

*Посвящается академику РАН  
Борису Александровичу Трофимову  
в связи с его 70-летием*

**Е. П. Леванова, Т. И. Вакульская, С. Г. Шевченко, В. А. Грабельных,  
Э. Н. Сухомазова, А. И. Албанов, Н. В. Руссавская, Н. А. Корчевин**

**СТАБИЛИЗАЦИЯ 1,2-ДИТЕЛЛУРОЛАНА  
2,3,5,6-ТЕТРАМЕТИЛНИТРОЗОБЕНЗОЛОМ (НИТРОЗОДУРОЛОМ)**

1,2-Дителлуrolан – чрезвычайно неустойчивое гетероциклическое соединение в присутствии нитрозодурола может сохраняться в растворе в течение нескольких суток. На основании данных методов УФ спектроскопии и ЯМР выдвинуто предположение об образовании комплекса, который определяет устойчивость 1,2-дителлуrolана. Показана возможность использования стабилизированного 1,2-дителлуrolана в органическом синтезе.

**Ключевые слова:** 1,2-дителлуrolан, нитрозодурол, комплекс с переносом заряда.

Недавно нами был предложен достаточно простой метод синтеза высоконапряженного гетероциклического соединения – 1,2-дителлуrolана **1** [1]. Метод основан на реакции элементарного теллура с 1,3-дигалогенпропанами в системе гидразингидрат–щелочь с последующим действием органического растворителя на полученные поли(триметилендителлуриды) **2**. На основании данных ЭПР предложен радикальный путь образования соединения **1** из олигомера **2** [1]. Показано, что образующиеся растворы чрезвычайно неустойчивы (особенно на свету и в присутствии влаги), и в течение нескольких минут 1,2-дителлуrolан **1** полностью превращается в 1,3-пропандителлуристую кислоту.

Учитывая предложенный радикальный путь образования гетероцикла **1**, а также возможный радикальный путь его окислительного расщепления, мы исследовали поведение 1,2-дителлуrolана **1** в присутствии спиновой ловушки – нитрозодурола **3**. Захват нитрозодуролом **3** продуктов распада теллурицентрированных радикалов (в частности, образующихся органических радикалов) использован для косвенного подтверждения генерирования трудно фиксируемых радикалов  $RTe^{\cdot}$  [2, 3]. В ходе наших исследований методом ЭПР спиновые аддукты каких-либо радикалов с нитрозодуролом **3** зафиксированы не были, однако неожиданно было обнаружено, что в присутствии соединения **3** синяя окраска раствора, обусловленная присутствием 1,2-дителлуrolана **1**, сохранялась в течение нескольких дней.

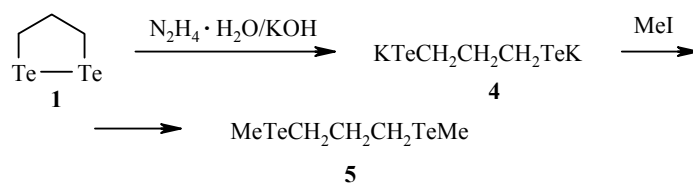
Для объяснения этого факта были исследованы УФ спектры поглощения 1,2-дителлуrolана **1** в растворе хлороформа, а также в растворе хлороформа в присутствии нитрозодурола **3**. В области 500–800 нм

дителлуrolан **1** имеет две перекрывающиеся полосы поглощения при 561 и 654 нм. В присутствии соединения **3** наблюдается bathochromное смещение на 7 нм обеих полос поглощения дителлуrolана **1**. Нитрозодурол **3** в данном спектральном диапазоне не дает поглощения, наиболее длинноволновая полоса его поглощения в растворе хлороформа находится при 309 нм. Ранее авторами при квантово-химическом исследовании DFT(B3LYP)/LanL2DZ в рамках модели поляризованного континуума PCM характеристик наиболее стабильного изомера 1,2-дителлуrolана было показано отсутствие влияния среды на изменение его полной энергии, колебательного спектра и пространственного строения в интервале  $\epsilon = 1-78$  [1]. Это позволяет отнести изменение спектральных характеристик 1,2-дителлуrolана **1** в присутствии нитрозодурола **3** к межмолекулярному связыванию с молекулой нитрозодурола, способствующему стабилизации 1,2-дителлуrolанового цикла.

Стабилизация 1,2-дителлуrolана **1** нитрозодуролом **3** позволила впервые, помимо спектров ЯМР  $^1\text{H}$  [1], зарегистрировать спектры ЯМР  $^{125}\text{Te}$  и  $^{13}\text{C}$  для полученного раствора. В спектре ЯМР  $^{125}\text{Te}$  был зафиксирован всего один резонансный сигнал  $^{125}\text{Te}$  при 138.60 м. д. в виде квинтета с  $^2J_{\text{H-C-Te}} = 28.4$  Гц. Наблюдаемый химический сдвиг соответствует химическому сдвигу алифатических дителлуридов, для простейших представителей которых сигнал проявляется в области 49–166 м. д. [4].

В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  помимо сигналов, соответствующих нитрозодуролу, присутствуют два сигнала 9.16 и 44.84 м. д., отвечающие резонансу атомов углерода CTe и CСС дителлуrolанового цикла соответственно.

Возможность стабилизации 1,2-дителлуrolана **1** нитрозодуролом **3** позволяет расширить сферу применения соединения **1** в синтезе теллуросодержащих соединений, используемых, в частности, в качестве лигандов для комплексообразования [5]. С использованием раствора соединения **1** в хлороформе в присутствии соединения **3** нами осуществлен синтез 1,3-бис(метилтелланил)пропана **5**. Под действием системы гидразингидрат–KOH расщепляется связь Te–Te соединения **1** с образованием дителлуrolата **4**, метилирование которого дает соединение **5**.



