

УДК 547.379

**СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ НЕНАСЫЩЕННЫХ
ТЕЛЛУРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ
ТЕТРАГАЛОГЕНИДОВ ТЕЛЛУРА И АЦЕТИЛЕНОВ**

Мусалова М.В., Хабибулина А.Г., Мусалов М.В., Потапов В.А., Амосова С.В.

Иркутский институт химии имени А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук, Иркутск, e-mail: maria_musalova@irioc.irk.ru

На основе реакций тетрахлорида и тетрабромиды теллура с фенилацетиленом и дифенилацетиленом разработаны эффективные регио- и стереоселективные способы получения ненасыщенных теллуруорганических соединений. Найдены условия, позволяющие проводить реакцию тетрабромиды теллура с фенилацетиленом регио- и стереоселективно. Так, взаимодействие тетрабромиды теллура с фенилацетиленом при мольном соотношении 1:2 при кипячении реагентов с обратным холодильником в смеси CCl₄/бензол 1:9 приводит к *Z,Z*-бис(2-бром-2-фенилвинил)теллуридбромиду с выходом 95%. Восстановлением *Z*-2-хлор-2-фенилвинилтеллуридтрихлорида и *Z*-2-бром-2-фенилвинилтеллуридтрибромиды получены *Z,Z*-бис(2-хлор-2-фенилвинил)дителлурид и *Z,Z*-бис(2-бром-2-фенилвинил)дителлурид с выходами 90–96%. Полученные соединения являются полупродуктами для органического синтеза и перспективными реагентами для микроэлектроники.

Ключевые слова: ацетилены, дителлуриды, стереоселективная реакция, теллуриды, тетрагалогениды теллура

**STEREOSELECTIVE SYNTHESIS OF UNSATURATED ORGANOTELLURIUM
COMPOUNDS BASED ON TELLURIUM TETRACHLORIDE AND ACETYLENES**

Musalova M.V., Khabibulina A.G., Musalov M.V., Potapov V.A., Amosova S.V.

A.E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry, Siberian Division of the Russian Academy of Sciences, Irkutsk, e-mail: maria_musalova@irioc.irk.ru

Effective regio- and stereoselective syntheses of unsaturated organotellurium compounds have been developed based on the reactions of tellurium tetrachloride and tetrabromide with phenylacetylene and diphenylacetylene. The conditions, which permitted the reaction of tellurium tetrabromide with phenylacetylene to be realized in a regio- and stereoselective manner, have been found. Thus, the reaction of tellurium tetrabromide with phenylacetylene (1:2 molar ratio of the reagents) in the mixture CCl₄/benzene 1:9 under reflux led to *Z,Z*-bis (2-bromo-2-phenylvinyl) tellurium dibromide in 95% yield. *Z,Z*-Bis(2-chloro-2-phenylvinyl)ditelluride and *Z,Z*-bis(2-bromo-2-phenylvinyl) ditelluride were obtained in 90–96% yield by reduction of *Z*-2-chloro-2-phenylvinyltellurium trichloride and *Z*-2-bromo-2-phenylvinyltellurium tribromide. The obtained compounds are semi-products for organic synthesis and prospective reagents for microelectronics.

Keywords: acetylenes, ditellurides, stereoselective reaction, tellurides, tellurium tetrahalides

Теллуруорганические соединения рекомендовали себя не только как модели для изучения теоретических вопросов органической химии, но и как важные в практическом отношении соединения [9–14]. Найдены соединения теллура, обладающие высокой биологической активностью и имеющие все предпосылки стать новыми медицинскими препаратами [9–13]. В ведущих международных журналах (в том числе известном журнале «Nature» [10]) опубликована серия работ по изучению свойств соединения четырехвалентного теллура, трихлор(диоксоэтилен-О,О')теллурата аммония (препарат AS-101), обладающего мощной иммуномодулирующей активностью [10–12]. Установлено, что это соединение нетоксично и очень эффективно для профилактики и лечения многих заболеваний, в том числе для лечения рака и СПИДа. Перспективными полупродуктами и синто-

нами для органического синтеза являются ненасыщенные теллуруорганические соединения и особенно 2-галогенвинилтеллуриды [14], которые можно получать на основе реакций присоединения тетрагалогенидов теллура к алкинам.

