



УДК 547.734+547.735+ 547.85

Криворучко А.Р. студ.;  
Кут Д.Ж. PhD., с.н.с.,  0000-0003-0338-3628;  
Кривов'яз А.О. к.х.н., доц.;  
Кут М.М., к.х.н., доц.  0000-0002-0015-8356

## СИНТЕЗ ТА ВЗАЄМОДІЯ 4-(ЦИНАМІЛОКСИ)-5,6-ДИМЕТИЛ-2-(ТІОФЕН-2-ІЛ)ТІЄНО[2,3-*d*]ПІРИМІДИНУ З ТЕТРАГАЛОГЕНІДАМИ ТЕЛУРУ

ДВНЗ «Ужгородський національний університет»,  
88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46  
e-mail: mykola.kut@uzhnu.edu.ua

У роботі розглянуто синтез 4-(цинамілокси)-5,6-диметил-2-(тіофен-2-іл)тієно[2,3-*d*]піримідину та вивчено його взаємодію з тетрахлоридом та терабромідом телуру. Синтез 4-(цинамілокси)-5,6-диметил-2-(тіофен-2-іл)тієно[2,3-*d*]піримідину здійснено реакцією алкілування 5,6-диметил-2-(тіофен-2-іл)тієно[2,3-*d*]піримідин-4(3*H*)-ону в середовищі ДМФА у присутності карбонату калію з виходом 79%. Досліджено реакційну здатність синтезованого 4-(цинамілокси)-5,6-диметил-2-(тіофен-2-іл)тієно[2,3-*d*]піримідину у взаємодії з тетрагалогенідами телуру *in situ*. Встановлено, що в умовах реакції телурогалогенування відбувається ацидоліз цинамільного фрагменту з утворенням вихідного 5,6-диметил-2-(тіофен-2-іл)тієно[2,3-*d*]піримідин-4(3*H*)-ону, який далі формує молекулярні комплекси з тетрагалогенідами телуру у співвідношенні 1:1. Показано, що природа галогену телуровмісного електрофільного реагенту не впливає на напрямок реакції. Отримані результати розширюють уявлення про реакційну здатність цинамільних похідних тієнопіримідину та можуть бути використані для подальшого синтезу телурофункціоналізованих гетероциклічних систем.

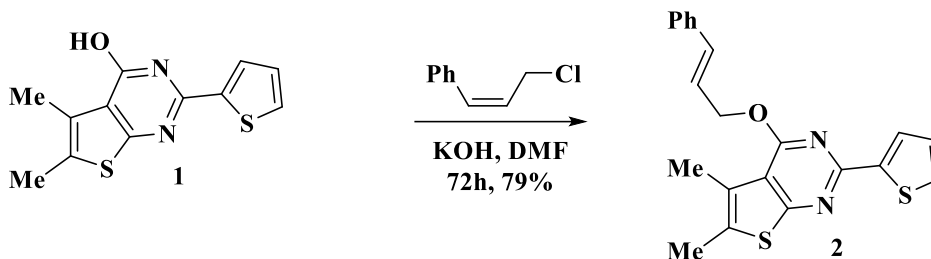
**Ключові слова:** етер; 4-(цинамілокси)-5,6-диметил-2-(тіофен-2-іл)тієно[2,3-*d*]піримідин; тетрагалогеніди телуру; 5,6-диметил-2-(тіофен-2-іл)тієно[2,3-*d*]піримідин-4(3*H*)-он; адукти.

Похідні, які містять ненасичений цинамільний фрагмент є відомими антиоксидантами з антибактеріальними, противірусними та протигрибковими властивостями [1]. Сполуки з цинамільним фрагментом діють як зшиваючі агенти та фотоініціатори в реакціях полімеризації [2, 3]. Полімери, які містять цинамільний фрагмент застосовуються в рідкокристалічних дисплеях, у тканинній інженерії [4] та в органічних транзисторах [5]. Цинамільні похідні також використовуються в ролі так званих «розумних матеріалів» для передових застосувань [6]. Ненасичений цинамільний фрагмент, який входить до складу різних гетероциклічних систем широко використовується в синтетичній органічній хімії для побудови конденсованих тіазинових систем [7]. Враховуючи потенціал

використання сполук та матеріалів із цинамільним фрагментом робить такі дослідження актуальним завданням. У наведеній роботі запропоновано синтез цинамільного етеру тієнопіримідину та досліджено його взаємодію з тетрагалогенідами телуру.

