

**Пакеева
Анна Аркадьевна**

**ЭФФЕКТИВНЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА СЕЛЕНСОДЕРЖАЩИХ
ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА БАЗЕ ДИГАЛОГЕНИДОВ СЕЛЕНА**

Специальность 1.4.8. Химия элементоорганических соединений

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Иркутск – 2026

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Федеральном исследовательском центре «Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского
Сибирского отделения Российской академии наук»

Научный руководитель	кандидат химических наук, в. н. с. Мусалов Максим Викторович
Официальные оппоненты:	Руссавская Наталья Владимировна, доктор химических наук, доцент ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет путей сообщения», кафедра техносферной безопасности, профессор Артемьев Александр Викторович, доктор химических наук, ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (г. Новосибирск), лаборатория металл-органических координационных полимеров, главный научный сотрудник
Ведущая организация:	ФГБУН Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, г. Новосибирск.

Защита состоится 8 декабря 2026 года в 9 часов на заседании диссертационного совета 24.1.165.01 (Д 003.052.01) на базе ФИЦ «Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского СО РАН» по адресу: 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФИЦ «Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского СО РАН» и на сайте <http://www.irkinstchem.ru>.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах просим направлять по адресу: 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1, ученому секретарю диссертационного совета;
e-mail: dissovet@irioch.irk.ru.

Автореферат разослан «___» _____ 2026 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
к. х. н.

Арбузова Светлана Николаевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность данной работы обусловлена существенной ролью селена, недостаток которого в организме может служить причиной многих заболеваний. В организме человека имеется селенсодержащий фермент – глутатионпероксидаза, приводящий к уменьшению концентрации радикальных частиц, присутствие которых в организме является причиной многих патологий. Установлено, что некоторые селенорганические соединения могут быть использованы в медицине для лечения рака и лейкозов, сердечно-сосудистых и аллергических заболеваний. Найдены селенорганические соединения, обладающие ранозаживляющими, противовоспалительными, антимикробными, анальгезирующими свойствами.

Эбселен (2-фенил-1,2-бензоселеназол-3(2*H*)-он) является наиболее известным соединением селена – новым препаратом с противовоспалительной, нейропротекторной и глутатионпероксидазоподобной активностью. Этот препарат использовался для лечения сердечно-сосудистых заболеваний и преодоления острого инсульта, а также для профилактики ишемического инсульта. Селеноаминокислоты замедляют старение кожи. Работы по биологической активности селена освещены в нескольких обзорах. Селенорганические соединения сыграли важную роль в области материаловедения, поскольку используются для создания органических светодиодов (OLED), органических полевых транзисторов (OFET).

Настоящая диссертационная работа посвящена разработке новых подходов к синтезу селенсодержащих гетероциклических систем, созданию доступных, атом-экономных одnoreакторных методов синтеза и направленной функционализации полученных веществ на основе анхимерного эффекта атома селена. Исследования проводятся на основе результатов, полученных лабораторией халькогенорганических соединений Иркутского института химии им. А. Е. Фаворского СО РАН. Данная диссертация выполнялась в соответствии с планами НИР ИрИХ СО РАН по темам «Комплекс новых фундаментальных исследований, направленных на получение веществ с практически ценными свойствами и поиск биологически активных препаратов на основе атом-экономных хемо-, регио- и стереоселективных реакций халькогенсодержащих реагентов» (рег. № 121021600271-3) и «Разработка фундаментальных синтетических подходов к новым классам и семействам халькогенорганических и гетероциклических соединений с практически ценными свойствами на основе селективных и атом-экономных реакций халькогенсодержащих реагентов» (рег. № 125020401303-1).

Целью работы является разработка эффективных методов синтеза селенсодержащих гетероциклических соединений на основе дигалогенидов селена.

Для достижения поставленной цели были намечены и решены **следующие задачи**:

1. Разработать эффективные методы синтеза неизвестных ранее 2,3-дизамещенных 9-селенабицикло[4.2.1]нонанов на основе реакций трансаннулярного присоединения дигалогенидов селена к 1,3-циклооктадиену;
2. Разработать методы функционализации 2,3-дизамещенных 9-селенабицикло[4.2.1]нонанов;
3. Разработать эффективный одnoreакторный метод синтеза селенабициклононадиенов реакцией циклоприсоединения дигалогенидов селена к циклооктатетраену, изучить реакции нуклеофильного замещения полученных галогенсодержащих селенабициклононадиенов;
4. Разработать эффективный одnoreакторный способ получения 2,6-бис(органилсульфанил)-9-селенабицикло[3.3.1]нонанов на основе дибромида селена, 1,5-циклооктадиена и тиолов;
5. Разработать эффективный одnoreакторный способ получения 2,6-бис(*N*-органил)-9-селенабицикло[3.3.1]нонанов на основе дибромида селена, 1,5-циклооктадиена и *N*-нуклеофилов различной природы.
6. Изучить реакции циклофункционализации аллилуксусной кислоты дигалогенидами селена;
7. Разработать эффективный одnoreакторный метод синтеза функциональных селенопиранов на основе реакции циклоприсоединения дигалогенидов селена к

диаллилмалонату. Изучить реакции галогенсодержащих селенопиранов с нуклеофильными и галогенирующими агентами

Научная новизна и практическая значимость работы

Предложен метод синтеза 2,3-дизамещенных 9-селенабицикло[4.2.1]нонанов, основанный на трансаннулярном присоединении дигалогенидов селена к 1,3-циклооктадиену; доказано влияние условий синтеза и природы атома галогена на стереоселективность реакций трансаннулярного присоединения дигалогенидов селена к 1,3-циклооктадиену; показана возможность селективного последовательного введения заместителей в структурное ядро 9-селенабицикло[4.2.1]нонана;

Доказана эффективность одnoreакторного метода получения селенабициклононадиенов через реакцию циклоприсоединения дигалогенидов селена к циклооктатетраену. Установлено, что в несимметричных продуктах *экзо,эндо*-строения фрагмент *транс*-строения высоко активен в реакциях нуклеофильного замещения, тогда как фрагмент *цис*-строения дезактивирован по отношению к нуклеофильным реагентам и не вступает в реакции замещения.

Разработан одnoreакторный метод синтеза 2,6-бис(органилсульфанил)-9-селенабицикло[3.3.1]нонанов посредством взаимодействия 2,6-дибром-9-селенабицикло[3.3.1]нонана с различными тиолами; экспериментально доказана низкая нуклеофильность арилтиолов по сравнению с алкантиолами.

Реализован синтез 2,6-бис(*N*-органил)-9-селенабицикло[3.3.1]нонанов путем трансаннулярного присоединения дибромидов селена к 1,5-циклооктадиену в среде ацетонитрила с дальнейшим взаимодействием с *N*-нуклеофилами различной структуры. Полученные дигидробромиды могут быть деацидированы содой в системе вода – дихлорметан с количественным выходом;

Исследованы процессы циклофункционализации дигалогенидов селена с ациклическими алкенами на примере реакций с диаллилмалонатом и аллилуксусной кислотой. Доказана эффективность дибромидов селена в реакциях циклофункционализации;

Отмечено, что минорные селенепаны легко изомеризуются в мажорные селенопираны, при нагревании смеси селенепанов и селенопиранов до 60 °С в хлороформе в течение 4 часов, что позволяет количественно получить селенопираны без примеси селенепанов;

Достоверность и надёжность полученных результатов обеспечены использованием современных методов анализа строения полученных соединений: рентгеноструктурного анализа, мультаядерной (¹H, ¹³C, ⁷⁷Se), двумерной гомо- и гетероядерной (COSY, NOESY, HMBC) спектроскопии ЯМР и масс-спектрометрии. Качественный и количественный состав полученных веществ подтверждён данными элементного анализа.

Личный вклад автора. Автор диссертации непосредственно принимал участие в проведении экспериментов, анализе и интерпретации результатов, формулировке выводов, написании статей и тезисов к конференциям.

Апробация работы и публикации

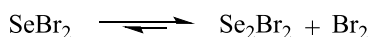
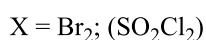
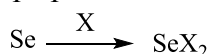
По материалам диссертации опубликовано 4 статьи в рецензируемых научных изданиях и тезисы 4 докладов, (1 статья принята к печати). Результаты представлены на следующих конференциях и симпозиумах: XXIII International Symposium on Homogeneous Catalysis (Trieste, Italy, 2024); 30th International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur ISOCs-30 (Florence, Italy, 2024); II Междисциплинарная всероссийская молодежная научная школа-конференция с международным участием «Молекулярный дизайн биологически активных веществ: биохимические и медицинские аспекты» (Казань, 2024); XXV Молодежная научная Школа-конференция по органической химии и смежным дисциплинам (Пермь, 2025).

Объём и структура работы. Диссертация изложена на 115 страницах машинописного текста. Первая глава (литературный обзор) посвящена рассмотрению существующих отработанных методов синтеза селенсодержащих гетероциклических соединений. Во второй главе приводятся и обсуждаются результаты собственных исследований. В третьей главе указываются экспериментальные подробности работы: методики синтеза и аналитические

данные полученных соединений. Завершается работа выводами и библиографическим списком литературы, включающим 119 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ РЕАКЦИИ ГАЛОГЕНИДОВ СЕЛЕНА С ЦИКЛИЧЕСКИМИ АЛКЕНАМИ

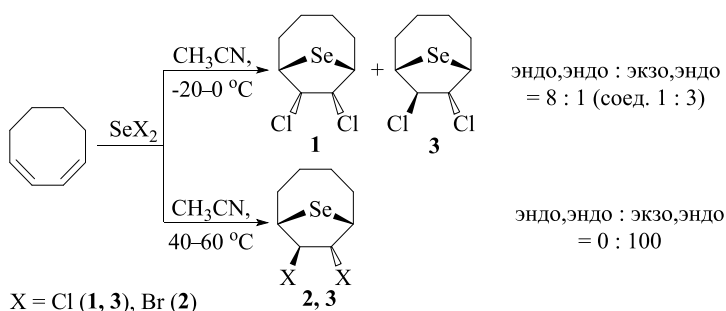
Дихлорид и дибромид селена являются перспективными реагентами для получения селенорганических соединений, однако в растворе диспропорционируют. Тем не менее, в лаборатории халькогенорганических соединений было обнаружено, что свежеприготовленные дихлорид и дибромид селена являются практически чистыми веществами и могут быть использованы в реакциях селективного синтеза селенорганических соединений, а не продуктов диспропорционирования. В 2003 году дихлорид и дибромид селена были впервые введены в органический синтез в лаборатории халькогенорганических соединений ИрИХ СО РАН на примере реакции с диэтинилдиметилсиланом.