Ряд реакций тетрахлорида теллура с алкинами описан в литературе [1, 4–8], однако присоединению тетрабромиды теллура к тройной связи посвящены лишь единичные работы [2, 3]. На основе реакции тетрабромиды теллура с ацетиленом разработан эффективный метод синтеза *E,E*-бис(2-бромвинил)теллуридбромиды и *E*-(2-бромвинил)теллуридтрибромиды [2, 3]. Присоединение тетрабромиды теллура к фенилацетилену и гептину-1 в условиях кипячения в бензоле приводит к бис-аддуктам, бис(2-бром-2-фенилвинил)теллуридбромиду и бис(2-бромгептен-2-ил-1)теллуридбромиду, с выходами 89 и 70% в виде смеси

Z- и *E*-изомеров с преимущественным образованием продуктов *Z*-строения (соотношение *Z*- и *E*-изомеров в случае фенилацетилена 4.5:1) [13]. До наших исследований данные о возможности осуществления стереоселективного присоединения тетрабромида теллура к фенилацетилену в литературе отсутствовали.

Материалы и методы исследования

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C регистрировали на приборе Bruker DPX-400 (рабочие частоты 400,13, и 100,61 МГц соответственно), внутренний стандарт – ГМДС. Элементный анализ выполнен на приборе Thermo Finigan EA 1112.

Типичная методика реакции присоединения тетрабромида теллура к алкинам. Смесь тетрабромида теллура (0,894 г, 2 ммоль), фенилацетилена (0,204 г, 2 ммоль), CCl_4 (20 мл) и бензола (10 мл) нагревали до кипения с обратным холодильником при перемешивании в течение 12 часов. Растворители отогнали на ротормном испарителе, остаток промыли холодным гексаном и сушили в вакууме. Получили 1,055 г (выход 96%) *Z*-2-бром-2-фенилвинилтеллуртрибромида (**1**) в виде порошка желтоватого цвета, $T_{\text{пл}}$ 159–162 °С (разл.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 7,55 м (3H, Ph), 7,74 м (2H, Ph), 9,56 с (1H, =CH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 125,95 (=CH, $^1J_{\text{C-Te}}$ 219 Гц), 127,83 (Ph), 129,21 (Ph), 131,53 (Ph), 135,47 (Ph), 138,23 (BrC=). Найдено, %: C 17,00; H 1,03; Br 58,78; Te 23,00. $\text{C}_8\text{H}_6\text{Br}_4\text{Te}$. Вычислено, %: C 17,49; H 1,10; Br 58,18; Te 23,23.

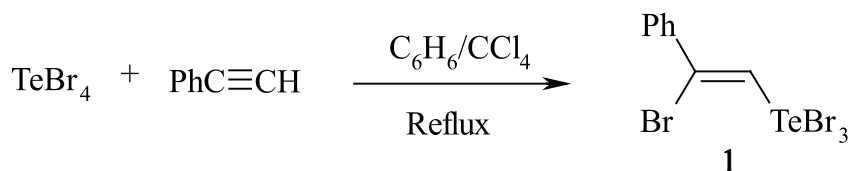
Типичная методика реакции восстановления 2-бром-2-винилтеллуртрибромидов. К 0,549 г (1 ммоль) *Z*-2-бром-2-фенилвинилтеллуртрибромида (**1**) добавили раствор 3 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ в 20 мл воды и 20 мл

бензола. Смесь перемешивали 18 часов при комнатной температуре. Отделили органический слой, сушили CaCl_2 , растворитель отогнали на ротормном испарителе, остаток сушили в вакууме. Получили *Z,Z*-бис(2-бром-2-фенилвинил)дителлурида (**2**) (0,279 г, выход 90%) в виде темно-красного масла. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 7,23 м (3H, Ph), 7,47 м (2H, Ph), 8,21 с (1H, =CH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 108,31 (=CH, $^1J_{\text{C-Te}}$ 334 Гц), 127,09 (Ph), 127,98 (Ph), 128,39 (Ph), 133,34 (BrC=), 138,10 (Ph). Найдено, %: C 31,08; H 1,90; Br 25,42; Te 41,44. $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{Te}_2$. Вычислено, %: C 31,03; H 1,95; Br 25,81; Te 41,21.

