При восстановлении этих комплексов образуются смеси 4-аминозамещенных диарилтетралуртирихлоридов 17 и соответствующих диарилдителлуртирихлоридов 18. Диарилдителлуртирихлориды 18 превращают в теллуртирихлориды 17 обработкой реакционной смеси порошком меди или Pd/C. Выходы диарилтетралуртирихлоридов 17 меняются в широких пределах (8–72%).<sup>59</sup>



$\text{R}^1\text{R}^2\text{NAr} = 4\text{-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4, 4\text{-MeNHC}_6\text{H}_4, 4\text{-PhNHC}_6\text{H}_4, 4\text{-H}_2\text{NC}_6\text{H}_4,$   
 $4\text{-H}_2\text{N-3-MeC}_6\text{H}_3, 4\text{-H}_2\text{N-3,5-Me}_2\text{C}_6\text{H}_2,$   
 $4\text{-H}_2\text{N-3-EtOC}_6\text{H}_3, 4\text{-H}_2\text{N-3-CF}_3\text{C}_6\text{H}_3,$   
 $4\text{-H}_2\text{N-3-MeOCOC}_6\text{H}_3.$

Восстановление комплексов замещенных анилинов с  $\text{TeCl}_4$  состава 2:1 (19) приводит к элементарному теллуру и соответствующим анилином.<sup>59</sup>



$\text{ArNH}_2 = 4\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{NH}_2, 3,5\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2, 3\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NH}_2,$   
 $2,4,6\text{-Br}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{NH}_2.$

Для синтеза *n*- или *o*-замещенных аминофенилтеллуртригалогенидов были использованы также гексагалотеллураты аминов, получаемые с высокими выходами из аминов и растворов тетрагалогенидов теллура в галогенводородных кислотах.<sup>61,62</sup> Кипячение этих солей в абсолютном метаноле сопровождается выделением  $\text{HX}$  и образованием соответствующего аминоарилтеллуртригалогенида. Предполагают,<sup>62</sup> что гексагалотеллураты в метанольном растворе находятся в равновесии со свободными аминами и тетрагалогенидами теллура, и электрофильное замещение проходит в ядро свободного амина.

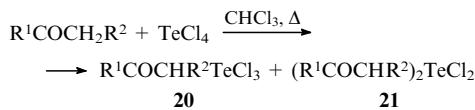


$$\begin{aligned}
 \text{R}_2\text{NAr} = & 4\text{-H}_2\text{NC}_6\text{H}_4, 4\text{-MeNH}_2\text{C}_6\text{H}_4, 4\text{-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4, \\
 & 4\text{-H}_2\text{N-3-MeC}_6\text{H}_3, 2\text{-H}_2\text{N-5-MeC}_6\text{H}_3, 2\text{-H}_2\text{N-3,5-Me}_2\text{C}_6\text{H}_2, \\
 & 4\text{-H}_2\text{N-3,5-Me}_2\text{C}_6\text{H}_2; \text{X} = \text{Cl, Br, I.}
 \end{aligned}$$

### 3. Реакции $\text{TeCl}_4$ с соединениями, содержащими активную миленовую группу

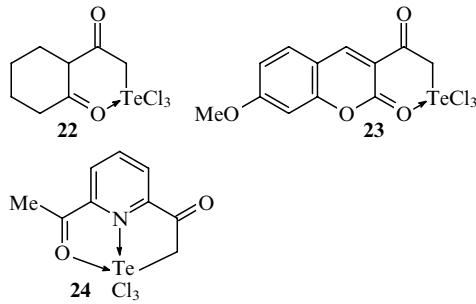
Алифатические соединения, содержащие активированные метильные или метиленовые группы, способны реагировать с  $\text{TeCl}_4$  по типу реакции электрофильного замещения у насыщенного атома углерода.

Кетоны, содержащие по меньшей мере одну метиленовую группу в  $\alpha$ -положении к карбонильной, взаимодействуют с  $\text{TeCl}_4$  в  $\text{CHCl}_3$  в соотношении 2:1, давая обычно смеси теллуртрихлоридов **20** и теллурдихлоридов **21**; трихлориды удается выделить, когда они малорастворимы и выпадают в осадок.<sup>78–82</sup> В некоторых случаях трихлориды являются единственными продуктами реакции и выделяются с высокими выходами.<sup>81, 82</sup> Диизопропилкетон с  $\text{TeCl}_4$  не взаимодействует.<sup>78, 79</sup> Предполагают,<sup>78</sup> что реакция протекает через присоединение  $\text{TeCl}_4$  по двойной связи енола с последующим элиминированием  $\text{HCl}$ .



R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Ссылки	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Ссылки
Me	Me	78–80	Ph	Ph	78
Et	Me	78	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	82
Pr	H	80	2-HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	82
Pr	Et	78–80	3-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	82
Bu <sup>t</sup>	H	78, 80	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>		81
Ph	Et	78	(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub>		81

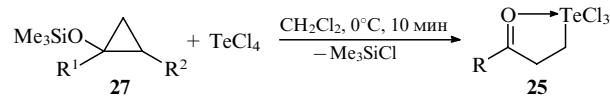
Теллуртрихлориды типа **20** являются единственными продуктами реакций  $\text{TeCl}_4$  с некоторыми полифункциональными кетонами.<sup>83</sup> Так, 2-ацетилциклогексанон, 3-ацетил-7-метоксикумарин и 2,6-диацетилпиридин теллурируются с образованием теллуртрихлоридов **22–24**. Очевидно, что в соединениях **22–24** электрофильность трихлортеллурогруппы понижена вследствие образования внутримолекуляр-



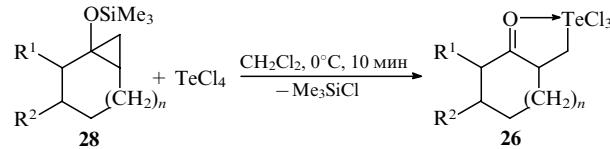
ных координационных связей  $O\rightarrow Te$  и реакция останавливается на этой стадии. Наличие внутримолекулярных координационных связей подтверждено данными ИК-спектроскопии, методом ЯМР и рентгеноструктурным анализом трихлорида **24** (см. раздел IV). Повышенная по сравнению с другими теллуртрихлоридами устойчивость кетонов **22**–**24** к гидролизу также объясняется наличием внутримолекулярных связей  $Te\rightarrow O$ .<sup>83</sup>

Соединения 22–24 были использованы для получения термо- и фототермографических материалов.<sup>84</sup>

Трихлортеллурокетоны типа **25**, **26**, содержащие трихлортеллурогруппы в  $\beta$ -положении к карбонильной группе, были получены взаимодействием trimетилсилилоксиклопропанов **27** и **28** с  $\text{TeCl}_4$  (выходы 71–93%).<sup>85</sup> Соединения **25**, **26** не выделяли из реакционной смеси, а сразу вводили в реакцию дегидротеллурирования (см. раздел III). На основании данных ИК-спектроскопии авторы<sup>85</sup> предполагают наличие в кетонах **25**, **26** внутримолекулярных координационных связей  $\text{O}-\text{Te}$ .

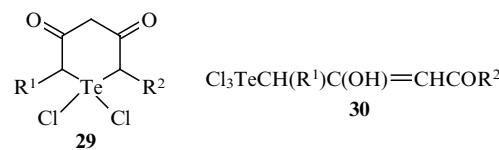


$R^1 = Bu^t$ , , Ph;  $R^2 = H, Me$ .



$$R^1 = R^2 = H, n = 2, 5; R^1 - R^2 = (CH=CH)_2, n = 1.$$

В  $\beta$ -дикетонах наиболее кислые атомы водорода метиленовой группы замещаются на группу  $\text{TeCl}_3$  только в тех случаях, когда при карбонильных группах имеются арильные заместители. Так, при взаимодействии дibenзоилметана с  $\text{TeCl}_4$  получен крайне нестабильный (дibenзоилметил)-теллуртихлорид  $(\text{PhCO})_2\text{C}\text{HTeCl}_3$ .<sup>86</sup>  $\beta$ -Дикетоны, имеющие у концевых углеродных атомов не менее двух атомов водорода, при взаимодействии с  $\text{TeCl}_4$  дают в качестве основных продуктов 1,1-дихлор-1-теллурациклогексан-3,5-дионы **29**. Диорганилтеллуртихлориды и органилтеллуртихлориды **30** удается выделить сравнительно редко и лишь при использовании в качестве растворителя  $\text{CHCl}_3$ , свободного от этанола.<sup>87-89</sup>



$R^1, R^2 = \text{Alk.}$

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Ссылки
H	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	87
H	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	88
Pr	Pr	89

Образованию органиллуртрихлоридов благоприятствует наличие у одного из концевых углеродных атомов двух или трех алкильных заместителей, а у другого — по крайней мере одного атома водорода. Если в положении 3 образующихся органиллуртрихлоридов имеется хотя бы один атом водорода, а в качестве растворителя используют неочищенный от EtOH хлороформ, продуктами реакции являются теллуртрихлориды этиловых эфиров енолов **31**.<sup>86–90</sup> Положение этоксигруппы в этих соединениях достоверно не выяс-

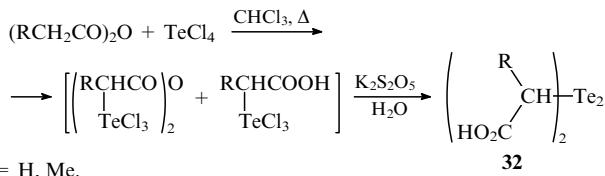
нено, однако учитывая сильные электроноакцепторные свойства трихлортеллурогруппы, можно предположить, что этоксигруппы находятся в  $\beta$ -положении к группе  $\text{TeCl}_3$ .<sup>22</sup>



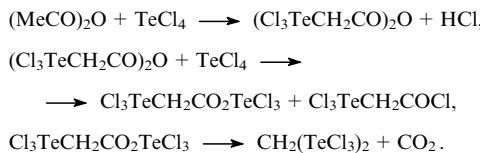
31

$\text{R}^1$	$\text{R}^2$	$\text{R}^3$	Ссылки
Me	H	H	90
$\text{Pr}^n$	H	H	87
$\text{Pr}^n$	H	Et	89
$\text{Pr}^i$	H	H	87
$\text{Pr}^i$	Me	Me	88
$\text{Bu}^t$	H	H	86
$\text{Pr}^i\text{CH}_2$	H	H	87
Ph	H	H	86
Et	H	Me	87

Тетрахлорид теллура взаимодействует с уксусным и пропионовым ангидридами в  $\text{CHCl}_3$  при соотношении реагентов 1:2, давая смеси соответствующих  $\alpha$ -трихлортеллурокислот и ангидридов.<sup>50, 91</sup> Однако эти трихлориды не выделяли, а сразу переводили в дителлуриды 32 действием водного раствора  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ .

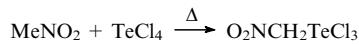


Из реакционной смеси, полученной при взаимодействии  $\text{TeCl}_4$  с уксусным ангидридом, с небольшим выходом выделен метиленбис(теллуртрихлорид).<sup>91</sup> Позднее<sup>92</sup> это же соединение было получено с выходом 52% кипячением смеси  $\text{TeCl}_4$  и  $\text{Ac}_2\text{O}$  (соотношение 3:1) в  $\text{CHCl}_3$ . Предложен<sup>92</sup> механизм образования метиленбис(теллуртрихлорида)



Попытки теллурирования ангидридов высших алифатических кислот приводили лишь к элиминированию теллура и образованию смолообразных продуктов.

Из других соединений с активной метиленовой группой в реакцию теллурирования был введен нитрометан.<sup>93</sup>



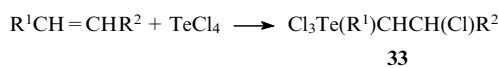
#### 4. Реакции присоединения тетрахлорида теллура по кратным связям

Основной и, пожалуй, единственный метод получения алканов и алkenов, содержащих в вицинальных положениях группы  $\text{TeCl}_3$  и атомы хлора, — реакция электрофильного присоединения  $\text{TeCl}_4$  к двойным или тройным связям.

##### a. Реакции $\text{TeCl}_4$ с алkenами

В мягких условиях (температура 0–60°C)  $\text{TeCl}_4$  присоединяется к двойной связи ациклических и циклических алkenов с образованием  $\beta$ -хлоралкил- и  $\beta$ -хлорциклоалкилтеллуртрихлоридов 33.<sup>94–104</sup> Реакции проводят обычно в  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$  или  $\text{MeCN}$ . Иногда наряду с трихлоридами образуются

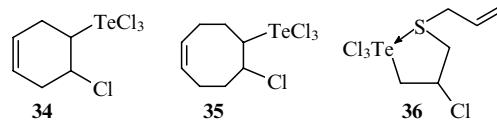
соответствующие бис( $\beta$ -хлоралкил)- и бис( $\beta$ -хлорциклоалкил)теллурдихлориды. Присоединение  $\text{TeCl}_4$  протекает региоселективно: так, к терминальным алkenам  $\text{TeCl}_4$  присоединяется по правилу Марковникова.



$\text{R}^1$	$\text{R}^2$	Ссылки	$\text{R}^1$	$\text{R}^2$	Ссылки
H	H	97	Me	Me	99, 100
H	Me	96, 98	$(\text{CH}_2)_3$		99, 100
H	Et	96	$(\text{CH}_2)_4$		94–96, 100, 102–104
H	Bn	101	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{Me})(\text{CH}_2)_2$		103, 104
H	$\text{C}_8\text{H}_{17}$	99, 100	$(\text{CH}_2)_6$		99, 100
D	$\text{C}_8\text{H}_{17}$	99, 100			

На направление реакции  $\text{TeCl}_4$  с алkenами и в первую очередь с циклоалkenами существенное влияние оказывает температура. Так, при взаимодействии циклогексена и 4-метилциклогексена с  $\text{TeCl}_4$  в  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$  или  $\text{MeCN}$  при 25°C образуются addукты 33, тогда как при кипячении основными продуктами реакции являются соответственно бензол и толуол.<sup>103, 104</sup>

С тетрахлоридом теллура взаимодействуют также диены с изолированными двойными связями: 1,4-циклогексадиен<sup>104</sup> и 1,5-циклооктадиен.<sup>104, 105</sup> При этом  $\text{TeCl}_4$  присоединяется только по одной двойной связи с образованием теллуртрихлоридов 34, 35 с выходами 49 и 64% соответственно. Аналогично реагирует диаллилсульфид, давая теллуртрихлорид 36, который стабилизирован внутримолекулярной координационной связью  $\text{S}-\text{Te}$  (2.763 Å).<sup>106</sup>

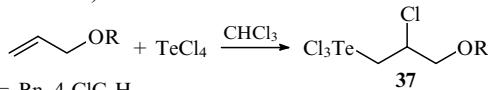


В отличие от диенов с изолированными двойными связями циклические диены с сопряженными двойными связями (1,3-циклогексадиен и 1,3-циклооктадиен) образуют при взаимодействии с  $\text{TeCl}_4$  в основном дихлорциклоалкены.<sup>104</sup>

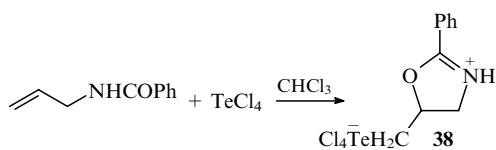
Изучена<sup>100</sup> стереохимия присоединения  $\text{TeCl}_4$  к алkenам. Так, при взаимодействии с (*Z*)- и (*E*)-бут-2-енами обычно получаются смеси изомеров за счет конкурирующих реакций *син*- и *анти*-присоединения. Добавление в реакционную смесь *n*-бензохинона способствует образованию продукта *син*-присоединения. Полагают, что стереоспецифичное *син*-присоединение происходит более или менее согласованно. С ним конкурирует свободно-радикальная реакция.

В отличие от  $\text{TeCl}_4$ , присоединение арилтеллуртрихлоридов к алkenам протекает нестереоселективно.

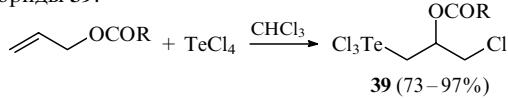
Взаимодействие аллильных производных с  $\text{TeCl}_4$  протекает по-разному в зависимости от природы заместителей при  $sp^3$ -углеродном атоме.<sup>107</sup> Реакция  $\text{TeCl}_4$  с аллильными спиртами обычно проходит с осмоловением реакционной смеси: выделить продукты реакции не удается. Взаимодействие с  $\text{TeCl}_4$  аллиловых эфиров происходит по правилу Марковникова с образованием теллуртрихлоридов 37 (с выходами выше 80%).



Реакция  $\text{TeCl}_4$  с *N*-аллилбензамида,<sup>107</sup> так же как и с *N*-ацетилдиаллиламином,<sup>108</sup> приводит к цвиттер-ионному 2-оксазолину 38.



Аномально протекает присоединение  $\text{TeCl}_4$  к аллиловым эфирам кислот: в этом случае образуются продукты не 1,2-, а 1,3-присоединения —  $\beta$ -ацилокси- $\gamma$ -хлорпропилтетротрихлориды **39**.<sup>107</sup>

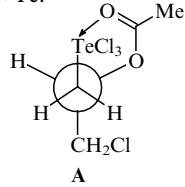


$\text{R} = \text{Me, Ph, 4-MeC}_6\text{H}_4, 4\text{-ClC}_6\text{H}_4, 4\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4, (E)\text{-CH}=\text{CHMe, (E)\text{-CH}=\text{CHPh.}}$

Условия реакции зависят от природы заместителя при карбонильном атоме углерода. Так, аллилбензоат и аллил(4-метилбензоат) реагируют при комнатной температуре; в случае 4-хлор- и 4-нитроаллилбензоатов требуется кипячение в хлороформе, а аллил(2,4-динитрофенил)бензоат вообще не реагирует даже при длительном нагревании реакционной смеси.

По типу 1,3-присоединения реагируют  $\text{TeCl}_4$  и  $\text{TeBr}_4$  с аллиловым эфиром коричной кислоты в смеси  $\text{Et}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}$  при  $-30^\circ\text{C}$ .<sup>109</sup>

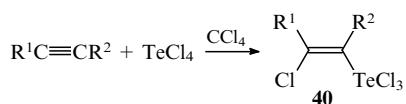
Согласно данным ИК-спектроскопии и спектров ЯМР  $^1\text{H}$  (см.<sup>107</sup>) соединения **39** существуют в растворе в конформации **A**, в которой группа  $\text{TeCl}_3$  находится в *gou*-положении по отношению к ацетоксигруппе. Эта конформация стабилизируется за счет внутримолекулярной координационной связи  $\text{O}\rightarrow\text{Te}$ .