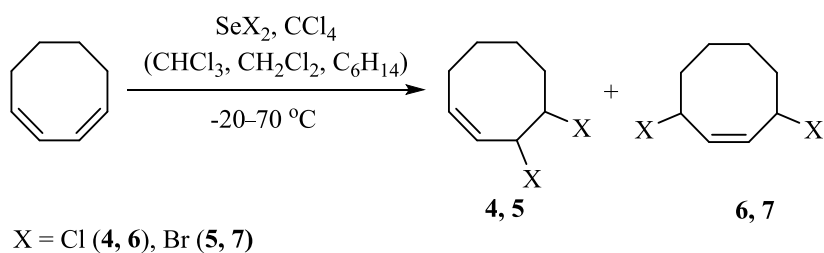
Стоит отметить, что, в отличие от других реагентов, дигалогениды селена могут обеспечивать бис-функционализацию и бис-циклофункционализацию за одну стадию для получения функционализированных и гетероциклических соединений и новых ранее недоступных классов селенорганических соединений.

1. Синтез 9-селенабицикло[4.2.1]нонанов на базе 1,3-циклооктадиена

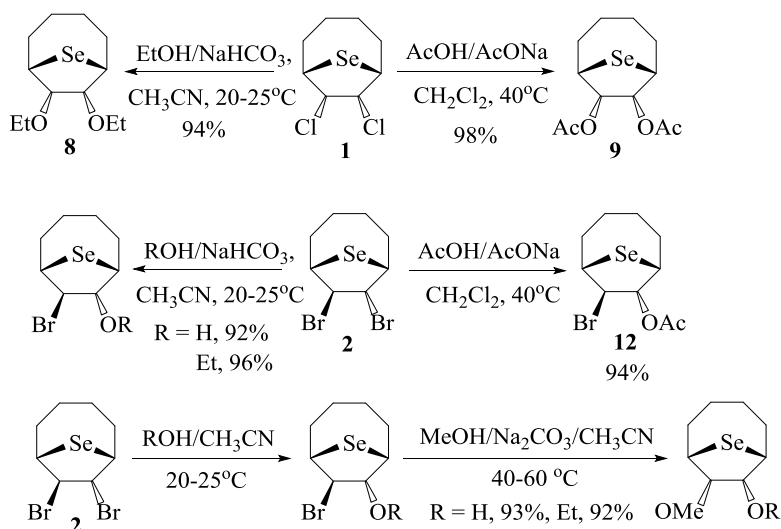
Реакцией дигалогенидов селена с 1,3-циклооктадиеном в среде ацетонитрила получены 2,3-дигалоген-9-селенабицикло[4.2.1]нонаны. При температуре $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ реакция дихлорида селена с 1,3-циклооктадиеном протекает регио- и стереоселективно как трансаннулярное присоединение с образованием продукта анти-присоединения **1** с выходом 68%. При температуре $40\text{--}60\text{ }^{\circ}\text{C}$ реакции дихлорида и дибромид селена с 1,3-циклооктадиеном селективно приводят к образованию несимметричных бициклических аддуктов *эндо,экзо*-присоединения **2,3** с выходами 74-89%.



Установлено, что в отличие от реакций с линейными и циклическими алкенами, в том числе с 1,5-циклооктадиеном и циклооктеном, реакции дигалогенидов селена с 1,3-циклооктадиеном в среде неполярных или слабополярных растворителей главным образом приводят к образованию продуктов 1,2- и 1,4-галогенирования кратных связей субстрата.



Известно, что атом селена обладает высоким эффектом анхимерного содействия. Установлено, что симметричный продукт трансаннулярного присоединения **1** легко вступает в реакции нуклеофильного замещения атомов хлора в мягких условиях, а также *in situ*, что позволило получить 2,3-дизамещённые 9-селенабицикло[4.2.1]нонаны **8, 9**, содержащие этокси- и ацетокси-группы.



Однако в несимметричных продуктах *экзо,эндо*-строения **2, 3** 2-галогенэтилселенидные фрагменты не эквивалентны. Фрагмент *транс*-строения высоко активен в реакциях нуклеофильного замещения, тогда как фрагмент *цис*-строения дезактивирован по отношению к нуклеофильным реагентам и не вступает в реакции замещения. На базе реакций замещения *экзо,эндо*-продукта **2** получены соединения **10-12**, содержащие атом галогена и целевую группу.

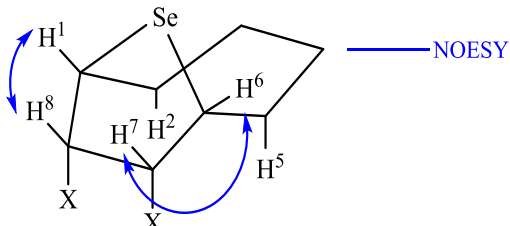
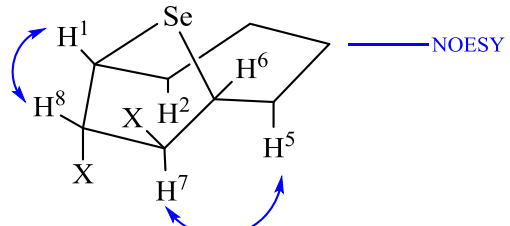
Вместе с этим нами установлено, что несимметричные продукты **2, 3, 10-12** подвергаются изомеризации в системе ацетонитрил/спирт(вода)/основание (NaHCO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3) в симметричные продукты *эндо,эндо*-строения, что позволяет последовательно вовлекать в реакции замещения 2-галогенэтилселенидные фрагменты. На базе данного подхода показана возможность синтеза несимметричных метокси-этокси-, метокси-гидроксизамещённых продуктов.

Симметричные продукты *эндо,эндо*-строения характеризуются КССВ протонов групп CHX и SeCH ($\text{H}^1\text{-H}^8$, $\text{H}^7\text{-H}^6$) в области 5.8-7.8 гц. и КССВ между протонами CHX -групп ($\text{H}^8\text{-H}^7$) в области 6.4-6.6 гц. В спектрах 2D NOESY *эндо,эндо*-структур наблюдаются интенсивные кросс-пики групп CHX и SeCH ($\text{H}^1\text{-H}^8$, $\text{H}^7\text{-H}^6$), кросс-пики протонов CHX -групп и протонов метиленовых групп семичленного циклического фрагмента ($\text{H}^8\text{-H}^2$, $\text{H}^7\text{-H}^5$) отсутствуют.

Несимметричные продукты *экзо,эндо*-строения характеризуются двумя различными КССВ протонов групп CHX и SeCH : $J_{\text{эндо}}(\text{H}^1\text{-H}^8)$ в области 6.1-7.3 гц и $J_{\text{экзо}}(\text{H}^7\text{-H}^6)$ в области 1.3-1.6 гц. а также КССВ протонов CHX -групп $J_{\text{экзо-эндо}}(\text{H}^8\text{-H}^7)$ в области 5.9-6.3 гц. В спектрах 2D NOESY *экзо,эндо*-структур для фрагмента *эндо*-строения наблюдается интенсивный кросс-пик протонов группы CHX и SeCH ($\text{H}^1\text{-H}^8$); кросс-пики протонов CHX -групп и протонов метиленовых групп семичленного циклического фрагмента ($\text{H}^8\text{-H}^2$) отсутствуют, тогда как для

фрагмента *экзо*-строения отсутствует кросс-пик протонов групп CHX-SeCH (H⁷-H⁶) и наблюдается интенсивный кросс-пик протонов CHX-групп и протонов метиленовых групп семичленного циклического фрагмента (H⁷-H⁵) (Таблица 1).

Таблица 1. КССВ ${}^3J_{\text{H-H}}$, 2D NOESY соединений **1-13**

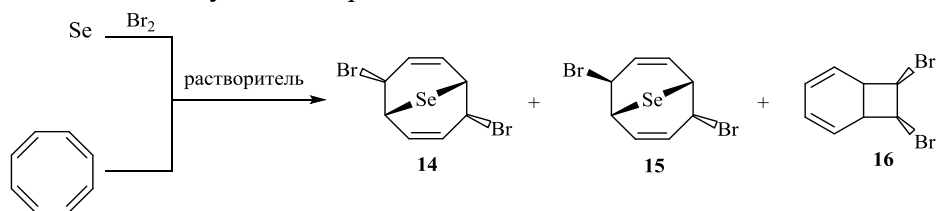
			
	X = Cl (1)	X = OEt (8)	X = AcO (9)
C-7; C-8	${}^3J_{\text{H1(6)-H8(7)}} = 5.8$ гц	${}^3J_{\text{H1(6)-H8(7)}} = 7.3$ гц	${}^3J_{\text{H1(6)-H8(7)}} = 7.8$ гц
C-1; C-6	${}^1J_{\text{Se-C}} = 54.0$	по	${}^1J_{\text{Se-C}} = 52.7$
			
