

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ

ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР
«ИРКУТСКИЙ ИНСТИТУТ ХИМИИ ИМ. А. Е. ФАВОРСКОГО
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК»

На правах рукописи

ПАКЕЕВА АННА АРКАДЬЕВНА

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

1.4.8. Химия элементоорганических соединений

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук
Мусалов Максим
Викторович

Иркутск – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ		3
ГЛАВА 1.	СИНТЕЗ СЕЛЕНСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ (Литературный обзор)	8
1.1	Синтез насыщенных селенсодержащих гетероциклов	8
1.2	Синтез ненасыщенных селенсодержащих гетероциклов	11
1.3	Синтез селенохроманов, бензоселенофенов, бензоксаселенинов	15
1.4	Синтез селенополицикланов	25
1.5	Синтез гетероциклических соединений на основе реакции селенофункционализации	30
	Заключение к главе 1	33
ГЛАВА 2.	РЕАКЦИИ ГАЛОГЕНИДОВ СЕЛЕНА С ЦИКЛИЧЕСКИМИ АЛКЕНАМИ (Обсуждение результатов)	34
2.1	Синтез 9-селенобицикло[4.2.1]нонанов на базе 1,3- циклооктадиена	34
2.2	Синтез 9-селенобицикло[3.3.1]нонадиенов на базе циклооктатетраена	38
2.3	Синтез 2,6-дизамещённых-9- селенабицикло[3.3.1]нонанов на базе 1,5-циклооктадиена	49
2.4	Реакции дигалогенидов селена с ациклическими алкенами	56
ГЛАВА 3.	ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	61
3.1	Синтез 2,3-дигалоген-9-селенобицикло[4.2.1]нонанов и функциональных 2,3-дизамещённых-9- селенобицикло[4.2.1] нонанов на основе реакций дигалогенидов селена с 1,3- циклооктадиеном	62
3.2	Синтез 9-селенабициклононадиенов на основе реакций дигалогенидов селена с циклооктатетраеном	67
3.3	Синтез 2,6-дизамещённых-9-селенобицикло[3.3.1] нонанов на базе 1,5-циклооктадиена	72
3.4	Синтез бис(тетрагидрофуран-2-илметил)селенида и 1,1- дигалогенселенопиранов на основе реакций дигалогенидов селена с аллилуксусной кислотой и диэтил-2,2-диаллилмалонатом	87
3.5	Исследование методом рентгеноструктурного анализа	93
ВЫВОДЫ:		99
ЛИТЕРАТУРА		101

ВВЕДЕНИЕ

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 [1-3]. Установлено, что некоторые селенорганические соединения могут быть использованы в медицине для лечения рака и лейкозов [1-7], сердечно-сосудистых и аллергических заболеваний [7,8]. Найдены селенорганические соединения, которые обладают ранозаживляющими, противовоспалительными, антимикробными, анальгезирующими свойствами [9-21]. К соединениям, которые проявляют цитотоксические свойства и могут быть использованы для лечения рака, относятся 2-галогенэтилселениды [22].

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 [23-25]. Селеноаминокислоты замедляют старение кожи [26]. Работы по биологической активности селена освещены в нескольких обзорах [27-28]. Селенорганические соединения сыграли важную роль в области материаловедения, поскольку используются для создания органических светодиодов (OLED) [29-35], органических полевых транзисторов (OFET) [36-38].

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 однореакторный метод синтеза селенабициклононадиенов реакцией циклоприсоединения дигалогенидов селена к циклооктатетраену, изучить реакции нуклеофильного замещения полученных галогенсодержащих селенабициклононадиенов;
4. Разработать эффективный однореакторный 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 дибромида 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 дибромида 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, мультиядерной (^1H , ^{13}C , ^{77}Se), 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.

ГЛАВА 1. СИНТЕЗ СЕЛЕНСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ (Литературный обзор)

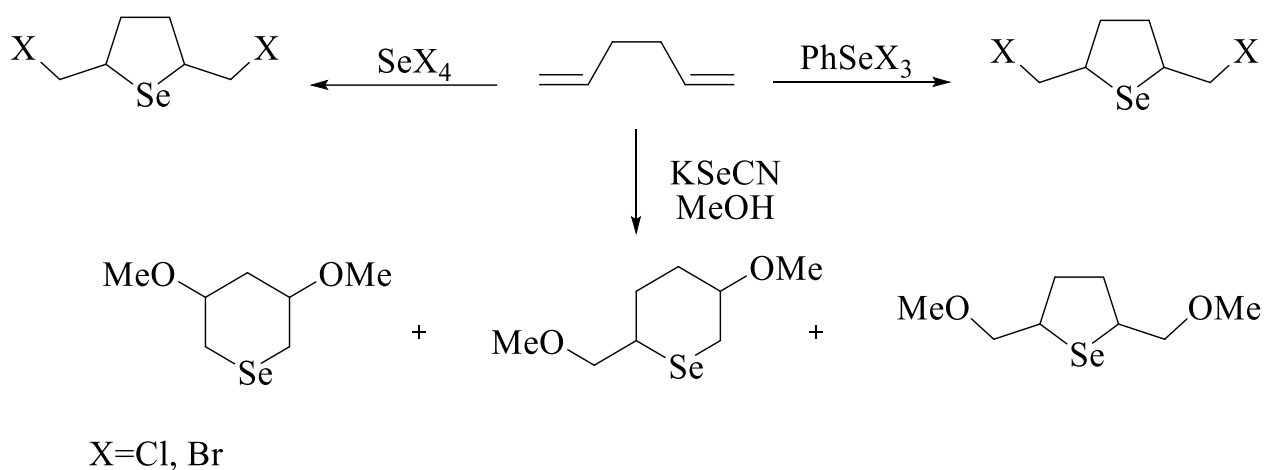
Интерес к селенсодержащим гетероциклическим соединениям обусловлен их потенциалом в качестве прекурсоров для синтеза лекарственных и биологически активных веществ. Ярким подтверждением практической ценности таких соединений служит эбселен, ставший основой для создания ряда фармацевтических препаратов [25]. В свете этого особую актуальность приобретает разработка эффективных подходов к атому-экономному одnoreакторному синтезу функциональных гетероциклических производных селена, отличающихся высокой хемо-, регио- и стереоселективностью. [39].

История химии селенсодержащих гетероциклов берёт начало с синтеза 1,2-дигидроселеназола в 1886 году. Тем не менее ограниченная стабильность этого соединения препятствовала его детальному изучению и практическому применению. Значительный прогресс в данной области был достигнут с получением селенофена в 1903 году. Благодаря высокой стабильности и реакционной способности он стал одним из наиболее изученных селенсодержащих гетероциклов и широко используется в качестве прекурсора при синтезе разнообразных селеноорганических соединений [40].

1.1 Синтез насыщенных селенсодержащих гетероциклов

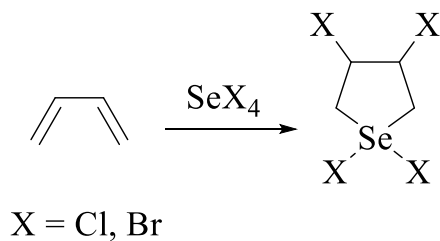
Электрофильная гетероциклизация диенов, в частности 1,5-гексадиена, представляет собой важный подход к получению селенсодержащих гетероциклических систем. В частности, взаимодействием данного диена с электрофильными реагентами такими как тетрагалогениды селена и фенилтрихальогенселенид селективно приводит к образованию пятичленных селенолановых циклов. В зависимости от селенсодержащего реагента образуются 2,5-бис(галогенметил)селеноланы, либо их 1-фенил-1-галогенпроизводные (схема 1.1.1) [40].

Схема 1.1.1



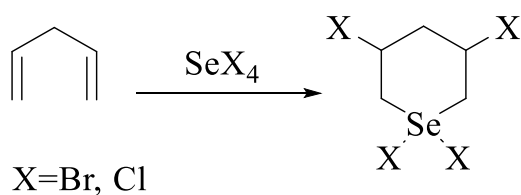
Реакции тетрагалогенидов селена с диенами протекают по пути циклического присоединения. Так, взаимодействие с 1,3-бутадиеном уже при комнатной температуре дает соответствующие пятичленные циклические продукты. (схема 1.1.2) [41].

Схема 1.1.2



Реакция 1,4-пентадиена с тетрабромидом селена протекает региоселективно и приводит к образованию 1,1,3,5-тетрагалогенселенана (схема 1.1.3) [41].

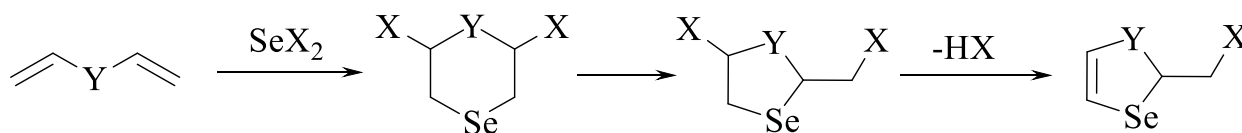
Схема 1.1.3



В лаборатории халькогенорганических соединений ИрИХ СО РАН впервые осуществлены и изучены реакции электрофильного присоединения дигалогенидов селена к соединениям, содержащим две двойные связи, дивинилсульфиду [42-48] и дивинилселениду [49, 50].

Реакции дихлорида и дибромида селена с дивинилсульфидом протекают в среде хлороформа или четырёххлористого углерода с образованием шестичленных гетероциклов, 2,6-дигалоген-1,4-тиаселенанов, с высокими или количественными выходами. В среде хлороформа тиаселенаны претерпевают самопроизвольную перегруппировку с образованием термодинамически более выгодных пятичленных гетероциклов, 5-галоген-2-галогенметил-1,3-тиаселеноланов. Тиаселеноланы легко подвергаются дегидрогалогенированию в реакции с пиридином, а так же при хроматографировании на силикагеле или при стоянии в среде хлороформа, с образованием эндоциклической двойной связи. Перегруппировка происходит благодаря анхимерному содействию атома селена, способному активировать атомы галогена при β -углеродном атоме [51-53] (схема 1.1.4).

Схема 1.1.4



X=Cl, Br

Y= S, Se

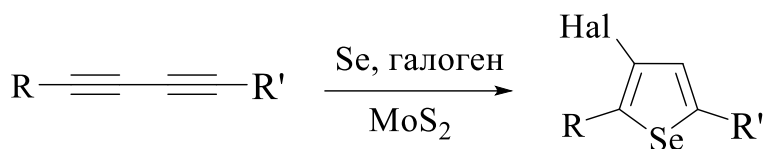
Реакции дихлорида и дибромида селена с дивинилселенидом также, как и в случае реакций с дивинилсульфидом, изначально протекают с образованием шестичленных гетероциклов 2,6-дигалоген-1,4-диселенанов, однако, данные продукты ещё менее устойчивы, чем соответствующие тиаселенаны и подвергаются более быстрой перегруппировке с образованием диселеноланов [53] (схема 1.1.4).

Полученные пятичленные гетероциклы самопроизвольно дегидрогалогенируются с образованием новых гетероциклов с эндоциклической двойной связью.

1.2 Синтез ненасыщенных селенсодержащих гетероциклов

Одним из основных методов синтеза селенофенов является присоединение селенового нуклеофила или электрофила к соответствующему ациклическому прекурсор, содержащему π -систему, с последующей внутримолекулярной циклизацией (схема 1.2.1) [54].

Схема 1.2.1

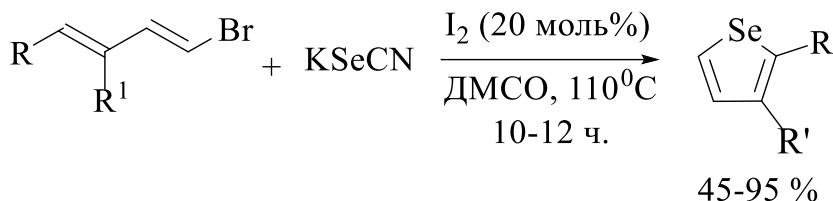


R, R' = o- Ar, Ph

Hal = Br, Cl

В работе [55] предложен эффективный каталитический метод синтеза арилзамещённых 1,3- диенилбромидов на основе селеноцианата калия, где в роли катализатора выступает йод. Ключевое преимущество методики — исключение из синтетической схемы переходных металлов. С применением данного подхода достигнуты высокие выходы селенофенов, несущих разнообразные заместители. Механизм реакции, хотя и описывается как одностадийный процесс, фактически реализуется в два этапа: ключевым интермедиатом выступает селеноцианатное соединение, претерпевающее последующую циклизацию с образованием селенофена (схема 1.2.2).

Схема 1.2.2

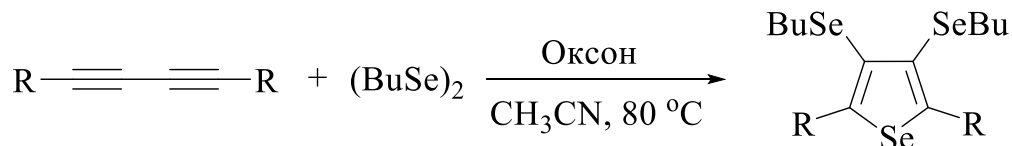


R = Ar, heteroaryl

R' = H, Ph, Cl, n-Pent, n-Hex

В работе [56] предложен способ получения 3,4-бис(бутилселанил)селенофенов путем электрофильной циклизации 1,3-диенов дибутилдиселенидом с использованием Оксона (нетоксичный сильный окислитель на основе моноперсульфата калия – $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$) в среде ацетонитрила. Кроме того, был предложен синтез 3-(бутилселанил)-4-алкоксиселенофенов из нескольких 1,3-диенов и дибутилдиселенида в присутствии Оксона с использованием алифатических спиртов в качестве растворителей/нуклеофилов (схема 1.2.3).

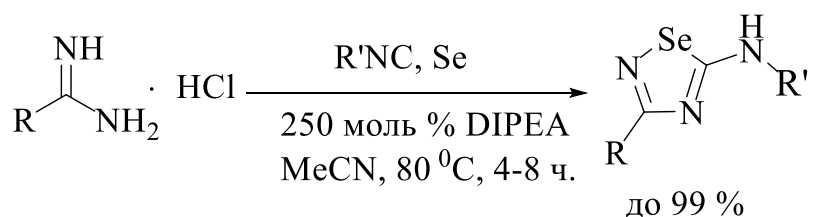
Схема 1.2.3



R = Bu, Ph, p-MePh, p-MeOPh, p-ClPh, Napht-2-yl 47-83 %

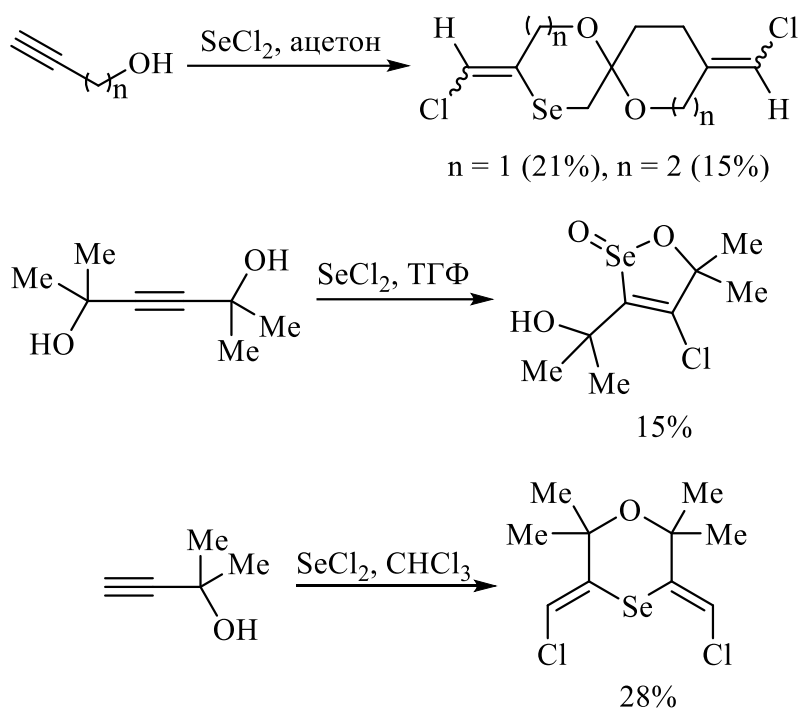
В исследовании [57] представлен новый подход к синтезу функционально замещённых производных 1,2,4-селенадиазол-5-амин. Метод базируется на многокомпонентной реакции изоцианидов, элементного селена (в форме порошка) и амидинов. (схема 1.2.4).

Схема 1.2.4



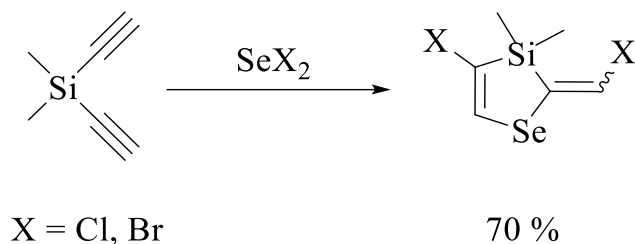
Использование дихлоридов селена позволило разработать авторам работ [58] селективный подход к получению функционализированных дивинилселенидов и селенсодержащих гетероциклов. Реакция проводится с ацетиленовыми спиртами, при этом дигалогенид селена генерируется *in situ* и избирательно присоединяется к тройной связи пропаргиловых спиртов по механизму 1,2-присоединения. Высокая регио- и стереоспецифичность процесса обеспечивает формирование целевых структур с воспроизводимо невысокими выходами (схема 1.2.5).

Схема 1.2.5



В лаборатории халькогенорганических соединений ИрИХ СО РАН осуществлены и изучены новые реакции регио- и стереоселективного присоединения дигалогенидов селена к диметилдиэтинилсилану, которые приводят к образованию 3,6-дигалоген-4,4-диметил-1-селена-4-силафульвенам с преимущественным образованием изомера *Z*-строения с выходом 70% [59, 60] (схема 1.2.6).

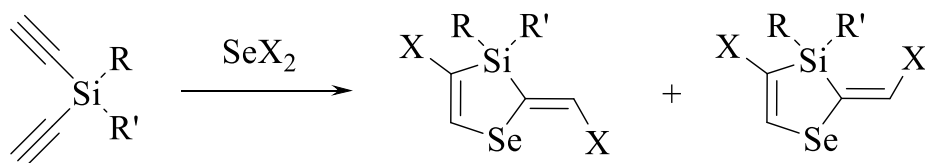
Схема 1.2.6



Позже данная реакция распространена на другие диорганилдиэтинилсиланы [61-66].

Реакции дигалогенидов селена с диорганилдиэтинилсиланами протекают в среде хлороформа и приводят к регио- и стереоселективному образованию ненасыщенных пятичленных гетероциклов, 3,6-галоген-1,4-селенасилафульвенов, с высокими выходами [65] (схема 1.2.7).

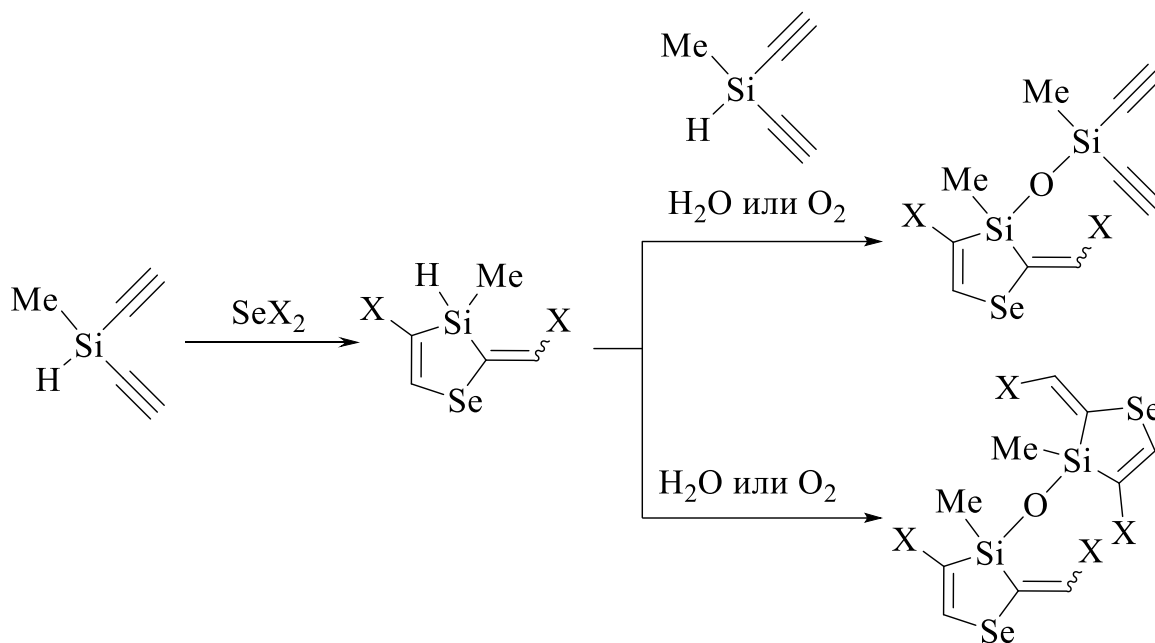
Схема 1.2.7



$X = Cl, RR' = (CH_2)_4, (CH_2)_5;$

$X = Br, RR' = (CH_2)_4, (CH_2)_5, R = Me, R' = (CH_2)_2SiMe_3$

Авторами [65] описана реакция дигалогенидов селена с метилдиэтинилсиланом, которая протекает в среде хлороформа при охлаждении до $-5\text{ }^{\circ}C$, приводит к образованию 4-метил-3,6-дихлор-1,4-селенасилафульвена в виде смеси *Z*- и *E*-изомеров, в соотношении 2:1, и смеси *Z,Z*- и *E,E*-изомеров дисилоксана в соотношении 3:2 (схема 1.2.8).



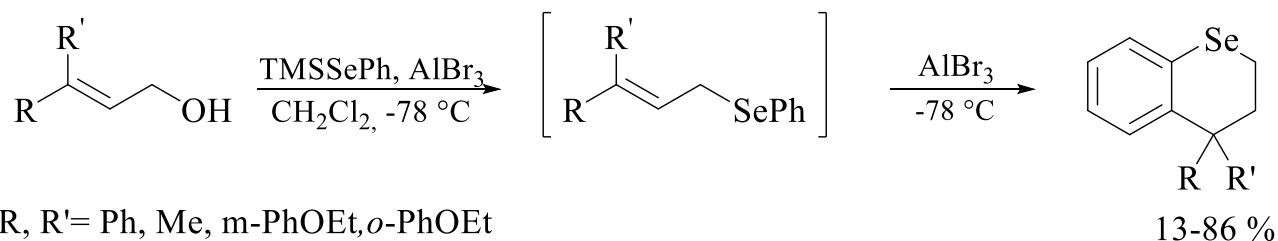
X = Cl, Br

Реакция дибромид селена с метилдиэтинилсиланом в аналогичных условиях приводит к образованию 4-метил-3,6-дибром-1,4-селенасилафульвена в виде смеси *Z*- и *E*- изомеров в соотношении 5:1, с общим выходом 84% [65].

1.3 Синтез селенохроманов, бензоселенофенов, бензоксаселенинов

Группа японских учёных предложила однореакторный метод синтеза производных селенохромана. В основе метода лежит тандемная реакция аллиловых спиртов с фенилтриметилсилилселенидом (TMSSePh), катализируемая бромидом алюминия в растворителе. Данный подход объединяет несколько стадий (активацию селенсодержащего реагента, аллильную функционализацию и циклизацию) в едином реакционном цикле, что повышает атомэкономность и упрощает препаративную процедуру [67]. В последующих исследованиях методология была успешно модифицирована, что позволило однореакторно синтезировать широкий ряд функционализированных и замещённых селенохроманов с варьируемыми заместителями в ароматическом и гетероциклическом фрагменте молекулы (схема 1.3.1) [68].

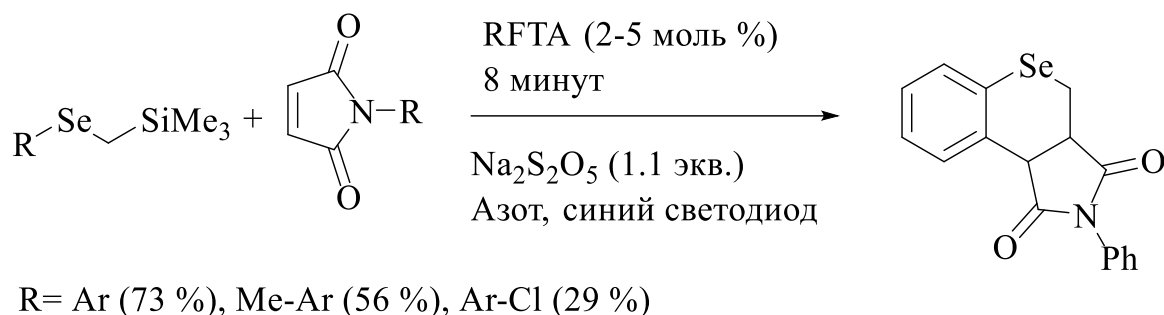
Схема 1.3.1



В качестве субстрата использовался циннамиловый спирт с различными заместителями, а также его изомеры и гомологи. Наиболее эффективным оказался 3-фенилпропен-2-ол-1, из которого образуется соответствующий селенохроман с выходом 86%. Наименее — 3,3-дифенилпропен-2-ол-1 и 3-(2-этоксифенил)пропен-2-ол-1, из которых получают селенохроманы с выходами 15% и 13% соответственно. Скорость реакции образования продукта из E-конфигурации субстрата на порядок выше, чем из субстрата с Z-конфигурацией. Это говорит об образовании в ходе реакции циннамилфенилселенида в качестве интермедиата.

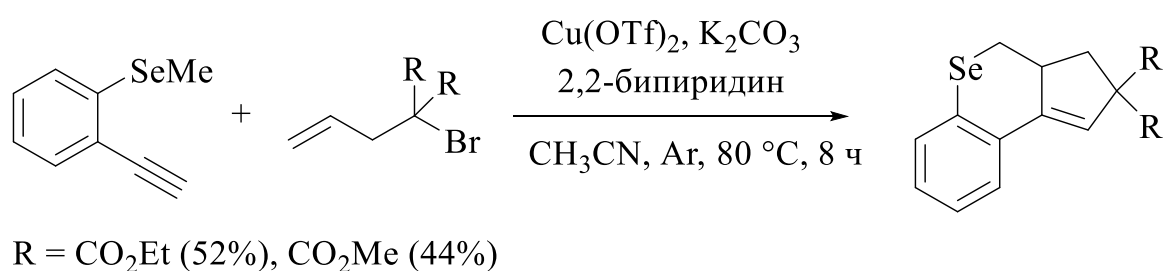
В исследовании [69] представлена разработка и оптимизация процесса каскадной радикальной циклизации, направленной на получение селенохроманов. Селениды подавались во вращающуюся реакционную трубку (7500 об/мин.) посредством шприцевых насосов через струйные каналы из нержавеющей стали, расположенные у основания трубки. Одновременно с этим отдельные шприцевые насосы обеспечивали дозированную подачу фотокатализатора и окислителя. В качестве реакционной среды использовались смесь воды и ацетонитрила. Применение платформы VFD (Vortex Fluidic Device), сочетающей интенсивный сдвиговый режим и фотоактивацию видимым светом, позволило существенно повысить производительность каскадной радикальной циклизации. Установлено, что данная платформа обеспечивает более контролируемую кинетику реакции и улучшенный массообмен, что приводит к заметному повышению эффективности фоторедокс-катализируемых процессов (схема 1.3.2).

Схема 1.3.2



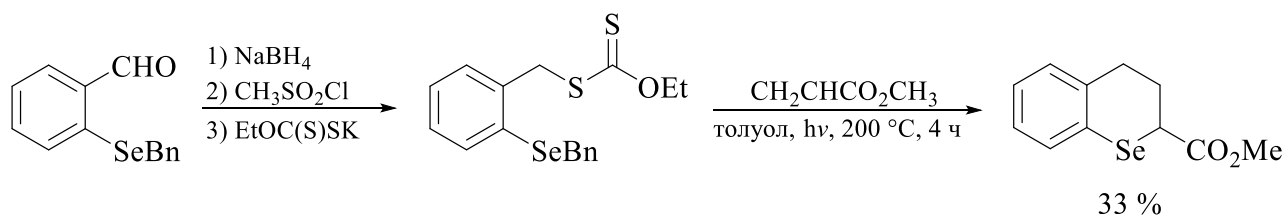
Реакцией аннелирования 2-(этинилфенил)-метилселенида с ненасыщенными α -бромкарбонилами в присутствии медного катализатора можно получить селенохромы (схема 1.3.3) [70].

Схема 1.3.3



Селенохромы и его аналоги можно получать с помощью последовательных реакций присоединения и замещения, используя замещённые олефины (схема 1.3.4) [71].

Схема 1.3.4

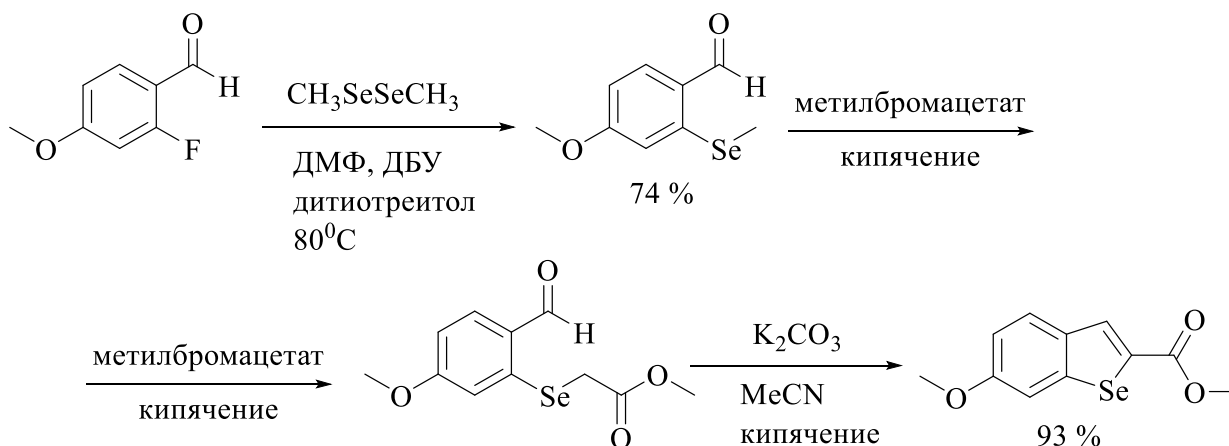


Селенохроман был получен двухстадийным методом. На первом этапе осуществлён синтез дитиокарбоната путём конденсации 2-(бензилселено)бензальдегида с этилксантогенатом калия в условиях

каталитического действия боргидрида натрия и в присутствии метилсульфонилхлорида. На втором этапе полученный дитиокарбонат был растворён в толуоле с последующим добавлением трёх эквивалентов метилакрилата. Реакционную смесь подвергали фотооблучению с использованием ртутной лампы низкого давления при контролируемой температуре 200 °С в течение 4 ч. Оптимизация условий позволила достичь выхода целевого селенохромана до 33 %.

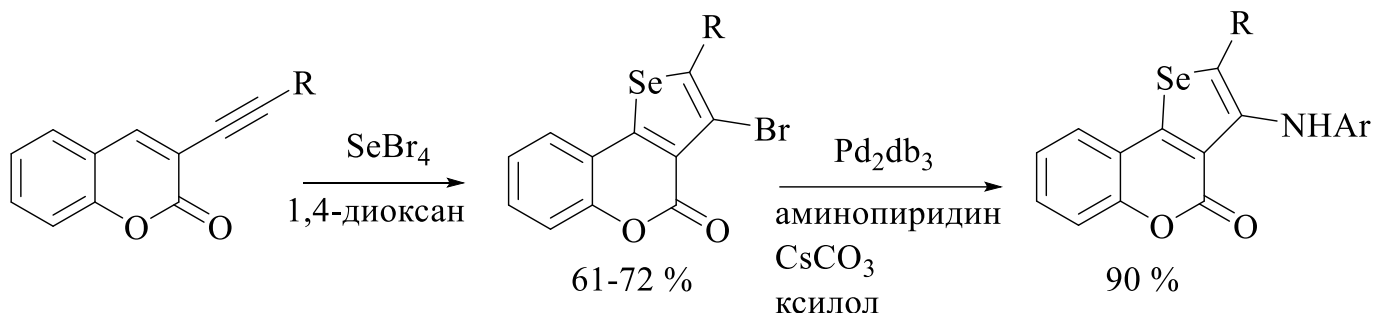
В исследовании [72] разработан синтетический подход, направленный на получение 6-метоксибензо[*b*]селенофен-2-карбоксилата на основе 2-фтор-4-метокси бензальдегида. На первой стадии соединения подвергали взаимодействию с диметилдиселенидом и дитиотреитолом в среде ДМФ, что в ходе реакции присоединения-элиминирования приводило к образованию метилселеноата с выходом 74 %. Далее продукт последовательно модифицировали: на втором этапе его обрабатывали избытком метилбромацетата в условиях кипячения, получая метил-2-((2-формил-5-метоксифенил)селанил)ацетат. Завершающая стадия включала кипячение указанного соединения в ацетонитриле в присутствии K_2CO_3 , что обеспечивало формирование целевого 6-метоксибензо[*b*]селенофен-2-карбоксилата с выходом 93 %.