С  $\alpha$ -метилаллил-,  $\alpha,\alpha$ -диметилаллил- и  $\alpha$ -этилаллиловыми эфирами бензойной кислоты  $\text{TeCl}_4$  также реагирует по типу 1,3-присоединения.<sup>109</sup>

## 6. Реакции $\text{TeCl}_4$ с алкинами

Реакции  $\text{TeCl}_4$  с алкинами изучены гораздо меньше, чем реакции с алкенами. Взаимодействие  $\text{TeCl}_4$  с ацетиленовыми углеводородами в  $\text{CCl}_4$  проходит регио- и стереоспецифично и приводит к 2-хлорвинилтетротрихлоридам **40** с выходами 75% и выше.<sup>54, 110, 111</sup> *Z*-Конфигурация соединений **40** установлена путем галодетеллурирования: они превращаются в (*Z*)-хлорбром(иод)алкены (см. раздел III).<sup>111</sup>

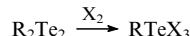


$\text{R}^1$	$\text{R}^2$	Ссылки
H	$\text{CH}_2\text{OH}$	111
Ph	H	54, 110, 111
Ph	Me	111
Ph	Et	111
Ph	Ph	110, 111

## 5. Окисление диорганилдителлуридов

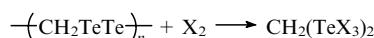
Большое число органилтетротрихлоридов было получено окислением диорганилдителлуридов хлором,<sup>22, 26, 91, 112–120</sup> бромом,<sup>13, 26, 50, 51, 91, 113, 114, 116, 117, 120–131</sup>

иодом<sup>13, 51, 120, 121, 123, 127, 129–132</sup> или фтором, разбавленным инертным газом,<sup>133</sup> при комнатной или более низких температурах. При получении теллуротрихлоридов вместо хлора могут быть использованы хлористый сульфурил<sup>112, 116</sup> и тионилхлорид.<sup>114, 115, 117, 120</sup> Основная область применения этой реакции — синтез алкилтетротрихлоридов, арилтетротрибромидов и арилтетротриодидов.



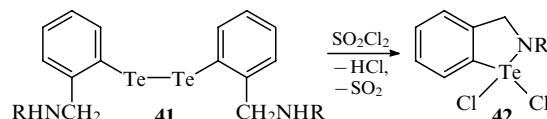
X	R	Ссылки	X	R	Ссылки
F	Ph	133	Br	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	13, 50, 51,
Cl	Me	118	Br	4-EtOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	123, 124, 127
Cl	Et	119	Br	4- <i>Ph</i> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	13, 51,
Cl	$\text{HO}_2\text{CCH}_2$	91			121, 123,
Cl	3-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	114			124, 127
Cl	4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	114			
Cl	Ph	112, 115	Br		13
		120	Br		129
Cl	2-OCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	113	Br		128
Cl	2-NH <sub>2</sub> -4-MeC <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	22			
Cl	2-NH <sub>2</sub> -4-BrC <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	22			
Cl	2-NH <sub>2</sub> -4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	22			
Cl	2- <i>Ph</i> CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	26	Br	2- <i>Ph</i> CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	26
Cl	2-Me <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	116	Br	4- <i>Ph</i> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	13, 124, 127
Cl	2-Me <sub>2</sub> NCH(Me)C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	117	Br	4- <i>Ph</i> SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	13
Br	Me	122	Br	2- <i>Ph</i> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	126, 131
Br	Et	130	Br	4- <i>Ph</i> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	131
Br	$\text{HO}_2\text{CCH}_2$	91	I	Me	130
Br	$\text{MeCH}(\text{CO}_2\text{H})$	50	I	Et	130
Br	2-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	125	I	Ph	127
Br	3-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	114	I	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	51, 127, 131
Br	4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	114, 125	I	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	13, 51, 121, 123, 127
Br	Ph	124, 127	I	4-EtOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	13, 51, 123, 127
Br	2-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	113, 125	I	2- <i>Ph</i> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	127
Br	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	51, 124, 127, 131	I		13
		120	I		129
			I	2- <i>Ph</i> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	131, 132
Br	2-Me <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	116	I	4- <i>Ph</i> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	131
Br	2-Me <sub>2</sub> NCH(Me)C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	117	I	4- <i>Ph</i> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	13, 127
			I	4- <i>Ph</i> SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	13

Поли(дителлуриды) также окисляются галогенами. Так, при обработке поли(метилендителлурива) хлором<sup>91, 93</sup> или бромом<sup>91</sup> образуются бис(тригалогентеллуро)метаны.



$\text{X} = \text{Cl, Br.}$

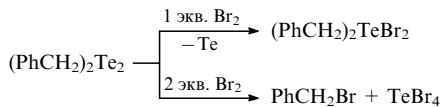
Взаимодействие бис{2-[*N*-(*n*-толил)аминометил]фенил}-дителлурива (**41**) с  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  приводит к теллурацикулу **42**.<sup>134</sup>



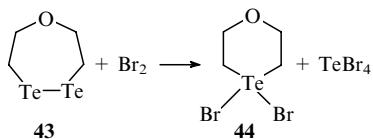
$\text{R} = 4\text{-MeC}_6\text{H}_4.$

Дибензилдителлурид при взаимодействии с галогенами ведет себя аномально по сравнению с другими дителлурими-

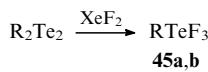
дами. При его обработке бромом в  $\text{CCl}_4$  разрываются обе связи  $\text{C} - \text{Te}$ , что приводит к бензилбромиду и  $\text{TeBr}_4$ .<sup>135</sup> При использовании менее одного эквивалента брома основным продуктом является дibenзилтлурдибромид.



Аномально ведет себя также дителлурид **43**: при взаимодействии с бромом образуется теллурациклический **44**.<sup>136</sup>



Для синтеза органилтлуртрифторидов помимо фтора используют  $\text{XeF}_2$  (см.<sup>133, 137, 138</sup>) и  $\text{ClF}$ .<sup>138, 139</sup> Дителлуриды с перфторированными органическими группами превращаются под действием  $\text{XeF}_2$  в органилтлуртрифториды **45**,<sup>133, 138</sup> но дифенилдителлурид в тех же условиях переходит в фенилпентафтортлур **46**.<sup>137</sup>

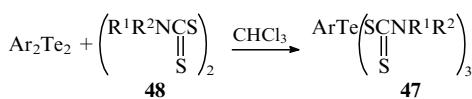


$\text{R} = \text{C}_2\text{F}_5$  (**a**),  $\text{C}_6\text{F}_5$  (**b**).



Данные о реакции бис(пентафторэтил)дителлурида с  $\text{ClF}$  противоречивы. Одни исследователи<sup>139</sup> полагают, что основным продуктом реакции является  $\text{C}_2\text{F}_5\text{TeF}_3$  (в качестве побочных продуктов в малых количествах выделяются *транс*- $\text{C}_2\text{F}_5\text{TeClF}_4$  и  $\text{TeClF}_5$ ), другие<sup>138</sup> сообщают об образовании смеси  $\text{C}_2\text{F}_5\text{TeCl}_x\text{F}_{3-x}$ ,  $\text{C}_2\text{F}_5\text{Cl}$  и *транс*- $\text{C}_2\text{F}_5\text{TeClF}_4$ .

Некоторые дисульфиды по отношению к диарилдителлуридам ведут себя как окислители. Так, термохромные арилтлуртри(тиокарбаматы) **47** были получены с почти количественными выходами при взаимодействии диарилдителлуридов с тиуродисульфидами **48**.<sup>140</sup>

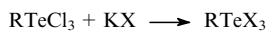


$\text{Ar} = \text{Ph}$ ,  $4\text{-MeOC}_6\text{H}_4$ ;  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$ ,  $\text{Et}$ ;  $\text{R}^1 - \text{R}^2 = (\text{CH}_2)_5$ .

Окисление диарилдителлуридов тетраацетатом свинца приводит к арилтлуртриацетатам.<sup>141–143</sup> Существование этих соединений в растворе было доказано спектрами ЯМР  $^1\text{H}$ , однако попытки их выделить были безуспешны, поскольку они быстро гидролизуются.

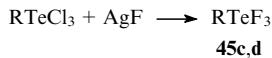
## 6. Реакции обмена анионоидных заместителей

Для получения  $\sigma$ -тлурранов  $\text{RTeX}_3$  с различными анионоидными заместителями используют органилтлуртрихлориды, атомы хлора в которых легко замещаются более нуклеофильными анионами  $\text{X}^-$ . Реакциями обмена был синтезирован ряд органилтлуртрибромидов<sup>61, 73, 74, 82</sup> и  $\sigma$ -тлуртриодидов.<sup>13, 61, 73, 74, 82–95</sup> Обмен осуществляется обычно под действием галогенидов калия в водно-метанольных (этанольных) растворах.



X	R	Ссылки	X	R	Ссылки
Br, I	4-Me <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	61	Br, I	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COCH <sub>2</sub>	82
Br, I	3-Me-4-HOC <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	73	I	4-HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	13
Br, I	2-Cl-4-HOC <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	74			
Br, I	3-Cl-4-HOC <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	74	I		95
Br, I	2-HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COCH <sub>2</sub>	82			
Br, I	3-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COCH <sub>2</sub>	82			

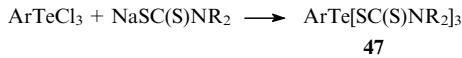
Реакция обмена была использована и для синтеза арилтлуртрифторидов **45c,d**.<sup>51</sup>



$\text{R} = 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4$  (**c**),  $4\text{-EtOC}_6\text{H}_4$  (**d**).

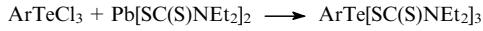
В подобную реакцию вводили  $\text{MeTeI}_3$ , однако образовавшийся  $\text{MeTeF}_3$  в чистом виде выделить не удалось.<sup>144</sup>

Реакции обмена атомов хлора в органилтлуртрихлоридах являются основными методами синтеза  $\sigma$ -тлурранов  $\text{RTeX}_3$ , содержащих такие заместители, как  $\text{SC(S)NR}_2$ ,  $\text{SP(S)(OR)}_2$ . Так, получение арилтлуртри(тиокарбамоилтио)тлур(IV) **47** осуществляют обработкой растворов  $\text{RTeCl}_3$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , ацетоне или метаноле *N*-замещенными дитиокарбаматами натрия.<sup>116, 117, 140, 145, 146</sup>



$\text{Ar} = \text{Ph}$ ,  $4\text{-MeOC}_6\text{H}_4$ ,  $2\text{-C}_6\text{H}_4\text{N} = \text{NPh}$ ,  $2\text{-Me}_2\text{NCH}(\text{Me})\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4$ ;  $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{Et}$ ,  $\text{Bn}$ .

$\sigma$ -Тлурраны типа **47** получены также обменными реакциями арилтлуртрихлоридов с  $\text{Pb[SC(S)NEt}_2\text{]}_2$  в сухом бензоле.<sup>147</sup>

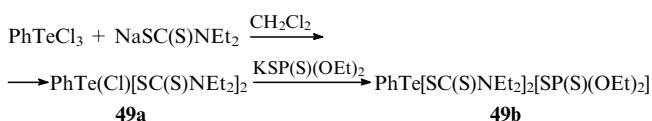


$\text{Ar} = \text{Ph}$ ,  $4\text{-MeOC}_6\text{H}_4$ ,  $4\text{-EtOC}_6\text{H}_4$ ,  $3\text{-Me-4-MeOC}_6\text{H}_3$ .

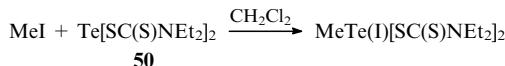
Следует отметить, что согласно данным спектроскопии ЯМР  $^{125}\text{Te}$  и  $\gamma$ -резонансной спектроскопии  $^{146}\text{S}$  2-(фенилазо)фенилтлуртри(тиокарбамоилтио)тлур(IV) **47** ( $\text{Ar} = 2\text{-C}_6\text{H}_4\text{N} = \text{NC}_6\text{H}_4\text{-2}$ ) весьма нестабилен и в растворах диссоциирует на 2-(фенилазо)фенилдитиокарбамоилтио-тлур(IV) и  $[\text{R}_2\text{NC(S)S}]_2$ .

Сведения о возможности существования смешанных органилтлуртригалогенидов типа  $\text{RTeX}_2\text{Y}$  противоречивы (см. раздел II.7). Однако соединения подобного типа были получены при обработке арилтлуртрихлоридов диалкилдитиокарбаматами натрия. Так, бис(*N,N*-диэтилтио-карбамоил)тиохлорфенилтлур(IV) (**49a**) был получен с высоким выходом из  $\text{PhTeCl}_3$  и  $\text{NaSC(S)NEt}_2$ .<sup>148</sup> Обработка соединения **49a** *O,O*-диэтилдитиофосфатом калия приводит к смешанному  $\sigma$ -тлуррану **49b**, строение которого установлено методом РСА.<sup>148</sup>

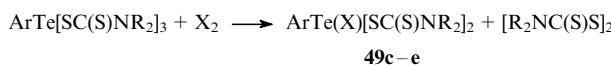
Смешанные  $\sigma$ -тлурраны такого типа, образующиеся при взаимодействии  $\text{PhTeCl}_3$  с солями, содержащими анионы  $[\text{SC(S)NEt}_2]^-$ ,  $[\text{SP(S)(OR)}_2]^-$ ,  $[\text{SC(S)OEt}]^-$ , изучены в растворах с помощью спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{125}\text{Te}$  (см.<sup>148</sup>).



Другой подход к синтезу смешанных производных типа **49** основан на реакции окислительного присоединения иодистых алкилов к бис(*N,N*-диэтилтиоокарбамоил)тиотлурру(II) (**50**).<sup>148</sup>

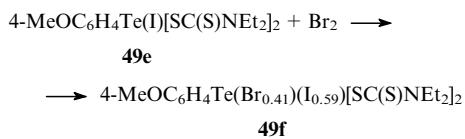


Синтез смешанных производных **49c–e** был осуществлен также взаимодействием арилтрист(*N,N*-диалкилтиокарбамоил)тиотеллуротов с галогенами.<sup>149–151</sup>

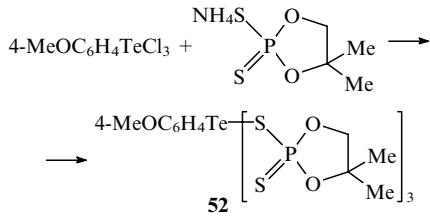
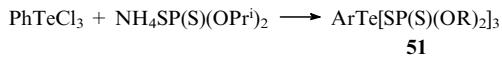


Соединение <b>49</b>	Ar	R	X	Ссылки
<b>c</b>	Ph	Et	I	149
<b>d</b>	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Me	Br	150
<b>e</b>	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Et	I	151

Интересно, что при взаимодействии соединения **49e** с бромом происходит частичное замещение атома иода. Строение продукта реакции **49f** установлено методом PCA.<sup>151</sup>

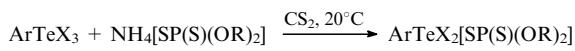


Реакции обмена атомов хлора в арилтеллуртрихлоридах использованы также для синтеза арилтрист(диалкокситиофосфорилтио)теллура (соединения **51**, **52**).<sup>152</sup>



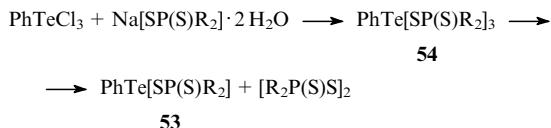
Соединения типа **51** были получены взаимодействием PhTe(OEt)<sub>3</sub> (приготовлен *in situ* из PhTeCl<sub>3</sub> и EtONa в EtOH) с HSP(S)(OPr<sup>i</sup>)<sub>3</sub>.<sup>152</sup>

Как и в ряду производных дитиокарбаминовой кислоты, возможен синтез смешанных производных.<sup>153</sup>



Ar = Ph, 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; X = Br, Cl; R = Me, Et, Pr<sup>i</sup>.

Попытки синтеза  $\sigma$ -теллуранов RTeX<sub>3</sub>, содержащих в качестве лигандов группировки SP(S)R<sub>2</sub>, в отличие от соединений с группировками SC(S)NR<sub>2</sub> и SP(S)(OR)<sub>2</sub>, были безуспешны. Взаимодействие PhTeCl<sub>3</sub> с Na[SP(S)R<sub>2</sub>] приводит только к диорганил(тиофосфорилтио)фенилтеллуратам(II) **53**, очевидно, в результате распада промежуточно образующихся  $\sigma$ -теллуранов типа **54**.<sup>154</sup>



## 7. Реакции симметризации и обратные им превращения

Реакции симметризации и обратные им превращения хорошо известны и подробно изучены для органических производных элементов II–IV групп и имеют важное препаративное значение. Показано,<sup>115</sup> что реакция, обратная симметризации, происходит в случае диарилтеллурдиоксидов.



R = OEt, OMe, H, Br.

Донорные заместители облегчают протекание реакции. 4-Метокси- и 4-этоксифенилтеллуртрихлориды получены с выходами 93 и 81% соответственно при кипячении (5 ч) эквимолярной смеси реагентов. Для фенил- и 4-бромфенилтеллурдиоксидов требуются более жесткие условия: двухкратный избыток TeCl<sub>4</sub> и длительное кипячение.

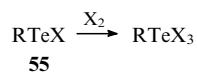
## 8. Другие методы

В данном разделе рассмотрены отдельные синтезы  $\sigma$ -теллуранов RTeX<sub>3</sub>, изученные на немногих примерах и не имеющие препаративного значения.

Так, 3-метокси-4-гидроксифенилтеллуртрихлорид получен наряду с соответствующим теллурдиоксидом конденсацией *o*-крезола с TeOCl<sub>2</sub>.<sup>155</sup> Никакой другой арилтеллуртрихлорид этим методом синтезирован не был.

Органилтеллуртиргалогениды получены взаимодействием некоторых теллурорганических соединений — органилтеллуренилгалогенидов, органилтеллуроцианатов, диорганилтеллурдиоксидов и органилтеллуриновых кислот — с галогенами.