	X = Br (2)	X = Cl (3)	X = Br\OH (10)
C-7; C-8	${}^3J_{\text{H7-H6}} = 1.3$ гц ${}^3J_{\text{H7-H8}} = 7.3$ гц ${}^3J_{\text{H8-H1}} = 6.1$ гц ${}^3J_{\text{H8-H7}} = 7.3$ гц	${}^3J_{\text{H7-H6}} = 1.6$ гц ${}^3J_{\text{H7-H8}} = 6.8$ гц ${}^3J_{\text{H8-H1}} = 6.4$ гц ${}^3J_{\text{H8-H7}} = 6.8$ гц	${}^3J_{\text{H7-H6}} = 1.5$ гц ${}^3J_{\text{H7-H8}} = 5.9$ гц ${}^3J_{\text{H8-H1}} = 6.1$ гц ${}^3J_{\text{H8-H7}} = 5.9$ гц
C-1; C-6	${}^1J_{\text{Se-C}} = 54.6$ ${}^1J_{\text{Se-C}} = 52.7$	${}^1J_{\text{Se-C}} = 54.2$ ${}^1J_{\text{Se-C}} = 53.3$	по
	X = Br\OEt (11)	X = Br\OAc (12)	X = OMe\OH(13)
C-7; C-8	${}^3J_{\text{H7-H6}} = 1.4$ гц ${}^3J_{\text{H7-H8}} = 5.9$ гц ${}^3J_{\text{H8-H1}} = 6.3$ гц ${}^3J_{\text{H8-H7}} = 5.9$ гц	${}^3J_{\text{H7-H6}} = 1.3$ гц ${}^3J_{\text{H7-H8}} = 6.2$ гц ${}^3J_{\text{H8-H1}} = 6.2$ гц ${}^3J_{\text{H8-H7}} = 6.8$ гц	${}^3J_{\text{H7-H6}} = 1.7$ гц ${}^3J_{\text{H7-H8}} = 6.3$ гц ${}^3J_{\text{H8-H1}} = 6.0$ гц ${}^3J_{\text{H8-H7}} = 6.3$ гц
C-1; C-6	${}^1J_{\text{Se-C}} = 55.5$ ${}^1J_{\text{Se-C}} = 50.8$	${}^1J_{\text{Se-C}} = 55.2$ ${}^1J_{\text{Se-C}} = 52.3$	${}^1J_{\text{Se-C}} = 54.2$ ${}^1J_{\text{Se-C}} = 50.7$

Таким образом, разработаны методы синтеза и направленной функционализации ряда неизвестных ранее 2,3-дизамещенных 9-селенабицикло[4.2.1]нонанов. Установлено влияние условий синтеза и природы атома галогена на стереоселективность реакций трансаннулярного присоединения дихлорида и дибромида селена к 1,3-циклооктадиену. Показана возможность селективного последовательного введения заместителей в структурное ядро 9-селенабицикло[4.2.1]нонана с целью получения 2,3-дизамещенных 9-селенабицикло[4.2.1]нонанов, содержащих различные функциональные группы.

2. Синтез 9-селенабицикло[3.3.1]нонадиенов на базе циклооктатетраена

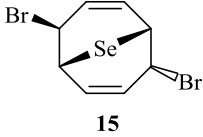
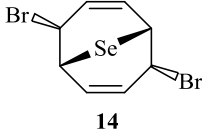
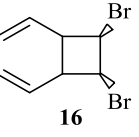
Изучены реакции дигалогенидов селена с циклооктатетраеном. Реакции присоединения дигалогенидов селена к алкенам наиболее хемо-, стерео- и региоселективно могут быть реализованы в мягких условиях в неполярных растворителях. В случае от исследованных ранее реакций, в том числе с 1,5-циклооктадиеном, в случае реакция дибромида селена с

циклооктатетраеном в четырёххлористом углероде или гексане приводит к образованию продукта галогенирования-циклизации **16** как основного продукта реакции. Повышение температуры позволяет повысить долю продуктов трансаннулярного присоединения, однако их выходы остаются неудовлетворительными.



Для повышения выхода целевых селенсодержащих бициклических продуктов нами была проведена оптимизация условий реакции (Табл. 2). Установлено, что максимальные выходы селенабициклононанов можно получить в слабополярных растворителях, таких как CH_2Cl_2 или CHCl_3 , однако реакция в таком полярном растворителе, как ацетонитрил, приводит к образованию значительного количества трудноразделимой смеси олигомерных продуктов на всём исследованном температурном диапазоне. При более высоких температурах во всех исследованных растворителях наблюдается повышение общего выхода 9-селенабициклононадиенов. При этом, если при низких температурах основным изомером является продукт *эндо,эндо*-строения **14**, то при повышении температуры процесса повышается доля продукта *эндо,экзо*-строения **15**, что позволяет направленно получать целевой изомер за счет термодинамического контроля реакции.

Таблица 2. Влияние условий реакции SeBr_2 с циклооктатетраеном на соотношение и выход продуктов

№	Растворитель	Т, °С	Время, ч	Выходы, %		
				 15	 14	 16
1	CCl_4	-20	24	17	8	71
2	CCl_4	25	12	38	10	34
3	CCl_4	75	6	51	9	28
4	C_6H_{14}	25	12	29	14	41
5	CH_2Cl_2	-60	12	9	68	11
6	CH_2Cl_2	-20	8	53	29	10
7	CH_2Cl_2	25	6	74	10	6
8	CH_2Cl_2	40	4	83	5	-
9	CH_3CN	-60	4	7	17	26
10	CH_3CN	-20	2	12	18	14
11	CH_3CN	25	1	31	7	-

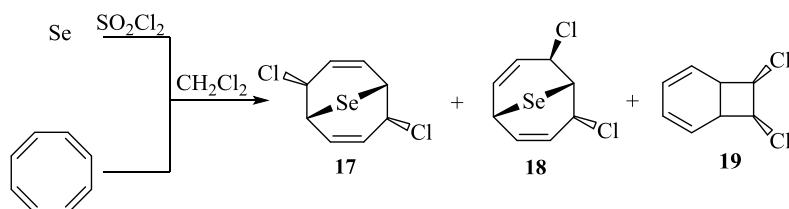
Структура соединения **15** доказана методом ЯМР ^1H и ^{13}C , РСА



Рис. 1 Строение соединения **15** по данным РСА

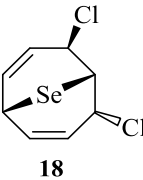
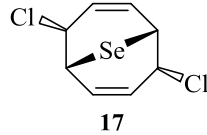
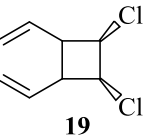
Основным продуктом реакции дихлорида селена с циклооктатетраеном в неполярных растворителях является 7,8-дихлобицикло[4.2.0]окта-2,4-диен **19**.

Моделирование условий реакции (Табл. 2) показало, что селенсодержащие бициклические продукты с наилучшим выходом могут быть получены в хлористом метиле. До -60 °С основным продуктом реакции является симметричный селенабицикло[3.3.1]нона-3,7-диен *эндо,эндо*-структуры **17**. Однако при нагревании, в отличие от реакции с дибромидом селена, реакция приводит к образованию неожиданного *эндо,экзо*-2,8-дихлор-9-селенабицикло[3.3.1]нонадиена **18**.



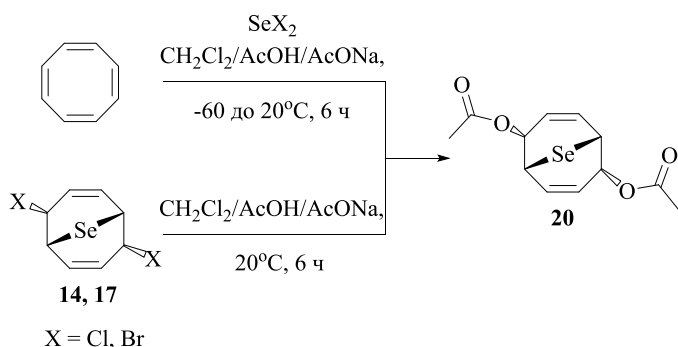
Реакции дихлорида селена с циклооктатетраеном в ацетонитриле протекают более хемоселективно, что, вероятно, связано с менее активными галогенметиленовыми группами и, как следствие с менее активными двойными связями продуктов трансаннулярного присоединения в сравнении с бромсодержащими аналогами. Дигалогениды селена не могут быть выделены в чистом виде. Вместе с этим синтез дихлорида селена из селена и хлористого сульфурила протекает в ацетонитриле гораздо быстрее и селективнее, чем в хлористом метиле, что также позволяет избежать реакции диспропорционирования исходного реагента. Установлено, что в случае реакций дихлорида селена с циклооктатетраеном использование смеси ацетонитрил – хлористый метил не приводит к значительному снижению выхода целевых продуктов, что позволяет проводить реакцию галогенирования селена в ацетонитриле (Табл. 3).

Таблица 3. Влияние условий реакции SeCl_2 с циклооктатетраеном на соотношение и выход продуктов

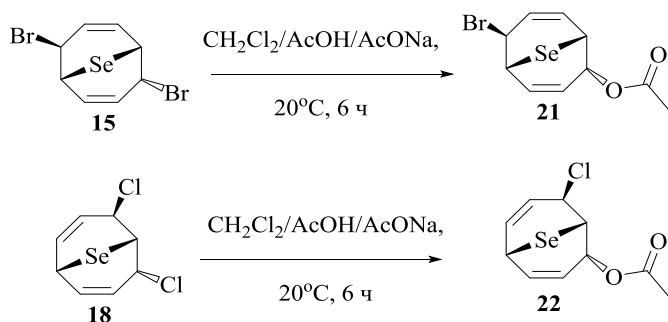
№	растворитель	Т, °С	Время, ч	Выходы, %		
						
1	CCl_4	-20	24	17	8	71
2	CCl_4	25	6	15	19	59
3	CCl_4	75	4	20	9	47
4	C_6H_{14}	25	6	25	18	49
5	CH_2Cl_2	-60	12	13	73	5
6	CH_2Cl_2	-20	12	48	27	6
7	CH_2Cl_2	25	4	79	-	-
8	CH_2Cl_2	40	4	87	-	-
9	CH_3CN	-60	6	14	11	14
10	CH_3CN	-20	6	20	10	5
11	CH_3CN	25	2	48	10	-
12 ^a	CH_2Cl_2	-60	8	6	68	8
13 ^a	CH_2Cl_2	25	4	77	9	8
14 ^a	CH_2Cl_2	40	4	82	-	-

^a $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + 10\%_{\text{vol}} \text{CH}_3\text{CN}$ в качестве растворителя SeCl_2

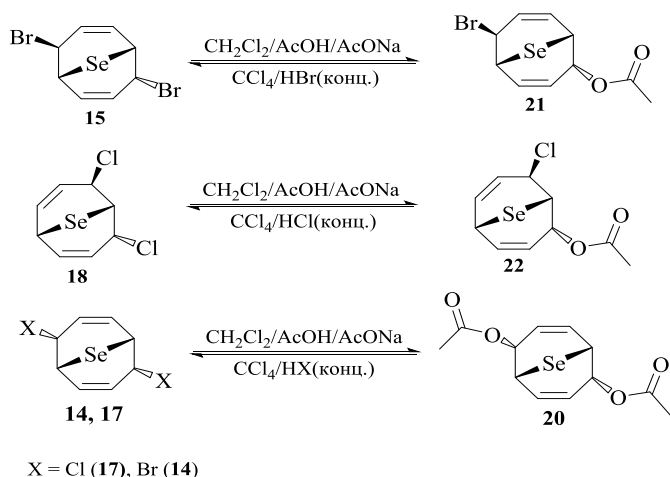
Атом селена обладает высоким эффектом анхимерного содействия. Установлено, что симметричные продукты трансаннулярного присоединения **14**, **17** легко вступают в реакции ацетоксилирования в мягких условиях, а также *in situ*, что позволило получить *эндо,эндо*-2,6-диацетокси-9-селенабицикло[3.3.1]нона-3,7-диен **20** с выходом до 94%.