Синтез цинамільного етеру 2 проводили шляхом алкілування 5,6-диметил-2-(тіофен-2-іл)тієно[2,3-*d*]піримідин-4(3*H*)-он **1**. Як умови проведення синтезу використали розчинник ДМФА в присутності калій карбонату. Запропоновані умови виявились найбільш придатними для одержання структурно подібного алільного етеру 5,6-диметил-2-(тіофен-2-іл)тієно[2,3-*d*]піримідин-4(3*H*)-ону [8]. З реакційної суміші виділили тільки один продукт 4-(цинамілокси)-5,6-диметил-2-(тіофен-2-

іл)тієно[2,3-*d*]піримідин **2**, вихід якого складає 79%.

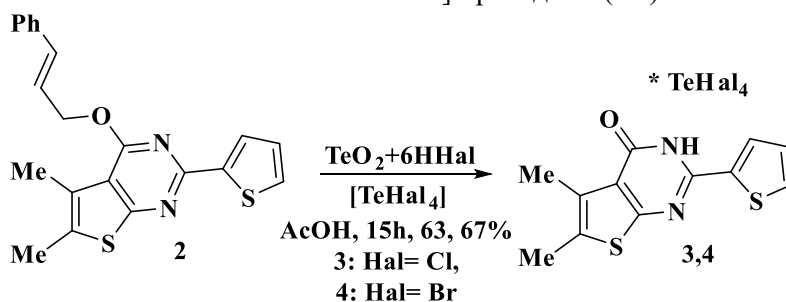


Будову одержаного цинамільного етеру **2** підтверджено спектрально. Так, в спектрі  $^1\text{H}$  ЯМР слід відмітити наявність сигналів протонів цинамільного фрагменту, замість сигналів оксоамідного протону [9].

На наступному етапі дослідження вивчено взаємодію цинамільного етеру **2** з тетрагалогенідами телуру *in situ* [10], які використовуються для синтезу

телурофункціоналізованих гетероциклів [11-14].

Взаємодію етеру **2** з телур тетрагалогенідами проводили в умовах аналогічних до реакції алільного етеру тієнопіримідину [15]. Встановлено, що реакція телурогалогенування відбувається з утворенням комплексів тетрагалогенідів телуру з 5,6-диметил-2-(тіофен-2-іл)тієно[2,3-*d*]піримідин-4(3*H*)-оном **1**.

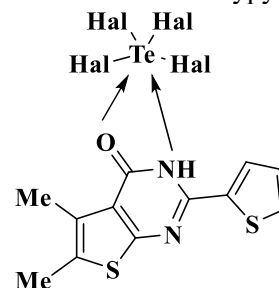


Будову запропонованих адуктів підтверджено спектрально. В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  сполук **3,4** слід відмітити наявність сигналів 5,6-диметил-2-(тіофен-2-іл)тієно[2,3-*d*]піримідин-4(3*H*)-ону **1** [9] та відсутності цинамільного фрагменту. У випадку сполуки **3** сигнал амідного протону спостерігається при 12.63 м.ч. Слід відмітити, що сигнали протонів тіофенового фрагменту в положенні **2** піримідину зміщуються в слабше поле і проявляються у вигляді двох дублетів при 8.20 м.ч., 7.85 м.ч. та триплетного сигналу при 7.22 м.ч. Таке зміщення, можливо, викликано дезекрануючим впливом тетрахлориду телуру, який знаходиться по сусідству із даним тіофеновим фрагментом.

Імовірно, в результаті реакції відбувається ацидоліз цинамільного етеру [16]. Згідно даних елементного аналізу утворюються адукти складу гетероцикл-тетрагалогенід у співвідношенні 1:1. Слід

зазначити, що такого роду комплекси описані в літературі [15].

Імовірно, молекула тетрагалогеніду координується по амідному фрагменту, а саме N-3 атому та атому оксигену карбонільної групи з утворенням шестикоординованого атома телуру [15].



## Висновки

Таким чином, в результаті даної роботи проведено синтез 4-(цинамілокси)-5,6-диметил-2-(тіофен-2-іл)тієно[2,3-*d*]піримідину та вивчено його реакції з

тетрагалогенідами телуру. Встановлено, що в результаті телурогалогенування відбувається ацидолиз цинамільного етеру до 5,6-диметил-2-(тіофен-2-іл)тієно[2,3-*d*]піримідин-4(3*H*)-ону, який в свою чергу утворює адукти складу гетероцикл-тетрагалогенід 1:1. Доведено, що природа галогену телуровмісного електрофілу не впливає на результат реакції.