Таким образом, нами найден способ стабилизации неустойчивого к окислению 1,2-дителлуrolана **1** путем воздействия на него раствора нитрозодурола **3**. В присутствии спиновой ловушки – нитрозодурола **3** – продуктов, подтверждающих возможность радикального пути окислительного расщепления связи Te–Te, в 1,2-дителлуrolане **1** не зафиксировано.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры продуктов получены на приборе Bruker IFS-25 в таблетках KBr. УФ спектры получены на UV-vis спектрометре Lambda 35 (растворитель  $\text{CHCl}_3$ ,  $d = 1$  см). Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{125}\text{Te}$  зарегистрированы на спектрометре Bruker DPX-400 (400, 100 и 126 МГц соответственно) в растворах  $\text{CDCl}_3$ , внутренний стандарт для  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  – ГМДС, для  $^{125}\text{Te}$  –  $\text{Me}_2\text{Te}$ . Спектры ЭПР зарегистрированы на спектрометре Radiopan SE/X-2547, оборудованном измерителем высокой частоты и магнитометром.

**Поли(триметилендителлурид) 2.** Растворяют 5.6 г КОН в 40 г гидразингидрата и при 75 °С в течение 1 ч вводят 12.8 г порошкообразного теллура. Реакционную смесь, окрашенную в темно-бордовый цвет, выдерживают 2 ч при 80–90 °С и охлаждают до 25 °С. Затем в течение 1.5 ч вводят 7.87 г 1-бром-3-хлор-пропана. Смесь выдерживают 2 ч при 60–65 °С, охлаждают, выпавший в виде липкой массы черного цвета теллуροкол отделяют, промывают водой, спиртом, эфиром, сушат. Выход 14.1 г (94.6% в расчете на взятый теллур). ИК спектр,  $\text{cm}^{-1}$ : 2958, 2915, 2855 ( $\nu \text{CH}_2$ ); 1476, 1463, 1436, 1426, 1413, 1400 ( $\delta_s \text{CH}_2$ ); 1329, 1302, 1271, 1249 ( $\rho_w \text{CH}_2$ ,  $\rho_t \text{CH}_2$ ); 1199, 1168, 1118, 906, 895, 788, 756, 694, 659, 627, 476, 420 ( $\nu \text{CS}$ ,  $\nu \text{CTe}$ ). Найдено, %: С 11.59; Н 2.14; Hal 2.09; Te 83.44. Рассчитанная по остаточному галогену (метод концевых групп) молекулярная масса равна 5530 ед. Вычислено для  $\text{C}_3\text{H}_6\text{Te}_2$  (элементарное звено теллуροкола **2**), %: С 12.11; Н 2.02; Te 85.87.

Полученный теллуροкол **2** парамагнитен и дает в спектре ЭПР широкий интенсивный синглет (29 мТл) с g-фактором равным 2.011.

Получение раствора 1,2-дителлулолана **1** из олигомера **2** описано в работе [1], в которой приведен спектр ЯМР  $^1\text{H}$ .

**Воздействие смеси нитрозодурола 3 и хлороформа на теллуροкол 2.** К 0.12 г теллуροкола **2** добавляют заведомо приготовленный раствор 0.01 г нитрозодурола **3** в 1 мл  $\text{CDCl}_3$ , декантируют полученный голубой раствор 1,2-дителлулолана **1** и снимают спектры ЯМР  $^1\text{H}$  (см. [1]),  $^{13}\text{C}$ ,  $^{125}\text{Te}$ . Через два дня спектр ЯМР  $^1\text{H}$  снимают повторно (этот спектр идентичен предыдущему).

**1,3-Бис(метилтелланил)пропан 5.** К раствору 1.8 г (32 ммоль) КОН в 5 г (100 ммоль) гидразингидрата при 50–55 °С при перемешивании прибавляют по каплям 10 мл хлороформного раствора, содержащего 0.1 г (0.60 ммоль) нитрозодурола **3** и 0.08 г (0.27 ммоль) 1,2-дителлулолана **1**. После завершения введения раствора добавляют 0.075 г (0.53 ммоль) иодистого метила в 2 мл хлороформа. Хлороформный слой отделяют и анализируют. По данным ГЖХ (метод стандартных добавок) раствор содержит 0.7 г (выход 80%) соединения **5**.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Н. В. Руссавская, А. В. Елаев, В. А. Грабельных, Е. Р. Жанчипова, Е. П. Лева-нова, Л. В. Клыба, Э. Н. Сухомазова, С. Г. Шевченко, Т. И. Вакульская, А. И. Ал-банов, Н. А. Корчевин, *XTC*, 1705 (2006). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **42**, 1464 (2006)].
2. W. Bell, D. J. Cole-Hamilton, P. N. Culshaw, A. E. D. McQueen, D. V. Shenai-Khatkhate, J. C. Walton, *J. Organometal. Chem.*, **430**, 43 (1992).
3. T. Chivers, D. J. Eisler, J. S. Ritch, H. M. Tuononen, *Angew. Chem.*, **117**, 5033 (2005).
4. *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds*, S. Patai, Z. Rappoport (Eds.). John Wiley and Sons Ltd. University of South Carolina, Columbia, 1986, vol. 1, p. 189.
5. H. J. Gysling, *Coord. Chem. Rev.*, **42**, 133 (1982).

Иркутский институт химии  
им. А. Е. Фаворского СО РАН, Иркутск 664033  
e-mail: venk@irioc.irk.ru

Поступило 28.05.2008  
После доработки 03.11.2008