

УДК 547.379

РЕГИОСЕЛЕКТИВНЫЙ ТЕХНОЛОГИЧНЫЙ СИНТЕЗ ПРОПОКСИАЛКИЛТЕЛЛАНОВ

**Мусалова М.В., Удалова С.И., Мусалов М.В., Хабибулина А.Г.,
Шкурченко И.В., Амосова С.В., Хуриганова О.И., Потапов В.А.**

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

На основе реакции пропоксителлурирования четырехбромистого теллура с 1-гексеном, 1-гептеном и 1-октеном в пропиловом спирте разработаны технологические эффективные способы получения ранее неизвестных трибром(2-пропоксиалкил)телланов с выходами 80–84%. Реакция пропоксителлурирования тетрагалоидом теллура не может быть проведена в пропиловом спирте, поскольку в этих условиях TeCl_4 подвергается алкоголизу связи теллур–хлор. Реакция пропоксителлурирования 1-гексена, 1-гептена и 1-октена тетрагалоидом теллура осуществлена в смеси растворителей хлороформ – пропиловый спирт (объемное соотношение 4:1) при нагревании до кипения хлороформа. Выход полученных таким путем ранее неизвестных трихлор(2-пропоксиалкил)телланов составляет 72–80% при чистоте около 90–94% (данные ЯМР). Разработан однократный селективный способ получения ранее неизвестных трихлор(2-пропоксиалкил)телланов на основе сочетания последовательных процессов присоединения к 1-алкенам четыреххлористого теллура и замещения на пропоксигруппу атома хлора. Выход полученных по данному методу ранее неизвестных трихлор(2-пропоксиалкил)телланов составил 85–90% при высокой степени чистоты. Таким образом, на основе систематического изучения реакций пропоксителлурирования 1-алкенов тетрагалогенидами теллура разработаны технологические региоселективные способы получения ранее неизвестных трибром- и трихлор(2-пропоксиалкил)телланов – перспективных реагентов для микро- и нанозлектроники, полупродуктов для элементоорганического синтеза.

Ключевые слова: 1-алкены, региоселективные реакции, телланы, тетрабромид теллура, тетрагалоид теллура

REGIOSELECTIVE TECHNOLOGICAL SYNTHESIS OF PROPOXYALKYLTELLANES

**Musalova M.V., Udalova S.I., Musalov M.V., Khabibulina A.G.,
Shkurchenko I.V., Amosova S.V., Khuriganova O.I., Potapov V.A.**

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

Based on the reaction of propoxytelluration of tetrabromide tellurium with 1-hexene, 1-heptene and 1-octene in propanol, effective technological methods have been developed for producing hitherto unknown tribromo(2-propoxyalkyl)tellanes in 80-84% yields. The propoxytelluration reaction of tellurium tetrachloride cannot be carried out in propanol, since under these conditions TeCl_4 undergoes alcoholysis of the tellurium-chlorine bond. The propoxytelluration of 1-hexene, 1-heptene and 1-octene by tellurium tetrachloride was carried out in a mixture of chloroform-propanol (4/1 volume ratio) on heating in boiling chloroform. The yields of hitherto unknown trichloro(2-propoxyalkyl)tellanes thus obtained were 72-80% with a purity of about 90-94% (NMR data). A one-pot selective method was developed for the preparation of trichloro(2-propoxyalkyl)tellanes based on the sequence of reactions: addition of tellurium tetrachloride to 1-hexene, 1-heptene and 1-octene followed by nucleophilic substitution of chlorine for the propoxy group. The yields of obtained by this method hitherto unknown trichloro(2-propoxyalkyl)tellanes were 85-90% with high purity. Thus, based on the systematic study of the reactions of propoxytelluration of 1-alkenes by tellurium tetrahalides, technological regioselective methods have been elaborated for synthesis of hitherto unknown tribromo- and trichloro(2-propoxyalkyl)tellanes – promising reagents for micro- and nanoelectronics and semi-products for elementorganic synthesis.