### Експериментальна частина

Спектри ЯМР виміряно на спектрометрі Mercury-400 з робочою частотою для  $^1\text{H}$  400 МГц. Точки топлення вимірювали на приладі Stuart Melting Point 30. Елементний аналіз проводили з використанням приладу Elementar Vario MICRO.

#### Методика одержання 4-(цинамілокси)-5,6-диметил-2-(тіофен-2-іл)тієно[2,3-*d*]піримідину 2.

До розчину 5,6-диметил-2-(тіофен-2-іл)тієно[2,3-*d*]піримідин-4(3*H*)-ону **1** (10 ммоль) розчиненого в 30 мл ДМФА порційно додають  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (12 ммоль). Суспензію перемішують протягом 2-ох годин з наступним прикапуванням до реакційної суміші цинамілхлориду (12 ммоль) і продовжують перемішування ще 70 годин. Отриману суспензію виливають у 400 мл води і екстрагують етилацетатом ( $3 \times 100$  мл). Органічний шар сушать натрій сульфатом, а розчинник випарюють досуха. Осад, що випав висушують на повітрі.

Вихід (79%)  $T_{\text{пл.}}$  123-124 °C.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$  7.97 (d,  $J = 3.6$  Hz, 1H), 7.74 (d,  $J = 5.0$  Hz, 1H), 7.49 (d,  $J = 7.4$  Hz, 2H), 7.34 (m, 3H), 7.28 (d,  $J = 7.1$  Hz, 1H), 6.91 (d,  $J = 16.4$  Hz, 1H), 6.62 (m, 1H), 5.27 (d,  $J = 5.2$  Hz, 2H), 2.43 (s, 6H). Виразувано, % для  $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{OS}_2$ : C, 66.64; H, 4.79; N, 7.40; S, 16.94. Знайдено, %: C, 66.60; H, 4.69; N, 7.29; S, 16.85.

#### Загальна методика синтезу комплексів 5,6-диметил-2-(тіофен-2-іл)тієно[2,3-*d*]піримідин-4(3*H*)-ону з тетрагалогенідами телуру 3, 4

До розчину 6 ммоль цинамільного етеру **2** у 20 мл льодяної оцтової кислоти додають розчин відповідного тетрагалогеніду, отриманий з діоксиду телуру (6 ммоль) та 6-кратного надлишку

відповідної концентрованої галогеноводневої кислоти у 25 мл льодяної оцтової кислоти. Суміш перемішують протягом 15 годин за кімнатної температури. Виділені продукти фільтрують, промивають льодяною оцтовою кислотою та сушать на повітрі.

#### Комплекс 5,6-диметил-2-(тіофен-2-іл)тієно[2,3-*d*]піримідин-4(3*H*)-он з тетрахлоридом телуру 3

Вихід (63%)  $T_{\text{пл.}}$  116-117 °C.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$  12.63 (s, 1H), 8.20 (d,  $J = 3.9$  Hz, 1H), 7.85 (d,  $J = 4.8$  Hz, 1H), 7.22 (t,  $J = 4.0$  Hz, 1H), 2.41 (s, 3H), 2.37 (s, 3H). Виразувано, % для  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{OS}_2\text{Te}$ : C, 27.11; H, 1.90; N, 5.27; S, 12.06. Знайдено, %: C, 27.05; H, 1.79; N, 5.18; S, 11.93.

#### Комплекс 5,6-диметил-2-(тіофен-2-іл)тієно[2,3-*d*]піримідин-4(3*H*)-ону з тетрабромідом телуру 4

Вихід (67%)  $T_{\text{пл.}}$  132-133 °C.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$  12.58 (s, 1H), 8.22 (d,  $J = 3.0$  Hz, 1H), 7.83 (d,  $J = 4.3$  Hz, 1H), 7.20 (t,  $J = 4.0$  Hz, 1H), 2.40 (s, 3H), 2.36 (s, 3H). Виразувано, % для  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Br}_4\text{N}_2\text{OS}_2\text{Te}$ : C, 20.31; H, 1.42; N, 3.95; S, 9.04. Знайдено, %: C, 20.21; H, 1.33; N, 3.78; S, 8.96.

