

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. Стачки, 194/2, факс (863) 228–5667

Систематизированы и обобщены данные по синтезу, реакциям и строению моноорганилпроизводных Te(IV) (σ -теллуранов) типа $R\text{TeX}_3$. 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 $R\text{TeX}_3$	949
IV. Строение σ -теллуранов типа $R\text{TeX}_3$ в кристаллическом состоянии и растворах. Электронные эффекты группировок TeX_3	955
V. Заключение	959

I. Введение

Производные четырехкоординированного теллура $R\text{TeX}_3$ (X — анионоидный заместитель) относятся к так называемым σ -теллуранам. К σ -теллуранам принадлежат также соединения типа $R_2\text{TeX}_2$ и тетраорганилтеллураны $R_4\text{Te}$. σ -Теллураны $R\text{TeX}_3$ — важные исходные вещества для получения разнообразных органических производных теллура. Так, циклизация арил- или арилвинилтеллуртрихлоридов является специфическим для теллуруорганической химии методом синтеза различных теллурсодержащих гетероциклов. Помимо этого, реакции детеллурирования и галодетеллурирования σ -теллуранов $R\text{TeX}_3$ используют в органическом синтезе. Эти две последние области применения моноорганилпроизводных теллура(IV) основаны на электрофильных свойствах трихлортеллуругруппы и пониженной (по сравнению с другими халькогенами) энергии связи $\text{C}—\text{Te}$. 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.^{1,2} Так, соединения серы RSCl_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.³

Ранее σ -теллураны $R\text{TeX}_3$ рассматривались в обзоре⁴ и соответствующих главах монографий^{3, 5–7}.

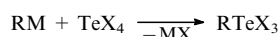
II. Методы синтеза

Большинство соединений типа $R\text{TeX}_3$ было получено при использовании в качестве исходных веществ тетрахлорида теллура и диорганилдителлуридов. Для синтеза различных производных $R\text{TeX}_3$ применяют также реакции анионного обмена в органилтеллуртригалогенидах. 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 органилтеллуртригалогенидов являются обменные реакции тетрагалогенидов теллура с элементоорганическими соединениями. Эти реакции использовали для синтеза главным образом арилтеллуртрихлоридов и арилтеллуртрибромидов. Низкая растворимость TeI_4 в неполярных и разложение в полярных растворителях препятствуют его применению в синтезе теллуртриодидов.

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



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

А.А.Максименко. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории теллуруорганических 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 $\text{O}(\text{N}) \rightarrow \text{Te}$.

Дата поступления 17 апреля 2000 г.


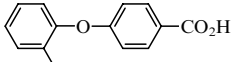
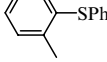
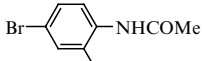
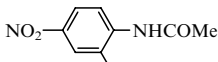
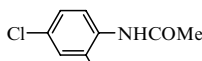
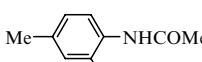
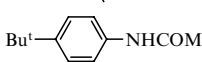
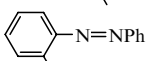

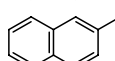
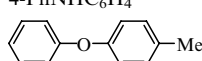
Однако вследствие более глубоко протекающего обмена, такие реакции приводят к сложной смеси продуктов. Тем не менее при взаимодействии 2-литийбифенила и TeCl_4 был синтезирован, хотя и с малым выходом (16%), 2-бифенил-теллуртрихлорид.⁸

N,N-(Диметилкарбамоил)теллуртрихлорид **1**, выделяемый в виде комплекса с ДМФА, получен при взаимодействии TeCl_4 с диметиламинокарбамоилнатрием.⁹



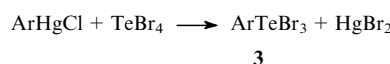
Органилтеллуртригалогениды могут быть синтезированы при взаимодействии тетрагалогенидов теллура с органическими производными Hg, Si, Sn и Pb. Наиболее широко применяли реакцию TeCl_4 с ртутьорганическими соединениями, с помощью которой получены арилтеллуртрихлориды **2**. В отличие от реакции теллурирования (см. ниже), ведущей к *n*-замещенным арилтеллуртрихлоридам, этот метод более универсален, так как дает возможность получать соединения с любыми заместителями (включая электроноакцепторные) в любом положении.^{8, 10–21}

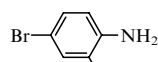
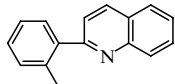
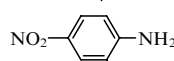
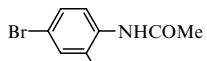
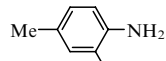
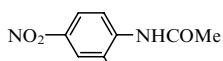
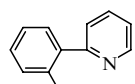


Ar	Ссылки	Ar	Ссылки
	17		10
C_6F_5	14, 15		13
4- BrC_6H_4	16		21
4- ClC_6H_4	16		21
4- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$	16		19
3- FC_6H_4	16		19
3- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$	16		19
4- MeC_6H_4	11, 16		18
Ph	11, 16		
	13		
	12		
2- PhC_6H_4	8		
4- PhNHC_6H_4	20		
	10		

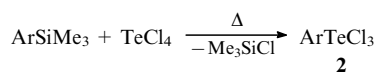
Приведенную выше реакцию наиболее удобно проводить в абсолютном диоксане (иногда применяют CHCl_3), поскольку хлорид ртути(II) образует с диоксаном малорастворимый при комнатной температуре комплекс состава 1:1. Получающиеся арилтеллуртрихлориды содержат, как правило, примесь HgCl_2 , поэтому требуется дополнительная очистка перекристаллизацией или восстановление до диарилтеллуридов с последующим хлорированием.

Арилмеркурхлориды были использованы в качестве исходных веществ при синтезе арилтеллуртрибромидов **3**. Когда в молекулах исходных органических субстратов присутствуют аминогруппы²² или субстраты являются производными пиридина^{23, 24} или хинолина,²⁴ их взаимодействие с TeCl_4 приводит к смеси неидентифицированных соединений, вероятно, вследствие побочных реакций комплексобразования. В этих случаях более целесообразно применять TeBr_4 .



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

Для синтеза органилтеллуртригалогенидов применяют также производные кремния и олова и, в меньшей степени, свинца и германия. При этом реакционная способность элементоорганических производных R_4E ($\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) и R_3EX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) 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 ArEAlk_3 под действием электрофильных тетрагалогенидов теллура расщепляется связь $\text{Ar}-\text{E}$. Так, арилтеллуртрихлориды **2** были получены с выходами 65–80% при кипячении в течение 1 ч смеси эквимольных количеств арилтриметилсиланов и TeCl_4 в толуоле.^{25, 26}

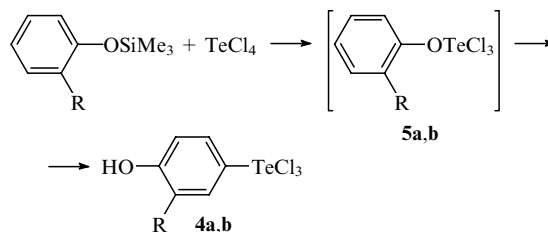


$\text{Ar} = 4\text{-BrC}_6\text{H}_4, \text{Ph}, 4\text{-MeC}_6\text{H}_4, 3\text{-MeC}_6\text{H}_4, 2\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Ph}$.

В бензилтриметилсилане связь $\text{C}_{sp^3}-\text{Si}$ инертна по отношению к TeCl_4 . При кипячении эквимольных количеств этих соединений в толуоле получена смесь 4- $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{TeCl}_3$ и $(4\text{-Me}_3\text{SiCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{TeCl}_2$.²⁷

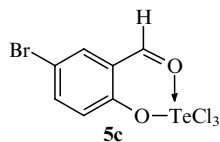
Соответствующие арилтриметилсиланы использованы для синтеза бис(трихлортеллури)бензолов. Так, бис(4-трихлортеллури)бензол²⁸ и бис(2-трихлортеллури)бензол²⁹ получены с выходами ~50% при кипячении эквимольных количеств бис(4-триметилсилил)бензола или бис(2-триметилсилил)бензола и TeCl_4 в 1,2-дихлорбензоле.

4-Гидроксиарилтеллуртрихлориды **4** синтезированы с выходами, превышающими 80%, при взаимодействии арилтриметилсилиловых эфиров с TeCl_4 в кипящем толуоле.³⁰

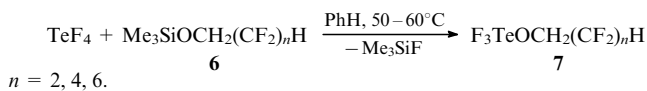


$\text{R} = \text{H} (\mathbf{a}), \text{Me} (\mathbf{b})$.

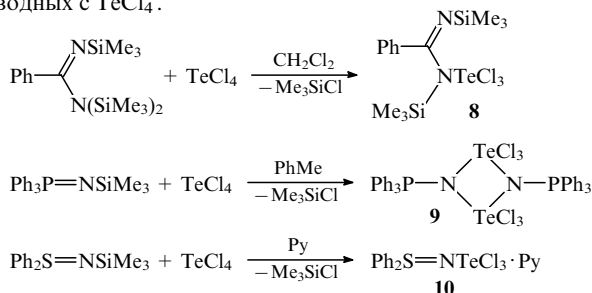
Предполагают,³⁰ что реакция протекает через промежуточное образование *O*-теллуртрихлоридов **5** с последующей перегруппировкой в соединения **4**. В пользу такого механизма свидетельствует получение *O*-теллуртрихлорида **5c** из TeCl_4 и триметилсилилового эфира 5-бромсалицилового альдегида.³⁰ Стабилизация этого соединения обусловлена, очевидно, координацией теллура по карбонильному атому кислорода.



Взаимодействие TeF_4 с силилированными перфторалканами **6** приводит к *O*-теллуртрифторидам **7** с выходами 76–82%.³¹



N-Теллуртрихлориды **8**,³² **9**³³ и **10**³⁴ синтезированы взаимодействием соответствующих *N*-триметилсилильных производных с TeCl_4 .



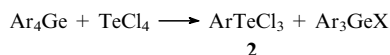
Оловоорганические соединения взаимодействуют с тетрагалогенидами теллура при комнатной температуре,^{35–38} выходы органилтеллуртригалогенидов колеблются от средних до очень высоких.

$\text{R}_4\text{Sn} + \text{TeX}_4 \xrightarrow{\text{PhH или PhMe}} \text{RTeX}_3 + \text{R}_3\text{SnX}$					
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 ₆ H ₄	37			

$\text{R}_3\text{SnX} + \text{TeX}_4 \xrightarrow{\text{PhH или CH}_2\text{Cl}_2} \text{RTeX}_3 + \text{R}_2\text{SnX}_2$					
X	R	Ссылки	X	R	Ссылки
Cl	Et	38	Br	Et	38
	Ph	36		Ph	38

При взаимодействии фенилтрибутилстаннына с TeCl_4 разрывается связь $\text{C}(\text{Ar})-\text{Sn}$ и образуется фенилтеллуртрихлорид с выходом 80%.³⁷

Тетраарилгерманы реагируют с тетрахлоридом теллура подобно оловоорганическим производным.³⁷



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

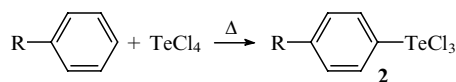
Германиевые производные типа Ar_3GeCl с TeCl_4 не реагируют.³⁷

Тетраарилплюмбаны даже в мягких условиях взаимодействуют с TeCl_4 с образованием диарилтеллурдихлоридов.³⁹ Для получения фенилтеллуртрихлорида был использован Ph_3PbCl .³⁹



2. Реакции TeCl_4 с активированными аренами

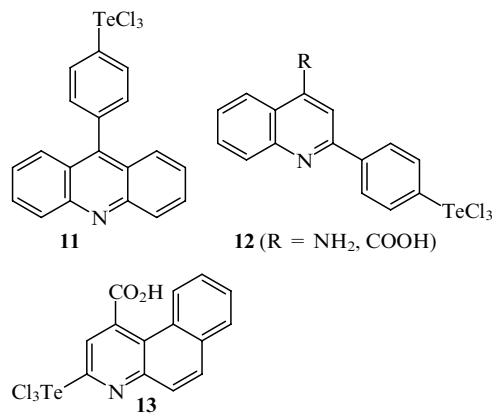
Солеобразное строение тетрахлорида теллура — $[\text{TeCl}_3]^+\text{Cl}^-$ (см.^{40–44}) или $[\text{TeCl}_3]^+[\text{TeCl}_5]^-$ (см.⁴⁵) — как в твердом состоянии, так и в растворах подтверждено ИК-спектрами, спектрами КР^{40–45} и данными по электропроводности.^{41, 42} Это соединение является электрофилом средней силы, способным вступать в реакции электрофильного замещения (реакции теллурирования) с аренами, содержащими электронодонорные заместители. Реакция теллурирования высокорегииоселективна; трихлортеллуругруппа вступает исключительно в *n*-положение к уже имеющемуся в ядре электронодонорному заместителю.^{13, 16, 27, 46–56} При нагревании азобензола с TeCl_4 образуется 2-трихлортеллуразобензол.⁵⁷ Выходы арилтеллуртрихлоридов **2** меняются в широких пределах.



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

Высокая селективность реакции теллурирования впервые была показана Морганом.⁵⁵ Он получил ди(4-этоксифенил)дителлурид восстановлением продукта реакции 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 ¹H.