В несимметричных продуктах *экзо,эндо*-строения **15**, **18** 2-галогенэтилселенидные фрагменты не эквивалентны. Фрагмент *транс*-строения высоко активен в реакциях нуклеофильного замещения, тогда как фрагмент *цис*-строения дезактивирован по отношению к нуклеофильным реагентам и не вступает в реакции замещения. Реакцией ацетоксилирования соединений **15**, **18** получены продукты: *экзо,эндо*-строения **21**, **22**, содержащие атом галогена и ацетоксильную группу *экзо,эндо*-2-ацетокси-6-бром-9-селенабицикло[3.3.1]нона-3,7-диен **21** и *эндо,экзо*-2-ацетокси-8-хлор-9-селенабицикло[3.3.1]нона-3,6-диен **22**.



Соединения **15**, **18**, содержащие атом галогена в транс-положении относительно атома селена, неустойчивы и не могут быть выделены в чистом виде хроматографически. Вместе с этим их ацетоксилированные производные **20** - **22** стабильны и не разлагаются на силикагеле. С целью получения чистых галогенсодержащих соединений **14**, **17**, **18** разработан метод деацетоксилирования соединений **20** - **22**. Установлено, что реакция деацетоксилирования может быть реализована в системе четырёххлористый углерод – галогеноводородная кислота. В данных условиях реакции протекают хемоселективно с количественным выходом, не приводят к изомеризации исходных соединений и позволяют получить соединения **14**, **17**, **18** с высокой степенью чистоты.



Структуры соединений **15-22** доказаны методами мультаядерного ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C и ^{77}Se и РСА (рис. 2).

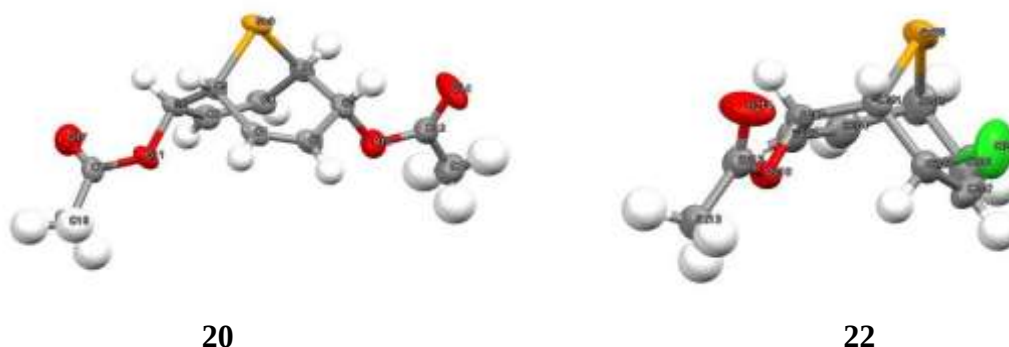


Рис. 2 Структура соединений **20** и **22** по данным РСА

Предполагается, что реакции присоединения селенцентрированных электрофильных агентов протекают через образование трехчленного селенираниевого интермедиата, основываясь на возможности выделения стабильных селенираниевых солей. Данный подход хорошо коррелирует со стереоселективностью реакций присоединения галогенидов селена или органилселенилгалогенидов к алкенам, которое протекает как анти-присоединение с образованием аддуктов транс-строения. На этом основаны методы стереоселективной функционализации алкенов с участием селенилгалогенидов или их аналогов. Однако селективность данных реакций реализуется при низких температурах до $-100\text{ }^\circ\text{C}$. На данный момент в литературе также имеются данные о гипервалентных трикоординированных соединениях селена, которые являются стабильными и могут быть выделены в чистом виде. Это позволяет предполагать возможность протекания реакции через интермедиаты, отличные от селенираниевых катионов.

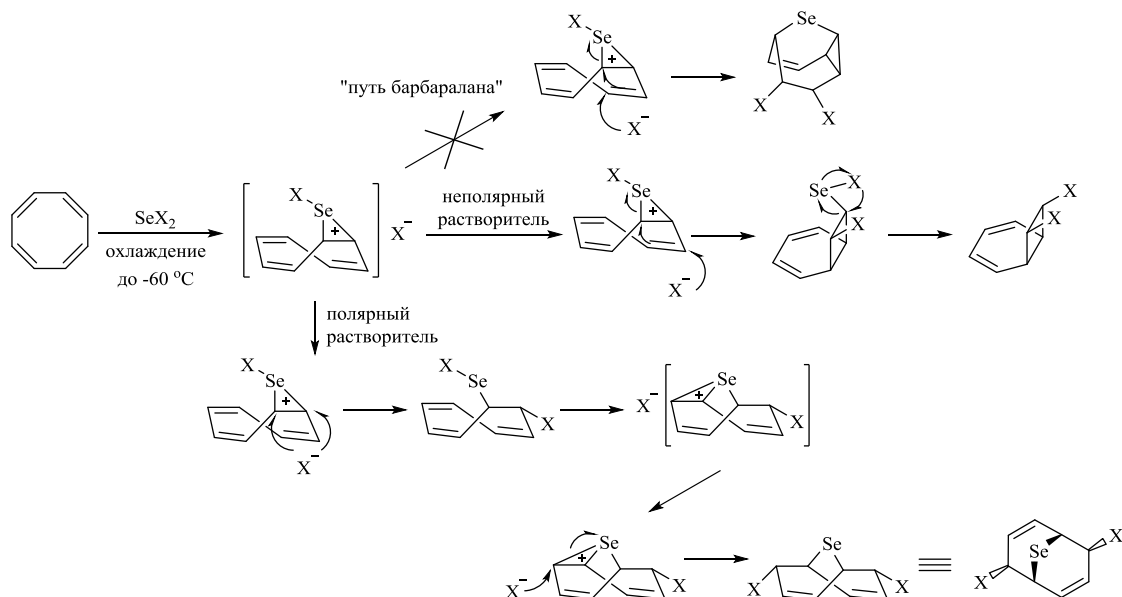
Основываясь на литературных данных и известных методах синтеза селенираниевых солей и комплексов гипервалентного селена, неожиданную стереоселективность реакций дигалогенидов селена с циклооктатетраеном можно объяснить тем, что низкотемпературные реакции дигалогенидов селена протекают через образование селенираниевых интермедиатов, тогда как реакции при высоких температурах – через образование трикоординированных комплексов.

Также образование Т-комплексов солей предполагает образование карбкатионов, что требует значительной стабилизации данного интермедиата. Это объясняет образование аддуктов транс-строения в случае присоединения к изолированным двойным связям и появлением

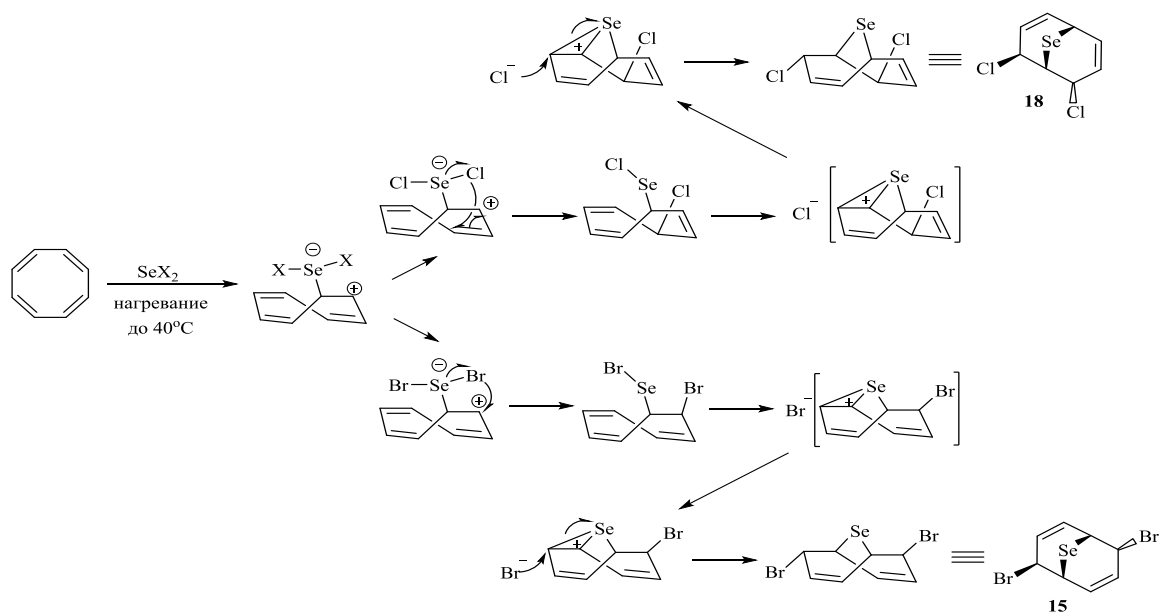
возможности реализации реакций син-присоединения в случае сопряженных полиеновых систем, таких как циклооктатетраен или 1,3-циклооктадиен.