Окисление диорганилдителлурдиоксидов (см. раздел II.5) в органилтеллуртиргалогениды протекает через промежуточное образование органилтеллуренилгалогенидов RTeX **55**.<sup>131, 156</sup> Соединения этого типа, не содержащие координирующих заместителей, нестабильны и легко диспропорционируют на R<sub>2</sub>TeX<sub>2</sub> и Te.<sup>157</sup> Некоторые группировки, способные за счет атомов N или O образовывать прочные внутримолекулярные координационные связи с атомом Te, стабилизируют теллуренилгалогениды **55**. Такое стабилизирующее влияние оказывают, например, группы NO<sub>2</sub>, CHO, COR, CH=N, N=N, CH<sub>2</sub>NR<sub>2</sub>, находящиеся в положении 2 арильного или алкенильного заместителя.<sup>158, 159</sup> Синтез соединений **55** может быть осуществлен не только путем окисления дителлурдиоксидов, но и другими методами,<sup>160</sup> поэтому реакцию окисления теллуренилгалогенидов **55** применяли для получения теллуртиргалогенидов.<sup>161–169</sup>

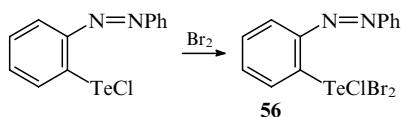


X	R	Ссылки
Cl	2-PhCOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	164
Cl	2-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH=NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Me-4	165–167
Cl	2-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH=NPh	166, 167
Cl	2-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH=NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OMe-4	166, 167
Cl	(2-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH=NCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	168
Cl	PhCOCH=CH	169
Cl	PhCOCH=CPh	169
Br	2-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	161
Br	2-HOCC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	162
Br	2-PhCOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	163
Br	2-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH=NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Me-4	165–167
Br	2-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH=NPh	166, 167
Br	2-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH=NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OMe-4	166, 167
Br	2-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH=NC <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	166, 167
Br	(2-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH=NCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	168
Br	PhCOCH=CH	169
Br	PhCOCH=CPh	169
I	2-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH=NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Me-4	165–167
I	2-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH=NPh	166, 167
I	2-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH=NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OMe-4	166, 167
I	2-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH=NC <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	166, 167

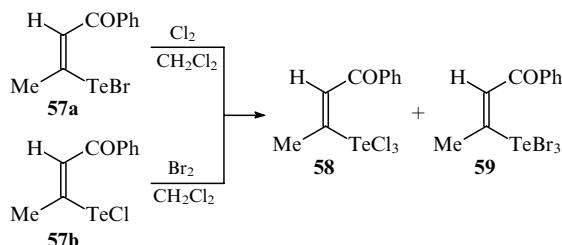
В реакции окислительного присоединения вместо хлора часто используют SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.<sup>165–167</sup> Некоторые теллуренил-

иодиды, например  $\text{PhCOCH}=\text{C}(\text{Ph})\text{TeI}$ , не окисляются иодом в соответствующие трииодиды.<sup>169</sup>

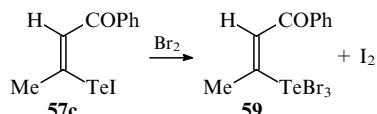
Арилтеллуренилхлориды могут быть использованы для получения смешанных арилтеллуртригалогенидов  $ArTeX_2Y$   
 $56$   $^{18}$



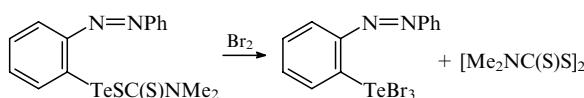
Попытки синтеза соединений типа **56**, исходя из 2-(галогенотеллуренил)виниларилкетонов **57**, были безуспешны.<sup>169</sup> Так, реакция теллуренилбромида **57a** с хлором приводит к смеси теллуртрихлорида **58** и теллуртрибромида **59** в соотношении 2 : 1. При обработке теллуренилхлорида **57b** бромом образуется смесь тех же соединений, но в соотношении 1 : 2.<sup>169</sup>



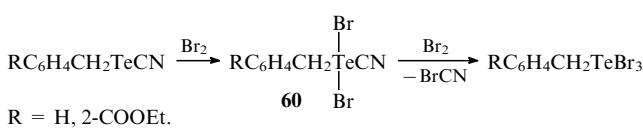
В то же время реакция окислительного присоединения брома к теллуренилиодиду **57c** приводит к винилтеллурти-бромиду **59**.<sup>169</sup>



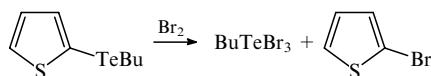
В аналогичную реакцию вступает [2-(*N,N*-диметилтиокарбамоилтетилуренил)азобензол].<sup>146</sup>



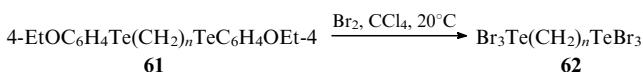
Взаимодействие бензилтеллурцианатов с двумя эквивалентами брома протекает с разрывом связи  $\text{Te}-\text{CN}$  и образованием бензилтеллуртрибромидов.<sup>170, 171</sup> Интермедиатами в этой реакции являются, вероятно,  $\sigma$ -теллураны  $60$ .<sup>170</sup>



Как известно,<sup>3, 4, 6, 7</sup> диорганилтлуриды  $R_2Te$  под действием галогенов образуют диорганилтлурдигалогениды  $R_2TeX_2$ . Однако реакции некоторых диорганилтлуридов с галогенами протекают с расщеплением одной из связей  $C - Te$ , что приводит к соответствующим органилтлуртригалогенидам. Так, из бутилтиофер-2-илтлурива получается бутилтлуртиобромид.<sup>172</sup>

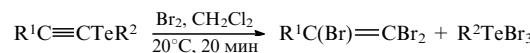


Соединение **61** расщепляется под действием брома в  $\text{CCl}_4$ , давая бис(тетруртрибромид) **62**.<sup>173</sup>



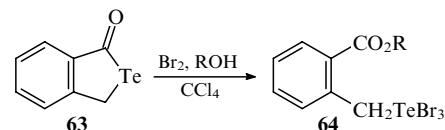
$n = 6$  (42%), 10 (40%).

Теллурзамещенные алкины присоединяют бром с одновременным элиминированием теллуртрибромида.<sup>174</sup>



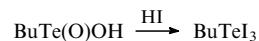
$R^1 = \text{Ph, C}_5\text{H}_{11}, 4\text{-BrC}_6\text{H}_4, R^2 = \text{Bu}; R^1 = \text{Ph, R}^2 = 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4.$

Расщепление связи С–Te происходит при взаимодействии с бромом теллурофталида **63**.<sup>171</sup> Если в реакционной смеси присутствуют спирты, продуктами реакции являются 2-алкоксикарбонилбензилтеллуртрибромиды **64**.<sup>171</sup>



R = Me, Et.

Теллуриновые кислоты при взаимодействии с НI превращаются в органические теллуратриоиды. Так, теллуриновая кислота, которая входит в состав комплексов  $\text{Bu}_2\text{TeO} \cdot 3\text{BuTe(O)OH}$  и  $2(\text{Bu}_2\text{TeO}) \cdot \text{BuTe(O)OH}$ , полученных при окислении дибутилтеллурата, при реакции с НI превращается в бутилтеллуратриоид.<sup>175</sup>



### III. Реакции $\sigma$ -теллуранов $RTeX_3$

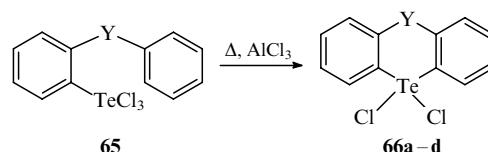
Реакции  $\sigma$ -теллуранов  $RTeX_3$  изучены в основном на примере теллуртрихлоридов. Некоторые из них протекают с сохранением координационного числа атома теллура.<sup>†</sup>

## 1. Реакции трансформации $\sigma$ -теллуранов $RTeX_3$ в $\sigma$ -теллураны $R_2TeX_2$

В результате трансформации  $\sigma$ -теллуранов  $\text{RTeX}_3$  в соединения  $\text{R}_2\text{TeX}_2$  координационное число атома теллура не изменяется, но число связей C–Te увеличивается на одну. Эти реакции являются важными препаративными методами синтеза  $\sigma$ -теллуранов  $\text{R}^1\text{R}^2\text{TeCl}_2$  (более ранние сведения представлены в работах<sup>3,4,6,7</sup>). Поскольку арилтеллуртрихлориды обладают электрофильными свойствами, они вступают в те же реакции, что и  $\text{TeCl}_4$ : реагируют с различными элементоорганическими соединениями, образуя симметричные и несимметрические теллурдихлориды  $\text{R}^1\text{R}^2\text{TeCl}_2$ ; вступают в реакции электрофильного замещения с активированными аренами, давая диарилтеллурдихлориды  $\text{Ar}^1\text{Ar}^2\text{TeCl}_2$ ; реагируют с соединениями с активной метиленовой группой, приводя в случае кетонов к  $\sigma$ -теллуранам  $\text{ArTeCl}_2\text{CH}_2\text{COR}$ ; присоединяются к двойным и тройным связям. Однако арилтеллуртрихлориды более слабые электрофильные агенты по сравнению с  $\text{TeCl}_4$ , поэтому перечисленные выше реакции протекают в более жестких условиях.

протекают в более жестких условиях.

Особый интерес представляют реакции внутримолекулярной циклизации арил- и арилвинилтетралуртрихлоридов, приводящие к различным шести- и пятичленным теллурсодержащим гетероциклям.<sup>176</sup> Так, термическая или катализируемая  $AlCl_3$  циклизация арилтетралуртрихлоридов **65** приводит к производным четырехкоординированного тел-

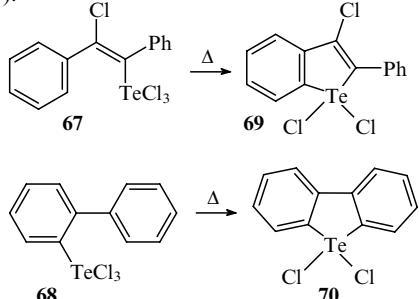


Y = O (**a**), S (**b**), NH (**c**), CH<sub>2</sub> (**d**).

† Реакции обмена анионидных заместителей рассмотрены в разделе II.6.

лур — феноксателлурину **66a**,<sup>56</sup> тиофеноксателлурину **66b**,<sup>13</sup> фентеллуразину **66c**,<sup>20</sup> теллуроксантену **66d**.<sup>26</sup>

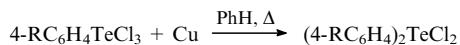
Нагреванием при высоких температурах теллуртрихлоридов **67** и **68** были синтезированы 1,1,3-трихлор-2-фенилбензо[*b*]теллуроферен (**69**)<sup>177</sup> и 1,1-дихлордibenзотеллуроферен (**70**).<sup>8</sup>



Арилтеллуртрихлориды и винилтеллуртрихлориды могут быть превращены в соответствующие теллурдихлориды с помощью реакции симметризации. Так, 2-хлор-2-фенилвинилтеллуртрихлорид элиминирует молекулу  $\text{TeCl}_4$  при нагревании его растворов в  $\text{EtOH}$  или  $\text{AcOH}$ .<sup>110</sup>

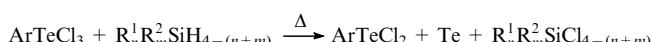


Арилтеллуртрихлориды спонтанно не симметризуются. Они превращаются в диарилтеллурдихлориды только при кипячении бензольных растворов арилтеллуртрихлоридов в присутствии медного порошка (выходы 60–70%).<sup>115</sup>



R = OMe, OEt.

Арилтеллуртрихлориды превращаются в диарилтеллурдихлориды также под действием органических гидридов кремния.<sup>178</sup> Арилтеллуртрихлориды при перемешивании с гидридами кремния (в соотношении 3:4) в течение 6–8 ч при комнатной температуре образуют диарилдителлуриды. При кипячении в течение 6–10 ч смеси реагентов в соотношении 1:2 получены диарилтеллурдихлориды с выходами 75–95%.



Ar = Ph, 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-EtOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = Ph, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, Me; n = 1, 2; m = 1, 2.

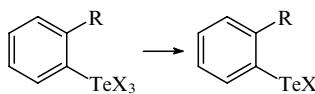
Некоторые реакции  $\sigma$ -теллуранов  $\text{RTeX}_3$  протекают с уменьшением координационного числа атома Te до 2 (реакции восстановления) или 3 (реакции гидролиза).

## 2. Восстановление арилтеллуртригалогенидов до арилтеллуренилгалогенидов<sup>‡</sup>

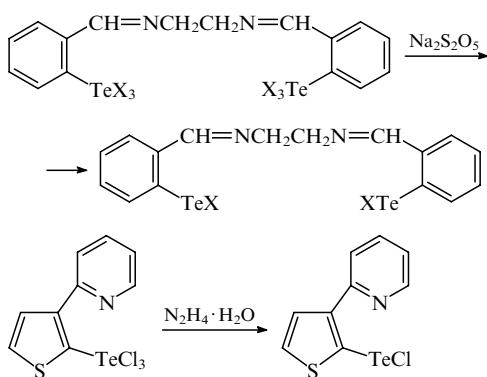
Восстановление арилтеллуртрихлоридов приводит к различным продуктам в зависимости от строения органических лигандов. Арилтеллуртригалогениды, содержащие координирующие заместители в *o*-положении, восстанавливаются до арилтеллуренилгалогенидов; органилтеллуртригалогениды, в которых отсутствуют такие заместители, восстанавливаются только до диорганилдителлуридов.

Арилтеллуртригалогениды, содержащие в *o*-положении группировки  $\text{CH}=\text{N}$ ,<sup>23, 24, 120, 168</sup>  $\text{N}=\text{N}^{18}$ ,<sup>161</sup>  $\text{NO}_2$ ,<sup>161</sup>  $\text{CH}_2\text{NMe}_2$ ,<sup>116</sup>  $\text{CH}(\text{Me})\text{NMe}_2$  (см.<sup>117</sup>), восстанавливаются до арилтеллуренилгалогенидов. В качестве восстановителей

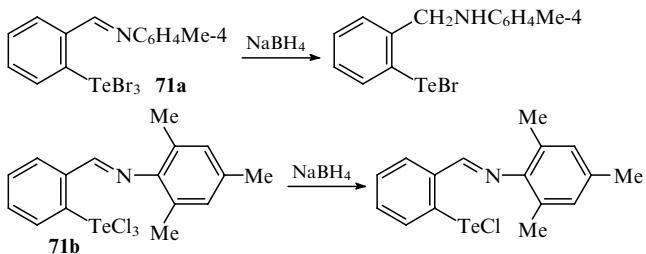
используют гидразингидрат,<sup>23, 24, 116, 117, 120</sup>  $\text{NaBH}_4$ ,<sup>18</sup>  $\text{NaHSO}_3$ ,<sup>161</sup>  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ .<sup>168</sup>



R	Восстановитель	Ссылки
	$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	23, 24
	$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	24
N = NPh	$\text{NaBH}_4$	18
$\text{NO}_2$	$\text{NaHSO}_3$	161
$\text{CH}_2\text{NMe}_2$	$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	116
$\text{CH}(\text{Me})\text{NMe}_2$	$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	117

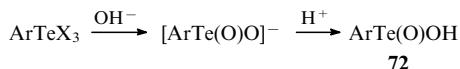


В случае (2-трибромтеллурофенилметилен)-4-метиланилина (**71a**) под действием боргидрида натрия восстанавливаются как группа  $\text{TeBr}_3$ , так и азометиновая связь,<sup>134</sup> тогда как в пространственно затрудненном (2-трихлортеллурофенилметилен)-2,4,6-триметиланилине (**71b**) азометиновая связь не затрагивается.



## 3. Гидролиз органилтеллуртригалогенидов

Щелочной гидролиз арилтеллуртригалогенидов приводит после подкисления реакционной смеси к арилтеллуриновым кислотам **72** с выходами 70–100%.

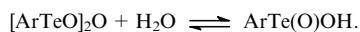


$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ .

Ar	Ссылки	Ar	Ссылки
Ph	180	4-BuOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	182
2-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	113	4-PhOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	180, 182
4-HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	46, 180	2-HOCC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	113
4-EtOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	46, 180, 181		
4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	46, 180, 182		129, 180, 182

<sup>‡</sup> Восстановление органилтеллуртригалогенидов до дителлуридов в настоящем обзоре не рассматривается, поскольку эти реакции недавно подробно обсуждены в обзоре<sup>179</sup>.

В ряде случаев при подкислении образуются не теллуриевые кислоты **72**, а их ангидриды **73**, что обусловлено, вероятно, наличием в растворе равновесия

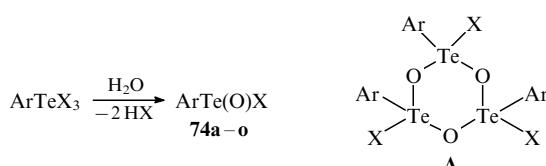


73

72

Предполагают, что это равновесие сдвигается вправо только в сильнокислой среде. В присутствии слабых кислот (например,  $\text{AcOH}$ ) конечными продуктами гидролиза арилтеллуртригалогенидов являются ангидриды **73**.<sup>129, 180–182</sup>

Арилтеллуртрихлориды и -трибромиды под действием холодной воды подвергаются частичному гидролизу с образованием арилтеллуроксогалогенидов **74**.<sup>46, 63, 180, 181, 183</sup> Арилтеллуртриодиды инертны к действию холодной воды; при повышенных температурах в большинстве случаев гидролиз приводит к неидентифицированным соединениям. Плохая растворимость арилтеллуроксогалогенидов в обычных органических растворителях объясняется<sup>181</sup> тем, что они имеют тримерную структуру **A**. Попытки выделения возможных промежуточных продуктов частичного гидролиза — соединений  $(\text{ArTeX}_2)\text{O}$  — были безуспешными.