Результаты исследования и их обсуждение

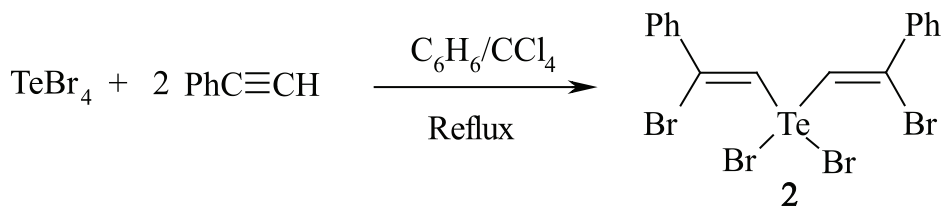
Нами изучены реакции тетрахлорида и тетрабромида теллура с фенилацетиленом и дифенилацетиленом. Дифенилацетилен является представителем дисамещенных алкинов, в то время как фенилацетилен – типичный монозамещенный ацетилен.

С целью стереоселективного синтеза *Z*-2-бром-2-фенилвинилтеллуртрибромида (**1**) нами исследована реакция тетрабромида теллура с фенилацетиленом при эквимольном соотношении реагентов. Установлено, что проведение реакции в смеси CCl_4 /бензол позволяет остановить процесс на стадии образования моноаддукта **1** и увеличивает стереоселективность процесса. Так, проведение реакции при кипячении реагентов с обратным холодильником в смеси CCl_4 /бензол 2:1 приводит к целевому продукту **1** с выходом 96% и полной конверсией исходного TeBr_4 .



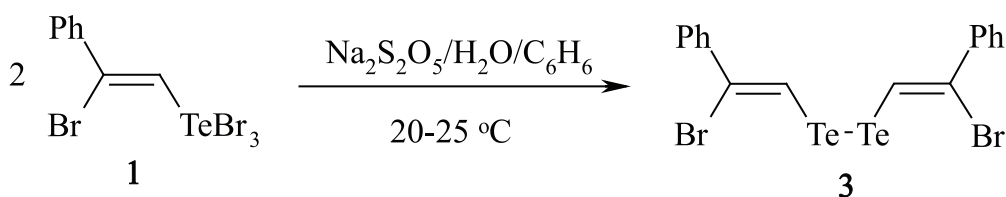
Установлено, что для стереоселективного синтеза бисаддукта **2** целесообразно проводить реакцию тетрабромида теллура с фенилацетиленом при эквимольном соотношении 1:2 при кипячении реаген-

тов с обратным холодильником в смеси CCl_4 /бензол 1:9. В данных условиях реакция протекает стереоселективно и приводит к целевому продукту **2** с выходом 95% и полной конверсией исходного TeBr_4 .

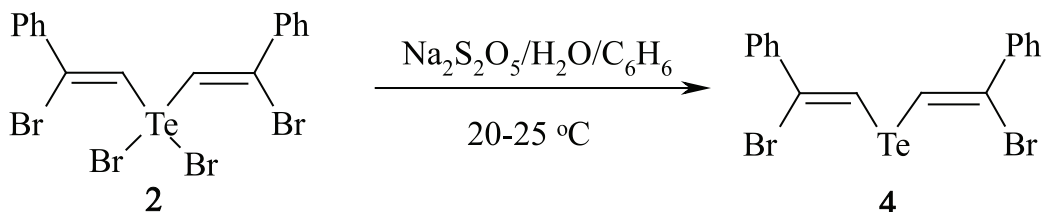


Восстановлением соединения **1** в системе $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5/\text{H}_2\text{O}/\text{C}_6\text{H}_6$ с выходом 90%

получен *Z,Z*-бис(2-бром-2-фенилвинил)дителлурид (**3**).

