

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2020

Thi Dieu Linh Do

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Syntéza (N,C,N) – komplexů telluru jako prekurzorů přípravy nových
heterocyklů

Thi Dieu Linh Do

Bakalářská práce

2020

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2018/2019

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Thi Dieu Linh Do**
Osobní číslo: **C16357**
Studijní program: **B2830 Farmakochemie a medicínální materiály**
Studijní obor: **Farmakochemie a medicínální materiály**
Název tématu: **Syntéza (N,)C,N - komplexů telluru jako prekurzorů přípravy nových heterocyklů**
Zadávající katedra: **Ústav organické chemie a technologie**


Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Literární rešerše zaměřená na chemii relevantních chelátovaných sloučenin telluru.
2. Syntéza nových (N,)C,N-chelátovaných sloučenin telluru se zvýšenou Lewisovou kyselostí centrálního atomu.
3. Charakterizace připravených sloučenin a diskuze získaných výsledků.
4. Sepište závěrečnou zprávu.


Rozsah grafických prací:
Rozsah pracovní zprávy:
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**
Seznam odborné literatury:
Všechna dostupná chemická literatura.

Vedoucí bakalářské práce: **doc. Ing. Libor Dostál, Ph.D.**
Katedra obecné a anorganické chemie
Konzultant bakalářské práce: **Ing. Martin Hejda, Ph.D.**
Katedra obecné a anorganické chemie

Datum zadání bakalářské práce: **28. února 2019**
Termín odevzdání bakalářské práce: **4. července 2019**


prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.


prof. Ing. Miloš Sedláč, DrSc.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2019

Prohlašuji, že jsem tuto práci vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 17. 07. 2020

Thi Dieu Linh Do

PODĚKOVÁNÍ

Touto cestou bych chtěla poděkovat mému vedoucímu práce doc. Ing. Liboru Dostálovi, Ph.D. za vedení, ochotu a rady, které mi během zpracování této práce věnoval. Také bych ráda poděkovala mému konzultantovi Ing. Martinu Hejdovi, Ph.D. za všechny zkušenosti a rady, které mi během práce předal. Závěrem, bych chtěla poděkovat mé rodině, která mě během studia podporovala.

ANOTACE

Tato práce se zabývá přípravou nových *C,N*- a *N,C,N*-chelatovaných tellurnatých a telluričitých sloučenin s vysokou mírou Lewisovské kyselosti na centrálním atomu Te a dále jejich hydrolyzní reaktivitou za vzniku nových heterocyklických telluroxanů. Těm je věnována teoretická část, která stručně shrnuje jejich strukturní motivy a vzájemné přeměny mezi nimi.

KLÍČOVÁ SLOVA

C,N-chelatující ligandy, *N,C,N*-chelatující ligandy, tellur, telluroxany, hydrolyza, heterocyklus

Title

Synthesis of (*N*,)*C,N*-tellurium complexes as precursors for the preparation of new heterocycles

ANNOTATION

This work deals with the synthesis of new *C,N*- a *N,C,N*-chelated tellurium(II) and tellurium(IV) compounds with high Lewis acidity at the central Te atom and with their reactivity focused on hydrolysis with the intention of synthesis of new heterocyclic telluroxanes. Chemistry of known telluroxanes is summarized in the theoretical part of this work where their structural motifs and mutual transformations are briefly discussed.

KEYWORDS

C,N-chelating ligands, *N,C,N*-chelating ligands, tellurium, telluroxanes, hydrolysis, heterocycle

OBSAH

Úvod.....	9
1 Teoretická část	10
1.1 Tellur a jeho použití	10
1.2 Organotellurnaté kationty s <i>C,N</i> -chelataujícími ligandy	11
1.3 Organotellurnaté a telluričité kationty na <i>N,C,N</i> -pincerech	12
1.4 Vybrané skupiny telluroxanů s chelataujícími ligandy	12
1.4.1 Diorganotelluričité oxidy (telluroxidy, R_2TeO).....	12
1.4.2 Diorganotellurové dioxidy (tellurony, R_2TeO_2)	14
1.4.3 Diorganohydroxytelluričité kationty $[R_2Te(OH)]^+$	14
1.4.4 Monoorganotelluričité oxohalogenidy ($R_2Te_2X_4O$)	15
1.4.5 Organotelluričité kyseliny $[RTe(O)OH]$ a jejich anhydridy ($[RTe(O)]_2O$)	16
1.5 Cíle bakalářské práce	19
2 Experimentální část.....	20
2.1 Použitá technika	20
2.2 Použité chemikálie	20
2.2.1 Použitá rozpouštědla	20
2.2.2 Použité výchozí sloučeniny	20
2.3 Přehled připravených sloučenin a použitého označení	22
2.4 Příprava studovaných Te^{II} a Te^{IV} sloučenin	23
2.4.1 Příprava $[L^{CN}Te]^+[CF_3SO_3]^-$ (1).....	23
2.4.2 Příprava $L^{CN}TeCl_2CF_3SO_3$ (2).....	24
2.4.3 Příprava $[L^{NCN}TeCl_2]^+[CF_3SO_3]^-$ (3).....	25
2.5 Hydrolyzní reakce připravených Te^{II} a Te^{IV} sloučenin	26
2.5.1 Příprava sloučeniny 4.....	26
2.5.2 Příprava sloučeniny 5.....	27
3 Diskuse výsledků a závěr.....	28
4 Použitá literatura	30

ÚVOD

Výzkum organokovových sloučenin telluru se v dnešní době dostává stále více a více do popředí. Řada z nich nachází uplatnění v organické či organokovové syntéze, kde vystupují jako různé typy činidel a katalyzátorů.¹ Jiné mohou tvořit klastry a polymery, jež jsou využívány v materiálové chemii jako nové typy skel.²

Častým znakem organokovových sloučenin telluru je jejich polymerní charakter. Řadu organokovových sloučenin telluru se však podařilo izolovat i v monomerní formě, a to buď použitím objemných organických substituentů nebo stabilizací pomocí intramolekulárních donor-akceptorových interakcí, a tedy využitím chelatového efektu. Tyto tzv. sekundární interakce (v literatuře jsou nejčastěji zastoupené interakce typu $\text{Te} \leftarrow \text{O/N}$), mají velký vliv na strukturu, reaktivitu a další vlastnosti diskutovaných sloučenin.¹ Centrální atom telluru v těchto interakcích vystupuje jako Lewisova kyselina. V důsledku toho v interakcích typu $\text{O/N} \cdots \text{Te-X}$ (kde $X = \text{C}$ nebo elektronegativní prvek) dochází k zaplnění vakantního orbitalu atomu telluru volným elektronovým párem z atomu dusíku či kyslíku. Velkou roli však má i primární interakce Te-X , která je díky nízké elektronegativitě telluru polárnější, a to tím více, čím vyšší je oxidační stav atomu telluru, neboť tím se zvyšuje i jeho Lewisovská kyselost.^{3,4} Reaktivitu těchto sloučenin pak samozřejmě ovlivňují i další primární interakce, jako je například přítomnost velmi polární terminální vazby Te=O .¹ Je zajímavé, že dva výše popsané druhy stabilizace monomerních struktur ovlivňují například i jejich oxidační vlastnosti. Ukazuje se, že monomerní struktury, které jsou stabilizované objemným ligandem (organický substituent), jsou silná oxidační činidla a mohou oxidovat alkoholy na karbonylové sloučeniny. Naproti tomu struktury mající intramolekulární $\text{Te} \cdots \text{O/N}$ interakce často nevykazují žádné oxidační schopnosti vůči alkoholům za podobných podmínek.

Je tak zřejmé, že organokovové sloučeniny telluru jsou velice strukturně rozmanité, přičemž o mnohých z nich se dodnes ví velice málo. V dnešní době se však chemie telluru dostává do popředí, a to nejen v oblasti syntézy a reaktivity. Sloučeniny telluru totiž začínají nabírat významnou roli v oblasti medicíny a farmakochemie při studiu proteinů, zobrazování a diagnostice a také při hledání nových a silnějších antibiotik a protirakovinných látek.⁵

1 TEORETICKÁ ČÁST

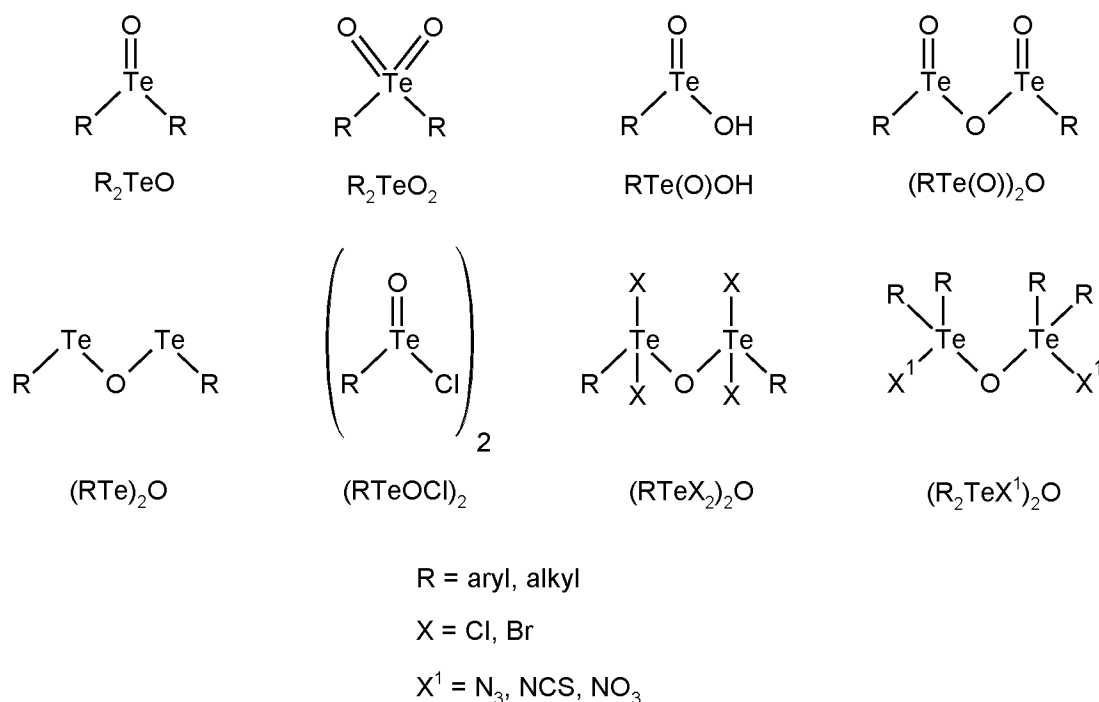
1.1 Tellur a jeho použití

Tellur je polokov, který se nachází v 16. skupině periodické tabulky prvků, jež je souhrnně označována jako chalkogeny. Vyskytuje se ve dvou modifikacích, buď jako stříbro-lesklý nebo hnědočerný. V přírodě se nachází v měděných, zlatých a stříbrných rudách. Pro své vynikající tepelné, elektrické a optické vlastnosti je velice významný a je využíván v různých aplikacích. Přidává se do slitin oceli ke zlepšení jejích vlastností nebo se například využívá v solárních panelech.⁵ V posledních letech se chemie telluru rozvíjela zejména v oblasti materiálů. Jsou to například fluorescenční kvantové tečky o složení CdTe, které by v budoucnu mohly sloužit jako nové sondy k detekci biologických molekul.⁶ V oblasti nanotechnologií jsou to pak telluridové klastry⁷, nanočástice⁸ a nanotrubičky⁹, jež by mohly najít uplatnění v elektronice a medicíně.⁵