Однако при наличии в бензольном ядре такого сильного электронодонорного заместителя, как диметиламиногруппа, *C*-теллурирование не происходит, а образуется комплекс $2\text{Me}_2\text{NPh} \cdot \text{TeCl}_4$.^{58, 59} Аналогичные комплексы получают и из других ароматических аминов.^{59–62} Соответствующие теллуртрихлориды могут быть выделены из этих комплексов лишь в результате дальнейшей обработки (см. ниже). Снижение основности азота предотвращает комплексообразование с TeCl_4 , и, например, ацетанилид теллурируется в *n*-положение.⁴⁶ Описано⁶³ получение органилтеллуртрихлоридов **11–13** из соответствующих производных акридина и хинолина и TeCl_4 в CCl_4 .



Однако другие хинолины и акридины,⁶³ а также различные пиридины,^{42, 45, 60, 63–65} индолы, карбазолы,⁶³ основания Шиффа,^{66–69} гидразоны⁷⁰ дают с тетрахлоридом теллура лишь молекулярные комплексы.

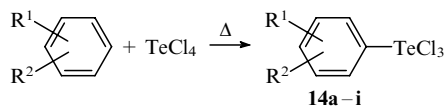
Ароматические соединения с электрооакцепторными заместителями (нитробензол, 4-нитроанизол) с TeCl_4 не реагируют,⁵⁰ а кипячение TeCl_4 с бензонитрилом приводит к тримеризации последнего в 2,4,6-трифенилтриазин.⁴⁷

Бензол в обычных условиях инертен к действию TeCl_4 , что позволяет применять его в качестве растворителя наряду с CHCl_3 и CCl_4 при проведении реакции теллурирования. Введение одной метильной группы в бензольное кольцо слабо активирует его по отношению к реакции теллурирования. Хотя длительное кипячение (20 ч) раствора TeCl_4 в толуоле приводит к 4-метилфенилтеллуртрихлориду с выходом 83%,⁴⁹ в ряде случаев при проведении реакций TeCl_4 с достаточно реакционноспособными аренами толуол можно применять в качестве растворителя.¹⁶

Группа TeCl_3 обладает сильными электрооакцепторными свойствами (см. раздел IV). При теллурировании удается ввести в ядро лишь одну трихлортеллуругруппу, в отличие от реакции меркурирования, в которой часто образуются полимеркурированные соединения.

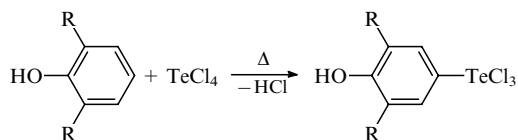
Полиядерные углеводороды, например нафталин, взаимодействуют с TeCl_4 без дополнительной активации их ядер электронодонорными заместителями. При взаимодействии TeCl_4 с нафталином в толуоле в условиях кинетического контроля получается 1-трихлортеллурунафталин с выходом 24%,¹⁶ что согласуется с обычным направлением реакций электрофильного замещения в нафталине. Однако длительное нагревание нафталина с TeCl_4 при 110°C без растворителя (термодинамический контроль реакции) дает 2-трихлортеллурунафталин с выходом 54%.⁷¹ Антрацен при реакции с TeCl_4 образует смесь 9-хлор- и 9,10-дихлорантраценов.⁷²

Если в молекуле арена содержатся два заместителя, то TeCl_3 вступает в *n*-положение к заместителю, обладающему более сильными донорными свойствами,^{16, 48, 50, 55, 73–75} а если это положение занято — то в *o*-положение к заместителю.⁵⁰



Соединение 14	R ¹	R ²	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

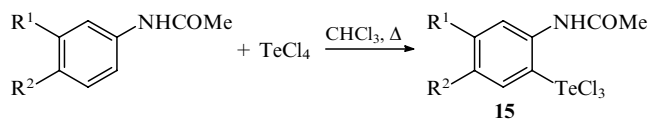
Описано⁷⁵ теллурирование диалкилфенолов. Реакция идет в *n*-положение к гидроксильной группе.



R = Me, Bu^t.

При взаимодействии TeCl_4 с 4-броманизолом и 3-метокситолуолом также образуются арилтеллуртрихлориды.⁵⁰ Однако место вступления трихлортеллуругруппы в ядро не установлено.⁵⁰

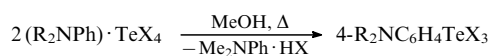
Теллурированием 3-моно- и 3,4-дизамещенных ацетанилидов синтезированы ацетамидофенилтеллуртрихлориды **15**.¹⁹



R¹ = R² = Me; R¹ = Me, OH, OMe, SMe; R² = H.

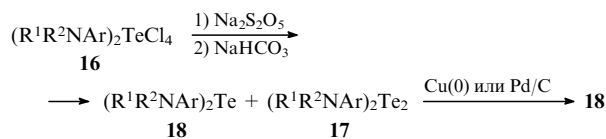
Получение арилтеллуртрибромидов и арилтеллуртрииодидов реакциями теллурирования аренов тетрабромидом или тетраиодидом теллура невозможно даже для таких активных соединений, как анизол, фенол, вератрол. Это связано, очевидно, с понижением электрофильности тетрагалогенидов теллура TeX_4 при переходе от хлора к иоду. Электрофильность тетрахлорида теллура может быть повышена за счет образования комплексов TeCl_4 с кислотами Льюиса. В частности, с AlCl_3 получается комплекс $[\text{TeCl}_3]^+[\text{AlCl}_4]^-$ (см.^{43, 76}). Этот прием впервые использован Бергманом.⁴⁷ Однако при длительном кипячении компонентов в присутствии каталитических количеств AlCl_3 образуется смесь арилтеллуртрихлоридов и диарилтеллурдихлоридов. Более удобна процедура, предложенная Гюнтером с соавт.⁷⁷ Реакцию проводят с двух-трехкратным избытком AlCl_3 ; глубину протекания реакции контролируют по количеству выделившегося хлористого водорода и прерывают реакцию при выделении 1 экв. HCl .

Как уже отмечалось выше, прямое теллурирование аренов, содержащих заместители типа 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 MeOH в инертной атмосфере все же происходит электрофильное замещение в *n*-положении к группе NR_2 .⁶¹



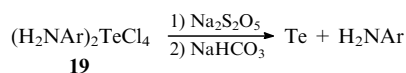
R = H, Me; X = Cl, Br.

Однако авторам работы⁵⁹ синтезировать 4-диметиламинофенилтеллуртрихлорид этим способом не удалось. Полагают,⁵⁹ что комплексы ароматических аминов с TeCl_4 состава 2 : 1 могут иметь различное строение, определяемое природой аминов. В комплексах с *N*- и *орто*-замещенными аминами **16** теллуросодержащая группировка находится в положении 4 к группе NR^1R^2 . При восстановлении этих комплексов образуются смеси 4-аминозамещенных диарилтеллуридов **17** и соответствующих диарилдителлуридов **18**. Дителлуриды **18** превращают в теллуриды **17** обработкой реакционной смеси порошком меди или Pd/C. Выходы диарилтеллуридов **17** меняются в широких пределах (8–72%).⁵⁹



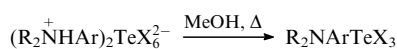
R¹R²NAr = 4-Me₂NC₆H₄, 4-MeNHC₆H₄, 4-PhNHC₆H₄, 4-H₂NC₆H₄, 4-H₂N-3-MeC₆H₃, 4-H₂N-3,5-Me₂C₆H₂, 4-H₂N-3-EtOC₆H₃, 4-H₂N-3-CF₃C₆H₃, 4-H₂N-3-MeOCOC₆H₃.

Восстановление комплексов замещенных анилинов с TeCl_4 состава 2 : 1 (**19**) приводит к элементарному теллуру и соответствующим анилинам.⁵⁹



ArNH₂ = 4-MeC₆H₄NH₂, 3,5-Me₂C₆H₃NH₂, 3-O₂NC₆H₄NH₂, 2,4,6-Br₃C₆H₂NH₂.

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

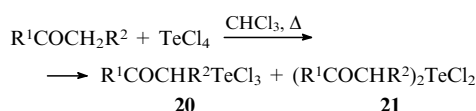


$R_2NAr = 4-H_2NC_6H_4, 4-MeNHC_6H_4, 4-Me_2NC_6H_4, 4-H_2N-3-MeC_6H_3, 2-H_2N-5-MeC_6H_3, 2-H_2N-3,5-Me_2C_6H_2, 4-H_2N-3,5-Me_2C_6H_2$; X = Cl, Br, I.

3. Реакции $TeCl_4$ с соединениями, содержащими активную метиленовую группу

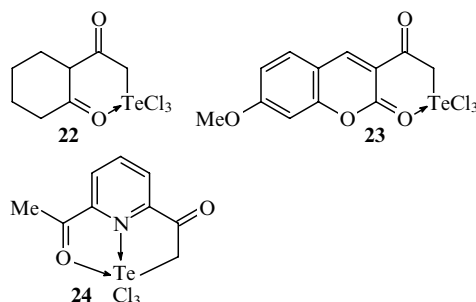
Алифатические соединения, содержащие активированные метиленные или метиленовые группы, способны реагировать с $TeCl_4$ по типу реакции электрофильного замещения у насыщенного атома углерода.

Кетоны, содержащие по меньшей мере одну метиленовую группу в α -положении к карбонильной, взаимодействуют с $TeCl_4$ в $CHCl_3$ в соотношении 2 : 1, давая обычно смеси теллуртрихлоридов **20** и теллурдихлоридов **21**; трихлориды удается выделить, когда они малорастворимы и выпадают в осадок.^{78–82} В некоторых случаях трихлориды являются единственными продуктами реакции и выделяются с высокими выходами.^{81,82} Диизопропилкетон с $TeCl_4$ не взаимодействует.^{78,79} Предполагают,⁷⁸ что реакция протекает через присоединение $TeCl_4$ по двойной связи енола с последующим элиминированием HCl.



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

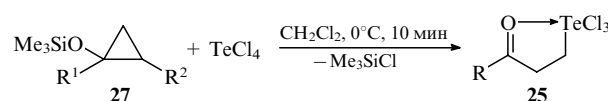
Теллуртрихлориды типа **20** являются единственными продуктами реакций $TeCl_4$ с некоторыми полифункциональными кетонами.⁸³ Так, 2-ацетилциклогексанон, 3-ацетил-7-метоксикумарин и 2,6-диацетилпиридин теллурятся с образованием теллуртрихлоридов **22–24**. Очевидно, что в соединениях **22–24** электрофильность трихлортеллурогруппы понижена вследствие образования внутримолекуляр-



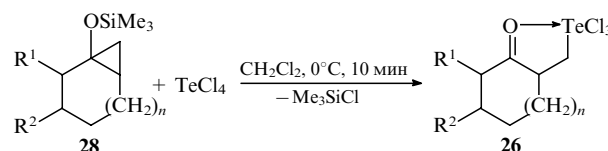
ных координационных связей $O \rightarrow Te$ и реакция останавливается на этой стадии. Наличие внутримолекулярных координационных связей подтверждено данными ИК-спектроскопии, методом ЯМР и рентгеноструктурным анализом трихлорида **24** (см. раздел IV). Повышенная по сравнению с другими теллуртрихлоридами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

Соединения **22–24** были использованы для получения термо- и фототермографических материалов.⁸⁴

Трихлортеллурокетоны типа **25, 26**, содержащие трихлортеллурогруппы в β -положении к карбонильной группе, были получены взаимодействием триметилсилилциклопропанов **27** и **28** с $TeCl_4$ (выходы 71–93%).⁸⁵ Соединения **25, 26** не выделяли из реакционной смеси, а сразу вводили в реакцию дегидротеллурирования (см. раздел III). На основании данных ИК-спектроскопии авторы⁸⁵ предполагают наличие в кетонах **25, 26** внутримолекулярных координационных связей $O - Te$.