Соединение <b>74</b>	X	R	Ссылки
a	Cl	Ph	180
b	Cl	4-HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	46
c	Cl	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	46, 180, 183
d	Cl	4-EtOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	46, 180, 181, 183
e	Cl	3,4-(MeO) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	183
f	Cl	4-PhOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	180
g	Cl		180
h	Cl		63
i	Cl		63
j	Cl		63
k	Br	Ph	180, 181
l	Br	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	180
m	Br	4-EtOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	180, 181
n	Br	4-PhOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	180
o	Br		180

Арилтеллуроксихлориды **74a,c,d** получались также при обработке соответствующих арилтеллуртрихлоридов моногидратом 2-фенилиодонийбензоата.<sup>184</sup>

Алкилтеллуроксогалогениды  $\text{RTe(O)X}$  ( $\text{R} = \text{Me}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}; \text{R} = \text{Et}, \text{X} = \text{I}$ )<sup>185</sup> и ангидриды  $[\text{RTe(O)}]_2\text{O}$  ( $\text{R} = \text{C}_8\text{H}_{17}, \text{C}_{10}\text{H}_{21}, \text{C}_{12}\text{H}_{25}$ )<sup>186</sup> были получены тем же способом, что и арильные аналоги **74a–o**. Подкисление водного раствора соли  $[\text{Me}_3\text{Te}]^+[\text{MeTe(O)O}]^-$  дает смесь метилтеллуриновой кислоты и ее ангидрида.<sup>187</sup>

#### 4. Синтез солей, содержащих органилтетрагалогентеллуратные анионы

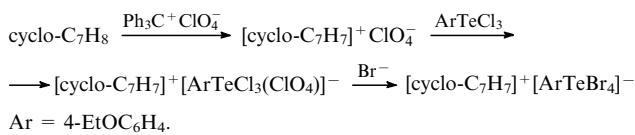
В реакциях, которые приводят к солям, содержащим органилтетрагалогентеллуратные анионы, и в реакциях комплексообразования происходит увеличение координационного числа атома теллура. Различные органилтетрагалогентеллуратные анионы при взаимодействии с ониевыми солями в органических растворителях ( $\text{MeOH}, \text{CHCl}_3$ ) образуют соли, содержащие органилтетрагалогентеллуратные анионы.<sup>181, 187–192</sup>



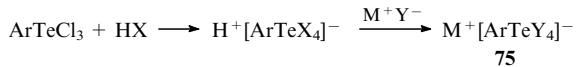
R	X	Y	M	Ссылки
Me	I	Br	$\text{Me}_3\text{Te}$	187
Me	Br	Br	$\text{Me}_3\text{Te}$	187
Me	Br	I	$\text{Me}_3\text{Te}$	187
Me	Cl	Br	$\text{Et}_4\text{N}$	188
Ph	Cl	Cl	$\text{Et}_4\text{N}$	189
Ph	Cl	Cl	$\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Ph}$	190
Ph	Cl	Cl	$\text{Ph}_4\text{P}$	190
Ph	Cl	Cl	$\text{Ph}_4\text{As}$	181, 189
Ph	Cl	Cl	$\text{Ph}_3\text{Se}$	189
Ph	Cl	Cl	$\text{Ph}_2\text{I}$	189
Ph	Cl	Cl	$\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}$	181
Ph	Cl	Br	$\text{Ph}_3\text{PMe}$	190
Ph	Cl	Br	$\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CO}_2\text{Et}$	190
Ph	Cl	Br	$\text{Ph}_3\text{Te}$	190
Ph	Cl	Br	cyclo- $\text{C}_7\text{H}_7$	190
Ph	Cl	I	$\text{Bu}_4\text{N}$	191
Ph	Br	Br	$\text{Me}_4\text{N}$	189
Ph	Br	Br	$\text{Et}_4\text{N}$	189
Ph	Br	Br	$\text{Ph}_3\text{PMe}$	190
Ph	Br	Br	$\text{Ph}_4\text{P}$	190
Ph	Br	Br	$\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CO}_2\text{Et}$	190
Ph	Br	Br	$\text{Ph}_3\text{S}$	189
Ph	Br	Br	$\text{Ph}_2\text{I}$	189
Ph	Br	Br	cyclo- $\text{C}_7\text{H}_7$	190
Ph	I	I	$\text{Pr}_4\text{N}$	189
Ph	I	I	$\text{Me}_3\text{S}$	189
Ph	I	Cl	$\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Ph}$	190
Ph	I	Br	cyclo- $\text{C}_7\text{H}_7$	190
4-EtOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Cl	Cl	$\text{Me}_4\text{N}$	189
4-EtOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Cl	Cl	$\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}$	181
4-EtOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Cl	Cl	$\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Ph}$	190
4-EtOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Cl	Cl	$\text{Ph}_4\text{P}$	190
4-EtOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Cl	Cl	$\text{Ph}_4\text{As}$	189
4-EtOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Cl	Cl	$\text{Ph}_3\text{Se}$	189
4-EtOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Cl	Cl	$\text{Ph}_2\text{I}$	189
4-EtOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Cl	Br	$\text{Ph}_3\text{P}$	190
4-EtOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Cl	Br	$\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CO}_2\text{Et}$	190
4-EtOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Cl	Br	cyclo- $\text{C}_7\text{H}_7$	190
4-EtOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Br	Br	$\text{Et}_4\text{N}$	189
4-EtOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Br	Br	$\text{Ph}_3\text{PMe}$	189
4-EtOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Br	Br	$\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CO}_2\text{Et}$	189
4-EtOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Br	Br	$\text{Ph}_4\text{P}$	189
4-EtOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Br	Br	$\text{Ph}_3\text{S}$	189
4-EtOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Br	Br	$\text{Ph}_2\text{I}$	189
4-EtOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Br	Br	cyclo- $\text{C}_7\text{H}_7$	190
4-EtOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Cl	Cl	$\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Ph}$	190
4-EtOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	I	I	$\text{Pr}_4\text{N}$	189
4-EtOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	I	I	$\text{Me}_3\text{S}$	189
4-EtOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	I	Cl	$\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Ph}$	190
4-EtOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	I	Br	cyclo- $\text{C}_7\text{H}_7$	190
4-PhOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Cl	Cl	$\text{Et}_2\text{NH}_2$	192

4-Этоксифенилтетрабромтеллурат тропилия получен обработкой соответствующего арилтеллуртрихлорида перекисью иодида.

хлоратом тропилия с последующей реакцией анионного обмена.<sup>190</sup>



Взаимодействие арилтеллуртригалогенидов с ониевыми солями в водных растворах галогенводородных кислот также приводит к солям **75** с высокими выходами.<sup>189, 190</sup>



Ar = Ph, 4-EtOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; X = Cl, Br; M = cyclo-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>, Ph<sub>3</sub>PM<sub>2</sub>, Ph<sub>3</sub>PC<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Et.

## 5. Реакции комплексообразования

σ-Теллураны RTeX<sub>3</sub> в реакциях комплексообразования играют роль кислот Льюиса. В отличие от тетрагалогенидов теллура, для которых характерно образование аддуктов 2:1,<sup>193</sup> органилтеллуртригалогениды дают в основном комплексы состава 1:1.

Арилтеллуртрихлориды ArTeCl<sub>3</sub> (Ar = Ph, 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-EtOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-PhOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sup>125–128</sup> образуют комплексы состава 1:1 с пиридином, николинами,<sup>125–128</sup> N-оксидами пиридина и николина.<sup>194–197</sup> Комплексы с пиридином и николинами ведут себя в растворе нитрометана как электролиты (1:1) и имеют, вероятно, строение [ArTeCl<sub>2</sub>·L]<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> (см.<sup>194</sup>). Комплексы с N-оксидами являются слабыми электролитами, отвечающими формуле ArTeCl<sub>3</sub>·L.<sup>194</sup>

Помимо комплексов с указанными выше лигандами, в индивидуальном состоянии выделены комплексы арилтеллуртрихлоридов с рядом других азот-, а также фосфор- и кислородсодержащих оснований: trimетил(этил)амином,<sup>195–197</sup> α-нафтиламином,<sup>195</sup> этилендиамином,<sup>195</sup> бензимидазолом,<sup>195–197</sup> бензотиазолом,<sup>195, 196</sup> 2,2'-бипиридилом,<sup>195, 197</sup> 1,10-фенантролином,<sup>196, 197</sup> трифенилфосфином,<sup>195</sup> трифенилфосфиноксидом,<sup>195–197</sup> трифенилфосфинсульфидом,<sup>195</sup> трифениларсиноксидом,<sup>195–197</sup> диметилсульфоксидом.<sup>195–197</sup> Эти комплексы имеют состав 1:1. Методом калориметрического титрования в бензole исследован состав и определена энталпия образования комплекса PhTeCl<sub>3</sub> с (C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>)<sub>2</sub>SO.<sup>198</sup> Судя по величинам энталпий образования, акцепторная способность тетракоординированных производных теллура падает в ряду TeCl<sub>4</sub> > PhTeCl<sub>3</sub> > Ph<sub>2</sub>TeCl<sub>2</sub>.<sup>198</sup>

Следует отметить, что в работе<sup>199</sup>, в отличие от приведенных выше данных,<sup>194–197</sup> комплексам арилтеллуртрихлоридов с бидентатными лигандами (бипиридин, фенантролин) присвоен состав 1:1, а комплексам с монодентатными лигандами (пиридин, N-оксид пиридина, (C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>3</sub>P=O) — состав 2:1.

Органилтеллуртригалогениды проявляют акцепторные свойства и по отношению к серосодержащим донорам. Показано,<sup>200</sup> что арилтеллуртригалогениды 4-EtOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>TeX<sub>3</sub> (X = Cl, Br, I), подобно тетрагалогенидам теллура, взаимодействуют с тетраметилтиурамдисульфидом; при этом происходит экструзия одного атома серы и образуются комплексы арилтеллуртригалогенидов с тетраметилтиурамсульфидом состава 2:1.

Комплексы RTeCl<sub>3</sub> и RTeBr<sub>3</sub> (R = Me, Et, 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-EtOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) с тетраметилтиомочевиной<sup>130, 195, 201</sup> состава 1:1 по данным ИК-спектров и ЯМР <sup>1</sup>H имеют квадратно-пирамидальную структуру с органическими заместителями в апикальном положении; три атома галогена и S-координированная молекула лиганда находятся в основании пирамиды.<sup>130, 201</sup> Взаимодействие фенилтеллуртригалогенидов с

тиомочевиной в водно-метанольном растворе сопровождается<sup>202</sup> восстановлением Te(IV) и образованием комплексов PhTeX·(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CS.

Другой тип серосодержащих лигандов, образующих с арилтеллуртригалогенидами 4-RC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>TeX<sub>3</sub> (R = H, Me, MeO, EtO, PhO, PhS; X = Cl, Br, I) комплексы состава 1:1, — тетраметил- (см.<sup>124</sup>) и тетраэтилдитиооксамиды ArTeX<sub>3</sub>·C(S)(NR<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C(S)(NR<sub>2</sub>) (R = Me, Et).<sup>123</sup> Длинноволновые ИК-спектры и спектры КР свидетельствуют в пользу октаэдрического строения комплексов, содержащих бидентатные лиганды, координированные по атомам серы тиокарбонильных групп.

Как показано измерениями дипольных моментов (в бензole), арилтеллуртрихлориды с донорами типа Ph<sub>3</sub>P=X (X — неподеленная электронная пара, O, S, Se) и PhP(O)Me<sub>2</sub> образуют комплексы 1:1.<sup>203</sup> Анализ величин дипольных моментов свидетельствует о донорно-акцепторном характере связи между компонентами комплексов. Координационный узел комплекса представляет собой псевдооктаэдр, в котором донор находится в *чис*-положении к неподеленной электронной паре теллура и в *транс*-положении по отношению к атому хлора. Следует отметить, что реакции 4-RC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>TeX<sub>3</sub> (R = H, OH, OMe) с тиосемикарбазонами бензальдегида, ацетофенона, салицилового альдегида и 2-гидроксиацетофенона приводят к трехкоординированным комплексам Te(II) ионного типа [ArTe(TSK)]<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> (TSK — соответствующий тиосемикарбазон) с координацией атома Te через атом серы.<sup>204</sup>

При взаимодействии с сильными кислотами Льюиса органилтеллуртрихлориды выступают в качестве доноров. Это имеет место, в частности, в реакциях органилтеллуртрихлоридов RTeCl<sub>3</sub> (R = Me, Et, 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) с SbCl<sub>5</sub>.<sup>119</sup> Образующиеся комплексы имеют состав 1:1. Комплексам [RTeCl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>SbCl<sub>6</sub><sup>-</sup> присвоено ионное строение на основании подобия их ИК-спектров спектрам ионных комплексов RSeCl<sub>3</sub>·AlCl<sub>3</sub> и наличия полос, характерных для иона SbCl<sub>6</sub><sup>-</sup>.

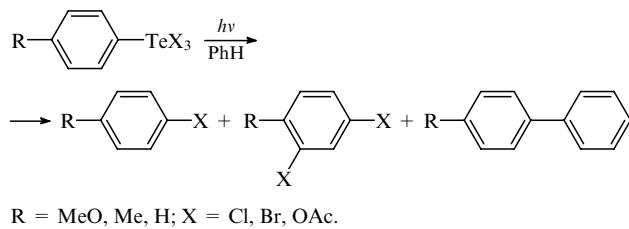
Величины энталпий образования комплексов четырехкоординированных производных теллура с AlBr<sub>3</sub> (состав 1:1)<sup>198</sup> свидетельствуют о повышении донорной способности атома теллура в ряду TeCl<sub>4</sub> < PhTeCl<sub>3</sub> < Ph<sub>2</sub>TeCl<sub>2</sub>.

## 6. Реакции детеллурирования

Для σ-теллуранов RTeX<sub>3</sub> характерны также реакции элиминирования теллура (реакция детеллурирования). Некоторые из них представляют определенный интерес в промышленном отношении. Реакции детеллурирования осуществляют путем пиролиза или фотолиза, действием никеля Ренея, солей Pd(II), окислителей и некоторых реагентов нуклеофильного характера.

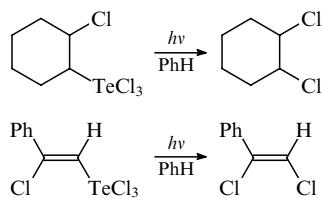
2-Хлорэтил-<sup>97</sup> и 2-хлорпропилтеллуртрихлориды<sup>96</sup> при нагревании образуют Te, HCl, предельные (изопропилхлорид) и непредельные (винилхлорид, аллилхлорид) галогенпроизводные и 1,2-дихлоралканы. Пиролиз 2-хлорциклогексилтеллуртрихлорида приводит, помимо Te и HCl, к хлорциклогексану, гексену и бензолу.<sup>96</sup>

По-иному протекает фотолиз органилтеллуртригалогенидов.<sup>101, 205</sup> Облучение растворов этих соединений в бензole приводит к органическим галогенпроизводным, причем атомы галогенов занимают положение, с которым ранее была связана теллурсодержащая функция (*инко*-замещение).

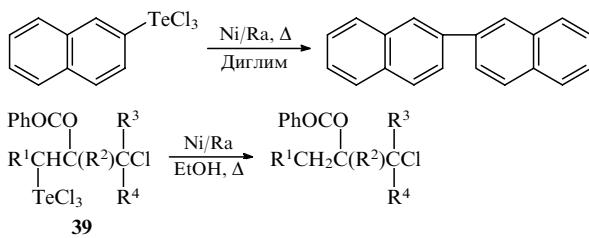


Так, при облучении раствора 4-метоксифенилтлуртрихлорида в  $C_6H_6$  ртутной лампой высокого давления при 20–30°C в течение 1 ч с выходом 70% получен 4-метоксихлорбензол. Побочный продукт реакции — 2,4-дихлоранизол (20%). Фотолиз 4-метоксифенилтлуртрибромида дает 4-метоксибромбензол с общим выходом 30%, а облучение раствора 4-метоксифенилтлуртриацетата (получен *in situ* из  $Ph_2Te_2$  и  $Pb(OAc)_4$  в  $AcOH$ ) приводит к 4-метокси(ацетокси)бензолу с выходом 14%. В некоторых случаях в следовых количествах образуются продукты сочетания органических радикалов  $\sigma$ -тэллуранов с бензолом.<sup>101, 205</sup> Выходы арилгалогенидов понижаются по мере уменьшения донорных свойств заместителей в арильных группах  $\sigma$ -тэллуранов.

Аналогично реагируют циклоалкил- и винилтетроптильхлориды.<sup>101, 205</sup> В последнем случае реакция протекает с сохранением геометрической конфигурации исходного олефина.



Арилтетротрихлориды детеллурируются при нагревании с никелем Ренея (Ni/Ra) в диглиме с образованием биарилов.<sup>71</sup> Эта реакция протекает, очевидно, через первоначальное восстановление теллуротрихлоридов в дителлуриды с последующим элиминированием теллура.<sup>107</sup> Детеллурирование ( $\beta$ -ацилокси- $\gamma$ -хлоралкил)теллуротрихлоридов типа 39 под действием никеля Ренея приводит к эфирам хлоргидринов с выходом 26–78%.<sup>107</sup>

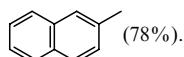


R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
H	H	H	H
Me	H	H	H
H	Me	H	H
H	H	Me	H
H	H	Me	Me

Образование биарилов происходит также при обработке арилтетроптилхлоридов  $PdCl_2$  и  $NaOAc$  в  $AcOH$  (см.<sup>49</sup>) или  $Li_2PdCl_4$  в  $MeCN$ .<sup>206</sup> Второй реагент эффективнее первого. Образованию биарилов способствует наличие донорных заместителей в арильных группах.

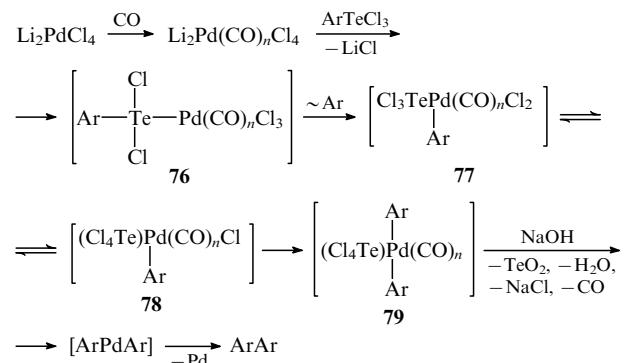


Ar = 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (54%), 4-BuOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (26%), 4-PhOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (29%).

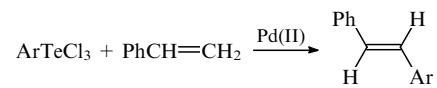


Проведение реакции в атмосфере CO существенно не сказывается на выходах биарилов, но значительно ускоряет реакцию.<sup>206</sup> Однако хорошие выходы биарилов достигаются только после обработки реакционной смеси водным раствором NaOH, в этом случае в качестве побочных продуктов получаются карбоновые кислоты. Ускорение реакции

обусловлено образованием активных интермедиатов **76–79** со связями  $\text{Pd} - \text{CO}$ .<sup>206</sup>

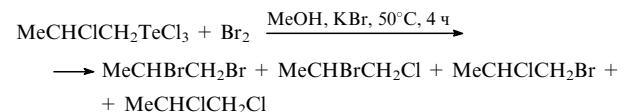


Обработка смеси ариллуртихлоридов,  $PdCl_2$  и  $NaOAc$  в  $AcOH$  десятикратным избытком стирола приводит к *транс*-стильбенам с довольно низкими выходами (7–38%) наряду со следовыми количествами биарилов.<sup>49</sup> Следует отметить, что выходы стильтенов при использовании ариллуртихлоридов ниже, чем при использовании диариллуртихлоридов, содержащих те же заместители.