Zajímavé je, že ačkoliv tellur patří do významné skupiny chalkogenů, je i přes výše uvedená fakta oproti ostatním prvkům lehce opomíjen. O organokovových sloučeninách telluru toho není v literatuře mnoho známo. Z biologického hlediska doposud neexistují důkazy hovořící pro význam sloučenin telluru v prokaryotních ani eukaryotních organismech. Právě to je důvodem k tomu, proč se v minulosti neuvažovalo o jeho využití v léčivech. Oproti tomu relativně podobný selen, který je rovněž prvkem 16. skupiny periodické tabulky prvků, hraje naopak velmi významnou roli v biologii a medicíně. Jako jeden ze základních stopových prvků je součástí řady klíčových proteinů a enzymů v lidském těle. Jsou to např. glutathion peroxidáza (GPx), thioredoxin reduktáza (TrxR), tyroxin deiodináza a selenoprotein P.^{5,10} I přesto se podařilo zjistit, že některé organotelluridy vystupují jako inhibitory proteinů a enzymů⁵ nebo růstu různých mikroorganismů.¹¹

Jak z předchozího vyplývá, chemie telluru může být v oblasti farmakologie ještě poměrně zajímavá. Důvodem k tomu může být zejména fakt, že jeho organokovové sloučeniny obsahující relativně pevné vazby uhlík-tellur jsou znatelně méně toxické než anorganické sloučeniny telluru, které jsou všeobecně známé pro svoji vysokou toxicitu.¹² Tyto anorganické sloučeniny (telluridy Te^{2-} , telluričity TeO_3^{2-} či tellurany TeO_4^{2-}) a organokovové sloučeniny jsou navíc relativně snadno dostupné.

Organokovové sloučeniny telluru s alespoň jednou přímou kovalentní vazbou ke kyslíku se nazývají organotellurové oxidy¹, jež jsou jinak v literatuře označovány jako oxotelluridy nebo telluroxany. Jsou to látky s hodně rozmanitými strukturními motivy (Obr. 1).¹³⁻²²



Obr. 1: Strukturální motivy telluroxanů

Ačkoliv se ví o některých strukturách telluroxanů velice málo, u řady z nich již byla popsána jejich struktura v pevném stavu rentgenostrukturní analýzou a vibrační spektroskopií. Vybrané kategorie budou podrobněji probrány v dalších kapitolách.

1.2 Organotellurnaté kationty s *C,N*-chelatujícími ligandy

Přípravou *C,N*-chelatovaných kationtů tellurnatých se zcela nedávno začala zabývat naše pracovní skupina. Jejich příprava je založená na srážecí reakci organotellurnatého chloridu s různými stříbrnými solemi málo nukleofilních aniontů (Schéma 1).²³ Bylo zjištěno, že navzdory tomu, že je atom telluru koordinován atomem dusíku, je i přes to Lewisovskou superkyselinou. Právě na základě těchto výsledků jsou definované cíle této bakalářské práce (viz dále).

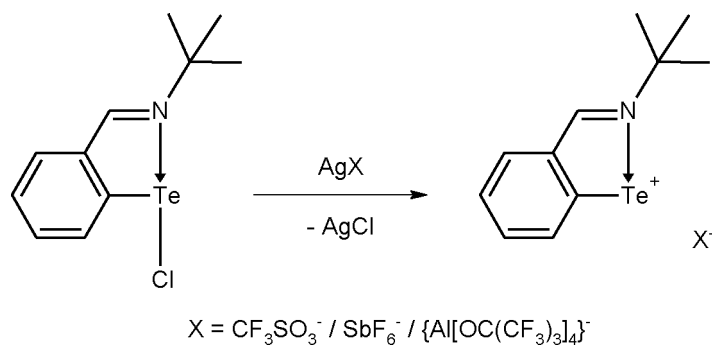
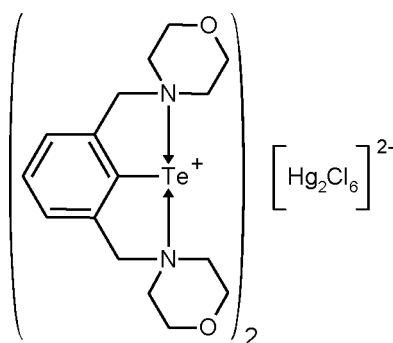


Schéma 1: Příprava organotellurnatých kationtů naší skupinou

1.3 Organotellurnaté a telluričité kationty na *N,C,N*-pincerech

Pro přípravu prvních organotellurnatých kationtů byl využit obdobný postup dříve použitý u analogických sloučenin selenu. Tento postup je založen na transmetalaci reakci *N,C,N*-chelátovaného chloridu rtuťnatého s telluričitými tetrahalogenidy, kdy dochází k ionizaci vazby Te–halogen.²⁴ První strukturně charakterizovaný aryltellurnatý kationt (Obr.2) byl popsán v práci profesora Silvestru a kol.²⁵



Obr. 2: Vzorec $[2,6-\{O(CH_2CH_2)_2NCH_2\}_2C_6H_3Te^+]_2[Hg_2Cl_6]^{2-}$

Skupina okolo Gupty²⁶ připravila kationt telluričitý, když se zabývala reaktivitou tellurnaté sloučeniny s halogenačními činidly (SO_2Cl_2 , Br_2 , aj.) a chováním při následné hydrolyze. Vzniklý kationt vznikl autoionizací dle následující rovnice (Schéma 2).

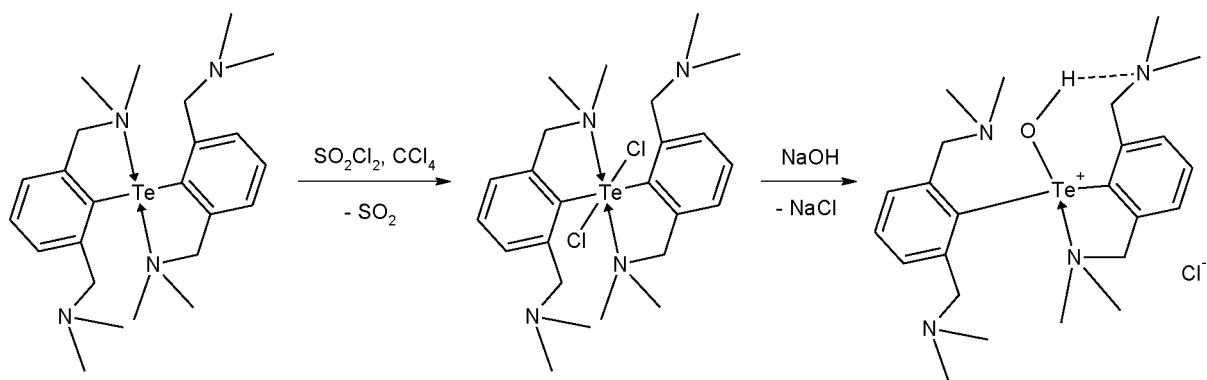


Schéma 2: Oxidace organotellurnaté sloučeniny na telluričitou a její následná alkalická hydrolyza

1.4 Vybrané skupiny telluroxanů s chelatujícími ligandy

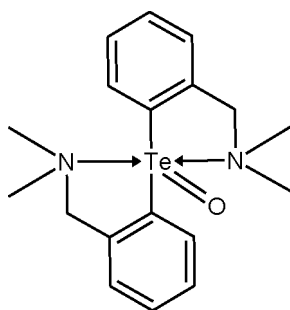
1.4.1 Diorganotelluričité oxidy (telluroxidy, R_2TeO)

Zástupce ze skupiny těchto sloučenin lze připravit alkalickou hydrolyzou sloučenin R_2TeX_2 ($X = Cl, Br$)^{13,15,19,27} nebo přímou oxidací R_2Te ²⁸. Diaryltelluroxidy s terminální polární

vazbou Te=O se tvoří z příslušné diaryltellurnaté sloučeniny v ethanolu se slabě elektrofilním singletovým kyslíkem v přítomnosti fotosenzibilizátoru.²⁹

Ve vodném roztoku se tyto sloučeniny chovají jako Lewisova báze.³⁰ Většina popsaných oxidů diaryltelluričitých postrádající chelatující ligandy tvoří v pevné fázi agregáty pomocí Te \cdots O intermolekulárních interakcí.¹⁹ Oproti tomu, intramolekulárně koordinované systémy zůstávají monomerní a jsou vzácné.³¹

Struktura prvního monomerního telluroxidu (Obr. 3), jenž je stabilizovaný intramolekulární koordinací, byl popsán v práci Klapötkeho a kol. Tato sloučenina byla získána hydrolyzou odpovídajícího diazidu.³²



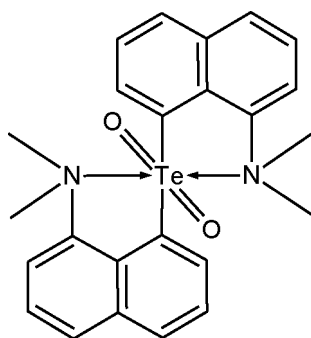
Obr. 3: Vzorec bis[2-((dimethylamino)methyl)fenyl]telluroxidu

Diaryltelluroxidy typu R₂TeO mají rozsáhlé využití v organické i organokovové chemii. Mohou vystupovat jako oxidační činidla při přeměně thiokarbonylu na karbonyl, přičemž vůči jiným funkčním skupinám (např. ketony, fenoly, aminy atd.) jsou inertní. Reagují i s jinými deriváty jako jsou xantáty, fosfiny, thiobenzoáty, thiokarbonáty, thioly atd. a přeměňují je na odpovídající oxo-deriváty a disulfidy. Dále je známo, že pouze telluroxidy s objemnými substituenty jsou schopné oxidovat jednoduché alkoholy.^{1,33-36}

Sloučeniny typu R₂TeO se mohou používat i jako mírné a selektivní katalyzátory aldolové kondenzace, avšak jejich účinnost je závislá na substituentech v těchto sloučeninách.³⁷ Dokáží také napodobit funkci hydroláz, a tedy štěpit uhličitany.³⁸ V literatuře je popsána i jejich schopnost reverzibilně vázat CO₂³⁹ a například i schopnost zachytávat meziproducty Me₂S⁺OO⁻ a Ar₂Te⁺OO⁻ při oxidaci chalkogenidů se singletovým kyslíkem při vzniku diaryltelluronů (Ar₂TeO₂).⁴⁰

1.4.2 Diorganotellurové dioxidy (tellurony, R_2TeO_2)

Některé tellurony byly připraveny z alifatických a aromatických telluridů přímou oxidací pomocí jodistanu sodného⁴¹ nebo chlornanu sodného.⁴² Avšak teprve využitím ligandu s možností intramolekulární koordinace se podařilo plně charakterizovat telluron s 8-(dimethylamino)-1-naftyl substituentem (Obr. 4). Sloučenina byla syntetizována oxidací vodné suspenze odpovídající tellurnaté sloučeniny s přebytkem peroxidu vodíku.³¹



Obr. 4: Vzorec bis[8-(dimethylamino)-1-naftyl]telluronu

Co se týče reaktivity, tellurony se využívají jako mírná oxidační činidla, která jsou schopna ovlivnit řadu organických transformací (např. přeměna benzenthiole na difenyldisulfid a hydrochinon na *p*-benzochinon).⁴¹ Významné jsou především jejich oxidační vlastnosti vůči alkoholům. Tellurony s objemným ligandem jsou vysoce reaktivní vůči benzylalkoholu a allylalkoholu a ty tak mohou tvořit odpovídající aldehydy.⁴³ Avšak intramolekulárně koordinovaný telluron zobrazený na Obr. 4 nevykazuje žádné oxidační účinky vůči alkoholům za podobných podmínek.³¹

1.4.3 Diorganohydroxytelluričité kationty $[R_2Te(OH)]^+$

Telluroxidy hydratací tvoří dihydroxidy $[R_2Te(OH)_2]$.⁴⁴⁻⁴⁵ Ty podléhají protonaci s následnou dehydratací za vzniku kationtu.⁴⁶ Jeden z dobře charakterizovaných příkladů tohoto typu kationtu je bis[8-(dimethylamino)-1-naftyl]hydroxytelluričítý triflát. Sloučenina byla syntetizována protonací bis[8-(dimethylamino)-1-naftyl]telluroxidu s kyselinou trifluormethansulfonovou v acetonitrilu (Schéma 3).³¹ Molekula je stabilizována intramolekulární koordinací $Te \cdots N$.