Предполагается, что нетипичные син-аддукты образуются на первой стадии реакции при присоединении дигалогенидов селена к циклооктатетраену в результате отсутствия стабилизирующих селенираниевый интермедиат заместителей при атоме селена и наличия дестабилизирующей промежуточный ирианиевый катион связи селен-галоген. Тогда как образовавшиеся промежуточные моно-аддукты вступают в реакцию внутримолекулярной циклизации через образование внутренней селенираниевой соли за счет более стабильных селенираниевых интермедиатов – органиселенирилгалогенидов.

Предполагаемый механизм трансаннулярного присоединения SeX_2 к циклооктатетраену через образование селенираниевого интермедиата представлен на схеме.



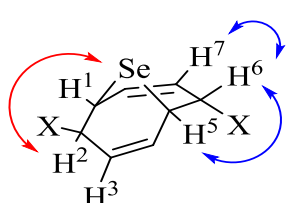
Предполагаемый механизм трансаннулярного присоединения SeX_2 к циклооктатетраену через образование Т-комплекса (Т-образная молекулярная геометрия описывает структуры некоторых молекул, в которых центральный атом имеет три лиганда. Три атома соединяются под углом 90° , с одной стороны от центрального атома, образуя Т-образную форму).

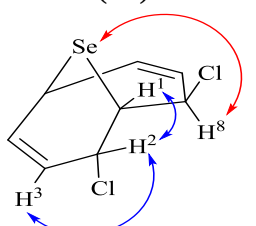
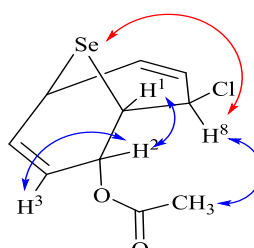


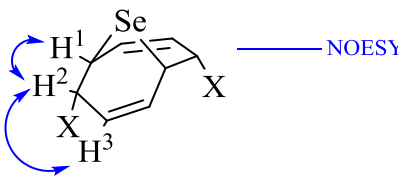
Углеродный скелет структурных ядер подтвержден последовательным соотношением углерод-углеродных КССВ. Стереохимия доказана путём анализа КССВ $^3\text{J}_{\text{H-H}}$ и 2D HMBC ^{77}Se -

^1H спектров. Протоны при СН-группах экзо-строения расположены вниз относительно С-Se-С мостика, в то время как протоны СН-групп эндо-строения, напротив, ориентированы вверх. КССВ $^3J_{\text{Se-H}}$ будет максимальной в случае, когда все соответствующие атомы в цепи Se-C-C-H находятся в плоскости, что соответствует группам экзо-строения. КССВ $^3J_{\text{Se-H}}$ в группах эндо-строения будет близка к нулю, так как связь С-H ориентирована под углом, близким к 90° относительно плоскости Se-C-C. В результате, в 2D HMBC наблюдаются интенсивные кросс-пики Se с протонами СН-групп экзо-строения, а с протонами СН-групп эндо-строения они отсутствуют. Также в спектрах 2D NOESY для протонов СН-групп эндо-строения наблюдаются интенсивные кросс-пики с протонами соседних SeCH- и CHvinyl-групп. В случае соединения 9 показано, что ацильная группа направлена вниз, так как есть NOE между CH_3 -группой и H^8 , а NOE между протонами групп CHCl и CHO отсутствует (Таблица 4).

Таблица 4. КССВ $^3J_{\text{H-H}}$, 2D NOESY, 2D HMBC соединений **14**, **15**, **17**, **18**, **20-22**

	 NOESY HMBC	
	X = Br (15)	X = AcO (21)
C-2	$^3J_{\text{H}2-\text{H}1} = 5.4$ гц $^3J_{\text{H}2-\text{H}3} = 2.4$ гц Отсутствует кросс-пик в спектре 2D HMBC $^{77}\text{Se}-^1\text{H}$	$^3J_{\text{H}2-\text{H}1} = 6.1$ гц $^3J_{\text{H}2-\text{H}3} = 2.1$ гц Отсутствует кросс-пик в спектре 2D HMBC $^{77}\text{Se}-^1\text{H}$
C-6	$^3J_{\text{H}6-\text{H}5} = 1.4$ гц $^3J_{\text{H}6-\text{H}7} = 2.5$ гц Интенсивный кросс-пик в спектре 2D HMBC $^{77}\text{Se}-^1\text{H}$	$^3J_{\text{H}6-\text{H}5} = 1.7$ гц $^3J_{\text{H}6-\text{H}7} = 2.6$ гц Интенсивный кросс-пик в спектре 2D HMBC $^{77}\text{Se}-^1\text{H}$
C-1	$^1J_{\text{Se-C}} = 54.9$	$^1J_{\text{Se-C}} = 55.4$
C-5	$^1J_{\text{Se-C}} = 63.1$	$^1J_{\text{Se-C}} = 63.7$

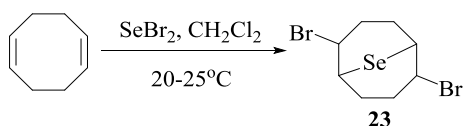
	X = Cl (18)  NOESY HMBC X = AcO (22)  NOESY HMBC	
C-2	$^3J_{\text{H}2-\text{H}1} = 5.9$ гц $^3J_{\text{H}2-\text{H}3} = 2.6$ гц Отсутствует кросс-пик в спектре 2D HMBC $^{77}\text{Se}-^1\text{H}$	$^3J_{\text{H}2-\text{H}1} = 6.0$ гц $^3J_{\text{H}2-\text{H}3} = 2.6$ гц Отсутствует кросс-пик в спектре 2D HMBC $^{77}\text{Se}-^1\text{H}$
C-8	$^3J_{\text{H}8-\text{H}1} = 1.5$ гц $^3J_{\text{H}8-\text{H}7} = 3.8$ гц Интенсивный кросс-пик в спектре 2D HMBC $^{77}\text{Se}-^1\text{H}$	$^3J_{\text{H}8-\text{H}1} = 1.3$ гц $^3J_{\text{H}8-\text{H}7} = 3.6$ гц Интенсивный кросс-пик в спектре 2D HMBC $^{77}\text{Se}-^1\text{H}$
C-1	$^1J_{\text{Se-C}} = 73.5$ гц	$^1J_{\text{Se-C}} = 63.3$ гц
C-5	$^1J_{\text{Se-C}} = 56.5$ гц	$^1J_{\text{Se-C}} = 56.5$ гц

			
	X = Br (14)	X = Cl (17)	X = AcO (20)
C-2; C-6	$^3J_{H2(6)-H1(5)} = 5.8$ гц $^3J_{H2(6)-H3(7)} = 1.7$ гц Отсутствует кросс-пик в спектре 2D НМВС $^{77}\text{Se}-^1\text{H}$	$^3J_{H2-H1} = 5.6$ гц $^3J_{H2-H3} = 1.6$ гц Отсутствует кросс-пик в спектре 2D НМВС $^{77}\text{Se}-^1\text{H}$	$^3J_{H2-H1} = 5.9$ гц $^3J_{H2-H3} = 1.9$ гц Отсутствует кросс-пик в спектре 2D НМВС $^{77}\text{Se}-^1\text{H}$
C-1; C-5	$^1J_{\text{Se-C}} = 55.1$	$^1J_{\text{Se-C}} = 55.5$	$^1J_{\text{Se-C}} = 55.2$

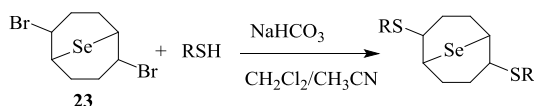
Таким образом, на базе реакций дихлорида и дибромида селена с циклооктатетраеном разработаны методы синтеза и подходы к направленной функционализации новых структурных селенсодержащих полициклических ядер *эндо,эндо*-2,6-дизамещенных, *эндо,экзо*-2,6-дизамещенных и *эндо,экзо*-2,8-дизамещенных 9-селенабицикло[3.3.1]нонадиенов.

3. Синтез 2,6-дизамещенных-9-селенабицикло[3.3.1]нонанов на базе 1,5-циклооктадиена

На основе 2,6-дибром-9-селенабицикло[3.3.1]нонана разработан комплекс методов синтеза новых производных 9-селенабицикло[3.3.1]нонана реакциями нуклеофильного замещения различными нуклеофилами, функционализации, присоединения и циклоприсоединения. Исходное соединение **23** получено с количественным выходом реакцией трансаннулярного присоединения дибромида селена к 1,5-циклооктадиену в дихлорметане при комнатной температуре.

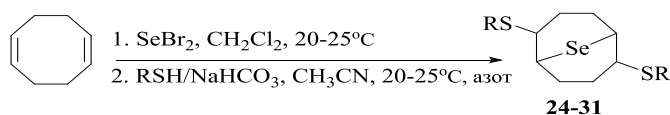


Ранее сотрудниками лаборатории халькогенорганических соединений ИриХ СО РАН был получен ряд 2,6-бис(алкилсульфанил)-9-селенабицикло[3.3.1]нонанов на основе метода, который включает три стадии: синтез исходного дибромида, получение бис-изотиуриониевой соли из дибромида и тиомочевины, и синтез 2,6-бис(алкилсульфанил)-9-селенабицикло[3.3.1]нонанов путем генерации из бис-изотиуриониевой соли под действием щелочи соответствующего дитиолата и его взаимодействия с алкилгалогенидами. Недостатками этого метода является многостадийность и отсутствие возможности получения ряда производных, например, 2,6-бис(арилсульфанил)-9-селенабицикло[3.3.1]нонанов. Доказано, что использование в качестве арилирующих реагентов галогенбензолов, в том числе иодбензола, в условиях трехстадийного метода как при комнатной температуре, так и при нагревании реагентов до 100 °С, не приводит к целевому продукту – 2,6-бис(фенилсульфанил)-9-селенабицикло[3.3.1]нонану. Установлено, что реакция 2,6-дибром-9-селенабицикло[3.3.1]нонана с алкан- и аргентиолами эффективно протекает в среде дихлорметан–ацетонитрил в присутствии слабого основания (NaHCO_3) при комнатной температуре.