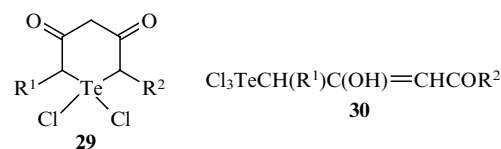


$R^1 = Bu^t, \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} \text{---} \\ \text{---} \end{matrix} \begin{matrix} \diagdown \\ \diagup \end{matrix} \text{---} \end{matrix}, Ph; R^2 = H, Me.$



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

В β -дикетонах наиболее кислые атомы водорода метиленовой группы замещаются на группу $TeCl_3$ только в тех случаях, когда при карбонильных группах имеются арильные заместители. Так, при взаимодействии дибензоилметана с $TeCl_4$ получен крайне нестабильный (дибензоилметил)-теллуртрихлорид $(PhCO)_2CHTeCl_3$.⁸⁶ β -Дикетоны, имеющие у концевых углеродных атомов не менее двух атомов водорода, при взаимодействии с $TeCl_4$ дают в качестве основных продуктов 1,1-дихлор-1-теллурациклогексан-3,5-дионы **29**. Диорганителлурдихлориды и органилтеллуртрихлориды **30** удается выделить сравнительно редко и лишь при использовании в качестве растворителя $CHCl_3$, свободного от этанола.^{87–89}



$R^1, R^2 = Alk.$

R^1	R^2	Ссылки
H	C ₆ H ₁₃	87
H	C ₈ H ₁₇	88
Pr	Pr	89

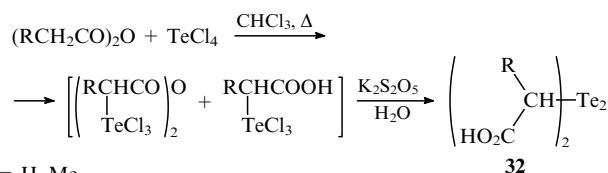
Образованию органилтеллуртрихлоридов благоприятствует наличие у одного из концевых углеродных атомов двух или трех алкильных заместителей, а у другого — по крайней мере одного атома водорода. Если в положении 3 образующихся органилтеллуртрихлоридов имеется хотя бы один атом водорода, а в качестве растворителя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

нено, однако учитывая сильные электроноакцепторные свойства трихлортеллуриды, можно предположить, что этоксигруппы находятся в β -положении к группе TeCl_3 .²²



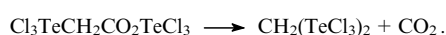
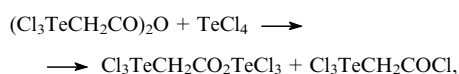
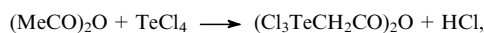
31			
R ¹	R ²	R ³	Ссылки
Me	H	H	90
Pr ⁿ	H	H	87
Pr ⁿ	H	Et	89
Pr ⁱ	H	H	87
Pr ⁱ	Me	Me	88
Bu ^t	H	H	86
Pr ⁱ CH ₂	H	H	87
Ph	H	H	86
Et	H	Me	87

Тетрахлорид теллура взаимодействует с уксусным и пропионовым ангидридами в CHCl_3 при соотношении реагентов 1 : 2, давая смеси соответствующих α -трихлортеллуриды и ангидридов.^{50, 91} Однако эти трихлориды не выделяли, а сразу переводили в дителлуриды **32** действием водного раствора $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$.



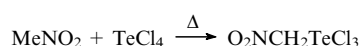
R = H, Me.

Из реакционной смеси, полученной при взаимодействии TeCl_4 с уксусным ангидридом, с небольшим выходом выделен метилбис(теллуртрихлорид).⁹¹ Позднее⁹² это же соединение было получено с выходом 52% кипячением смеси TeCl_4 и Ac_2O (соотношение 3 : 1) в CHCl_3 . Предложен⁹² механизм образования метилбис(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.⁹³



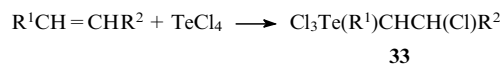
4. Реакции присоединения тетрахлорида теллура по кратным связям

Основной и, пожалуй, единственный метод получения алканов и алкенов, содержащих в вицинальных положениях группы TeCl_3 и атомы хлора, — реакция электрофильного присоединения TeCl_4 к двойным или тройным связям.

а. Реакции TeCl_4 с алкенами

В мягких условиях (температура 0–60°C) TeCl_4 присоединяется к двойной связи ациклических и циклических алкенов с образованием β -хлоралкил- и β -хлорциклоалкилтеллуртрихлоридов **33**.^{94–104} Реакции проводят обычно в CHCl_3 , CCl_4 или MeCN . Иногда наряду с трихлоридами образуются

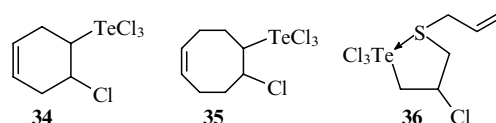
соответствующие бис(β -хлоралкил)- и бис(β -хлорциклоалкил)теллурдихлориды. Присоединение TeCl_4 протекает региоселективно: так, к терминальным алкенам TeCl_4 присоединяется по правилу Марковникова.



R ¹	R ²	Ссылки	R ¹	R ²	Ссылки
H	H	97	Me	Me	99, 100
H	Me	96, 98	(CH ₂) ₃		99, 100
H	Et	96	(CH ₂) ₄		94–96, 100, 102–104
H	Bn	101	CH ₂ CH(Me)(CH ₂) ₂		103, 104
H	C ₈ H ₁₇	99, 100	(CH ₂) ₆		99, 100
D	C ₈ H ₁₇	99, 100			

На направление реакции TeCl_4 с алкенами и в первую очередь с циклоалкенами существенное влияние оказывает температура. Так, при взаимодействии циклогексена и 4-метилциклогексена с TeCl_4 в CHCl_3 , CCl_4 или MeCN при 25°C образуются аддукты **33**, тогда как при кипячении основными продуктами реакции являются соответственно бензол и толуол.^{103, 104}

С тетрахлоридом теллура взаимодействуют также диены с изолированными двойными связями: 1,4-циклогексадиен¹⁰⁴ и 1,5-циклооктадиен.^{104, 105} При этом 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 S—Te (2.763 Å).¹⁰⁶

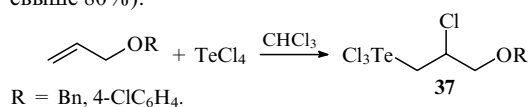


В отличие от диенов с изолированными двойными связями циклические диены с сопряженными двойными связями (1,3-циклогексадиен и 1,3-циклооктадиен) образуют при взаимодействии с TeCl_4 в основном дихлорциклоалкены.¹⁰⁴

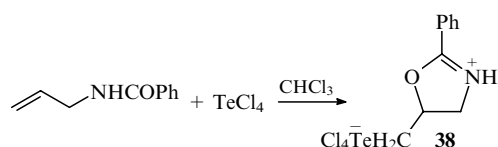
Изучена¹⁰⁰ стереохимия присоединения TeCl_4 к алкенам. Так, при взаимодействии с (*Z*)- и (*E*)-бут-2-енами обычно получаются смеси изомеров за счет конкурирующих реакций *син*- и *анти*-присоединения. Добавление в реакционную смесь *n*-бензохинона способствует образованию продукта *син*-присоединения. Полагают, что стереоспецифичное *син*-присоединение происходит более или менее согласованно. С ним конкурирует свободно-радикальная реакция.

В отличие от TeCl_4 , присоединение арилтеллуртрихлоридов к алкенам протекает нестереоселективно.

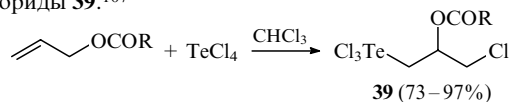
Взаимодействие аллильных производных с TeCl_4 протекает по-разному в зависимости от природы заместителей при sp^3 -углеродном атоме.¹⁰⁷ Реакция TeCl_4 с аллильными спиртами обычно проходит с осмолением реакционной смеси: выделить продукты реакции не удастся. Взаимодействие с TeCl_4 аллиловых эфиров происходит по правилу Марковникова с образованием теллуртрихлоридов **37** (с выходами выше 80%).



Реакция TeCl_4 с *N*-аллилбензамидом,¹⁰⁷ так же как и с *N*-ацетилдиаллиламином,¹⁰⁸ приводит к цвиттер-ионному 2-оксазолину **38**.



Аномально протекает присоединение TeCl_4 к аллиловым эфирам кислот: в этом случае образуются продукты не 1,2-, а 1,3-присоединения — β -ацилокси- γ -хлорпропилтеллуртрихлориды **39**.¹⁰⁷

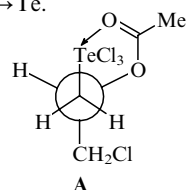


$\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}, 4\text{-MeC}_6\text{H}_4, 4\text{-ClC}_6\text{H}_4, 4\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4, (E)\text{-CH}=\text{CHMe}, (E)\text{-CH}=\text{CHPh}.$

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 TeCl_4 и TeBr_4 с аллиловым эфиром коричной кислоты в смеси Et_2O и H_2O при -30°C .¹⁰⁹

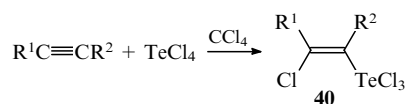
Согласно данным ИК-спектроскопии и спектров ЯМР ^1H (см.¹⁰⁷) соединения **39** существуют в растворе в конформации **A**, в которой группа TeCl_3 находится в *gauche*-положении по отношению к ацетоксигруппе. Эта конформация стабилизируется за счет внутримолекулярной координационной связи $\text{O} \rightarrow \text{Te}$.



С α -метилаллил-, α,α -диметилаллил- и α -этилаллиловыми эфирами бензойной кислоты TeCl_4 также реагирует по типу 1,3-присоединения.¹⁰⁹

6. Реакции TeCl_4 с алкинами

Реакции TeCl_4 с алкинами изучены гораздо меньше, чем реакции с алкенами. Взаимодействие TeCl_4 с ацетиленовыми углеводородами в CCl_4 проходит регио- и стереоспецифично и приводит к 2-хлорвинилтеллуртрихлоридам **40** с выходами 75% и выше.^{54, 110, 111} *Z*-Конфигурация соединений **40** установлена путем галодетеллурирования: они превращаются в (*Z*)-хлорбром(иод)алкены (см. раздел III).¹¹¹

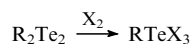


R^1	R^2	Ссылки
H	CH_2OH	111
Ph	H	54, 110, 111
Ph	Me	111
Ph	Et	111
Ph	Ph	110, 111

5. Окисление диорганидтеллуридов

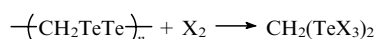
Большое число органидтеллуртригалогенидов было получено окислением диорганидтеллуридов хлором,^{22, 26, 91, 112–120} бромом,^{13, 26, 50, 51, 91, 113, 114, 116, 117, 120–131}

иодом^{13, 51, 120, 121, 123, 127, 129–132} или фтором, разбавленным инертным газом,¹³³ при комнатной или более низких температурах. При получении теллуртрихлоридов вместо хлора могут быть использованы хлористый сульфурил^{112, 116} и тионилхлорид.^{114, 115, 117, 120} Основная область применения этой реакции — синтез алкилтеллуртрихлоридов, арилтеллуртрибромидов и арилтеллуртрийодидов.



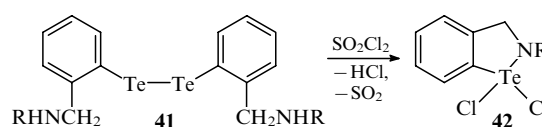
X	R	Ссылки	X	R	Ссылки
F	Ph	133	Br	4-MeOC ₆ H ₄	13, 50, 51, 123, 124, 127
Cl	Me	118	Br	4-EtOC ₆ H ₄	13, 51, 121, 123, 124, 127
Cl	Et	119			
Cl	HO ₂ CCH ₂	91			
Cl	3-FC ₆ H ₄	114			
Cl	4-FC ₆ H ₄	114			
Cl	Ph	112, 115	Br		13
Cl		120	Br		129
Cl	2-OHC ₆ H ₄	113	Br		128
Cl	2-NH ₂ -4-MeC ₆ H ₃	22			
Cl	2-NH ₂ -4-BrC ₆ H ₃	22	Br	2-PhCH ₂ C ₆ H ₄	26
Cl	2-NH ₂ -4-NO ₂ C ₆ H ₃	22	Br	4-PhOC ₆ H ₄	13, 124, 127
Cl	2-PhCH ₂ C ₆ H ₄	26	Br	4-PhSC ₆ H ₄	13
Cl	2-Me ₂ NCH ₂ C ₆ H ₄	116	Br	2-PhC ₆ H ₄	126, 131
Cl	2-Me ₂ NCH(Me)C ₆ H ₄	117	Br	4-PhC ₆ H ₄	131
Br	Me	122	I	Me	130
Br	Et	130	I	Et	130
Br	HO ₂ CCH ₂	91	I	Ph	127
Br	MeCH(CO ₂ H)	50	I	4-MeC ₆ H ₄	51, 127, 131
Br	2-ClC ₆ H ₄	125	I	4-MeOC ₆ H ₄	13, 51, 121, 123, 127
Br	3-FC ₆ H ₄	114	I	4-EtOC ₆ H ₄	13, 51, 123, 127
Br	4-FC ₆ H ₄	114, 125			
Br	Ph	124, 127	I		13
Br	2-MeC ₆ H ₄	113, 125	I		129
Br	4-MeC ₆ H ₄	51, 124, 127, 131	I	2-PhC ₆ H ₄	131, 132
Br		120	I	4-PhC ₆ H ₄	131
Br	2-Me ₂ NCH ₂ C ₆ H ₄	116	I	4-PhOC ₆ H ₄	13, 127
Br	2-Me ₂ NCH(Me)C ₆ H ₄	117	I	4-PhSC ₆ H ₄	13

Поли(дителлуриды) также окисляются галогенами. Так, при обработке поли(метилентеллурида) хлором^{91, 93} или бромом⁹¹ образуются бис(тригалогентеллуру)метаны.



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

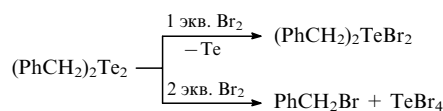
Взаимодействие бис{2-[*N*-(*n*-толил)аминометил]фенил}-дителлурида (**41**) с SO_2Cl_2 приводит к теллурациклу **42**.¹³⁴



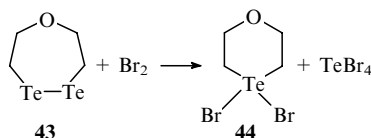
$\text{R} = 4\text{-MeC}_6\text{H}_4.$

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

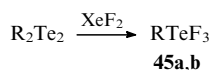
дами. При его обработке бромом в CCl_4 разрываются обе связи $\text{C}-\text{Te}$, что приводит к бензилбромиду и TeBr_4 .¹³⁵ При использовании менее одного эквивалента брома основным продуктом является дибензилтеллурдибромид.