Схема 1.3.5



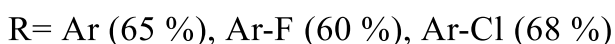
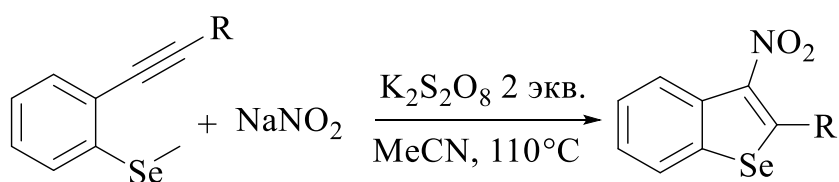
В работе [73] сообщается о циклизации этинилкумаринов в присутствии тетрабромид селена (IV) с образованием селенофенового кольца в растворе 1,4-диоксана. Тетрабромид селена (IV) получен *in situ* взаимодействием оксида селена (IV) с концентрированной бромистоводородной кислотой при комнатной температуре. Селенофенокумарины были получены с удовлетворительными выходами (схема 1.3.6).

Схема 1.3.6



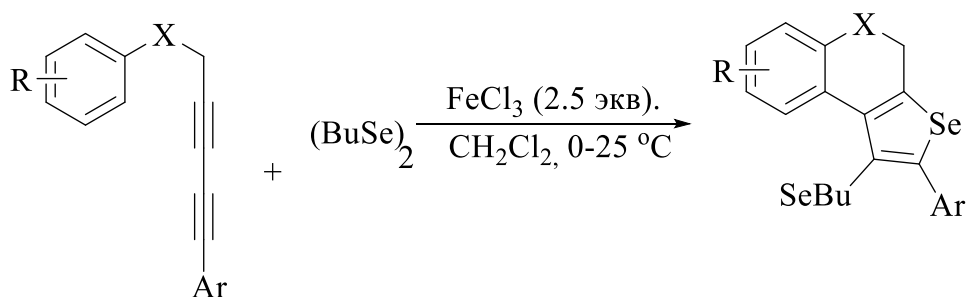
В работе [74] разработан новый метод радикального нитрования с последующей циклизацией 2-селеноанизолов, не требующий использования минеральных кислот, переходных металлов и хроматографической очистки. Предложенный подход обеспечивает эффективный синтез бензоселенофенов — соединений, труднодоступных по классическим методикам. Реакция протекает с высокой региоселективностью и позволяет получать целевые продукты с хорошими и высокими выходами (схема 1.3.7).

Схема 1.3.7



На основе 1,3-диинилпропаргилариловых эфиров и дибутилдиселенида осуществлён синтез ряда производных селенофена, конденсированных с хроменом. Разработанная однореакторная методология обеспечивает формирование углерод–углеродных (C–C), углерод–селеновых (C–Se) и селен–углеродных (Se–C) связей. В качестве каталитической системы использованы хлорид железа (III) и дибутилдиселенид. Проведённые экспериментальные исследования убедительно демонстрируют, что взаимодействие хлорида железа (III) с дибутилдиселенидом выступает определяющим фактором, обеспечивающим протекание ключевой стадии процесса — внутримолекулярной циклизации (схема 1.3.8). [75].

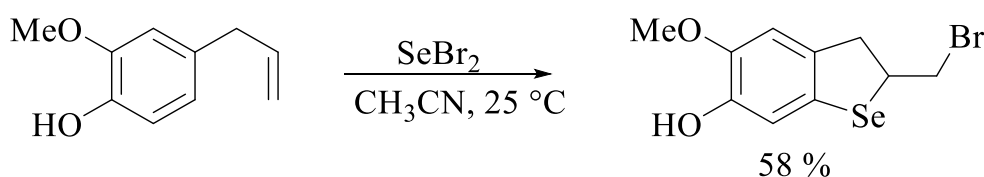
Схема 1.3.8



X = O; Ar = Ph, 4-MeC₆H₄, 3-MeC₆H₄, 4-MeOC₆H₄, 2-MeOC₆H₄, 4-ClC₆H₄, 2-BrC₆H₄, Napht;
 R = H, 2-Me, 4-Me, 2-*t*-Bu, 4-Ph, 4-MeO, 4-I, 2-I, 3-Cl, 4-Me-2-Br, 2-Br-4-F; (40-85%)
 X = NTs; Ar = Ph, 4-MeOC₆H₄, 4-ClC₆H₄; R = H, 4-Me, 4-MeO, 4-Cl (49-87%)

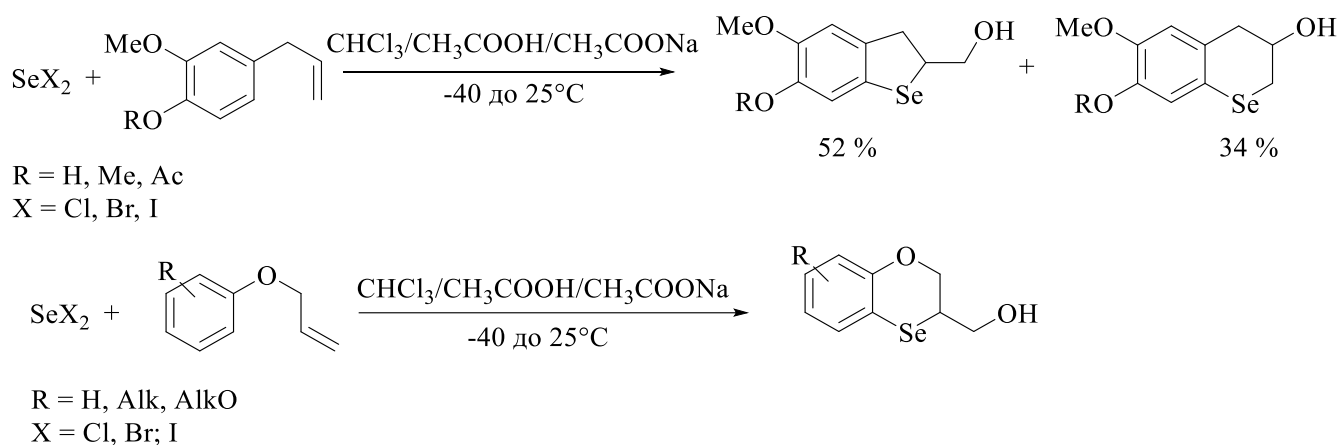
В лаборатории халькогенорганических соединений ИриХ СО РАН впервые осуществлены и изучены реакции дибромида селена с эвгенолом (4-аллил-1-гидрокси-2-метоксибензол) в среде ацетонитрила при комнатной температуре, которая приводит к образованию 2-(бромметил)-6-гидрокси-5-метокси-2,3-дигидро-1-бензоселенофена, с выходом 58% [76] (схема 1.3.9).

Схема 1.3.9



Реализована реакция ацетоксилирования полученного соединения при комнатной температуре в системе $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$. Полученные результаты объясняются протеканием реакции нуклеофильного замещения через селенираниевый интермедиат (схема 1.3.10).

Схема 1.3.10



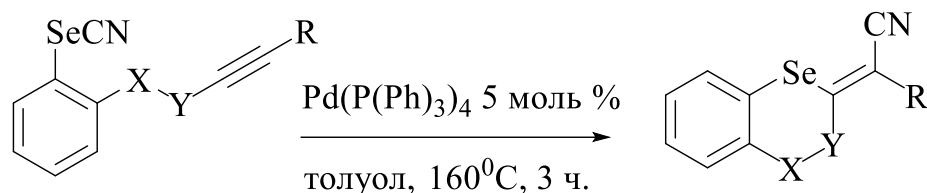
Установлено, что оптимальным условием синтеза диорганиселенидов на базе реакции дигалогенидов селена с метилэвгенолом является использование в качестве растворителя хлороформа при охлаждении до -60°C с последующим нагреванием до комнатной температуры [77] (схема 1.3.10).

Синтез функционализированных диорганиселенидов эффективно протекает в системе $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ при охлаждении до -40°C с последующим нагреванием до комнатной температуры с образованием смеси продуктов Марковниковского и *анти*-Марковниковского присоединения [77].

Дибромид селена является более эффективным реагентом для реакции метоксиселенирования, поскольку при использовании дихлорида селена в аналогичных условиях наблюдается образование в виде примесей хлорсодержащих продуктов. Выход Марковниковского бис[3-(3,4-диметоксифенил)-2-метоксипроп-1-ил]селенида и *анти*-Марковниковского бис[3-(3,4-диметоксифенил)-1-метоксипроп-2-ил]селенида после очистки колоночной хроматографией составил соответственно 52 и 34% [76, 77].

В работе [78] описана палладий-катализируемая внутримолекулярная реакция цианоселенилирования, позволяющая получать гетероциклические производные тетразамещённого акрилонитрила из терминальных алкинов (схема 1.3.11).

Схема 1.3.11



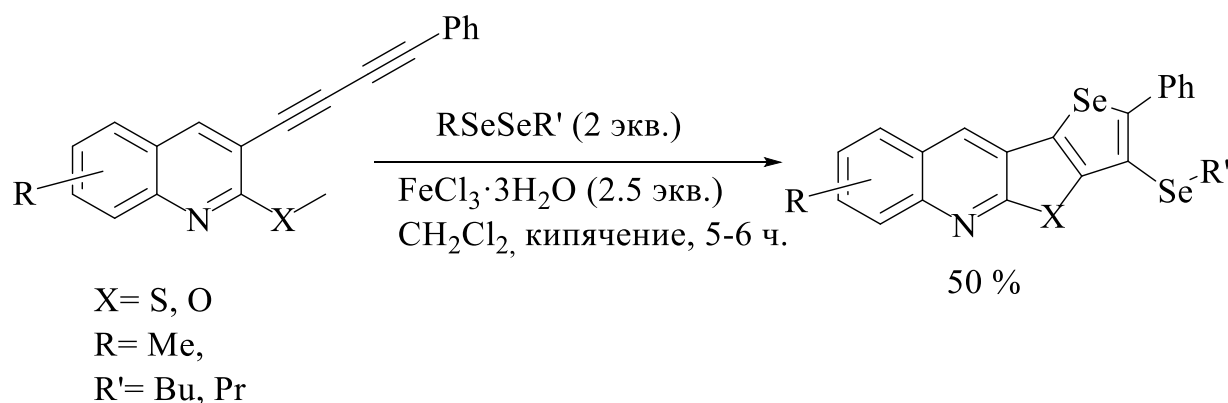
X= O

Y=Alkyl

R= Ar (55 %), Ar-F (99 %), Me (99 %)

В работе [79] представлен метод синтеза гетероареновых систем, содержащих хинолиновый и селенофеновый фрагменты, посредством внутримолекулярной циклизации, катализируемой железом (III). Реакция осуществляется в дихлорметане и обеспечивает возможность введения в целевую молекулу одного или двух атомов селена либо алкилселенового заместителя. Механизм процесса, предложенный авторами, предполагает участие 3-фурана или 3-селенафена в качестве внутреннего нуклеофила, инициирующего циклизацию (схема 1.3.12).

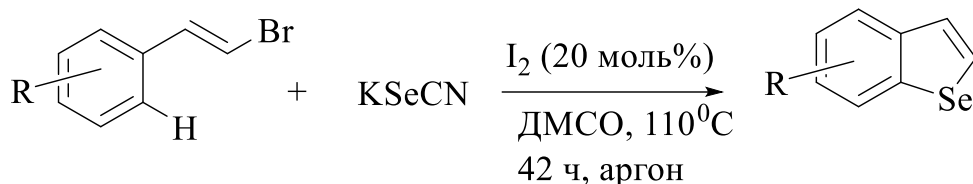
Схема 1.3.12



Авторы работы [80] предложили одностадийную схему получения бензоселенофенов через *in situ*-превращение селеноцианата калия и 1-(2-бромвинил)-4- метилбензола, катализируемое йодом. Экспериментально

подтверждено, что электронодонорные группы, расположенные в ароматическом кольце субстрата, оказывают активирующее влияние на протекание процесса, способствуя увеличению выхода целевых гетероциклов (схема 1.3.13).

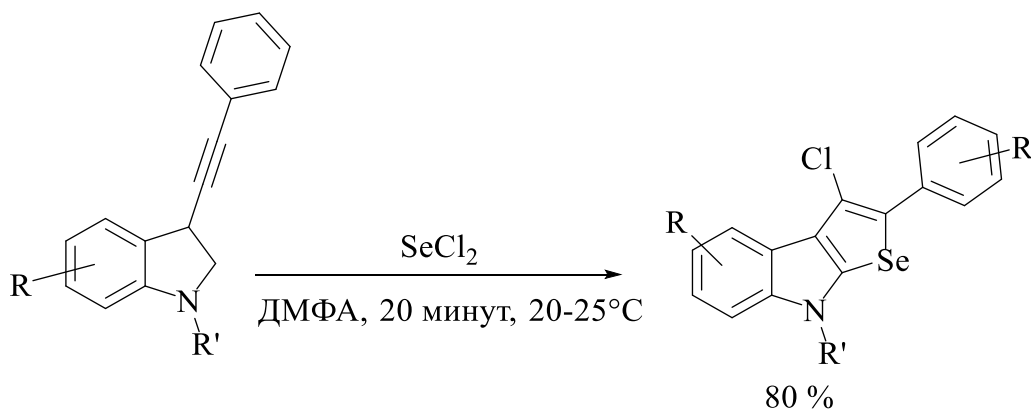
Схема 1.3.13



R = alkoxy (76-93 %),
benzyloxy (84-90 %)

Как показано в работе [81], дихлорид селена выступает эффективным электрофильным реагентом для циклизации 3-(арилалкинил)индолов, приводящей к образованию 2-арилселенофено[2,3-*b*]индолов. Метод отличается простотой реализации и позволяет получать целевые трициклические гетероциклы с выходами от умеренных до очень высоких. Примечательно, что выход продукта в первую очередь определяется пространственными и электронными свойствами заместителя у атома азота, тогда как влияние заместителей в арильной части оказывается менее существенным. Это открывает возможности для направленной модификации структуры с целью оптимизации синтетических выходов (схема 1.3.14).

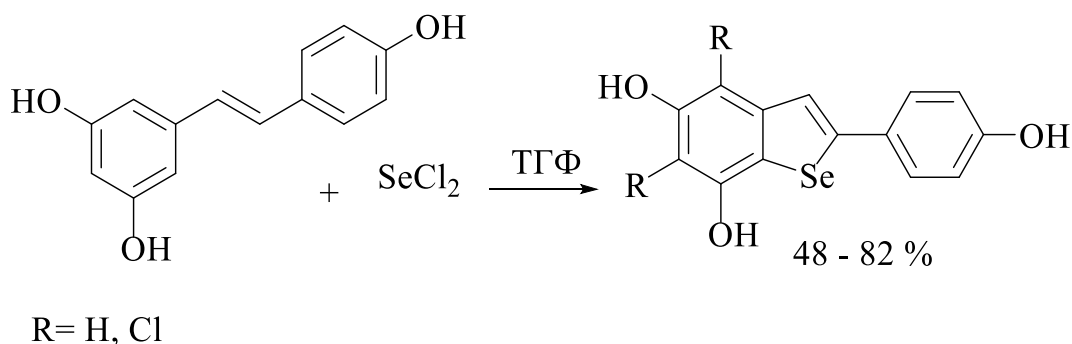
Схема 1.3.14



R = H, CN, Br, OMe, Ph
R' = Ph, 3-MeC₆H₄, 4-MeC₆H₄

В работе [82] путём прямого селенилирования ресвератрола с дихлоридом селена в сухом ТГФ позволяет получать селенсодержащие гетероциклы производные бензоселенофена с хорошими синтетическими выходами. Примечательно, что введение селенового фрагмента в структуру молекулы приводит к существенному усилению антиоксидантных свойств: полученные соединения демонстрируют более высокую активность, чем исходный полифенол. Это открывает новые возможности для разработки биологически активных соединений на основе структурной модификации природных антиоксидантов с включением гетероатомных гетероциклов (схема 1.3.15).

Схема 1.3.15



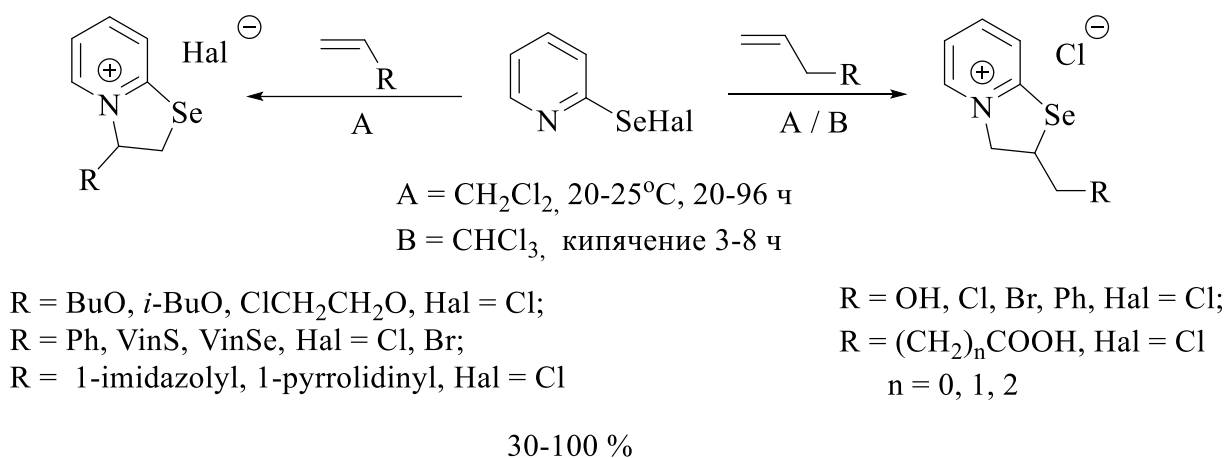
Селеноциклофункционализация – один из современных и эффективных подходов к синтезу гетероциклических соединений на основе реакций непредельных соединений с органилселенилгалогенидами, которые протекают с замыканием цикла по атому функциональной группы [83-86].

Реакцией пиридин-2-селенилхлорида с алкенами и диенами протекает по механизму присоединение-циклизация с замыканием цикла по атому азота пиридинового фрагмента и образованием производных 2,3-дигидро[1,3]селеназоло[3,2-а]пиридиния с высокими выходами [87, 88].

В лаборатории халькогенорганических соединений ИрИХ СО РАН на основе реакций пиридин-2-селенилгалогенидов с алкенами различного строения (винил- и аллилпроизводные) разработаны способы получения новых аннелированных гетероциклов – 2- и 3-замещенных производных 2,3-дигидро[1,3]селеназоло[3,2-а]пиридиния [87, 88] с выходами до 98 %,

представляющего собой внутреннюю четвертичную соль пиридиния (схема 1.3.16):

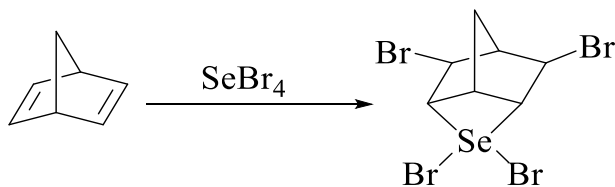
Схема 1.3.16



1.4 Синтез селенополицикланов

Норборнадиен, обладающий высокой реакционной способностью за счёт напряжённой бициклической структуры, вступает в реакцию электрофильного присоединения с тетрабромидом селена. Процесс характеризуется последовательным введением атомов брома в молекулу субстрата и последующей гетероциклизацией, приводящей к формированию селенсодержащего гетероцикла. Реакция норборнадиена с тетрабромидом селена приводит к образованию 2,4,4,8-тетрабromo-4 λ^4 -селенатрицикло[3.2.1.0^{3,6}]октана [89] (схема 1.4.1).

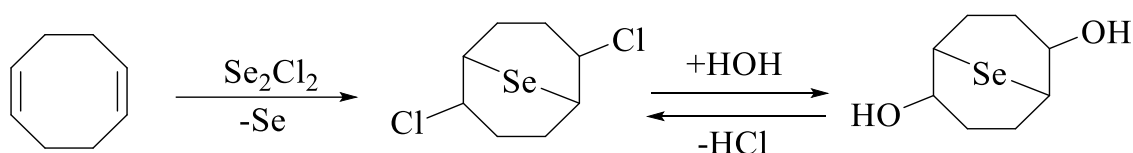
Схема 1.4.1



В исследовании [90] разработан метод синтеза 2,6-селенобициклононана посредством реакции монохлорида селена с циклическими диолефинами в хлористом метиле при контролируемой температуре -20°C . В качестве

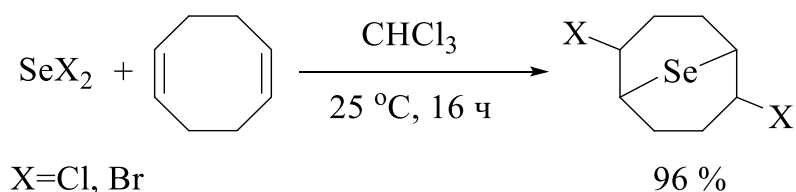
типичного представителя диолефинов использован *цис,цис*-циклооктадиен-1,5. Установлено, что образующийся селенсодержащий бицикл вступает в дальнейшие превращения по механизму нуклеофильного замещения, что открывает возможности для его последующей функционализации. (схема 1.4.3).

Схема 1.4.3



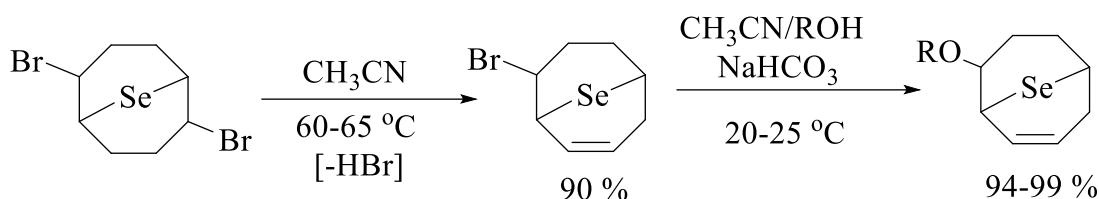
Трансаннулярным присоединением дигалогенидов селена к 1,5 - циклооктадиену можно получить бициклические продукты – 2,6-дигалоген-9-селенобицикло[3.3.1]нонаны с выходом, близким к количественному (схема 1.4.4) [91].

Схема 1.4.4



Данный пример демонстрирует возможность расширения применения дигалогенидов селена в органическом синтезе для получения бициклических систем с высокими выходами.

Обнаружена селективная реакция 2,6-дибром-9-селенобицикло[3.3.1]нонана в ацетонитриле с образованием 6-бром-9-селенобицикло[3.3.1]нонена-2. Последнее соединение послужило перспективным исходным материалом для получения нового класса производных селенобицикло[3.3.1]нонена-2. Например, 6-алкокси-9-селенобицикло[3.3.1]нонены были получены с выходом 94–99 %. (схема 1.4.5) [91].



R= Me, Et, *i*-Bu, Bu

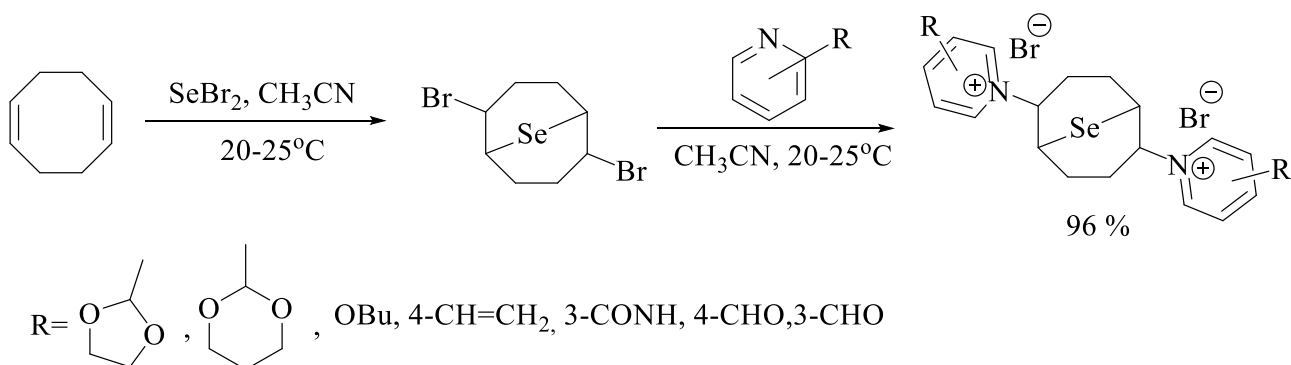
Реакция алкоксилирования эффективно протекает в ацетонитриле в присутствии слабоосновного бикарбоната натрия при комнатной температуре (схема 1.4.5).

Полученные производные 9-селенобicyclo[3.3.1]нонена-2 представляют собой новый, очень перспективный класс селеноорганических гетероциклических соединений. Наличие двойной связи и очень активного атома брома открывает новые возможности для функционализации [91].

Дигалогениды селена позволили синтезировать ряд производных 9-селенобicyclo[3.3.1]нонена с высокой регио- и стереоселективностью.

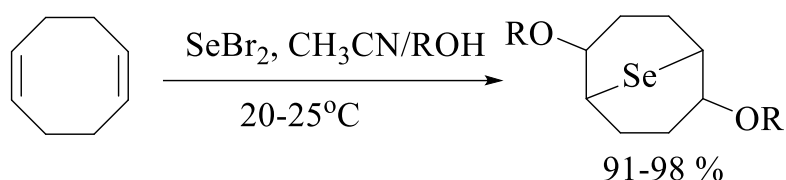
В работе [92] авторы получили дибромид 2,6-дипиридиния-9-селенобicyclo[3.3.1]нонандибромида путем одnoreакторного синтеза с почти количественным выходом из дибромида селена и 1,5- циклооктадиена. Первой стадией является добавление дибромида селена к 1,5- циклооктадиену с образованием дибромаддукта. На второй стадии происходит нуклеофильное замещение полученного дибромаддукта пиридином, что дает желаемый продукт с выходом до 96% (схема 1.4.6).

Схема 1.4.6



Реакцию селенилирования/бисалкоксилирования проводили в смеси ацетонитрила и спирта при комнатной температуре. Выход продукта, 2,6-диалкокси-9-селенобицикло[3.3.1]нонана, достигал 98%. Процесс осуществляли путем добавления раствора дибромид селена к смеси ацетонитрила и спирта, содержащей циклооктадиен, с последующим перемешиванием при комнатной температуре [92, 93]. В случае других спиртов (этанола, пропанола, бутанола и изобутанола) добавление бикарбоната натрия к реакционной смеси, содержащей спирты, было необходимо для эффективного проведения процесса селенилирования/бис-алкоксилирования и получения целевых продуктов, 2,6-диалкокси-9-селенобицикло[3.3.1]нонанов, с высокими выходами. (схема 1.4.7)

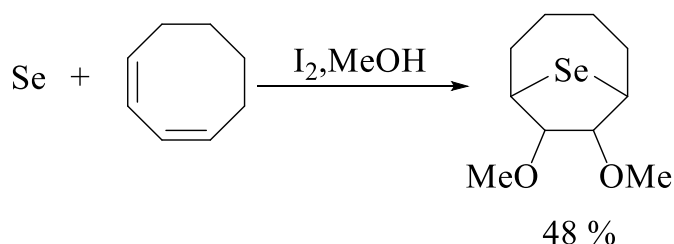
Схема 1.4.7



R = H, Me, Et, Pr, Bu, i-Bu, (CH₂)₂OH,
All, Propargyl, Ph, CH₂Ph, MeOPh

7,8-диметокси-9-селенобицикло [4.2.1]нонан является первым представителем 9-селенобицикло[4.2.1]нонанов, который был получен и описан в работе сотрудниками элементоорганических соединений ИрИХ СО РАН. Данное соединение было получено в результате опосредованной йодом реакции элементарного селена с 1,3-циклооктадиеном с умеренным выходом 48 % (схема 1.4.8) [94].

Схема 1.4.8



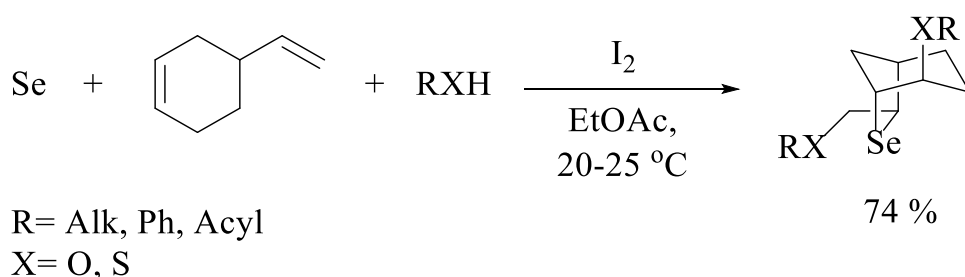
Молекула 9-селенобицикло[4.2.1]нонана образована в виде одного стереоизомера, с транс-расположением селена и метоксигрупп. Это также

согласуется с общим правилом селенилирования из алкенов с антиприсоединением атома селена и нуклеофила за счет образования промежуточного селенираниевого катиона и раскрытия ониевого кольца нуклеофилом.

Шарплесс, один из основателей клик-химии, и его коллеги использовали 2,6-дихлор-9-тиабицикло[3.3.1]нонан в нескольких исследованиях для получения различных производных 9-тиабицикло[3.3.1]нонана и считали это соединение “привилегированным двухвалентным каркасом для отображения нуклеофильных компонентов” и реагент клик-химии, который обеспечил эффективный и селективный синтез целевых продуктов, включая соединения, обладающие биологической активностью. В частности, на основе этих соединений были получены фрагментируемые олигокатионные соединения, которые могут быть использованы для доставки лекарств и генов в клетки. 2,6-дигало-9-селенобицикло[3.3.1]нонаны, обладают более высокой реакционной способностью по сравнению с 2,6-дихлор-9-тиабицикло[3.3.1]нонаном и также могут рассматриваться в качестве реагентов клик-химии [52, 54].

В работе [95] предложен высоко стерео- и региоселективный подход к O- и S-функционализированным 6-селенобицикло[3.2.1]октанам как новым типам бициклических органоселеновых соединений на основе реакции элементарного селена с 4-винилциклогексеном в присутствии O- и S-нуклеофилов в мягких условиях, опосредованной йодом. Эта реакция представляет собой первый пример одновременной функционализации C–S и C–Se различных двойных связей C=C с использованием элементарного селена (схема 1.4.9).

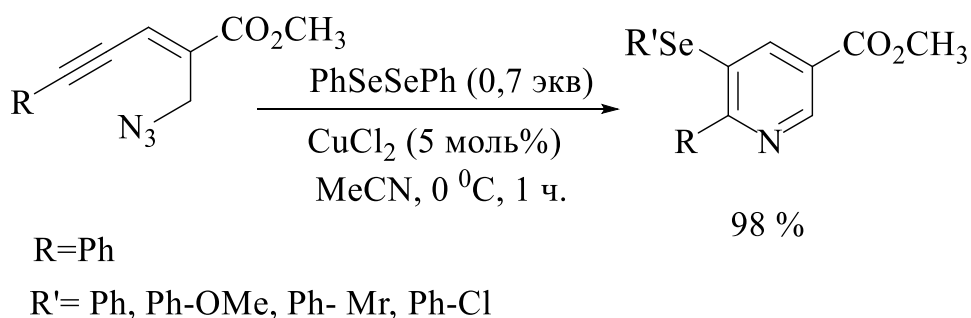
Схема 1.4.9



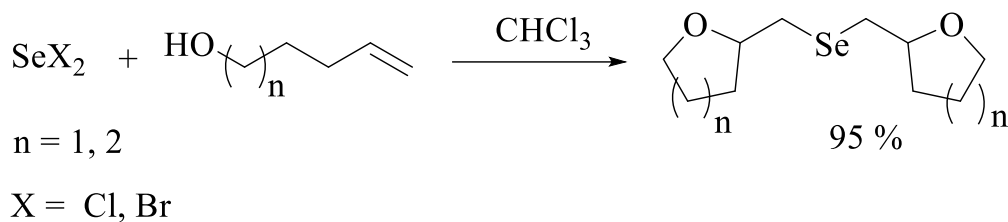
1.5 Синтез гетероциклических соединений на основе реакции селенофункционализации

В работе [96] представлен одностадийный каталитический метод синтеза 5-селенилникотинатов, где медь выполняет функцию катализатора. Ключевой этап процесса — региоселективная внутримолекулярная функционализация алкинов методом селеноаминирования (схема 1.5.1).

Схема 1.5.1

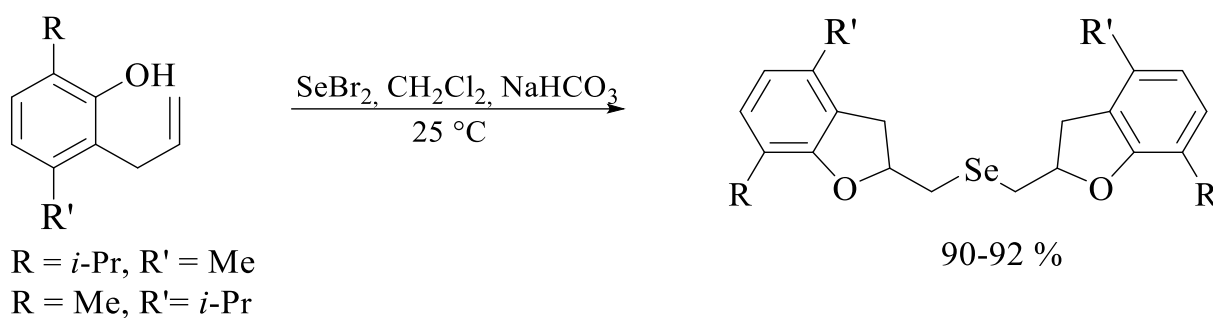


В работах [97-99] впервые использованы дихлорид и дибромид селена в реакциях селеноциклофункционализации с алкенолами (пент-4-ен-1-олом и гекс-5-ен-1-олом) и 2-аллилфенолом, в результате которых в лаборатории халькогенорганических соединений ИрИХ СО РАН получены с высокими выходами симметричные селениды, содержащие в своем составе два пяти- или шестичленных гетероцикла с атомом кислорода. Установлено, что сначала происходит присоединение дибромид селена к двум молекулам алкена с образованием бисаддукта по правилу Марковникова, а затем идет внутримолекулярная циклизация, которая протекает быстрее и селективнее в присутствии таких оснований, как NaHCO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 . Схема образования бис(тетрагидрофуран-2-илметил)селенида (схема 1.5.2).