**Конфлікт інтересів.** Автори зазначають про відсутність конфлікту інтересів.

**Внесок авторів.** Криворучко А.Р.: виконання експерименту, Кут Д.Ж.: обробка даних, Кривов'яз А.О.: верифікація та валідація, Кут М.М.: написання статті.

### Список використаних джерел

- Guzman J.D. Natural Cinnamic Acids, Synthetic Derivatives and Hybrids with Antimicrobial Activity. *Molecules*, 2014, 19(12). 19292–19349. Doi: 10.3390/molecules191219292.
- Mustafa A. Dimerization Reactions in Sunlight. *Chem. Rev.* 1952, 51(1). 1–23. Doi: 10.1021/cr60158a001.
- Schmidt G. M. J. Photodimerization in the Solid State. *Pure Appl. Chem.* 1971, 27 (4). 647–678.
- Moon S.H., Hwang H.J., Jeon H.R., Park S.J., Bae I.S., Yang Y.J. Photocrosslinkable Natural Polymers in Tissue Engineering. *Front. Bioeng. Biotechnol.* 2023, 11. 1127757. Doi: 10.3389/fbioe.2023.1127757.
- Wang Z., Zhuang X., Chen Y., Wang B., Yu J., Huang W., Marks T. J., Facchetti A. Cinnamate-Functionalized Natural Carbohydrates as

- Photopatternable Gate Dielectrics for Organic Transistors. *Chem. Mater.* 2019, 31(18). 7608–7617. Doi: 10.1021/acs.chemmater.9b02413.
6. Abdallah M., Yoshikawa C., Hearn M.T.W., Simon G.P., Saito K. Photoreversible Smart Polymers Based on  $2\pi + 2\pi$  Cycloaddition Reactions: Nanofilms to Self-Healing Films. *Macromolecules*, 2019, 52(6). 2446–2455. Doi: 10.1021/acs.macromol.8b01729.
7. Onysko M., Svalyavin O., Slivka M., Slivka M., Baumer V., Lendel V. Highly efficient synthesis and NMR features of novel fused pyrimidothiazinium trihalogenides. *J. Heterocycl. Chem.* 2022, 59(2), 329–340. Doi: 10.1002/jhet.4387.
8. Kaliendina S., Brynzei M., Kut M., Sukharev S.M., Ostapchuk E., Onysko M. Regioselectivity of alkylation of 2-(thiophene-2-yl)thieno[2,3-d]pyrimidine-4(3H)-one. *Sci. Bull. Uzhh. Univ. Ser. Chem.* 2023, 2(50). 40–45. Doi:10.24144/2414-0260.2023.2.40-45.
9. Kim H., Lee C., Yang J.S., Choi S., Park C.-H., Kang J.S., Oh S.J., Yun J., Kim M.-H., Han G. Structural modifications at the 6-position of thieno[2,3-d]pyrimidines and their effects on potency at FLT3 for treatment of acute myeloid leukemia. *Eur. J. Med.* 2016, 120. 74–85. Doi: 10.1016/j.ejmech.2016.05.022.
10. Gurnani C., Jura M., Levason W., Ratnani R., Reid G., Webster M. Preparation and structures of tellurium(IV) halide complexes with thioether coordination. *Dalton Trans.* 2009, 21. 4122–4128. Doi:10.1039/B902771H.
11. Kchripak S.M., Yakubets V.I., Lendel V.G., Vas'kevich R.I., Staninetc V.I. Cyclization of 2-allylthiothieno[2,3-d]pyrimidines by Selenium and Tellurium tetrahalides. *Ukr. Khim. Zh.* 1998, 64(12). 128–132.
12. Onysko M.Yu., Lendel V.G., Staninetc V.I. Interaction of 2-propargylthio-3-phenyl-4-oxo-5,6,7,8-tetrahydrobenzo[b]thieno[2,3-d]pyrimidine with selenium and Tellurium tetrahalides. *Ukr. Khim. Zh.* 1999, 65(4). 116–118.
13. Slivka M., Fizer M., Mariychuk R., Ostafin M., Moyzesh O., Koval G., Holovko-Kamoshenkova O., Rusyn I., Lendel V. Synthesis and Antimicrobial Activity of Functional Derivatives of thiazolo[2,3-c][1,2,4]triazoles. *Lett. Drug. Des. Discov.* 2022, 19. 791–799. Doi: 10.2174/1570180819666220110145659.
14. Kut D., Kut M. Komarovska-Porokhnyavets O., Kurka M., Onysko M., Lubenets, V. Antimicrobial Activity of Halogen- and Chalcogen-Functionalized Thiazoloquinazolines. *Lett. Drug. Des. Discov.* 2024, 21. 2490–2496. Doi: 10.2174/1570180820666230726160348.
15. Goyat G., Garg S., Verma K. K. Complexes of Tellurium(IV) with Isatin-Aniline Schiff Base. *Chem. Sci. Trans.* 2016, 5. 479–487 Doi: 10.7598/cst2016.1204.
16. Kulia D., Kut D., Onysko M., Kut M. Unexpected product of the reaction of tellurium tetrahalides with 3-allyl-2-(cinnamylthio)quinazolin-4(3H)-one. *Sci. Bull. Uzhh. Univ. Ser. Chem.* 2025, 2(54). 55–59. Doi: 10.24144/2414-0260.2025.2.55-59.