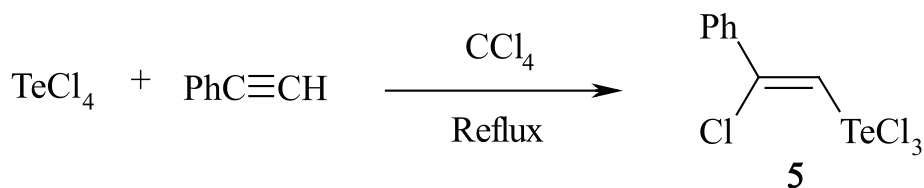


В аналогичных условиях соединение **2** восстанавливается в *Z,Z*-бис(2-бром-2-фенилвинил)теллурид (**4**) с выходом 96%.



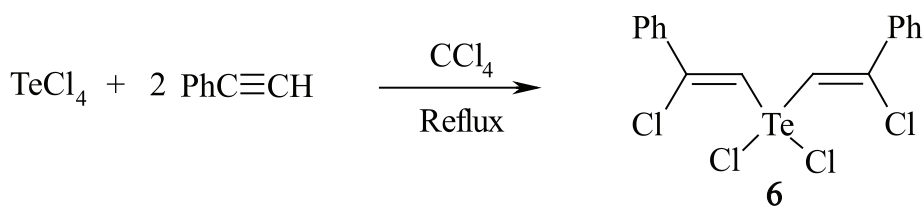
Установлено, что для того, чтобы реакция тетрахлорида теллура с фенилацетиленом протекала стереоселективно, необходимо использовать большее количество четыреххлористого углерода в смеси с бензолом. Так, проведение реакции

при кипячении реагентов с обратным холодильником в смеси CCl_4 /бензол 9:1 приводит к целевому продукту *Z*-2-хлор-2-фенилвинилтеллуртрихлориду (**5**) с выходом 95% и высокой регио- и стереоселективностью.



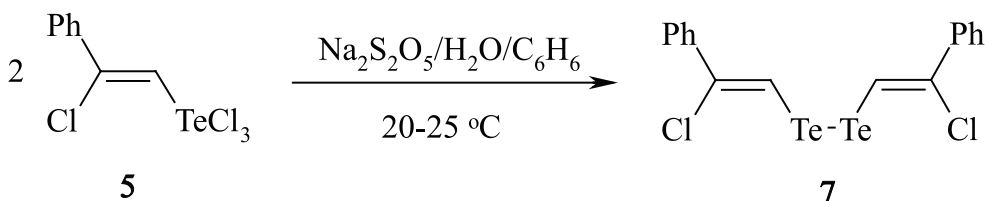
Образование бисаддукта **6** легко протекает при нагревании тетрахлорида теллура с двукратным молярным избытком фенилацетиленом в четыреххлористом углероде.

Реакция протекает регио- и стереоселективно и приводит к целевому продукту **6** с выходом 96% и полной конверсией исходного TeCl_4 .



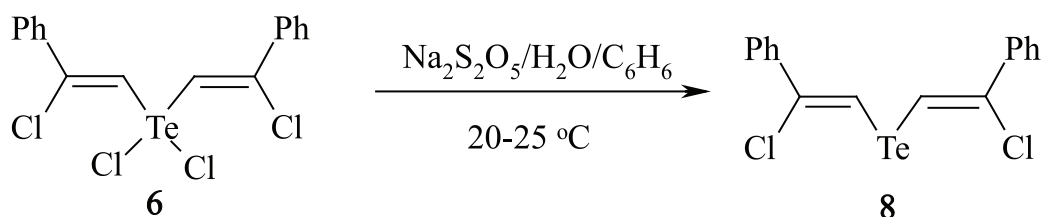
При восстановлении соединения **5** в системе $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5/\text{H}_2\text{O}/\text{C}_6\text{H}_6$ с выходом 91%

образуется *Z,Z*-бис(2-хлор-2-фенилвинил)дителлурид (**7**).



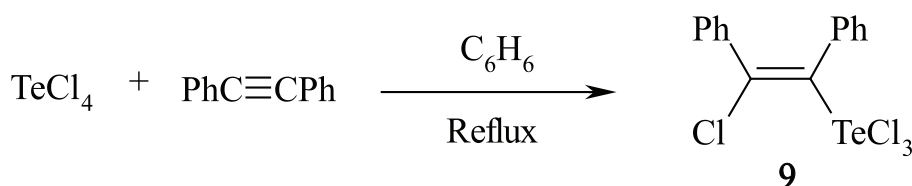
В аналогичных условиях соединение **6** превращается в *Z,Z*-бис(2-

хлор-2-фенилвинил)теллурид (**8**) с выходом 95%.