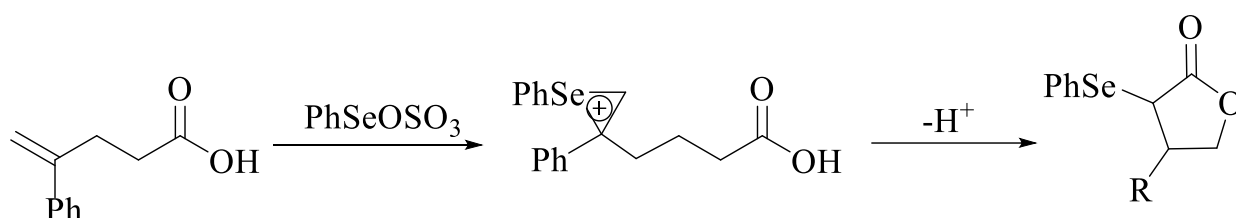
Реакции дибромида селена с 2-аллилфенолами, полученными в результате перегруппировки Кляйзена из аллиловых эфиров тимола и карвакрола, приводят к образованию бис[(7-изопропил-4-метил-2,3-дигидро-1-бензофуран-2-ил)метил]селенида и бис[(4-изопропил-7-метил-2,3-дигидро-1-бензофуран-2-ил)метил]селенида. Гидрокарбонат натрия был добавлен в реакцию в качестве слабого основания для катализирования внутримолекулярного нуклеофильного замещения атома брома на гидроксильную группу (схема 1.5.3) [77].

Схема 1.5.3



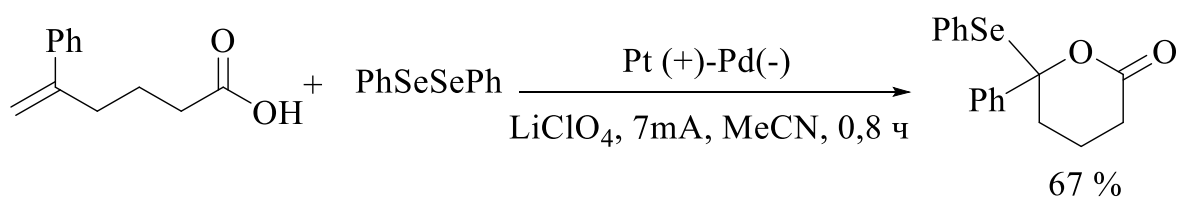
Селенациклизация алкеновых кислот — это практичная и простая реакция в синтетической органической химии. Производные селенолактона можно синтезировать из алкеновых кислот с помощью электрофильного селенилирующего реагента или радикального селенилирующего реагента.

Группа ученых [100] установила, что селенилирование и замыкание цикла алкеновых кислот с помощью диселенидов будет происходить под действием оксона. Этот подход безопасен для окружающей среды, поскольку в качестве окислителя используется оксон в воздушной атмосфере (схема 1.5.4)



Эта реакция является экологически безопасным методом, в котором в качестве предшественников селеновых радикалов, используются стабильные диселениды без применения внешних окислителей. Электролиз проводили при постоянном токе 7 мА в течение 30 минут в среде ацетонитрила с использованием в качестве электролита перхлората лития (схема 1.5.5).

Схема 1.5.5



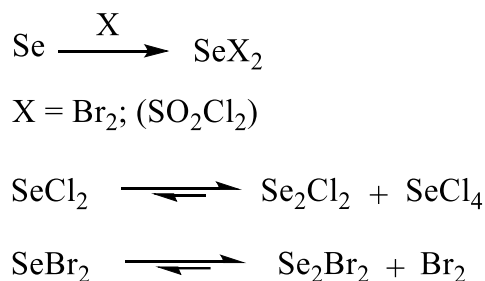
Заключение к главе 1

Анализ литературных данных демонстрирует, что большинство известных методов синтеза селеноорганических соединений сопряжено с использованием дорогостоящих и труднодоступных реагентов, характеризуется недостаточной селективностью и технической сложностью, что ограничивает возможность получения биологически значимых классов соединений. В то же время высокая селективность и относительная доступность дихлорида и дибромидов селена позволяют рассматривать их в качестве перспективных реагентов для разработки синтетических подходов. В этой связи приоритетным направлением исследований является создание эффективных одnoreакторных, атом-экономных методов ввода селена в органическую молекулу с целью получения функционализированных селеноорганических соединений. Несмотря на внедрение дигалогенидов селена в практику органического синтеза, ряд перспективных областей химии селена остается малоизученными, в том числе отсутствуют фундаментальные подходы к синтезу практически значимых гетероциклических систем.

ГЛАВА 2. РЕАКЦИИ ГАЛОГЕНИДОВ СЕЛЕНА С ЦИКЛИЧЕСКИМИ АЛКЕНАМИ (Обсуждение результатов)

Дихлорид и дибромид селена являются перспективными реагентами для получения селенорганических соединений, однако в растворе диспропорционируют [102-104]. 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 [59 - 60] (схема 2.1.1).

Схема 2.1.1



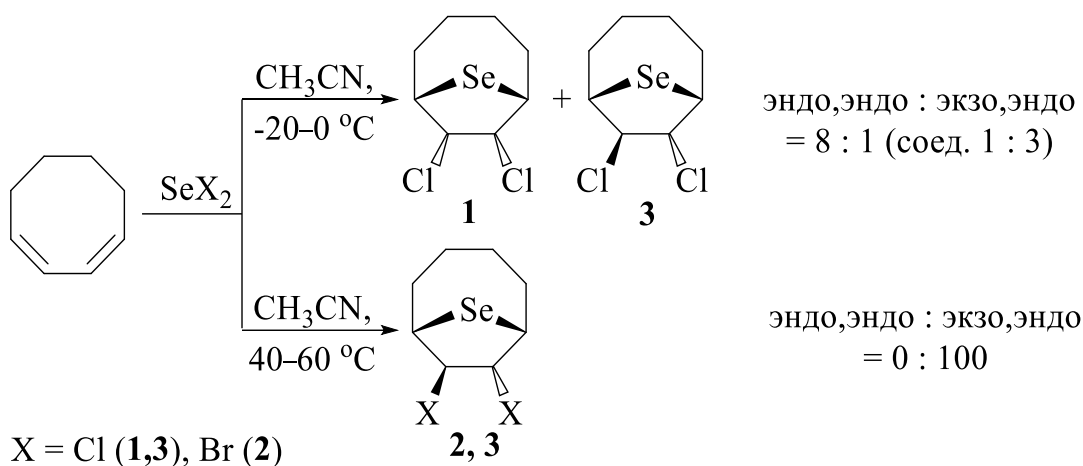
Стоит отметить, что, в отличие от других реагентов, дигалогениды селена могут обеспечивать бис-функционализацию и бис-циклофункционализацию за одну стадию для получения функционализированных и гетероциклических соединений и новых ранее недоступных классов селенорганических соединений.

2.1. 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 [105].

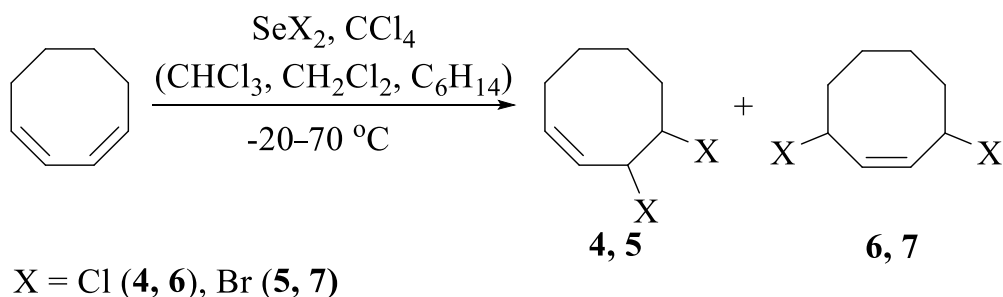
При температуре $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ реакция дихлорида селена с 1,3-циклооктадиеном протекает регио- и стереоселективно как трансаннулярное присоединение с образованием продукта анти-присоединения **1** с выходом 68%. При температуре $40\text{--}60\text{ }^{\circ}\text{C}$ реакции дихлорида и дибромида селена с 1,3-циклооктадиеном селективно приводят к образованию несимметричных бициклических аддуктов *эндо,экзо*-присоединения **2,3** с выходами 74-89% (схема 2.1.2).

Схема 2.1.2



Установлено, что в отличие от реакций с линейными и циклическими алкенами, в том числе с 1,5-циклооктадиеном и циклооктеном [91 – 93, 106-109], 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 (схема 2.1.3).

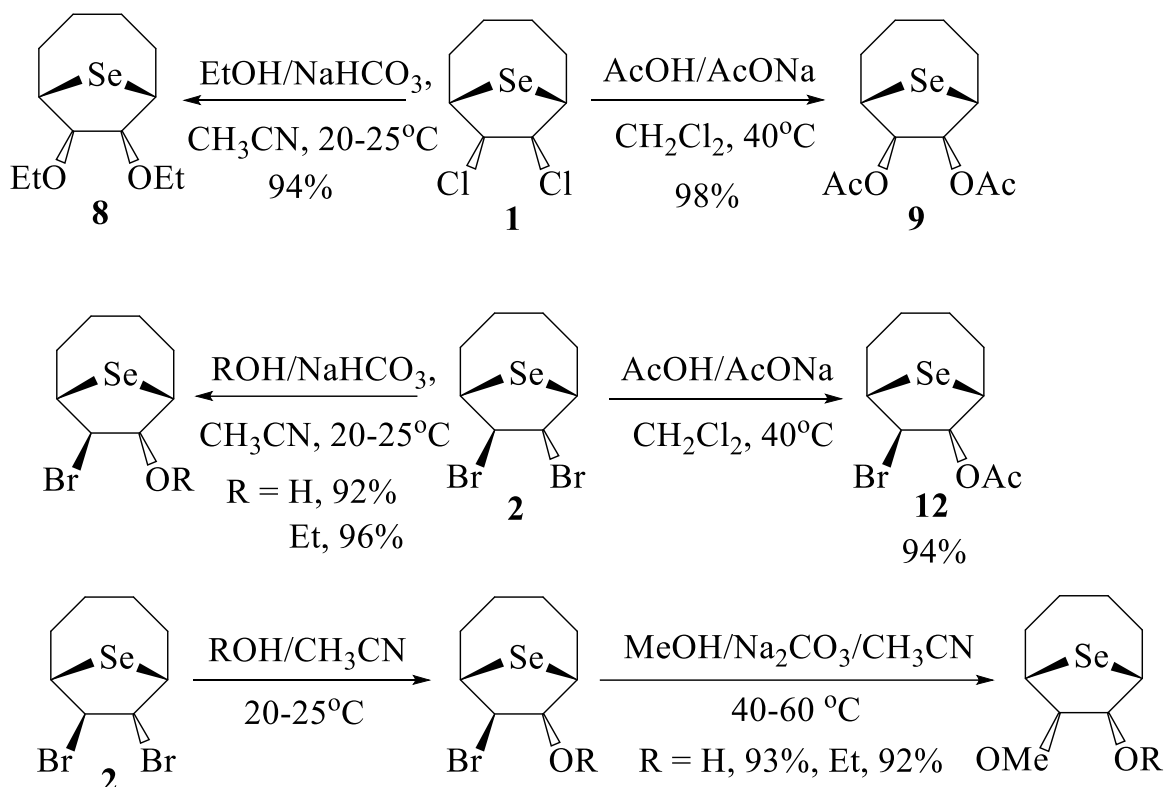
Схема 2.1.3



Известно, что атом селена обладает высоким эффектом анхимерного содействия [93, 108]. 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 (схема 2.1.4).

Схема 2.1.4



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.

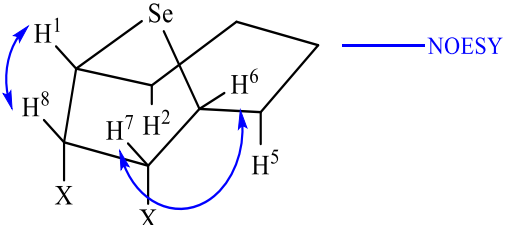
Вместе с этим нами установлено, что несимметричные продукты **2**, **3**, **10-12** подвергаются изомеризации в системе ацетонитрил/спирт(вода)/основание (NaHCO₃, Na₂CO₃, K₂CO₃) в симметричные продукты *эндо,эндо*-строения, что позволяет последовательно вовлекать в реакции замещения 2-галогенэтилселенидные фрагменты. На базе данного подхода показана

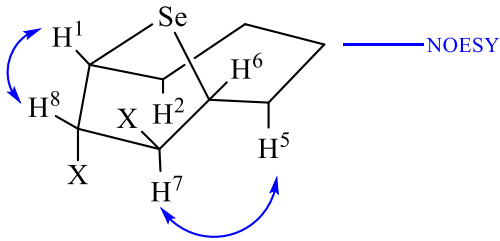
возможность синтеза несимметричных метокси-этокси-, метокси-гидрокси-замещенных продуктов.

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

Несимметричные продукты *экзо,эндо*-строения характеризуются двумя различными КССВ протонов групп CHX и SeCH: $J_{\text{эндо}}(H^1-H^8)$ в области 6.1-7.3 гц и $J_{\text{экзо}}(H^7-H^6)$ в области 1.3-1.6 гц. а также КССВ протонов CHX-групп $J_{\text{экзо-эндо}}(H^8-H^7)$ 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 (H^1-H^8); кросс-пики протонов CHX-групп и протонов метиленовых групп семичленного циклического фрагмента (H^8-H^2) отсутствуют, тогда как для фрагмента *экзо*-строения отсутствует кросс-пик протонов групп CHX-SeCH (H^7-H^6) и наблюдается интенсивный кросс-пик протонов CHX-групп и протонов метиленовых групп семичленного циклического фрагмента (H^7-H^5) (Таблица 1).

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

			
	X = Cl (1)	X = OEt (8)	X = AcO (9)
C-7; C-8	$^3J_{H1(6)-H8(7)} = 5.8$ гц	$^3J_{H1(6)-H8(7)} = 7.3$ гц	$^3J_{H1(6)-H8(7)} = 7.8$ гц
C-1; C-6	$^1J_{\text{Se-C}} = 54.0$	no	$^1J_{\text{Se-C}} = 52.7$

			
	X = Br (2)	X = Cl (3)	X = Br\OH (10)
C-7; C-8	$^3J_{H7-H6} = 1.3$ гц $^3J_{H7-H8} = 7.3$ гц $^3J_{H8-H1} = 6.1$ гц $^3J_{H8-H7} = 7.3$ гц	$^3J_{H7-H6} = 1.6$ гц $^3J_{H7-H8} = 6.8$ гц $^3J_{H8-H1} = 6.4$ гц $^3J_{H8-H7} = 6.8$ гц	$^3J_{H7-H6} = 1.5$ гц $^3J_{H7-H8} = 5.9$ гц $^3J_{H8-H1} = 6.1$ гц $^3J_{H8-H7} = 5.9$ гц
C-1; C-6	$^1J_{Se-C} = 54.6$ $^1J_{Se-C} = 52.7$	$^1J_{Se-C} = 54.2$ $^1J_{Se-C} = 53.3$	no
	X = Br\OEt (11)	X = Br\OAc (12)	X = OMe\OH(13)
C-7; C-8	$^3J_{H7-H6} = 1.4$ гц $^3J_{H7-H8} = 5.9$ гц $^3J_{H8-H1} = 6.3$ гц $^3J_{H8-H7} = 5.9$ гц	$^3J_{H7-H6} = 1.3$ гц $^3J_{H7-H8} = 6.2$ гц $^3J_{H8-H1} = 6.2$ гц $^3J_{H8-H7} = 6.8$ гц	$^3J_{H7-H6} = 1.7$ гц $^3J_{H7-H8} = 6.3$ гц $^3J_{H8-H1} = 6.0$ гц $^3J_{H8-H7} = 6.3$ гц
C-1; C-6	$^1J_{Se-C} = 55.5$ $^1J_{Se-C} = 50.8$	$^1J_{Se-C} = 55.2$ $^1J_{Se-C} = 52.3$	$^1J_{Se-C} = 54.2$ $^1J_{Se-C} = 50.7$

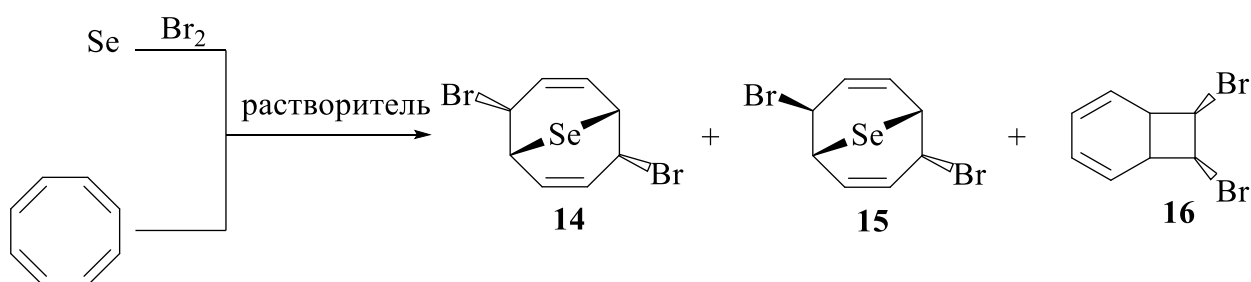
Таким образом, разработаны методы синтеза и направленной функционализации ряда неизвестных ранее 2,3-дизамещенных 9-селенабицикло[4.2.1]нонанов. Установлено влияние условий синтеза и природы атома галогена на стереоселективность реакций трансаннулярного присоединения дихлорида и дибромида селена к 1,3-циклооктадиену. 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 [105].

2.2 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 отличие от исследованных ранее реакций, в том числе с 1,5-

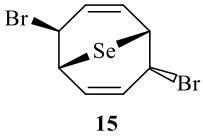
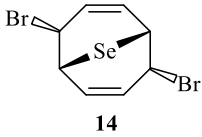
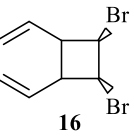
циклооктадиеном, в случае реакция дибромида селена с циклооктатетраеном в четырёххлористом углероде или гексане приводит к образованию продукта галогенирования-циклизации **16** как основного продукта реакции. Повышение температуры позволяет повысить долю продуктов трансаннулярного присоединения, однако их выходы остаются неудовлетворительными (схема 2.2.1).

Схема 2.2.1



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 CH₂Cl₂ или CHCl₃, 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, %		
						
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).

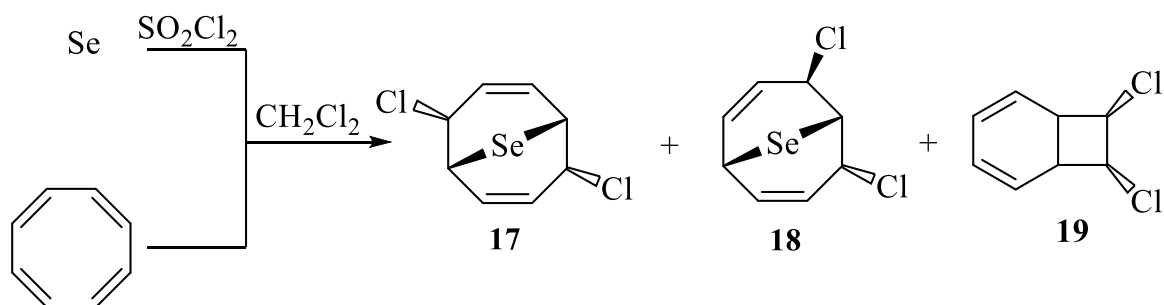


Рис. 1. Строение соединения **15** по данным РСА

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

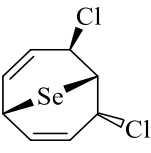
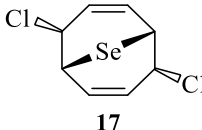
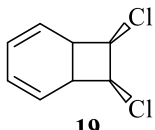
Моделирование условий реакции (Табл. 2) показало, что селенсодержащие бициклические продукты с наилучшим выходом могут быть получены в хлористом метиле. До $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ основным продуктом реакции является симметричный селенабицикло[3.3.1]нона-3,7-диен *эндо,эндо*-структуры **17**. Однако 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** (схема 2.2.2).

Схема 2.2.2



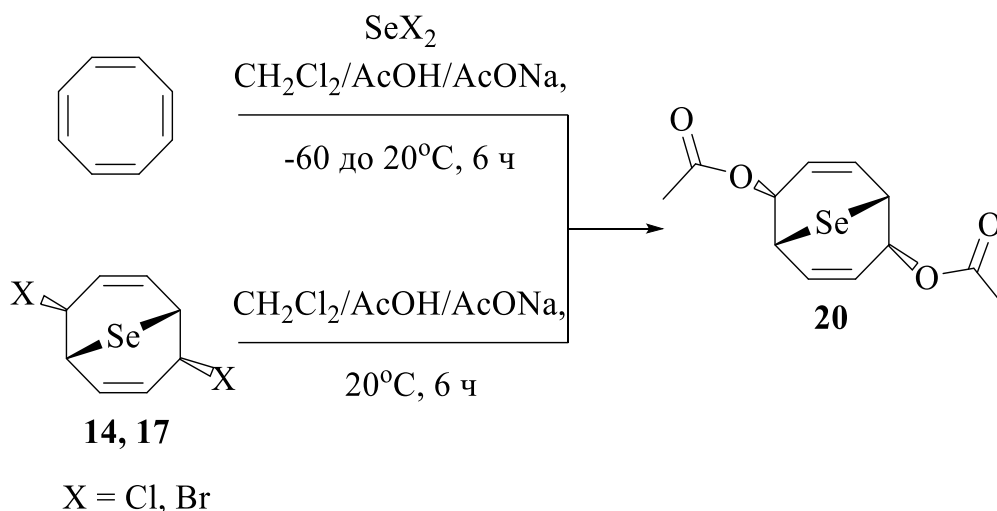
Реакции дихлорида селена с циклооктатетраеном в ацетонитриле протекают более хемоселективно, что, вероятно, связано с менее активными галогенметиленовыми группами и, как следствие, с менее активными двойными связями продуктов трансаннулярного присоединения в сравнении с бромсодержащими аналогами. Дигалогениды 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, %		
				 18	 17	 19
1	CCl_4	-20	12	14	22	52
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	-	-

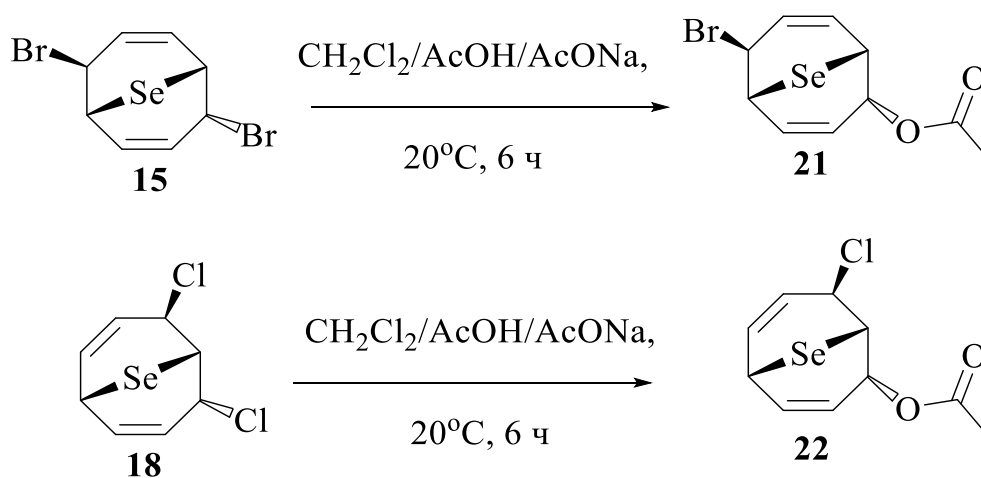
^a $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + 10\%_{\text{vol}} \text{CH}_3\text{CN}$ в качестве растворителя SeCl_2

Атом селена обладает высоким эффектом анхимерного содействия [94, 109]. 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% (схема 2.2.3).



В несимметричных продуктах *экзо,эндо*-строения **15, 18** 2-галогенэтилселенидные фрагменты не эквивалентны. Фрагмент *транс*-строения высокоактивен 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** (схема 2.2.4).

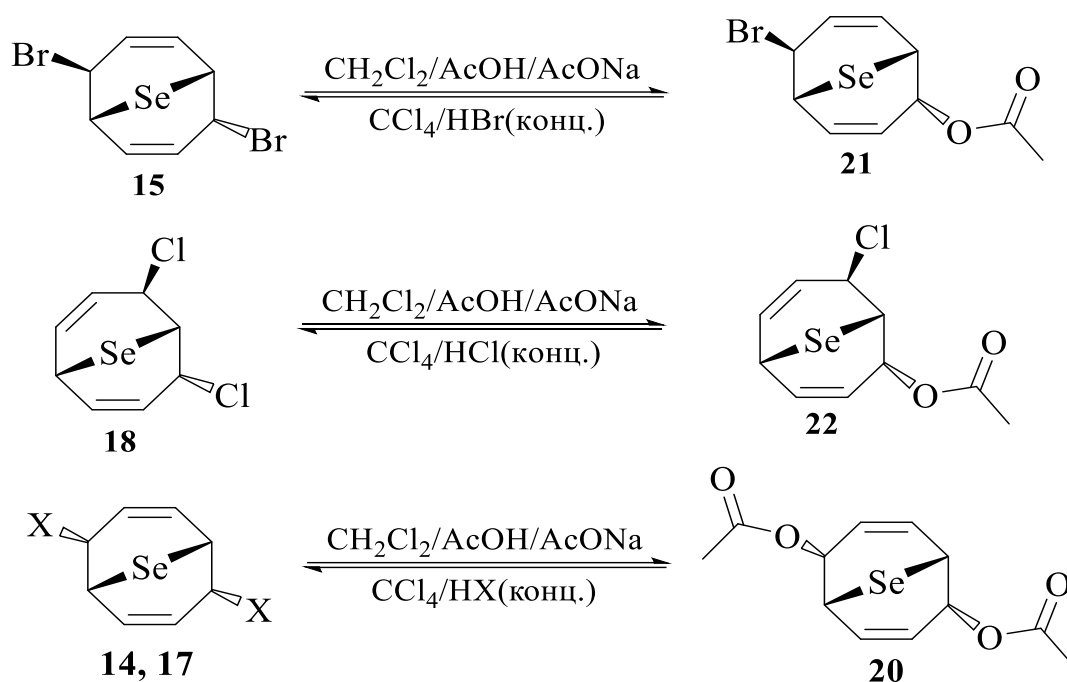
Схема 2.2.4



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 (схема 2.2.5).

Схема 2.2.5



X = Cl (**17**), Br (**14**)

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

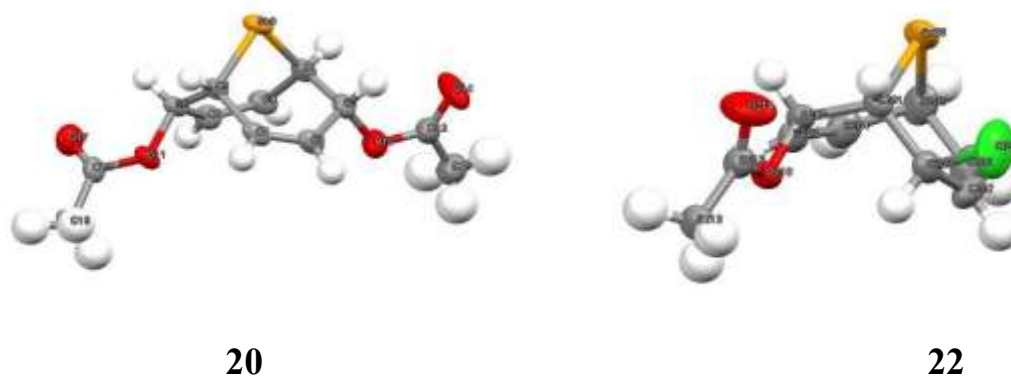


Рис. 2. Строение соединений **20** и **22** по данным РСА

Предполагается, что реакции присоединения селенцентрированных электрофильных агентов протекают через образование трехчленного селенираниевого интермедиата, основываясь на возможности выделения стабильных селенираниевых солей [110-112]. 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.

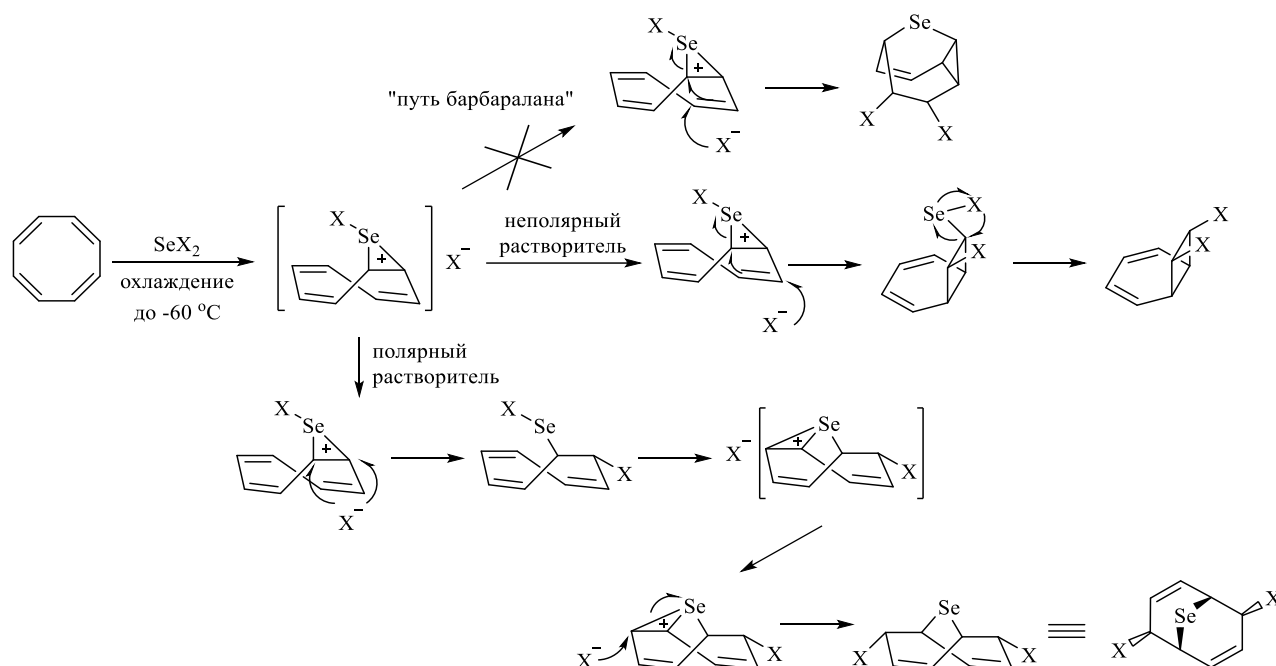
Основываясь на литературных данных и известных методах синтеза селенираниевых солей [110-112] и комплексов гипервалентного селена, неожиданную стереоселективность реакций дигалогенидов селена с циклооктатетраеном можно объяснить тем, что низкотемпературные реакции дигалогенидов селена протекают через 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 [110-112]. 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 ираниевый 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 органилселенилгалогенидов.

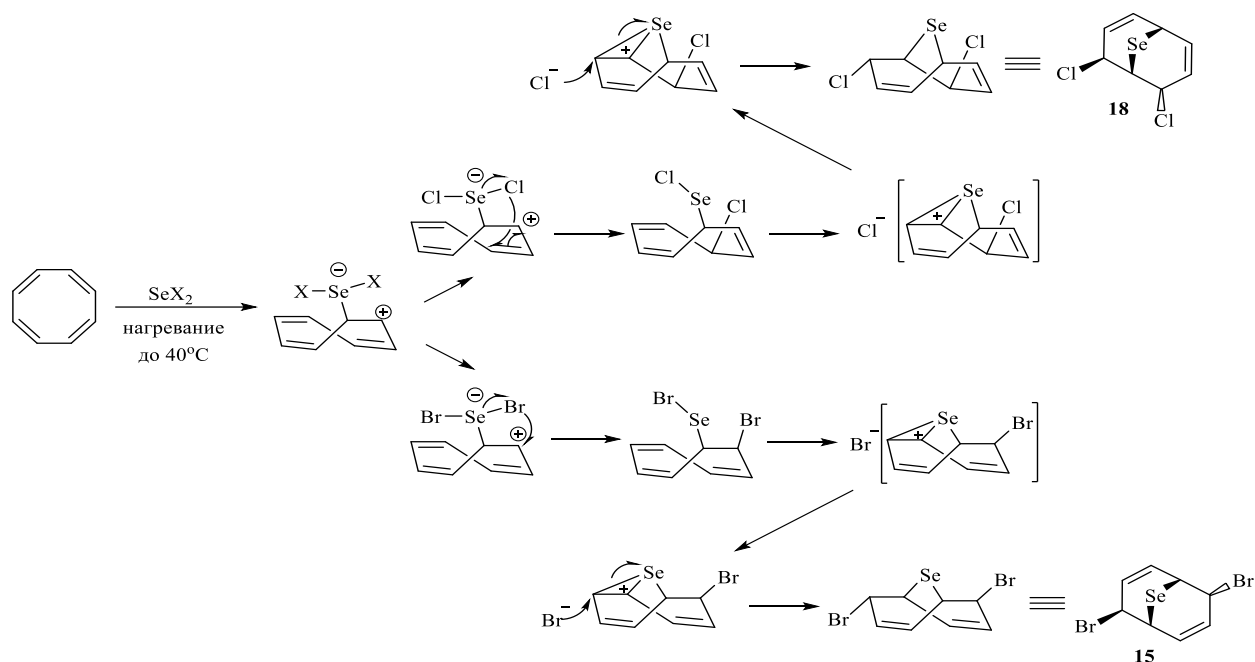
Предполагаемый механизм трансаннулярного присоединения SeX_2 к циклооктатетраену через образование селенираниевого интермедиата представлен на схеме 2.2.6.