Keywords: 1-alkenes, regioselective reactions, tellanes, tellurium tetrabromide, tellurium tetrachloride

За последнее десятилетие в литературе появилось много новых сведений о ценных свойствах органических соединений теллура, и интерес исследователей всего мира к этому разделу химии существенно возрос [1–3]. Высокая биологическая активность обнаружена у ряда новых органических производных теллура [3–5].

На базе четыреххлористого теллура синтезированы препараты с высокой противораковой и антивирусной активностью [3–5]. В связи с этими новыми данными синтез

ранее неизвестных органических производных теллура на основе тетрагалогенидов теллура вызывает большой интерес ученых.

Известный теллурсодержащий препарат AS101, полученный из четыреххлористого теллура и этиленгликоля, после прохождения клинических испытаний был рекомендован для лечения больных раком (в сочетании с противоопухолевыми препаратами), а также больных псориазом [3].

В современном органическом синтезе теллуруорганические вещества широко ис-

пользуются в качестве исходных соединений и синтонов. В частности, они применяются в стереоселективном синтезе функциональных алкенов. Присоединение четыреххлористого теллура к ацетиленами протекает регио- и стереоселективно; последующие реакции кросс-сочетания или переметаллирования образовавшегося аддукта с заменой теллуросодержащих групп на органические функции приводят к функциональным алкенам заданной стереоконфигурации [6, 7].

С целью получения препаратов с практически важными свойствами нами систематически изучаются реакции четырехбромистого и четыреххлористого теллура с непредельными веществами [8–10]. Нами впервые разработаны процессы алкоксителлурирования алкенов четырехбромистым теллуrom, которые приводят к алкоксиллированным алкилтрибромтелланам с высоким выходом [8–10]. Следует подчеркнуть, что четыреххлористый теллур не следует применять в реакциях алкоксителлурирования в среде спиртов, так как в этих условиях идет алкоголиз связи теллур–хлор.

Данные о реакции пропоксителлурирования в литературе отсутствуют.

Цель исследования: разработка технологичных региоселективных методов синтеза ранее неизвестных трихлор(2-пропоксиалкил)телланов и трибром(2-пропоксиалкил)телланов на основе систематических исследований реакций пропоксителлурирования 1-алкенов тетрагалогенидами теллура.

Материалы и методы исследования

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C снимали на спектрометре Bruker DPX-400 на рабочих частотах 400,13 и 100,61 МГц соответственно в DMSO-d_6 , внутренний стандарт – ГМДС. Для элементного анализа использован прибор Thermo Finigan EA 1112. В реакциях использовались осушенные и перегнанные растворители.

Трибром(2-пропоксигексил)теллан (4). К смеси 0,894 г (2 ммоль) четырехбромистого теллура и 25 мл пропилового спирта добавляли по каплям раствор 0,168 г (2 ммоль) 1-гексена в 5 мл пропилового спирта в течение 5 мин. Реакционную смесь перемешивали 1 ч при комнатной температуре и 7 ч при температуре 65–75 °С, фильтровали. Растворитель удаляли на ротаторном испарителе, остаток сушили в вакууме. Выход: 0,858 г (84%), темно-желтое вещество.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0,96 т (3H, CH_3), 1,21 т (3H, CH_2), 1,29–1,39 м (2H, CH_2), 1,68–1,80 м (4H, CH_2), 1,89–1,94 м (2H, CH_2), 3,25–3,34 м (2H, OCH_2), 4,35–4,43 м (1H, OCH), 4,58–4,70 м (2H, TeCH_2). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 13,9 (CH_3), 14,2 (CH_2), 22,0

(CH_2), 28,7 (CH_2), 31,2 (CH_2), 34,2 (CH_2), 60,7 (Br_3TeCH_2), 66,7 (OCH_2), 79,8 (OCH). Найдено, %: C 20,89; H 3,92; Br 47,23; Te 25,28, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{Br}_3\text{OTe}$. Вычислено, %: C 21,17; H 3,75; Br 46,95; Te 24,99.