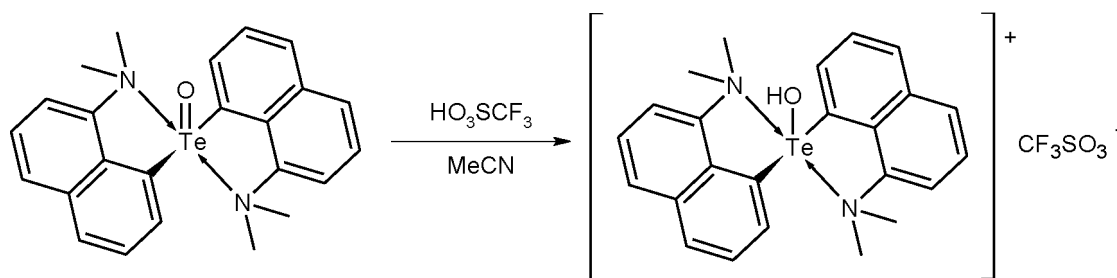
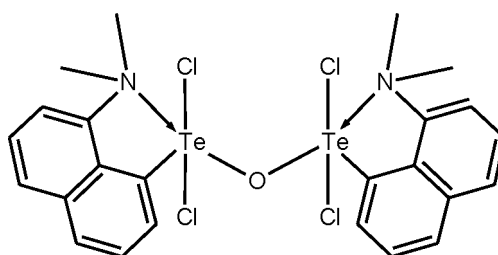


Schéma 3: Příprava diorganohydroxytelluričitého kationtu

1.4.4 Monoorganotelluričité oxohalogenidy ($R_2Te_2X_4O$)

Oxohalogenidy se získávají hydrolyzou sloučenin typu R_2TeX_3 ($R = 4$ -fenylyl, p -ethoxyfenylyl; $X = Cl, Br, I$).¹⁷

Hydrolyzou $[1-(8-Me_2NC_{10}H_6)TeCl_3]$ vzniká intramolekulárně koordinovaný telluričtý oxochlorid $[1-(8-Me_2NC_{10}H_6)TeCl_2]_2O$ (Obr. 5).⁴⁷



Obr. 5: Vzorec $[1-(8-Me_2NC_{10}H_6)TeCl_2]_2O$

Singh a kol. uvedli tvorbu částečně hydrolyzovaného produktu methyl-2-(dibromoxotelluričitého) benzoátu, při refluxování roztoku (R)-[2-(4-ethyl-2-oxazolinyl)fenyl] teluričitého tribromidu v methanolu (Schéma 4).⁴⁸

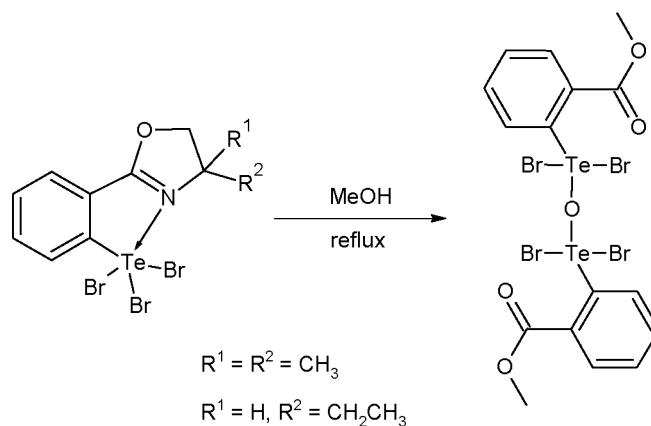
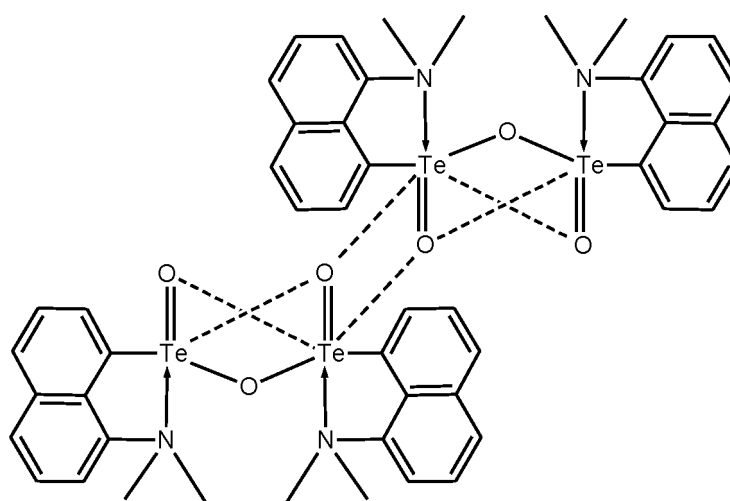


Schéma 4: Příprava methyl-2-(dibromoxotelluričitého) benzoátu

1.4.5 Organotelluričité kyseliny [RTe(O)OH] a jejich anhydridy ([RTe(O)]₂O)

První organotelluričité kyseliny byly izolovány alkalickou hydrolyzou trihalogenidů aryltelluričitých sloučenin.¹⁷ Kvůli značné tendenci k agregaci nebylo možné izolovat dobře definovanou monomerní nebo dimerní strukturu. Později bylo zjištěno, že rovněž jako v jiných případech, použitím objemného ligandu může být agregace u těchto typů sloučenin dobře kontrolována.⁴⁹ Ke stabilizaci labilních a nestabilních sloučenin lze využít opět i intramolekulární interakce, díky nimž byla izolována a stabilizována řada zajímavých struktur.^{31,48,50-60} Tím je například i první strukturně charakterizovaný anhydrid organotelluričité kyseliny zobrazený na Obr. 6, který byl popsán v roce 2011.⁴⁷



Obr. 6: Struktura anhydridu kyseliny [8-(dimethylamino)-1-nafty-]telluričité

Co se týče využití výše uvedených sloučenin, bylo ověřeno, že kyseliny aryltelluričité působí jako katalyzátory bromace derivátů benzenu s využitím NaBr a H₂O₂ v přítomnosti aryltelluridů v pufovaném vodném roztoku. Nejprve dochází k reakci diarylditelluridů s H₂O₂ za vzniku aryltelluričité kyseliny jakožto aktivní katalytické částice. Ta oxidací NaBr generuje elektrofilní brom, který pak vyvolává bromaci substrátu.⁶¹

I odpovídající anhydridy organotelluričitých kyselin se obvykle připravují bazickou hydrolyzou trihalogenidů organotelluričitých, kterou doprovází kondenzace.⁶² Způsob jejich přípravy je znázorněn v Schématu 5.^{17,20,36,63-64} Díky systematickému výzkumu byly objeveny cesty pro přípravu jednotlivých typů těchto sloučenin. Proces kondenzace a agregace u [RTe(O)OH] a ([RTe(O)]₂O) lze ovlivnit použitím objemného substituentu.^{49,65}

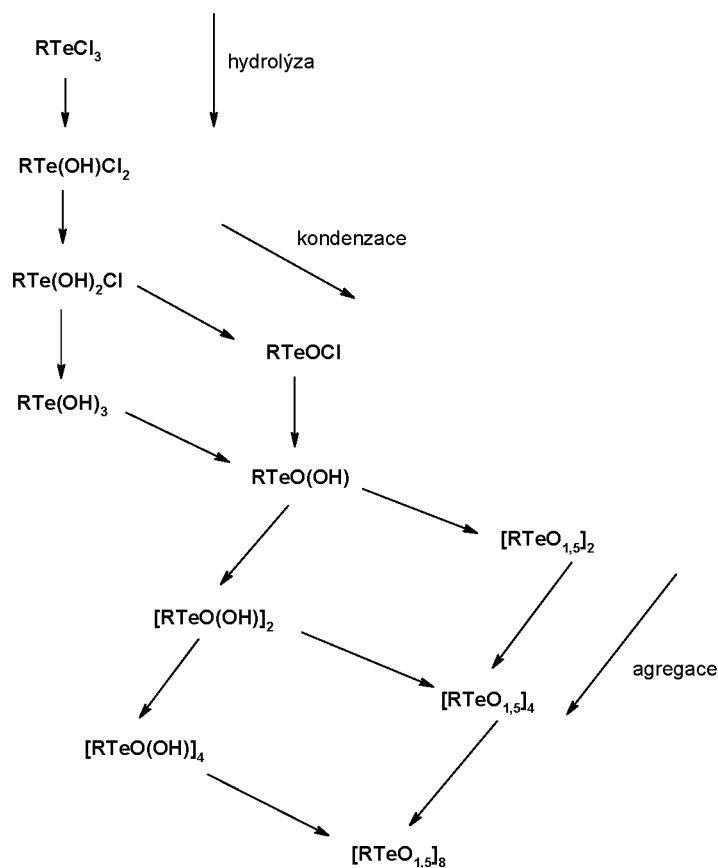


Schéma 5: Cesty bazické hydrolyzy a vzájemných transformací

Využití anhydridů typů $[\text{RTe}(\text{O})]_2\text{O}$ bylo rovněž ověřeno v organické syntéze, a to v oxidaci thiolu, fosfinu a thioesteru. Jako oxidační činidla jsou stejně reaktivní jako jejich odpovídající telluroxidy a tellurony. Lze je využít pro hydrataci terminálních alkynů v slabě kyselém prostředí.⁶⁶ Vystupují i jako činidla umožňující cyklizaci hydroxyalkenů v kyselině octové.⁶⁷

Vlivem rozdílných podmínek mohou však vznikat i klastry a polymery rozmanité struktury (Schéma 6).⁴⁷ Takto vzniklé telluroxanové klastry mohou být využity jako alkalická telluričitá skla $(\text{M}_2\text{O})_x(\text{TeO}_2)_{1-x}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$)², neboť mají vysoký index lomu, dobrou a širokou IČ propustnost a nelineárně optické vlastnosti.⁶⁸⁻⁷²