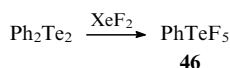
Аномально ведет себя также дителлурид **43**: при взаимодействии с бромом образуется теллурацикл **44**.¹³⁶



Для синтеза органилтеллуртрифторидов помимо фтора используют XeF_2 (см.^{133, 137, 138}) и ClF .^{138, 139} Дителлуриды с перфторированными органическими группами превращаются под действием XeF_2 в органилтеллуртрифториды **45**,^{133, 138} но дифенилдителлурид в тех же условиях переходит в фенилпентафтортеллур **46**.¹³⁷

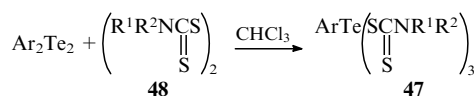


$\text{R} = \text{C}_2\text{F}_5$ (**a**), C_6F_5 (**b**).



Данные о реакции бис(пентафторэтил)дителлурида с ClF противоречивы. Одни исследователи¹³⁹ 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 TeClF_5), другие¹³⁸ 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 арилтеллуртрис(дитиокарбаматы) **47** были получены с почти количественными выходами при взаимодействии диарилдителлуридов с тиурамдисульфидом **48**.¹⁴⁰

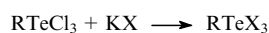


$\text{Ar} = \text{Ph}$, $4\text{-MeOC}_6\text{H}_4$; $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$, Et ; $\text{R}^1 - \text{R}^2 = (\text{CH}_2)_5$.

Окисление диарилдителлуридов тетраацетатом свинца приводит к арилтеллуртриацетатам.^{141–143} Существование этих соединений в растворе было доказано спектрами ЯМР ^1H , однако попытки их выделить были безуспешны, поскольку они быстро гидролизуются.

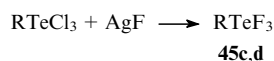
6. Реакции обмена анионоидных заместителей

Для получения σ -теллуранов RTeX_3 с различными анионоидными заместителями используют органилтеллуртрихлориды, атомы хлора в которых легко замещаются более нуклеофильными анионами X^- . Реакциями обмена был синтезирован ряд органилтеллуртрибромидов^{61, 73, 74, 82} и -теллуртрийодидов.^{13, 61, 73, 74, 82–95} Обмен осуществляется обычно под действием галогенидов калия в водно-метанольных (этанольных) растворах.



X	R	Ссыл-ки	X	R	Ссыл-ки
Br, I	4-Me ₂ NC ₆ H ₄	61	Br, I	4-ClC ₆ H ₄ COCH ₂	82
Br, I	3-Me-4-HOC ₆ H ₃	73	I	4-HOC ₆ H ₄	13
Br, I	2-Cl-4-HOC ₆ H ₃	74			
Br, I	3-Cl-4-HOC ₆ H ₃	74	I		95
Br, I	2-HOC ₆ H ₄ COCH ₂	82			
Br, I	3-MeOC ₆ H ₄ COCH ₂	82			

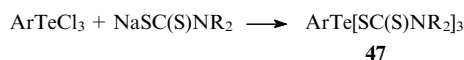
Реакция обмена была использована и для синтеза арилтеллуртрифторидов **45c, d**.⁵¹



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

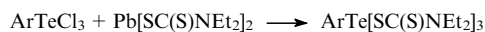
В подобную реакцию вводили MeTeI_3 , однако образовавшийся MeTeF_3 в чистом виде выделить не удалось.¹⁴⁴

Реакции обмена атомов хлора в органилтеллуртрихлоридах являются основными методами синтеза σ -теллуранов RTeX_3 , содержащих такие заместители, как SC(S)NR_2 , SP(S)(OR)_2 . Так, получение арилтрис(тиокарбамоилтио)-теллура(IV) **47** осуществляют обработкой растворов RTeCl_3 в CH_2Cl_2 , ацетоне или метаноле *N*-замещенными дитиокарбаматами натрия.^{116, 117, 140, 145, 146}



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

σ -Теллураны типа **47** получены также обменными реакциями арилтеллуртрихлоридов с $\text{Pb[SC(S)NEt}_2\text{]}_2$ в сухом бензоле.¹⁴⁷

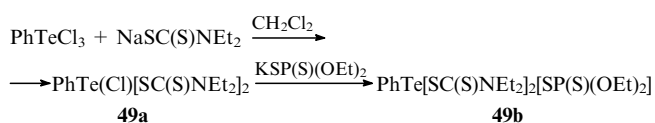


$\text{Ar} = \text{Ph}$, $4\text{-MeOC}_6\text{H}_4$, $4\text{-EtOC}_6\text{H}_4$, $3\text{-Me-4-MeOC}_6\text{H}_3$.

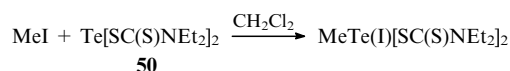
Следует отметить, что согласно данным спектроскопии ЯМР ^{125}Te и γ -резонансной спектроскопии¹⁴⁶ 2-(фенилазо)фенилтрис(тиокарбамоилтио)теллура(IV) **47** ($\text{Ar} = 2\text{-C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4$) весьма нестабилен и в растворах диссоциирует на 2-(фенилазо)фенилди(тиокарбамоилтио)-теллура(IV) и $[\text{R}_2\text{NC(S)S}]_2$.

Сведения о возможности существования смешанных органилтеллуртригалогенидов типа RTeX_2Y противоречивы (см. раздел II.7). Однако соединения подобного типа были получены при обработке арилтеллуртрихлоридов диалкилдитиокарбаматами натрия. Так, бис(*N,N*-диэтилтиокарбамоил)тиохлорфенилтеллура(IV) (**49a**) был получен с высоким выходом из PhTeCl_3 и NaSC(S)NEt_2 .¹⁴⁸ Обработка соединения **49a** *O,O*-диэтилдитиофосфатом калия приводит к смешанному σ -теллурану **49b**, строение которого установлено методом PCA.¹⁴⁸

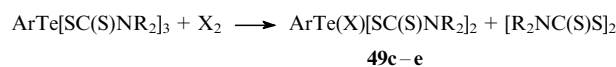
Смешанные σ -теллураны такого типа, образующиеся при взаимодействии PhTeCl_3 с солями, содержащими анионы $[\text{SC(S)NEt}_2]^-$, $[\text{P(S)(OR)}_2]^-$, $[\text{SC(S)OEt}]^-$, изучены в растворах с помощью спектроскопии ЯМР ^{13}C , ^{31}P , ^{125}Te (см.¹⁴⁸).



Другой подход к синтезу смешанных производных типа **49** основан на реакции окислительного присоединения иодистых алкилов к бис(*N,N*-диэтилтиокарбамоил)тиотеллуру(II) (**50**).¹⁴⁸

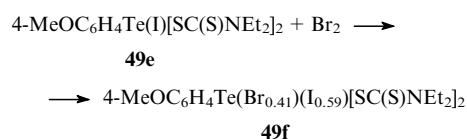


Синтез смешанных производных **49c–e** был осуществлен также взаимодействием арилтрис(*N,N*-диалкилтиокарбамоил)теллуридов с галогенами.^{149–151}

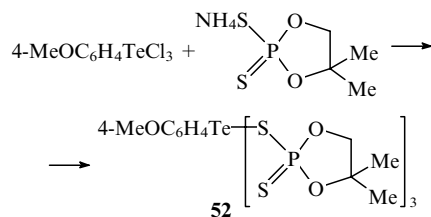
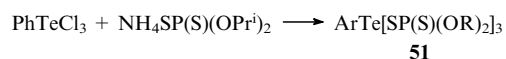


Соединение 49	Ar	R	X	Ссылки
c	Ph	Et	I	149
d	4-MeOC ₆ H ₄	Me	Br	150
e	4-MeOC ₆ H ₄	Et	I	151

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

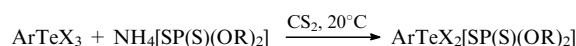


Реакции обмена атомов хлора в арилтеллуртрихлоридах использованы также для синтеза арилтрис(диалкокситиофосфорилтио)теллура (соединения **51, 52**).¹⁵²



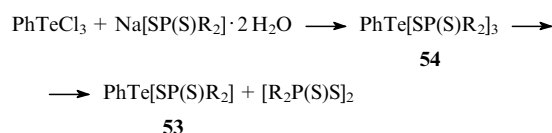
Соединения типа **51** были получены взаимодействием PhTe(OEt)₃ (приготовлен *in situ* из PhTeCl₃ и EtONa в EtOH) с HSP(S)(OPrⁱ)₃.¹⁵²

Как и в ряду производных дитиокарбаминовой кислоты, возможен синтез смешанных производных.¹⁵³



Ar = Ph, 4-MeOC₆H₄; X = Br, Cl; R = Me, Et, Prⁱ.

Попытки синтеза σ-теллуранов RTeX₃, содержащих в качестве лигандов группировки SP(S)R₂, в отличие от соединений с группировками SC(S)NR₂ и SP(S)(OR)₂, были безуспешны. Взаимодействие PhTeCl₃ с Na[SP(S)R₂] приводит только к диорганил(тиофосфорилтио)фенилтеллурам(II) **53**, очевидно, в результате распада промежуточно образующихся σ-теллуранов типа **54**.¹⁵⁴



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,¹¹⁵ что реакция, обратная симметризации, происходит в случае диарилтеллурдихлоридов.



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) эквимольной смеси реагентов. Для фенил- и 4-бромфенилтеллурдихлоридов требуются более жесткие условия: двукратный избыток TeCl₄ и длительное кипячение.

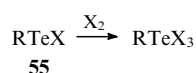
8. Другие методы

В данном разделе рассмотрены отдельные синтезы σ-теллуранов RTeX₃, изученные на немногих примерах и не имеющие препаративного значения.

Так, 3-метокси-4-гидроксифенилтеллуртрихлорид получен наряду с соответствующим теллурдихлоридом конденсацией *o*-крезола с TeOCl₂.¹⁵⁵ Никакой другой арилтеллуртрихлорид этим методом синтезирован не был.

Органилтеллуртригалогениды получены взаимодействием некоторых теллуриорганических соединений — органилтеллуригалогенидов, органилтеллурицианатов, диорганилтеллуридов и органилтеллуриновых кислот — с галогенами.

Окисление диорганилдителлуридов (см. раздел II.5) в органилтеллуртригалогениды протекает через промежуточное образование органилтеллуригалогенидов RTeX **55**.^{131, 156} Соединения этого типа, не содержащие координирующих заместителей, нестабильны и легко диспропорционируют на R₂TeX₂ и Te.¹⁵⁷ Некоторые группировки, способные за счет атомов N или O образовывать прочные внутримолекулярные координационные связи с атомом Te, стабилизируют теллуригалогениды **55**. Такое стабилизирующее влияние оказывают, например, группы NO₂, CHO, COR, CH=N, N=N, CH₂NR₂, находящиеся в положении 2 арильного или алкенильного заместителя.^{158, 159} Синтез соединений **55** может быть осуществлен не только путем окисления дителлуридов, но и другими методами,¹⁶⁰ поэтому реакцию окисления теллуригалогенидов **55** применяли для получения теллуртригалогенидов.^{161–169}

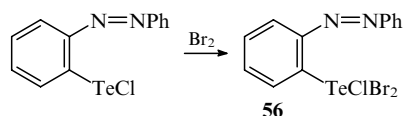


X	R	Ссылки
Cl	2-PhCOC ₆ H ₄	164
Cl	2-C ₆ H ₄ CH=NC ₆ H ₄ Me-4	165–167
Cl	2-C ₆ H ₄ CH=NPh	166, 167
Cl	2-C ₆ H ₄ CH=NC ₆ H ₄ OMe-4	166, 167
Cl	(2-C ₆ H ₄ CH=NCH ₂) ₂	168
Cl	PhCOCH=CH	169
Cl	PhCOCH=CPh	169
Br	2-NO ₂ C ₆ H ₄	161
Br	2-HOCC ₆ H ₄	162
Br	2-PhCOC ₆ H ₄	163
Br	2-C ₆ H ₄ CH=NC ₆ H ₄ Me-4	165–167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

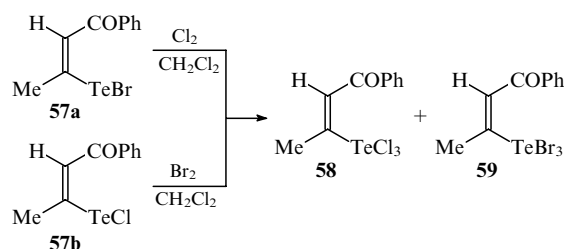
В реакции окислительного присоединения вместо хлора часто используют SO₂Cl₂.^{165–167} Некоторые теллуригалогениды

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

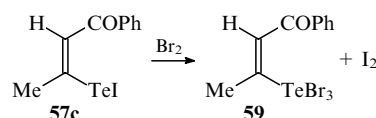
Арилтеллуриенилхлориды могут быть использованы для получения смешанных арилтеллуртригалогенидов ArTeX_2Y **56**.¹⁸