Присоединение тетрахлорида теллура к дифенилацетилену протекает при кипячении в бензоле как син-присоединение

и приводит к *Z*-2-хлор-1,2-дифенилвинилтеллуртрихлориду (**9**) с выходом 92% с высокой стереоселективностью.



Получить бисаддукт тетрахлорида теллура с двукратным молярным избытком дифенилацетилена не удается. Также не удалось получить как бисаддукт, так и моноаддукт из дифенилацетилена и тетрахлорида теллура. Одними из возможных причин этого являются стерический фактор и термодинамическая устойчивость дифенилацетилена.

Строение соединений **1–9** доказано методами ЯМР ^1H , ^{13}C и подтверждено данными элементного анализа. Значения констант спин-спинового взаимодействия атома теллура с атомом углерода, имеющим один протон, для соединений **1–8** составляет 219–334 Гц, что соответствует прямым константам спин-спинового взаимодействия (J_{TeC}). Это указывает на присоединение атома теллура к терминальному атому углерода тройной связи фенилацетилена. Стереоконфигурация продуктов **1–9** доказана методом NOESY.

Выводы

Разработаны эффективные регио- и стереоселективные способы получения соединений **1–9** – перспективных полупродуктов для органического синтеза и реагентов для микроэлектроники. Известно, что органилтеллуртригалогениды и диорганилдителлуриды являются важными исходными полупродуктами в синтезе разнообразных теллуруорганических соединений и реагентами для микроэлектроники [14]. Органилтеллуртригалогениды и диорганилдителлуриды легко восстанавливаются до органилтеллуrolат-анионов, которые вступают в реакции нуклеофильного замещения

и присоединения, давая несимметричные теллуриды [14]. Органилтеллуртригалогениды участвуют в реакциях электрофильного ароматического замещения и присоединения к соединениям, содержащим кратную связь, с образованием несимметричных теллуранов [14]. Таким образом, синтезированные соединения **1–9** являются перспективными исходными полупродуктами для синтеза ненасыщенных теллуруорганических соединений.

Список литературы

1. Мусалова М.В., Мусалов М.В., Потапов В.А., и др. Регио- и стереоспецифическая реакция тетрахлорида теллура с триметилпропаргилсиланом // Изв. АН Сер. Хим. - 2012. - № 12. - С. 2342–2343.
2. Мусалова М.В., Потапов В.А., Мусалов М.В., и др. Стереоспецифический синтез *E,E*-бис(2-бромвинил)теллурдихлорида // Изв. АН Сер. Хим. - 2012. - № 12. - С. 2340–2341.
3. Мусалова М.В., Потапов В.А., Мусалов М.В., и др. Стереоспецифический синтез *E*-(2-бромвинил)теллуртрибромид // ЖОрХ. - 2013. - Т.49, № 9. - С. 1413–1414.
4. Потапов В.А., Мусалова М.В., Амосова С.В. Синтез *E*-2-хлорвинилтеллуртрихлорида и *E,E*-бис(2-хлорвинил)дителлурида // Изв. АН Сер. Хим. - 2012. - № 1. - С. 201–202.
5. Потапов В.А., Мусалов М.В., Мусалова М.В., и др. Реакция тетрахлорида теллура с ацетиленом // Изв. АН Сер. Хим. - 2009. - № 11. - С. 2327–2328.
6. Потапов В.А., Мусалова М.В., Мусалов М.В., и др. Однореакторный синтез несимметричного дивинилтеллана из TeCl_4 , фенилацетилена и гексина-1 // ЖОрХ. - 2013. - Т. 49, № 11. - С. 1723–1724.
7. Amosova S.V., Martynov A.V., Shagun V.A., et al. Anti-Markovnikov addition of tellurium tetrachloride to trimethyl ethynyl silane // J. Organomet. Chem. - 2008. - Vol. 693. - P. 2509–2513.
8. Amosova S.V., Martynov A.V., Penzik M.V., et al., 4,4-Diorganyl-1,1,3,6-tetrachloro-1,4-tellura(IV)silafulvenes -

New class of tellurium-silicon containing heterocycles // *J. Organomet. Chem.* – 2008. – Vol. 693. – P. 3650–3654.