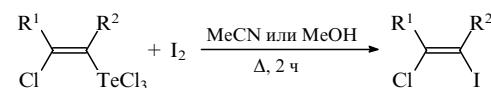


Ar = Ph, 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.

Реакции детеллурирования органилтлуртригалогенидов различных типов происходят также под действием галогенов и приводят к соответствующим органилгалогенидам (реакции галодетеллурирования).<sup>96, 111, 207</sup> Впервые реакция галодетеллурирования была, вероятно, обнаружена при обработке 2-хлорпропилтлуртрихлорида бромом.<sup>96</sup>



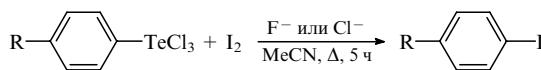
Иоддегидлуорирование (*Z*)-2-хлорвинилтетрхлоридов протекает с сохранением конфигурации исходных олефинов и приводит к (*Z*)-хлориодалкенам с выходами 40–94%.<sup>111</sup>



$R^1 = \text{Ph}$ ,  $R^2 = \text{H}$ ,  $\text{Me}$ ,  $\text{Et}$ ,  $\text{Ph}$ ;  $R^1 = \text{CH}_2\text{OH}$ ,  $R^2 = \text{H}$ .

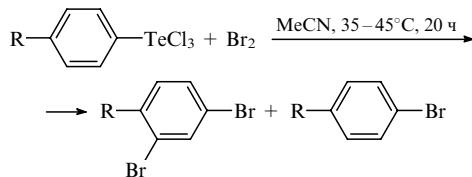
Реакции бромдегидурирования возможны только при обработке винилтетраптиххлоридов *N*-бромсукцинимидом в присутствии  $AlCl_3$ .<sup>111</sup>

Иоддегидированием под действием иода арилтетлур-трихлоридов, содержащих донорные заместители, эффективно протекает только в присутствии фторидов калия, цезия, аммония или хлорида ртути(II),  $SbCl_5$ .<sup>207</sup> При этом арилиодиды получаются с выходами, превышающими 80%. Однако при взаимодействии фенил- и 4-бромфенилтетлур-трихлоридов с иодом в идентичных условиях арилиодиды образуются с очень низкими выходами; этот факт свидетельствует об электрофильном характере реакции.<sup>207</sup> Катализитическое действие фторид-ионов основано, вероятно, на образовании интермедиатов типа  $[AgTeCl_3F_2]^-$ , вследствие чего повышается электронная плотность на атоме теллура, а также на связи C – Te и облегчается электрофильная атака галогена. Роль хлоридов металлов состоит в активации иода путем комплексообразования или образования *in situ* более реакционноспособного монохлорида иода.<sup>207</sup>



R = Me, OMe.

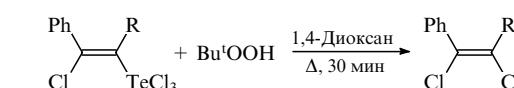
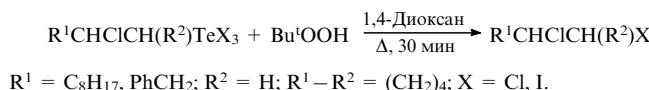
Бромдетеллурирование арилтеллуртрихлоридов при взаимодействии с бромом в MeCN, 1,4-диоксане или CCl<sub>4</sub>, приводит к 2,4-дигалогенаренам с достаточно хорошими выходами; 4-галогенарены получаются в следовых количествах.<sup>207</sup> Селективное образование дигалогидов объясняется бромированием первоначальных 4-галогенаренов, катализируемом органическими производными теллура(IV).<sup>207</sup>



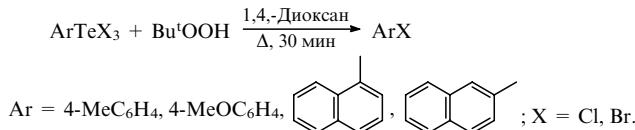
R = H, Me, OMe.

Хлордетеллурирование арилтеллуртрихлоридов под действием различных хлорирующих агентов (Cl<sub>2</sub>, SbCl<sub>5</sub>, Bu<sup>t</sup>OCl) даже в случае наиболее реакционноспособного 4-метоксифенилтеллуртрихлорида протекает с крайне низким выходом.<sup>207</sup> Циандетеллурирование 4-метоксифенилтеллуртрихлорида под действием CuCN в ДМФА также идет с очень низким выходом (5%).<sup>207</sup>

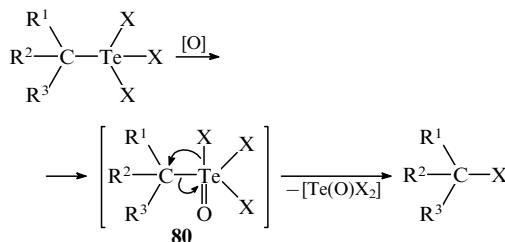
Галодетеллурирование органилтеллуртрихлоридов сравнительно легко проходит при взаимодействии с гидропероксидом *тремт*-бутила.<sup>101,208</sup> В эту реакцию вступают органилтеллуртригалогениды различных типов: 2-хлоралкил-, 2-хлорциклогексил-, алкенил- и арилтеллуртригалогениды, причем в случае алкенильных производных в основном наблюдается сохранение исходной конфигурации (отношение Z : E = 9 : 1).<sup>101</sup> Выходы алкенилгалогенидов ниже, чем алкил- и арилгалогенидов. На этом основании предполагают,<sup>101</sup> что реакционная способность органилтеллуртригалогенидов в реакции окислительного детеллурирования изменяется в ряду алкил > арил > алкенил.



R = H, Ph.

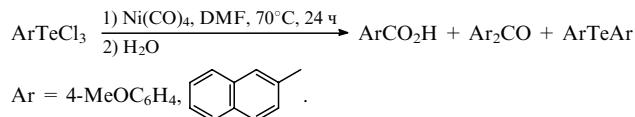


Возможный механизм реакции, включающий образование нестабильных органических производных теллура(VI) типа **80**, представлен на схеме.<sup>101</sup>

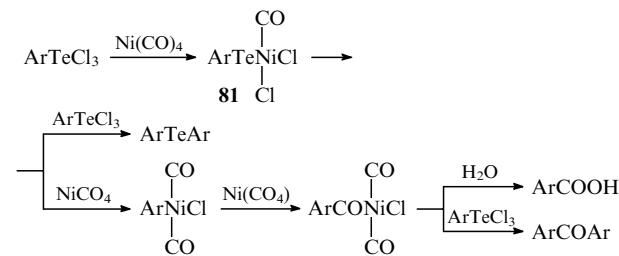


При взаимодействии арилтеллуртрихлоридов с Ni(CO)<sub>4</sub> в ДМФА происходит детеллурирование. Последующая обра-

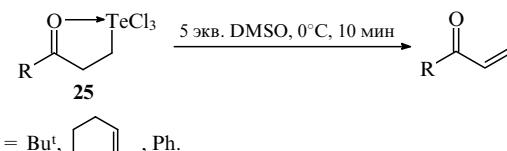
ботка реакционной смеси водой приводит к карбоновым кислотам с выходами 35–51%.<sup>209</sup> Побочными продуктами реакции (иногда до 15%) являются симметричные кетоны и диарилтетеллурдины. Взаимодействие 4-метоксифенилтеллуртрихлорида с Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> дает единственный продукт — ди(4-метоксифенил)тетеллурид.<sup>209</sup>



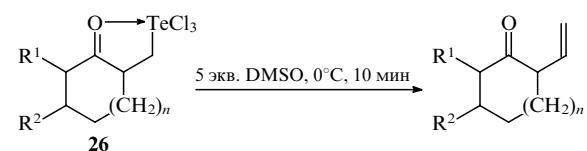
Полагают,<sup>209</sup> что карбонилирование арилтеллуртрихлоридов проходит по схеме, включающей промежуточный арилтетеллуродикарбонилникельхлорид **81**.



Иногда направление реакций детеллурирования органилтеллуртрихлоридов под действием нуклеофилов определяется наличием внутримолекулярных координационных связей O→TeCl<sub>3</sub>. Так, β-трихлортетеллурокетоны типа **25**, **26** чрезвычайно легко подвергаются детеллурированию под действием основных реагентов, таких как DMSO или амины.<sup>85</sup>

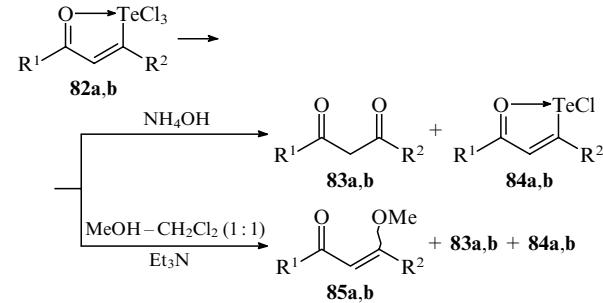


R = But<sup>t</sup>, .



R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H, n = 2, 5; R<sup>1</sup>–R<sup>2</sup> = (CH=CH)<sub>2</sub>, n = 1.

σ-Теллураны **82a,b** с внутримолекулярными координационными связями O→Te при взаимодействии с NH<sub>4</sub>OH подвергаются детеллурированию с выделением металлического теллура и образованием смеси кетонов **83a,b** (выходы 56–63%) и теллуренилгалогенидов **84a,b** (выходы 13–36%).<sup>169</sup>

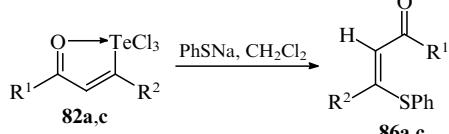


R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Ph (**a**); R<sup>1</sup> = Ph, R<sup>2</sup> = Me (**b**).

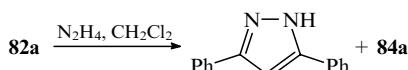
Те же теллуртрихлориды **82a,b** в смеси CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и MeOH (1 : 1) под действием Et<sub>3</sub>N образуют метиловые эфиры **85a,b**

(смесь стереоизомеров, выход 56–80%). В качестве побочных продуктов реакции были выделены кетоны **83a,b** и теллуренилгалогениды **84a,b** (в следовых количествах).<sup>169</sup>

Реакции детеллурирования кетонов типа **82** протекают и под действием других нуклеофилов. Так, соединения **82a,c** при взаимодействии с тиофенолятом натрия образуют исключительно *Z*-изомеры винилкетонов **86a,c** (выходы 74–82%), а кетон **82a** при обработке гидразином дает 3,5-дифенилипиразол (выход 44%) и теллуренилгалогенид **84a** (выход 22%).<sup>169</sup>



$R^1 = R^2 = Ph$  (a);  $R^1 = 3-FC_6H_4$ ,  $R^2 = Ph$  (c).



#### IV. Строение $\sigma$ -теллуранов типа $RTeX_3$ в кристаллическом состоянии и растворах. Электронные эффекты группировок $TeX_3$

##### 1. Строение $\sigma$ -теллуранов $RTeX_3$ в кристаллическом состоянии

Согласно правилу полярности,<sup>210</sup> распространенному на  $\sigma$ -теллураны,<sup>211,212</sup> аксиальные положения тригональных бипирамид в молекулах этих соединений должны занимать наиболее электроотрицательные заместители. Однако реальное строение значительного числа  $\sigma$ -теллуранов  $RTeX_3$ , определяемое как природой электроотрицательных заместителей при атоме теллура, так и природой органических лигандов, редко соответствует теоретически предсказываемому тригонально-бипирамидальному. Можно выделить три основные группы  $\sigma$ -теллуранов  $RTeX_3$ , отличающиеся степенью ассоциации в кристаллическом состоянии и координацией связей при атоме теллура. К первой группе отно-

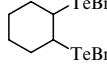
сятся органилтлуртригалогениды  $RTeHal_3$ , не содержащие в органических лигандах заместителей, способных к образованию внутримолекулярных координационных связей с атомами теллура. Во вторую группу входят органилтлуртригалогениды с внутримолекулярной координацией  $O(N) \rightarrow Te$ . Третью группу составляют  $\sigma$ -теллураны  $RTeX_3$ , содержащие бидентатные, главным образом дитиокарбаматные, лиганды.

Данные по длинам связей, валентным углам и типам ассоциатов в молекулах органилтлуртригалогенидов  $RTeX_3$ , в органических лигандах которых отсутствуют заместители, способные к образованию внутримолекулярных координационных связей с атомами теллура, представлены в табл. 1.

С учетом вторичных взаимодействий тлуртригалогениды, представленные в табл. 1, содержат пятикоординированный атом теллура. Основная структурная единица в этих соединениях —  $CTeX_4$  — имеет квадратно-пирамидальную конфигурацию связей вокруг атома теллура с органическим радикалом в апикальном положении. Атом теллура лежит практически в плоскости основания квадратной пирамиды, образуемой четырьмя атомами галогена, незначительно отклоняясь от нее. Два атома галогена образуют более короткие (терминальные) связи, а два — более длинные (мостиковые) связи, которые связывают атомы теллура в полимерные или в димерные структуры. Отдельные димеры соединяются друг с другом слабыми вторичными связями, длины которых значительно превышают длины связей  $Te-X_{\text{мост}}$ . Мономерное строение имеют  $\sigma$ -теллураны с двумя группами  $TeHal_3$ , расположенные при одном и том же (как в бис(трихлортеллуро)метане<sup>217</sup>) или при соседних атомах углерода (как в 1,2-бис(трибромтеллуро)циклогексане<sup>219</sup>). Каждый из атомов теллура в этих соединениях обладает квадратно-пирамидальной геометрией, с тем лишь исключением, что обе мостиковые связи  $Te-X$  являются внутримолекулярными.

Мономерным строением с тригонально-бипирамидальным расположением лигандов вокруг атома теллура обладают также 2-бифенилилтлуртригалогениды, содержащие объемный 2-бифенилильный радикал.<sup>126, 132, 220</sup> Аксиальные положения занимают атомы галогенов, угол между кото-

Таблица 1. Средние значения длин связей ( $\text{\AA}$ ) и валентных углов (град) в молекулах  $\sigma$ -теллуранов  $RTeX_3$ .

Соединение	Длина связи				Валентный угол		Тип ассоциата	Ссылки
	$Te-X_{\text{терм}}$	$Te-X_{\text{мост}}$	$Te \cdots X$	$Te-C$	$C-Te-X_{\text{терм}}$	$C-Te-X_{\text{мост}}$		
$C_2F_5TeF_3$	1.872	2.913	—	2.20	88.8	77.6	Полимер	138
$ClCH_2CH_2TeCl_3$	2.386	2.717	—	2.164	92.7	82.5	»	98
$PhTeCl_3$ (см. <sup>a</sup> )	2.377	2.755	—	2.122	91.68	85.46	»	213, 214
$4-EtOC_6H_4TeCl_3$	2.396	2.749	—	2.12	91.0	88.2	»	121
$4-PhOC_6H_4TeCl_3$	2.374	2.768	3.702	2.111	91.3	87.2	Димер	216
$CH_2(TeCl_3)_2$	2.351	2.760	—	2.120	90.8	75.6	Мономер	217
$PhTeBr_3$	2.526	2.829	—	2.140	92.2	85.4	Полимер	218
$4-EtOC_6H_4TeBr_3$	2.531	2.932	4.143	2.10	93.6	88.4	Димер	121
$2-PhC_6H_4TeBr_3$	2.490, <sup>b</sup> 2.661 <sup>c</sup>	—	3.713	2.136	—	—	Мономер	126
	2.541	2.88	—	2.224	92.4	83.2	»	219
$4-MeOC_6H_4TeI_3$	2.788	3.153	3.827	2.15	94.6	89.7	Димер	121
$2-PhC_6H_4TeI_3-\alpha$	2.769, <sup>b</sup> 2.966 <sup>c</sup>	—	см. <sup>d</sup>	2.15	—	—	Мономер	132
$2-PhC_6H_4TeI_3-\beta$	2.748, <sup>b</sup> 2.928 <sup>c</sup>	—	см. <sup>e</sup>	2.153	—	—	»	220

<sup>a</sup> Полимерное строение имеет также фенилтлуртригалогенид  $PhTeCl_{1.7}Br_{1.3}$ , полученный реакцией эквимолярных количеств  $TeCl_4$  и  $Ph_2BBr$  (см.<sup>215</sup>); <sup>b</sup> длина связи  $Te-X_{\text{мост}}$ ; <sup>c</sup> среднее значение длины связи  $Te-X_{\text{акс}}$ ; <sup>d</sup> длины вторичных связей  $I \cdots I$  3.239, 3.772  $\text{\AA}$ ; <sup>e</sup> длины вторичных связей  $Te \cdots I$  3.703  $\text{\AA}$ ,  $I \cdots I$  3.337  $\text{\AA}$ .

рыми в 2-бифенилилтеллуртирибромиде составляет  $178.5^\circ$ , а в  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификации  $176.5^\circ$  и  $176.0^\circ$  соответственно. Аксидальные связи  $\text{Te}-\text{X}$  имеют значительно большую длину, чем экваториальные, в соответствии с правилом полярности.<sup>210</sup> В молекулах 2-бифенилилтеллуртиригалогенидов наблюдаются короткие внутримолекулярные контакты  $\text{Te}\cdots\text{C}$ , составляющие для трибромида  $2.945\text{ \AA}$ , а для  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификаций триодидов —  $3.32$  и  $3.18\text{ \AA}$  соответственно (сумма ван-дер-ваальсовых радиусов теллура и углерода  $3.90\text{ \AA}$  (см.<sup>221</sup>)). Эти контакты обусловливают легкость превращения 2-бифенилилтеллуртиригалогенидов в 5,5-дигалогенди-бензотеллурофены при нагревании.<sup>8</sup> Модификации 2-бифенилилтеллуртириодида близки по строению и отличаются только межмолекулярными контактами с участием тяжелых атомов. Если в  $\beta$ -модификации наряду с вторичными контактами  $\text{Te}\cdots\text{I}$  имеются контакты  $\text{I}\cdots\text{I}$  длиной  $3.337\text{ \AA}$ ,<sup>220</sup> то в  $\alpha$ -модификации обнаружены контакты  $\text{I}\cdots\text{I}$  длиной  $3.239$  и  $3.772\text{ \AA}$ .<sup>132</sup> Различие в характере этих межмолекулярных взаимодействий сказывается на окраске соединений: кристаллы  $\beta$ -модификации 2-бифенилилтеллуртириодида красные, а  $\alpha$ -модификации черные.