Схема 2.2.6



Предполагаемый механизм трансаннулярного присоединения SeX_2 к циклооктатетраену через образование Т-комплекса представлен на схеме 2.2.7.

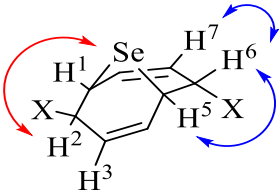
Схема 2.2.7

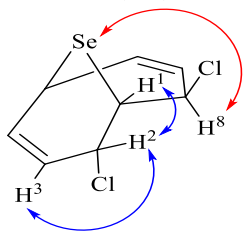
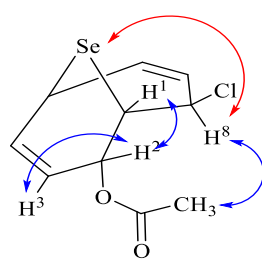


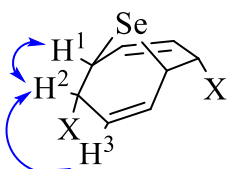
Углеродный скелет структурных ядер подтвержден последовательным соотносением углерод-углеродных КССВ. Стереохимия доказана путём анализа КССВ $^3\text{J}_{\text{H-H}}$ и 2D НМВС $^{77}\text{Se}-^1\text{H}$ спектров. Протоны при СН-группах экзо-строения расположены вниз относительно C-Se-C мостика, в то время как протоны СН-групп эндо-строения, напротив, ориентированы вверх.

КССВ $^3\text{J}_{\text{Se-H}}$ будет максимальной в случае, когда все соответствующие атомы в цепи Se-C-C-H находятся в плоскости, что соответствует группам экзо-строения. КССВ $^3\text{J}_{\text{Se-H}}$ в группах эндо-строения будет близка к нулю, так как связь СН ориентирована под углом, близким к 90° относительно плоскости Se-C-C. В результате, в 2D НМВС 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 H8, а NOE между протонами групп CHCl и CHO отсутствует (Таблица 4).

Таблица 4. КССВ $^3J_{\text{H-H}}$, 2D NOESY, 2D HMBC соединений **14,15,17,1,20-22**

	 NOESY HMBC	
	X = Br (15)	X = AcO (21)
C-2	$^3J_{\text{H2-H1}} = 5.4$ гц $^3J_{\text{H2-H3}} = 2.4$ гц Отсутствует кросс-пик в спектре 2D HMBC $^{77}\text{Se-}^1\text{H}$	$^3J_{\text{H2-H1}} = 6.1$ гц $^3J_{\text{H2-H3}} = 2.1$ гц Отсутствует кросс-пик в спектре 2D HMBC $^{77}\text{Se-}^1\text{H}$
C-6	$^3J_{\text{H6-H5}} = 1.4$ гц $^3J_{\text{H6-H7}} = 2.5$ гц Интенсивный кросс-пик в спектре 2D HMBC $^{77}\text{Se-}^1\text{H}$	$^3J_{\text{H6-H5}} = 1.7$ гц $^3J_{\text{H6-H7}} = 2.6$ 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	$^3J_{\text{H2-H1}} = 5.9$ гц $^3J_{\text{H2-H3}} = 2.6$ гц Отсутствует кросс-пик в спектре 2D HMBC $^{77}\text{Se-}^1\text{H}$	$^3J_{\text{H2-H1}} = 6.0$ гц $^3J_{\text{H2-H3}} = 2.6$ гц Отсутствует кросс-пик в спектре 2D HMBC $^{77}\text{Se-}^1\text{H}$
C-8	$^3J_{\text{H8-H1}} = 1.5$ гц $^3J_{\text{H8-H7}} = 3.8$ гц Интенсивный кросс-пик в спектре 2D HMBC $^{77}\text{Se-}^1\text{H}$	$^3J_{\text{H8-H1}} = 1.3$ гц $^3J_{\text{H8-H7}} = 3.6$ 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

	 NOESY
--	--

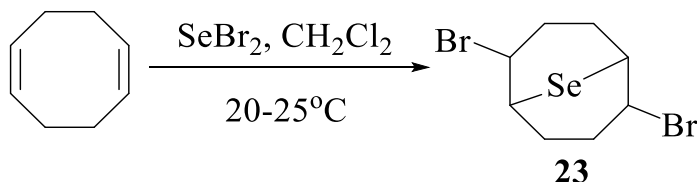
	X = Br (14)	X = Cl (17)	X = AcO (20)
C-2; C-6	$^3J_{H2(6)-H1(5)} = 5.8$ гц $^3J_{H2(6)-H3(7)} = 1.7$ гц Отсутствует кросс-пик в спектре 2D HMBC $^{77}\text{Se}-^1\text{H}$	$^3J_{H2-H1} = 5.6$ гц $^3J_{H2-H3} = 1.6$ гц Отсутствует кросс-пик в спектре 2D HMBC $^{77}\text{Se}-^1\text{H}$	$^3J_{H2-H1} =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

2.3. 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 [91 – 93, 107 - 109]. Исходное соединение **23** получено с количественным выходом реакцией трансаннулярного присоединения дибромида селена к 1,5-циклооктадиену в дихлорметане при комнатной температуре [113] (схема 2.3.1).

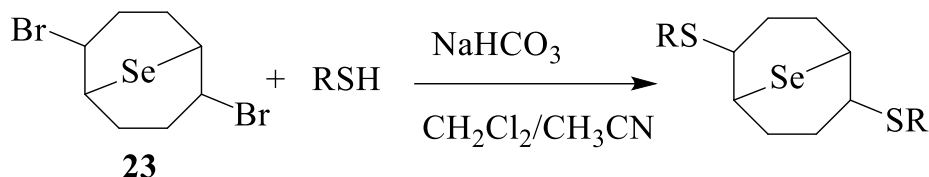
Схема 2.3.1



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-изотиурониевой соли из

дибромида и тиомочевины и синтез 2,6-бис(алкилсульфанил)-9-селенабицикло[3.3.1]нонанов путем генерации из бис-изотиурониевой соли под действием щелочи соответствующего дитиолата и его последующее взаимодействие с алкилгалогенидами [109]. 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 (схема 2.3.2).

Схема 2.3.2

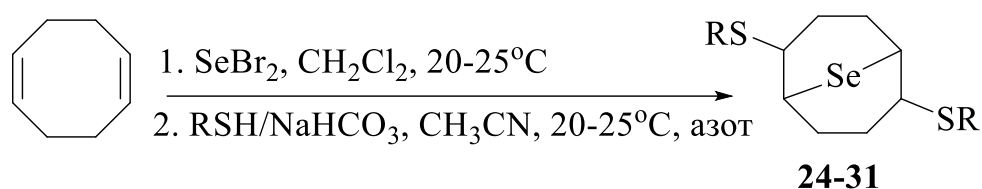


R= Et, All , Pr , *i*-Pr, Bu , *i*-Bu , CH_2Ph , Ph

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) (схема 2.3.3).

Схема 2.3.3



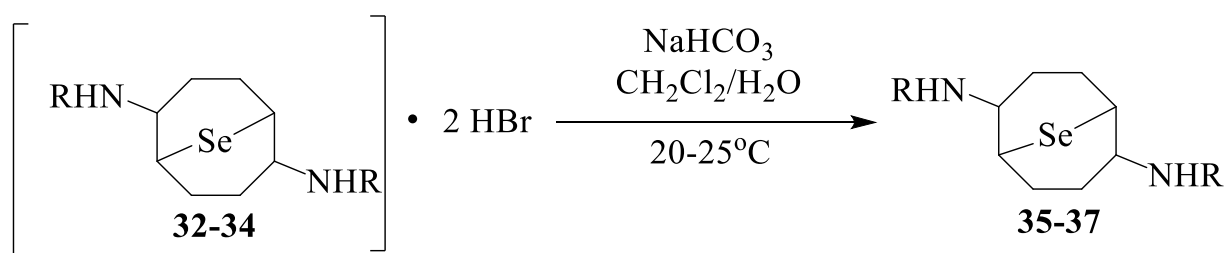
R = Ph (**24**), 4-Tol (**25**), 4-MeOC₆H₄ (**26**), s-Bu (**27**), Pent (**28**), Hex (**29**), c-Hex (**30**), Oct (**31**).

Установлено, что при использовании аргентиолов 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 аргентиолов, циклогексан- и октантиолов для очистки соединений **24** - **26**, **30**, **31** применялась хроматография на силикагеле с использованием небольшой колонки. В случае аргентиолов, 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 аргентиолы обладают более высокой кислотностью и окисляются кислородом воздуха легче, чем алкантиолы [113]. 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 (схема 2.3.4).

Схема 2.3.4

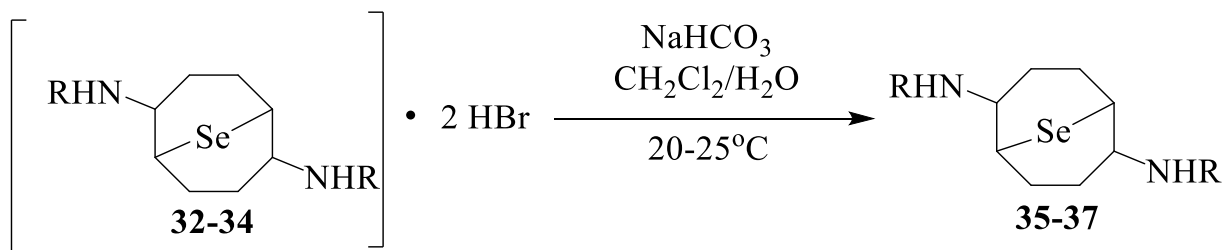


R = Oct-1-yl, Napht-1-yl, Napht-2-yl

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 (схема 2.3.5).

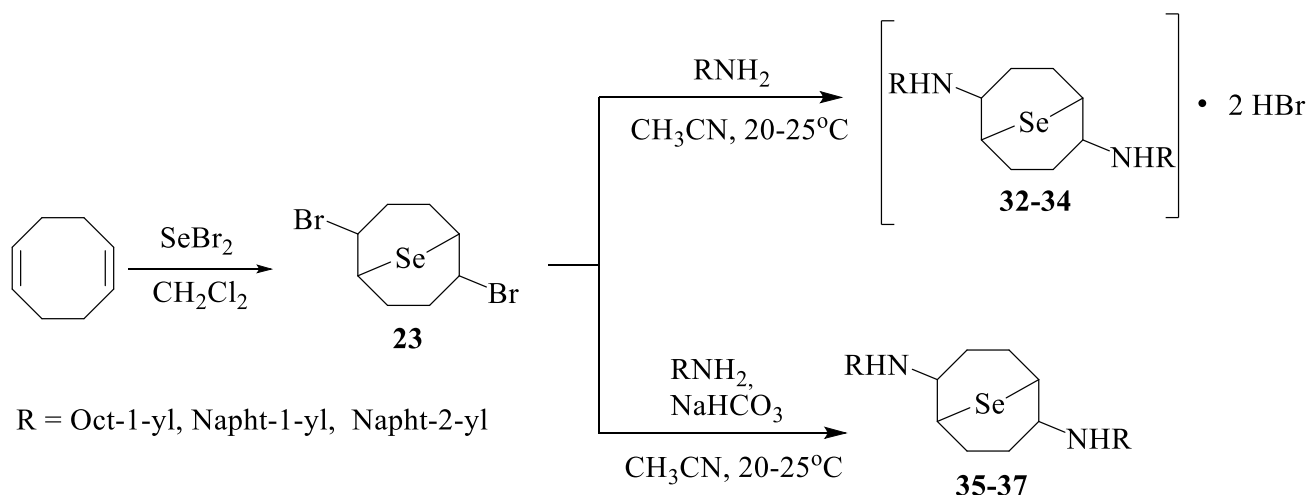
Схема 2.3.5



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

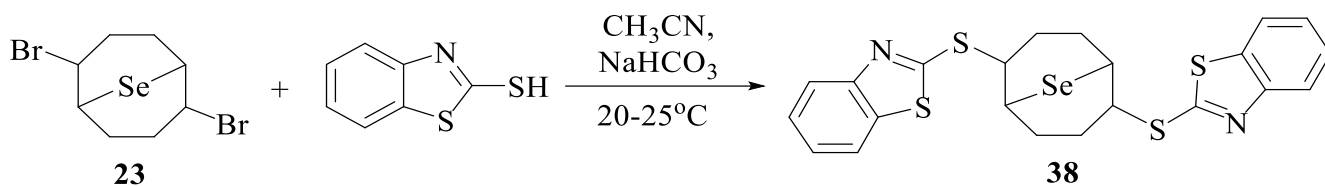
Реализован одnoreакторный подход к синтезу целевых аминов **35 – 37** на базе дибромида селена, 1,5-циклооктадиена и органиламинов. После проведения реакции трансаннулярного присоединения дибромида селена к 1,5-циклооктадиену в дихлорметане в реакционную смесь при перемешивании добавляли раствор органиламина в ацетонитриле (с целью синтеза деацидированных продуктов реакция может проводиться в присутствии NaHCO_3) при комнатной температуре с высокими выходами до 97% (схема 2.3.6)

Схема 2.3.6



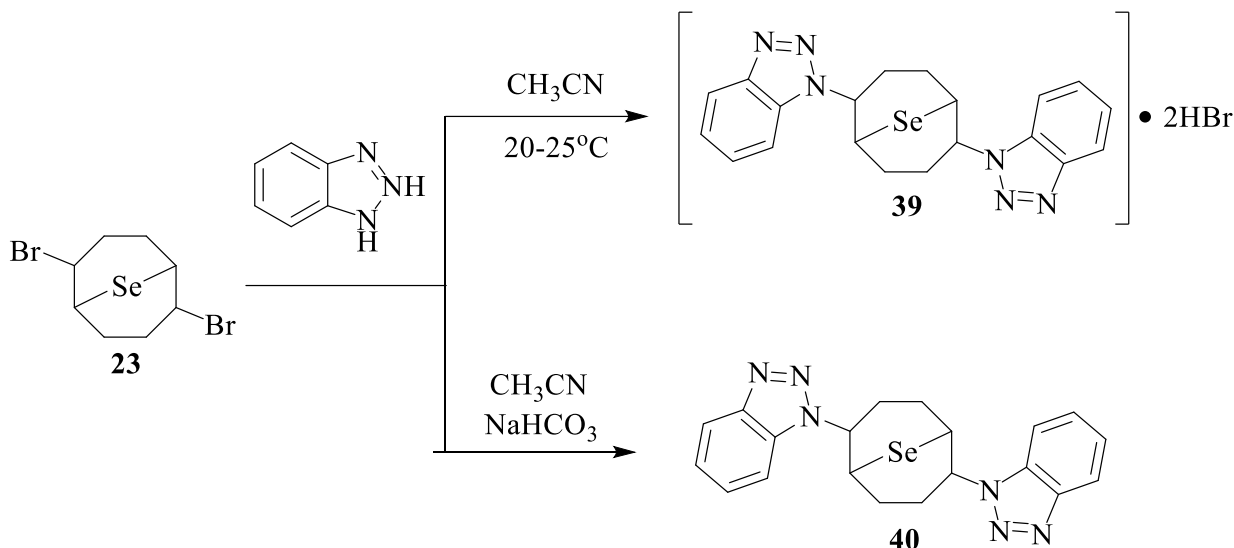
Изучена реакция 2-меркаптобензо-1,3-тиазола с соединением **23**. Установлено, что 2-меркаптобензо-1,3-тиазол реагирует с соединением **23** исключительно как *S*-нуклеофил, что приводит к образованию 2,6-бис(бензо[*d*]тиазол-2-илтио)-9-селенабицикло[3.3.1]нонана **38** с выходом 97% (схема 2.3.7).

Схема 2.3.7



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% (схема 2.3.9).

Схема 2.3.9

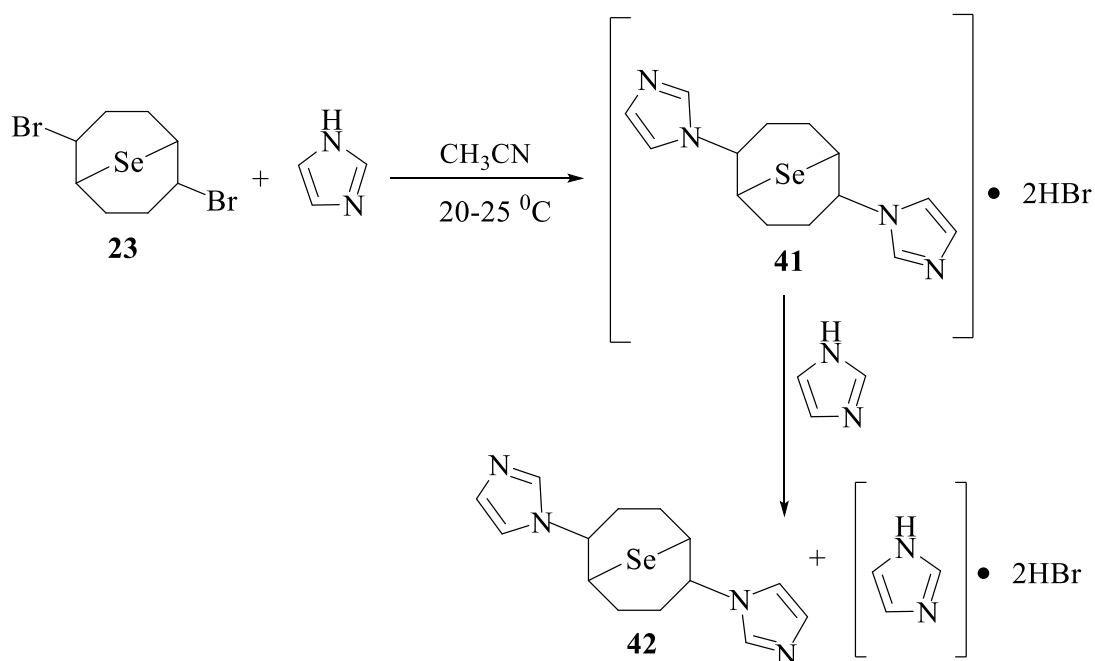


Изучена реакция 2,6-дибром-9-селенабицикло[3.3.1]нонана **23** с имидазолом в ацетонитриле в присутствии основания (NaHCO_3) получен 2,6-бис(имидазол-1-ил)-9-селенабицикло[3.3.1]нонан **42** с выходом 97%.

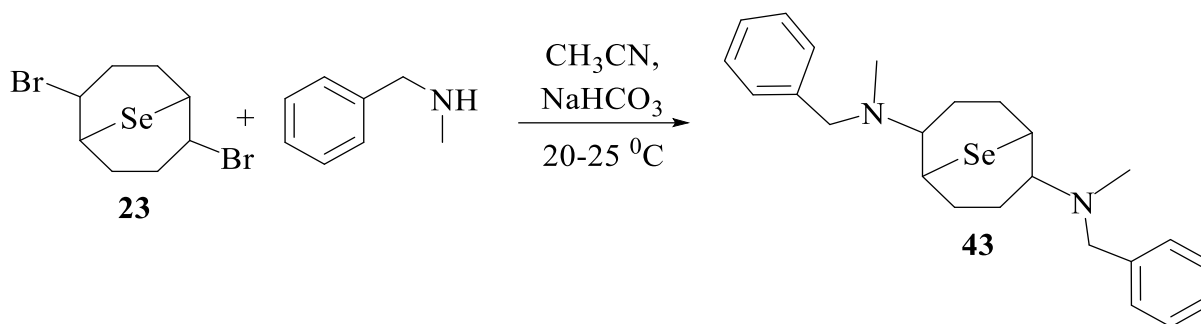
Установлено, что, в отличие от реакции соединения **23** с бензотриазолом, в данном случае протекает побочная реакция деацидирования промежуточного продукта **41** исходным имидазолом, что приводит к образованию смеси моно- и

дизамещенных продуктов и продуктов их деацедирирования. Использование избытка имидазола приводит к образованию соединения **42**. Проведение реакции в присутствии основания (NaHCO_3) позволяет избежать этих побочных процессов деацедирирования и приводит к целевому продукту **42** (схема 2.3.10).

Схема 2.3.10



Реакция соединения **23** с метилбензиламином также протекает отлично от реакции с октиламином, с побочной реакцией деацедирирования 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% (схема 2.3.11).

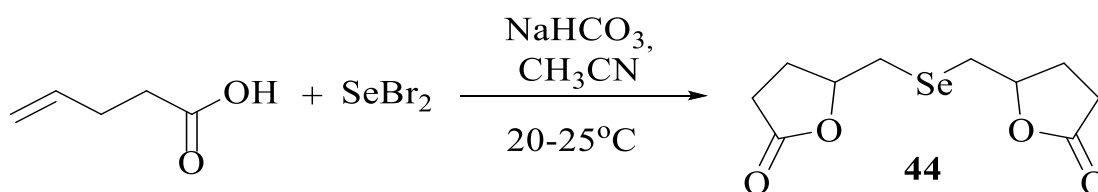


Таким образом, установлено, что реакции 2,6-дибром-9-селенабицикло[3.3.1]нонана с аминами различной природы протекают как замещение атома брома в субстрате и приводят к образованию соответствующих дигидробромидов с выходами, близкими к количественным. В случае высокой основности азотсодержащего реагента (например, имидазола или бензилметиламина) наблюдаются побочные реакции деацидирования образующихся гидробромидов продуктов замещения.

2.4. Реакции дигалогенидов селена с ациклическими алкенами

Разработан эффективный региоселективный метод синтеза селенида **44** из дибромид селена и аллилуксусной кислоты [111] (схема 2.4.1).

Схема 2.4.1

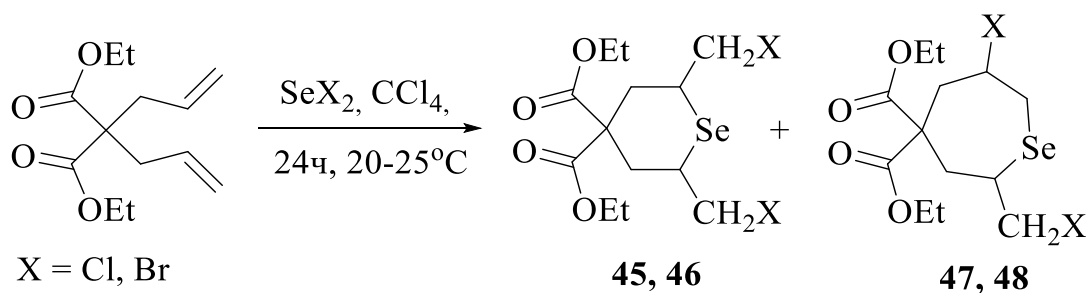


Дибромид селена более эффективен в реакциях циклофункционализации, чем дихлорид селена [77, 78]. Установлено, что реакция дибромид селена эффективно протекает в ацетонитриле при перемешивании реакционной смеси при комнатной температуре в течение 8 ч с последующей добавкой слабого основания (NaHCO_3). В этих условиях реакция идет хемо- и региоселективно и приводит к образованию селенида **44** с выходом 97% [115].

Изучены реакции дигалогенидов селена с диэтил-2,2-диаллилмалонатом. Разработан одnoreакторный метод получения метоксилированных продуктов реакции циклоприсоединения дигалогенидов селена к диаллилмалонату. Синтезированы функционализированные 1,1-дигалогенселенопираны [116].

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** (схема 2.4.2).

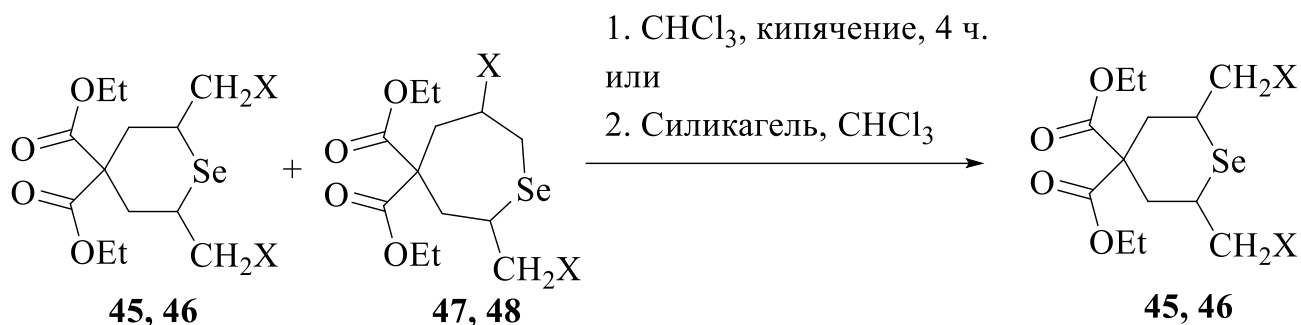
Схема 2.4.2



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 °С 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** (схема 2.4.3).

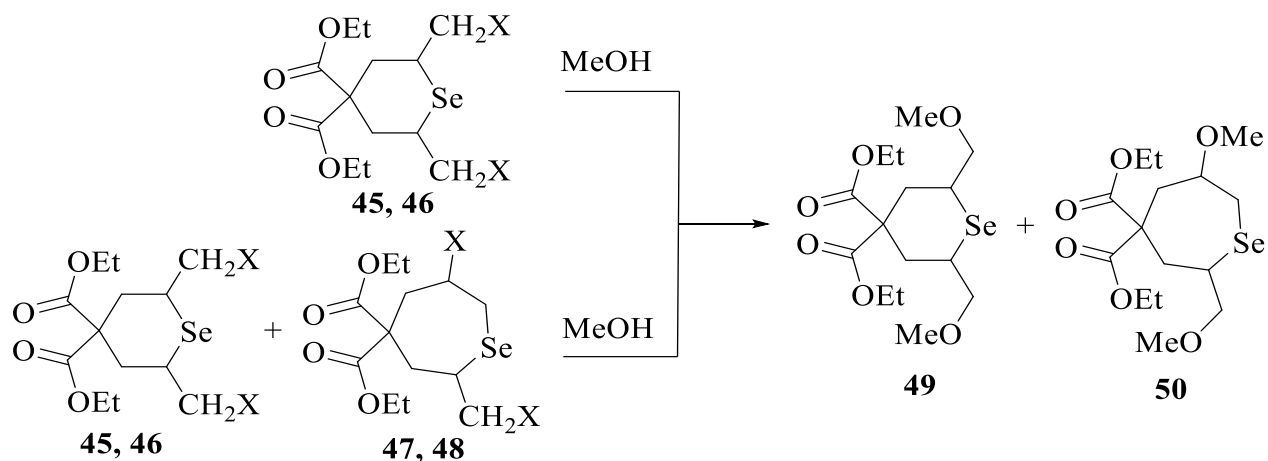
Схема 2.4.3



X = Cl, Br

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 селенопиран: 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 (схема 2.4.4).

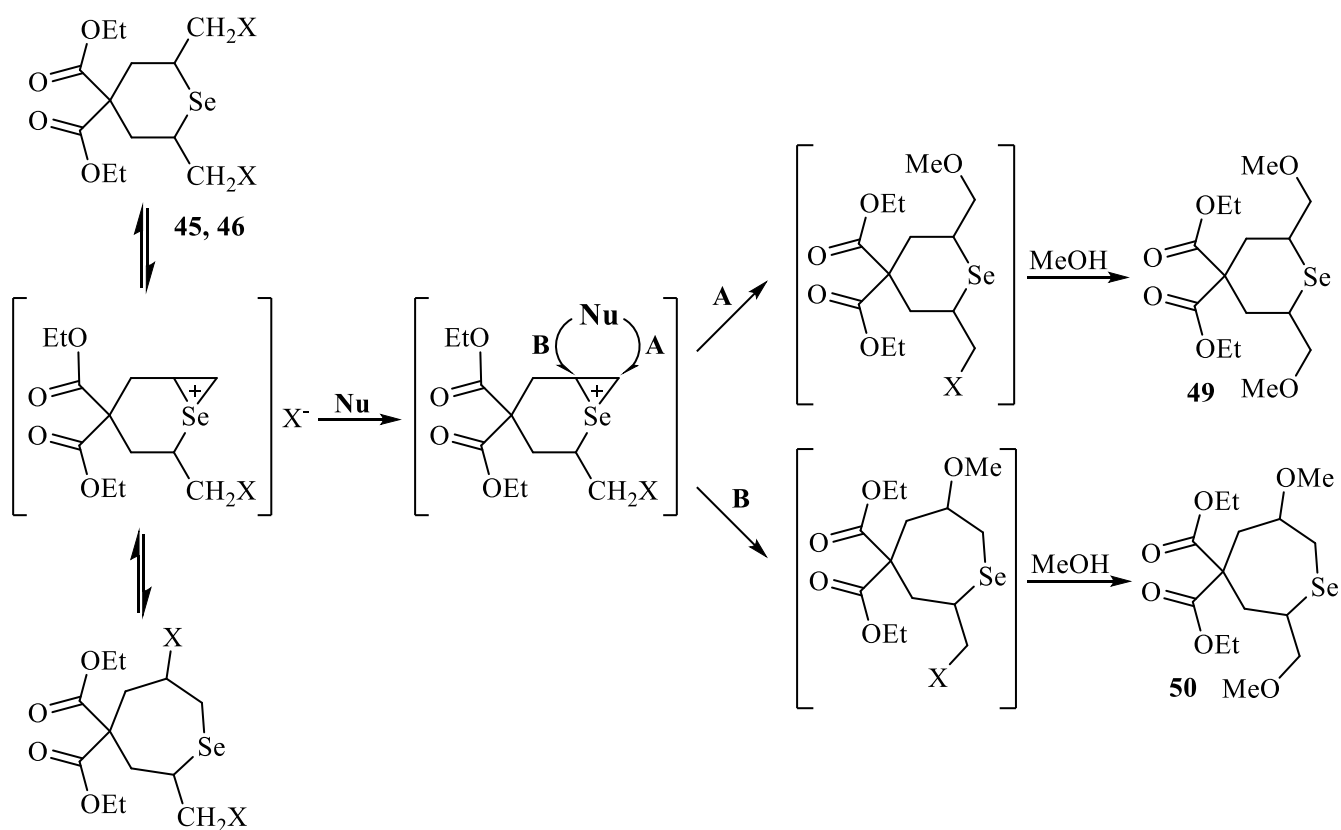
Схема 2.4.4



X = Cl, Br

Предполагаемый механизм циклоприсоединения дигалогенидов селена к диаллилмалонату представлен на схеме 2.4.5.

Схема 2.4.5



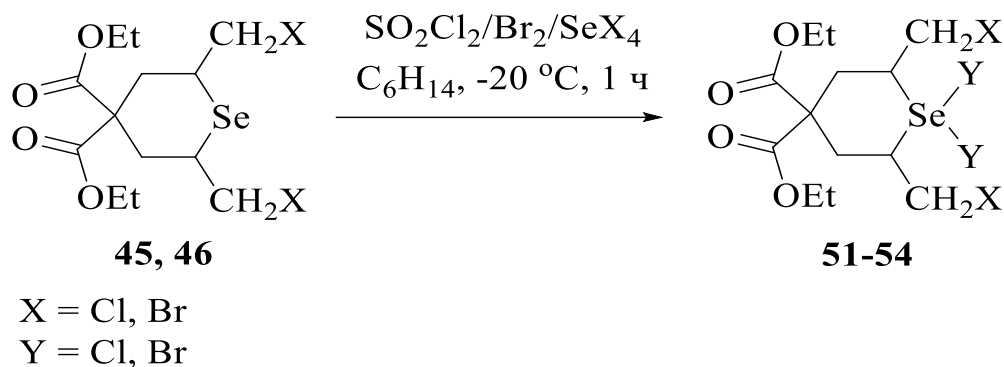
X = Cl, Br

Nu = MeO⁻

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-1 λ^4 -селенопиран-4,4(1*H*)-дикарбоксилатам **51** – **54** (схема 2.4.6).

Схема 2.4.6



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 [116].

ГЛАВА III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР (^1H и ^{13}C ,) зарегистрированы на спектрометре Bruker DPX-400 в растворе CDCl_3 . ^1H (400.13 МГц частота спектрометра, концентрация исследуемого вещества 5–20%), ^{13}C (100.61 МГц, 10–20%) (внутренний стандарт: ГМДС).

Масс-спектры получены на хроматомасс-спектрометре Shimadzu GCMS-QP5050A, ионный источник (вид ионизации EI, энергия ионизации 70 эВ, ток ионизации 60 мкА EI), анализатор (диапазон масс 10–900, квадрупольный), колонка (SPB-5ms, длина 60 м, диаметр 0.25 мм), температура испарения 260 °C.

Элементный анализ выполнен на анализаторе THERMO Scientific Flash 2000 Elemental Analyzer.

Рентгеноструктурный анализ проводился на дифрактометре Bruker D8 Venture Photon 100 CMOS (Mo-K_α излучение $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Для расчёта рентгенограмм и уточнения параметров элементарных ячеек использовался программный пакет SHELX.

В реакциях использовались безводные растворители.

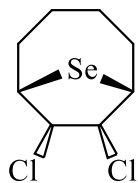
В качестве носителя для колоночной хроматографии применялся SiO_2 (коммерческий продукт Sigma Aldrich) с размером частиц 0.06–0.2 мм (70–230 mesh).

Дибромид и дихлорид селена получали из коммерчески доступных селена, брома и сульфурilhлорида соответственно по методике [60].