Стаття надійшла до редакції: 30.04.2026 р.; прийнята до друку 18.05.2026 р.; опублікована 29.05.2026 р.

## SYNTHESIS AND INTERACTION OF 4-(CINNAMYLOXY)-5,6-DIMETHYL-2-(THIOPHEN-2-YL)THIENO[2,3-d]PYRIMIDINE WITH TELLURIUM TETRAHALIDES

Kryvoruchko A., Kut D., Krivovjaz A., Kut M.

Uzhhorod National University, Pidhirna St., 46, 88000 Uzhhorod, Ukraine  
e-mail: mykola.kut@uzhnu.edu.ua

The work investigates the synthesis of 4-(cinnamyloxy)-5,6-dimethyl-2-(thiophen-2-yl)thieno[2,3-d]pyrimidine and its interaction with tellurium tetrachloride and tetrabromide. The synthesis of 4-(cinnamyloxy)-5,6-dimethyl-2-(thiophen-2-yl)thieno[2,3-d]pyrimidine was carried out via the alkylation reaction of 5,6-dimethyl-2-(thiophen-2-yl)thieno[2,3-d]pyrimidin-4(3H)-one in DMF in the presence of potassium carbonate with a yield of 79%. The structure of the cinnamyl ether was confirmed by spectral methods. The reactivity of the synthesized 4-(cinnamyloxy)-5,6-dimethyl-2-(thiophen-2-yl)thieno[2,3-d]pyrimidine in its interaction with tellurium tetrahalides was studied in situ. It was established that under tellurohalogenation conditions, acidolysis of the cinnamyl fragment

occurs, resulting in the formation of the initial 5,6-dimethyl-2-(thiophen-2-yl)thieno[2,3-d]pyrimidin-4(3H)-one, which subsequently forms molecular complexes with tellurium tetrahalides in a 1:1 ratio. The structure and composition of the obtained adducts were confirmed by spectral methods and elemental analysis. It was shown that the nature of the tellurium-containing electrophilic reagent does not affect the reaction pathway. The obtained results expand the understanding of the reactivity of cinnamyl derivatives of thienopyrimidine and may be useful for the further synthesis of telluro-functionalized heterocyclic systems.

**Keywords:** ether; 4-(cinnamyloxy)-5,6-dimethyl-2-(thiophen-2-yl)thieno[2,3-d]pyrimidine; tellurium tetrahalides; 5,6-dimethyl-2-(thiophen-2-yl)thieno[2,3-d]pyrimidin-4(3H)-one; adducts.