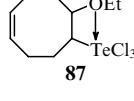
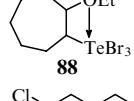
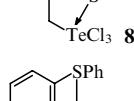
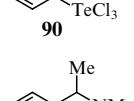
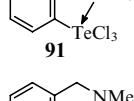
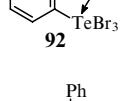
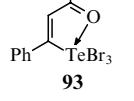
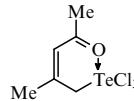
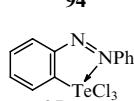
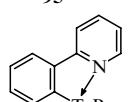
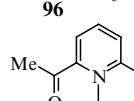
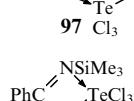
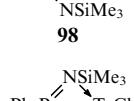
Степень ассоциации и, главное, геометрия молекул органилтеллуртиригалогенидов существенно изменяются при наличии в них заместителей, содержащих донорные атомы (кислород, азот, сера), способные к внутримолекулярной координации с атомом теллура. Результаты рентгеноструктурного исследования таких соединений представлены в табл. 2.

8-Этокси-4-циклооктенилтеллуртирихлорид (**87**) имеет, подобно другим органилтеллуртирихлоридам, строение квадратной пирамиды, вершину которой занимает атом углерода. В основании пирамиды располагаются три атома хлора, длины связей которых с атомом теллура имеют обычные значения ( $2.335$ – $2.505\text{ \AA}$ ), и атом кислорода (в других  $\sigma$ -теллуранах  $\text{RTeCl}_3$  в основании пирамиды находятся четыре атома хлора, два из которых являются мостиковыми). Расстояние  $\text{Te}\cdots\text{O}$  ( $2.419\text{ \AA}$ ) значительно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов теллура и кислорода ( $3.60\text{ \AA}$ ). В кристаллах обнаружены также очень слабые вторичные связи  $\text{Te}\cdots\text{Cl}$  ( $3.558\text{ \AA}$ ), соединяющие молекулы в димеры. Аналогичным строением обладают, вероятно, 2-этоксициклогептилтеллуртирибромид (**88**),<sup>222</sup> 2-хлор-3-(аллилтио)пропилтеллуртирихлорид (**89**)<sup>106</sup> и 2-(фенилтио)фенилтеллуртирихлорид (**90**).<sup>223</sup>

Органилтеллуртиригалогениды **91**–**96** имеют октаэдрическую конфигурацию связей при атомах теллура. В апикальных положениях располагаются два атома галогена, а в экваториальных — третий атом галогена, бидентатный органический лиганд и неподеленная электронная пара атома теллура. Некоторые из соединений этого типа мономерны; для других же обнаружены межмолекулярные связи  $\text{Te}\cdots\text{X}$ , объединяющие молекулы в димеры. Однако длины этих связей:  $3.498\text{ \AA}$  (теллуртирихлорид **91**) и  $3.596$ – $3.896\text{ \AA}$  (теллуртирибромиды **92**, **93**, **96**) значительно меньше длины мостиковых связей  $\text{Te}-\text{X}$  (см. табл. 1) и близки к суммам ван-дер-ваальсовых радиусов элементов. Длины координационных связей  $\text{N}\rightarrow\text{TeX}_3$  лежат в пределах  $2.24$ – $2.42\text{ \AA}$ . При этом гибридизация атома азота слабо влияет на длины координационных связей.

Полидентатность органического лиганда в (6-ацетил-2-ил)карбонилметилентеллуртирихлориде (**97**) приводит к структуре нового типа.<sup>83</sup> Координационный полиздр атома теллура может быть описан как искаженная пентагональная бипирамида с двумя аксиальными связями  $\text{Te}-\text{Cl}$  ( $2.492$  и  $2.500\text{ \AA}$ ); экваториальные положения заняты атомом Cl ( $\text{Te}-\text{Cl}_{\text{экв}} 2.431\text{ \AA}$ ), тремя атомами тридентатного органического лиганда: углеродом ( $\text{Te}-\text{C} 2.129\text{ \AA}$ ), азотом ( $\text{Te}\cdots\text{N} 2.402\text{ \AA}$ ), кислородом ( $\text{Te}\cdots\text{O} 2.878\text{ \AA}$ ) и неподеленной электронной парой атома теллура. Длины последних двух связей, хотя и превышают суммы ковалентных радиусов соответст-

Таблица 2. Средние значения длин связей ( $\text{\AA}$ ) и валентных углов (град) в молекулах  $\sigma$ -теллуранов  $\text{RTeX}_3$  с внутримолекулярными координационными связями.

Соединение	Длина связи			Валентный угол СTeX	Ссылки
	C–Te	Te–X	Y…TeX <sup>a</sup>		
	2.172	2.505, 2.481, 2.355	2.419	93.7	176.2 105
	2.29	2.665, 2.653, 2.502	2.49	95.1	172.9 222
	2.139	2.555, 2.453, 2.424	2.763	87.9	168.9 106
	2.108	2.324, 2.477, 2.497	2.972	90.02	174.9 223
	2.078	2.538, 2.465, 2.447	2.406	92.6	175.4 117
	2.12	2.758, 2.633, 2.632	2.42	92.4	178.7 116
	2.175	2.661, 2.659, 2.513	2.362	95.0	— 169
	2.135	2.516, 2.486, 2.364	2.438	92.4	172.8 224
	2.114	2.491, 2.483, 2.406	2.417	92.9	171.7 57
	2.110	2.673, 2.658, 2.589	2.244	92.5	172.4 24
	2.129	2.500, 2.491, 2.438	2.402 <sup>b</sup> , 2.878 <sup>c</sup> 2.438	88.4	171.3 83
	2.096, 2.192 <sup>d</sup>	2.489, 2.479, 2.434	—	—	172.1 32
	2.056, 2.185 <sup>d</sup>	2.550, 2.496, 2.488	—	—	177.1 225

<sup>a</sup> Y = O, S или N. <sup>b</sup> Длина координационной связи N→Te; <sup>c</sup> длина координационной связи O→Te; <sup>d</sup> приведены длины связей N–Te;

<sup>e</sup> в комплексе с  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

вующих элементов (Te, N 2.07 $\text{\AA}$ ; Te, O 2.03 $\text{\AA}$ ), однако намного меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов этих элементов (Te, N 3.70 $\text{\AA}$ ; Te, O 3.60 $\text{\AA}$  (см.<sup>221</sup>)). Наличие

**Таблица 3.** Длины связей (Å) и валентные углы (град) в молекулах  $\sigma$ -теллуранов с диорганилдитиокарбаматными лигандами  $R^1Te(S_2CNR^2)_2X$  (100a–g).

Соединение 100	$R^1$	$R^2$	$X^a$	Длина связи			Валентный угол $C-Te-X$	Ссылки
				Te–C	Te–S	Te–X		
<b>a</b>	Ph	Et	$S_2CNET_2$	2.124	2.606–2.816; <sup>b</sup> 3.228	—	—	144.6
<b>b</b>	Ph	Et	$S_2P(OEt)_2$	2.14	2.674–2.700 <sup>c</sup>	2.708, 3.436	—	148.0
<b>c</b>	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Me	Br <sup>d</sup>	2.145	2.623–2.717 <sup>c</sup>	2.890	3.751(Te…C)	107.20
<b>d</b>	Me	Et	I	2.115	2.618–2.723 <sup>c</sup>	3.117	—	148
<b>e</b>	Ph	Et	I	2.153	2.625–2.716 <sup>c</sup>	3.126 <sup>e</sup>	3.823, 3.598 (Te…S)	166.1, 154.8
<b>f</b>	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Et	I	2.211	2.626–2.733 <sup>c</sup>	3.169	3.569 (Te…I)	176.7
<b>g</b>	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Et	$I_{0.59}Br_{0.41}$ (см. <sup>f</sup> )	2.151	2.624–2.728 <sup>c</sup>	3.164, <sup>g</sup> 2.904 <sup>h</sup>	3.558 (Te…I), 3.476 (Te…Br)	174.9, 176.3

<sup>a</sup> X — лиганд, занимающий второе аксиальное положение; <sup>b</sup> приведен диапазон длин пяти связей Te–S в экваториальной плоскости; <sup>c</sup> приведен диапазон длин четырех связей Te–S в экваториальной плоскости; <sup>d</sup> сольватирован 0.5 экв.  $CH_2Cl_2$ ; <sup>e</sup> приведено среднее значение длины связи Te–I для двух кристаллически независимых молекул; <sup>f</sup> соединение получено реакцией бис(диэтилдитиокарбамато)(иодо)(4-метоксифенил)тетиллурата(IV) с бромом; <sup>g</sup> длина связи Te–I; <sup>h</sup> длина связи Te–Br.

координационных связей  $Te\rightarrow N$ ,  $Te\rightarrow O$  подтверждается также данными ИК-спектроскопии.

В табл. 2 представлены и некоторые данные по органилтетиллуртихлоридам, содержащим связи  $N\rightarrow TeCl_3$  (соединения 98, 99). Длины связей  $N\rightarrow Te$  в них близки между собой, отличаясь всего на 0.1–0.12 Å. Четырехчленное кольцо  $PN_2Te$  в соединении 99 практически плоское; атомы азота выходят из плоскости на  $\sim 0.05$  Å.<sup>225</sup>

$\sigma$ -Теллураны с диорганилдитиокарбаматными лигандами 100a–g имеют одинаковое строение. Некоторые структурные данные по этим соединениям приведены в табл. 3.

Соединения 100a–g имеют строение пентагональной бипирамиды, в экваториальных положениях которой располагаются пять атомов серы (соединения 100a,b) или четыре атома серы и галоген (соединения 100c–g). В трис(дитиокарбаматном) производном 100a аксиальные положения заняты органической группой и атомом серы одного из дитиокарбаматных лигандов,<sup>226,227</sup> а в бис(дитиокарбамато)(дитиофосфатном) производном 100b место второго аксиального лиганда занимает один из атомов серы группы  $S_2P(OEt)_2$ .<sup>148</sup> В остальных соединениях роль второго аксиального лиганда выполняет неподеленная электронная пара атома теллура<sup>148</sup> или один из атомов соседней молекулы.<sup>149–151</sup> Соединения 100a,b,d мономерны, а соединения 100c,e–g<sup>149–151</sup> связаны в димеры слабыми межмолекулярными связями Te…S или Te…Hal.

Остается неясным, почему в соединениях 100c,g, содержащих практически одни и те же заместители при атоме теллура (один атом брома (соединение 100c) или атомы брома и иода в соотношении 41:59 (соединение 100g)), обнаружены различные по природе вторичные связи: в соединении 100c координационный полизэр при атоме теллура достраивается за счет слабо  $\pi$ -координированного дитиокарбаматного лиганда соседней молекулы,<sup>150</sup> а в соединении 100g — за счет атома брома (иода).<sup>151</sup>

Наличие в (4-метоксифенил)дигалогено( $O,O'$ -диметилдитиофосфато)тетиллурата(IV) — (4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) $Te[S_2P(OMe)_2]Br_2$  — одного бидентатного лиганда обуславливает иное строение по сравнению с бис(трис(дитиокарбаматными) производными 100a–g). Молекула этого соединения имеет строение искаженной квадратной пирамиды с атомами брома (длины связей Te–Br 2.616, 2.677 Å), расположенными в *cis*-положении друг к другу, и атомами серы дитиофосфатного лиганда (длины связей Te–S 2.632, 2.728 Å) в основании пирамиды.<sup>153</sup> Арильная группировка (длина связи Te–C 2.127 Å) занимает апикальное положение. В кристалле обнаружены слабые вторичные связи Te…Br (3.810 Å).

Для исследования строения  $\sigma$ -теллуранов  $RTeX_3$  использованы также спектроскопия ЯКР<sup>228</sup> и  $\gamma$ -резонансная спектроскопия.<sup>146,229–232</sup> Величины изомерных химических сдвигов арилтетиллуртихлоридов, -трибромидов, -триодидов, лежащие в области 0.9–1.0  $mm\cdot s^{-1}$ , значительно больше, чем у соответствующих диарилтетилурдигалогенидов, и близки к значениям для тетрагалогенидов теллура.<sup>229</sup> Величины квадрупольного расщепления (5.9–9.3  $mm\cdot s^{-1}$ ) уменьшаются в ряду хлориды > бромиды > иодиды.

## 2. Строение органилтетиллуртигалогенидов в растворах. Спектры ЯМР $^{125}Te$ и дипольные моменты

Данные по электропроводности растворов органилтетиллуртихлоридов  $RTeCl_3$  в  $MeCN$ ,  $PhNO_2$  и  $Me_2CO$ <sup>73,74,194,233</sup> свидетельствуют о том, что они не диссоциируют на ионы. Органилтетиллуртихлориды и -триодиды в этих же растворителях по данным работ<sup>73,74</sup> диссоциируют на ионы ( $RTeX_2^+$  и  $X^-$ ), хотя в работе<sup>234</sup> утверждается, что  $MeTeBr_3$  в нитробензоле не является электролитом. В то же время арилтетиллуртигалогениды, содержащие в ядре амино(диметиламино)группы, независимо от природы галогена в перечисленных выше растворителях ведут себя как электролиты типа 1:1.<sup>61,62</sup> Это обусловлено, вероятно, большей полярностью связей Te–Hal в них из-за наличия сильных электронодонорных групп.

Результаты криоскопических исследований органилтетиллуртигалогенидов в общем согласуются с данными по электропроводности. Арилтетиллуртихлориды (за исключением амино(диметиламино)производных) мономерны в растворах, но с повышением концентрации слабо ассоциируются,<sup>74,194,233</sup> а -трибромиды и -триодиды частично диссоциированы.<sup>61,62,73,74</sup> В случае же метилтетиллуртигалогенидов в бензоле существует равновесие мономер–димер,<sup>118,234</sup> причем метилтетиллуртибромид более ассоциирован, чем соответствующий трихлорид.

Представленные выше данные согласуются с результатами спектрального изучения органилтетиллуртигалогенидов. Данные по спектрам ЯМР  $^{125}Te$   $\sigma$ -теллуранов  $RTeX_3$  приведены в табл. 4.

Химические сдвиги алкилтетиллуртигалогенидов лежат в диапазоне 647–1204 м.д., а арилтетиллуртигалогенидов — 892–1234 м.д. В тетиллуртихлоридах, содержащих в органическом лиганде карбонильную группу, наблюдается существенное смещение резонанса  $^{125}Te$  в слабое поле (1372–1632 м.д.) по сравнению с алкилтетиллуртихлоридами. Наиболее дезэкранированы ядра  $^{125}Te$  в  $\beta$ -ароилвинил-

Таблица 4. Химические сдвиги в спектрах ЯМР  $^{125}\text{Te}$   $\sigma$ -теллуранов  $\text{RTeX}_3$ .

R	X	Растворитель	$\delta$ , <sup>a</sup> м.д.	Ссыл- ки	R	X	Растворитель	$\delta$ , <sup>a</sup> м.д.	Ссыл- ки
Me	Cl	PhH – PhMe	758	35	Ph	Br	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ – DMSO (2 : 1)	1193	236
Me	Br	PhH – PhMe	647	35	Ph	I	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ – DMSO (2 : 1)	1101	236
$\text{Cl}_3\text{TeCH}_2$	Cl	DMSO	1198	235 <sup>b</sup>	4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Cl	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ – DMSO (2 : 1)	1208	236
Et	Cl	PhH – PhMe	900	35	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Cl	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ – DMSO (2 : 1)	1208	236
Et	Br	PhH – PhMe	849	35	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Cl	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ – DMSO (2 : 1)	1234	236
Pr	Cl	PhH – PhMe	920	35	4-PhOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Cl	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ – DMSO (2 : 1)	1226	236
Pr	Br	PhH – PhMe	1204	35	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Cl	DMSO	1246	236
MeCOCH <sub>2</sub>	Cl	CHCl <sub>3</sub>	1372	79	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Br	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ – DMSO (2 : 1)	1204	236
MeCOCHMe	Cl	CHCl <sub>3</sub>	1483	79	4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	I	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ – DMSO (2 : 1)	1078	236
MeCOCHEt	Cl	CHCl <sub>3</sub>	1488	79	PhCOCH = CMe	Cl	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2053 <sup>c</sup>	237
MeCOCMe <sub>2</sub>	Cl	CHCl <sub>3</sub>	1632	79	PhCOCH = CMe	Br	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2074 <sup>c</sup>	237
EtCOCH <sub>2</sub>	Cl	CHCl <sub>3</sub>	1374	79	PhCOCH = CPh	Cl	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2047 <sup>c</sup>	237
EtCOCHMe	Cl	CHCl <sub>3</sub>	1485	79	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COCH = CPh	Br	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2086 <sup>b</sup>	237
EtCOCHEt	Cl	CHCl <sub>3</sub>	1488	79	1-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> COCH = CPh	Cl	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2053 <sup>c</sup>	237
EtCOCMe <sub>2</sub>	Cl	CHCl <sub>3</sub>	1621	79	1-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> COCH = CPh	Br	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2104 <sup>c</sup>	237
PrCOCH <sub>2</sub>	Cl	CHCl <sub>3</sub>	1376	79	2-PhN = NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Cl	CDCl <sub>3</sub>	1278	146
PrCOCHMe	Cl	CHCl <sub>3</sub>	1484	79	Ph	S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub>	THF	1455	148
PrCOCHEt	Cl	CHCl <sub>3</sub>	1490	79	Ph	S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1472	148
PrCOCMe <sub>2</sub>	Cl	CHCl <sub>3</sub>	1625	79	Me	S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1673	148
Pr <sup>i</sup> COCH <sub>2</sub>	Cl	CHCl <sub>3</sub>	1373	79	2-PhN = NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	S <sub>2</sub> CNMe <sub>2</sub>	CDCl <sub>3</sub>	1225	146
Pr <sup>i</sup> COCHMe	Cl	CHCl <sub>3</sub>	1482	79	2-PhN = NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	S <sub>2</sub> CN(CH <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub>	CDCl <sub>3</sub>	1240	146
Bu <sup>i</sup> COCH <sub>2</sub>	Cl	CHCl <sub>3</sub>	1373	79	Ph	(S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl	THF	1622	148
Bu <sup>i</sup> COCHMe	Cl	CHCl <sub>3</sub>	1489	79	Ph	(S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl	THF <sup>c</sup>	1660	148
Bu <sup>i</sup> COCH <sub>2</sub>	Cl	CHCl <sub>3</sub>	1364	79	Me	(S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> I	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1892	148
Bu <sup>i</sup> COCHMe	Cl	CHCl <sub>3</sub>	1487	79	Ph	(S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl	THF <sup>d,f</sup>	1098	148
Ph	Cl	PhH – PhMe	917	35	Ph	(S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Y	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1563	148
Ph	Cl	THF <sup>c</sup>	532	148	Ph	(S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Y	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (см. <sup>d</sup> )	1612	148
Ph	Cl	DMF <sup>d</sup>	524	148	Me	(S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Y	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (см. <sup>f</sup> )	1768	148
Ph	Cl	DMSO	503	148	Me	(S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Y	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (см. <sup>c,f</sup> )	1796	148
Ph	Cl	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ – DMSO (2 : 1)	1229	236	Ph	(S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Z	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (см. <sup>f</sup> )	1510	148
Ph	Br	PhH – PhMe	892	35	Me	(S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Z	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (см. <sup>f</sup> )	1722	148

**Примечание:** Y = S<sub>2</sub>P(OEt)<sub>2</sub>; Z = S<sub>2</sub>COEt; <sup>a</sup> химические сдвиги приведены относительно Me<sub>2</sub>Te; <sup>b</sup> для  $(\text{Cl}_3\text{TeCH}_2\text{CO})_2\text{O}$   $\delta_{^{125}\text{Te}} = 864$  м.д. (см.<sup>235</sup>); <sup>c</sup> при  $-80^\circ\text{C}$ ; <sup>d</sup> при  $-40^\circ\text{C}$ ; <sup>e</sup> в качестве стандарта использован Ph<sub>2</sub>Te ( $\delta_{\text{Me}_2\text{Te}} = \delta_{\text{Ph}_2\text{Te}} + 688$ ); <sup>f</sup> спектр раствора, полученного смешением соответствующих субстратов.