Бром и элементный селен приобретены в Sigma-Aldrich.

3.1 Синтез 2,3-дигалоген-9-селенобицикло[4.2.1]нонанов и функциональных 2,3-дигалоген-9-селенобицикло[4.2.1]нонанов на основе реакций дигалогенидов селена с 1,3-циклооктадиеном

Синтез эндо,эндо-7,8-дихлор-9-селенобицикло[4.2.1]нонан (1).



К раствору 1,3-циклооктадиена 0.108 г (1 ммоль) в 20 мл ацетонитрила по каплям добавляли раствор дихлорида селена 0.15 г (1 ммоль) в 20 мл ацетонитрила в течение 10 минут при охлаждении до $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Реакционную смесь перемешивали 24 часа, фильтровали, растворитель удаляли на роторном испарителе, сушили в вакууме. Продукт выделен с помощью колоночной хроматографии на силикагеле, элюент хлороформ-четырёххлоритый углерод в соотношении 1: 5. Соотношение изомеров эндо,эндо (1): экзо,эндо (3) = 8: 1.

Выход: 0.23 г (89 %), желтое масло.

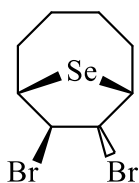
Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., J, Гц): 1.71–1.88 (м, 4H, CH_2); 2.02–2.09 (м, 2H, CH_2); 2.48–2.58 (м, 2H, CH_2); 3.80–3.85 (м, 2H, SeCH); 4.97–5.03 (м, 2H, CHCl ; $^3J_{\text{H-H}} = 5.8$ Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 23.56 (CH_2); 37.96 (CH_2); 44.14 (SeCH , $^1J_{\text{Se-C}} = 54.0$); 64.98 (CHCl).

Найдено (%): C, 37.12; H, 4.66; Se, 30.81; Cl, 27.62. $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{Se}$.

Вычислено (%): C, 37.24; H, 4.69; Se, 30.60; Cl, 27.48.

Синтез экзо,эндо-7,8-дибром-9-селенабицикло[4.2.1]нонана (2).



К раствору 1,3-циклооктадиена 0.108 г (1 ммоль) в 20 мл ацетонитрила по каплям добавляли раствор дибромида селена 0.24 г (1 ммоль) в 20 мл ацетонитрила в течение 1 минуты при нагревании до $40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Реакционную смесь перемешивали 4 часа при нагревании до $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, фильтровали, растворитель удаляли на роторном испарителе, сушили в вакууме. Продукт выделен с помощью колоночной хроматографии на

силикагеле, элюент хлороформ-четырёххлоритый углерод в соотношении 1 : 5. Соотношение изомеров транс,транс : цис,транс 0 : 100.

Выход: 0.26 г (74 %), светло-желтое масло.

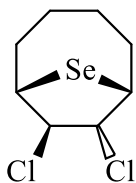
Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., J, Гц): 1.75–1.83 (м, 2H, CH_2); 1.89–1.95 (м, 2H, CH_2); 2.16–2.28 (м, 3H, CH_2); 2.56–2.64 (м, 1H, CH_2); 3.57–3.63 (м, 1H, SeCH); 3.98–4.06 (м, 1H, SeCH); 4.40–4.44 (м, 1H, CHBr ; $^3J_{\text{H-H}} = 1.3$; 7.3 гц); 4.82–4.86 (м, 1H, CHBr ; $^3J_{\text{H-H}} = 6.1$; 7.3 гц).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 24.67 (CH_2); 25.17 (CH_2); 33.00 (CH_2); 36.69 (CH_2); 45.86 (SeCH , $^1J_{\text{Se-C}} = 54.6$); 51.03 (SeCH , $^1J_{\text{Se-C}} = 52.7$); 64.83 (CHBr); 65.92 (CHBr).

Найдено (%): C, 27.64; H, 3.46; Se, 22.82; Br, 46.14. $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{Se}$.

Вычислено (%): C, 27.69; H, 3.49; Se, 22.76; Br, 46.06.

Синтез экзо,эндо-7,8-дихлор-9-селенабицикло[4.2.1]нонана (3)



К раствору 1,3-циклооктадиена 0.108 г (1 ммоль) в 20 мл ацетонитрила по каплям добавляли раствор дихлорида селена 0.15 г (1 ммоль) в 20 мл ацетонитрила в течение 1 минуты при нагревании до 60 °С. Реакционную смесь перемешивали 4 часа при нагревании до 60 °С, фильтровали, растворитель удаляли на ротаторном испарителе, сушили в вакууме. Продукт выделен с помощью колоночной хроматографии на силикагеле, элюент хлороформ-четырёххлоритый углерод в соотношении 1 : 5. Соотношение изомеров эндо,эндо (1) : экзо,эндо (3) = 0 : 100.

Выход: 0.18 г (68 %), желтое масло.

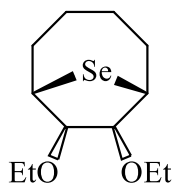
Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., J, Гц): 1.71–1.92 (м, 4H, CH_2); 1.97–2.01 (м, 1H, CH_2); 2.04–2.13 (м, 1H, CH_2); 2.19–2.26 (м, 1H, CH_2); 2.54–2.62 (м, 1H, CH_2); 3.65–3.70 (м, 1H, SeCH); 3.85–3.89 (м, 1H, SeCH); 4.40–4.45 (м, 1H, CHCl ; $^3J_{\text{H-H}} = 1.6$; 6.8 гц); 4.70–4.74 (м, 1H, CHCl ; $^3J_{\text{H-H}} = 6.4$; 6.8 гц).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 24.85 (CH_2); 25.17 (CH_2); 31.13 (CH_2); 31.49 (CH_2); 45.54 (SeCH , $^1J_{\text{Se-C}} = 54.2$); 49.72 (SeCH , $^1J_{\text{Se-C}} = 53.3$); 73.22 (CHCl); 75.75 (CHCl).

Найдено (%): C, 37.20; H, 4.68; Se, 30.64; Cl, 27.51. $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{Se}$.

Вычислено (%): C, 37.24; H, 4.69; Se, 30.60; Cl, 27.48.

Синтез эндо,эндо-7,8-диэтоксид-9-селенабицикло[4.2.1]нонана (8).



Соединение **1** 0.13 г (0.5 ммоль) перемешивали с NaHCO_3 0.1 г (1.2 ммоль) в 20 мл смеси ацетонитрил - этанол (9 : 1) в течение 24 часов при комнатной температуре. Реакционную смесь фильтровали, растворитель удаляли на роторном испарителе, сушили в вакууме. Выход: 0.13 г (94 %), бесцветное масло.

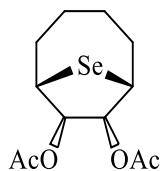
Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., J, Гц): 1.23 (т, 6H, CH_2); 1.57–1.64 (м, 2H, CH_2); 1.65–1.79 (м, 4H, CH_2); 2.19–2.28 (м, 2H, CH_2); 3.57–3.64 (м, 4H, OCH_2); 3.67–3.72 (м, 2H, SeCH); 4.09–4.14 (м, 2H, OCH ; $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$ Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 15.53 (CH_3); 24.84 (CH_2); 29.92 (CH_2); 42.48 (SeCH); 66.49 (CH_2O); 70.30 (CHO).

Найдено (%): C, 51.92; H, 7.98; Se, 28.44. $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{Se}$.

Вычислено (%): C, 51.98; H, 8.00; Se, 28.48; O, 11.54.

Синтез эндо,эндо-7,8-диацетоксид-9-селенабицикло[4.2.1]нонана (9).



К раствору соединения **1** 0.13 г (0.5 ммоль) в 20 мл смеси хлористый метилен - уксусная кислота (4 : 1) добавлен ацетат натрия 0.1 г (1.2 ммоль) и NaHCO_3 0.1 г (1.2 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 6 часов при температуре 40°C , промывали водой (3x15), сушили CaCl_2 , фильтровали, растворитель был удален на роторном испарителе, сушили в вакууме.

Выход: 0.15 г (98 %), бесцветное аморфное вещество.

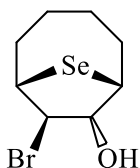
Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., J, Гц): 1.67–1.89 (м, 4H, CH_2); 1.89–1.97 (м, 2H, CH_2); 2.11 (с, 3H, CH_3); 2.18–2.27 (м, 2H, CH_2); 3.83–3.87 (м, 1H, SeCH); 5.73–5.79 (м, 1H, CHO ; $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$ Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 24.61 (CH_3); 25.84 (CH_2); 29.76 (CH_2); 41.07 (SeCH , $^1J_{\text{Se-C}} = 52.7$); 89.33 (CHO); 169.87 (COO).

Найдено (%): C, 47.18; H, 5.92; Se, 25.94. $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{Se}$.

Вычислено (%): C, 47.22; H, 5.94; Se, 25.87; O, 20.97.

Синтез экзо,эндо-7-бром-8-гидрокси-9-селенабицикло[4.2.1]нонана (10).



Соединение **2** 0.17 г (0.5 ммоль) перемешивали в 20 мл смеси ацетонитрил - вода (9 : 1) в течение 24 часов при комнатной температуре, растворитель удаляли на роторном испарителе, остаток экстрагировали хлористым метиленом (3x15 мл), сушили CaCl_2 , фильтровали, растворитель удаляли на роторном испарителе, сушили в вакууме до постоянной массы.

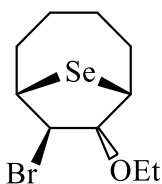
Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., J , Гц): 1.55–1.65 (м, 2H, CH_2); 1.71–1.85 (м, 2H, CH_2); 1.89–2.02 (м, 2H, CH_2); 2.21–2.30 (м, 1H, CH_2); 2.43–2.53 (м, 1H, CH_2); 3.43–3.49 (м, 1H, SeCH); 3.83–3.89 (м, 1H, SeCH); 4.33–4.39 (м, 1H, CHBr; $^3J_{\text{H-H}} = 1.6$; 5.9 Гц); 4.84–4.90 (м, 1H, CHO; $^3J_{\text{H-H}} = 6.1$; 5.9 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 25.27 (CH_2); 25.65 (CH_2); 29.82 (CH_2); 37.17 (CH_2); 44.96 (SeCH); 48.49 (SeCH); 65.40 (CHBr); 89.46 (CHO).

Найдено (%): C, 33.76; H, 4.58; Se, 27.85; Br, 28.10. $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{BrOSe}$.

Вычислено (%): C, 33.83; H, 4.61; Se, 27.80; Br, 28.13; O, 5.63.

Синтез экзо,эндо-7-бром-8-этокси-9-селенабицикло[4.2.1]нонана (11).



Соединение **2** 0.17 г (0.5 ммоль) перемешивали в 20 мл смеси ацетонитрил - этанол (9 : 1) в течение 24 часов при комнатной температуре, растворитель удаляли на роторном испарителе, остаток экстрагировали хлористым метиленом (3x15 мл), сушили CaCl_2 , фильтровали, растворитель удаляли на роторном испарителе, сушили в вакууме до постоянной массы.

Выход: 0.15 г (96 %), бесцветное масло.

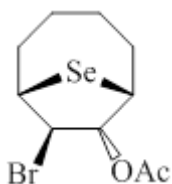
Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., J , Гц): 1.22 (т, 3H, CH_3); 1.57–1.88 (м, 4H, CH_2); 1.91–1.97 (м, 2H, CH_2); 2.24–2.31 (м, 1H, CH_2); 2.62–2.68 (м, 1H, CH_2); 3.54–3.59 (м, 1H, SeCH); 3.60 (к, 2H, OCH_2); 3.79–3.83 (м, 1H, SeCH); 4.31–4.34 (м, 1H, CHBr; $^3J_{\text{H-H}} = 1.4$; 5.9 Гц); 4.46–4.50 (м, 1H, CHO; $^3J_{\text{H-H}} = 6.3$; 5.9 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 15.52 (CH_3); 25.07 (CH_2); 25.65 (CH_2); 29.95 (CH_2); 37.12 (CH_2); 43.05 (SeCH , $^1J_{\text{Se-C}} = 55.5$); 48.47 (SeCH , $^1J_{\text{Se-C}} = 50.8$); 63.26 (CHBr); 66.36 (CH_2O); 67.52 (CHO).

Найдено (%): C, 38.50; H, 5.49; Se, 25.34; Br, 25.72. $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{BrOSe}$.

Вычислено (%): C, 38.48; H, 5.49; Se, 25.30; Br, 25.60; O, 5.13.

Синтез экзо,эндо-7-бром-8-ацетокси-9-селенабицикло[4.2.1]нонана (12).



К раствору соединения **2** 0.17 г (0.5 ммоль) в 20 мл смеси хлористый метилен - уксусная кислота (4: 1) добавляли ацетат натрия 0.1 г (1.2 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 6 часов при температуре 40°C , смесь промывали водой (3x15), сушили CaCl_2 , фильтровали, растворитель удаляли на ротонном испарителе, сушили.

Выход: 0.15 г (94 %), белое аморфное вещество.

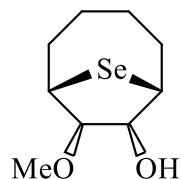
Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., J, Гц): 1.69–1.83 (м, 2H, CH_2); 1.87–1.96 (м, 2H, CH_2); 2.01–2.08 (м, 3H, CH_2); 2.10 (с, 3H, CH_3); 2.16–2.23 (м, 2H, CH_2); 3.71–3.76 (м, 1H, SeCH); 3.80–3.84 (м, 1H, SeCH); 4.45–4.49 (м, 1H, CHBr ; $^3J_{\text{H-H}} = 1.3$; 6.2 Гц); 5.58–5.63 (м, 1H, CHO ; $^3J_{\text{H-H}} = 6.2$; 6.8 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 23.83 (CH_3); 25.05 (CH_2); 25.43 (CH_2); 30.26 (CH_2); 37.18 (CH_2); 41.88 (SeCH , $^1J_{\text{Se-C}} = 55.2$); 48.01 (SeCH , $^1J_{\text{Se-C}} = 52.3$); 60.85 (CHBr); 89.56 (CHO); 170.01 (COO).

Найдено (%): C, 36.84; H, 4.65; Se, 24.24; Br, 24.62. $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{BrO}_2\text{Se}$.

Вычислено (%): C, 36.83; H, 4.64; Se, 24.21; Br, 24.50; O, 9.81.

Синтез эндо,эндо-7-метокси-8-гидрокси-9-селенабицикло[4.2.1]нонана (13)



Соединение **10** 0.14 г (0.5 ммоль) и Na_2CO_3 0.13 г (1.2 ммоль) перемешивали в 20 мл смеси ацетонитрил - метанол (9: 1) в течение 12 часов при температуре 60°C . Реакционную смесь фильтровали, растворитель удаляли на ротонном испарителе, остаток экстрагировали хлористым метиленом (3x15 мл), сушили CaCl_2 , фильтровали,

растворитель удаляли на роторном испарителе, сушили в вакууме до постоянной массы.

Выход: 0.11 г (93 %), бесцветное масло.

Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., J, Гц): 1.62–1.96 (м, 4H, CH_2); 2.05–2.14 (м, 2H, CH_2); 2.15–2.22 (м, 1H, CH_2); 2.32–2.39 (м, 1H, CH_2); 3.33–3.38 (м, 1H, SeCH); 3.64 (с, 3H, CH_3); 3.72–3.77 (м, 1H, SeCH); 4.21–4.25 (м, 1H, CHOCH_3 ; $^3J_{\text{H-H}} = 1.7$; 6.0 Гц); 4.65–4.73 (м, 1H, CHOH ; $^3J_{\text{H-H}} = 1.7$; 6.3 Гц).

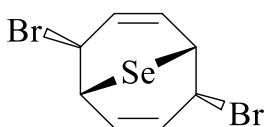
Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 25.02 (CH_2); 25.34 (CH_2); 34.98 (CH_2); 36.96 (CH_2); 45.30 (SeCH , $^1J_{\text{Se-C}} = 54.2$); 48.49 (SeCH , $^1J_{\text{Se-C}} = 50.7$); 49.95 (CH_3); 65.14 (CHOCH_3); 89.03 (CHOH).

Найдено (%): C, 45.95; H, 6.89; Se, 33.48. $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Se}$.

Вычислено (%): C, 45.96; H, 6.86; Se, 33.57; O, 13.61.

3.2 Синтез 9-селенабициклононадиенов на основе реакций диалогенидов селена с циклооктатетраеном

Синтез эндо,эндо-2,6-дибром-9-селенобицикло[3.3.1]нона-3,7-диена (14)



Метод 1 получения соединения **14**. К раствору циклооктатетраена 0.11 г (1 ммоль) в 30 мл хлористого метилена по каплям добавляли раствор дибромид селена 0.24 г (1 ммоль) в 30 мл хлористого метилена в течение 10 минут при охлаждении до $-60\text{ }^\circ\text{C}$. Реакционную смесь перемешивали 8 часов, фильтровали, растворитель удаляли на роторном испарителе, сушили в вакууме. Общий выход: 0.30 г, содержание продукта **X** 91%_{масс}, выход продукта 78 %, желтое масло.

Метод 2 получения соединения **14**. К раствору эндо,эндо-2,6-диацетокси-9-селенобицикло[3.3.1]нона-3,7-диена **20** 0.15 г (0.5 ммоль) в 10 мл четырёххлористого углерода добавили бромоводородную кислоту (концентрированную) 0.1 мл. Реакционную смесь перемешивали 24 часа при комнатной температуре. Органическую фазу отделяли, промывали водой (3x2

мл), сушили над Na_2SO_4 , фильтровали, растворитель удаляли на ротаторном испарителе, сушили в вакууме.

Выход: 0.17 г (98 %), бесцветное аморфное вещество.

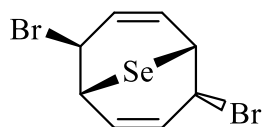
Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., J, Гц): 3.37–3.62 (м, 2H, SeCH); 5.36–5.42 (м, 2H, BrCH; $^3J_{\text{H-H}} = 5.8$; 1.7); 6.02–6.10 (м, 2H, HC=CH); 6.21–6.30 (м, 2H, HC=CH).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 29.34 (SeCH, $^1J_{\text{Se-C}} = 55.1$); 51.02 (BrCH); 129.87 (HC=CH); 132.10 (HC=CH).

Найдено (%): C, 28.11; H, 2.34; Br, 46.74; Se, 23.23 $\text{C}_8\text{H}_8\text{Br}_2\text{Se}$.

Вычислено (%): C, 28.02; H, 2.35; Br, 46.60; Se, 23.03.

Синтез эндо,экзо-2,6-дибром-9-селенобицикло[3.3.1]нона-3,7-диена (15)



К раствору циклооктатетраена 0.11 г (1 ммоль) в 30 мл хлористого метилена по каплям добавляли раствор дибромида селена 0.24 г (1 ммоль) в 30 мл хлористого метилена в течение 10 минут при нагревании до 40 °С. Реакционную смесь перемешивали 4 часов, фильтровали, растворитель удаляли на ротаторном испарителе, сушили в вакууме. Продукт выделен перекристаллизацией из смеси $\text{C}_6\text{H}_{14}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$.

Выход: 0.31 г (89 %), бесцветные кристаллы.

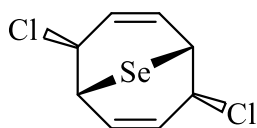
Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., J, Гц): 3.69–3.82 (м, 2H, SeCH); 4.48–4.53 (м, 1H, BrCH; $^3J_{\text{H-H}} = 1.4$; 2.5); 5.23–5.28 (м, 1H, BrCH; $^3J_{\text{H-H}} = 5.4$; 2.4); 5.82–5.90 (м, 1H, HC=CH); 6.02–6.09 (м, 2H, HC=CH); 6.16–6.24 (м, 1H, HC=CH).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 28.82 (SeCH, $^1J_{\text{Se-C}} = 54.9$); 34.94 (SeCH, $^1J_{\text{Se-C}} = 63.1$); 44.51 (BrCH); 50.25 (BrCH); 127.92 (HC=CH); 129.50 (HC=CH); 130.37 (HC=CH); 131.80 (HC=CH).

Найдено (%): C, 28.06; H, 2.35; Br, 46.68; Se, 23.22 $\text{C}_8\text{H}_8\text{Br}_2\text{Se}$.

Вычислено (%): C, 28.02; H, 2.35; Br, 46.60; Se, 23.03.

Синтез эндо,эндо-2,6-дихлор-9-селенобицикло[3.3.1]нона-3,7-диена (17)



Метод 1 получения соединения **17**. К раствору циклооктатетраена 0.11 г (1 ммоль) в 30 мл хлористого метилена по каплям добавляли раствор дихлорида селена 0.15 г (1 ммоль) в 30 мл хлористого метилена в течение 10 минут при охлаждении до $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Реакционную смесь перемешивали 8 часов, фильтровали, растворитель удаляли на роторном испарителе, сушили в вакууме до постоянной массы. Общий выход: 0.23 г, содержание продукта **X** 89%_{масс}, выход продукта 79 %, желтое масло.

Метод 2 получения соединения **17**. К раствору эндо,эндо-2,6-диацетокси-9-селенобицикло[3.3.1]нона-3,7-диена **20** 0.15 г (0.5 ммоль) в 10 мл четырёххлористого углерода добавляли хлороводородную кислоту (концентрированную) 0.1 мл. Реакционную смесь перемешивали 24 часа при комнатной температуре. Органическую фазу отделяли, промывали водой (3x2 мл), сушили над Na_2SO_4 , фильтровали, растворитель удаляли на роторном испарителе, сушили в вакууме.

Выход: 0.13 г (99 %), светло-желтое аморфное вещество.

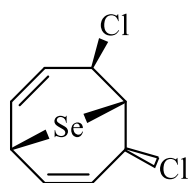
Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., J, Гц): 3.56–3.65 (м, 2H, SeCH); 5.19–5.26 (м, 2H, ClCH; $^3J_{\text{H-H}} = 5.6; 1.6$); 5.86–5.93 (м, 2H, HC=CH); 6.21–6.29 (м, 2H, HC=CH).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 29.12 (SeCH, $^1J_{\text{Se-C}} = 55.5$); 59.98 (ClCH); 128.82 (HC=CH); 131.80 (HC=CH).

Найдено (%): C, 37.80; H, 3.18; Cl, 27.97; Se, 31.14. $\text{C}_8\text{H}_8\text{Cl}_2\text{Se}$.

Вычислено (%): C, 37.83; H, 3.17; Cl, 27.91; Se, 31.09.

Синтез эндо,экзо-2,8-дихлор-9-селенобицикло[3.3.1]нона-3,6-диена (18)



Метод 1 получения соединения **18**. К раствору циклооктатетраена 0.11 г (1 ммоль) в 30 мл хлористого метилена по каплям добавляли раствор дихлорида селена 0.15 г (1 ммоль) в 30 мл хлористого метилена в течение 10 минут при нагревании до $40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Реакционную смесь перемешивали в течение 4 часов, фильтровали,

растворитель удаляли на роторном испарителе, сушили в вакууме до постоянной массы. Общий выход: 0.25 г, содержание продукта X 93%_{масс}, выход продукта 90 %, желтое масло.

Метод 2 получения соединения **18**. К раствору *эндо,экзо*-2-ацетокси-8-хлор-9-селенобицикло[3.3.1]нона-3,6-диена **22** 0.15 г (0.5 ммоль) в 10 мл четырёххлористого углерода добавляли хлороводородную кислоту (концентрированную) 0.1 мл. Реакционную смесь перемешивали 24 часа при комнатной температуре. Органическую фазу отделяли, промывали водой (3x2 мл), сушили над Na₂SO₄, фильтровали, растворитель удаляли на роторном испарителе, сушили в вакууме до постоянной массы.

Выход: 0.13 г (99 %), светло-желтое аморфное вещество.

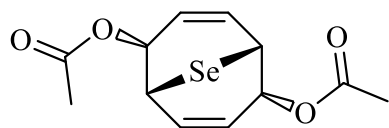
Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д., J, Гц): 3.49–3.58 (м, 1H, SeCH); 3.86–3.94 (м, 1H, SeCH); 4.87–4.93 (м, 1H, ClCH; ³J_{H-H} = 1.5; 3.8); 5.27–5.33 (м, 1H, ClCH; ³J_{H-H} = 5.9; 2.6); 5.62–5.67 (м, 1H, HC=CH); 5.87–5.93 (м, 1H, HC=CH); 6.18–6.26 (м, 1H, HC=CH); 6.32–6.41 (м, 1H, HC=CH).

Спектр ЯМР ¹³C (δ, м.д.): 22.60 (SeCH, ¹J_{Se-C} = 56.5); 41.74 (SeCH, ¹J_{Se-C} = 73.5); 52.35 (ClCH); 58.64 (ClCH); 128.48 (HC=CH); 130.74 (HC=CH); 133.02 (HC=CH); 134.25 (HC=CH).

Найдено (%):C, 37.88; H, 3.19; Cl, 27.87; Se, 31.04. C₈H₈Cl₂Se.

Вычислено (%):C, 37.83; H, 3.17; Cl, 27.91; Se, 31.09.

Синтез *эндо,эндо*-2,6-диацетокси-9-селенобицикло[3.3.1]нона-3,7-диена (**20**).



К раствору соединения **14** 20.17 г (0.5 ммоль) в 20 мл смеси хлористый метилен уксусная кислота (4: 1) добавили ацетат натрия 0.1 г (1.2 ммоль).

Реакционную смесь перемешивали в течение 6 часов при температуре 40 °C, смесь промывали водой (3x15), сушили CaCl₂, фильтровали, растворитель удаляли на роторном испарителе, сушили в вакууме.

Выход: 0.15 г (94 %), белые кристаллы.

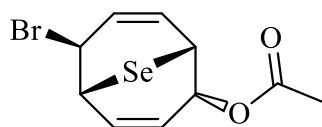
Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., J, Гц): 2.09 (6H, CH_3); 3.51–3.55 (м, 2H, SeCH); 5.68–5.84 (м, 2H, HC=CH); 5.90–5.93 (м, 2H, AcOCH ; $^3J_{\text{H-H}} = 5.9$; 1.9); 6.08–6.15 (м, 2H, HC=CH).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 21.20 (CH_3); 25.96 (SeCH , $^1J_{\text{Se-C}} = 55.2$); 74.10 (AcOCH); 129.38 (HC=CH); 129.84 (HC=CH); 170.51 (COO).

Найдено (%): C, 47.87; H, 4.70; Se, 26.19. $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Se}$.

Вычислено (%): C, 47.85; H, 4.69; O, 21.25; Se, 26.22.

Синтез эндо,экзо-2-ацетокси-6-бром-9-селенобицикло[3.3.1]нона-3,7-диена (21).



К раствору соединения **15** 20.17 г (0.5 ммоль) в 20 мл смеси хлористый метилен уксусная кислота (4: 1) добавляли ацетат натрия 0.1 г (1.2 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 6 часов при температуре 40 ° C, смесь промывали водой (3x15), сушили CaCl_2 , фильтровали, растворитель удаляли на роторном испарителе, сушили в вакууме.

Выход: 0.15 г (94 %), белые кристаллы.

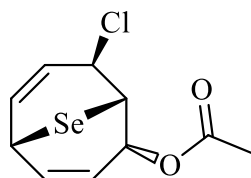
Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., J, Гц): 2.09 (3H, CH_3); 3.65–3.72 (м, 2H, SeCH); 4.38–4.42 (м, 1H, BrCH ; $^3J_{\text{H-H}} = 1.7$; 2.6); 5.51–5.56 (м, 1H, HC=CH); 5.74–5.79 (м, 1H, HC=CH); 5.96–6.03 (м, 1H, AcOCH ; $^3J_{\text{H-H}} = 6.1$; 2.1); 6.07–6.15 (м, 2H, HC=CH).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 21.14 (CH_3); 25.65 (SeCH , $^1J_{\text{Se-C}} = 55.4$); 35.03 (SeCH , $^1J_{\text{Se-C}} = 63.7$); 45.17 (BrCH); 72.62 (AcOCH); 127.22 (HC=CH); 129.70 (HC=CH); 130.18 (HC=CH); 130.68 (HC=CH); 170.35 (COO).

Найдено (%): C, 37.31; H, 3.43; Br, 24.88; Se, 24.58. $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{BrO}_2\text{Se}$.

Вычислено (%): C, 37.29; H, 3.44; Br, 24.81; O, 9.94; Se, 24.52.

Синтез эндо,экзо-2-ацетокси-8-хлор-9-селенобицикло[3.3.1]нона-3,6-диена (22)



К раствору соединения **18** 20.17 г (0.5 ммоль) в 20 мл смеси хлористый метилен - уксусная кислота (4: 1) добавили ацетат

натрия 0.1 г (1.2 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 6 часов при температуре 40 ° С, смесь промывали водой (3x15), сушили CaCl_2 , фильтровали, растворитель удаляли на ротаторном испарителе, сушили в вакууме.

Выход: 0.15 г (94 %), белые кристаллы.

Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., J, Гц): 2.17 (3H, CH_3); 3.45–3.54 (м, 1H, SeCH); 3.81–3.90 (м, 1H, SeCH); 4.56–4.60 (м, 1H, ClCH ; $^3J_{\text{H-H}} = 1.3$; 3.6); 5.39–5.44 (м, 1H, HC=CH); 5.79–5.86 (м, 1H, HC=CH); 5.90–5.95 (м, 1H, AcOCH ; $^3J_{\text{H-H}} = 6.0$; 2.6); 6.21–6.29 (м, 1H, HC=CH); 6.33–6.41 (м, 1H, HC=CH).

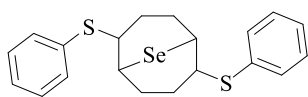
Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 21.26 (CH_3); 22.46 (SeCH , $^1J_{\text{Se-C}} = 56.5$); 39.13 (SeCH , $^1J_{\text{Se-C}} = 63.3$); 51.91 (ClCH); 71.17 (AcOCH); 126.29 (HC=CH); 130.63 (HC=CH); 133.92 (HC=CH); 135.16 (HC=CH); 170.06 (COO).

Найдено (%): C, 43.29; H, 3.97; Cl, 12.83; Se, 28.51. $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ClO}_2\text{Se}$.

Вычислено (%): C, 43.27; H, 3.99; Cl, 12.77; O, 11.53; Se, 28.44.

3.3 Синтез 2,6-дизамещённых-9-селенабицикло[3.3.1]нонанов на базе 1,5-циклооктадиена

Синтез 2,6-бис(фенилсульфанил)-9-селенобицикло[3.3.1]нонана (24).



К смеси элементарного селена (0.08 г, 1 ммоль) и дихлорметана (1 мл) добавили раствор брома (0.16 г, 1 ммоль) в дихлорметане (1 мл) и перемешивали смесь до растворения селена. Полученный раствор дибромида селена **23** (1 ммоль) в дихлорметане (2 мл) добавляли по каплям к раствору 1,5-циклооктадиена (0.108 г, 1 ммоль) в дихлорметане (12 мл) при перемешивании в течение 5 минут. Перемешивали смесь при комнатной температуре 6 ч. Затем к раствору добавляли по каплям при перемешивании раствор фенилмеркаптана (0.22 г, 2 ммоль) в ацетонитриле (8 мл), затем добавляли бикарбонат натрия (0.3 г, 3.5 ммоль) и перемешивали смесь при комнатной температуре 18 ч. Затем раствор декантировали от осадка,

растворитель отгоняли на роторном испарителе, остаток сушили в вакууме. Продукт очищен колоночной хроматографией на силикагеле (элюент – гексан). Выход 0.37 г, 90%, светло-желтое масло.

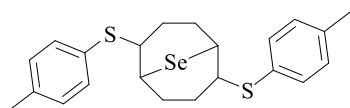
Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., J, Гц): 1.91–2.07 м (4H, CH_2CHS , CH_2CHSe), 2.08–2.18 м (2H, CH_2CHS), 2.68–2.74 м (2H, CH_2CHSe), 2.90–2.97 м (2H, CHS), 3.98–4.06 м (2H, CHSe), 7.21–7.28 м (6H, CHAr), 7.31–7.36 м (4H, CHAr).

Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ С, м. д.: 28.9 (CH_2CH), 29.2 (CH_2CH), 29.6 (CHSe), 52.2 (CHS), 127.5 (CHAr), 129.1 (CHAr), 132.2 (CHAr), 135.0 (CAr).

Найдено, %: С 59.42; Н 5.31; S 15.72; Se 19.61. $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{S}_2\text{Se}$.

Вычислено, %: С 59.24; Н 5.47; S 15.82; Se 19.47. M 405.48.

Синтез 2,6-бис[(4-метилфенил)сульфанил]-9-селенобицикло[3.3.1]нонана (25).



К смеси элементарного селена (0.08 г, 1 ммоль) и дихлорметана (1 мл) добавили раствор брома (0.16 г, 1 ммоль) в дихлорметане (1 мл) и перемешивали смесь до растворения селена. Полученный раствор дибромида селена **23** (1 ммоль) в дихлорметане (2 мл) добавляли по каплям к раствору 1,5-циклооктадиена (0.108 г, 1 ммоль) в дихлорметане (12 мл) при перемешивании в течение 5 минут. Перемешивали смесь при комнатной температуре 6 ч. Затем к раствору добавляли по каплям при перемешивании раствор п-толилтиола (0.25 г, 2 ммоль) в ацетонитриле (8 мл), затем добавляли бикарбонат натрия (0.3 г, 3.5 ммоль) и перемешивали смесь при комнатной температуре 18 ч. Затем раствор декантировали от осадка, растворители отгоняли на роторном испарителе и сушили продукты в вакууме. Продукт очищен колоночной хроматографией на силикагеле (элюент – гексан). Выход 0.40 г, 91%, светло-желтое масло.