### References

1. Guzman J. D. Natural Cinnamic Acids, Synthetic Derivatives and Hybrids with Antimicrobial Activity. *Molecules*, 2014, 19 (12). 19292–19349. Doi: 10.3390/molecules191219292.
2. Mustafa A. Dimerization Reactions in Sunlight. *Chem. Rev.*, 1952, 51 (1), 1–23. Doi: 10.1021/cr60158a001.
3. Schmidt G. M. J. Photodimerization in the Solid State. *Pure Appl. Chem.* 1971, 27(4). 647–678.
4. Moon S. H., Hwang H. J., Jeon H. R., Park S. J., Bae I. S., Yang Y. J. Photocrosslinkable Natural Polymers in Tissue Engineering. *Front. Bioeng. Biotechnol.*, 2023, 11. 1127757. Doi: 10.3389/fbioe.2023.1127757.
5. Wang Z., Zhuang X., Chen Y., Wang B., Yu J., Huang W., Marks T. J., Facchetti A. Cinnamate-Functionalized Natural Carbohydrates as Photopatternable Gate Dielectrics for Organic Transistors. *Chem. Mater.* 2019, 31(18). 7608–7617. Doi: 10.1021/acs.chemmater.9b02413.
6. Abdallah M., Yoshikawa C., Hearn M. T. W., Simon G. P., Saito K. Photoreversible Smart Polymers Based on  $2\pi + 2\pi$  Cycloaddition Reactions: Nanofilms to Self-Healing Films. *Macromolecules*. 2019, 52(6). 2446–2455. Doi: 10.1021/acs.macromol.8b01729.
7. Onysko M., Svalyavin O., Slivka M., Slivka M., Baumer V., Lendel V. Highly efficient synthesis and NMR features of novel fused pyrimidothiazinium trihalogenides. *J. Heterocycl. Chem.* 2022. 59(2). 329–340. Doi: 10.1002/jhet.4387.
8. Kaliendina S., Brynzei M., Kut M., Sukharev S.M., Ostapchuk E., Onysko M. Regioselectivity of alkylation of 2-(thiophene-2-yl)thieno[2,3-d]pyrimidine-4(3H)-one. *Sci. Bull. Uzhh. Univ. Ser. Chem.* 2023, 2(50). 40–45. Doi:10.24144/2414-0260.2023.2.40-45.
9. Kim H., Lee C., Yang J.S., Choi S., Park C.-H., Kang J.S., Oh S.J., Yun J., Kim M.-H., Han G. Structural modifications at the 6-position of thieno[2,3-d]pyrimidines and their effects on potency at FLT3 for treatment of acute myeloid leukemia. *Eur. J. Med.* 2016, 120. 74–85. Doi: 10.1016/j.ejmech.2016.05.022.
10. Gurnani C., Jura M., Levason W., Ratnani R., Reid G., Webster M. Preparation and structures of tellurium(IV) halide complexes with thioether coordination. *Dalton Trans.* 2009, 21. 4122–4128. Doi:10.1039/B902771H.
11. Kchripak S.M., Yakubets V.I., Lendel V.G., Vas'kevich R.I., Staninets V.I. Cyclization of 2-allylthiothieno[2,3-d]pyrimidines by Selenium and Tellurium tetrahalides. *Ukr. Khim. Zh.* 1998, 64(12). 128–132.
12. Onysko M.Yu., Lendel V.G., Staninets V.I. Interaction of 2-propargylthio-3-phenyl-4-oxo-5,6,7,8-tetrahydrobenzo[b]thieno[2,3-d]pyrimidine with selenium and Tellurium tetrahalides. *Ukr. Khim. Zh.* 1999. 65(4). 116–118.
13. Slivka M., Fizer M., Mariychuk R., Ostafin M., Moyzesh O., Koval G., Holovko-Kamoshenkova O., Rusyn I., Lendel V. Synthesis and Antimicrobial Activity of Functional Derivatives of thiazolo[2,3-c][1,2,4]triazoles. *Lett. Drug. Des. Discov.* 2022, 19. 791–799. Doi:10.2174/1570180819666220110145659.
14. Kut D., Kut M., Komarovska-Porokhnyavets O., Kurka M., Onysko M., Lubenets, V. Antimicrobial Activity of Halogen- and Chalcogen-Functionalized Thiazoloquinazolines. *Lett. Drug. Des. Discov.* 2024, 21. 2490–2496. Doi:10.2174/1570180820666230726160348.
15. Goyat G., Garg S., Verma K. K. Complexes of Tellurium(IV) with Isatin-Aniline Schiff Base. *Chem. Sci. Trans.* 2016, 5. 479–487 Doi: 10.7598/cst2016.1204.
16. Kulia D., Kut D., Onysko M., Kut M. Unexpected product of the reaction of tellurium tetrahalides with 3-allyl-2-(cinnamylthio)quinazolin-4(3H)-one. *Sci. Bull. Uzhh. Univ. Ser. Chem.* 2025, 2(54). 55–59. Doi: 10.24144/2414-0260.2025.2.55-59.