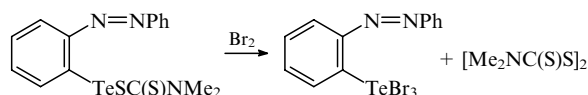
Попытки синтеза соединений типа **56**, исходя из 2-(галогенотеллуриенил)виниларилкетонов **57**, были безуспешны.¹⁶⁹ Так, реакция теллуриенилбромида **57a** с хлором приводит к смеси теллуртрибромида **58** и теллуртрибромида **59** в соотношении 2:1. При обработке теллуриенилхлорида **57b** бромом образуется смесь тех же соединений, но в соотношении 1:2.¹⁶⁹



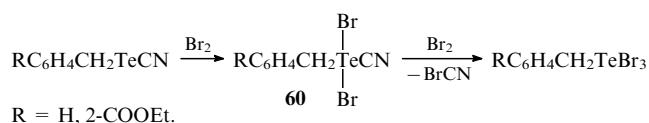
В то же время реакция окислительного присоединения брома к теллуриенилиодиду **57c** приводит к винилтеллуртрибромиду **59**.¹⁶⁹



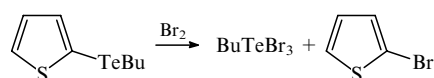
В аналогичную реакцию вступает [2-(*N,N*-диметилтиокарбамоилтеллуриенил)азобензол].¹⁴⁶



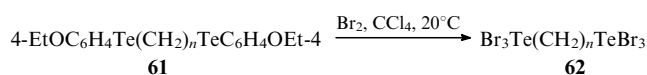
Взаимодействие бензилтеллурицианатов с двумя эквивалентами брома протекает с разрывом связи $\text{Te}-\text{CN}$ и образованием бензилтеллуртрибромидов.^{170, 171} Интермедиами в этой реакции являются, вероятно, σ -теллураны **60**.¹⁷⁰



Как известно,^{3, 4, 6, 7} диорганителлуриды R_2Te под действием галогенов образуют диорганителлурдигалогениды R_2TeX_2 . Однако реакции некоторых диорганителлуридов с галогенами протекают с расщеплением одной из связей $\text{C}-\text{Te}$, что приводит к соответствующим органилтеллуртригалогенидам. Так, из бутилтиофен-2-илтеллурида получается бутилтеллуртрибромид.¹⁷²

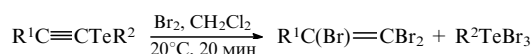


Соединение **61** расщепляется под действием брома в CCl_4 , давая бис(теллуртрибромид) **62**.¹⁷³



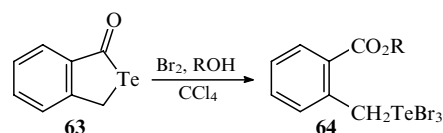
$n = 6$ (42%), 10 (40%).

Теллурамещенные алкины присоединяют бром с одновременным элиминированием теллуртрибромида.¹⁷⁴



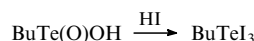
$\text{R}^1 = \text{Ph}, \text{C}_5\text{H}_{11}, 4\text{-BrC}_6\text{H}_4, \text{R}^2 = \text{Bu}; \text{R}^1 = \text{Ph}, \text{R}^2 = 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4.$

Расщепление связи $\text{C}-\text{Te}$ происходит при взаимодействии с бромом теллурифталлида **63**.¹⁷¹ Если в реакционной смеси присутствуют спирты, продуктами реакции являются 2-алкоксикарбонилбензилтеллуртрибромиды **64**.¹⁷¹



$\text{R} = \text{Me}, \text{Et}.$

Теллуриновые кислоты при взаимодействии с HI превращаются в органилтеллуртрииодиды. Так, теллуриновая кислота, которая входит в состав комплексов $\text{Bu}_2\text{TeO} \cdot 3 \text{BuTe}(\text{O})\text{OH}$ и $2(\text{Bu}_2\text{TeO}) \cdot \text{BuTe}(\text{O})\text{OH}$, полученных при окислении дибутилтеллурида, при реакции с HI превращается в бутилтеллуртрииодид.¹⁷⁵



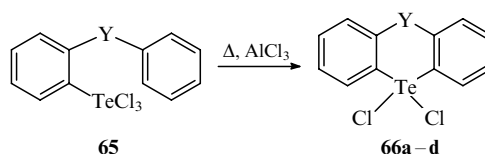
III. Реакции σ -теллуранов RTeX_3

Реакции σ -теллуранов RTeX_3 изучены в основном на примере теллуртрихлоридов. Некоторые из них протекают с сохранением координационного числа атома теллура.[†]

1. Реакции трансформации σ -теллуранов RTeX_3 в σ -теллураны R_2TeX_2

В результате трансформации σ -теллуранов RTeX_3 в соединения R_2TeX_2 координационное число атома теллура не изменяется, но число связей $\text{C}-\text{Te}$ увеличивается на одну. Эти реакции являются важными препаративными методами синтеза σ -теллуранов $\text{R}^1\text{R}^2\text{TeCl}_2$ (более ранние сведения представлены в работах^{3, 4, 6, 7}). Поскольку арилтеллуртрихлориды обладают электрофильными свойствами, они вступают в те же реакции, что и TeCl_4 : реагируют с различными элементоорганическими соединениями, образуя симметричные и несимметричные теллурдихлориды $\text{R}^1\text{R}^2\text{TeCl}_2$; вступают в реакции электрофильного замещения с активированными ароматами, давая диарилтеллурдихлориды $\text{Ar}^1\text{Ar}^2\text{TeCl}_2$; реагируют с соединениями с активной метиленовой группой, приводя в случае кетонов к σ -теллуранам $\text{ArTeCl}_2\text{CH}_2\text{COR}$; присоединяются к двойным и тройным связям. Однако арилтеллуртрихлориды более слабые электрофильные агенты по сравнению с TeCl_4 , поэтому перечисленные выше реакции протекают в более жестких условиях.

Особый интерес представляют реакции внутримолекулярной циклизации арил- и арилвинилтеллуртрихлоридов, приводящие к различным шести- и пятичленным теллуросодержащим гетероциклам.¹⁷⁶ Так, термическая или катализируемая AlCl_3 циклизация арилтеллуртрихлоридов **65** приводит к производным четырехкоординированного тел-

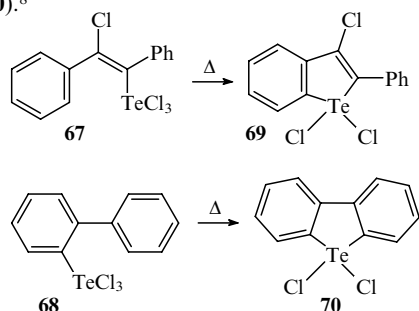


$\text{Y} = \text{O}$ (a), S (b), NH (c), CH_2 (d).

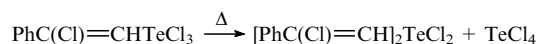
[†] Реакции обмена анионоидных заместителей рассмотрены в разделе II.6.

лура — феноксателлурину **66a**,⁵⁶ тиофеноксателлурину **66b**,¹³ фентеллуразину **66с**,²⁰ теллуроксантену **66d**.²⁶

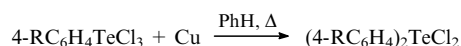
Нагреванием при высоких температурах теллуртрихлоридов **67** и **68** были синтезированы 1,1,3-трихлор-2-фенилбензо[*b*]теллурофен (**69**)¹⁷⁷ и 1,1-дихлордибензотеллурофен (**70**).⁸



Арилтеллуртрихлориды и винилтеллуртрихлориды могут быть превращены в соответствующие теллурдихлориды с помощью реакции симметризации. Так, 2-хлор-2-фенилвинилтеллуртрихлорид элиминирует молекулу TeCl_4 при нагревании его растворов в EtOH или AcOH .¹¹⁰

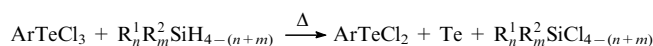


Арилтеллуртрихлориды спонтанно не симметризируются. Они превращаются в диарилтеллурдихлориды только при кипячении бензольных растворов арилтеллуртрихлоридов в присутствии медного порошка (выходы 60–70%).¹¹⁵



$\text{R} = \text{OMe}, \text{OEt}$.

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



$\text{Ar} = \text{Ph}, 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4, 4\text{-EtOC}_6\text{H}_4$; $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Ph}, \text{C}_6\text{H}_{13}, \text{Me}$;
 $n = 1, 2; m = 1, 2$.

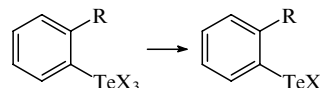
Некоторые реакции σ -теллуранов RTeX_3 протекают с уменьшением координационного числа атома Te до 2 (реакции восстановления) или 3 (реакции гидролиза).

2. Восстановление арилтеллуртригалогенидов до арилтеллуригалогенидов[‡]

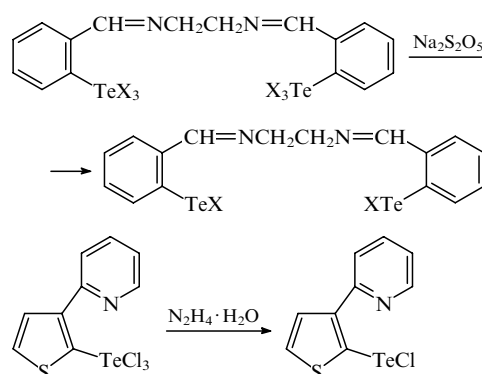
Восстановление арилтеллуртрихлоридов приводит к различным продуктам в зависимости от строения органических лигандов. Арилтеллуртригалогениды, содержащие координирующие заместители в *o*-положении, восстанавливаются до арилтеллуригалогенидов; органилтеллуртригалогениды, в которых отсутствуют такие заместители,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

Арилтеллуртригалогениды, содержащие в *o*-положении группировки $\text{CH}=\text{N}$,^{23, 24, 120, 168} $\text{N}=\text{N}$,¹⁸ NO_2 ,¹⁶¹ CH_2NMe_2 ,¹¹⁶ $\text{CH}(\text{Me})\text{NMe}_2$ (см.¹¹⁷), восстанавливаются до арилтеллуригалогенидов. В качестве восстановителей

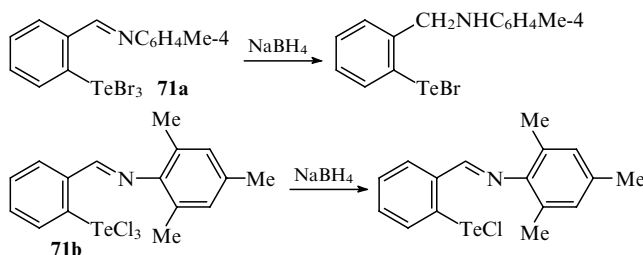
используют гидразингидрат,^{23, 24, 116, 117, 120} NaBH_4 ,¹⁸ NaHSO_3 ,¹⁶¹ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$.¹⁶⁸



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
$\text{N} = \text{NPh}$	NaBH_4	18
NO_2	NaHSO_3	161
CH_2NMe_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-трибромтеллурофенилметилиден)-4-метиланилина (**71a**) под действием боргидрида натрия восстанавливаются как группа TeBr_3 , так и азометиновая связь,¹³⁴ тогда как в пространственно затрудненном (2-трихлортеллурофенилметилиден)-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%.

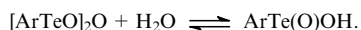


$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$.

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

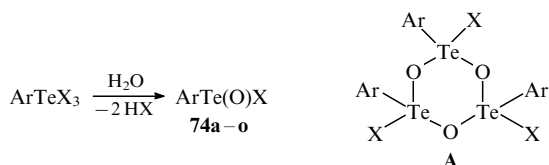
[‡] Восстановление органилтеллуртригалогенидов до дителлуридов в настоящем обзоре не рассматривается, поскольку эти реакции недавно подробно обсуждены в обзоре¹⁷⁹.

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

**73****72**

Предполагают, что это равновесие сдвигается вправо только в сильноокислой среде. В присутствии слабых кислот (например, AsOH) конечными продуктами гидролиза арилтеллуртригалогенидов являются ангидриды **73**.^{129, 180–182}

Арилтеллуртрихлориды и -трибромиды под действием холодной воды подвергаются частичному гидролизу с образованием арилтеллуросогалогенидов **74**.^{46, 63, 180, 181, 183} Арилтеллуртриодиды инертны к действию холодной воды; при повышенных температурах в большинстве случаев гидролиз приводит к неидентифицированным соединениям. Плохая растворимость арилтеллуросогалогенидов в обычных органических растворителях объясняется¹⁸¹ тем, что они имеют тримерную структуру **A**. Попытки выделения возможных промежуточных продуктов частичного гидролиза — соединений $(\text{ArTeX}_2)_2\text{O}$ — были безуспешными.