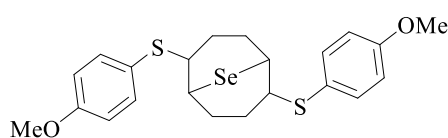
Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., J, Гц): 1.89–2.04 м (4H, CH_2), 2.06–2.15 м (2H, CH_2), 2.35 с (6H, CH_3), 2.65–2.73 м (2H, CH_2), 2.89–2.95 м (2H, CHS), 3.95–4.05 м (2H, CHSe), 7.19 д (4H, CHAr, $^3J_{\text{H-H}} = 8.2$ Гц), 7.37 д (4H, CHAr, $^3J_{\text{H-H}} = 8.2$ Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ С, м. д.: 21.1 (CH_3), 28.4 (CH_2CH), 28.9 (CH_2CH), 29.6 (CHSe), 51.9 (CHS), 129.5 (CHAr), 129.9 (CHAr), 133.1 (CAr), 135.8 (CAr).

Найдено, %: С 60.56; Н 5.92; S 15.01; Se 18.42. $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{S}_2\text{Se}$.

Вычислено, %: С 60.95; Н 6.04; S 14.79; Se 18.21. M 433.53.

Синтез 2,6-бис[(4-метоксифенил)сульфанил]-9-селенобицикло[3.3.1]нонана (26).



К смеси элементарного селена (0.08 г, 1 ммоль) и дихлорметана (1 мл) добавили раствор брома (0.16 г, 1 ммоль) в дихлорметане (1 мл) и перемешивали смесь до растворения селена. Полученный раствор дибромида селена **23** (1 ммоль) в дихлорметане (2 мл) добавляли по каплям к раствору 1,5-циклооктадиена (0.108 г, 1 ммоль) в дихлорметане (12 мл) при перемешивании в течение 5 минут. Перемешивали смесь при комнатной температуре 6 ч. Затем к раствору добавляли по каплям при перемешивании раствор 4-метоксифенилтиола (0.28 г, 2 ммоль) в ацетонитриле (8 мл), затем добавляли бикарбонат натрия (0.3 г, 3.5 ммоль) и перемешивали смесь при комнатной температуре 18 ч. Затем раствор декантировали от осадка, растворители отгоняли на роторном испарителе и сушили продукты в вакууме.

Продукт очищен колоночной хроматографией на силикагеле (элюент – гексан).

Выход 0.43 г, 93%, светло-желтое масло.

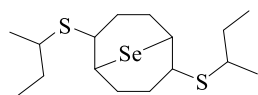
Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., J, Гц): 1.87–2.01 м (4H, CH_2), 2.06–2.15 м (2H, CH_2), 2.65–2.73 м (2H, CH_2), 2.89–2.95 м (2H, CHS), 3.77 с (6H, OCH_3), 3.95–4.05 м (2H, CHSe), 6.89 д (4H, CHAr , $^3J_{\text{H-H}} = 8.8$ гц), 7.35 д (4H, CHAr , $^3J_{\text{H-H}} = 8.8$ гц).

Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ С, м. д.: 28.4 (CH_2CH), 28.9 (CH_2CH), 29.7 (CHSe), 51.8 (CHS), 55.3 (OCH_3), 114.5 (CHAr), 126.9 (CHAr), 133.1 (CHAr), 158.8 (OAr).

Найдено, %: С 57.56; Н 5.81; S 12.56; Se 17.14. $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{S}_2\text{Se}$.

Вычислено, %: С 56.76; Н 5.63; S 13.78; Se 16.96. M 433.53.

Синтез 2,6-бис(втор-бутилсульфанил)-9-селенобицикло[3.3.1]нонана (27).



К смеси элементарного селена (0.08 г, 1 ммоль) и дихлорметана (1 мл) добавили раствор брома (0.16 г, 1 ммоль) в дихлорметане (1 мл) и перемешивали смесь до растворения селена. Полученный раствор дибромида селена **23** (1 ммоль) в дихлорметане (2 мл) добавляли по каплям к раствору 1,5-циклооктадиена (0.108 г, 1 ммоль) в дихлорметане (12 мл) при перемешивании в течение 5 минут. Перемешивали смесь при комнатной температуре 6 ч. Затем к раствору добавляли по каплям при перемешивании раствор втор-бутилтиола (0.18 г, 2 ммоль) в ацетонитриле (8 мл), затем добавляли бикарбонат натрия (0.3 г, 3.5 ммоль) и перемешивали смесь при комнатной температуре 18 ч. Затем раствор декантировали от осадка, растворители отгоняли на роторном испарителе и сушили продукты в вакууме. Продукт очищен колоночной хроматографией на силикагеле (элюент – гексан). Выход 0.34 г, 93%, светло-желтое масло.

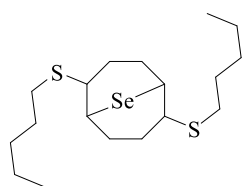
Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., J, Гц): 1.06 д (6H, CH_3 , $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$ Гц), 1.12 д (6H, CH_3 , $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Гц), 1.27–1.36 м (2H, CH_2), 1.45–1.53 м (2H, CH_2), 1.78–1.89 м (2H, CH_2CHS), 1.94–2.04 м (2H, CH_2CHSe), 2.13–2.24 м (2H, CH_2CHS), 2.60–2.72 м (2H, CH_2CHSe), 2.89–3.01 м (4H, CHS), 3.48–3.55 м (2H, CHSe).

Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ С, м. д.: 11.4 (CH_3), 21.3 (CH_3), 29.3 (CH_2), 30.0 (CH_2), 30.1 (CHSe), 30.2 (CH_2), 44.0 (CHS), 48.2 (CHS).

Найдено, %: С 52.75; Н 8.42; S 17.29; Se 21.42. $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{S}_2\text{Se}$.

Вычислено, %: С 52.58; Н 8.27; S 17.55; Se 21.60. М 365.50.

Синтез 2,6-бис(пентилсульфанил)-9-селенобицикло[3.3.1]нонана (28).



К смеси элементарного селена (0.08 г, 1 ммоль) и дихлорметана (1 мл) добавили раствор брома (0.16 г, 1 ммоль) в дихлорметане (1 мл) и перемешивали смесь до растворения селена. Полученный раствор дибромида селена **23** (1 ммоль) в дихлорметане (2 мл) добавляли по каплям к раствору 1,5-циклооктадиена (0.108 г, 1 ммоль) в дихлорметане (12 мл) при перемешивании в течение 5 минут.

Перемешивали смесь при комнатной температуре 6 ч. Затем к раствору добавляли по каплям при перемешивании раствор пентилтиола (0.21 г, 2 ммоль) в ацетонитриле (8 мл), затем добавляли бикарбонат натрия (0.3 г, 3.5 ммоль) и перемешивали смесь при комнатной температуре 18 ч. Затем раствор декантировали от осадка, растворители отгоняли на роторном испарителе и сушили продукты в вакууме. Продукт очищен колоночной хроматографией на силикагеле (элюент – гексан).

Выход 0.37 г, 94%, светло-желтое масло.

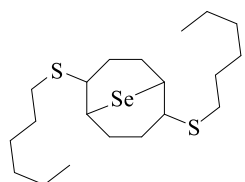
Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., J, Гц): 0.88 т (6H, CH_3 , $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$ Гц), 1.25–1.36 м (8H, CH_2), 1.44–1.50 м (4H, CH_2), 1.79–1.88 м (2H, CH_2), 1.93–2.03 м (2H, CH_2), 2.12–2.22 м (2H, CH_2), 2.40–2.52 м (4H, SCH_2), 2.63–2.75 м (2H, CH_2), 2.95–3.06 м (2H, CHS), 3.54–3.59 м (2H, CHSe).

Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δC , м. д.: 14.2 (CH_3), 22.4 (CH_2), 29.1 (CH_2), 30.0 (CH_2), 30.1 (CHSe), 30.2 (CH_2), 30.8 (CH_2), 36.2 (SCH_2), 48.2 (CHS).

Найдено, %: C 55.13; H 8.91; S 16.14; Se 19.86. $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{S}_2\text{Se}$.

Вычислено, %: C 54.93; H 8.71; S 16.30; Se 20.06. M 393.56.

Синтез 2,6-бис(гексилсульфанил)-9-селенобицикло[3.3.1]нонана (29).



К смеси элементарного селена (0.08 г, 1 ммоль) и дихлорметана (1 мл) добавили раствор брома (0.16 г, 1 ммоль) в дихлорметане (1 мл) и перемешивали смесь до растворения селена. Полученный раствор дибромида селена **23** (1 ммоль) в дихлорметане (2 мл) добавляли по каплям к раствору 1,5-циклооктадиена (0.108 г, 1 ммоль) в дихлорметане (12 мл) при перемешивании в течение 5 минут. Перемешивали смесь при комнатной температуре 6 ч. Затем к раствору добавляли по каплям при перемешивании раствор гексилтиола (0.24 г, 2 ммоль) в ацетонитриле (8 мл), затем добавляли бикарбонат натрия (0.3 г, 3.5 ммоль) и перемешивали смесь при комнатной температуре 18 ч. Затем раствор декантировали от осадка, растворители отгоняли на роторном испарителе и сушили продукты в вакууме. Продукт очищен колоночной хроматографией на силикагеле (элюент – гексан).

Выход 0.39 г, 92%, светло-желтое масло.

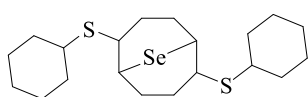
Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., J, Гц): 0.91 т (6H, CH_3 , $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$ Гц), 1.21–1.39 м (12H, CH_2), 1.43–1.57 м (4H, CH_2), 1.74–1.89 м (2H, CH_2CHS), 1.91–2.01 м (2H, CH_2CHSe), 2.12–2.22 м (2H, CH_2), 2.41–2.58 м (4H, CH_2S), 2.66–2.77 м (2H, CH_2), 2.95–3.05 м (2H, CHS), 3.52–3.59 м (2H, CHSe).

Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δC , м. д.: 13.9 (CH_3), 22.3 (CH_2), 29.2 (CH_2), 29.9 (CH_2), 30.1 (CHSe), 30.3 (CH_2), 31.8 (CH_2), 32.9 (CH_2), 35.7 (SCH_2), 48.5 (CHS).

Найдено, %: C 57.26; H 8.89; S 15.42; Se 18.54. $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{S}_2\text{Se}$.

Вычислено, %: C 56.98; H 9.08; S 15.21; Se 18.73. M 421.61.

Синтез 2,6-бис(циклогексилсульфанил)-9-селенобицикло[3.3.1]нонана (30).



К смеси элементарного селена (0.08 г, 1 ммоль) и дихлорметана (1 мл) добавили раствор брома (0.16 г, 1 ммоль) в дихлорметане (1 мл) и перемешивали смесь до растворения селена. Полученный раствор дибромида селена **23** (1 ммоль) в дихлорметане (2 мл) добавляли по каплям к раствору 1,5-циклооктадиена (0.108 г, 1 ммоль) в дихлорметане (12 мл) при перемешивании в течение 5 минут. Перемешивали смесь при комнатной температуре 6 ч. Затем к раствору добавляли по каплям при перемешивании раствор циклогексилтиола (0.24 г, 2 ммоль) в ацетонитриле (8 мл), затем добавляли бикарбонат натрия (0.3 г, 3.5 ммоль) и перемешивали смесь при комнатной температуре 18 ч. Затем раствор декантировали от осадка, растворители отгоняли на ротаторном испарителе и сушили продукты в вакууме. Продукт очищен колоночной хроматографией на силикагеле (элюент – гексан).

Выход 0.38 г, 90%, светло-желтое масло.

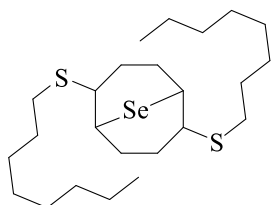
Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., J, Гц): 1.28–1.39 м (4H, CH_2), 1.53–1.77 м (16H, CH_2), 1.78–1.87 м (2H, CH_2CHS), 1.89–1.97 м (2H, CH_2CHSe), 2.11–2.21 м (2H, CH_2CHS), 2.41–2.53 м (2H, CH_2CHSe), 2.69–2.80 м (2H, CHS), 2.93–3.01 м (2H, CHS), 3.52–3.58 м (2H, CHSe).

Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δC , м. д.: 25.6 (CH_2), 26.0 (CH_2), 29.3 (CH_2), 29.9 (CHSe), 30.1 (CH_2), 33.7 (CH_2), 47.6 (CHS), 48.9 (CHS).

Найдено, %: C 57.28; H 8.09; S 15.19; Se 19.13. $C_{20}H_{34}S_2Se$.

Вычислено, %: C 57.53; H 8.21; S 15.36; Se 18.91. M 417.58.

Синтез 6-бис(октилсульфанил)-9-селенобицикло[3.3.1]нонана (31).



К смеси элементного селена (0.08 г, 1 ммоль) и дихлорметана (1 мл) добавили раствор брома (0.16 г, 1 ммоль) в дихлорметане (1 мл) и перемешивали смесь до растворения селена. Полученный раствор дибромида селена **23** (1 ммоль) в дихлорметане (2 мл) добавляли по каплям к раствору 1,5-циклооктадиена (0.108 г, 1 ммоль) в дихлорметане (12 мл) при перемешивании в течение 5 минут. Перемешивали смесь при комнатной температуре 6 ч. Затем к раствору добавляли по каплям при перемешивании раствор октилтиола (0.29 г, 2 ммоль) в ацетонитриле (8 мл), затем добавляли бикарбонат натрия (0.3 г) и перемешивали смесь при комнатной температуре 18 ч. Затем раствор декантировали от осадка, растворители отгоняли на роторном испарителе и сушили продукты в вакууме. Продукт очищен колоночной хроматографией на силикагеле (элюент – гексан).

Выход 0.43 г, 90%, светло-желтое масло.

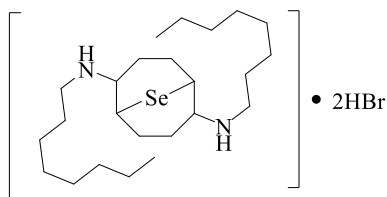
Спектр ЯМР 1H (δ , м.д., J, Гц): 0.87 т (6H, CH_3 , $^3J_{H-H} = 6.7$ Гц), 1.19–1.43 м (20H, CH_2), 1.44–1.58 м (4H, CH_2), 1.73–1.85 м (2H, CH_2), 1.91–1.98 м (2H, CH_2), 2.11–2.21 м (2H, CH_2), 2.39–2.51 м (4H, CH_2S), 2.65–2.73 м (2H, CH_2), 2.94–3.01 м (2H, CHS), 3.52–3.58 м (2H, $CHSe$).

Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ C, м. д.: 14.1 (CH_3), 22.7 (CH_2), 27.9 (CH_2), 29.1 (CH_2), 29.2 (CH_2), 29.4 (CH_2), 30.1 ($CHSe$), 31.5 (CH_2), 32.4 (CH_2), 33.1 (CH_2), 34.1 (CH_2S), 48.3 (CHS).

Найдено, %: C 60.07; H 9.89; S 13.24; Se 16.34. $C_{24}H_{46}S_2Se$.

Вычислено, %: C 60.34; H 9.71; S 13.42; Se 16.53. M 477.71.

**Синтез 2,6-бис(окт-1-иламино)-9-селенобицикло[3.3.1]нонана
дигидробромида (32).**



К смеси элементарного селена (0.08 г, 1 ммоль) и дихлорметана (5 мл) по каплям добавили раствор брома (0.16 г, 1 ммоль) в дихлорметане (5 мл), реакционную смесь перемешивали в течение 1 часа.

Полученный раствор дибромида селена **23** (1 ммоль) в дихлорметане (10 мл) по каплям добавляли к раствору 1,5-циклооктадиена (0.108 г, 1 ммоль) в дихлорметане (10 мл) в течение 5 минут. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 6 ч. К реакционной смеси по каплям добавляли раствор октил-1-амина (0.26 г, 2 ммоль) в ацетонитриле (10 мл), перемешивали в течение 12 ч. при комнатной температуре. Растворитель удаляли на ротаторном испарителе, остаток промывали хлористым метиленом (3x10 мл), остаток сушили в вакууме до постоянной массы.

Выход 0.58 г, 96%, белый порошок.

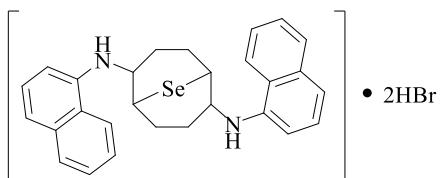
Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., J, Гц): 0.76 т (6H, CH_3); 1.12–1.32 м (20H, CH_2); 1.53–1.64 м (4H, CH_2); 1.86–2.00 м (2H, CH_2); 2.15–2.25 м (2H, CH_2); 2.34–2.52 м (4H, CH_2); 2.94–3.03 м (4H, NCH_2); 3.18–3.23 м (2H, SeCH); 3.99–4.06 м (2H, NCH).

Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 14.42 (CH_3); 22.52 (CH_2); 24.84 (CH_2); 25.53 (CH_2); 26.01 (CH_2); 26.53 (CH_2); 27.70 (CH_2); 28.89 (CH_2); 28.93 (CH_2); 31.61 (CHSe); 44.79 (CH_2N); 60.11 (CHN).

Найдено (%): C, 47.58; H, 8.34; N, 4.63; Br, 26.44; Se, 13.09. $\text{C}_{24}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{Br}_2\text{Se}$.

Вычислено (%): C, 47.61; H, 8.32; N, 4.63; Br, 26.39; Se, 13.04.

**Синтез 2,6-бис(нафт-1-иламино)-9-селенобицикло[3.3.1]нонана
дигидробромида (33).**



К смеси элементарного селена (0.08 г, 1 ммоль) и дихлорметана (5 мл) по каплям добавили раствор брома (0.16 г, 1 ммоль) в дихлорметане (5 мл), реакционную смесь перемешивали в течение 1

часа. Полученный раствор дибромида селена **23** (1 ммоль) в дихлорметане (10 мл) по каплям добавляли к раствору 1,5-циклооктадиена (0.108 г, 1 ммоль) в дихлорметане (10 мл) в течение 5 минут. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 6 ч. К реакционной смеси по каплям добавляли раствор нафтиламина-1 (0.29 г, 2 ммоль) в ацетонитриле (10 мл), перемешивали в течение 12 ч. при комнатной температуре. Растворитель удаляли на ротаторном испарителе, остаток промывали хлористым метиленом (3x10 мл), остаток сушили в вакууме до постоянной массы.

Выход 0.61 г, 97%, белый порошок.

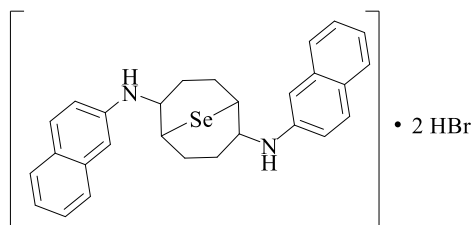
Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., J, Гц): 1.96–2.05 м (2H, CH_2); 2.16–2.27 м (2H, CH_2); 2.55–2.61 м (2H, CH_2); 2.72–2.81 м (2H, CH_2); 3.21–3.30 м (2H, SeCH); 4.35–4.41 м (2H, NCH); 6.72–6.83 м (2H, CHAr); 7.31–7.40 м (4H, CHAr); 7.48–7.54 м (4H, CHAr); 7.82–7.87 м (2H, CHAr); 8.32–8.37 м (2H, CHAr).

Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 27.40 (CH_2); 27.43 (CH_2); 28.24 (CHSe); 55.46 (CHN); 109.62 (HCAr); 121.33 (HCAr); 122.40 (HCAr); 124.72 (HCAr); 126.06 (CAr); 126.65 (HCAr); 126.89 (HCAr); 128.97 (HCAr); 134.82 (CAr); 134.86 (CAr).

Найдено (%): C, 53.13; H, 4.78; N, 4.41; Br, 25.27; Se, 12.49. $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{Br}_2\text{Se}$.

Вычислено (%): C, 53.10; H, 4.77; N, 4.42; Br, 25.23; Se, 12.47.

Синтез 2,6-бис(нафт-2-иламино)-9-селенобицикло[3.3.1]нонана дигидробромида (**34**).



К смеси элементного селена (0.079 г, 1 ммоль) и дихлорметана (5 мл) по каплям добавили раствор брома (0.16 г, 1 ммоль) в дихлорметане (5 мл), реакционную смесь перемешивали в течение 1 часа. Полученный раствор дибромида селена **23** (1 ммоль) в дихлорметане (10 мл) по каплям добавляли к раствору 1,5-циклооктадиена (0.108 г, 1 ммоль) в дихлорметане (10 мл) в течение 5 минут. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 6 ч. К реакционной смеси по каплям добавляли раствор нафтиламина-2 (0.29 г, 2

ммоль) в ацетонитриле (10 мл), перемешивали в течение 12 ч. при комнатной температуре. Растворитель удаляли на роторном испарителе, остаток промывали хлористым метиленом (3x10 мл), остаток сушили в вакууме до постоянной массы.

Выход 0.60 г, 94%, белый порошок.

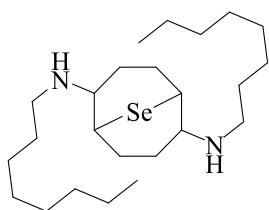
Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.03–2.12 м (2H, CH_2); 2.16–2.24 м (2H, CH_2); 2.34–2.48 м (2H, CH_2); 2.78–2.89 м (2H, CH_2); 3.09–3.18 м (2H, SeCH); 4.31–4.48 м (2H, NCH); 7.35–7.42 м (2H, CHAr); 7.43–7.51 м (4H, CHAr); 7.52–7.62 м (2H, CHAr); 7.78–7.87 м (4H, CHAr); 7.88–7.95 м (2H, CHAr).

Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 26.80 (CH_2); 27.19 (CH_2); 28.10 (CHSe); 60.68 (CHN); 109.54 (HCAr); 121.41 (HCAr); 125.03 (CAr); 127.26 (HCAr); 127.33 (HCAr); 128.08 (HCAr); 129.95 (HCAr); 130.18 (CAr); 134.11 (HCAr); 137.97 (CAr).

Найдено (%): C, 53.12; H, 4.79; N, 4.40; Br, 25.24; Se, 12.51. $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{Br}_2\text{Se}$.

Вычислено (%): C, 53.10; H, 4.77; N, 4.42; Br, 25.23; Se, 12.47.

Синтез 2,6-бис(окт-1-иламино)-9-селенобицикло[3.3.1]нонана (35)



К смеси элементарного селена (0.08 г, 1 ммоль) и дихлорметана (5 мл) по каплям добавили раствор брома (0.16 г, 1 ммоль) в дихлорметане (5 мл), реакционную смесь перемешивали в течение 1 часа. Полученный раствор дибромида селена **23** (1 ммоль) в дихлорметане (10 мл) по каплям добавляли к раствору 1,5-циклооктадиена (0.108 г, 1 ммоль) в дихлорметане (10 мл) в течение 5 минут. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 6 ч. К реакционной смеси по каплям добавляли раствор октил-1-амина (0.26 г, 2 ммоль) в ацетонитриле (10 мл) и NaHCO_3 (0.21 г, 2.5 ммоль), перемешивали в течение 12 ч. при комнатной температуре. Растворитель удаляли на роторном испарителе, продукты экстрагировали в системе хлористый метилен/вода, органические фракции объединяли, растворитель удаляли на роторном испарителе, остаток сушили в вакууме до постоянной массы.

Выход 0.44 г, 99%, белый порошок.

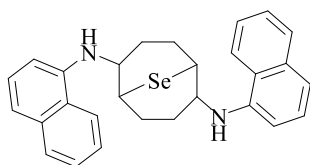
Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., J, Гц): 0.87 т (6H, CH_3); 1.18–1.35 м (20H, CH_2); 1.37–1.51 м (6H, CH_2 , NH); 1.54–1.68 м (2H, CH_2); 1.88–1.96 м (2H, CH_2); 2.17–2.28 м (2H, CH_2); 2.49–2.59 м (4H, NCH_2); 2.60–2.71 м (2H, CH_2); 2.93–3.01 м (2H, SeCH); 3.30–3.39 м (2H, NCH).

Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 14.23 (CH_3); 22.77 (CH_2); 27.52 (CH_2); 27.87 (CH_2); 29.38 (CH_2); 29.51 (CH_2); 29.62 (CH_2); 30.55 (CH_2); 30.89 (CH_2); 31.94 (CHSe); 46.97 (CH_2N); 59.97 (CHN).

Найдено (%): C, 64.94; H, 10.89; N, 6.34; Se, 17.85. $\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{Se}$.

Вычислено (%): C, 64.98; H, 10.91; N, 6.31; Se, 17.80.

Синтез 2,6-бис(нафт-1-иламино)-9-селенобицикло[3.3.1]нонана (36).



К смеси элементарного селена (0.079 г, 1 ммоль) и дихлорметана (5 мл) по каплям добавили раствор брома (0.16 г, 1 ммоль) в дихлорметане (5 мл), реакционную смесь перемешивали в течение 1 часа. Полученный раствор дибромида селена **23** (1 ммоль) в дихлорметане (10 мл) по каплям добавляли к раствору 1,5-циклооктадиена (0.108 г, 1 ммоль) в дихлорметане (10 мл) в течение 5 минут. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 6 ч. К реакционной смеси по каплям добавляли раствор нафтиламина-1 (0.29 г, 2 ммоль) в ацетонитриле (10 мл) и NaHCO_3 (0.21 г, 2.5 ммоль), перемешивали в течение 12 ч. при комнатной температуре. Растворитель удаляли на роторном испарителе, продукты экстрагировали в системе хлористый метилен/вода, органические фракции объединяли, растворитель удаляли на роторном испарителе, остаток сушили в вакууме до постоянной массы.

Выход 0.46 г, 98%, белый порошок.

Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., J, Гц): 2.05–2.19 (м, 2H, CH_2); 2.22–2.31 (м, 2H, CH_2); 2.35–2.47 (м, 2H, CH_2); 2.66–2.76 (м, 2H, CH_2); 3.33–3.43 (м, 2H, SeCH); 4.49 с (2H, NH); 4.51–4.60 (м, 2H, NCH); 6.65–6.73 (м, 2H, CHAr); 7.24–7.30 (м, 2H, CHAr); 7.34–7.41 (м, 2H, CHAr); 7.44–7.54 (м, 4H, CHAr); 7.79–7.89 (м, 4H,

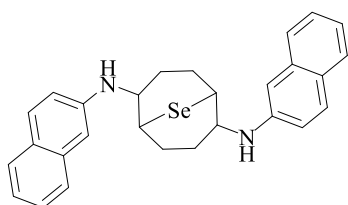
CHAr).

Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 28.04 (CH_2); 28.37 (CH_2); 30.59 (CHSe); 55.63 (CHN); 105.86 (NCAr); 109.70 (HCAr); 117.80 (HCAr); 119.66 (HCAr); 123.54 (CAr); 124.96 (HCAr); 125.95 (HCAr); 126.74 (HCAr); 129.04 (HCAr); 134.76 (CAr).

Найдено (%): C, 71.34; H, 5.97; N, 5.92; Se, 16.80. $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{Se}$.

Вычислено (%): C, 71.33; H, 5.99; N, 5.94; Se, 16.75.

Синтез 2,6-бис(нафт-2-иламино)-9-селенобицикло[3.3.1]нонана (37).



К смеси элементарного селена (0.079 г, 1 ммоль) и дихлорметана (5 мл) по каплям добавили раствор брома (0.16 г, 1 ммоль) в дихлорметане (5 мл), реакционную смесь перемешивали в течение 1 часа. Полученный раствор дибромида селена **23** (1 ммоль) в дихлорметане (10 мл) по каплям добавляли к раствору 1,5-циклооктадиена (0.108 г, 1 ммоль) в дихлорметане (10 мл) в течение 5 минут. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 6 ч. К реакционной смеси по каплям добавляли раствор нафтиламина-2 (0.29 г, 2 ммоль) в ацетонитриле (10 мл) и NaHCO_3 (0.21 г, 2.5 ммоль), перемешивали в течение 12 ч. при комнатной температуре. Растворитель удаляли на роторном испарителе, продукты экстрагировали в системе хлористый метилен/вода, органические фракции объединяли, растворитель удаляли на роторном испарителе, остаток сушили в вакууме до постоянной массы.

Выход 0.45 г, 96%, белый порошок.

Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., J, Гц): 1.82–1.94 м (2H, CH_2); 2.15–2.24 м (2H, CH_2); 2.33–2.44 м (2H, CH_2); 2.60–2.69 м (2H, CH_2); 3.28–3.37 м (2H, SeCH); 3.96 с (2H, NH); 4.41–4.52 м (2H, NCH); 6.83–6.87 м (2H, CHAr); 6.89–6.94 м (2H, CHAr); 7.19–7.26 м (2H, CHAr); 7.35–7.42 м (2H, CHAr); 7.59–7.83 м (6H, CHAr).

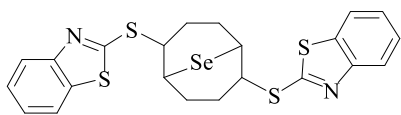
Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 28.15 (CH_2); 28.18 (CH_2); 30.56 (CHSe); 55.46 (CHN); 105.75 (NCAr); 118.16 (HCAr); 122.37 (HCAr); 126.01 (HCAr); 126.65 (HCAr);

127.70 (CAr); 127.77 (HCAr); 129.46 (HCAr); 135.29 (HCAr); 143.88 (CAr).

Найдено (%): C, 71.36; H, 5.98; N, 5.95; Se, 16.78. $C_{28}H_{28}N_2Se$.

Вычислено (%): C, 71.33; H, 5.99; N, 5.94; Se, 16.75.

Синтез 2,6-бис(бензо[d]тиазол-2-илтио)-9-селенобицикло[3.3.1]нонана (38)



К раствору 2,6-дибром-9-селенобицикло[3.3.1]нонана **23** (0.174 г, 0.5 ммоль) в ацетонитриле (15 мл) добавляли по каплям при перемешивании раствор 2-меркаптобензо-1,3-тиазола (0.17 г, 1 ммоль) в ацетонитриле (10 мл) и $NaHCO_3$ (0.1 г, 1.2 ммоль), реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре 12 ч. Растворитель удаляли на роторном испарителе, продукты экстрагировали в системе хлористый метилен/вода, органические фракции объединяли, растворитель удаляли на роторном испарителе, остаток сушили в вакууме до постоянной массы.

Выход 0.23 г, 89%, белый порошок.

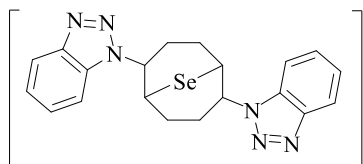
Спектр ЯМР 1H (δ , м.д., J, Гц): 2.10–2.25 м (2H, CH_2); 2.29–2.38 м (2H, CH_2); 2.44–2.58 м (2H, CH_2); 2.83–2.91 м (2H, CH_2); 3.45–3.56 м (2H, SeCH); 4.98–5.08 м (2H, SCH); 7.28–7.37 м (2H, CHAr); 7.39–7.47 м (2H, CHAr); 7.73–7.78 м (2H, CHAr); 7.87–7.91 м (2H, CHAr).

Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 29.01 (CH_2); 29.62 (CH_2); 29.88 (CHSe); 52.32 (CHS); 121.06 (HCAr); 121.89 (HCAr); 124.57 (HCAr); 126.19 (HCAr); 135.43 (CAr); 153.36 (CAr); 165.02 (CAr).

Найдено (%): C, 50.83; H, 3.88; N, 5.38; S, 24.73; Se, 15.24. $C_{22}H_{20}N_2S_4Se$.

Вычислено (%): C, 50.85; H, 3.88; N, 5.39; S, 24.68; Se, 15.20.

Синтез 2,6-бис(бензо[d]тризол-1-ил)-9-селенобицикло[3.3.1]нонана дигидробромида (39)



К раствору 2,6-дибром-9-селенобицикло[3.3.1]нонана **23** (0.174 г, 0.5 ммоль) в ацетонитриле (15 мл) добавляли по

каплям при перемешивании раствор бензотриазола (0.12 г, 1 ммоль) в ацетонитриле (10 мл), реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре 12 ч. Растворитель удаляли на роторном испарителе, остаток промывали хлористым метиленом (3x10 мл), остаток сушили в вакууме до постоянной массы.

Выход 0.27 г, 92%, белый порошок.

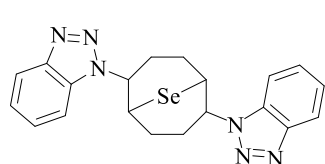
Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., J, Гц): 2.13–2.22 м (2H, CH_2); 2.31–2.42 м (2H, CH_2); 2.45–2.58 м (2H, CH_2); 3.27–3.45 м (2H, CH_2); 3.46–3.55 м (2H, SeCH); 6.17–6.27 м (2H, NCH); 7.49–7.54 м (2H, CHAr); 7.79–7.84 м (2H, CHAr); 7.85–7.89 м (2H, CHAr); 8.09–8.16 м (2H, CHAr).

Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 26.95 (CH_2); 29.57 (CH_2); 30.12 (CHSe); 60.61 (CHN); 111.30 (HCAr); 119.64 (HCAr); 124.80 (HCAr); 127.82 (HCAr); 132.96 (CAr); 145.52 (CAr).

Найдено (%): C, 41.06; H, 3.77; N, 14.29; Br, 27.34; Se, 13.52. $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{Br}_2\text{Se}$.

Вычислено (%): C, 41.05; H, 3.79; N, 14.36; Br, 27.31; Se, 13.49.

Синтез 2,6-бис(бензо[d]тризол-1-ил)-9-селенобицикло[3.3.1]нонана (40).



К раствору 2,6-дибром-9-селенобицикло[3.3.1]нонана **23** (0.174 г, 0.5 ммоль) ацетонитриле (15 мл) добавляли по каплям при

перемешивании раствор бензотриазола (0.12 г, 1 ммоль) в ацетонитриле (10 мл) и NaHCO_3 (0.1 г, 1.2 ммоль), реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре 12 ч. Растворитель удаляли на роторном испарителе, продукты экстрагировали в системе хлористый метилен/вода, органические фракции объединяли, растворитель удаляли на роторном испарителе, остаток сушили в вакууме до постоянной массы.