Трибром(2-пропоксигептил)теллан (5). К смеси 0,894 г (2 ммоль) четырехбромистого теллура и 30 мл пропилового спирта добавляли по каплям раствор 0,196 г (2 ммоль) 1-гептена в 5 мл пропилового спирта в течение 5 мин. Реакционную смесь перемешивали 1 ч при комнатной температуре и 8 ч при температуре 65–75 °С, фильтровали. Растворитель удаляли на ротаторном испарителе, остаток сушили в вакууме. Выход: 0,86 г (82%), темно-желтое вещество.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0,98 т (3H, CH_3), 1,18 т (3H, CH_2), 1,25–1,50 м (6H, CH_2), 1,69–1,78 м (2H, CH_2), 1,91–1,98 м (2H, CH_2), 3,27–3,34 м (2H, OCH_2), 4,32–4,42 м (1H, OCH), 4,54–4,68 м (2H, TeCH_2). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 13,9 (CH_3), 14,1 (CH_2), 22,1 (CH_2), 24,4 (CH_2), 28,7 (CH_2), 31,8 (CH_2), 34,2 (CH_2), 60,8 (Br_3TeCH_2), 69,7 (OCH_2), 79,8 (OCH). Найдено, %: C 23,17; H 3,86; Br 46,01; Te 24,59. $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{Br}_3\text{OTe}$. Вычислено, %: C 22,90; H 4,03; Br 45,70; Te 24,32.

Трихлор(2-пропоксиоктил)теллан (6). К смеси 0,894 г (2 ммоль) четырехбромистого теллура и 30 мл пропилового спирта добавляли по каплям раствор 0,224 г (2 ммоль) 1-октена в 5 мл пропилового спирта в течение 10 мин. Реакционную смесь перемешивали 10 ч при температуре 65–75 °С, фильтровали. Растворитель удаляли на ротаторном испарителе, остаток сушили в вакууме. Выход 0,862 г (80%), темно-желтое вещество.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0,96 т (3H, CH_3), 1,21 т (3H, CH_2), 1,23–1,55 м (10H, CH_2), 1,54–1,62 м (2H, CH_2), 3,26–3,34 м (2H, OCH_2), 4,33–4,42 м (1H, OCH), 4,53–4,67 м (2H, TeCH_2). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 14,1 (CH_3), 14,3 (CH_2), 23,4 (CH_2), 25,3 (CH_2), 28,1 (CH_2), 29,5 (CH_2), 31,4 (CH_2), 33,2 (CH_2), 60,5 (Br_3TeCH_2), 64,7 (OCH_2), 78,9 (OCH). Найдено, %: C 24,28; H 4,12; Br 44,81; Te 23,94. $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{Br}_3\text{OTe}$. Вычислено, %: C 24,53; H 4,30; Br 44,51; Te 23,69.

Однореакторный метод синтеза трихлор(2-пропоксиалкил)телланов 7–9.

Трихлор(2-пропоксигексил)теллан (7). К охлажденной на ледяной бане до 0–3 °С смеси 0,539 г (2 ммоль) четыреххлористого теллура и 15 мл хлороформа добавляли по каплям раствор 0,168 г (2 ммоль) 1-гексена в 5 мл хлороформа и перемешивали реакционную смесь 2 ч при 0–3 °С и 18 ч при комнатной температуре. К полученной смеси с образовавшимся трихлор(2-хлоргексил)телланом добавили 5 мл пропанола и нагревали реакционную смесь до кипения в течение 8 ч.

Смесь фильтровали, растворитель удаляли на роторном испарителе, остаток сушили в вакууме. Выход: 0,679 г (90%), темно-серое вещество.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1,01 т (3H, CH_3), 1,25 т (3H, CH_3), 1,32–1,56 м (6H, CH_2), 1,79–1,97 м (2H, CH_2), 3,85–3,93 м (1H, $^-\text{OCH}_2$), 3,93–4,03 м (1H, OCH_2), 4,42–4,50 м (2H, Cl_3TeCH_2), 4,55–4,68 м (1H, OCH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 14,3 (CH_3), 15,5 (CH_3), 22,6 (CH_2), 25,4 (CH_2), 29,3 (CH_2), 34,4 (CH_2), 66,1 (OCH_2), 67,5 (Cl_3TeCH_2), 76,4 (OCH). Найдено, %: С 28,38; Н 4,89; Cl 27,98; Te 34,12. $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{Cl}_3\text{OTe}$. Вычислено, %: С 28,66; Н 5,08; Cl 28,20; Te 33,83.