R = Et, All, Pr, *i*-Pr, Bu, *i*-Bu, CH_2Ph , Ph

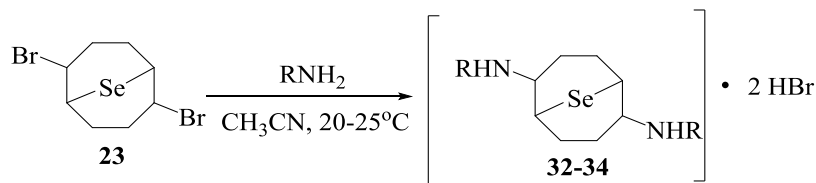
Ацетонитрил является более эффективным растворителем для реакций нуклеофильного замещения, чем дихлорметан, однако, растворимость дибромида **23** в ацетонитриле ограничена, в тоже время этот реагент хорошо растворяется в дихлорметане. Смешивание реагентов проводили добавлением раствора органилтиола в ацетонитриле к раствору дибромида **23** в дихлорметане, затем в реакционную смесь добавляли бикарбонат натрия и перемешивали смесь при комнатной температуре. Как показали полученные результаты, такие условия и последовательность смешивания реагентов позволяют получить целевые продукты с высокими выходами (93–99 %). В последующих исследованиях удалось разработать однореакторный способ получения соединений **24** - **31** с выходами 90–97% из дибромида селена, 1,5-циклооктадиена и тиолов. После протекания реакции трансаннулярного присоединения дибромида селена к 1,5-циклооктадиену в дихлорметане, в реакционную смесь добавляли раствор тиола в ацетонитриле и избыток гидрокарбоната натрия и перемешивали смесь при комнатной температуре. Затем раствор декантировали с осадка (NaHCO_3) или фильтровали, растворители отгоняли на ротаторном испарителе и сушили продукты в вакууме. В результате исследований получен ряд новых бис(органилсульфанил)-9-селенабицикло[3.3.1]нонанов **24** - **31**, включая арильные производные **24** - **26** (при использовании бензолтиола, 4-метил- и 4-метоксибензолтиолов).



R = Ph (**24**), 4-Tol (**25**), 4-MeOC₆H₄ (**26**), s-Bu (**27**), Pent (**28**), Hex (**29**), c-Hex (**30**), Oct (**31**).

Установлено, что при использовании арентиолов для достижения высокого выхода следует увеличить суммарное время реакции по двум стадиям с 16 до 24 ч при комнатной температуре. По-видимому, нуклеофильность арилтиолов несколько ниже, чем алкантиолов, и для завершения реакции нуклеофильного замещения требуется больше времени. Следует отметить, что для большинства полученных продуктов дополнительная очистка не требовалась. Лишь в случае использования арентиолов, циклогексан- и октантиолов для очистки соединений **24** - **26**, **30**, **31** применялась хроматография на силикагеле с использованием небольшой колонки. В случае арентиолов, наряду с продуктами **24** - **26**, наблюдалось образование незначительных количеств соответствующих дисульфидов (выход 2–5%). Известно, что в присутствии оснований способность тиолов к окислению возрастает, причем арентиолы обладают более высокой кислотностью и окисляются кислородом воздуха легче, чем алкантиолы. Можно предполагать, что образование незначительных количеств дисульфидов связано с легкостью окисления арилтиолов кислородом воздуха в присутствии основания. Хотя реакции проводились в атмосфере азота, по-видимому, полностью избежать попадания незначительных количеств воздуха в реакционную колбу не удалось.

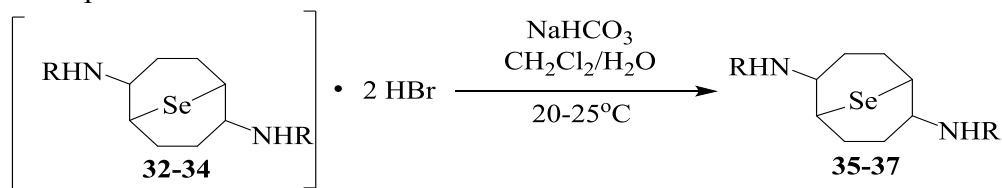
Установлено, что реакция соединения **23** с алкил- и ариламинами эффективно протекает в среде ацетонитрила и не требует применения основания.



R = Oct-1-yl, Napht-1-yl, Napht-2-yl

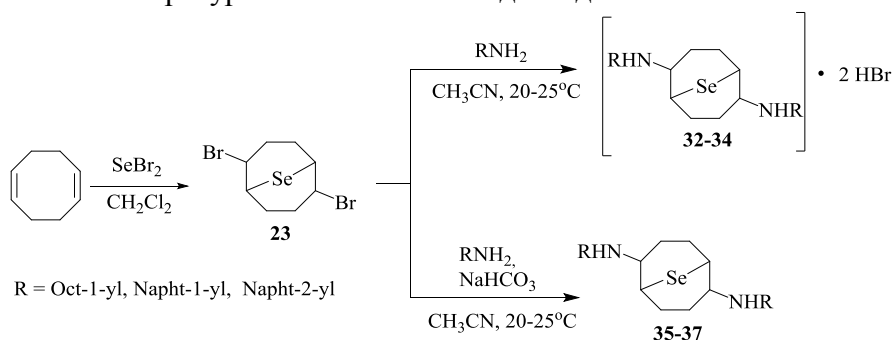
Ацетонитрил является более эффективным растворителем для реакций нуклеофильного замещения, чем дихлорметан, хлороформ и другие, менее полярные растворители, что позволяет проводить реакцию при комнатной температуре с высокими выходами (94-98%).

Полученные дигидробромиды **32** - **34** могут быть деацидированы NaHCO_3 в системе вода–дихлорметан с количественным выходом.

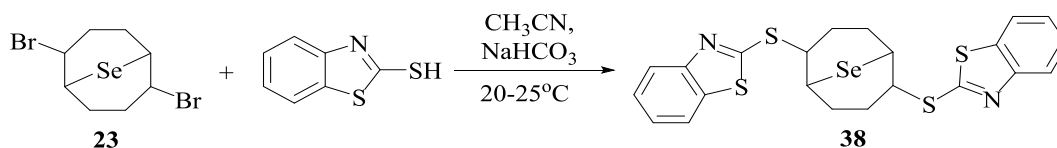


R = Oct-1-yl, Napht-1-yl, Napht-2-yl

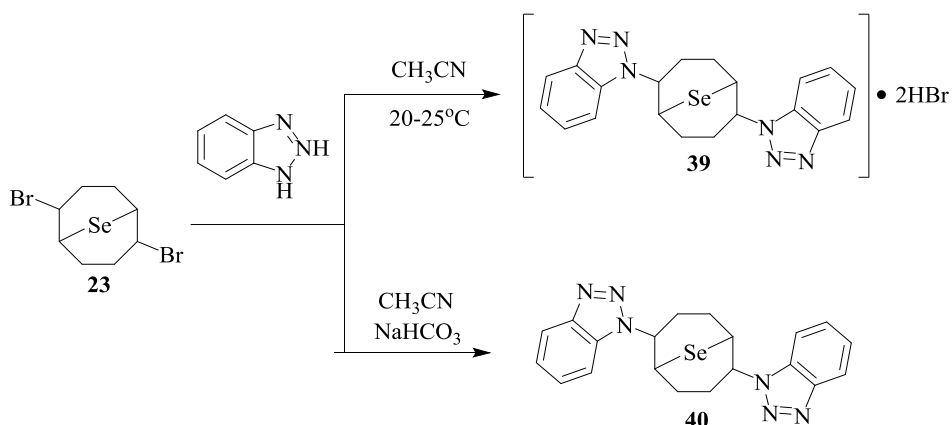
Реализован одnoreакторный подход к синтезу целевых аминов **35** – **37** на базе дибромида селена, 1,5-циклооктадиена и органиламинов. После проведения реакции трансаннулярного присоединения дибромида селена к 1,5-циклооктадиену в дихлорметане в реакционную смесь при перемешивании добавляли раствор органиламина в ацетонитриле (с целью синтеза деацидированных продуктов реакция может проводиться в присутствии NaHCO_3) при комнатной температуре с высокими выходами до 97%.



Изучена реакция 2-меркаптобензо-1,3-тиазола с соединением **23**. Установлено, что 2-меркаптобензо-1,3-тиазол реагирует с соединением **23** исключительно как *S*-нуклеофил, что приводит к образованию 2,6-бис(бензо[*d*]тиазол-2-илтио)-9-селенабицикло[3.3.1]нонана **38** с выходом 97%.

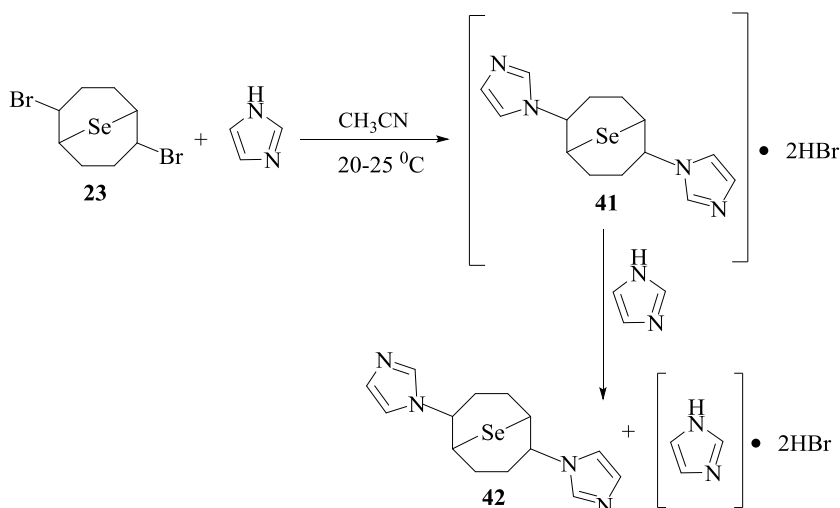


Известно, что бензотриазол вступает в реакции алкилирования как по положению 1, так и положению 2 триазольного кольца, что в отсутствие катализаторов часто приводит к смеси региоизомеров. Однако нами установлено, что реакция бензотриазола с соединением **23** протекает региоселективно в положение 1 и приводит к образованию 2,6-бис(бензо[*d*]триазол-1-ил)-9-селенабицикло[3.3.1]нонана. В ацетонитриле реакция протекает при комнатной температуре и не требует применения основных катализаторов. Синтез может быть реализован в присутствии основания (NaHCO_3), что позволяет сразу получить деацидированный продукт **40** с выходом 97%.