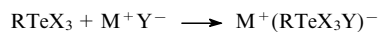
Соединение 74	X	R	Ссылки
a	Cl	Ph	180
b	Cl	4-HOC ₆ H ₄	46
c	Cl	4-MeOC ₆ H ₄	46, 180, 183
d	Cl	4-EtOC ₆ H ₄	46, 180, 181, 183
e	Cl	3,4-(MeO) ₂ C ₆ H ₃	183
f	Cl	4-PhOC ₆ H ₄	180
g	Cl		180
h	Cl		63
i	Cl		63
j	Cl		63
k	Br	Ph	180, 181
l	Br	4-MeOC ₆ H ₄	180
m	Br	4-EtOC ₆ H ₄	180, 181
n	Br	4-PhOC ₆ H ₄	180
o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

Арилтеллуросохлориды **74a,c,d** получались также при обработке соответствующих арилтеллуртрихлоридов моногидратом 2-фенилиодонийбензоата.¹⁸⁴

Алкилтеллуросогалогениды RTe(O)X ($\text{R} = \text{Me}$; $\text{X} = \text{Cl}$, Br , I ; $\text{R} = \text{Et}$, $\text{X} = \text{I}$)¹⁸⁵ и ангидриды $[\text{RTe(O)}]_2\text{O}$ ($\text{R} = \text{C}_8\text{H}_{17}$, $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$)¹⁸⁶ 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.¹⁸⁷

4. Синтез солей, содержащих органилтетрагалогентеллуридные анионы

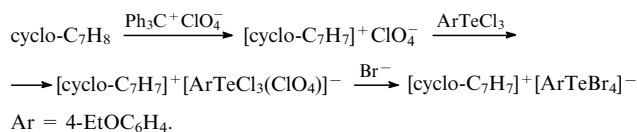
В реакциях, которые приводят к солям, содержащим органилтетрагалогентеллуридные анионы, и в реакциях комплекссообразования происходит увеличение координационного числа атома теллура. Различные органилтеллуртригалогениды при взаимодействии с ониевыми солями в органических растворителях (MeOH , CHCl_3) образуют соли, содержащие органилтетрагалогентеллуридные анионы.^{181, 187–192}

**75**

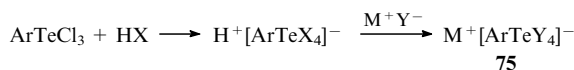
R	X	Y	M	Ссылки
Me	I	Br	Me_3Te	187
Me	Br	Br	Me_3Te	187
Me	Br	I	Me_3Te	187
Me	Cl	Br	Et_4N	188
Ph	Cl	Cl	Et_4N	189
Ph	Cl	Cl	$\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Ph}$	190
Ph	Cl	Cl	Ph_4P	190
Ph	Cl	Cl	Ph_4As	181, 189
Ph	Cl	Cl	Ph_3Se	189
Ph	Cl	Cl	Ph_2I	189
Ph	Cl	Cl	$\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}$	181
Ph	Cl	Br	Ph_3PMe	190
Ph	Cl	Br	$\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CO}_2\text{Et}$	190
Ph	Cl	Br	Ph_3Te	190
Ph	Cl	Br	cyclo-C ₇ H ₇	190
Ph	Cl	I	Bu_4N	191
Ph	Br	Br	Me_4N	189
Ph	Br	Br	Et_4N	189
Ph	Br	Br	Ph_3PMe	190
Ph	Br	Br	Ph_4P	190
Ph	Br	Br	$\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CO}_2\text{Et}$	190
Ph	Br	Br	Ph_3S	189
Ph	Br	Br	Ph_2I	189
Ph	Br	Br	cyclo-C ₇ H ₇	190
Ph	I	I	Pr_4N	189
Ph	I	I	Me_3S	189
Ph	I	Cl	$\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Ph}$	190
Ph	I	Br	cyclo-C ₇ H ₇	190
4-EtOC ₆ H ₄	Cl	Cl	Me_4N	189
4-EtOC ₆ H ₄	Cl	Cl	$\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}$	181
4-EtOC ₆ H ₄	Cl	Cl	$\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Ph}$	190
4-EtOC ₆ H ₄	Cl	Cl	Ph_4P	190
4-EtOC ₆ H ₄	Cl	Cl	Ph_4As	189
4-EtOC ₆ H ₄	Cl	Cl	Ph_3Se	189
4-EtOC ₆ H ₄	Cl	Cl	Ph_2I	189
4-EtOC ₆ H ₄	Cl	Br	Ph_3P	190
4-EtOC ₆ H ₄	Cl	Br	$\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CO}_2\text{Et}$	190
4-EtOC ₆ H ₄	Cl	Br	cyclo-C ₇ H ₇	190
4-EtOC ₆ H ₄	Br	Br	Et_4N	189
4-EtOC ₆ H ₄	Br	Br	Ph_3PMe	189
4-EtOC ₆ H ₄	Br	Br	$\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CO}_2\text{Et}$	189
4-EtOC ₆ H ₄	Br	Br	Ph_4P	189
4-EtOC ₆ H ₄	Br	Br	Ph_3S	189
4-EtOC ₆ H ₄	Br	Br	Ph_2I	189
4-EtOC ₆ H ₄	Br	Br	cyclo-C ₇ H ₇	190
4-EtOC ₆ H ₄	Br	Cl	$\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Ph}$	190
4-EtOC ₆ H ₄	I	I	Pr_4N	189
4-EtOC ₆ H ₄	I	I	Me_3S	189
4-EtOC ₆ H ₄	I	Cl	$\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Ph}$	190
4-EtOC ₆ H ₄	I	Br	cyclo-C ₇ H ₇	190
4-PhOC ₆ H ₄	Cl	Cl	Et_2NH_2	192

4-Этоксифенилтетрабромтеллуриды тропилия получен обработкой соответствующего арилтеллуртрихлорида пер-

хлоратом тропилия с последующей реакцией анионного обмена.¹⁹⁰



Взаимодействие арилтеллуртригалогенидов с ониевыми солями в водных растворах галогенводородных кислот также приводит к солям **75** с высокими выходами.^{189, 190}



Ar = Ph, 4-EtOC₆H₄; X = Cl, Br; M = cyclo-C₇H₇, Ph₃PM₆, Ph₃PC₆H₄CO₂Et.

5. Реакции комплексообразования

σ-Теллураны RTeX₃ в реакциях комплексообразования играют роль кислот Льюиса. В отличие от тетрагалогенидов теллура, для которых характерно образование аддуктов 2 : 1,¹⁹³ органилтеллуртригалогениды дают в основном комплексы состава 1 : 1.

Арилтеллуртрихлориды ArTeCl₃ (Ar = Ph, 4-MeC₆H₄, 4-MeOC₆H₄, 4-EtOC₆H₄, 4-PhOC₆H₄)^{125–128} образуют комплексы состава 1 : 1 с пиридином, пиколинами,^{125–128} N-оксидами пиридина и пиколина.^{194–197} Комплексы с пиридином и пиколинами ведут себя в растворе нитрометана как электролиты (1 : 1) и имеют, вероятно, строение [ArTeCl₂·L]⁺Cl[–] (см.¹⁹⁴). Комплексы с N-оксидами являются слабыми электролитами, отвечающими формуле ArTeCl₃·L.¹⁹⁴

Помимо комплексов с указанными выше лигандами, в индивидуальном состоянии выделены комплексы арилтеллуртрихлоридов с рядом других азот-, а также фосфор- и кислородсодержащих оснований: триметил(этил)амином,^{195–197} α-нафтиламином,¹⁹⁵ этилендиамином,¹⁹⁵ бензимидазолом,^{195–197} бензотиазолом,^{195, 196} 2,2'-бипиридином,^{195, 197} 1,10-фенантролином,^{196, 197} трифенилфосфин-ом,¹⁹⁵ трифенилфосфиноксидом,^{195–197} трифенилфосфин-сульфидом,¹⁹⁵ трифениларсиноксидом,^{195–197} диметилсульфоксидом.^{195–197} Эти комплексы имеют состав 1 : 1. Методом калориметрического титрования в бензоле исследован состав и определена энтальпия образования комплекса PhTeCl₃ с (C₆H₁₃)₂SO.¹⁹⁸ Судя по величинам энтальпий образования, акцепторная способность тетракоординированных производных теллура падает в ряду TeCl₄ > PhTeCl₃ > Ph₂TeCl₂.¹⁹⁸

Следует отметить, что в работе¹⁹⁹, в отличие от приведенных выше данных,^{194–197} комплексам арилтеллуртрихлоридов с бидентатными лигандами (бипиридил, фенантролин) приписан состав 1 : 1, а комплексам с монодентатными лигандами (пиридин, N-оксид пиридина, (C₈H₁₇)₃P=O) — состав 2 : 1.

Органилтеллуртригалогениды проявляют акцепторные свойства и по отношению к серосодержащим донорам. Показано,²⁰⁰ что арилтеллуртригалогениды 4-EtOC₆H₄TeX₃ (X = Cl, Br, I), подобно тетрагалогенидам теллура, взаимодействуют с тетраметилтиоуреамдисульфидом; при этом происходит экстракция одного атома серы и образуются комплексы арилтеллуртригалогенидов с тетраметилтиоуреамдисульфидом состава 2 : 1.

Комплексы RTeCl₃ и RTeBr₃ (R = Me, Et, 4-MeOC₆H₄, 4-EtOC₆H₄) с тетраметилтиоуреиной^{130, 195, 201} состава 1 : 1 по данным ИК-спектров и ЯМР ¹H имеют квадратно-пирамидальную структуру с органическими заместителями в апикальном положении; три атома галогена и S-координированная молекула лиганда находятся в основании пирамиды.^{130, 201} Взаимодействие фенилтеллуртригалогенидов с

тиоуреиной в водно-метанольном растворе сопровождается²⁰² восстановлением Te(IV) и образованием комплексов PhTeX₃·(NH₂)₂CS.

Другой тип серосодержащих лигандов, образующих с арилтеллуртригалогенидами 4-RC₆H₄TeX₃ (R = H, Me, MeO, EtO, PhO, PhS; X = Cl, Br, I) комплексы состава 1 : 1, — тетраметил- (см.¹²⁴) и тетраэтилдитиооксамиды ArTeX₃·C(S)(NR₂)C(S)(NR₂) (R = Me, Et).¹²³ Длинноволновые ИК-спектры и спектры КР свидетельствуют в пользу октаэдрического строения комплексов, содержащих бидентатные лиганды, координированные по атомам серы тиюкарбонильных групп.

Как показано измерениями дипольных моментов (в бензоле), арилтеллуртрихлориды с донорами типа Ph₃P=X (X — неподеленная электронная пара, O, S, Se) и PhP(O)Me₂ образуют комплексы 1 : 1.²⁰³ Анализ величин дипольных моментов свидетельствует о донорно-акцепторном характере связи между компонентами комплексов. Координационный узел комплекса представляет собой псевдооктаэдр, в котором донор находится в *цис*-положении к неподеленной электронной паре теллура и в *транс*-положении по отношению к атому хлора. Следует отметить, что реакции 4-RC₆H₄TeCl₃ (R = H, OH, OMe) с тиосемикарбазонами бензальдегида, ацетофенона, салицилового альдегида и 2-гидроксиацетофенона приводят к трехкоординированным комплексам Te(II) ионного типа [ArTe(TSK)₂]⁺Cl[–] (TSK — соответствующий тиосемикарбазон) с координацией атома Te через атом серы.²⁰⁴

При взаимодействии с сильными кислотами Льюиса органилтеллуртрихлориды выступают в качестве доноров. Это имеет место, в частности, в реакциях органилтеллуртрихлоридов RTeCl₃ (R = Me, Et, 4-MeOC₆H₄) с SbCl₅.¹¹⁹ Образующиеся комплексы имеют состав 1 : 1. Комплексам [RTeCl₂]⁺SbCl₆[–] приписано ионное строение на основании подобия их ИК-спектров спектрам ионных комплексов RSeCl₃·AlCl₃ и наличия полос, характерных для иона SbCl₆[–].

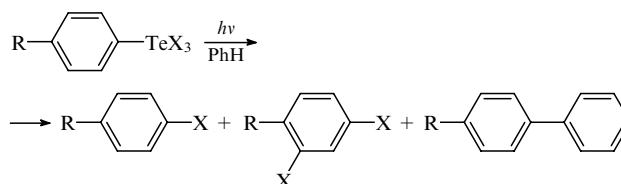
Величины энтальпий образования комплексов четырехкоординированных производных теллура с AlBr₃ (состав 1 : 1)¹⁹⁸ свидетельствуют о повышении донорной способности атома теллура в ряду TeCl₄ < PhTeCl₃ < Ph₂TeCl₂.

6. Реакции детеллурирования

Для σ-теллуранов RTeX₃ характерны также реакции элиминирования теллура (реакция детеллурирования). Некоторые из них представляют определенный интерес в препаративном отношении. Реакции детеллурирования осуществляют путем пиролиза или фотолиза, действием никеля Ренея, солей Pd(II), окислителей и некоторых реагентов нуклеофильного характера.

2-Хлорэтил-⁹⁷ и 2-хлорпропилтеллуртрихлориды⁹⁶ 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.⁹⁶

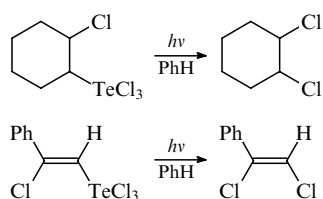
По-иному протекает фотолиз органилтеллуртригалогенидов.^{101, 205} Облучение растворов этих соединений в бензоле приводит к органическому галогенпроизводному, причем атомы галогенов занимают положение, с которым ранее была связана теллурсодержащая функция (*unco*-замещение).