Трихлор(2-пропоксигептил)теллан (8). К охлажденной на ледяной бане до 0–3 °С смеси 0,539 г (2 ммоль) четыреххлористого теллура и 18 мл хлороформа добавляли по каплям раствор 0,196 г (2 ммоль) 1-гептена в 6 мл хлороформа и перемешивали реакционную смесь 3 ч при 0–3 °С и 20 ч при комнатной температуре. К полученной смеси с образовавшимся трихлор(2-хлоргептил)телланом добавили 6 мл пропанола и нагревали реакционную смесь до кипения в течение 9 ч. Смесь фильтровали, растворитель удаляли на роторном испарителе, остаток сушили в вакууме. Выход 0,681 г (87%), темно-серое вещество.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0,98 т (3H, CH_3), 1,21 т (3H, CH_3), 1,31–1,58 м (8H, CH_2), 1,80–1,98 м (2H, CH_2), 3,82–3,93 м (1H, OCH_2), 3,92–4,03 м (1H, OCH_2), 4,40–4,49 м (2H, Cl_3TeCH_2), 4,53–4,65 м (1H, OCH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 14,1 (CH_3), 15,3 (CH_3), 22,3 (CH_2), 25,8 (CH_2), 29,3 (CH_2), 31,4 (CH_2), 34,1 (CH_2), 66,1 (OCH_2), 67,6 (Cl_3TeCH_2), 76,5 (OCH). Найдено, %: С 30,42; Н 5,23; Cl 26,90; Te 32,34. $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{Cl}_3\text{OTe}$. Вычислено, %: С 30,70; Н 5,41; Cl 27,19; Te 32,61.

Трихлор(2-пропоксиоктил)теллан (8). К охлажденной на ледяной бане до 0–3 °С смеси 0,539 г (2 ммоль) четыреххлористого теллура и 16 мл хлороформа добавляли по каплям раствор 0,224 г (2 ммоль) 1-октена в 8 мл хлороформа и перемешивали реакционную смесь 3 ч при 0–3 °С и 24 ч при комнатной температуре. К полученной смеси с образовавшимся трихлор(2-хлорокил)телланом добавили 6 мл пропанола и нагревали реакционную смесь до кипения в течение 10 ч. Смесь фильтровали, растворитель удаляли на роторном испарителе, остаток сушили в вакууме. Выход 0,689 г (85%), темно-серое вещество.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0,96 т (3H, CH_3), 1,19 т (3H, CH_3), 1,23–1,58 м (10H, CH_2), 1,83–1,98 м (2H, CH_2), 3,83–3,92 м (1H, OCH_2), 3,94–4,03 м (1H, OCH_2), 4,38–4,48 м (2H, Cl_3TeCH_2), 4,52–4,63 м (1H,

OCH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 14,1 (CH_3), 15,2 (CH_3), 22,4 (CH_2), 25,6 (CH_2), 28,1 (CH_2), 29,7 (CH_2), 31,6 (CH_2), 34,2 (CH_2), 66,2 (OCH_2), 67,7 (Cl_3TeCH_2), 76,7 (OCH). Найдено, %: С 32,31; Н 5,92; Cl 26,54; Te 31,73. $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{Cl}_3\text{OTe}$. Вычислено, %: С 32,60; Н 5,72; Cl 26,24; Te 31,49.

Реакция пропоксителлурирования 1-алкенов тетрахлоридом теллура. К смеси 0,539 г (2 ммоль) четыреххлористого теллура и 20 мл хлороформа добавляли по каплям раствор 0,168 г (2 ммоль) 1-гексена в 5 мл пропанола в течение 5 мин. Реакционную смесь нагревали до кипения в течение 8 ч. Смесь фильтровали, растворитель удаляли на роторном испарителе, остаток сушили в вакууме. Выход 0,604 г (80%) теллана 7, темно-серое вещество с чистотой около 94% (данные ЯМР).