Выход 0.21 г, 98%, белый порошок.

Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., J, Гц): 2.34–2.41 м (2H, CH_2); 2.46–2.55 м (2H, CH_2); 2.70–2.79 м (2H, CH_2); 3.27–3.39 м (2H, SeCH); 3.84–3.99 м (2H, CH_2); 5.72–5.79 м (2H, NCH); 7.38–7.46 м (2H, CHAr); 7.50–7.57 м (2H, CHAr); 7.58–7.65 м (2H,

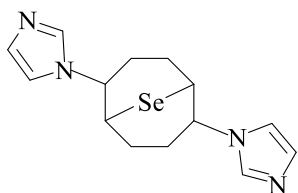
CHAr); 8.08–8.18 м (2H, CHAr).

Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 27.09 (CH_2); 29.98 (CH_2); 30.15 (CHSe); 61.31 (CHN); 109.29 (HCAr); 120.22 (HCAr); 124.24 (HCAr); 127.45 (HCAr); 132.65 (CAr); 145.86 (CAr).

Найдено (%): C, 56.78; H, 4.78; N, 19.81; Se, 18.59. $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{Se}$.

Вычислено (%): C, 56.74; H, 4.76; N, 19.85; Se, 18.65.

Синтез 2,6-бис(имидазол-1-ил)-9-селенобицикло[3.3.1]нонана (42)



К раствору 2,6-дибром-9-селенобицикло[3.3.1]нонана **23** (0.348 г, 1 ммоль) ацетонитриле (15 мл) добавляли по каплям при перемешивании раствор имидазола (0.14 г, 2 ммоль) в ацетонитриле (10 мл) и NaHCO_3 (0.21 г, 2.5 ммоль), реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре 12 ч. Растворитель удаляли на роторном испарителе, продукты экстрагировали в системе хлористый метилен/вода, органические фракции объединяли, растворитель удаляли на роторном испарителе, остаток сушили в вакууме до постоянной массы.

Выход 0.28 г, 86%, белый порошок.

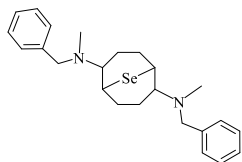
Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., J, Гц): 2.25–2.37 м (2H, CH_2); 2.43–2.58 м (4H, CH_2); 2.59–2.75 м (2H, CH_2); 3.08–3.15 м (2H, SeCH); 5.08–5.16 м (2H, CHN); 7.07–7.09 м (2H, CHAr); 7.14–7.16 м (2H, CHAr); 7.65–7.67 м (2H, CHAr).

Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 28.24 (CH_2); 29.18 (CH_2); 31.17 (CHSe); 60.16 (CHN); 109.74 (CHAr); 117.28 (CHAr); 135.83 (CHAr).

Найдено (%): C, 52.31; H, 5.64; N, 17.45; Se, 24.46. $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{Se}$.

Вычислено (%): C, 52.34; H, 5.65; N, 17.44; Se, 24.58.

Синтез 2,6-бис(N,N-бензилметиламино)-9-селенобицикло[3.3.1]нонана (43)



К раствору 2,6-дибром-9-селенобицикло[3.3.1]нонана **23** (0.174 г, 0.5 ммоль) ацетонитриле (15 мл) добавляли по каплям

при перемешивании раствор бензилметиламина (0.12 г, 1 ммоль) в ацетонитриле (10 мл) и NaHCO_3 (0.1 г, 1.2 ммоль), реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре 12 ч. Растворитель удаляли на роторном испарителе, продукты экстрагировали в системе хлористый метилен/вода, органические фракции объединяли, растворитель удаляли на роторном испарителе, остаток сушили в вакууме до постоянной массы.

Выход 0.21 г, 98%, оранжевое масло.

Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., J, Гц): 2.03–2.18 м (4H, CH_2); 2.27 с (6H, CH_3); 2.35–2.47 м (2H, CH_2); 2.86–2.93 м (2H, CH_2); 3.23–3.35 м (4H, SeCH , CHN); 3.56–3.61 м (2H, CH_2N); 3.78–3.84 м (2H, CH_2N); 7.22–7.28 м (2H, CHAr); 7.31–7.38 м (8H, CHAr).

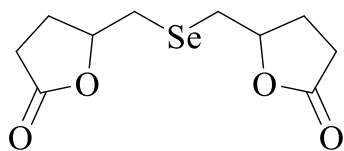
Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 27.60 (CH_2); 27.87 (CH_2); 29.38 (CH_2); 29.51 (CH_2); 29.62 (CH_2); 30.55 (CH_2); 28.68 (CHSe); 30.36 (CH_2); 38.83 (CH_3); 58.17 (CHN); 65.49 (CH_2N); 126.65 (CHAr); 128.12 (CHAr); 128.44 (CHAr); 140.19 (CHAr).

Найдено (%): C, 67.51; H, 7.55; N, 6.53; Se, 18.39. $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{Se}$.

Вычислено (%): C, 67.43; H, 7.53; N, 6.55; Se, 18.47.

3.4 Синтез бис(тетрагидрофуран-2-илметил)селенида и 1,1-дигалогенселенопиранов на основе реакций дигалогенидов селена с аллилуksусной кислотой и диэтил-2,2-диаллилмалонатом

Синтез 5,5'-(селенобис(метилен))бис(дигидрофуран-2(3H)-она (44)



К раствору 0.4 г (0.4 ммоль) аллилуksусной кислоты в 20 мл ацетонитрила при перемешивании по каплям добавили раствор 0.48 г (2 ммоль) дибромида селена в 10 мл ацетонитрила в течение 5 мин, реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 8 часов. Затем добавили 0.5 г (5.9 ммоль) NaHCO_3 и перемешивают при комнатной температуре в течение 16 часов. Реакционную смесь фильтровали, растворитель удалили на роторном испарителе, остаток сушили в вакууме.

Выход: 0.538 г (97%), бесцветная жидкость.

Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., J, Гц): 1.89–2.01 м (1H, CH_2); 2.32–2.41 м (1H, CH_2); 2.46–2.61 м (2H, CH_2); 2.83–2.94 м (2H, CH_2Se); 4.66–4.75 м (1H, CHO).

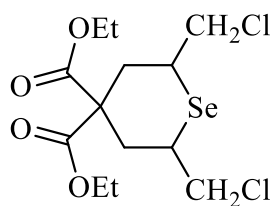
Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 27.57, 27.61 (CH_2); 28.72, 28.75 (CH_2); 29.18 ($^1J_{\text{Se-C}} = 68.8$, CH_2Se); 29.24 ($^1J_{\text{Se-C}} = 68.6$, CH_2Se); 79.91, 80.05 (CHO); 176.66, 176.69 (COO).

Масс-спектр, m/z (I_{rel} , %): 278 $[\text{M}]^+$ (7), 178 $[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2]^+$ (11), 99 $[\text{M}-\text{SeC}_5\text{H}_7\text{O}_2]^+$ (14), 85 $[\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2]^+$ (100).

Найдено, %: C 43.14; H 5.24; Se 28.74. $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Se}$.

Вычислено, %: C 43.33; H 5.09; Se 28.49

Синтез диэтил 2,6-бис(хлорметил)тетрагидро-4Н-селенопиран-4,4-дикарбоксилата (45)



К раствору 0.59 г (2.5 ммоль) диэтил-2,2-диаллилмалоната в 25 мл четыреххлористого углерода при комнатной температуре добавили по каплям при перемешивании раствор 0.38 г (2.5 ммоль) дихлорида селена в 15 мл четыреххлористого углерода. Смесь перемешивали в течение 24 часов. Фильтровали, растворитель удален на роторном испарителе, остаток сушат в вакууме.

Продукт выделен колоночной хроматографией на силикагеле с использованием (элюент – хлороформ).

Выход 0.83 г (81%), светло-жёлтая вязкая жидкость.

Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., J, Гц): 1.16-1.29 (6H, м, CH_3), 1.71-1.82 (2H, д.д. CH_2CCH_2), 2.82–2.89 (2H, д.д. CH_2CCH_2), 3.46-3.57 (2H, м, CHSe), 3.57–3.75 (4H, м, CH_2Cl), 4.12–4.22 (4H, м, CH_2CH_3).

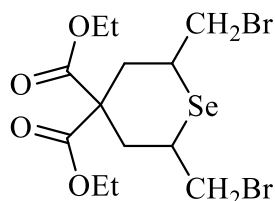
Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 14.19 (CH_3), 14.33 (CH_3), 34.75 (CHSe , $^1J_{\text{Se-C}} = 56.6$ гц), 35.79 (CH_2C), 47.98 (CH_2Cl), 55.78 (CH_2CCOO), 61.48 (CH_2O), 61.76 (CH_2O), 169.16 (COO), 170.26 (COO).

Спектр ЯМР ^{77}Se (CDCl_3), δ , м.д.: 297.0.

Найдено, %: C 39.97; H 5.13; Cl 18.34; Se 20.56. $C_{13}H_{20}O_4Cl_2Se$.

Вычислено, %: C 40.02; H 5.17; Cl 18.17; Se 20.24.

**Синтез диэтил 2,6-бис(бромметил)тетрагидро-4Н-селенопиран-4,4-
дикарбоксилата (46)**



К раствору 0.59 г (2.5 ммоль) диэтил-2,2-диаллилмалоната в 25 мл хлористого метилена при комнатной температуре добавили по каплям при перемешивании раствор 0.60 г (2.5 ммоль) дибромида селена в 25 мл хлористого метилена. Смесь перемешивали в течение 24 часов. Фильтровали, растворитель удален на ротационном испарителе, остаток сушат в вакууме.

Продукт выделен колоночной хроматографией на силикагеле с использованием (элюент – хлороформ).

Выход 0.94 г (79%), светло-жёлтая вязкая жидкость.

Спектр ЯМР 1H (δ , м.д., J, Гц): 1.19-1.26 (6H, м, CH_3), 1.66-1.75 (2H, д.д. CH_2CCH_2), 2.86–2.92 (2H, д.д. CH_2CCH_2), 3.41-3.62 (6H, м, $CHSe$, CH_2Br), 4.10–4.20 (4H, м, CH_2CH_3).

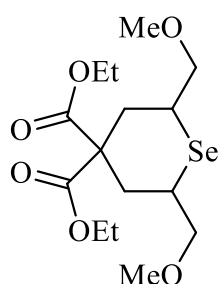
Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 14.23 (CH_3), 14.32 (CH_3), 34.63 ($CHSe$, $^1J_{Se-C} = 57.0$ гц), 35.63 (CH_2Br), 37.69 (CH_2C), 55.91 (CH_2CCOO), 61.34 (CH_2O), 61.59 (CH_2O), 168.94 (COO), 169.98 (COO).

Спектр ЯМР ^{77}Se ($CDCl_3$), δ , м.д.: 322.0.

Найдено, %: C 32.42; H 4.17; Br 34.66; Se 16.98. $C_{13}H_{20}O_4Br_2Se$.

Вычислено, %: C 32.59; H 4.21; Br 33.36; Se 16.48.

**Синтез диэтил 2,6-бис(метоксиметил)тетрагидро-4Н-селенопиран-4,4-
дикарбоксилата (49)**



К раствору 0.59 г (2.5 ммоль) диэтил-2,2-диаллилмалоната в смеси 20 мл хлористого метилена, 5 мл метанола и 0.25 г (3 ммоль) $NaHCO_3$ при комнатной температуре добавили по каплям при перемешивании раствор 0.60 г (2.5 ммоль) дибромида

селена в 25 мл хлористого метилена. Смесь перемешивали в течение 24 часов. Промывали водой 3x20 мл., органическую фракцию сушили над хлористым кальцием, фильтровали, растворитель удаляли на ротормном испарителе, остаток сушат в вакууме. Продукт выделен колоночной хроматографией на силикагеле с использованием (элюент – хлороформ).

Выход 0.81 г (86%), светло-жёлтая вязкая жидкость.

Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., J, Гц): 1.22-1.32 (6H, м, CH_3), 1.95-2.07 (2H, д.д. CH_2CCH_2), 2.53–2.60 (2H, д.д. CH_2CCH_2), 3.29 (3H, с, OCH_3), 3.31 (3H, с, OCH_3), 3.31-3.44 (4H, м, CH_2OCH_3), 3.45-3.53 (2H, м, CHSe), 4.06–4.23 (4H, м, CH_2CH_3).

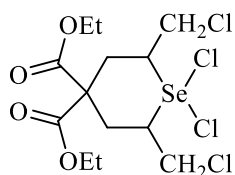
Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 13.49 (CH_3), 28.84 (CHSe , $^1J_{\text{Se-C}} = 53.6$ Гц), 33.25 (CH_2C), 52.21 (CH_2CCOO), 57.54 (CH_3O), 60.28 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 75.44 (CH_2OCH_3), 170.11 (COO).

Спектр ЯМР ^{77}Se (CDCl_3), δ , м.д.: 264.0.

Найдено, %: C 57.16; H 8.36; Se 24.79. $\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{Cl}_2\text{Se}$.

Вычислено, %: C 56.78; H 8.26; Se 24.88.

Синтез диэтил 1,1-дихлор-2,6-бис(хлорметил)тетрагидро-1 λ^4 -селенопиран-4,4(1H)-дикарбоксилата (51)



К раствору 0.39 г (1 ммоль) диэтил 2,6-бис(хлорметил)тетрагидро-4H-селенопиран-4,4-дикарбоксилата в смеси 10 мл гексана и 2.5 мл хлористого метилена при охлаждении до $-20\text{ }^\circ\text{C}$ добавляют по каплям при перемешивании охлаждённый до $-20\text{ }^\circ\text{C}$ раствор 0.14 г (1 ммоль) хлористого сульфурита в 2 мл гексана. Смесь перемешивают в течение 1 часа. Растворитель удаляют на ротормном испарителе, остаток промывают 2 мл четырёххлористого углерода при $-20\text{ }^\circ\text{C}$, сушат в вакууме.

Выход 0.43 г (94%), белый порошок.

Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., J, Гц): 1.25-1.32 (6H, м, CH_3), 2.37-2.46 (2H, д.д. CH_2CCH_2), 2.71–2.76 (2H, д.д. CH_2CCH_2), 3.92–4.01 (2H, м, CH_2Cl), 4.13–4.20 (2H, м, CH_2Cl), 4.22–4.34 (4H, м, CH_2CH_3), 4.90–5.00 (2H, м, CHSe).

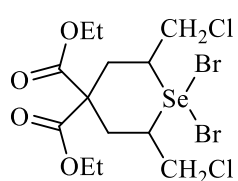
Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 13.98 (CH_3), 14.13 (CH_3), 30.29 (CH_2C), 43.57 (CH_2Cl), 54.64 (CH_2CCOO), 62.96 (CH_2O), 63.12 (CH_2O), 70.96 (CHSe , $^1J_{\text{Se-C}} = 57.8$ гц), 168.24 (COO), 169.06 (COO).

Спектр ЯМР ^{77}Se (CDCl_3), δ , м.д.: 552.0.

Найдено, %: C 34.02; H 4.39; Cl 31.45; Se 17.79. $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Cl}_4\text{Se}$.

Вычислено, %: C 33.86; H 4.37; Cl 30.76; Se 17.13.

Синтез диэтил 1,1-дибром-2,6-бис(хлорметил)тетрагидро-1 λ^4 -селенопиран-4,4(1H)-дикарбоксилата (52)



К раствору 0.39 г (1 ммоль) диэтил 2,6-бис(бромметил)тетрагидро-4H-селенопиран-4,4-дикарбоксилата в смеси 10 мл гексана и 2.5 мл хлористого метилена при охлаждении до -20°C добавляют по каплям при перемешивании охлаждённый до -20°C раствор 0.16 г (1 ммоль) брома в 2 мл гексана. Смесь перемешивают в течение 1 часа. Растворитель удаляют на роторном испарителе, остаток промывают 2 мл четырёххлористого углерода при -20°C , сушат в вакууме. Выход 0.51 г (93%), жёлтый порошок.

Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., J, Гц): 1.25-1.34 (6H, м, CH_3), 2.49-2.57 (2H, д.д. CH_2CCH_2), 2.78-2.85 (2H, д.д. CH_2CCH_2), 3.93-4.03 (2H, м, CH_2Cl), 4.12-4.21 (2H, м, CH_2Cl), 4.22-4.35 (4H, м, CH_2CH_3), 4.76-4.90 (2H, м, CHSe).

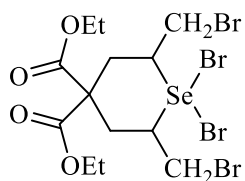
Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 14.01 (CH_3), 14.15 (CH_3), 30.85 (CH_2C), 43.84 (CH_2Cl), 54.68 (CH_2CCOO), 62.98 (CH_2O), 63.19 (CH_2O), 67.41 (CHSe , $^1J_{\text{Se-C}} = 55.5$ гц), 168.20 (COO), 168.94 (COO).

Спектр ЯМР ^{77}Se (CDCl_3), δ , м.д.: 545.0.

Найдено, %: C 28.12; H 3.57; Cl 13.12; Br 31.04; Se 14.88. $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Cl}_2\text{Br}_2\text{Se}$.

Вычислено, %: C 28.39; H 3.67; Cl 12.89; Br 29.06; Se 14.36.

Синтез диэтил 1,1-дибром-2,6-бис(бромметил)тетрагидро-1λ⁴-селенопиран-4,4(1H)-дикарбоксилата (53)



К раствору 0.39 г (1 ммоль) диэтил 2,6-бис(бромметил)тетрагидро-4H-селенопиран-4,4-

дикарбоксилата в смеси 10 мл гексана и 2.5 мл хлористого метилена при охлаждении до -20 °С добавляют по каплям при перемешивании охлаждённый до -20 °С раствор 0.16 г (1 ммоль) брома в 2 мл гексана. Смесь перемешивают в течение 1 часа. Растворитель удаляют на ротормном испарителе, остаток промывают 2 мл четырёххлористого углерода при -20 °С, сушат в вакууме. Выход 0.57 г (89 %), жёлтый порошок.

Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д., J, Гц): 1.25-1.34 (6H, м, CH₃), 2.50-2.60 (2H, д.д. CH₂CC_HCH₂), 2.82-2.89 (2H, д.д. CH₂CC_HCH₂), 3.77-3.88 (2H, м, CH₂Br), 3.97-4.04 (2H, м, CH₂Br), 4.20-4.31 (4H, м, CH₂CH₃), 4.79-4.89 (2H, м, CHSe).

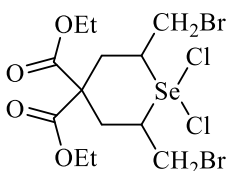
Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 14.00 (CH₃), 14.18 (CH₃), 30.48 (CH₂C), 31.91 (CH₂Br), 55.22 (CH₂CCOO), 63.01 (CH₂O), 63.20 (CH₂O), 67.30 (CHSe, ¹J_{Se-C} = 57.0 Гц), 168.34 (COO), 168.94 (COO).

Спектр ЯМР ⁷⁷Se (CDCl₃), δ, м.д.: 564.0.

Найдено, %: C 24.63; H 3.19; Br 51.17; Se 13.01. C₁₃H₂₀O₄Br₄Se.

Вычислено, %: C 24.44; H 3.16; Br 50.03; Se 12.36.

Синтез диэтил 1,1-дихлор-2,6-бис(бромметил)тетрагидро-1λ⁴-селенопиран-4,4(1H)-дикарбоксилата (54).



К раствору 0.39 г (1 ммоль) диэтил 2,6-бис(хлорметил)тетрагидро-4H-селенопиран-4,4-дикарбоксилат а

в смеси 10 мл гексана и 2.5 мл хлористого метилена при охлаждении до -20 °С добавляют по каплям при перемешивании охлаждённый до -20 °С раствор 0.14 г (1 ммоль) хлористого сульфурила в 2 мл гексана. Смесь перемешивают в течение 1 часа. Растворитель удаляют на ротормном испарителе, остаток промывают 2 мл четырёххлористого углерода при -20 °С, сушат в вакууме до постоянной массы.

Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., J, Гц): 1.25–1.34 (6H, м, CH_3), 2.37–2.46 (2H, д.д. CH_2CCH_2), 2.75–2.82 (2H, д.д. CH_2CCH_2), 3.78–3.86 (2H, м, CH_2Br), 3.98–4.05 (2H, м, CH_2Br), 4.20–4.30 (4H, м, CH_2CH_3), 4.89–4.98 (2H, м, CHSe).

Выход 0.50 г (91 %), белый порошок.

Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 14.00 (CH_3), 14.14 (CH_3), 30.22 (CH_2C), 31.42 (CH_2Br), 55.20 (CH_2CCOO), 62.96 (CH_2O), 63.09 (CH_2O), 70.84 (CHSe , $^1J_{\text{Se-C}} = 57.5$ гц), 168.23 (COO), 169.04 (COO).

Спектр ЯМР ^{77}Se (CDCl_3), δ , м.д.: 568.0.

Найдено, %: C 28.34; H 3.61; Cl 13.05; Br 31.08; Se 14.86. $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Cl}_2\text{Br}_2\text{Se}$.

Вычислено, %: C 28.39; H 3.67; Cl 12.89; Br 29.06; Se 14.36.

3.5 Исследование методом рентгеноструктурного анализа

Данные были собраны на дифрактометре BRUKER D8 VENTURE PHOTON 100 CMOS с $\text{MoK}\alpha$ -излучением ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) для соединений **15**, **20**, **22** с использованием техники φ - и ω -сканирования. С помощью Olex2 [117] структуры были решены с использованием программы ShelXS [118] для решения структуры методом прямых методов и уточнены с помощью пакета уточнения XL [118] с использованием метода наименьших квадратов. Данные были скорректированы на эффекты поглощения с использованием метода многосканирования (SADABS) [119]. Все неводородные атомы уточнялись анизотропно с использованием SHELX [118]. Координаты атомов водорода были рассчитаны на основе геометрических положений и уточнены с использованием модели езды. Данные по кристаллам и экспериментальные детали приведены в Таблице 3.

Для соединений **15**, **20**, **22** молекулярная структура с нумерацией атомов представлена на рисунке 4. Длины связей и углы показаны в Таблицах 4,5,6.

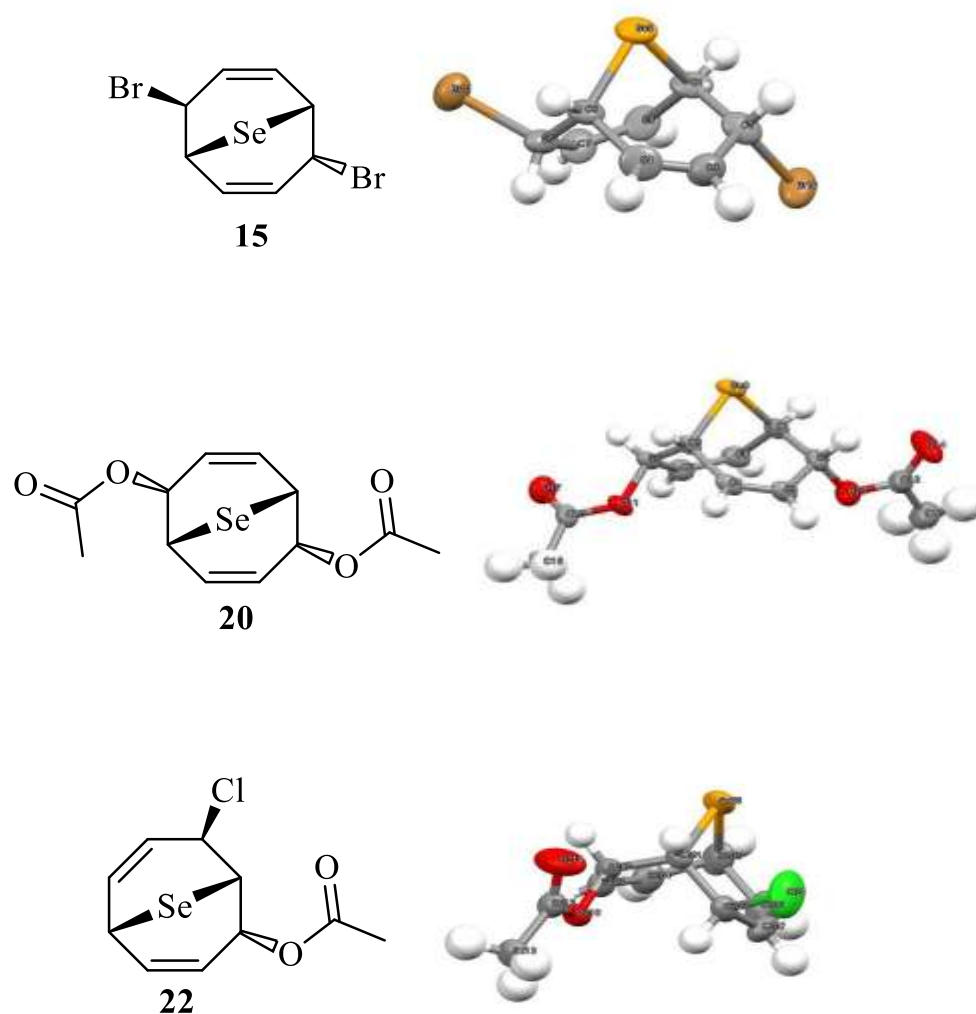


Рис. 3 Молекулярная структура соединения **15**, **20**, **22** (ORTEP, 50% тепловые эллипсоиды).

Таблица 5. Кристаллические данные и детали рентгеноструктурного анализа соединений **15**, **20**, **22**

Соединение	15	20	22
Молекулярная формула	C ₈ H ₈ SeBr ₂	C ₁₂ H ₁₄ O ₄ Se	C ₁₀ H ₁₁ O ₂ SeCl
Молекулярная масса	342.92	301.19	277.60
Сингония	триклинный	моноклинный	моноклинный
Пространственная группа	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> / Å	6.8861(11)	14.679(3)	15.6971(14)
<i>b</i> / Å	7.4177(12)	6.6429(13)	18.7956(18)
<i>c</i> / Å	10.0777(16)	13.107(2)	7.4650(7)
<i>α</i> , <i>β</i> , <i>γ</i> / °	110.614(5)	90	90
	98.249(5)	99.457(6)	92.105(3)

	90.627(5)	90	90
Объем ячейки/ Å ³	475.77(13)	1260.6(4)	2201.0(4)
Z-кол-во молекул в элемент ячейке	2	4	8
Плотность / g/cm ³	2.394	1.587	1.675
μ / mm ⁻¹	12.278	2.978	3.626
Излучение (λ) / Å	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
t / К	296(2)	296(2)	296(2)
2θ интервал / °	4.37 – 55.67	6.30 – 55.26	4.33 – 55.07
Размер кристалла / mm	0.58×0.54×0.42	0.23×0.19×0.07	0.37×0.30×0.23
Форма, цвет кристалла	Бронза,призма	Цветная,призма	Цветная,призма
F(000)	320.0	608.0	1104.0
Диапазоны индексов	-9 ≤ h ≤ 9,	-17 ≤ h ≤ 19,	-20 ≤ h ≤ 20,
	-9 ≤ k ≤ 9,	-8 ≤ k ≤ 8,	-24 ≤ k ≤ 24,
	-13 ≤ l ≤ 13	-17 ≤ l ≤ 17	-8 ≤ l ≤ 9
Число измеренныхотражений	14177	27447	47689
Число независимых отражений	2232 [R _{int} = 0.1542, R _{sigma} = 0.0920]	2910 [R _{int} = 0.0799, R _{sigma} = 0.0466]	5058 [R _{int} = 0.0407, R _{sigma} = 0.0240]
Колчестквоо уточн.параметр.	100	156	255
R ₁ / wR ₂ [I > 2σ(I)]	0.1350 / 0.3270	0.0674 / 0.1824	0.0412 / 0.0854
R ₁ / wR ₂ (all data)	0.1549 / 0.3446	0.0901 / 0.1944	0.0621 / 0.0937
Критерии согласия F ²	1.262	1.141	1.023
Полнота / %	99.5	99.7	99.9
Остаточная электронная плотность / e·Å ⁻³	2.06 / -2.51	1.77 / -0.66	0.55 / -0.80
Весовая схема	w=1/[σ ² (F _o ²)+ (0.2000P) ²]	w=1/[σ ² (F _o ²)+ (0.0929P) ² +3.6343P]	w=1/[σ ² (F _o ²)+ (0.0325P) ² +2.8125P]
	where P=(F _o ² +2F _c ²)/3	where P=(F _o ² +2F _c ²)/3	where P=(F _o ² +2F _c ²)/3

Таблица 6. Геометрические параметры соединения **15**

Длина связи, Å			Валентный угол φ, °				Торсионный угол θ, °				
Br11	C6	1.946(11)	C1	Se9	C5	88.6(6)	Br11	C6	C5	Se9	-78.0(10)
Br10	C2	1.961(16)	C5	C6	Br11	110.7(9)	Br11	C6	C5	C4	161.7(9)
Se9	C5	1.960(12)	C7	C6	Br11	109.0(8)	Br11	C6	C7	C8	119.4(13)
Se9	C1	1.921(13)	C7	C6	C5	114.5(11)	Br10	C2	C1	Se9	177.6(6)
C6	C5	1.517(17)	C6	C5	Se9	111.5(8)	Br10	C2	C1	C8	53.7(14)
C6	C7	1.469(19)	C4	C5	Se9	108.9(9)	Se9	C5	C4	C3	-28(2)
C5	C4	1.504(18)	C4	C5	C6	109.1(10)	Se9	C1	C8	C7	-33.0(16)
C4	C3	1.29(2)	C3	C4	C5	128.5(12)	C6	C5	C4	C3	94.1(19)
C3	C2	1.504(19)	C4	C3	C2	124.7(12)	C5	C6	C7	C8	-5.2(18)
C2	C1	1.494(19)	C3	C2	Br10	108.5(9)	C5	C4	C3	C2	-3(3)
C1	C8	1.512(19)	C1	C2	Br10	111.7(9)	C4	C3	C2	Br10	-136.1(15)
C8	C7	1.30(2)	C1	C2	C3	114.9(13)	C4	C3	C2	C1	-10(2)

C2	C1	Se9	109.0(9)	C3	C2	C1	Se9	53.5(15)
C2	C1	C8	114.2(11)	C3	C2	C1	C8	-70.4(16)
C8	C1	Se9	110.4(10)	C2	C1	C8	C7	90.2(17)
C7	C8	C1	125.5(12)	C1	C8	C7	C6	-2(2)
C8	C7	C6	127.9(12)	C7	C6	C5	Se9	45.7(12)
				C7	C6	C5	C4	-74.6(13)

Таблица 7. Геометрические параметры соединения **20**

Длина связи, Å			Валентный угол φ, °			Торсионный угол θ, °					
Se9	C5	1.942(5)	C5	Se9	C1	89.6(2)	Se9	C5	C6	O11	175.6(3)
Se9	C1	1.957(6)	C15	O11	C6	116.4(4)	Se9	C5	C6	C7	56.9(5)
O11	C6	1.469(6)	C6	C5	Se9	106.1(3)	Se9	C5	C4	C3	-26.3(7)
O11	C15	1.362(6)	C4	C5	Se9	112.1(4)	Se9	C1	C2	C3	57.1(6)
O17	C15	1.186(7)	C4	C5	C6	112.0(4)	Se9	C1	C2	O10	175.2(4)
O14	C12	1.201(9)	O11	C6	C5	105.3(4)	O11	C6	C7	C8	-132.6(6)
C5	C6	1.552(7)	O11	C6	C7	108.4(4)	C5	C6	C7	C8	-15.6(8)
C5	C4	1.496(8)	C7	C6	C5	114.1(4)	C6	O11	C15	O17	-3.0(8)
C6	C7	1.498(7)	O11	C15	C16	110.8(5)	C6	O11	C15	C16	178.3(5)
C15	C16	1.497(9)	O17	C15	O11	122.9(6)	C6	C5	C4	C3	92.9(6)
C7	C8	1.321(8)	O17	C15	C16	126.2(6)	C6	C7	C8	C1	-1.2(9)
C8	C1	1.518(8)	C8	C7	C6	126.8(5)	C15	O11	C6	C5	153.7(4)
C1	C2	1.506(9)	C7	C8	C1	125.5(5)	C15	O11	C6	C7	-83.8(5)
C2	C3	1.530(8)	C8	C1	Se9	110.8(4)	C7	C8	C1	Se9	-26.6(7)
C2	O10	1.445(7)	C2	C1	Se9	108.1(4)	C7	C8	C1	C2	94.7(7)
C3	C4	1.318(8)	C2	C1	C8	112.9(5)	C8	C1	C2	C3	-65.8(6)
O10	C12	1.314(8)	C1	C2	C3	113.5(5)	C8	C1	C2	O10	52.3(6)
C12	C13	1.467(10)	O10	C2	C1	110.0(5)	C1	C2	C3	C4	-17.6(8)
			O10	C2	C3	105.7(5)	C1	C2	O10	C12	94.2(7)
			C4	C3	C2	125.8(5)	C2	C3	C4	C5	0.3(9)
			C3	C4	C5	126.5(5)	C2	O10	C12	O14	7.7(11)
			C12	O10	C2	119.0(5)	C2	O10	C12	C13	-173.6(6)
			O14	C12	O10	122.1(7)	C3	C2	O10	C12	-143.0(6)
			O14	C12	C13	124.0(7)	C4	C5	C6	O11	53.0(5)
			O10	C12	C13	113.9(6)	C4	C5	C6	C7	-65.8(6)
							O10	C2	C3	C4	-138.1(6)

Таблица 8. Геометрические параметры соединения **22**

Длина связи, Å			Валентный угол φ, °			Торсионный угол θ, °				
----------------	--	--	---------------------	--	--	----------------------	--	--	--	--