9. Nogueira C.W.; Zeni G.; Rocha J.B.T. Organoselenium and organotellurium compounds: Toxicology and pharmacology // *Chem. Rev.* – 2004. – Vol. 104. – P. 6255–6286.

10. Sredni B., Caspi R.R., Klein A., et al. A new immunomodulating compound (AS101) with potential therapeutic application // *Nature*. – 1987. Vol. 330. – P. 173–176.

11. Sredni B., Xu R.H., Albeck M., et al. The protective role of the immunomodulator AS101 against chemotherapy-induced alopecia: Studies on human and animal models // *Int. J. Cancer*. – 1996. – Vol. 65. – P. 97–103.

12. Sredni-Kenigsbuch D., Shohat M., Shohat B., et al. The novel tellurium immunomodulator AS101 inhibits interleukin-10 production and p38 MAPK expression in atopic dermatitis // *J. Dermatol. Sci.* – 2008. – Vol. 50. – P. 232–235.

13. Stefani H.A., Petragani N., Zukerman-Schpector J., et al. Addition of tellurium tetrabromides and alkyl and aryl tellurium tribromides to terminal acetylenes // *J. Organomet. Chem.* – 1998. – Vol. 562. – № 1. – P. 127–131.

14. Zeni G., Ludtke D.S., Panatieri R.B., et al. Vinylic tellurides: From preparation to their applicability in organic synthesis // *Chem. Rev.* – 2006. – Vol. 106. – P. 1032–1076.

4. Potapov V.A., Musalova M.V., Amosova S.V. *Russ. Chem. Bull.*, 2012, Vol. 61, no. 1, pp. 204–205.

5. Potapov V.A., Musalov M.V., Musalova M.V., et al., *Russ. Chem. Bull.* 2009, Vol. 58, no. 12, pp. 2404–2405.

6. Potapov V.A., Musalov M.V., Musalova M.V., et al., *Russ. J. Org. Chem.*, 2013, Vol. 49, no. 11, pp. 1707–1708.

7. Amosova S.V., Martynov A.V., Shagun V.A., et al., *J. Organomet. Chem.*, 2008, Vol. 693, pp. 2509–2513.

8. Amosova S.V., Martynov A.V., Penzik M.V., et al., *J. Organomet. Chem.*, 2008, Vol. 693, pp. 3650–3654.

9. nogueira C.W.; Zeni G.; Rocha J.B.T. *Chem. Rev.*, 2004, Vol. 104, pp. 6255–6286.

10. Sredni B., Caspi R.R., Klein A., et al., *Nature*, 1987, Vol. 330, pp. 173–176.

11. Sredni B., Xu R.H., Albeck M., et al., *Int. J. Cancer*, 1996, Vol. 65, pp. 97–103.

12. Sredni-Kenigsbuch D., Shohat M., Shohat B., et al., *J. Dermatol. Sci.*, 2008, Vol. 50, pp. 232–235.

13. Stefani H.A., Petragani N., Zukerman-Schpector J., et al., *J. Organomet. Chem.*, 1998, Vol. 562, pp. 127–131.

14. Zeni G., Ludtke D.S., Panatieri R.B., et al., *Chem. Rev.*, 2006, Vol. 106, pp. 1032–1076.

References

1. Musalova M.V., Musalov M.V., Potapov V.A., et al., *Russ. Chem. Bull.*, 2012, Vol. 61, no. 12, pp. 2365–2366.

2. Musalova M.V., Potapov V.A., Musalov M.V., et al., *Russ. Chem. Bull.*, 2012, Vol. 61, no. 12, pp. 2363–2364.

3. Musalova M.V., Potapov V.A., Musalov M.V., et al., *Russ. J. Org. Chem.*, 2013, Vol. 49, no. 9, pp. 1397–1398.

Рецензенты:

Мартынов А.В., д.х.н., ведущий научный сотрудник ИРИХ СО РАН, г. Иркутск;

Артемьев А.В., д.х.н., ведущий научный сотрудник ИРИХ СО РАН, г. Иркутск.

Работа поступила в редакцию 18.11.2014.