В аналогичных условиях были из четыреххлористого теллура и 1-алкенов получены теллан 8 с выходом 77% (чистота около 92% по данным ЯМР) и теллан 9 с выходом 72% (чистота около 90% по данным ЯМР).

Результаты исследования и их обсуждение

Пропоксителлурирование не описано в литературе.

Мы впервые реализовали и систематически исследовали процессы пропоксителлурирования ненасыщенных субстратов 1–3 четырехбромистым и четыреххлористым теллуrom.

Процесс пропоксителлурирования взаимодействием четырехбромистого теллура с ненасыщенными субстратами 1–3 в пропанолу приводит к ранее неизвестным трибром(2-пропоксиалкил)телланам 4–6 с выходами 80–84% (схема 1).

В условиях процесса связь Te-Br в четырехбромистом теллуру не подвергается алкоголизу.

Реакция пропоксителлурирования тетрахлоридом теллура не может быть проведена в пропанолу, поскольку в этих условиях TeCl_4 подвергается алкоголизу связи теллуру-хлор. Реакция пропоксителлурирования алкенов 1–3 осуществлена в смеси растворителей пропанол – хлороформ (объемное соотношение 1:4) при нагревании до кипения хлороформа (схема 2). Выход полученных таким путем трихлор(2-пропоксиалкил)телланов 7–9 составил 72–80% при чистоте около 90–94% (данные ЯМР).

Следует отметить, что трихлор(2-этоксисалкил)телланы, полученные нами ранее в аналогичных условиях реакцией этоксителлурирования алкенов 1–3 тетрахлоридом теллура в смеси растворителей этанол – хлороформ, также имели недостаточно высокую чистоту [10].

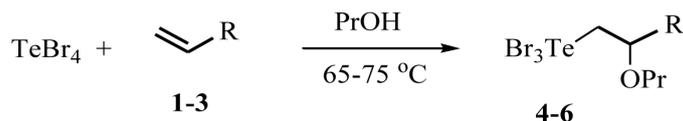


Схема 1. Реакция пропоксителлурирования алкенов тетрабромидом теллура



Схема 2. Реакция пропоксителлурирования алкенов тетрахлоридом теллура

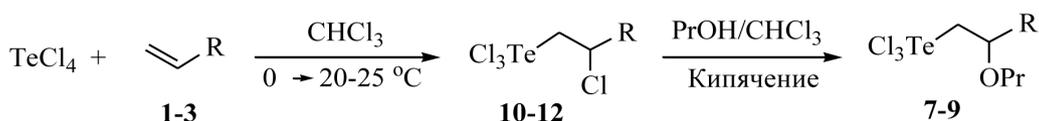


Схема 3. Селективный метод синтеза трихлор(2-пропоксилалкил)телланов 7–9

Более селективным способом получения телланов 7–9 оказался подход, основанный на реакции нуклеофильного замещения атома хлора на пропоксигруппу в трихлор(2-хлоралкил)телланах 10–12. Ранее соединения 10–12 получены нами присоединением четыреххлористого теллура к алкенам 1–3 [9].

Для селективного синтеза телланов 7–9 разработан эффективный одnoreакторный метод на основе четыреххлористого теллура, алкенов 1–3 и пропанола без выделения промежуточных трихлор(2-хлоралкил)телланов 10–12. После получения соединений 10–12 в хлороформе к реакционной смеси добавляют пропанол и нагревают смесь до кипения в течение 8–10 ч. Этим методом удается получить трихлор(2-пропоксилалкил)телланы 7–9 с выходом 85–90% и высокой степенью чистоты (схема 3).

Легкость нуклеофильного замещения атома хлора в телланах 10–12, по-видимому, обусловлена наличием сильной электроноакцепторной трихлортелланильной группы.