теллуртрихлоридах, величины химических сдвигов которых лежат в области 2047–2104 м.д. Экранирование ядер  $^{125}\text{Te}$  в PhTeX<sub>3</sub> возрастает при переходе от фенилтеллуртрихлорида к фенилтеллуртриодиду. Следует отметить, что на величины химических сдвигов органилтеллуртригалогенидов существенное влияние оказывает природа растворителя. Так, для PhTeCl<sub>3</sub> и PhTeBr<sub>3</sub> при переходе от системы PhH – PhMe к системе  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  – DMSO (2 : 1) величины химических сдвигов возрастают на 312 и 301 м.д. соответственно. Это связано, вероятно, с отмеченным выше влиянием растворителей на степень агрегации молекул органилтеллуртригалогенидов в растворах.

Таблица 5. Дипольные моменты арилтеллуртригалогенидов RC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>TeX<sub>3</sub> (диоксан, 25°C).<sup>211</sup>

R	X	$\mu_{\text{exp}}$	$\mu_{\text{calc}}$	R	X	$\mu_{\text{exp}}$	$\mu_{\text{calc}}$
H	Cl	3.66 <sup>a</sup>	—	4-MeO	Br	3.88	3.79
H	Br	3.35	—	4-NO <sub>2</sub>	Cl	4.13	4.14
4-Me	Cl	3.94	3.84	3-NO <sub>2</sub>	Cl	5.16	4.95
4-Me	Br	3.51	3.57	3-F	Cl	3.76	3.89
4-Cl	Cl	3.33	—	4-OH	Cl	4.20	3.97
4-Cl	Br	2.62	2.78	4-MeS	Cl	4.23	4.02
4-Br	Cl	3.20	3.32	3,4-(MeO) <sub>2</sub>	Cl	4.36	4.33
4-Br	Br	2.78	—	3,4-Me <sub>2</sub>	Cl	4.01	4.0
4-MeO	Cl	4.61	4.04				

<sup>a</sup> Дипольный момент PhTeCl<sub>3</sub> в C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (40°C) равен 2.90 Д.<sup>238</sup>

Дипольные моменты арилтеллуртригалогенидов приведены в табл. 5. При любых заместителях в бензольном кольце величины дипольных моментов для арилтеллуртрибромидов меньше, чем для соответствующих теллуртрихлоридов.<sup>211</sup> Это свидетельствует о более слабом электроноакцепторном эффекте группы TeBr<sub>3</sub> по сравнению с TeCl<sub>3</sub>.

### 3. Электронные эффекты группировок TeX<sub>3</sub>

На основании величин химических сдвигов в спектрах ЯМР <sup>19</sup>F-*m*- и *n*-фторфенилтеллуртригалогенидов были определены индуктивные и мезомерные константы групп TeX<sub>3</sub>.<sup>114</sup>

Заместитель	$\delta_{\text{мета}}^{\text{F}}$ , м.д.	$\delta_{\text{пара}}^{\text{F}}$ , м.д.	$\sigma_I$	$\sigma_C$	$\sigma_P$
TeCl <sub>3</sub>	–3.28	–6.62	0.55	0.11	0.66
TeBr <sub>3</sub>	–3.05	–6.43	0.51	0.11	0.62

Величины  $\sigma_I$  и  $\sigma_C$  свидетельствуют о преимущественно индуктивном характере взаимодействия групп TeX<sub>3</sub> с  $\pi$ -электронной системой бензольного кольца, поскольку константы  $\sigma_C$  составляют  $\sim 15\%$  от общего электронного эффекта заместителя. При этом константы  $\sigma_P$ , в отличие от группировок Te(R)X<sub>2</sub> (X = F, Cl, Br, I), уменьшаются при переходе от хлора к брому.

С использованием расширенного метода Хюккеля выполнены расчеты заселенности орбиталей и изучена природа высших связывающих и низших вакантных орбиталей PhTeCl<sub>3</sub>.<sup>211</sup> Согласно этим данным  $\pi$ -система бензольного

кольца слабо затронута влиянием заместителя и сохраняет шесть электронов. Большой положительный заряд на атоме теллура обусловлен обобществлением его  $p$ -орбиталей с подходящей по симметрии комбинацией  $p_x$ - и  $p_z$ -орбиталей аксиальных атомов хлора в молекулярной орбитали  $MO_{\pi}$  ( $E_{1a}$ ).

Расчет показывает, что три высшие заполненные молекулярные орбитали являются орбиталами  $\sigma$ -типа, причем верхняя орбиталь локализована главным образом на атоме теллура, а вакантная, включающая  $d_{\pi}$ -орбиталь теллура ( $MO_{34}$ ), сильно удалена от высших заполненных  $\pi$ -МО. Все эти квантово-химические данные объясняют отсутствие заметного эффекта сопряжения группы  $TeCl_3$  с арильными группировками.

## V. Заключение

Представленные в обзоре данные свидетельствуют о том, что  $\sigma$ -теллураны типа  $RTeX_3$  являются важным в препартивном отношении классом теллуроганических соединений. Их применяют в качестве исходных веществ при получении других классов органических производных теллура: диорганилдителлуридов  $R_2Te_2$ , теллуриновых кислот  $RTe(O)OH$ , теллуроксихлоридов  $RTe(O)Cl$ ,  $\sigma$ -теллуранов типа  $R_2TeX_2$ , производных пятикоординированного теллура  $M^+[RTeX_4]^-$  (где  $M$  — аммониевая группа). Реакции внутримолекулярной электрофильной циклизации соответствующих органилдителлуртихлоридов используют для получения различных пяти- и шестичленных теллурсодержащих гетероциклов (бензотеллурофены, дibenзотеллурофены, теллуроксантины) и шестичленных гетероциклов, в которых наряду с атомом теллура присутствуют атомы других элементов (феноксателлурини, фентиателлурини, фентеллуразини). Эти реакции являются специфическим методом синтеза теллурсодержащих гетероциклов и практически не имеют аналогий в химии серных и селеновых производных. Реакции галодетеллурирования органилдителлуртихлоридов, протекающие в ряде случаев с достаточно высокими выходами, могут быть использованы для получения биарилов, моно- и дигалогенпроизводных различных типов, стильбенов, карбоновых кислот и  $\alpha$ -метиленкетонов.

Разработка новых методов получения органилдителлуртихлоридов, синтез на их основе новых теллурсодержащих гетероциклов и изучение возможностей использования этих соединений в препартивной органической химии представляют несомненный интерес как для теллуроганической химии, так и органической химии вообще.

Обзор написан при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 99-03-33132a).

## Литература

1. J.I.Musher. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **8**, 54 (1969)
2. J.I.Musher. *Tetrahedron*, **30**, 1747 (1974)
3. И.Д.Садеков, А.А.Максименко, В.И.Минкин. *Химия теллуроганических соединений*. Ростов. гос. ун-т, Ростов-на-Дону, 1983
4. И.Д.Садеков, А.Я.Бушков, В.И.Минкин. *Успехи химии*, **48**, 635 (1979)
5. K.W.Bagnall. *The Chemistry of Selenium, Tellurium and Polonium*. Elsevier, Amsterdam; London; New York, 1966
6. K.J.Irgolic. *The Organic Chemistry of Tellurium*. Gordon and Breach, New York; London; Paris, 1974
7. *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds. Vol. 1.* (Eds S.Patai, Z.Rappoport). Wiley; New York; Brisbane; Toronto; Singapore, 1986
8. J.D.McCullough. *Inorg. Chem.*, **14**, 2285 (1975)
9. R.C.Paul, B.N.Anand, R.Kapoor. *Ind. J. Chem.*, **A15**, 52 (1977)
10. I.G.M.Campbell, E.E.Turner. *J. Chem. Soc.*, 37 (1938)
11. W.V.Farrar. *Research*, **4**, 177 (1951)
12. H.Rheinboldt, G.Vicentini. *Chem. Ber.*, **89**, 624, (1956)
13. N.Petragnani. *Tetrahedron*, **11**, 15 (1960)
14. E.Kostiner, M.L.N.Reddy, D.S.Urch, A.G.Massey. *J. Organomet. Chem.*, **15**, 383 (1968)
15. M.L.N.Reddy, M.R.Wiles, A.G.Massey. *Nature (London)*, **217**, 740 (1968)
16. И.Д.Садеков, Л.М.Саяпина, А.Я.Бушков, В.И.Минкин. *Журн. общ. химии*, **41**, 2713 (1971)
17. L.-Y.Chia, W.R.Mc Whinnie. *J. Organomet. Chem.*, **148**, 165 (1978)
18. R.E.Cobbledick, F.W.B.Einstein, W.R.Mc Whinnie, F.H.Musa. *J. Chem. Res. (M)*, 1901 (1979)
19. T.Junk, K.J.Irgolic. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **38**, 121 (1988)
20. T.Junk, K.J.Irgolic. *Heterocycles*, **28**, 1007 (1989)
21. A.Z.Al-Rubaie, A.M.Fingan, N.I.Al-Salim, S.A.N.Al-Jadaan. *Polyhedron*, **14**, 2575 (1995)
22. A.Z.Al-Rubaie, N.I.Al-Salim, S.A.N.Al-Jadaan. *J. Organomet. Chem.*, **443**, 67 (1993)
23. T.A.Hamor, N.I.Al-Salim, A.A.West, W.R.Mc Whinnie. *J. Organomet. Chem.*, **310**, C5 (1986)
24. N.Al-Salim, A.A.West, W.R.Mc Whinnie, T.A.Hamor. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2363 (1988)
25. И.Д.Садеков, А.А.Максименко. *Журн. общ. химии*, **47**, 1918 (1977)
26. И.Д.Садеков, А.А.Ладатко, В.И.Минкин. *Химия гетероциклических соединений*, 1342 (1980)
27. R.K.Chadha, J.E.Drake. *J. Organomet. Chem.*, **268**, 141 (1984)
28. И.Д.Садеков, Б.Б.Ривкин, А.А.Максименко, В.И.Минкин. *Журн. общ. химии*, **57**, 1559 (1987)
29. I.D.Sadekov, B.B.Rivkin, P.I.Gadzhieva, V.I.Minkin. *Heteroatom. Chem.*, **2**, 307 (1991)
30. И.Д.Садеков, А.А.Максименко, Г.К.Мехротра, В.И.Минкин. *Журн. орг. химии*, **23**, 656 (1987)
31. Л.Н.Марковский, Е.А.Стукало, А.Н.Оглоблин, С.В.Иксанова. *Журн. орг. химии*, **19**, 72 (1983)
32. E.Hey, C.Ergezinger, K.Dehnicke. *Z. Naturforsch., B Chem. Sci.*, **44**, 205 (1989)
33. J.Munzenberg, H.W.Roesky, M.Bjorgvinsson. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **67**, 39 (1992)
34. J.Munzenberg, H.W.Roesky, M.Noltemeyer, S.Besser, R.Herbst-Irmer. *Z. Naturforsch., B Chem. Sci.*, **48**, 199 (1993)
35. H.Schumann, M.Magerstadt. *J. Organomet. Chem.*, **232**, 147 (1982)
36. R.C.Paul, K.K.Bhasin, R.K.Chadha. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **37**, 2337 (1975)
37. T.N.Srivastava, R.C.Srivastava, K.Kapoor. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **41**, 413 (1979)
38. R.C.Paul, K.K.Bhasin, R.K.Chadha. *Ind. J. Chem.*, **A14**, 864 (1976)
39. B.C.Pant. *J. Organomet. Chem.*, **54**, 191 (1973)
40. D.M.Adams, P.J.Lock. *J. Chem. Soc., A*, 145 (1967)
41. R.C.Paul, K.K.Paul, K.C.Malhotra. *Chem. Ind.*, 1227 (1968)
42. N.N.Greenwood, B.P.Straughan, A.E.Wilson. *J. Chem. Soc., A*, 2209 (1968)
43. H.Gerding, D.I.Stukens, H.Gijben. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **89**, 619 (1970)
44. N.N.Greenwood, B.P.Straughan, A.E.Wilson. *J. Chem. Soc., A*, 1479 (1966)
45. I.R.Beatie, H.Chudzynska. *J. Chem. Soc., A*, 984 (1967)
46. L.Reichel, E.Kirschbaum. *Liebigs Ann. Chem.*, **523**, 211 (1936)
47. J.Bergman. *Tetrahedron*, **28**, 3323 (1972)
48. M.Ogawa, C.Inoue, R.Ishioka. *Kogyo Kagaku Zasshi*, **73**, 1987 (1970); *Chem. Abstr.*, **74**, 75960 (1971)
49. S.Uemura, M.Wakasugi, M.Okano. *J. Organomet. Chem.*, **194**, 277 (1980)
50. G.T.Morgan, R.E.Kellett. *J. Chem. Soc.*, 1080 (1926)
51. F.J.Berry, E.H.Kustan, M.Roshani, B.C.Smith. *J. Organomet. Chem.*, **99**, 115 (1975)
52. T.Junk, K.J.Irgolic. In *Organometallic Syntheses. Vol. 3*. Elsevier, Amsterdam, 1988. P. 647
53. S.V.Ley, C.A.Meerholz, D.H.R.Barton. *Tetrahedron*, **37** (Suppl. 9), 213 (1981)
54. R.Zingaro, N.Petragnani, J.Valgir. In *Organometallic Syntheses. Vol. 3*. Elsevier, Amsterdam, 1988. P. 649
55. G.T.Morgan, H.D.K.Drew. *J. Chem. Soc.*, 2307 (1925)