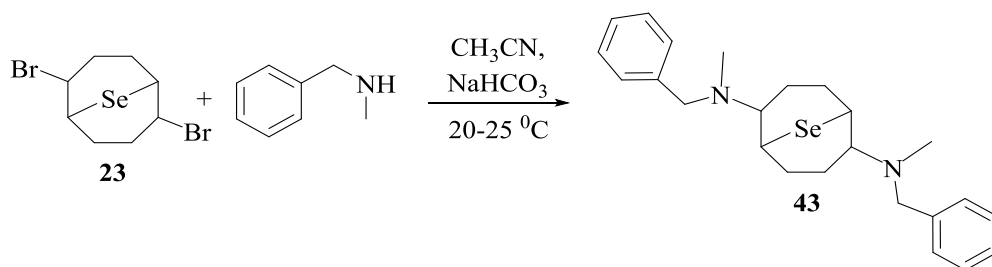


Изучена реакция 2,6-дибром-9-селенабицикло[3.3.1]нонана **23** с имидазолом в ацетонитриле в присутствии основания (NaHCO_3) получен 2,6-бис(имидазол-1-ил)-9-селенабицикло[3.3.1]нонан **42** с выходом 97%.

Установлено что, в отличие от реакции соединения **23** с бензотриазолом, в данном случае протекает побочная реакция деацидирования промежуточного продукта **41** исходным имидазолом, что приводит к образованию смеси моно- и дизамещенных продуктов и продуктов их деацидирования. Использование избытка имидазола приводит к образованию соединения **42**. Проведение реакции в присутствии основания (NaHCO_3) позволяет избежать этих побочных процессов деацидирования и приводит к целевому продукту **42**.



Реакция соединения **23** с метилбензиламином также протекает отлично от реакции с октиламином, с побочной реакцией деацидирования промежуточного продукта замещения. Однако, реализация синтеза в присутствии основания (NaHCO_3) в ацетонитриле позволяет количественно получить целевой 2,6-бис(*N,N*-бензилметиламино)-9-селенабицикло[3.3.1]нонан **43** с выходом 97%.

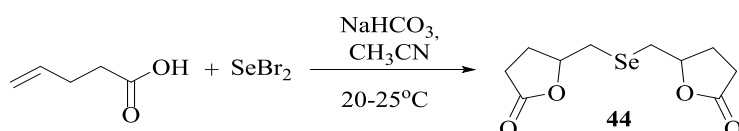


Таким образом, установлено, что реакции 2,6-дибром-9-селенабицикло[3.3.1]нонана с аминами различной природы протекают как замещение атома брома в субстрате и приводят к

образованию соответствующих дигидробромидов с выходами, близкими к количественным. В случае высокой основности азотсодержащего реагента (например, имидазол или бензилметиламина) наблюдаются побочные реакции деацидирования образующихся гидробромидов продуктов замещения.

4. Реакции дигалогенидов селена с ациклическими алкенами

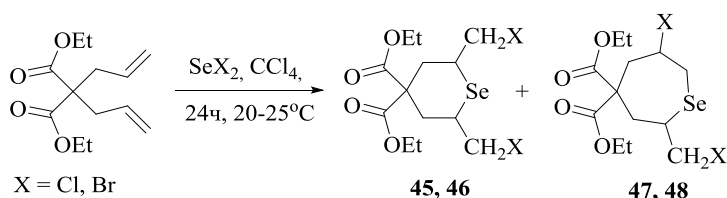
Разработан эффективный региоселективный метод синтеза селенида **44** из дибромид селена и аллилуксусной кислоты.



Дибромид селена более эффективен в реакциях циклофункционализации, чем дихлорид селена. Установлено, что реакция дибромид селена эффективно протекает в ацетонитриле при перемешивании реакционной смеси при комнатной температуре в течение 8 ч с последующей добавкой слабого основания (NaHCO_3). В этих условиях реакция идет хемо- и региоселективно и приводит к образованию селенида **44** с выходом 97%.

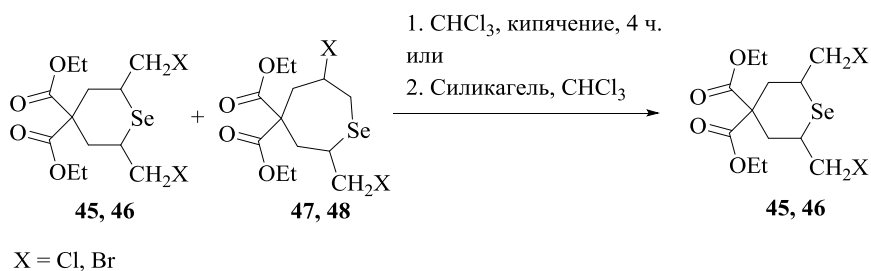
Изучены реакции дигалогенидов селена с диэтил-2,2-диаллилмалонатом. Разработан однореакторный метод получения метоксилированных продуктов реакции циклоприсоединения дигалогенидов селена к диаллилмалонату. Синтезированы функционализированные 1,1-дигалогенселенопираны.

Установлено, что наиболее селективно реакция протекает в среде четырёххлористого углерода при комнатной температуре и приводит к образованию целевых диэтил-2,6-бис(галогенметил)тетрагидро-4*H*-селенопиран-4,4-дикарбоксилатов с выходами 79-81%. В найденных условиях реакция протекает с образованием смеси региоизомеров селенопиранов **45**, **46** и селенепанов **47**, **48**.

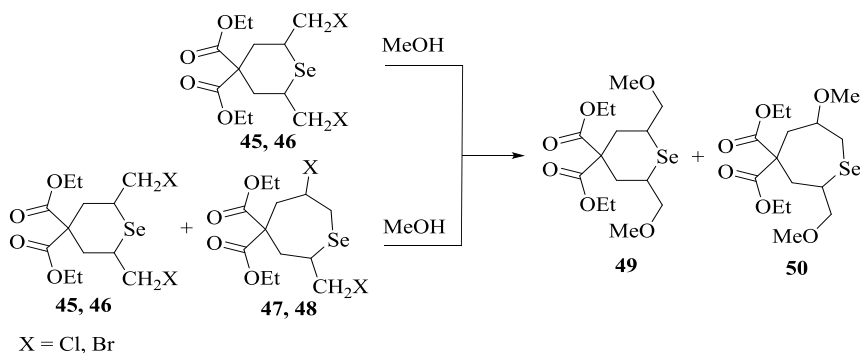


Проведение реакции при более низкой температуре приводит к значительному снижению скорости реакции и диспропорционированию исходных дигалогенидов селена, что значительно снижает выход целевых продуктов. В более полярных растворителях (например, в хлористом метиле, ацетонитриле и др.) наблюдается галогенирование субстрата и целевых циклических продуктов.

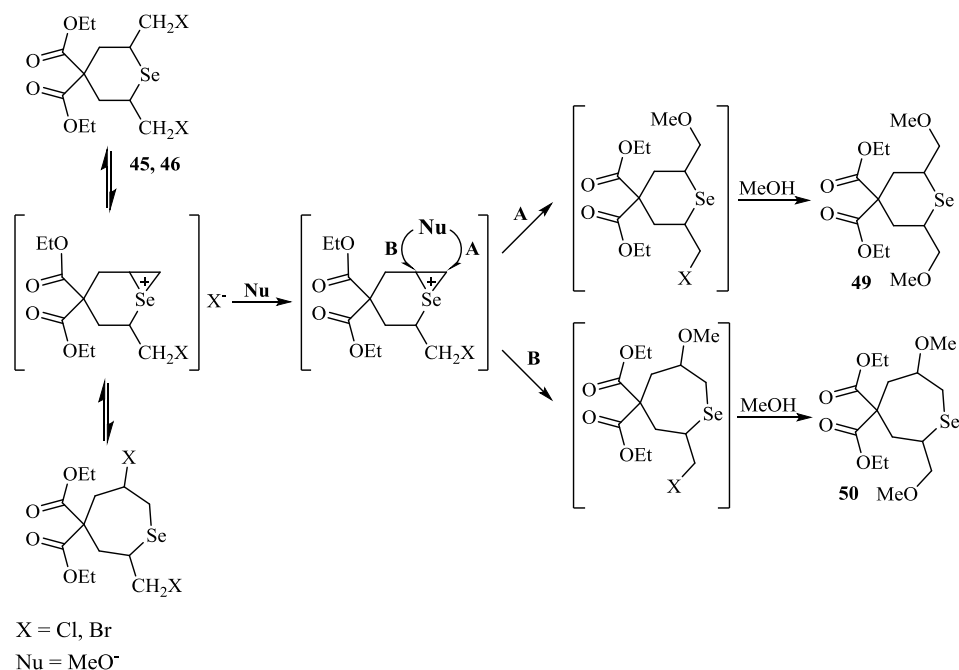
Установлено, что минорные селенепаны **47**, **48** легко изомеризуются в мажорные селенопираны **45**, **46**. Так, нагревание смеси продуктов реакции циклизации до 60 °C в хлороформе в течение 4 часов позволяет количественно получить селенопираны **45**, **46** без примеси селенепанов **47**, **48**. Разделение продуктов реакции колоночной хроматографией на силикагеле также приводит к изомеризации селенепанов **45**, **46**.