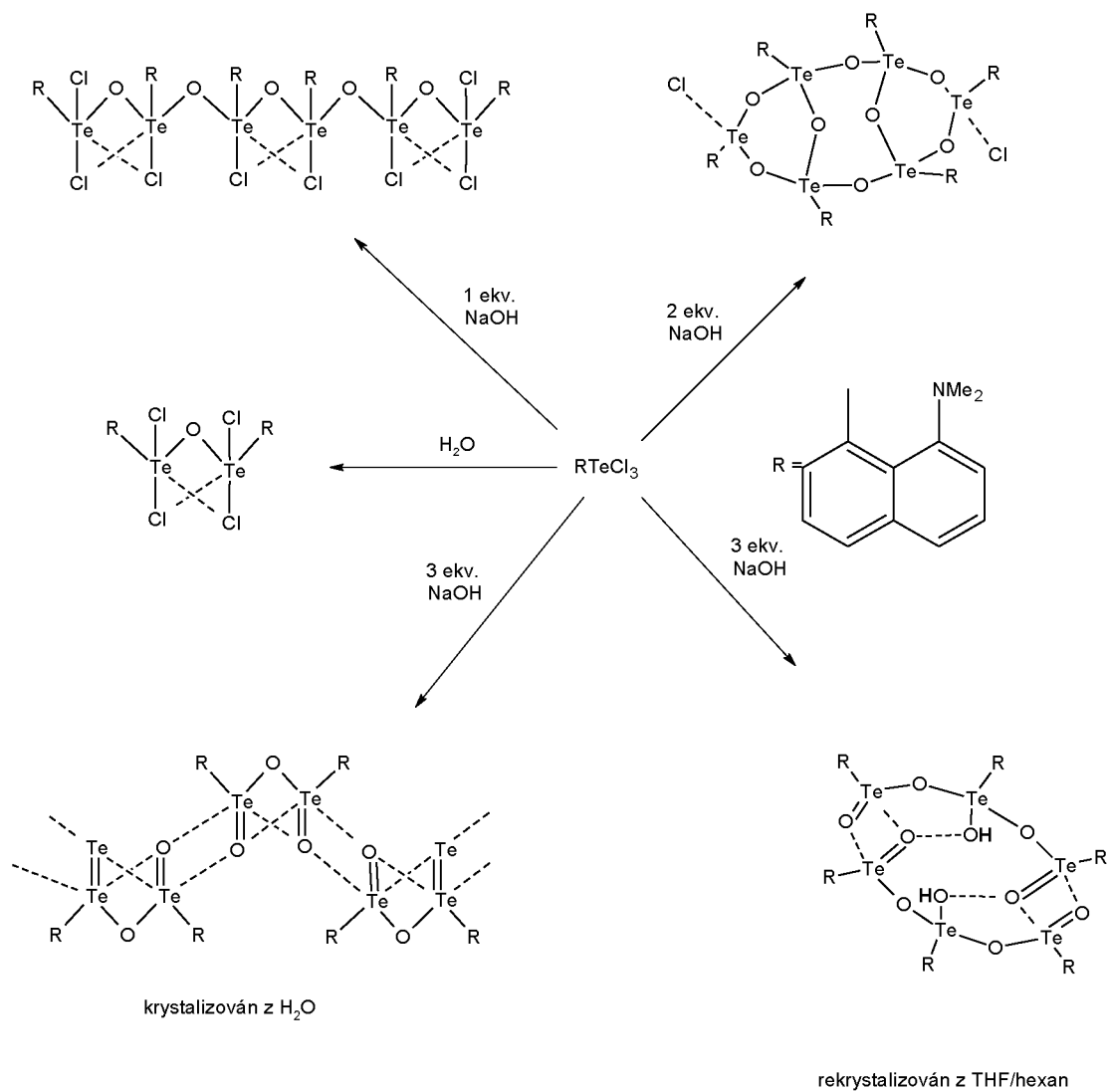


Schéma 6: Bazická hydrolyza 8-Me₂NC₁₀H₆TeCl₃

1.5 Cíle bakalářské práce

Jak vyplývá z úvodu a současně jak lze vidět z teoretické části této bakalářské práce, organokovové sloučeniny telluru jsou velice rozmanité, co se týče struktury, reaktivity a použití. Vzhledem k tomu, že se v naší pracovní skupině již nějakou dobu věnujeme výzkumu tellurnatých (*N*,*C*,*N*-chelatovaných sloučenin, bylo logickým krokem studovat i hydrolyzu těchto sloučenin, neboť námi používané ligandy jsou v rámci této chemie ojedinělé a vznikající produkty by tak mohly být novou skupinou telluroxanů.

Na základě těchto skutečností byly definovány následující záměry této bakalářské práce:

- Příprava nových *C,N*-chelatovaných a *N,C,N*-chelatovaných sloučenin tellurnatých a telluričitých vykazujících vysokou míru Lewisovské kyselosti na atomu telluru
- Studium hydrolyzních produktů připravených sloučenin

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Použitá technika

Reakce sloučenin citlivých na vzdušnou vlhkost probíhaly v inertní atmosféře argonu. K přípravě sloučenin byla využívána modifikovaná Schlenkova technika s využitím sept a kanyl, pokud není uvedeno jinak.

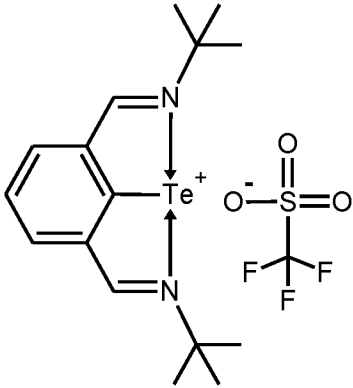
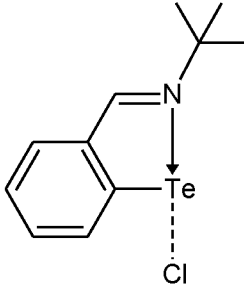
2.2 Použité chemikálie

2.2.1 Použitá rozpouštědla

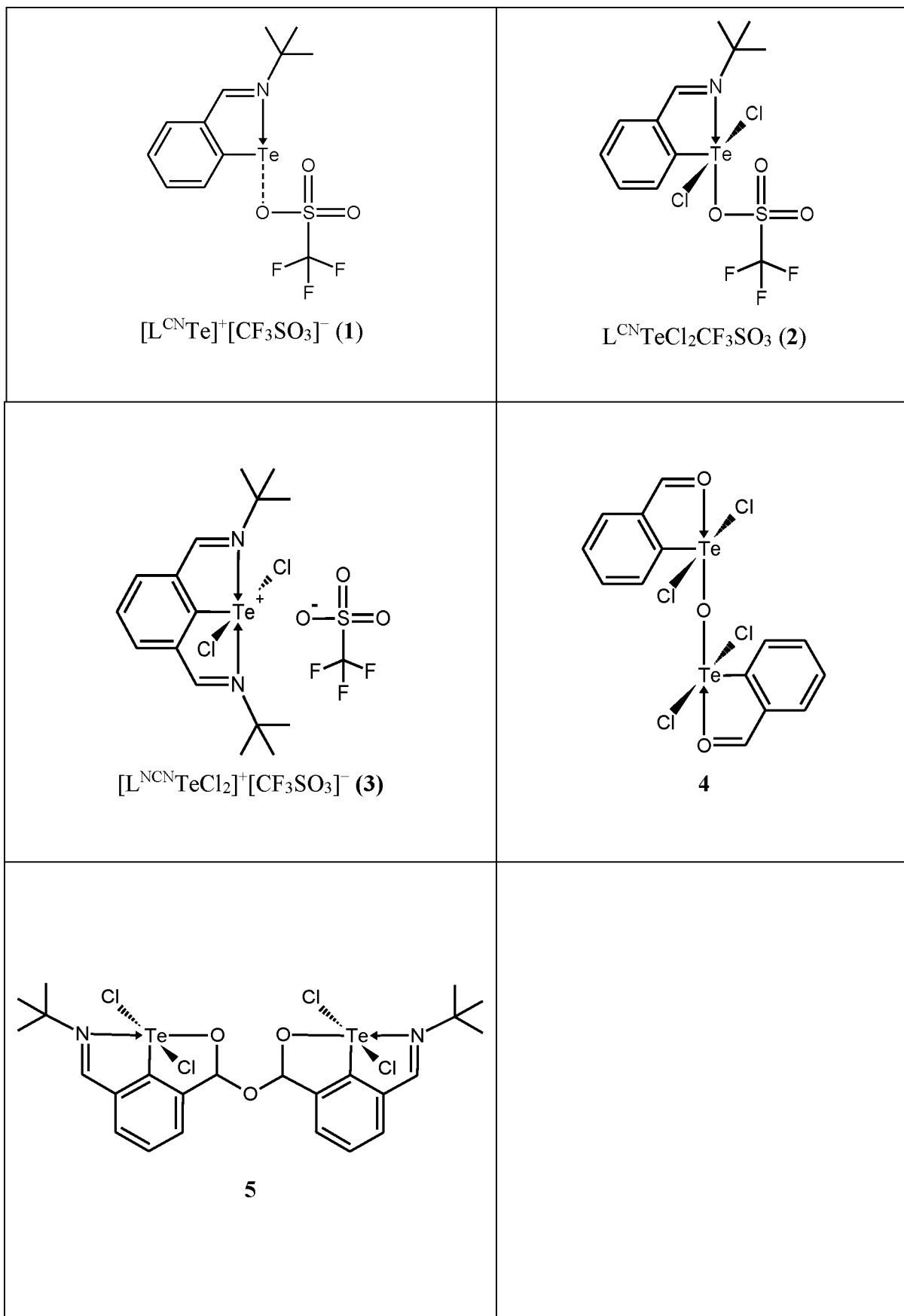
Acetonitril (CH ₃ CN)	p.a. ACROS Organics, použit bez úprav
Dichlormethan (CH ₂ Cl ₂)	Bezvodý, sušen pomocí zařízení PureSolv MD 7 od firmy Innovative Technology
Diethylether (Et ₂ O)	Bezvodý, sušen pomocí zařízení PureSolv MD 7 od firmy Innovative Technology
Acetonitril-d ₃ (CD ₃ CN-d ₃)	Sigma-Aldrich (99,8 atom % D), sušený na 3 Å molekulových sítích
Dimethylsulfoxid-d ₆ (DMSO-d ₆)	Sigma-Aldrich (99,9 atom % D), sušený na 3 Å molekulových sítích

2.2.2 Použité výchozí sloučeniny

argon	použit jako ochranná atmosféra (99,999%, Linde Gas a.s.)
AgCF ₃ SO ₃	Sigma-Aldrich, 99,9 %
demineralizovaná voda	pro hydrolyzní reakce

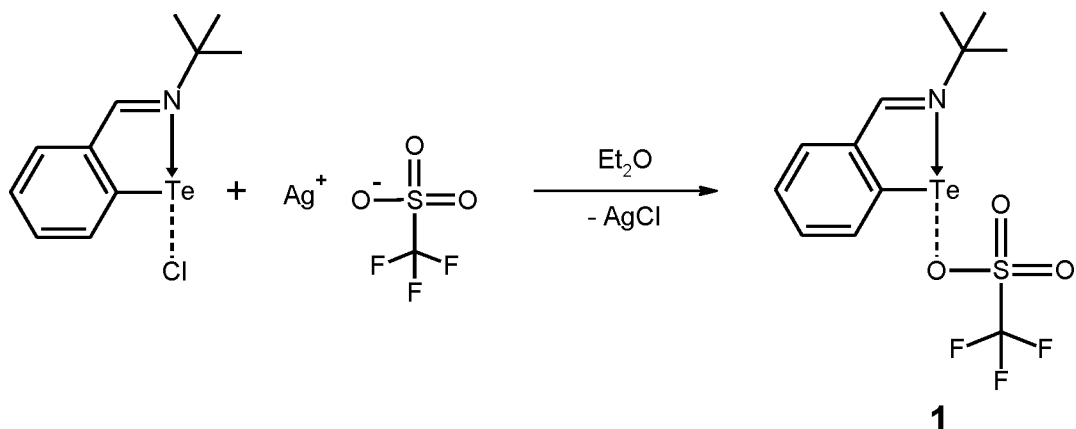
 <p style="text-align: center;">$[L^{NCN}Te]^+[CF_3SO_3]^-$</p>	<p style="text-align: center;">$[L^{NCN}Te]^+[CF_3SO_3]^-$ připraveno dle literatury⁷³</p>
 <p style="text-align: center;">$L^{CN}TeCl$</p>	<p style="text-align: center;">$L^{CN}TeCl$ připraveno dle literatury⁷⁴</p>
<p>SO_2Cl_2</p>	<p>Sigma-Aldrich, 97%</p>