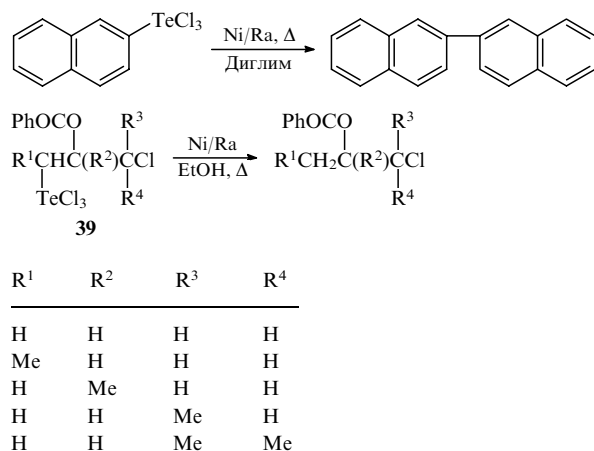
R = MeO, Me, H; X = Cl, Br, OAc.

Так, при облучении раствора 4-метоксифенилтеллуртрихлорида 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-метоксифенилтеллуртрибромида дает 4-метоксибромбензол с общим выходом 30%, а облучение раствора 4-метоксифенилтеллуртриацетата (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 σ -теллуранов с бензолом.^{101, 205} Выходы арилгалогенидов понижаются по мере уменьшения донорных свойств заместителей в арильных группах σ -теллуранов.

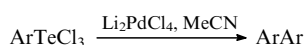
Аналогично реагируют циклоалкил- и винилтеллуртрихлориды.^{101, 205} В последнем случае реакция протекает с сохранением геометрической конфигурации исходного олефина.



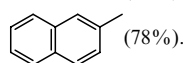
Арилтеллуртрихлориды детеллурируются при нагревании с никелем Ренея (Ni/Ra) в диглиме с образованием биариллов.⁷¹ Эта реакция протекает, очевидно, через первоначальное восстановление теллуртрихлоридов в дителлуриды с последующим элиминированием теллура.¹⁰⁷ Детеллурирование (β -ацилокси- γ -хлоралкил)теллуртрихлоридов типа **39** под действием никеля Ренея приводит к эфирам хлоргидринов с выходом 26–78%.¹⁰⁷



Образование биариллов происходит также при обработке арилтеллуртрихлоридов $PdCl_2$ и $NaOAc$ в $AcOH$ (см.⁴⁹) или Li_2PdCl_4 в $MeCN$.²⁰⁶ Второй реагент эффективнее первого. Образованию биариллов способствует наличие донорных заместителей в арильных группах.

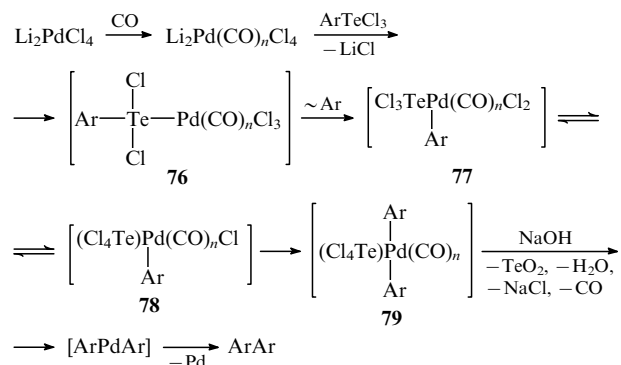


$Ar = 4-MeOC_6H_4$ (54%), $4-BuOC_6H_4$ (26%), $4-PhOC_6H_4$ (29%),

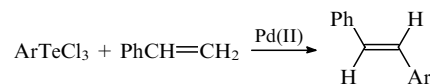


Проведение реакции в атмосфере CO существенно не сказывается на выходах биариллов, но значительно ускоряет реакцию.²⁰⁶ Однако хорошие выходы биариллов достигаются только после обработки реакционной смеси водным раствором $NaOH$, в этом случае в качестве побочных продуктов получают карбоновые кислоты.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

обусловлено образованием активных интермедиатов **76**–**79** со связями $Pd-CO$.²⁰⁶

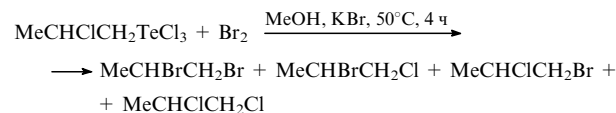


Обработка смеси арилтеллуртрихлоридов, $PdCl_2$ и $NaOAc$ в $AcOH$ десятикратным избытком стирола приводит к *транс*-стильбенам с довольно низкими выходами (7–38%) наряду со следовыми количествами биариллов.⁴⁹ Следует отметить, что выходы стильбенов при использовании арилтеллуртрихлоридов ниже, чем при использовании диарилтеллурдихлоридов, содержащих те же заместители.

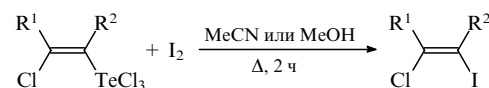


$Ar = Ph, 4-MeC_6H_4, 4-MeOC_6H_4$.

Реакции детеллурирования органилтеллуртригалогенидов различных типов происходят также под действием галогенов и приводят к соответствующим органилгалогенидам (реакции галодетеллурирования).^{96, 111, 207} Впервые реакция галодетеллурирования была, вероятно, обнаружена при обработке 2-хлорпропилтеллуртрихлорида бромом.⁹⁶



Иоддетеллурирование (*Z*)-2-хлорвинилтеллуртрихлоридов протекает с сохранением конфигурации исходных олефинов и приводит к (*Z*)-хлориодалкенам с выходами 40–94%.¹¹¹



$R^1 = Ph, R^2 = H, Me, Et, Ph; R^1 = CH_2OH, R^2 = H$.

Реакции бромдетеллурирования возможны только при обработке винилтеллуртрихлоридов *N*-бромсукцинимидом в присутствии $AlCl_3$.¹¹¹

Иоддетеллурирование под действием иода арилтеллуртрихлоридов, содержащих донорные заместители, эффективно протекает только в присутствии фторидов калия, цезия, аммония или хлорида ртути(II), $SbCl_5$.²⁰⁷ При этом арилиодиды получают с выходами, превышающими 80%. Однако при взаимодействии фенил- и 4-бромфенилтеллуртрихлоридов с иодом в идентичных условиях арилиодиды образуются с очень низкими выходами; этот факт свидетельствует об электрофильном характере реакции.²⁰⁷ Каталитическое действие фторид-ионов основано, вероятно, на образовании интермедиатов типа $[ArTeCl_3F_2]^-$, 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.²⁰⁷

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

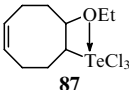
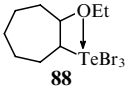
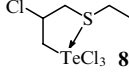
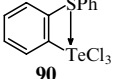
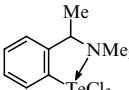
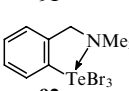
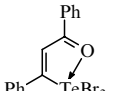
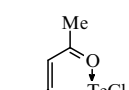
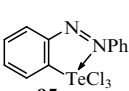
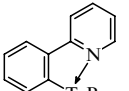
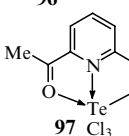
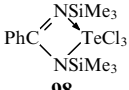
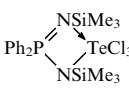
Степень ассоциации и, главное, геометрия молекул органилтеллуртригалогенидов существенно изменяются при наличии в них заместителей, содержащих донорные атомы (кислород, азот, сера), способные к внутримолекулярной координации с атомом теллура. Результаты рентгеноструктурного исследования таких соединений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

8-Этоксид-4-циклооктенилтеллуртрихлорид (**87**) имеет, подобно другим органилтеллуртрихлоридам, 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 \AA), и атом кислорода (в других σ -теллуранах RTeCl_3 в основании пирамиды находятся четыре атома хлора, два из которых являются мостиковыми). Расстояние $\text{Te}\cdots\text{O}$ (2.419 \AA) значительно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов теллура и кислорода (3.60 \AA). В кристаллах обнаружены также очень слабые вторичные связи $\text{Te}\cdots\text{Cl}$ (3.558 \AA), соединяющие молекулы в димеры. Аналогичным строением обладают, вероятно, 2-этоксидциклогептилтеллуртрибромид (**88**),²²² 2-хлор-3-(аллилтио)пропилтеллуртрихлорид (**89**)¹⁰⁶ и 2-(фенилтио)фенилтеллуртрихлорид (**90**).²²³

Органилтеллуртригалогениды **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 \AA (теллуртрихлорид **91**) и 3.596 – 3.896 \AA (теллуртрибромиды **92**, **93**, **96**) значительно меньше длин 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 \AA . При этом гибридизация атома азота слабо влияет на длины координационных связей.

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

Таблица 2. Средние значения длин связей (\AA) и валентных углов (град) в молекулах σ -теллуранов RTeX_3 с внутримолекулярными координационными связями.

Соединение	Длина связи			Валентный угол		Ссылки
	C—Te	Te—X	Y...Te ^a	CTeX	XTeX	
 87	2.172	2.505, 2.481, 2.355	2.419	93.7	176.2	105
 88	2.29	2.665, 2.653, 2.502	2.49	95.1	172.9	222
 89	2.139	2.555, 2.453, 2.424	2.763	87.9	168.9	106
 90	2.108	2.324, 2.477, 2.497	2.972	90.02	174.9	223
 91	2.078	2.538, 2.465, 2.447	2.406	92.6	175.4	117
 92	2.12	2.758, 2.633, 2.632	2.42	92.4	178.7	116
 93	2.175	2.661, 2.659, 2.513	2.362	95.0	—	169
 94	2.135	2.516, 2.486, 2.364	2.438	92.4	172.8	224
 95	2.114	2.491, 2.483, 2.406	2.417	92.9	171.7	57
 96	2.110	2.673, 2.658, 2.589	2.244	92.5	172.4	24
 97	2.129	2.500, 2.491, 2.438	2.402, ^b 2.878 ^c	88.4	171.3	83
 98	2.096, 2.192 ^d	2.489, 2.479, 2.434	—	—	172.1	32
 99	2.056, 2.185 ^d	2.550, 2.496, 2.488	—	—	177.1	225

^a Y = O, S или N. ^b Длина координационной связи $\text{N}\rightarrow\text{Te}$; ^c длина координационной связи $\text{O}\rightarrow\text{Te}$; ^d приведены длины связей $\text{N}-\text{Te}$; ^e в комплексе с CH_2Cl_2 .

ствующих элементов (Te, N 2.07 \AA ; Te, O 2.03 \AA), однако намного меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов этих элементов (Te, N 3.70 \AA ; Te, O 3.60 \AA (см.²²¹)). Наличие

Таблица 3. Длины связей (Å) и валентные углы (град) в молекулах σ -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	вторичные связи		
a	Ph	Et	S_2CNEt_2	2.124	2.606–2.816; ^b 3.228	—	—	144.6	226, 227
b	Ph	Et	$S_2P(OEt)_2$	2.14	2.674–2.700 ^c	2.708, 3.436	—	148.0	148
c	4-MeOC ₆ H ₄	Me	Br ^d	2.145	2.623–2.717 ^c	2.890	3.751(Te...C)	107.20	150
d	Me	Et	I	2.115	2.618–2.723 ^c	3.117	—	—	148
e	Ph	Et	I	2.153	2.625–2.716 ^c	3.126 ^e	3.823, 3.598 (Te...S)	166.1, 154.8	149
f	4-MeOC ₆ H ₄	Et	I	2.211	2.626–2.733 ^c	3.169	3.569 (Te...I)	176.7	151
g	4-MeOC ₆ H ₄	Et	$I_{0.59}Br_{0.41}$ (см. ^f)	2.151	2.624–2.728 ^c	3.164, ^g 2.904 ^h	3.558 (Te...I), 3.476 (Te...Br)	174.9, 176.3	151

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

координационных связей Te→N, Te→O подтверждается также данными ИК-спектроскопии.

В табл. 2 представлены и некоторые данные по органилтеллуртрихлоридам, содержащим связи N→TeCl₃ (соединения **98, 99**). Длины связей N→Te в них близки между собой, отличаясь всего на 0.1–0.12 Å. Четырехчленное кольцо PN₂Te в соединении **99** практически плоское; атомы азота выходят из плоскости на ~0.05 Å.²²⁵

σ -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,^{226, 227} а в бис(дитиокарбамато)(дитиофосфатном) производном **100b** место второго аксиального лиганда занимает один из атомов серы группы $S_2P(OEt)_2$.¹⁴⁸ В остальных соединениях роль второго аксиального лиганда выполняет неподеленная электронная пара атома теллура¹⁴⁸ или один из атомов соседней молекулы.^{149–151} Соединения **100a,b,d** мономерны, а соединения **100c,e–g**^{149–151} 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 полиэдр при атоме теллура достраивается за счет слабо π -координированного дитиокарбаматного лиганда соседней молекулы,¹⁵⁰ а в соединении **100g** — за счет атома брома (иода).¹⁵¹

Наличие в (4-метоксифенил)дибромом(О,О'-диметилдитиофосфато)теллура(IV) — (4-MeOC₆H₄)Te[S₂P(OMe)₂]₂Br₂ — 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 *цис*-положении друг к другу, и атомами серы дитиофосфатного лиганда (длины связей Te—S 2.632, 2.728 Å) в основании пирамиды.¹⁵³ 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 σ -теллуранов RTeX₃ использованы также спектроскопия ЯКР²²⁸ и γ -резонансная спектроскопия.^{146, 229–232} Величины изомерных химических сдвигов арилтеллуртрихлоридов, -трибромидов, -трийодидов, лежащие в области 0.9–1.0 мм·с⁻¹, значительно больше, чем у соответствующих диарилтеллурдигалогенидов, и близки к значениям для тетрагалогенидов теллура.²²⁹ Величины квадрупольного расщепления (5.9–9.3 мм·с⁻¹) уменьшаются в ряду хлориды > бромиды > иодиды.