Структуры синтезированных соединений доказаны методами ядерного магнитного резонанса на ядрах ^1H и ^{13}C , их состав подтвержден данными элементного анализа. Как следует из анализа спектральных данных, присоединение атома теллура происходит к терминальному углеродному атому двойной связи с образованием продуктов по правилу Марковникова. Наблюдаемые в спектрах ЯМР ^{13}C синтезированных соединений 4–7 высокие значения химических сдвигов sp^3 -гибридизованного атома углерода групп CH_2TeBr_3 (60,5–60,8 м.д.) и CH_2TeCl_3 (67,5–67,7 м.д.) указывают на сильный электроноакцепторный эффект тригалогентелланильных заместителей. Подобные значения сигналов групп CH_2TeBr_3 и CH_2TeCl_3 наблюдались нами в спектрах ядерного магнитного резонанса на ядрах ^1H и ^{13}C близких по строению продуктов: трихлор(2-метоксиалкил)телланов, трибром(2-метоксиалкил)телланов, трихлор(2-этоксиалкил)телланов и трибром(2-этоксиалкил)телланов [8–10].

Выводы

Впервые осуществлен процесс пропoxителлурирования ненасыщенных субстратов четырехбромистым и четыреххлористым теллуrom. Процесс прост в техническом оформлении и технологичен. На основе четырехбромистого и четыреххлористого теллура и алкенов **1–3** разработаны технологичные региоселективные методы синтеза ранее неизвестных трибром(2-пропоксиалкил)телланов **4–6** и трихлор(2-пропоксиалкил)телланов **7–9** – перспективных реагентов для микро- и наноэлектроники, полупродуктов для элементоорганического синтеза.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-33-60199_мол_а_дк). Авторы благодарят Байкальский аналитический центр коллективного пользования Сибирского отделения Российской академии наук за спектральные и аналитические исследования.

Список литературы

1. Ba L.A., Döring M., Jamier V., Jacob C. Tellurium: an element with great biological potency and potential // *Organic & Biomolecular Chemistry*. 2010. V. 8. P. 4203–4216. DOI: 10.1039/C0OB00086H.

2. Cunha R.L.O.R., Gouvea I.E., Juliano L. A glimpse on biological activities of tellurium compounds // *Annals of the Brazilian Academy of Sciences*. 2009. V. 81. P. 393–407.

3. Halpern G., Sredni B. The effect of the novel tellurium compound AS101 on autoimmune diseases // *Autoimmunity Reviews*. 2014. V. 13. P. 1230–1235. DOI: 10.1016/j.autrev.2014.08.003.

4. Seng H.-L., Tiekink E. R. T. Anti-cancer potential of selenium- and tellurium-containing species: opportunities abound! // *Applied Organometallic Chemistry*. 2012. V. 26. P. 655–662.

5. Tiekink E. R. T. Therapeutic potential of selenium and tellurium compounds: Opportunities yet unrealised // *Dalton Transactions*. 2012. V. 41. P. 6390–6395. DOI: 10.1039/c2dt12225a.

6. Nomoto A., Ogawa A. Patai's Chemistry of Functional Groups. The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds. Chichester: John Wiley & Sons, 2012. V. 3. P. 623–688.

7. Petragani N., Stefani H.A. Tellurium in Organic Synthesis. London: Academic Press, 2007. 372 p.

8. Потапов В.А., Мусалова М.В., Мусалов М.В., Амосова С.В. Региоселективная реакция тетрабромида теллура с 1-гексенom и метанолом // *Журнал органической химии*. 2013. Т. 49. № 11. С. 1719–1720.

9. Potapov V.A., Musalova M.V., Udalova S.I., Musalov M.V., Khabibulina A.G., Amosova S.V. Highly efficient regioselective synthesis of organotellurium compounds based on the reactions of tellurium tetrachloride with 1-alkenes // *Arkivoc*. 2017. № iii. P. 326–334.

10. Мусалова М.В., Мусалов М.В., Удалова С.И., Хабibuлина А.Г., Албанов А.И., Потапов В.А., Амосова С.В. Этоксителлурирование терминальных алкенов тетрагалогенидами теллура // *Журнал органической химии*. 2018. Т. 54. № 9. С. 1279–1282. DOI: 10.7868/S0514749218090030.