2.3 Přehled připravených sloučenin a použitého označení



2.4 Příprava studovaných Te^{II} a Te^{IV} sloučenin

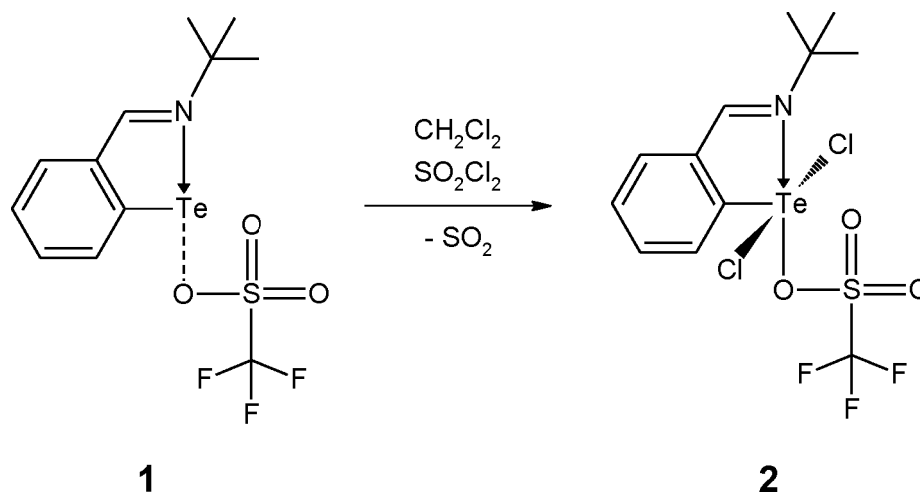
2.4.1 Příprava [L^{CN}Te]⁺[CF₃SO₃]⁻ (1)



Navážky 370 mg (1,1 mmol) L^{CN}TeCl a 294 mg (1,1 mmol) AgCF₃SO₃ byly rozpuštěny ve 40 ml Et₂O. Reakční směs byla míchána 15 min bez přístupu světla při laboratorní teplotě. Získaná světle žlutá suspenze byla za sníženého tlaku odpařena za vzniku světle žlutého prášku. Ten byl extrahován 40 ml CH₂Cl₂ a nerozpustná část AgCl byla zfiltrována. Výsledný žlutý filtrát byl za sníženého tlaku odpařen za vzniku žlutých krystalů sloučeniny **1** [L^{CN}Te]⁺[CF₃SO₃]⁻. Výtěžek reakce je 500 mg (99 %) s bodem tání 177 °C. Monokrystalický materiál byl získán rekrytalizací z nasyceného roztoku CH₂Cl₂ za horka volným chladnutím.

¹H NMR (400,13 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 1,73 [9H, s, (CH₃)₃C]; 7,61 [1H, td, Ar(C4)-H]; 7,65 [1H, td, Ar(C5)-H]; 8,28 [1H, dd, Ar(C6)-H]; 8,42 [1H, d, Ar(C3)-H]; 9,53 [1H, s, CH=N]. **¹³C{¹H} NMR** (100,61 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 32,6 [s, (CH₃)₃C-]; 65,4 [s, (CH₃)₃C-]; 120,3 [q, -CF₃, ¹J(¹³C, ¹⁹F) = 320,0 Hz]; 128,2 [s, Ar-C4]; 132,9 [s, Ar-C6]; 133,1 [s, Ar-C5]; 133,6 [s, Ar-C3]; 137,6 [s, qC, Ar-C2]; 145,0 [s, qC, Ar-C1(ipso)]; 163,8 [s, CH=N]. **¹⁵N NMR** (50,70 MHz, CD₂Cl₂) δ: -123,0 ppm. **¹⁹F NMR** (376,50 MHz, CD₂Cl₂) δ: -78,3 ppm. **¹²⁵Te NMR** (126,24 MHz, CD₂Cl₂) δ: 1735,2 ppm.

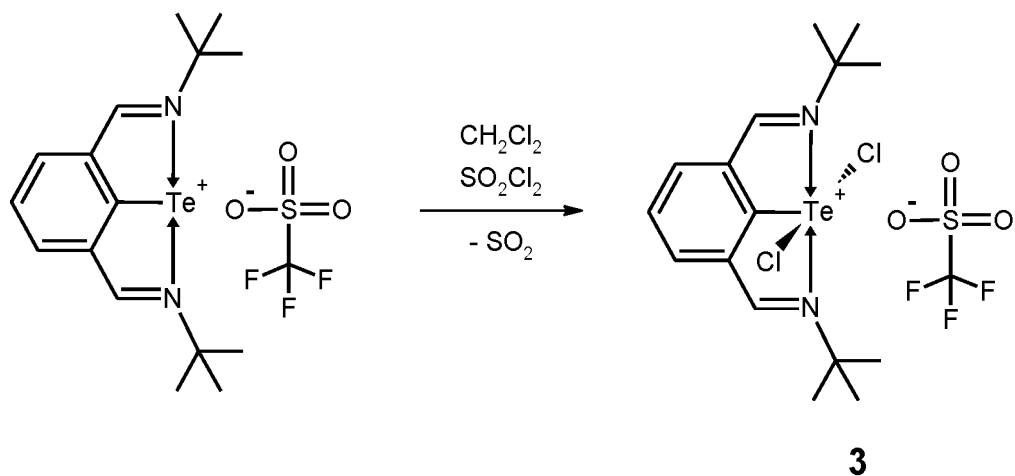
2.4.2 Příprava $L^{CN}TeCl_2CF_3SO_3$ (**2**)



Navážka 702 mg (1,607 mmol) $[L^{CN}Te]^+[CF_3SO_3]^-$ (**1**) byla rozpuštěna v 15 ml CH_2Cl_2 . Do získaného žlutého roztoku bylo po kapkách přidáno 0,130 ml (1,607 mmol) SO_2Cl_2 . Žlutý roztok se odbarvil. Reakční směs byla míchána 20 min při laboratorní teplotě. Výsledný bezbarvý roztok byl následně za sníženého tlaku odpařen za vzniku bílého prášku sloučeniny **2** $L^{CN}TeCl_2CF_3SO_3$. Výtěžek reakce je 816 mg (99 %) s bodem tání 176 °C. Monokrystalický materiál byl získán rekrytalizací z nasyceného roztoku CH_2Cl_2 za horka volným chladnutím.

1H NMR (500,20 MHz, CD_3CN) δ (ppm): 1,65 [9H, s, $(CH_3)_3C$]; 7,97 [1H, t, Ar(C5)-H]; 8,05 [1H, t, Ar(C4)-H]; 8,13 [1H, d, Ar(C6)-H]; 8,67 [1H, d, Ar(C3)-H]; 9,27 [1H, s, $CH=N$]. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125,78 MHz, CD_3CN) δ (ppm): 30,4 [3C, s, $(CH_3)_3C$ -]; 65,1 [qC, s, $(CH_3)_3C$ -]; 120,8 [qC, $-CF_3$, $^1J(^{13}C, ^{19}F) = 319,6$ Hz]; 131,9 [s, Ar-C3]; 135,0 [s, Ar-C5]; 135,4 [s, Ar-C6]; 137,0 [s, Ar-C4]; 143,7 [s, qC, Ar-CI(ipso)]; 168,2 [s, $CH=N$]. ^{15}N NMR (50,70 MHz, CD_3CN) δ : -87,6 ppm. ^{19}F NMR (376,50 MHz, CD_3CN) δ : -79,2 ppm. ^{125}Te NMR (126,24 MHz, CD_2Cl_2) δ : nebyl obdržen.

2.4.3 Příprava $[\text{L}^{\text{NCN}}\text{TeCl}_2]^+[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ (**3**)

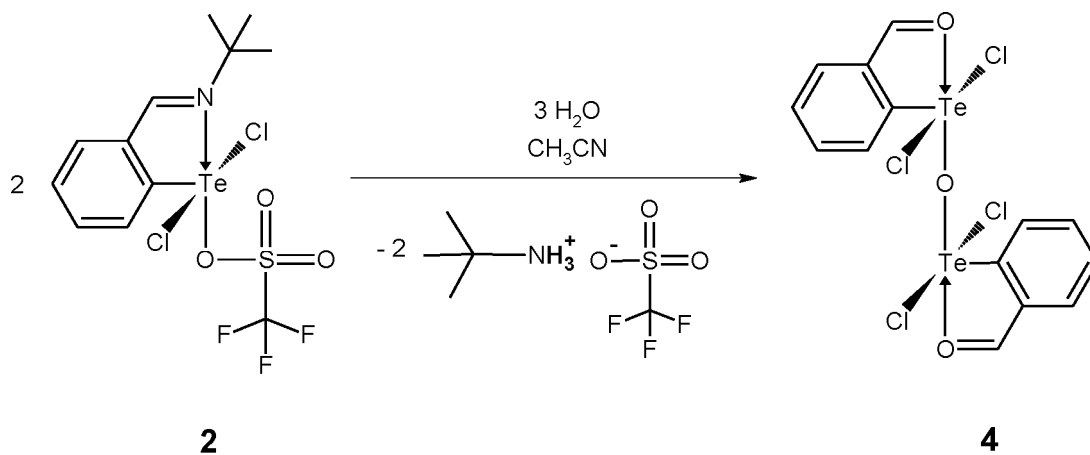


Navážka 926 mg (1,781 mmol) $[\text{L}^{\text{NCN}}\text{Te}]^+[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ byla rozpuštěna ve 25 ml CH_2Cl_2 . K získanému žlutému roztoku bylo za míchání přikapáváno 0,144 ml (1,781 mmol) SO_2Cl_2 . Došlo ke vzniku bílé suspenze. Reakční směs byla míchána 24 hod při laboratorní teplotě. Po uplynutí této doby, byla suspenze zfiltrována a následně za sníženého tlaku odpařena za vniku bílého prášku sloučeniny **3** $[\text{L}^{\text{NCN}}\text{TeCl}_2]^+[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$. Výtěžek reakce je 547 mg (52 %) s bodem rozkladu 220 °C. Monokrystalický materiál byl získán rekrystalizací z nasyceného roztoku CH_2Cl_2 za horka volným chladnutím.

$^1\text{H NMR}$ (400,13 MHz, CD_3CN) δ (ppm): 1,72 [18H, s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$]; 8,16 [1H, t, Ar(C4)-H]; 8,43 [2H, d, Ar(C3,C5)-H]; 9,45 [2H, s, CH=N]. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100,61 MHz, CD_3CN) δ (ppm): 30,6 [6C, s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$]; 66,8 [2qC, s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$]; 118,4 [2qC, s, Ar-C2,C6]; 122,2 [q, -CF₃, $^1J(^{13}\text{C}, ^{19}\text{F}) = 321,0$ Hz]; 134,5 [qC, s, Ar-C1(ipso)]; 136,0 [s, Ar-C4]; 138,6 [2C, s, Ar-C3,C5]; 163,2 [2C, s, CH=N]. $^{15}\text{N NMR}$ (50,70 MHz, CD_3CN) δ : -86,8 ppm. $^{19}\text{F NMR}$ (376,50 MHz, CD_3CN) δ : -79,2 ppm. $^{125}\text{Te NMR}$ (157,79 MHz, CD_3CN) δ : 1176,9 ppm.