2. Строение органилтеллуртригалогенидов в растворах. Спектры ЯМР ¹²⁵Te и дипольные моменты

Данные по электропроводности растворов органилтеллуртрихлоридов RTeCl₃ в MeCN, PhNO₂ и Me₂CO^{73, 74, 194, 233} свидетельствуют о том, что они не диссоциируют на ионы. Органилтеллуртрибромиды и -трийодиды в этих же растворителях по данным работ^{73, 74} диссоциируют на ионы (RTeX₂⁺ и X⁻), хотя в работе²³⁴ утверждается, что MeTeBr₃ в нитробензоле не является электролитом. В то же время арилтеллуртригалогениды, содержащие в ядре аминок(диметиламино)группы, независимо от природы галогена в перечисленных выше растворителях ведут себя как электролиты типа 1:1.^{61, 62} Это обусловлено, вероятно, большей полярностью связей Te—Hal в них из-за наличия сильных электронодонорных групп.

Результаты криоскопических исследований органилтеллуртригалогенидов в общем согласуются с данными по электропроводности. Арилтеллуртрихлориды (за исключением аминок(диметиламино)производных) мономерны в растворах, но с повышением концентрации слабо ассоциируются,^{74, 194, 233} а -трибромиды и -трийодиды частично диссоциированы.^{61, 62, 73, 74} В случае же метилтеллуртригалогенидов в бензоле существует равновесие мономер-димер,^{118, 234} причем метилтеллуртрибромид более ассоциирован, чем соответствующий трихлорид.

Представленные выше данные согласуются с результатами спектрального изучения органилтеллуртригалогенидов. Данные по спектрам ЯМР ¹²⁵Te σ -теллуранов RTeX₃ приведены в табл. 4.

Химические сдвиги алкилтеллуртригалогенидов лежат в диапазоне 647–1204 м.д., а арилтеллуртригалогенидов — 892–1234 м.д. В теллуртрихлоридах, содержащих в органическом лиганде карбонильную группу, наблюдается существенное смещение резонанса ¹²⁵Te в слабое поле (1372–1632 м.д.) по сравнению с алкилтеллуртрихлоридами. Наиболее дезэкранированы ядра ¹²⁵Te в β -ароилвинил-

Таблица 4. Химические сдвиги в спектрах ЯМР ^{125}Te σ -теллуранов RTeX_3 .

R	X	Растворитель	δ , ^a м.д.	Ссыл- ки	R	X	Растворитель	δ , ^a м.д.	Ссыл- ки
Me	Cl	PhH – PhMe	758	35	Ph	Br	$\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{DMSO}$ (2 : 1)	1193	236
Me	Br	PhH – PhMe	647	35	Ph	I	$\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{DMSO}$ (2 : 1)	1101	236
Cl_3TeCH_2	Cl	DMSO	1198	235 ^b	4-BrC ₆ H ₄	Cl	$\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{DMSO}$ (2 : 1)	1208	236
Et	Cl	PhH – PhMe	900	35	4-ClC ₆ H ₄	Cl	$\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{DMSO}$ (2 : 1)	1208	236
Et	Br	PhH – PhMe	849	35	4-MeC ₆ H ₄	Cl	$\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{DMSO}$ (2 : 1)	1234	236
Pr	Cl	PhH – PhMe	920	35	4-PhOC ₆ H ₄	Cl	$\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{DMSO}$ (2 : 1)	1226	236
Pr	Br	PhH – PhMe	1204	35	4-MeOC ₆ H ₄	Cl	DMSO	1246	236
MeCOCH ₂	Cl	CHCl_3	1372	79	4-MeOC ₆ H ₄	Br	$\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{DMSO}$ (2 : 1)	1204	236
MeCOCHMe	Cl	CHCl_3	1483	79	4-MeOC ₆ H ₄	I	$\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{DMSO}$ (2 : 1)	1078	236
MeCOCHEt	Cl	CHCl_3	1488	79	PhCOCH = CMe	Cl	CD_2Cl_2	2053 ^c	237
MeCOCMe ₂	Cl	CHCl_3	1632	79	PhCOCH = CMe	Br	CD_2Cl_2	2074 ^c	237
EtCOCH ₂	Cl	CHCl_3	1374	79	PhCOCH = CPh	Cl	CD_2Cl_2	2047 ^c	237
EtCOCHMe	Cl	CHCl_3	1485	79	4-MeC ₆ H ₄ COCH = CPh	Br	CD_2Cl_2	2086 ^b	237
EtCOCHEt	Cl	CHCl_3	1488	79	1-C ₁₀ H ₇ COCH = CPh	Cl	CD_2Cl_2	2053 ^c	237
EtCOCMe ₂	Cl	CHCl_3	1621	79	1-C ₁₀ H ₇ COCH = CPh	Br	CD_2Cl_2	2104 ^c	237
PrCOCH ₂	Cl	CHCl_3	1376	79	2-PhN = NC ₆ H ₄	Cl	CDCl_3	1278	146
PrCOCHMe	Cl	CHCl_3	1484	79	Ph	S_2CNEt_2	THF	1455	148
PrCOCHEt	Cl	CHCl_3	1490	79	Ph	S_2CNEt_2	CH_2Cl_2	1472	148
PrCOCMe ₂	Cl	CHCl_3	1625	79	Me	S_2CNEt_2	CH_2Cl_2	1673	148
Pr ⁱ COCH ₂	Cl	CHCl_3	1373	79	2-PhN = NC ₆ H ₄	S_2CNMe_2	CDCl_3	1225	146
Pr ⁱ COCHMe	Cl	CHCl_3	1482	79	2-PhN = NC ₆ H ₄	$\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$	CDCl_3	1240	146
Bu ⁱ COCH ₂	Cl	CHCl_3	1373	79	Ph	$(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2\text{Cl}$	THF	1622	148
Bu ⁱ COCHMe	Cl	CHCl_3	1489	79	Ph	$(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2\text{Cl}$	THF ^c	1660	148
Bu ⁱ COCH ₂	Cl	CHCl_3	1364	79	Me	$(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2\text{I}$	CH_2Cl_2	1892	148
Bu ⁱ COCHMe	Cl	CHCl_3	1487	79	Ph	$(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2\text{Cl}_2$	THF ^{d,f}	1098	148
Ph	Cl	PhH – PhMe	917	35	Ph	$(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2\text{Y}$	CH_2Cl_2	1563	148
Ph	Cl	THF ^c	532	148	Ph	$(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2\text{Y}$	CH_2Cl_2 (см. ^d)	1612	148
Ph	Cl	DMF ^d	524	148	Me	$(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2\text{Y}$	CH_2Cl_2 (см. ^f)	1768	148
Ph	Cl	DMSO	503	148	Me	$(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2\text{Y}$	CH_2Cl_2 (см. ^{e,f})	1796	148
Ph	Cl	$\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{DMSO}$ (2 : 1)	1229	236	Ph	$(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2\text{Z}$	CH_2Cl_2 (см. ^f)	1510	148
Ph	Br	PhH – PhMe	892	35	Me	$(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2\text{Z}$	CH_2Cl_2 (см. ^f)	1722	148

Примечание: Y = $\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2$; Z = S_2COEt ; ^a химические сдвиги приведены относительно Me_2Te ; ^b для $(\text{Cl}_3\text{TeCH}_2\text{CO})_2\text{O}$ $\delta_{^{125}\text{Te}} = 864$ м.д. (см.²³⁵); ^c при -80°C ; ^d при -40°C ; ^e в качестве стандарта использован Ph_2Te ($\delta_{\text{Me}_2\text{Te}} = \delta_{\text{Ph}_2\text{Te}} + 688$); ^f спектр раствора, полученного смешением соответствующих субстратов.

теллуртрихлоридах, величины химических сдвигов которых лежат в области 2047–2104 м.д. Экранирование ядер ^{125}Te в PhTeX_3 возрастает при переходе от фенилтеллуртрихлорида к фенилтеллуртрийодиду. Следует отметить, что на величины химических сдвигов органилтеллуртригалогенидов существенное влияние оказывает природа растворителя. Так, для PhTeCl_3 и PhTeBr_3 при переходе от системы PhH – PhMe к системе $\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{DMSO}$ (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 $\text{RC}_6\text{H}_4\text{TeX}_3$ (диоксан, 25°C).²¹¹

R	X	μ_{exp}	μ_{calc}	R	X	μ_{exp}	μ_{calc}
H	Cl	3.66 ^a	—	4-MeO	Br	3.88	3.79
H	Br	3.35	—	4-NO ₂	Cl	4.13	4.14
4-Me	Cl	3.94	3.84	3-NO ₂	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) ₂	Cl	4.36	4.33
4-Br	Br	2.78	—	3,4-Me ₂	Cl	4.01	4.0
4-MeO	Cl	4.61	4.04				

^a Дипольный момент PhTeCl_3 в C_6H_6 (40°C) равен 2.90 Д.²³⁸

Дипольные моменты арилтеллуртригалогенидов приведены в табл. 5. При любых заместителях в бензольном кольце величины дипольных моментов для арилтеллуртрибромидов меньше, чем для соответствующих теллуртрихлоридов.²¹¹ Это свидетельствует о более слабом электроноакцепторном эффекте группы TeBr_3 по сравнению с TeCl_3 .

3. Электронные эффекты группировок TeX_3

На основании величин химических сдвигов в спектрах ЯМР ^{19}F *m*- и *p*-фторфенилтеллуртригалогенидов были определены индуктивные и мезомерные константы групп TeX_3 .¹¹⁴

Заместитель	$\delta_{\text{мета}}^{\text{F}}$, М.д.	$\delta_{\text{пара}}^{\text{F}}$, М.д.	σ_{I}	σ_{C}	σ_{P}
TeCl_3	–3.28	–6.62	0.55	0.11	0.66
TeBr_3	–3.05	–6.43	0.51	0.11	0.62

Величины σ_{I} и σ_{C} свидетельствуют о преимущественно индуктивном характере взаимодействия групп TeX_3 с π -электронной системой бензольного кольца, поскольку константы σ_{C} составляют ~15% от общего электронного эффекта заместителя. При этом константы σ_{P} , в отличие от группировок Te(R)X_2 (X = F, Cl, Br, I), уменьшаются при переходе от хлора к бром.

С использованием расширенного метода Хюккеля выполнены расчеты заселенности орбиталей и изучена природа высших связывающих и низших вакантных орбиталей PhTeCl_3 .²¹¹ Согласно этим данным π -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_{π} (E_{1a}).

Расчет показывает, что три высшие заполненные молекулярные орбитали являются орбиталями σ -типа, причем верхняя орбиталь локализована главным образом на атоме теллура, а вакантная, включающая d_{π} -орбиталь теллура (MO_{34}), сильно удалена от высших заполненных π -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 σ -теллураны типа $RTeX_3$ являются важным в препаративном отношении классом теллуруорганических соединений. Их применяют в качестве исходных веществ при получении других классов органических производных теллура: диорганилдителлуридов R_2Te_2 , теллуриновых кислот $RTe(O)OH$, теллуруоксхлоридов $RTe(O)Cl$, σ -теллуранов типа R_2TeX_2 , производных пятикоординированного теллура $M^+[RTeX_4]^-$ (где M — аммониевая группа). Реакции внутримолекулярной электрофильной циклизации соответствующих органилтеллуртрихлоридов используют для получения различных пяти- и шестичленных теллуросодержащих гетероциклов (бензотеллурофены, дибензотеллурофены, теллуруксантены) и шестичленных гетероциклов, в которых наряду с атомом теллура присутствуют атомы других элементов (феноксателлурины, фентиателлурины, фентеллуразины). Эти реакции являются специфическим методом синтеза теллуросодержащих гетероциклов и практически не имеют аналогов в химии серных и селеновых производных. Реакции галодетеллурирования органилтеллуртригалогенидов, протекающие в ряде случаев с достаточно высокими выходами, могут быть использованы для получения биариллов, моно- и дигалогенпроизводных различных типов, стильбенов, карбоновых кислот и α -метилкетонов.

Разработка новых методов получения органилтеллуртригалогенидов, синтез на их основе новых теллуросодержащих гетероциклов и изучение возможностей использования этих соединений в препаративной органической химии представляют несомненный интерес как для теллуруорганической химии, так и органической химии вообще.

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

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 теллуруорганических 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.McWhinnie. *J. Organomet. Chem.*, **148**, 165 (1978)
18. R.E.Cobbedick, F.W.B.Einstein, W.R.McWhinnie, 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.McWhinnie. *J. Organomet. Chem.*, **310**, C5 (1986)
24. N.Al-Salim, A.A.West, W.R.McWhinnie, 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 гетероцикл. 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.Noltmeyer, 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.Stufkens, 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.Beattie, 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.Illberg. *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. 1*, 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.Altana. *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 H 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.Collett, 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.Espers. *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.Namor. *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 гетероцикл. 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.Thavornnyutikarn, 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.Beattie, 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.Rainwille, 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, Ithaca, 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.McFarlane, 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) (σ -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