56. H.D.K.Drew. *J. Chem. Soc.*, 223 (1926)
57. M.A.K.Ahmed, W.R.McWhinnie. *J. Organomet. Chem.*, **281**, 205 (1985)
58. G.T.Morgan,H.Burgess. *J. Chem. Soc.*, 1103 (1929)
59. L.Engman, J.Persson. *Organometallics*, **12**, 1068 (1993)
60. S.Prasad, B.L.Khandelwal. *J. Ind. Chem. Soc.*, **39**, 112 (1962)
61. A.K.Gupta, B.L.Khandelwal, K.Raina. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **39**, 162 (1977)
62. F.J.Berry, A.K.Gupta, B.L.Khandelwal, K.Raina. *J. Organomet. Chem.*, **172**, 445 (1979)
63. L.Reichel, K.Ilberg. *Chem. Ber.*, **76B**, 1108(1943)
64. N.Katsaros, J.W.George. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **31**, 3503 (1969)
65. D.A.Couch, P.S.Elmes, J.E.Fergusson, M.L.Greenfield, C.J.Wilkins. *J. Chem. Soc., A*, 1813 (1967)
66. В.Г.Ткаленко, А.П.Амарская, Ю.В.Колодяжный, И.Д.Садеков, В.И.Минкин, О.А.Осипов. *Журн. общ. химии*, **43**, 1943 (1973)
67. W.E.Rudzinski, T.M.Aminabhavi, N.S.Biradar, C.S.Patil. *Inorg. Chim. Acta*, **67**, 117 (1983)
68. W.E.Rudzinski, T.M.Aminabhavi, N.S.Biradar, C.S.Patil. *Inorg. Chim. Acta*, **69**, 83 (1983)
69. T.M.Aminabhavi, W.E.Rudzinski, N.S.Biradar, C.S.Patil. *Inorg. Chim. Acta*, **76**, L 131 (1983)
70. T.M.Aminabhavi, N.S.Biradar, C.S.Patil, W.E.Rudzinski. *Inorg. Chim. Acta*, **78**, 107 (1983)
71. J.Bergman, L.Engman. *Tetrahedron*, **36**, 1275 (1980)
72. M.Albeck, S.Shaik. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1223 (1975)
73. B.L.Khandelwal, K.Kumar, K.Raina. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **11**, 65 (1981)
74. B.L.Khandelwal, K.Kumar. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **11**, 399 (1981)
75. L.Engman, D.Stern, M.Pelcman, C.M.Andersson. *J. Org. Chem.*, **59**, 1973 (1994)
76. B.Krebs, B.Buss, D.Altena. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **386**, 257 (1971)
77. W.H.H.Gunther, J.Nepywoda, J.Y.C.Chu. *J. Organomet. Chem.*, **74**, 79 (1974)
78. G.T.Morgan, O.C.Elvins. *J. Chem. Soc.*, 2625 (1925)
79. D.H.O'Brien, K.J.Irgolic, C.K.Huang. In *Proceedings of 4th International Conference on Organic Chemistry of Selenium and Tellurium*. (Eds F.J.Berry, W.R.McWhinnie). Birmingham, England, 1983. P. 468
80. D.H.O'Brien, K.J.Irgolic, C.K.Huang. *Heteroatom. Chem.*, **1**, 215 (1990)
81. L.Engman. *Organometallics*, **5**, 427 (1986)
82. K.K.Verma, S.Garg. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **24**, 1631 (1994)
83. H.J.Gysling, H.R.Luss, S.A.Gardner. *J. Organomet. Chem.*, **184**, 417 (1979)
84. Пат. 4355097 США; РЖХим., 12 Н 268П (1983)
85. H.Nakahira, I.Ryu, L.Han, N.Kambe, N.Sonoda. *Tetrahedron Lett.*, **32**, 229 (1991)
86. G.T.Morgan, H.D.K.Drew. *J. Chem. Soc.*, 922 (1922)
87. G.T.Morgan, H.D.K.Drew. *J. Chem. Soc.*, 731 (1924)
88. G.T.Morgan, C.J.A.Taylor. *J. Chem. Soc.*, 797 (1925)
89. G.T.Morgan, R.W.Thomason. *J. Chem. Soc.*, 754 (1924)
90. G.T.Morgan, H.D.K.Drew. *J. Chem. Soc.*, 610 (1921)
91. G.T.Morgan, H.D.K.Drew. *J. Chem. Soc.*, 531 (1925)
92. G.W.Dirk, D.Nalewajek, G.B.Blanchet, H.Schaffer, F.Moraes, R.M.Boysel, F.Wudl. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 675 (1985)
93. R.C.Paul, R.Kaushal, S.S.Pahil. *J. Ind. Chem. Soc.*, **44**, 995 (1967)
94. M.de Moura Campos, N.Petragnani. *Tetrahedron Lett.*, 11 (1959)
95. M.de Moura Campos, N.Petragnani. *Tetrahedron*, **18**, 521 (1962)
96. M.Ogawa, R.Ishioka. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **43**, 496 (1970)
97. H.J.Arpe, H.Kuckertz. *Angew. Chem.*, **83**, 81 (1971)
98. D.Kobelt, E.F.Paulus. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **10**, 74 (1971)
99. J.-E.Bäckvall, L.Engman. *Tetrahedron Lett.*, **22**, 1919 (1981)
100. J.-E.Bäckvall, J.Bergman, L.Engman. *J. Org. Chem.*, **48**, 3918 (1983)
101. S.Uemura, S.I.Fukuzawa. *J. Organomet. Chem.*, **268**, 223 (1984)
102. S.Fukuzawa, K.J.Irgolic, D.H.O'Brien. *Heteroatom. Chem.*, **1**, 43 (1990)
103. M.Albeck, T.Tamary. *J. Organomet. Chem.*, **164**, C23 (1979)
104. M.Albeck, T.Tamary. *J. Organomet. Chem.*, **420**, 35 (1991)
105. J.Bergman, L.Engman. *J. Organomet. Chem.*, **181**, 335 (1979)
106. J.Bergman, T.Laitalainen, M.R.Sundberg, R.Uggla, R.Kivekas. *Polyhedron*, **17**, 2153 (1998)
107. L.Engman. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 3977 (1984)
108. J.Bergman, J.Siden, K.Maartmann-Moe. *Tetrahedron*, **40**, 1607 (1984)
109. В.Г.Лендел, А.Ю.Сани, И.М.Балог, Ю.В.Мигалина, М.Ю.Корнилов, А.В.Туров. *Журн. общ. химии*, **57**, 2037 (1987)
110. M.de Moura Campos, N.Petragnani. *Tetrahedron*, **18**, 527 (1962)
111. S.Uemura, H.Miyoshi, M.Okano. *Chem. Lett.*, 1357 (1979)
112. N.Petragnani, M.de Moura Campos. *Chem. Ber.*, **96**, 249 (1963)
113. J.L.Piette, M.Renson. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **39**, 367 (1970)
114. И.Д.Садеков, А.Я.Бушков, В.С.Юрьева, В.И.Минкин. *Журн. общ. химии*, **47**, 2541 (1977)
115. И.Д.Садеков, А.Я.Бушков, В.И.Минкин. *Журн. общ. химии*, **42**, 129 (1972)
116. H.B.Singh, N.Sudha, A.A.West, T.A.Hamor. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 907 (1990)
117. H.B.Singh, N.Sudha, R.T.Butcher. *Inorg. Chem.*, **31**, 1431 (1992)
118. K.J.Wynne, P.S.Pearson. *Inorg. Chem.*, **9**, 106 (1970)
119. K.J.Wynne, P.S.Pearson. *Inorg. Chem.*, **10**, 1871 (1971)
120. H.B.Singh, N.Sudha. *J. Organomet. Chem.*, **397**, 153 (1990)
121. P.H.Bird, V.Kumar, B.C.Pant. *Inorg. Chem.*, **19**, 2487 (1980)
122. M.T.Chen, J.W.George. *J. Organomet. Chem.*, **12**, 401 (1968)
123. E.R.Clark, A.J.Collect, D.G.Naik. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1961 (1973)
124. E.R.Clark, M.A.Al-Turaihi. *Spectrochim. Acta*, **39A**, 177 (1977)
125. W.S.Haller, K.J.Irgolic. *J. Organomet. Chem.*, **38**, 97 (1972)
126. C.Knobler, J.D.McCullough. *Inorg. Chem.*, **16**, 612 (1977)
127. W.R.McWhinnie, P.Thavornyutikarn. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 551 (1972)
128. S.C.Menon, H.B.Singh, J.M.Jasinski, J.P.Jasinski, R.J.Butcher. *Organometallics*, **15**, 1707 (1996)
129. G.Vicentini, E.Giesbrec, L.R.M.Pitombo. *Chem. Ber.*, **92**, 40 (1959)
130. K.J.Wynne, P.S.Pearson. *Inorg. Chem.*, **10**, 2735 (1971)
131. P.Schulz, K.Gunter. *Z. Naturforsch., B Chem. Sci.*, **30**, 40 (1975)
132. J.D.McCullough, C.Knobler. *Inorg. Chem.*, **15**, 2728 (1976)
133. R.Kasemann, D.Naumann. *J. Fluorine Chem.*, **41**, 321 (1988)
134. A.G.Maslakov, W.R.McWhinnie, M.C.Perry, N.Shaikh, S.L.W.McWhinnie, T.A.Hamor. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 619 (1993)
135. H.K.Spencer, M.P.Cava. *J. Org. Chem.*, **42**, 2937 (1977)
136. G.Merkel, P.Jeroschewski. *J. Prakt. Chem.*, **326**, 467 (1984)
137. K.Alam, A.F.Janzen. *J. Fluorine Chem.*, **27**, 467 (1985)
138. C.Lau, J.Passmore, E.K.Richardson, T.K.Whidden, P.S.White. *Can. J. Chem.*, **63**, 2273 (1985)
139. C.D.Desjardins, C.Lau, J.Passmore. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **10**, 151 (1974)
140. O.Foss. *Acta Chem. Scand.*, **7**, 227 (1953)
141. B.C.Pant. *Tetrahedron Lett.*, 4779 (1972)
142. B.C.Pant, W.R.McWhinnie, N.S.Dance. *J. Organomet. Chem.*, **63**, 305 (1973)
143. B.C.Pant. *J. Organomet. Chem.*, **65**, 51 (1974)
144. H.J.Emeleus, H.G.Heal. *J. Chem. Soc.*, 1126 (1946)
145. S.Husebye, S.Esperas. *Acta Chem. Scand.*, **26**, 20 (1972)
146. M.A.K.Ahmed, A.E.McCarthy, W.R.McWhinnie, F.J.Berry. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 771 (1986)
147. M.A.Khadium, V.Kumar, P.H.Bird, B.C.Pant, L.D.Colebrook. *Org. Magn. Reson.*, **19**, 185 (1982)
148. D.Dakternieks, R.Di Giacomo, R.W.Gable, B.F.Hoskins. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 6762 (1988)
149. S.Husebye, K.Maartmann-Moe. *Acta Chem. Scand.*, **48**, 834 (1995)
150. S.Husebye, S.Kudis, S.V.Lindeman. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **52**, 429 (1996)
151. S.Husebye, S.Kudis, S.V.Lindeman. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **52**, 424 (1996)
152. T.N.Srivastava, J.D.Singh, S.K.Srivastava. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **20**, 503 (1990)
153. R.K.Chadha, J.E.Drake, N.T.McManus, B.A.Quinlan, A.B.Sarkar. *Organometallics*, **6**, 813 (1987)
154. A.Silvestru, I.Haiduc, K.H.Ebert, H.J.Breunig, D.B.Sowerby. *J. Organomet. Chem.*, **482**, 253 (1994)
155. G.T.Morgan, H.Burgess. *J. Chem. Soc.*, 2214 (1929)
156. R.T.Mendi, J.D.Miller. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1071 (1983)

157. W.L.Dorn, A.Knochel, P.Schulz, G.Klar. *Z. Naturforsch., B Chem. Sci.*, **31**, 1043 (1976)
158. N.Sudha, H.B.Singh. *Coord. Chem. Rev.*, **135/136**, 469 (1994)
159. W.R.Mc Whinnie, I.D.Sadekov, V.I.Minkin. *Sulfur Rep.*, **18**, 295 (1996)
160. И.Д.Садеков, В.И.Минкин. *Журн. орг. химии*, **35**, 981 (1999)
161. P.Wiriyachitra, S.J.Falcone, M.P.Cava. *J. Org. Chem.*, **44**, 3957 (1979)
162. I.D.Sadekov, A.A.Maksimenko, V.I.Minkin. *Tetrahedron*, **52**, 3365 (1996)
163. W.Lohner, K.Praefcke. *J. Organomet. Chem.*, **205**, 167 (1981)
164. J.L.Piette, P.Thibaut, M.Renson. *Tetrahedron*, **34**, 655 (1978)
165. А.А.Максименко, А.Г.Маслаков, Г.К.Мехротра, Г.М.Абакаров, И.Д.Садеков, В.И.Минкин. *Журн. общ. химии*, **58**, 1176 (1988)
166. А.А.Максименко, И.Д.Садеков, А.Г.Маслаков, Г.К.Мехротра, О.Е.Компан, Ю.Т.Стручков, С.В.Линдеман, В.И.Минкин. *Металлоорг. химия*, **1**, 1151 (1991)
167. V.I.Minkin, I.D.Sadekov, A.A.Maksimenko, O.E.Kompan, Yu.T.Struchkov. *J. Organomet. Chem.*, **402**, 331 (1991)
168. K.Y.Abid, N.I.Al-Salim, M.Greaves, W.R.McWhinnie, A.A.West, T.A.Hamor. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1697 (1989)
169. M.R.Detty, H.R.Luss, J.M.McKelvey, S.M.Geer. *J. Org. Chem.*, **51**, 1692 (1986)
170. H.K.Spencer, M.V.Lakshmikantham, M.P.Cava. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 1470 (1977)
171. L.Engman, M.P.Cava. *J. Org. Chem.*, **46**, 4194 (1981)
172. J.L.Piette, D.Debergh. *Phosphorus Sulfur*, **6**, 241 (1979)
173. H.M.K.Pathirana, A.W.Downs, W.R.McWhinnie, P.Granger. *Inorg. Chim. Acta*, **143**, 161 (1988)
174. M.J.Dabdoub, J.V.Comasseto, S.M.Barros, F.Moussa. *Synth. Commun.*, **20**, 2181 (1990)
175. M.P.Balfe, C.A.Chaplin, H.Phillips. *J. Chem. Soc.*, 341 (1938)
176. I.D.Sadekov, V.I.Minkin. *Adv. Heterocycl. Chem.*, **58**, 47 (1993)
177. И.Д.Садеков, В.И.Минкин. *Химия гетероциклических соединений*, 139 (1971)
178. R.K.Chadha, J.E.Drake, M.K.H.Neo. *J. Organomet. Chem.*, **277**, 47 (1984)
179. I.D.Sadekov, V.I.Minkin. *Sulfur Rep.*, **19**, 285 (1997)
180. N.Petragnani, G.Vicentini. *Univ. San Paulo, Fac. Filosof. Ciens. Letras, Bol. Quim.*, **5**, 75 (1959); *Chem. Abstr.*, **58**, 11256 (1964)
181. P.Thavornutikarn, W.R.McWhinnie. *J. Organomet. Chem.*, **50**, 135 (1973)
182. D.H.R.Barton, J.P.Finet, M.Thomas. *Tetrahedron*, **42**, 2319 (1986)
183. Б.Б.Ривкин, А.А.Максименко, И.Д.Садеков. *Журн. общ. химии*, **61**, 1154 (1991)
184. J.Bonilha, N.Petragnani, V.Toscano. *Chem. Ber.*, **111**, 2510 (1978)
185. T.Lowry, F.Gilbert. *J. Chem. Soc.*, 2076 (1929)
186. M.Feikus, P.H.Laur. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **67**, 73 (1992)
187. H.D.K.Drew. *J. Chem. Soc.*, 560 (1929)
188. I.R.Battie, F.C.Stokes, L.E.Alexander. *J. Chem. Soc. D*, 465 (1973)
189. N.Petragnani, J.V.Comasseto, Y.Kawano. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **38**, 608 (1976)
190. N.Petragnani, L.T.Castellanos, K.J.Wynne, W.Maxwell. *J. Organomet. Chem.*, **55**, 295 (1973)
191. N.W.Alcock, D.Harrison. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2015 (1983)
192. R.K.Chadha, G.E.Drake, M.A.Khan. *Can. J. Chem.*, **62**, 32 (1984)
193. И.Д.Садеков, Л.Е.Рыбалкина, Д.Я.Мовшович, С.Б.Булгаревич, В.А.Коган. Успехи химии, **60**, 1229 (1991)
194. K.J.Wynne, A.J.Clark, M.Berg. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2370 (1972)
195. T.N.Srivastava, M.Singh, H.B.Singh. *Ind. J. Chem.*, **A21**, 307 (1982)
196. T.N.Srivastava, R.C.Srivastava, M.Srivastava. *Ind. J. Chem.*, **A21**, 539 (1982)
197. T.N.Srivastava, R.C.Srivastava, V.K.Srivastava. *J. Ind. J. Chem. Soc.*, **60**, 891 (1983)
198. И.П.Гольдштейн, Е.И.Гурьянова, И.Д.Садеков, Е.Д.Кремер, К.А.Кочешков. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1625 (1976)
199. M.V.Garad. *Polyhedron*, **4**, 1353 (1985)
200. K.G.K.de Silva, W.R.McWhinnie, J.E.Stuckey. *Inorg. Chim. Acta*, **122**, 153 (1986)
201. K.J.Wynne, P.S.Pearson. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 556 (1970)
202. O.Foss, S.Hauge. *Acta Chem. Scand.*, **13**, 2155 (1959)
203. Л.Е.Рыбалкина, Д.Я.Мовшович, С.Б.Булгаревич, В.А.Коган, И.Д.Садеков, А.А.Швец. *Журн. общ. химии*, **58**, 1561 (1988)
204. A.K.Singh, J.K.Basumatary. *J. Organomet. Chem.*, **346**, 349 (1988)
205. S.Uemura, S.Fukuzawa. *Chem. Lett.*, 943 (1980)
206. H.Takahashi, K.Ohe, S.Uemura, N.Sugita. *J. Organomet. Chem.*, **350**, 227 (1988)
207. S.Uemura, S.Fukuzawa, M.Wakasugi, M.Okano. *J. Organomet. Chem.*, **214**, 319 (1981)
208. S.Uemura, S.Fukuzawa. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1033 (1980)
209. J.Bergman, L.Engman. *J. Organomet. Chem.*, **175**, 233 (1979)
210. J.Ugi, D.Marquarding, H.Klusacek. *Acc. Chem. Res.*, **4**, 288 (1971)
211. В.И.Минкин, И.Д.Садеков, Л.М.Саяпина, Р.М.Миняев. *Журн. общ. химии*, **43**, 809 (1973)
212. Р.М.Миняев, И.Д.Садеков, В.И.Минкин. *Журн. общ. химии*, **47**, 2011 (1977)
213. N.W.Alcock, D.Harrison. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 251 (1982)
214. F.W.B.Einstein, T.Jones. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **38**, 617 (1982)
215. D.Rainwillie, R.A.Zingaro, E.A.Meyers. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **9**, 77 (1980)
216. R.K.Chadha, J.E.Drake. *J. Organomet. Chem.*, **293**, 37 (1985)
217. R.J.Batchelor, F.W.B.Einstein, C.H.W.Jones, R.D.Sharma. *Organometallics*, **6**, 2164 (1987)
218. N.W.Alcock, D.Harrison. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **38**, 2677 (1982)
219. A.C.Hazell. *Acta Crystallogr.*, **26**, 1510 (1972)
220. J.D.McCullough. *Inorg. Chem.*, **16**, 2318 (1977)
221. L.Pauling. *The Nature of the Chemical Bond*. Cornell University Press, Ithaka, NY, 1960
222. T.S.Cameron, R.B.Amero, C.Chan, R.E.Cordes. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **9**, 543 (1980)
223. R.Chakravorty, K.J.Irgolic, E.A.Meyers. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **41**, 1545 (1985)
224. C.K.Huang, D.H.O'Brien, K.J.Irgolic, E.A.Meyers. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **11**, 1593 (1982)
225. T.Chivers, D.D.Doxsee, X.Gao, M.Parvez. *Inorg. Chem.*, **33**, 5678 (1994)
226. S.Esperas, S.Husebye, S.E.Svoeren. *Acta Chem. Scand.*, **25**, 3539 (1971)
227. S.Esperas, S.Husebye. *Acta Chem. Scand.*, **26**, 3293 (1972)
228. В.П.Фешин, Г.В.Долгушин, М.Г.Воронков, И.Д.Садеков, А.А.Максименко. *Металлоорг. химия*, **2**, 1221 (1989)
229. F.J.Berry, E.H.Kustan, B.C.Smith. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1323 (1975)
230. C.H.Jones, R.Schultz, W.R.McWhinnie, N.S.Dance. *Can. J. Chem.*, **54**, 3234 (1976)
231. F.J.Berry, C.H.W.Jones. *Can. J. Chem.*, **54**, 3737 (1976)
232. F.J.Berry, J.Silver. *J. Organomet. Chem.*, **129**, 437 (1977)
233. K.Raina, B.L.Khandelwal. *Ind. J. Chem.*, **15 A**, 63 (1976)
234. M.T.Chen, J.W.George. *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 4580 (1968)
235. W.Mc Farlane, F.J.Berry, B.C.Smith. *J. Organomet. Chem.*, **113**, 139 (1976)
236. R.K.Chadha, J.M.Miller. *Can. J. Chem.*, **60**, 2256 (1982)
237. M.R.Detty, W.C.Lenhart, P.G.Gassman, M.R.Callstrom. *Organometallics*, **8**, 866 (1989)
238. Л.М.Катаева, Н.С.Подковырина, А.Н.Сарбаш, Е.Г.Катаев. *Журн. структур. химии*, **12**, 931 (1971)

**MONOORGANYL DERIVATIVES OF TELLURIUM(IV)****A.A.Maksimenko, A.V.Zakharov, I.D.Sadekov***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*

The data on synthesis, reactions and structure of monoorganyl derivatives of tellurium(IV) ( $\sigma$ -telluranes)  $RTeX_3$  are systematised and generalised. The use of these compounds as synthons in preparative organic chemistry is considered.

Bibliography — 238 references.

*Received 17th April 2000*