2.5 Hydrolyzní reakce připravených Te^{II} a Te^{IV} sloučenin

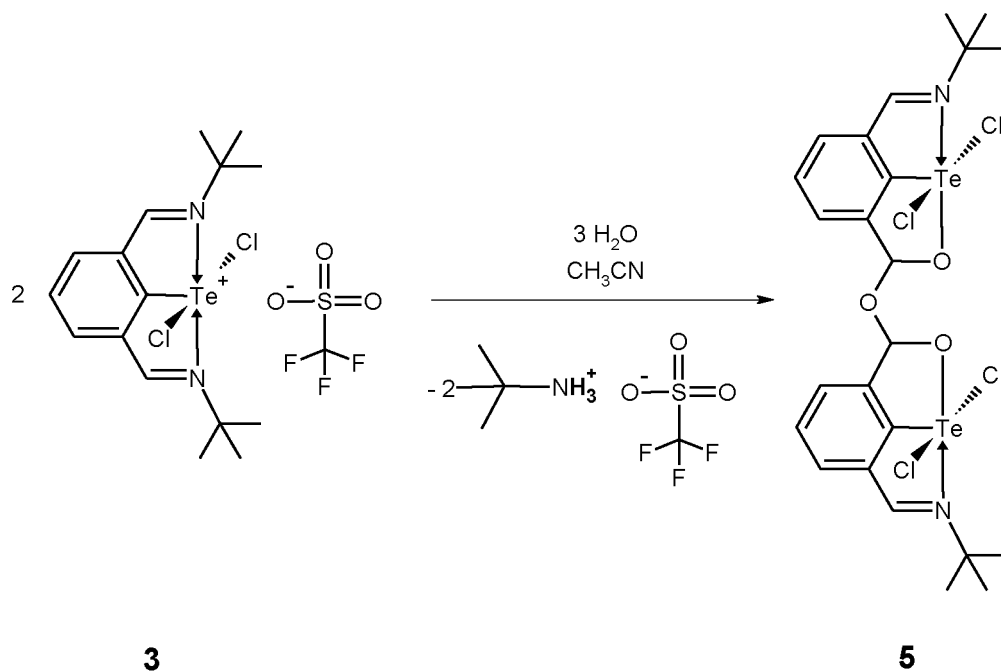
2.5.1 Příprava sloučeniny 4



Reakce byla prováděna na vzduchu. Navážka 185 mg (0,364 mmol) sloučeniny **2** L^{CN}TeCl₂CF₃SO₃ byla rozpuštěna ve 3 ml CH₃CN. Do získaného roztoku byla přidána kapka demineralizované vody. Původně žlutý roztok se zbarvil do zářivé žluté. Reakční směs byla ponechána volně se odpařovat na 1/3 původního objemu, přičemž byly obdrženy sytě žluté krystaly sloučeniny **4**, které byly dekantovány a pro odstranění vedlejšího produktu [tBuNH₃]⁺[CF₃SO₃]⁻ promyty čistým CH₃CN a poté byly vysušeny ve vakuu. Výtěžek reakce je 108 mg (95 %) s bodem tání 153 °C.

¹H NMR (500,20 MHz, CD₃CN) δ (ppm): 7,87 [1H, t, Ar-H]; 8,12 [1H, t, Ar-H]; 8,25 [1H, d, Ar-H]; 8,37 [1H, d, Ar-H]; 10,27 [1H, s, CH=O].

2.5.2 Příprava sloučeniny 5

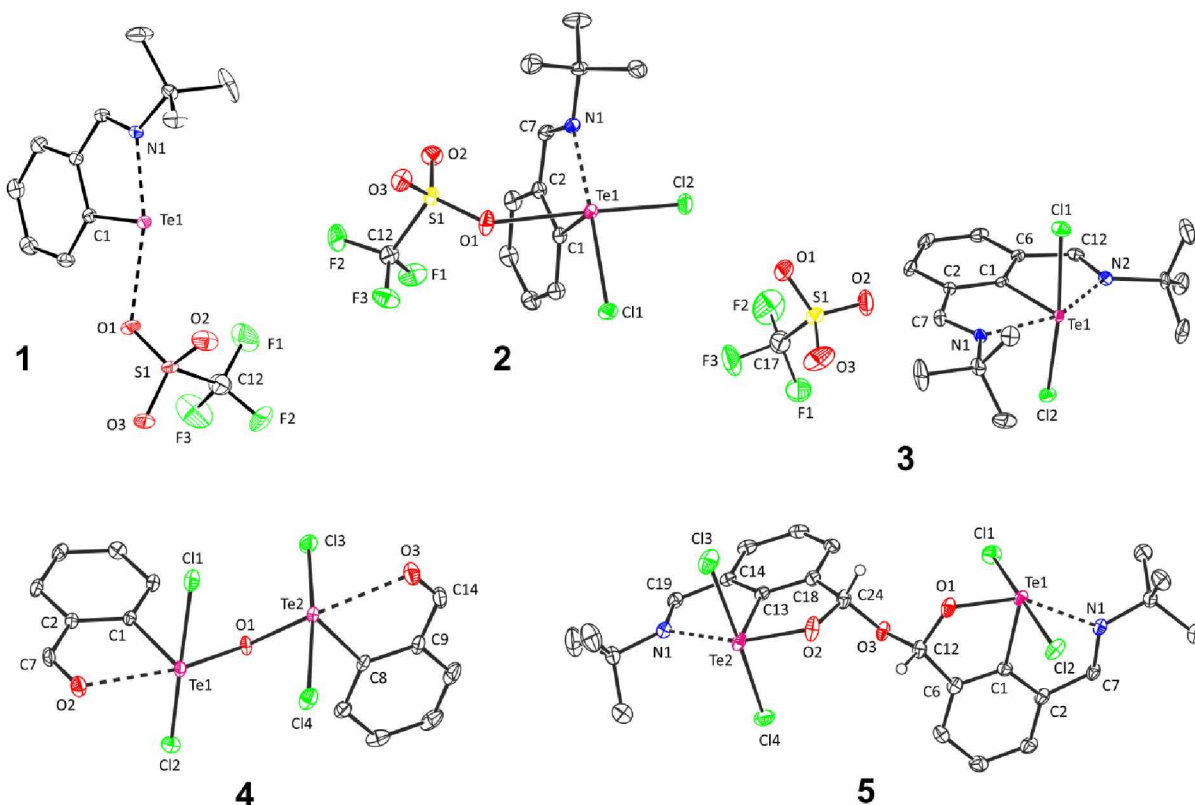


Reakce byla prováděna na vzduchu. Navážka 274 mg (0,464 mmol) sloučeniny **3** $[\text{L}^{\text{NCN}}\text{TeCl}_2]^+[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ byla rozpuštěna ve 3 ml CH_3CN . Do získaného bezbarvého roztoku byla přidána kapka demineralizované vody. Reakční směs byla ponechána volně se odpařovat, tak aby došlo k odpaření 2/3 směsi. Během odpařování došlo k částečné krystalizaci, matečný louh nad krystaly byl oddekantován a odebrán do jiné nádoby. Poté byly krystaly promyty čistým CH_3CN a roztok nad krystaly byl opět odebrán a přidán k matečnému louhu. Tento roztok byl ponechán ke krystalizaci volným odpařováním. Získané bezbarvé krystaly sloučeniny **5** byly oddekantovány a usušeny. Výtěžek reakce je 180 mg (98 %) s bodem rozkladu 214 °C.

$^1\text{H NMR}$ (500,20 MHz, DMSO-d_6) δ (ppm): 1,54 [18H, s, 2x $(\text{CH}_3)_3\text{C}$]; 7,30 [2H, s, 2x O-CH-O]; 7,76 [2H, d, 2x Ar-H]; 7,84 [2H, t, 2x Ar(C4)-H]; 8,07 [2H, d, 2x Ar-H]; 9,15 [2H, s, 2x CH=N]. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125,78 MHz, DMSO-d_6) δ (ppm): 30,0 [6C, 2x $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ -]; 61,3 [2qC, 2x $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ -]; 100,6 [2C, 2x O-CH-O]; 130,5 [2C, 2x Ar-C]; 132,0 [2C, 2x Ar-C]; 132,7 [2qC, 2x Ar-C1(ipso)]; 132,9 [2C, 2x Ar-C4]; 142,6 [2qC, 2x Ar-C]; 143,3 [2qC, 2x Ar-C]; 157,2 [2C, 2x CH=N]. $^{125}\text{Te NMR}$ (126,24 MHz, DMSO-d_6) δ : 1376,2 ppm.

3 DISKUSE VÝSLEDKŮ A ZÁVĚR

V rámci této práce bylo připraveno pět nových sloučenin. Všechny tyto sloučeniny byly charakterizovány v roztoku pomocí multinukleární NMR spektroskopie a v pevném stavu pomocí bodu tání, přičemž struktura všech sloučenin byla určena pomocí rentgenostrukturní analýzy (Obr. 7).



Obr. 7: Molekulové struktury v pevném stavu připravených sloučenin určené pomocí rentgenostrukturní analýzy monokrystalického materiálu

Sloučenina $[L^{CN}Te]^+[CF_3SO_3]^-$ (**1**) byla připravena srážecí reakcí odpovídajícího chloridu s trifluormethansulfonátem stříbrným. Tato sloučenina byla dále oxidována sulfurylchloridem na odpovídající telluričitou sloučeninu $L^{NCN}TeCl_2CF_3SO_3$ (**2**). Tato sloučenina byla podrobena hydrolýze, kdy došlo ke vzniku sloučeniny **4**, která je dimerní struktury a obsahující můstkovou O^{2-} skupinu mezi oběma atomy Te^{IV} . Dále byla oxidována sloučenina $[L^{NCN}Te]^+[CF_3SO_3]^-$ sulfurylchloridem za vzniku sloučeniny $[L^{NCN}TeCl_2]^+[CF_3SO_3]^-$ (**3**), která byla podrobena hydrolýze za vzniku sloučeniny **5**, která je opět jako v případě sloučeniny **4** dimerní struktury. V případě sloučeniny **5** je však v každé jednotce zachována jedna imino funkční skupina z původního N,C,N -chelataujícího ligandu a obě jednotky nejsou vzájemně propojené můstkovým fragmentem $Te-O-Te$, avšak jsou vzájemně spojeny fragmentem $Te-O-CH-O-CH-O-Te$. Tato sloučenina **5** je novým druhem

telluroxanu, neboť obsahuje u těchto sloučenin dosud nepopsaný fragment O-CH-O-CH-O, který lze popsat jako dvojitou acetal funkční skupinu.

Z těchto výsledků tedy jednoznačně vyplývá, že skutečně existuje výrazný vliv koordinačního nasycení atomu Te na možnosti hydrolyzy těchto sloučenin. Ukazuje se, že v případě *C,N*-chelatované telluričité sloučeniny $L^{CN}TeCl_2CF_3SO_3$ (**2**), u které je koordinační nasycení atomu telluru menší než v případě *N,C,N*-chelatované telluričité sloučeniny $[L^{NCN}TeCl_2]^+[CF_3SO_3]^-$ (**3**), nedochází ke komplikovaným následným kondenzačním reakcím (sloučenina **5**), ale dochází k úplné hydrolyze imino skupiny na aldehydickou skupinu a substituci $[CF_3SO_3]^-$ aniontu za O^{2-} skupinu.