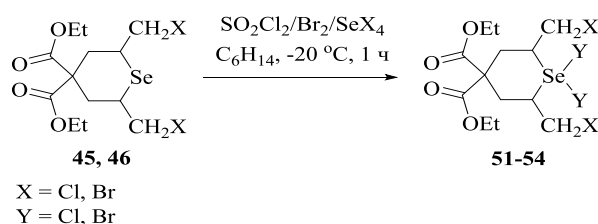
Известно, что в результате эффекта анхимерного содействия атома селена галоген в β -положении 2-галогеналкилселенидной группы очень подвижен (скорость реакции замещения галогена в 2-галогеналкилселенидах более чем на два порядка превосходит скорость реакции замещения галогена в 2-галогеналкилсульфидах - модельных соединений для изучения анхимерного эффекта). Реализованы реакции метоксилирования полученных гетероциклических продуктов. Установлено, что реакция замещения галогенов легко протекает в смеси хлористый метилен – метанол и приводит к образованию региоизомеров шести- и семичленного строения. Соотношение изомерных продуктов не зависит от соотношения региоизомеров в исходном субстрате, а определяется исключительно условиями реакции. Метоксилирование как чистых селенопиранов **45, 46**, так и смеси селенопиранов : селенепан в соотношении 4:1 приводит к образованию смеси метоксилированных продуктов шести- и семичленного строения (**49, 50**). Таким образом, промежуточное выделение и очистка селенопиранов **45, 46** не влияет на соотношение региоизомеров в реакции метоксилирования.



Предполагаемый механизм циклоприсоединения дигалогенидов селена к диаллилмалонату представлен на схеме.



Реакция селенопиранов **45**, **46** с галогенирующими агентами (бром, хлористый сульфурил) в гексане при температуре -20 °С протекает хемоселективно и приводит к продуктам галогенирования по атому селена, диэтил-1,1-дигалоген-2,6-бис(галогенметил)тетрагидро-1λ⁴-селенопиран-4,4(1*H*)-дикарбоксилатам **51** - **54**.



Показано, что в качестве галогенирующего агента могут эффективно выступать тетрагалогениды селена, что приводит к образованию примеси продуктов **51** - **54** в реакции дигалогенидов селена с диаллилмалонатом **45**, **46** при диспропорционировании исходных реагентов.

Показано, что селенопираны характеризуются сильнополюсными сигналами в области 250-330 м.д., галогенирование селенопиранов по атому селена приводит к значительному смещению сигналов в область слабого поля в область 297-545 м.д.. Атом брома в β - положении относительно атома селена приводит к смещению сигнала селена в слабое поле в сравнении с атомом хлора, вместе с этим, природа атома галогена при атоме селена оказывает значительно меньшее влияние на константу экранирования.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны методы синтеза и направленной функционализации ряда неизвестных ранее 2,3-дизамещенных 9-селенабицикло[4.2.1]нонанов на базе реакций дигалогенидов селена с 1,3-циклооктадиеном. Установлено, что температура и природа атома галогена имеют решающее значение для стереоселективности реакции присоединения: реакция дихлорида селена при охлаждении протекает как анти,анти-присоединение, тогда как реакции дибромид селена и дихлорида селена при нагревании селективно протекают как син,анти-присоединение. На основе различной активности галогенов, находящихся в *цис*- и *транс*-положениях относительно атома селена в реакциях нуклеофильного замещения, разработан метод

селективного последовательного введения заместителей в структурное ядро 9-селенабицикло[4.2.1]нонана и получен ряд 2,3-дизамещенных 9-селенабицикло[4.2.1]нонанов, содержащих различные функциональные группы.

2. На основе реакций дихлорида и дибромида селена с циклооктатетраеном разработаны методы синтеза и подходы к направленной функционализации новых структурных селенсодержащих полициклических ядер *эндо,эндо*-2,6-дизамещенных, *эндо,экзо*-2,6-дизамещенных и *эндо,экзо*-2,8-дизамещенных 9-селенабицикло[3.3.1]нонадиенов. На направление реакции в значительной степени влияет температура и природа атома галогена. Показано, что при низких температурах преобладает анти,анти-присоединение, тогда как при нагревании основными продуктами реакции являются продукты син,анти-присоединения. Атом галогена имеет определяющее значение для региоселективности реакции син,анти-присоединения: в случае дибромида селена реакция селективно приводит к образованию 2,6-дибром-9-селенабицикло[3.3.1]нонадиена, тогда как в случае реакции дихлорида селена образуется исключительно 2,8-дихлор-9-селенабицикло[3.3.1]нонадиен.

3. Разработан эффективный одnoreакторный метод синтеза 2,6-бис(органилсульфанил)-9-селенабицикло[3.3.1]нонанов на основе реакции трансаннулярного присоединения дибромида селена к 1,5-циклооктадиену и последующего взаимодействия с тиолами. Реакция протекает регио- и стереоселективно с образованием исключительно *эндо,эндо*-2,6-бис(органилсульфанил)-9-селенабицикло[3.3.1]нонанов.

4. Разработан одnoreакторный метод синтеза 2,6-бис(*N*-органил)-9-селенабицикло[3.3.1]нонанов на основе трансаннулярного присоединения дибромида селена к 1,5-циклооктадиену с последующим взаимодействием полученного 2,6-дибром-9-селенабицикло[3.3.1]нонана с *N*-нуклеофилами различной природы. В найденных условиях реакции протекают хемоселективно как нуклеофильное замещение, не приводят к образованию продуктов дегидрогалогенирования промежуточного 2,6-дибром-9-селенабицикло[3.3.1]нонана.

5. Впервые осуществлены реакции галогенидов селена с аллилуксусной кислотой. Реакции протекают как присоединение с последующим внутримолекулярным замещением и приводит к образованию гамма-бутиролактона. Реакция протекает региоселективно с присоединением селена исключительно к терминальному атому субстрата.

6. Изучены реакции дигалогенидов селена с диаллилмалонатом. На основе реакции циклоприсоединения получен ряд неизвестных ранее функциональных селенопиранов. Показано, что реакция присоединения протекает региоселективно и приводит, главным образом, к образованию продуктов *анти*-марковниковского строения.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1 Мусалов М. В., Пакеева А.А., Потапов В. А. Синтез новых производных 9-селенабицикло[4.2.1]-нонана на основе реакции трансаннулярного присоединения дигалогенидов селена 1,3- циклооктадиену // ЖОрХ. – 2025. – Т. 61. – №. 7. – С. 1034-1040. [Musalov M.V., Pakeeva A.A., Potapov V.A. Synthesis of New Derivatives of 9-Selenabicyclo[4.2.1]nonane by the Transannular Addition of Selenium Dihalides to 1,3-Cyclooctadiene // Russ. J. Org. Chem. – 2025. – Vol. 61, No. 11. – P. 2097–2103.] DOI: 10.1134/S1070428025604789

2 Мусалова М.В., Мусалов М.В., Пакеева А.А., Иванова Л.А., Потапов В.А. Новые бифункциональные халькогенорганические соединения на основе реакций галогенидов теллура, селена и серы с аллилуксусной кислотой // ЖОрХ. – 2025. – Т. 61. – №. 7. – С. 1028-1033. [Musalova M.V., Musalov M.V., Pakeeva A.A., Ivanova L.A., Potapov V.A. Synthesis of Novel Bifunctional Organochalcogen Compounds by Reactions of Tellurium, Selenium and Sulfur Halides with Allylacetic Acid // Russ. J. Org. Chem. – 2025. – Vol. 62, No. 11. – P. 2104–2110.] DOI: 10.1134/S1070428025604881

- 3 Мусалов М.В., Пакеева А.А., Потапов В.А. Однореакторный метод синтеза 2,6-бис(органилсульфанил)-9-селенабицикло[3.3.1]нонанов из дибромида селена, циклооктадиена и тиолов // Журнал общей химии. – 2025. – Т. 95, Вып. 11-12. – С. 572–578. DOI: 10.7868/S3034559625110128
- 4 Musalov M.V., Pakeeva A. A., Musalova M. V., Potapov V.A. Efficient Synthesis of New Functionalized Selenopyran Derivatives by Cyclisation Reaction of Selenium Dihalides // Russ. J. Org. Chem. – 2026. – Vol. 62:150. DOI:10.1134/S1070428026603766
- 5 Musalov M.V., Pakeeva A.A., Musalova M.V., Potapov V.A. One-Pot Synthesis of N-Functionalized Derivatives of 9-Selenabicyclo[3.3.1]nonane. // Russ. J. Org. Chem. – 2026. (in press).
- 6 Potapov V.A., Amosova S.V., Filippov A.S., Musalov M.V., Khabibulina A.G., Andreev M.V., Maylyan A.A., Pakeeva A.A., Ishigeev R.S. Catalytic selective approaches to new families of heterocyclic and functionalized organoselenium compounds based on selenium dihalides // XXIII International Symposium on Homogeneous Catalysis ISHS 2024: Book of Abstracts / Trieste, Italy, (July 21-26, 2024). – Trieste: ISHC, 2024. – P. 155.
- 7 Potapov V.A., Ishigeev R.S., Musalov M.V., Khabibulina A.G., Musalova M.V., Maylyan A.A., Pakeeva A.A., Ivanova L.A., Amosova S.V. Novel heterocyclic and condensed compounds based on annulation and cyclofunctionalization reactions of electrophilic chalcogen reagents. comparison of the reactivity of sulfur, selenium and tellurium halides // 30th International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur ISOCs-30: Abstracts / Florence, Italy, (July 28-August 02, 2024). – Florence: University of Florence, 2024. – P. 75.
- 8 Потапов В.А., Ишигеев Р.С., Мусалов М.В., Беловежец Л.А., Хабибулина А.Г., Мусалова М.В., Пакеева А.А., Иванова Л.А., Шкурченко И.В., Амосова С.В. Комплекс эффективных подходов к новым халькогенорганическим соединениям с биологической активностью на основе галогенидов селена и серы // II Междисциплинарная всероссийская молодежная научная школа-конференция с международным участием «Молекулярный дизайн биологически активных веществ: биохимические и медицинские аспекты»: Тезисы докладов / Казань, (16-20 сентября 2024 г.). – Казань: ИОФХ им. А.Е. Арбузова, 2024. – С. 19.
- 9 Иванова Л.А., Пакеева А.А., Мусалов М.В., Хабибулина А.Г., Живетьева С.А., Шкурченко И.В., Мусалова М.В., Якимов В.А., Сманцер А.С., Потапов В.А. Эффективные методы синтеза функциональных халькогенорганических соединений на основе реакций галогенидов селена и теллура с алкенами. XXV Молодежная научная Школа-конференция по органической химии и смежным дисциплинам. Сборник тезисов. Пермь, 2025. – С. 110.

*Спектральные данные получены с использованием материально-технической базы
Байкальского аналитического центра коллективного пользования СО РАН.*