Vliv koordinační nasycenosti atomu Te na hydrolyzu je však velmi ovlivněn i oxidačním stavem centrálního atomu Te, jak lze dále ukázat na případu vysoce elektronově bohatého tellurnatého kationtu v případě sloučeniny $[L^{NCN}Te]^+[CF_3SO_3]^-$ s *N,C,N*-chelatujícím ligandem. U této výchozí sloučeniny s centrálním atomem Te v oxidačním stavu +II nedochází k žádné reakci s vodou (tato sloučenina je ve vodě zcela stálá), neboť Lewisovská kyselost atomu Te je v tomto případě zřejmě velmi malá. Naproti tomu, v případě analogické sloučeniny telluričité (sloučenina $[L^{NCN}TeCl_2]^+[CF_3SO_3]^-$ (**3**)), jež vykazuje daleko větší míru Lewisovské kyselosti atomu telluru, dochází k hydrolyze jedné iminové C=N vazby, nukleofilnímu ataku molekul vody a následné kondenzační reakci za vzniku dimerní sloučeniny **5**, jak již bylo uvedeno výše.

Velmi pravděpodobně je tedy mechanismus těchto hydrolyzních reakcí založen na polarizaci C=N iminových funkčních skupin prostřednictvím intramolekulární interakce $N \rightarrow Te$, kdy jejím prostřednictvím dochází k indukování parciálního kladného náboje na atomu uhlíku, čímž se usnadňuje nukleofilní atak molekuly vody. To odpovídá výsledkům této práce, kdy bylo zjištěno, že čím vyšší oxidační stav atomu Te (tedy +IV vs. +II), a tedy tím vyšší je míra Lewisovské kyselosti Te, tím vyšší je tendence k hydrolyze těchto sloučenin. Opačný trend je pozorován s růstem koordinační nasycenosti atomu Te závislé na počtu atomů dusíku v použitém ligandu.

Závěrem lze říci, že výše popsané reakce jsou velmi dobře reprodukovatelné a probíhají s kvantitativním či s takřka kvantitativním výtěžkem a vzhledem k popsané nově objevené reaktivitě těchto organotelluričitých sloučenin při hydrolyze se tak jeví smysluplné zabývat se studiem těchto sloučenin i v budoucnosti.

4 POUŽITÁ LITERATURA

1. SRIVASTAVA, Kriti, PANDA, Arunashree, SHARMA, Sagar, SINGH, Harkesh B. Telluroxanes: Synthesis, structure and applications. *J. Organomet. Chem.*, **2018**, 861, 174–206.
2. CITEAU, Hélène, KIRSCHBAUM, Kristin, CONRAD, Olaf, GIOLANDO, Dean M. A novel cage organotellurate(IV) macrocyclic host encapsulating a bromide anion guest: [Li(THF)₄][(PriTe)₁₂O₁₆Br₄(Li(THF)Br)₄]Br·2THF. *Chem. Commun.*, **2001**, 19, 2006–2007.
3. MUKHERJEE, Anna J., ZADE, Sanjio S., SINGH, Harkesh B., SUNOJ, Raghavan B. Organoselenium Chemistry: Role of Intramolecular Interactions. *Chem. Rev.*, **2010**, 110 (7), 4357–4416.
4. CHIVERS, Tristram, LAITINEN, Risto S. Tellurium: a maverick among the chalcogens. *Chem Soc. Rev.*, **2015**, 44 (7), 1725–1739.
5. BA, Lalla Aicha, DÖRING, Mandy, JAMIER, Vincent, JACOB, Claus. Tellurium: an element with great biological potency and potential. *Org. Biomol. Chem.*, **2010**, 8 (19), 4203–4216.
6. DENG, Zhengtao, ZHANG, Yun, YUE, Jiachang., TANG, Fangqiong., WEI, Qun. Green and orange CdTe quantum dots as effective pH-sensitive fluorescent probes for dual simultaneous and independent detection of viruses. *J. Physic. Chem. B*, **2007**, 111 (41), 12024–12031.
7. WACHTER, Joachim. Metal telluride clusters – from small molecules to polyhedral structures. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 7, 1367–1378.
8. ZHANG, B., HOU, W., YE, X., FU, S., XIE, Y. 1D Tellurium nanostructures: Photothermally assisted morphology-controlled synthesis and applications in preparing functional nanoscale materials. *Adv. Funct. Mater.*, **2007**, 17 (3), 486–492.
9. ZHANG, Li, WANG, Cong, WEN, Deyun. Preparation by Hydrothermal Techniques in a Tungstosilicate Acid Solution System and Optical Properties of Tellurium Nanotubes. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 2009 (22), 3291–3297.
10. KRYUKOV, Gregory V., CASTELLANO, Sergi, NOVOSELOV, Sergey V., LOBANOV, Alexey V., ZEHTAB, Omid, GUIGO, Roderic, GLADYSHEV, Vadim N. Characterization of Mammalian Selenoproteomes. *Science*, **2003**, 300 (5624), 1439–1443.
11. TURNER, Raymond J., WEINER, Joel H., TAYLOR, Diane E. Tellurite-mediated Thiol Oxidation in Escherichia Coli. *Microbiology*, **1999**, 145 (9), 2549–2557.
12. BASNAYAKE, Rukma S. T., BIUS, Janet H., AKPOLAT, Osman M., CHASTEEN, Thomas G. Production of dimethyl telluride and elemental tellurium by bacteria amended with tellurite or tellurate. *Appl. Organomet. Chem.*, **2001**, 15 (6), 499–510.
13. LEDERER, K. Aromatic Telluronium Dihalogen Compounds and their Basic Cleavage Products. *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **1912**, 391 (3), 326–347.
14. LEDERER, K. Action of phenylmagnesium bromide on tellurium dihalides. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1915**, 48 (2), 1345–1350.

15. LEDERER, K. *p*-Anisyl tellurium compounds. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1916**, 49 (1), 1076–1082.
16. MORGAN, Gilbert T., KELLETT, Richard Eatough. Interactions of tellurium tetrachloride and aryl alkyl ethers. *J. Chem. Soc.*, **1926**, 129, 1080–1088.
17. THAVORNYUTIKARN, Prasak, McWHINNIE, William R. A spectroscopic study of the hydrolysis products of aryltellurium trihalides. *J. Organomet. Chem.*, **1973**, 50 (1), 135–143.
18. IRGOLIC, Kurt J. *The Organic Chemistry of Tellurium*. New York: Gordon and Breach Science Publisher, **1974**. 452 s.
19. ALCOCK, Nathaniel W., HARRISON, W. David. Secondary bonding Part 8, The crystal and molecular structure of diphenyl telluroxide. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1982**, 4, 709–712.
20. BERGMAN, Jan, SIDEN, Jan, MAARTMANN-MOE, Knut. Structure elucidation of a zwitterionic 2-oxazoline obtained by cyclofunctionalization of *N*-acetyldiallylamine with tellurium tetrachloride. *Tetrahedron*, **1984**, 40 (9), 1607–1610.
21. DOMASEVITCH Konstantin V., SKOPENKO Victor V., RUSANOV Eduard B. Synthesis, Infrared and X-ray Studies of Diphenyltellurium(IV) Nitrosocarbamylcyanmethanides. X-ray Evidence for Stability of a Tritelluroxane Fragment -Ph₂Te-O-Ph₂Te-O-Ph₂Te-. *Z. Naturforsch.*, **1996**, 51b, 832–837.
22. BERGMAN, J. Tellurium in organic chemistry I. A novel synthesis of biaryls. *Tetrahedron*, **1972**, 28 (12), 3323–3331.
23. HEJDA, Martin, DUVINAGE, Daniel, LORK, Enno, JIRÁSKO, Robert, LYČKA, Antonín, MEBS, Stefan, DOSTÁL, Libor, BECKMANN, Jens. The Aromatic 2-Iminomethylphenyltellurenyl Cation. A Lewis Superacid Despite the Intramolecularly Coordinating N-Donor Ligand. *Organometallics*, **2020**, 39 (8), 1202–1212.
24. RANI, Varsha, BODA, Manjusha, RAJU, Saravanan, PATWARI, Naresh G., SINGH, Harkesh B., BUTCHER, Ray J. Synthesis and structure of arylselenium(II) and aryltellurium(II) cations based on rigid 5-*tert*-butyl-1,3-bis-(*N*-pentylbenzimidazol-2'-yl)benzenes. *Dalton Trans.*, **2018**, 47 (27), 9114–9127.
25. BELEAGA, Anca, BOJAN, Vilma R., PÖLLNITZ, Alpar, RAT, Ciprian I., SILVESTRU, Cristian. Organomercury(II) and tellurium(II) compounds with the “pincer” ligand 2,6-[O(CH₂CH₂)₂NCH₂]₂C₆H₃ – stabilization of an unusual organotellurium(II) cationic species. *Dalton Trans.*, **2011**, 40 (35), 8830–8838.
26. GUPTA, A., SINGH H. B., BUTCHER, R. J. *Nepublikované výsledky, viz literatura 24*.
27. BECKMANN, Jens, DAKTERNIEKS, Dainis, DUTHIE, Andrew, RIBOT, Francois, SCHÜRMAN, Markus, LEWCENKO, Naomi A. New Insights into the Structures of Diorganotellurium Oxides. The First Polymeric Diorganotelluroxane [(*p*-MeOC₆H₄)₂TeO]_n. *Organometallics*, **2003**, 22 (16), 3257–3261.

28. ANNAKA, Tatsuro, NAKATA, Norio, ISHII, Akihiko. Synthesis, Structures, and Temperature-Dependent Photoluminescence of 1,4-Diphenyl-1-telluro-1,3-butadiene Incorporated in a Dibenzobarrelene Skeleton and Derivatives. *Organometallics*, **2015**, 34 (7), 1272–1278.
29. OBA, Makoto, ENDO, Masaki, NISHIYAMA, Kozaburo, OUCHI, Akihiko, ANDO, Wataru. Photosensitized oxygenation of diaryl tellurides to telluroxides and their oxidizing properties. *Chem. Commun.*, **2004**, 14, 1672–1673.
30. PAUL, Ram Chand, CHADHA, Raj K., BHANDAL, B. S., SINGH, Gurdev. Lewis base behaviour of diphenyl telluroxide. *Inorg. Chim. Acta*, **1981**, 52 (1), 125–128.
31. BECKMANN, Jens, BOLSINGER, Jens, DUTHIE, Andrew, FINKE, Pamela. New Series of Intramolecularly Coordinated Diaryltellurium Compounds. Rational Synthesis of the Diarylhydroxytelluronium Triflate [(8-Me₂NC₁₀H₆)₂Te(OH)] (O₃SCF₃). *Organometallics*, **2012**, 31 (1), 238–245.
32. KLAPÖTKE, Thomas M., KRUMM, Burkhard, SCHERR, Matthias. Crystal Structure of the First Monomeric Organotellurium(IV) Oxide: Bis(2-dimethylaminomethylphenyl)tellurium(IV) Oxide. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **2009**, 184 (6), 1347–1354.
33. BARTON, Derek H. R., LEY Steven V., MEERHOLZ Clive A. Bis(*p*-methoxyphenyl)telluroxide: a new, mild oxidising agent. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1979**, 17, 755–756.
34. LEY, Steven V., MEERHOLZ, Clive A., BARTON, Derek H. R. Catalytic oxidation of thiocarbonyl compounds involving the use of 1,2-dibromotetrachloroethane as a brominating reagent for diaryl Te^{II} species. *Tetrahedron Lett.*, **1980**, 21 (18), 1785–1788.
35. LEY, Steven V., MEERHOLZ, Clive A., BARTON, Derek H. R. Diaryl telluroxides as new mild oxidising reagents. *Tetrahedron*, **1981**, 37, 213–222.
36. BARTON, Derek H. R., FINET, Jean-Pierre, THOMAS, Martial. Organotellurinic acid anhydrides as selective oxidants in organic synthesis. *Tetrahedron*, **1986**, 42 (8), 2319–2324.
37. AKIBA, Mitsuo, LAKSHMIKANTHAM, M. V., JEN, Kwan Yue, CAVA Michael P. Organotellurium chemistry. 9. Structural parameters in the telluroxide-catalyzed aldol condensation. *J. Org. Chem.*, **1984**, 49 (25), 4819–4821.
38. DONG, Zeyuan, LI, Xiangqiu, LIANG, Kai, MAO, Shizhong, HUANG, Xin, YANG, Bing, XU, Jiayun, LUO, Guimin, SHEN, Jiacong. Telluroxides Exhibit Hydrolysis Capacity. *J. Org. Chem.*, **2007**, 72 (2), 606–609.
39. BECKMANN Jens, DAKTERNIEKS, Dainis, DUTHIE, Andrew, LEWCENKO, Naomi A., MITCHELL, Cassandra. Carbon Dioxide Fixation by the Cooperative Effect of Organotin and Organotellurium oxides. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43 (48), 6683–6685.

40. OBA, Makoto, OKADA, Yasunori, ENDO, Masaki, TANAKA, Kazuhito, NISHIYAMA, Kozaburo, SHIMADA, Shigeru, ANDO, Wataru. Formation of Diaryl Telluroxides and Tellurones by Photosensitized Oxygenation of Diaryl Tellurides. *Inor. Chem.*, **2010**, 49 (22), 10680–10686.
41. ENGMAN, Lars, CAVA, Michael P. Synthesis and reactions of bis(*p*-methoxyphenyl)tellurone. *J. Chem. Soc. Chem. Commun*, **1982**, 164-165.
42. KHURANA, Jitender M., KANDPAL, Bhaskar M., CHAUHAN, Yogendra K. Rapid Oxidation of Selenides, Selenoxides, Tellurides, and Telluroxides with Aqueous Sodium Hypochlorite. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem*, **2003**, 178 (6), 1369–1375.
43. OBA, Makoto, OKADA, Yasunori, NISHIYAMA, Kozaburo, SHIMADA, Shigeru, ANDO, Wataru. Synthesis, characterization and oxidizing properties of a diorgano tellurone carrying bulky aromatic substituents. *Chem. Commun*, **2008**, 42, 5378–5380.
44. VERNON, Richard Henry. Organic derivatives of tellurium II. Constitution of the dimethyltelluronium dihalides. *J. Chem. Soc.*, **1920**, 117, 889–898.
45. VERNON, Richard Henry. Organic derivatives of tellurium I. Dimethyltelluronium dihaloids. *J. Chem. Soc., Trans.*, **1920**, 117, 86–98.
46. ENGMAN, Lars, LIND, Johan, MERENYI, Gabor. Redox Properties of Diaryl Chalcogenides and Their Oxides. *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98 (12), 3174–3182.
47. BECKMANN, Jens, BOLSINGER, Jens, DUTHIE, Andrew. Intramolecularly Coordinated Telluroxane Clusters and Polymers. *Chem. Eur. J.*, **2011**, 17, 930–940.
48. RAKESH, Prakul, SINGH, Harkesh B., BUTCHER, Ray J. Isolation and molecular structures of novel organotellurium(IV) halides, oxyhalide and mixed halide. *Dalton Trans.*, **2012**, 41 (35), 10707–10714.
49. BECKMANN, Jens, FINKE, Pamela, HESSE, Malte, WETTIG, Burkhard. Well-Defined Stibonic and Tellurinic acids. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47 (51), 9982–9984.
50. KAUR, Rupinder, SINGH, Harkesh B., BUTCHER, Ray J. Syntheses and Characterization of Hybrid Bi- and Multidentate Tellurium Ligands Derived from *N,N*-Dimethylbenzylamine: Coordination Behavior of Bis[2-((dimethylamino)methyl)phenyl]Telluride with Chromium Pentacarbonyl. *Organometallics*, **1995**, 14 (10), 4755–4763.
51. FUJIHARA, Hisashi, MIMA, Hisatomo, FURUKAWA, Naomichi. First Isolation and Crystal Structure of Heavier Chalcogenenium Cations (RSe⁺, Rte⁺) Stabilized by Two Neighboring Amino Groups. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117 (40), 10153–10154.
52. BECKMANN, Jens, DUTHIE, Andrew, GESING, Thorsten M., KOEHNE, Tim, LORK, Enno. Depolymerization of Aryltellurinic Anhydrides with Sodium Hydroxide. Synthesis and Structure of the Hydrated Sodium Aryltellurates [Na(H₂O)₄] (RTeO₂) (R = 4-MeOC₆H₄, 8-Me₂NC₁₀H₆). *Organometallics*, **2012**, 31 (8), 3451–3454.

53. BECKMANN, Jens, BOLSINGER, Jens, DUTHIE, Andrew, FINKE, Pamela. Diarylhalotelluronium(IV) cations $[(8\text{-Me}_2\text{NC}_{10}\text{H}_6)_2\text{TeX}]^+$ (X = Cl, Br, I) stabilized by intramolecularly coordinating *N*-donor substituents. *Dalton Trans.*, **2013**, 42 (34), 12193–12202.
54. METRE, Ramesh K., KUNDU, Subrata, SAHOO, Dipankar, CHANDRASEKHAR, Vadapalli. Reactions of RTeCl_3 (R = 2-phenylazophenyl) with Diorganophosphinic Acids. Te-C Bond Cleavage and Stabilization of the Te=O Motif in an Umbrella-Shaped $\text{Te}_5\text{O}_{11}\text{P}_2$ Multi-metallacyclic. *Organometallics*, **2014**, 33 (9), 2380–2383.
55. MALLOW, Ole, BOLSINGER, Jens, FINKE, Pamela, HESSE, Malte, CHEN, Yu-Sheng, DUTHIE, Andrew, GRABOWSKY, Simon, LUGER, Peter, MEBS, Stefan, BECKMANN, Jens. Oxygen Transfer from an Intramolecularly Coordinated Diaryltellurium Oxide to Acetonitrile. Formation and Combined AIM and ELI-D Analysis of a Novel Diaryltellurium Acetimidate. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136 (31), 10870–10873.
56. DO, Truong Giang, HUPF, Emanuel, NORDHEIDER, Andreas, LORK, Enno, SLAWIN, Alexandra M. Z., MAKAROV, Sergey G., KETKOV, Sergey Yu., MEBS, Stefan, WOOLLINS, J. Derek, BECKMANN, Jens. Intramolecularly Group 15 Stabilized Aryltellurenyl Halides and Triflates. *Organometallics*, **2015**, 34 (21), 5341–5360.
57. SUDHA, Narasimhan, SINGH, Harkesh B. Intramolecular coordination in tellurium chemistry. *Coord. Chem. Rev.*, **1994**, 135-136, 469–515.
58. KAUR, R., MENON, S. C., SINGH, H. B. New aspects of intramolecular coordination in organochalcogen (Se/Te) chemistry. *Proc. Indian Acad. Sci.*, **1996**, 108 (3), 159–164.
59. MUGESH, G., PANDA, Arunashree, SINGH, Harkesh B. Aspects of organochalcogen (S, Se, Te) compounds stabilized by intramolecular coordination. *J. Chem. Sci.*, **2000**, 112 (3), 239–248.
60. SHARMA, Sagar, CHAKRABORTY, Tapash, SRIVASTAVA, Kristi, SINGH, Harkesh B. Aspects of secondary bonding intramolecular interaction in organomercury and organochalcogen derivatives. *J. Chem. Sci.*, **2011**, 123 (2), 113–122.
61. ALBERTO, Eduardo E., MULLER, Lisa M., DETTY, Michael R. Rate Accelerations of Bromination Reactions with NaBr and H_2O_2 via the Addition of Catalytic Quantities of Diaryl Ditellurides. *Organometallics*, **2014**, 33 (19), 5571–5581.
62. COMMASSETO, J. V., FERREIRA J. T. B., FONTANILLAS VAL, J. A. Alkaline hydrolysis of diaryl ditellurides under phase transfer conditions; synthesis of alkyl aryl tellurides. *J. Organomet. Chem.*, **1984**, 277 (2), 261–266.
63. REICHEL, Ludwig, KIRSCHBAUM, Ernst. Über aromatische Tellurverbindungen. (I. Mitteilung über Organometallverbindungen). *Justus Liebig Ann. Chem.*, **1936**, 523 (1), 211–223.
64. PETRAGNANI, N., VINCENTINI, G. *Bol. Quim. Peru*, **1959**, 5, 75–84.

65. BECKMANN, J., FINKE, P., HESSE, M., WETTIG, B. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 120, 10130–10133.
66. HU, Nan Xing, ASO, Yoshio, OTSUBO, Tetsuo, OGURA, Fumio. Novel oxidizing properties of p-methoxybenzenetellurinic acid anhydride. *Tetrahedron Lett.*, **1986**, 27 (50), 6099–6102.
67. HU, Nan Xing, ASO, Yoshio, OTSUBO, Tetsuo, OGURA, Fumio. Cyclofunctionalization of hydroxyolefins induced by arenetellurinic anhydride. *Tetrahedron Lett.*, **1987**, 28 (12), 1281–1284.
68. EL-MALLAWANY, Raouf. Tellurite glasses Part 1. Elastic properties. *Mater Chem. Phys.* **1998**, 53 (2), 93–120.
69. EL-MALLAWANY, Raouf. Tellurite glasses Part 2. Anelastic, phase, separation, Debye temperature and thermal properties. *Mater Chem. Phys.* **1999**, 60 (2), 103–131.
70. EL-MALLAWANY, Raouf. Structural interpretations on tellurite glasses. *Mater Chem. Phys.* **2000**, 63 (2), 109–115.
71. McLAUGHLIN, J. C., TAGG, S. L., ZWANZIGER, J. W., HAEFFNER, D. R., SHASTRI, S. D. The structure of tellurite glass: a combined NMR, neutron diffraction, and X-ray diffraction study. *J. Non-Cryst. Solids*, **2000**, 274 (1-3), 1–8.
72. McLAUGHLIN, J. C., TAGG, S. L., ZWANZIGER, J. W. The Structure of Alkali Tellurite Glasses. *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105 (1), 67–75.
73. DRÁBKOVÁ, Kateřina. *N*-koordinované organotellurnaté sloučeniny a jejich reaktivita. Pardubice, **2018**. Diplomová práce. Univerzita Pardubice. Fakulta chemicko-technologická. Katedra obecné a anorganické chemie.
74. HEJDA, Martin, LORK, Enno, MEBS, Stefan, DOSTÁL, Libor, BECKMANN, Jens. Intramolecularly Coordinated 2-Iminomethylphenyltellurium Compounds. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2017**, 2017 (28), 3435–3445.