Se9	C1	1.956(3)	C5	Se9	C1	88.83(13)	Se9	C1	C8	Cl11	86.3(2)
Se9	C5	1.955(4)	C201	Se20	C205	88.88(12)	Se9	C1	C8	C7	-35.2(4)
Se20	C205	1.962(4)	C9	O10	C2	116.5(3)	Se9	C1	C2	O10	176.49(18)
Se20	C201	1.953(3)	C212	O210	C202	117.7(2)	Se9	C1	C2	C3	54.0(3)
Cl11	C8	1.822(3)	C8	C1	Se9	111.9(2)	Se9	C5	C4	C3	-34.7(4)
Cl21	C208	1.819(3)	C8	C1	C2	114.9(3)	Se20	C205	C206	C207	41.0(4)
O10	C2	1.462(4)	C2	C1	Se9	106.6(2)	Se20	C205	C204	C203	-35.5(4)
O10	C9	1.354(4)	C1	C8	Cl11	108.8(2)	Se20	C201	C202	O210	172.30(16)
O14	C9	1.185(4)	C7	C8	Cl11	106.0(2)	Se20	C201	C202	C203	51.9(3)
O210	C202	1.467(3)	C7	C8	C1	119.0(3)	Cl11	C8	C7	C6	-124.0(3)
O210	C212	1.341(3)	C6	C7	C8	126.1(3)	Cl21	C208	C201	Se20	84.7(2)
O214	C212	1.193(4)	C7	C6	C5	124.1(3)	Cl21	C208	C201	C202	-153.3(2)
C1	C8	1.522(5)	C6	C5	Se9	109.7(2)	O210	C202	C203	C204	-138.0(3)
C1	C2	1.524(4)	C6	C5	C4	109.0(3)	C1	C8	C7	C6	-1.1(5)
C8	C7	1.487(5)	C4	C5	Se9	110.6(2)	C8	C1	C2	O10	52.0(3)
C7	C6	1.309(5)	C3	C4	C5	124.7(3)	C8	C1	C2	C3	-70.5(4)
C6	C5	1.488(5)	C4	C3	C2	126.0(3)	C8	C7	C6	C5	-3.6(6)
C5	C4	1.504(5)	O10	C2	C1	106.2(2)	C7	C6	C5	Se9	43.2(4)
C4	C3	1.318(4)	O10	C2	C3	109.5(2)	C7	C6	C5	C4	-78.1(4)
C3	C2	1.484(4)	C3	C2	C1	116.8(3)	C6	C5	C4	C3	86.0(4)
C9	C10	1.492(5)	O10	C9	C10	111.1(3)	C5	C4	C3	C2	5.6(5)
C205	C206	1.504(5)	O14	C9	O10	123.0(3)	C4	C3	C2	O10	-137.4(3)
C205	C204	1.495(5)	O14	C9	C10	125.9(3)	C4	C3	C2	C1	-16.7(5)
C206	C207	1.303(5)	C206	C205	Se20	109.5(2)	C2	O10	C9	O14	1.8(5)
C207	C208	1.482(4)	C204	C205	Se20	110.4(2)	C2	O10	C9	C10	-178.4(3)
C208	C201	1.528(4)	C204	C205	C206	109.2(3)	C2	C1	C8	Cl11	-152.0(2)
C201	C202	1.525(4)	C207	C206	C205	124.4(3)	C2	C1	C8	C7	86.5(4)
C202	C203	1.493(4)	C206	C207	C208	126.4(3)	C9	O10	C2	C1	147.3(3)
C212	C213	1.490(4)	C207	C208	Cl21	106.6(2)	C9	O10	C2	C3	-85.7(3)
C203	C204	1.309(4)	C207	C208	C201	118.8(3)	C205	C206	C207	C208	-2.1(6)
			C201	C208	Cl21	108.3(2)	C206	C205	C204	C203	85.0(4)
			C208	C201	Se20	111.49(18)	C206	C207	C208	Cl21	-123.1(3)
			C202	C201	Se20	106.74(18)	C206	C207	C208	C201	-0.6(5)
			C202	C201	C208	115.3(2)	C207	C208	C201	Se20	-36.9(3)
			O210	C202	C201	111.2(2)	C207	C208	C201	C202	85.0(3)
			O210	C202	C203	104.8(2)	C208	C201	C202	O210	47.9(3)
			C203	C202	C201	117.1(2)	C208	C201	C202	C203	-72.5(3)
			O210	C212	C213	111.5(3)	C201	C202	C203	C204	-14.3(4)
			O214	C212	O210	123.7(3)	C202	O210	C212	O214	-8.0(4)
			O214	C212	C213	124.9(3)	C202	O210	C212	C213	171.7(2)
			C204	C203	C202	126.3(3)	C202	C203	C204	C205	4.9(5)
			C203	C204	C205	124.6(3)	C212	O210	C202	C201	77.9(3)

C212	O210	C202	C203	-154.7(2)
C204	C205	C206	C207	-80.0(4)

ВЫВОДЫ:

1. Разработаны методы синтеза и направленной функционализации ряда неизвестных ранее 2,3-дизамещенных 9-селенабицикло[4.2.1]нонанов на базе реакций дигалогенов 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 дибромида 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-дизамещённых и *эндо,экзо*-2,8-дизамещённых 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 однореакторный 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 однореакторный 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.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Soda K., Tanaka H., Esaki N. Biochemistry of Physiologically Active Selenium Compounds // The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds / Ed S. Patai. – New York: John Wiley & Sons Ltd., 1987. – V.2. – P.349-366.
2. Патент № 4752614 США, МКИ А61К31/335. Pharmaceutical Compositions of Tellurium and Selenium Compounds for the Induction of in vivo and vitro Production of Cytokines / Albeck M., Sredni B. - Заявл. 3.06.1987; Оpubл. 21.06.1988.
3. Rotruck J.T., Pope A.L., Ganther H.E., Swanson A.B., Hafeman D.G., Hoekstra W.G. Selenium: biochemical role as a component of glutathione peroxidase // Science. – 1973. – V.179. – P.588.
4. Block E., Bird S., Tuson J.F., Uden P.C., Zhang X., Denouer E. The search for anticarcinogenic organoselenium compounds from natural sources // Phosph., Sulfur and Silicon and Relat. Elem. – 1998. – V.136-138. – P.1-10.
5. Заявка № 3638124 ФРГ, МКИ А61R31/33. Neue Pharmazeutische Verwendung von Ebselen / Dereu L., Nattermann A.; C.Gmb - Заявл. 8.11.1986; Оpubл. 11.05.1988.
6. Патент № 20080108692 США, МКИ А61К31/26. Organoselenium Compound for Cancer Chemoprevention / Lam L.K.T., Ahmed N.; LKT Laboratories, Inc. – Заявл. 30.10.2007; Оpubл. 08.05.2008.
7. Патент № 4845083 США, МКИ А61К31/395, А61К31/535. Method of Inhibiting Mammalian Meukortiene Biosynthesis / Rejean F., Cheuk L.K., Yvan G., Joshua R., Cirkstiana Y. – Заявл. 09.01.1987; Оpubл. 04.07.1989.
8. Патент № 4939145 США, МКИ Ф61К31/60. Phenothiazone derivatives and analogs / Cheuk L.K., Joshua R., Cirkstiane Y., Rejean F., Yvan G. - Заявл. 19.01.1989; Оpubл. 03.07.1990.
9. Беззубец Э.А., Дьяченко К.К., Иванов В.Е. Координационные соединения Cu (II) с производными бензо-2,1,3-тия- и селенадиазола. // ЖОХ. – 1989. – Т. 59, № 12. – С.435-441.

10. Kumar Y., Green R., Borysko K.Z., Wise D.S., Worting L.L., Townsend L.B. Synthesis of 2,4-Disubstituted Thiazoles and Selenazoles as Potential Antitumor and Antifilarial Agents. 1. 1-Methyl-4-(isothiocyanatomethyl) thiazole-2-carbamates, – selenazole-2-carbamates, and related derivatives // J. Med. Chem. – 1993. – V.36, No.5. – P.3843-3848.
11. Дьяченко Е.К., Обозова Л.А., Любомирова К.Н., Разукрантова Н.В. Синтез и биологическая активность комплексных соединений бензо- 2,1,3-селенодиазола и его производных с медными солями жирных кислот // Хим. фарм. журн. – 1991. – №4. – С.37-40.
12. Abdel-Hafez S.H. Selenium Containing Heterocycles: Synthesis, anti-Inflammatory, Analgesic and Anti-microbial Activities of Some New 4-Cyanopyridazine-3(2H) selenone Derivatives // Eur. J. Med. Chem. – 2008. – V.43, No.9. – P.1971-1977.
13. Gligorijevic N., Todorovic T., Radulovic S., Sladic D., Filipovic N., Godevac D., Jeremic D., Andelkovic K. Synthesis and Characterization of New Pt (II) and Pd (II) Complexes with 2-quinolinecarboxaldehyde Selenosemicarbazone: Cytotoxic activity Evaluation of Cd (II), Zn (II), Ni (II), Pt (II) and Pd (II) complexes with heteroaromatic selenosemicarbazones // Eu. J. Med. Chem. – 2008. – V.43, No.7. – P.1546-1549.
14. Prakash Naik H.R., Bhojya Naik H.S., Ravikumar Naik T.R., Raja Naika H., Gouthamchandra K., Mahmood R., Khadeer Ahamed B.M. Synthesis of novel benzo[h]quinolines: Wound healing, antibacterial, DNA binding and in vitro antioxidant activity // Eur. J. Med. Chem. – 2008. – V.43, No.10. – P.2317-2319.
15. Martinez-Ramos F., Salgado-Zamora H., Campos-Aldrete M.E., Melendez-Camargo E., Marquez-Flores Y., Soriano-Garcia M. Synthesis and anti-inflammatory activity evaluation of unsymmetrical selenides // Eur. J. Med. Chem. – 2008. – V.43, No.7. – P.1432-1437.
16. Okoronkwo A.E., Rosario A.R., Alves D., Savegnago L., Nogueira C.W., Zeni G. Synthesis of ω -hydroxy- α -alkyl/aryl- γ -organo-selenium and γ -organo-tellurium: a

new class of organochalcogen compounds with antinociceptive activity // *Tetrahedron Lett.* – 2008. – V.49, No.20. – P.3252-3256.

17. Sivapriya K., Suguna P., Banerjee A., Saravanan V., Rao D.N., Chandrasekaran S. Facile one-pot synthesis of thio and selenourea derivatives: A new class of potent urease inhibitors // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 2007. – V.17, No.22. – P.6387-6391.

18. Deidda D., Lampis G., Maullu C., Pompei R., Isaia F., Lippolis V., Verani G. Antifungal, antibacterial, antiviral and cytotoxic activity of novel thio- and seleno-azoles // *Pharmacol. Res.* – 1997. – V.36, No.3. – P.193-197.

19. Savegnago L., Pinto L.G., Jesse C.R., Alves D., Rocha J.B.T., Nogueira C.W., Zeni G. Antinociceptive properties of diphenyl diselenide: Evidences for the mechanism of action // *Eu. J. Pharm.* – 2007. – V.555, No.2. – P.129-138.

20. Wojtowicz H., Kloc K., Maliszewska I., Mlochowski J., Pietka M., Piasecki E. Azaanalogues of ebselen as antimicrobial and antiviral agents: synthesis and properties // *Il Farmaco.* – 2004. – V.59, No.11. – P.863-868.

21. Wojtowicz H., Chojnacka M., Mlochowski J., Palus J., Syper L., Hudecova D., Uher M., Rybka M. Functionalized alkyl and aryl diselenides as antimicrobial and antiviral agents: synthesis and properties // *Il Farmaco.* – 2003. – V.58, No.12. – P.1235-1242.

22. Kang S., Spears C.P. Linear free energy relationships and cytotoxicities of para-substituted 2-haloethyl aryl selenides and bis(2-chloroethyl) selenides // *J. Med. Chem.* – 1987. – V.30, No.4. – P.597-602.

23. Ferdousian R., Behbahani F. K. Organoselenium compounds. Synthesis, application, and biological activity // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements.* – 2022. – T. 197. – №. 12. – C. 1179-1212.

24. Williams R. J., Spencer J. P. E. Flavonoids, cognition, and dementia: actions, mechanisms, and potential therapeutic utility for Alzheimer disease // *Free Radical Biol. Med.* – 2012. – T. 52. – №. 1. – C. 35-45.

25. Müller A., Cadenas E., Graf P., Sies H. A novel biologically active seleno-organic compound – 1: Glutathione peroxidase-like activity in vitro and antioxidant

capacity of PZ 51 (Ebselen) // *Biochem. Pharmacol.* – 1984. – V.33, No.20. – P.3235-3239.

26. Wendel A., Fausel M., Safayhi H., Tiegs G., Otter R. A novel biologically active seleno-organic compound – II: Activity of PZ 51 in relation to Glutathione Peroxidase // *Biochem. Pharmacol.* – 1984. – V.33, No.20. – P.3241-3245.

27. Sies H., Masumoto H. Ebselen as a glutathione peroxidase mimic and as a scavenger of peroxynitrite // *Adv. Pharmacol.* – 1996. – V.38. – P.229-246.

28. Mugesh G., du Mont W.W., Sies H. Chemistry of biologically important synthetic organoselenium compounds // *Chem. Rev.* – 2001. – V.101, No.7. – P.2125-2180.

29. Yamaguchi S., Xu C., Okamoto T. Ladder π -conjugated materials with main group elements // *Pure Appl. Chem.* – 2006. – T. 78. – №. 4. – C. 721-730.

30. Mohanakrishnan A. K., Kumar N. S., Amaladass P. Synthesis and characterization of 9, 9-dialkylfluorene capped benzo [c] thiophene/benzo [c] selenophene analogs as potential OLEDs // *Tetrahedron Lett.* – 2008. – T. 49. – №. 32. – C. 4792-4795.

31. Onk I., Hizalan G., Cevher S. C., Hacıoglu S.O., Toppare L., Cirpan A. Multipurpose selenophene containing conjugated polymers for optoelectronic applications // *J. Macromol. Sci., Part A.* – 2017. – T. 54. – №. 3. – C. 133-139.

32. Cho W., Sarada G., Lee H., Song M., Gal Y.S., Lee Y., Jin S. H. Highly efficient, conventional and flexible deep-red phosphorescent OLEDs using ambipolar thiophene/selenophene-phenylquinoline ligand-based Ir (III) complexes // *Dyes and Pigments.* – 2017. – T. 136. – C. 390-397.

33. Feng Z., Wang D., Yang X., Jin D., Zhong D., Liu B., Wu Z. Asymmetric heteroleptic Ir (III) phosphorescent complexes with aromatic selenide and selenophene groups: Synthesis and photophysical, electrochemical, and electrophosphorescent behaviors // *Inorg. Chem.* – 2018. – T. 57. – №. 17. – C. 11027-11043.

34. Chen H., Deng Y., Zhu X., Wang L., Lv L., Wu X., Huang H. Toward achieving single-molecule white electroluminescence from dual emission of

fluorescence and phosphorescence // Chem. Mater. – 2020. – Т. 32. – №. 9. – С. 4038-4044

35. Petrenko A., Leitonas K., Volyniuk D., Baryshnikov G. V., Belyakov S., Minaev B. F., Arsenyan P. Benzosenophenylpyridine platinum complexes: green versus red phosphorescence towards hybrid OLEDs // Dalton Transactions. – 2020. – Т. 49. – №. 11. – С. 3393-3397.

36. Takimiya K., Kunugi Y., Konda Y., Niihara N., Otsubo T. 2, 6-Diphenylbenzo [1, 2-b: 4, 5-b] dichalcogenophenes: A new class of high-performance semiconductors for organic field-effect transistors // J. Am. Chem. Soc. . – 2004. – Т. 126. – №. 16. – С. 5084-5085.

37. Takimiya K., Kunugi Y., Konda Y., Ebata H., Toyoshima Y., Otsubo T. 2, 7-diphenyl [1] benzosenopheno [3, 2-b][1] benzosenophene as a stable organic semiconductor for a high-performance field-effect transistor // J. Am. Chem. Soc. . – 2006. – Т. 128. – №. 9. – С. 3044-3050

38. Yamamoto T., Takimiya K. Facile synthesis of highly π -extended heteroarenes, dinaphtho [2,3-b:2',3'-f] chalcogenopheno [3, 2-b] chalcogenophenes, and their application to field-effect transistors // J. Am. Chem. Soc. . – 2007. – Т. 129. – №. 8. – С. 2224-2225.

39. Musalov M.V., Potapov V.A., Yakimov V.A., Musalova M.V., Maylyan A.A., Zinchenko S.V., Amosova S.V. A regioselective synthesis of novel functionalized organochalcogen compounds by chalcogenocyclofunctionalization reactions based on chalcogen halides and natural products // Molecules. – 2021. – Т. 26. – №. 12. – С. 3729.

40. .Химическая энциклопедия. Т. 4. Пол-Три / гл. ред. Н. С. Зефиров ; ред. коллегия: А. А. Кабанов [и др.]. — М. : Большая Российская энциклопедия, 1995. — С. 315.

41. Мигалина Ю.В., Станинец В.И., Лендел В.Г., Балог И.М., Палюлин В.А., Козьмин А.С., Зефиров Н.С. Органические соединения селена и теллура. I. Реакции тетрагалогенидов селена с 1,5– и 1,6–диолефинами и их производными // Chem. Heterocycl. Compd.. – 1977. № 1. С. 58-62.

42. Potapov V.A., Shagun V.A., Penzik M.V., Amosova S.V. Quantum chemical studies of the reaction of selenium dichloride with divinyl sulfide and comparison with experimental results // *J. Organomet. Chem.* – 2010. – V.695, No.10-11. – P. 1603-1608.
43. Potapov V.A., Amosova S.V., Volkova K.A., Penzik M.V., Albanov A.I. Reactions of selenium dichloride and dibromide with divinyl selenide: Synthesis of novel selenium heterocycles and rearrangement of 2,6-dihalo-1,4-diselenanes // *Tetrahedron Lett.* – 2010. – V.51, No.1. – P.89-92.
44. Amosova S.V., Penzik M.V., Potapov V.A. A reaction of selenium dichloride with divinyl sulfide // *Russ. Chem. Bull.* – 2008. – T. 57. – №. 6. – С. 1323-1323.
45. Амосова С.В., Пензик М.В., Албанов А.И., Потапов В.А. Реакция дихлорида селена с дивинилсульфидом // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2008. – №6. – С.1248.
46. Amosova S.V., Penzik M.V., Albanov A.I., Potapov V.A. Addition of selenium dibromide to divinyl sulfide: spontaneous rearrangement of 2,6-dibromo-1,4-thiaselenane to 5-bromo-2-bromomethyl-1,3-thiaselenolane // *Tetrahedron Lett.* – 2009. – V.50, No.3. – P.306-308.
47. Амосова С.В., Пензик М.В., Албанов А.И., Потапов В.А. Реакция дибромида селена с дивинилсульфидом // *ЖОХ.* – 2009. – Т.79, №1. – С.164.
48. Пензик М.В. Синтез новых селенсодержащих гетероциклов на основе реакций присоединения ди- и тетрагалогенидов селена к дивинилхалькогенидам и замещенным диэтинилсиланам и -германам. Дис. канд. хим. наук. Иркутск. 2010, 100 с.
49. Потапов В.А., Волкова К.А., Пензик М.В., Албанов А.И., Амосова С.В. Реакция дихлорида селена с дивинилселенидом // *ЖОрХ.* – 2008. – Т.44, №10. – С.1577-1578.
50. Потапов В.А., Волкова К.А., Пензик М.В., Албанов А.И., Амосова С.В. Синтез 4-бром-2-бромметил-1,3-диселенолана из дибромида селена и дивинилселенида // *ЖОХ.* – 2008. – Т.78, №10. – С.1753-1754.

51. Converso A., Burow K., Marzinzik A., Sharpless K.B., Finn M.G. 2,6-Dichloro-9-thiabicyclo[3.3.1]nonane: A Privileged bivalent scaffold for the display of nucleophilic components // J. Org. Chem. – 2001. – V.66, No.12. – P.4386-4393.
52. Converso A., Saaidi P.-L., Sharpless K.B., Finn M.G., Nucleophilic substitution by Grignard reagents on sulfur mustards // J. Org. Chem. -2004. – V. 69, No. 21. – P.7336-7339.
53. Diaz D.D., Converso A., Sharpless K.B., Finn M.G. 2,6-Dichloro-9-thiabicyclo[3.3.1]nonane: Multigram display of azide and cyanide components on a versatile scaffold // Molecules. – 2006. – V. 11. – P. 212–218.
54. Hellwig P. S., Peglow T. J., Penteado F., Bagnoli L., Perin G., Lenardão E. J. Recent advances in the synthesis of selenophenes and their derivatives // Molecules. – 2020. – T. 25. – №. 24. – C. 5907.
55. Maity P., Ranu B. C. Iodine- Catalyzed Synthesis of Chalcogenophenes by the Reaction of 1, 3-Dienyl Bromides and Potassium Selenocyanate/Potassium Sulfide (KSeCN/K₂S) // Adv. Synth. Catal. – 2017. – T. 359. – №. 24. – C. 4369-4378.
56. Pinheiro R. C., Back D. F., Zeni G. Iron(III) Chloride/Dialkyl Diselenides-Promoted Cascade Cyclization of ortho-Diynyl Benzyl Chalcogenides // Adv. Synth. Catal. – 2019. – V. 361. – P. 1866–1873.
57. Fang, Y., Zhu, Z. L., Xu, P., Wang, S. Y. Aerobic radical-cascade cycloaddition of isocyanides, selenium and imidamides: Facile access to 1, 2, 4-selenadiazoles under metal-free conditions // Green Chem. – 2017. – T. 19. – №. 7. – C. 1613-1618.
58. Braverman S., Cherkinsky M., Kalendar Y., Jana R., Sprecher M., Goldberg I. Synthesis of water-soluble vinyl selenides and their high glutathione peroxidase (GPx)-like antioxidant activity // Synthesis. – 2014. – T. 46. – №. 01. – C. 119-125.
59. Потапов В.А., Амосова С.В., Белозерова О.В., Албанов А.И., Ярош О.Г., Воронков М.Г. Синтез 3,6-дигалоген-4,4-диметил-1,4-селенасилафульвенов // ХГС– 2003. – №4. – С.633-634.

60. Потапов В.А., Амосова С.В. Новые способы получения селен- и теллуриорганических соединений из элементных халькогенов // ЖОрХ. – 2003. – Т.39, №10. – С.1449-1455.
61. Amosova S.V., Potapov V.A., Belozerova O.V., Albanov A.I., Yarosh O.G. and Voronkov M.G. Reaction of selenium dihalides with dimethyldiethynylsilane: the route to previously unknown 1-selena-3-silacyclopentene // Mark Vol'pin (1923-1996) Memorial International Symposium "Modern trends in organometallic and catalytic chemistry". Abstracts. May 18-23. 2003. – Moscow. Russia. –2003. – P86.
62. Клыба Л.В., Амосова С.В., Белозерова О.В., Потапов В.А., Жанчипова Е.Р., Ярош О.Г., Воронков М.Г. Масс-спектры 3,6-дигалоген-4,4-диметил-1,4-селенасилафульвенов и 2,4-дигалоген-2-дигалогенметил-3,3-диметил-1-селена-3-силациклопент-4-енов // Изв. АН. Сер. хим. – 2005. – №3. – С.639-642.
63. Amosova S.V., Martynov A.V., Makhaeva N.A., Belozerova O.A., Penzik M.V., Albanov A.I., Yarosh O.G., Voronkov M.G. Unsaturated five-membered selenium-silicon containing heterocycles based on the reaction of selenium di- and tetrahalides with diorganyl diethynyl silanes // J. Organomet. Chem. – 2007 – V.692, No. 5. – P.946-952.
64. Потапов В.А., Амосова С.В., Белозерова О.В., Албанов А.И., Ярош О.Г., Реакция тетрабромида селена с диметилдиэтинилсиланом // Chem. Heterocycl. Compd.. – 2003. – №. 4. – С. 634-635.
65. Амосова С.В., Пензик М.В., Мартынов А.В., Жилицкая Л.В., Воронков М.Г. Электрофильное присоединение галогенидов селена и теллура к метилдиэтинилсилану// ЖОХ. - 2009. - Т.79, №.2. - С. 233-239.
66. Белозерова О.В., Амосова С.В., Ярош О.Г., Воронков М.Г. Новая реакция замещенных диэтинилсиланов с дигалогенселеном // Сб. науч. тр. посвященный 75-летию ИрГТУ, Перспективы развития технологии, экологии и автоматизации химических, пищевых и металлургических производств // Иркутск. - 2005. - С.106-107.

67. Abe H., Yamasaki A., Harayama T. Direct conversion of a benzylic hydroxy group into a selenenyl group using the phenyl trimethylsilyl selenide-aluminum bromide combination // *Chem. Pharm. Bull.* – 1998. – T. 46. – №. 8. – C. 1311-1313.
68. Abe H., Yamasaki A., Koshiba N., Takeuchi Y., Harayama T. One-pot conversion of allyl alcohols into selenochroman derivatives // *Chem. Pharm. Bull.* – 2001. – T. 49. – №. 9. – C. 1223-1225.
69. Gonzalez H. E., Soria-Castro S. M., Heredia A. A., Argüello J. E., Raston C. L., Oksdath-Mansilla G. Vortex-Driven Photocatalytic Cascade Cyclizations for Se- and S-Containing Heterocycle Synthesis // *ChemCatChem.* – 2026. – T. 18. – №. 1. – C. e01545.
70. Gao Y., Zhang P., Li G., Zhao Y. Cascade annulation of 2-alkynylthioanisoles with unsaturated α -bromocarbonyls leading to thio-benzobicyclic skeletons // *J. Org. Chem.* – 2018. – T. 83. – №. 22. – C. 13726-13733.
71. Staples M. K., Schiesser C. H. Selenochromanes via tandem homolytic addition/substitution chemistry // *Chem. Commun.* – 2010. – T. 46. – №. 4. – C. 565-567.
72. Ko S., Lim H. M., Song Y., Hwang H., Lee J. T. Design, Synthesis, Theoretical Study, and Antioxidant Activity of Aromaticity-Extended Resveratrol Derivatives Incorporating Chalcogen // *International Journal of Molecular Sciences.* – 2025. – T. 26. – №. 12. – C. 5872.
73. Arsenyan P., Vasiljeva J., Shestakova I., Domracheva I., Jaschenko E., Rozmanchikova E., Leonchik A., Rudevica Z., Belakovs S. Selenopheno [3, 2-c]- and [2, 3-c] coumarins: Synthesis, cytotoxicity, angiogenesis inhibition, and antioxidant properties // *Comptes Rendus Chimie.* – 2015. – T. 18. – №. 4. – C. 399-409.
74. Lu S. C., Wu B., Zhang S. P., Gong Y. L., Xu S. $K_2S_2O_8$ -mediated radical cyclisation of 2-alkynylthioanisoles or-selenoanisoles: a green and regioselective route to 3-nitrobenzothiophenes and benzoselenophenes // *RSC advances.* – 2020. – T. 10. – №. 32. – C. 19083-19087.

75. Lutz G., Back D. F., Zeni G. Iron-Mediated Cyclization of 1,3-Diynyl Propargyl Aryl Ethers with Dibutyl Diselenide: Synthesis of Selenophene-Fused Chromenes // *Adv. Synth. Catal.* – 2020. – Т. 362. – №. 5. – С. 1096-1105.
76. Мусалов М. В., Якимов В. А., Потапов В. А., Зинченко С. В., Амосова С. В. Однореакторные методы синтеза функциональных дигидробензоселенофенов и селенохроманов из ацетилэвгенола и дибромида селена. Перегруппировка 2-бромметил-2, 3-дигидробензоселенофена в селенохроманы // *ЖОрХ.* – 2021. – Т. 57. – №. 4. – С. 541-549
77. Мусалов М. В., Якимов В. А., Потапов В. А., Амосова С. В., Зинченко С. В. Синтез функционализированных диорганилселенидов на основе дигалогенидов селена и аллильных ароматических соединений // *ЖОрХ.* – 2019. – Т. 55. – №. 8. – С. 1247-1254.
78. Bürger M., Röttger S. H., Loch M. N., Jones P. G., Werz D. B. Pd-catalyzed cyanoselenylation of internal alkynes: access to tetrasubstituted selenoenol ethers // *Organic Letters.* – 2020. – Т. 22. – №. 13. – С. 5025-5029.
79. Sonawane A. D., Kubota Y., Koketsu M. Iron-promoted intramolecular cascade cyclization for the synthesis of selenophene-fused, quinoline-based heteroacenes // *J. Org. Chem.* . – 2019. – Т. 84. – №. 13. – С. 8602-8614.
80. Maity P., Kundu D., Roy R., Ranu B. C. A direct synthesis of selenophenes by Cu-catalyzed one-pot addition of a selenium moiety to (E,E)-1,3-dienylbromides and subsequent nucleophilic cyclization // *Organic Letters.* – 2014. – Т. 16. – №. 16. – С. 4122-4125.
81. Martins G., do Carmo G., Morel A., Kaufman T., Silveira C. Convenient and Atom-Economic One-Pot Selenium-Chloride-Mediated Synthesis of 2-Arylselenopheno [2, 3-b] indoles and Their Antifungal Activity // *Asian Journal of Organic Chemistry.* – 2019. – Т. 8. – №. 3. – С. 369-375.
82. Tanini D., Panzella L., Amorati R., Capperucci A., Pizzo E., Napolitano A., Menichetti S. Resveratrol-based benzoselenophenes with an enhanced antioxidant and chain breaking capacity // *Organic & Biomolecular Chemistry.* – 2015. – Т. 13. – №. 20. – С. 5757-5764.

83. Mangiavacchi F., Sancineto L., J Lenardão E., Santi C. An Update on “Selenium Containing Compounds from Poison to Drug Candidates: A Review on the GPx-like Activity” // *Current Chemical Biology*. – 2015. – T. 9. – №. 2. – C. 97-112.
84. Santi C., Tidei C., Scalera C., Piroddi M., Galli, F. Selenium containing compounds from poison to drug candidates: a review on the GPx-like activity // *Current Chemical Biology*. – 2013. – T. 7. – №. 1. – C. 25-36.
85. Freudendahl D. M., Shahzad S. A., Wirth T. Recent advances in organoselenium chemistry // *Eur. J. Org. Chem.* . – 2009. – T. 2009. – №. 11. – C. 1649-1664.
86. Santi C., Santoro S., Battistelli B. Organoselenium compounds as catalysts in nature and laboratory // *Current Organic Chemistry*. – 2010. – T. 14. – №. 20. – C. 2442-2462.
87. Potapov V. A., Ishigeev R.S., Belovezhets L.A., Amosova S.V. A Novel Family of Selenazolo[3,2-a]pyridinium Derivatives based on Annulation Reactions and Comparative Analysis of Antimicrobial Activity of the Selenium and Sulfur Analogs of Chalcogenazolo[3,2-a]pyridiniums // *Current Organic Chemistry* – 2025. – Vol. 29, No. 8, – P. 669-678.
88. Potapov V. A., Ishigeev R. S., Amosova S. V., Borodina, T. N. Synthesis of a novel family of water-soluble 2H, 3H-[1, 3] thia-and-selenazolo [3, 2-a] pyridin-4-ium heterocycles by annulation reactions // *Tetrahedron Lett.* – 2019. – T. 60. – №. 6. – C. 475-479.
89. Migalina Y., Lendel, V., Balog I., Staninets V. Reactions of SeBr/sub-4/and TeBr/sub-4/with bicyclo (2. 2. 1)-2. 5-heptadiene // *Ukr. Khim. Zh.(Russ. Ed.) ;(Ukrainian SSR)*. – 1981. – T. 47. – №. 12.
90. Lautenschlaeger F. K. Reaction of selenium monochloride with diolefins // *J. Org. Chem.* . – 1969. – T. 34. – №. 12. – C. 4002-4006.
91. Musalov M. V., Amosova S. V., Potapov V. A. Selenium Dibromide Click Chemistry: The Efficient Synthesis of Novel Selenabicyclo [3.3. 1] Nonene-2 and-Nonane Derivatives // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2023. – T. 24. – №. 24. – C. 17485.

92. Мусалов, С.А. Живетьева, В.А. Потапов, С.В. Амосова Однореакторный синтез функциональных 2, 6-дипиридиновых-9-селенабицикло [3.3.1] нонанов // ЖОрХ. – 2021. – Т. 57. – №. 4. – С. 588-591.
93. Accurso A. A., Cho S. H., Amin A., Potapov V. A., Amosova S. V., Finn M. G. Thia-, aza-, and seleno [3.3. 1] bicyclononane dichlorides: Rates vs internal nucleophile in anchimeric assistance // J. Org. Chem.– 2011. – Т. 76. – №. 11. – С. 4392-4395.
94. Kurkutow E.O., Ivanova A.B., Gubal S.Y., Zinchenko S.V., Shainyan B.A. Comparative kinetics of oxidation and GPx-like activity of 7, 8-dimethoxy-9-selenabicyclo [4.2.1] nonane and 2, 6-Dimethoxy-9-selenabicyclo [3.3.1] nonane // J. Organomet. Chem. . – 2024. – Т. 1011. – С. 123122.
95. Kurkutow E.O., Gubal S.Y., Zinchenko S.V., Shainyan B.A. O-and S-Functionalized 6-Selenabicyclo [3.2.1] octanes from Elemental Selenium and 4-Vinylcyclohexene // Organic Letters. – 2025. – Т. 27. – №. 51. – С. 14339-14343.
96. Reddy C. R., Ranjan R., Prajapati S. K. Copper-catalyzed intramolecular chalcogenoamination of enynyl azides: Synthesis of 5-selenyl/sulfenyl nicotines // Organic letters. – 2019. – Т. 21. – №. 3. – С. 623-626.
97. Мусалов М. В., Потапов В. А., Мусалова М. В., Амосова С. В. Региоселективный синтез бис [(2, 3-дигидро-1-бензофуран-2-ил)метил] селенида // ЖОрХ. – 2014. – Т. 50. – №. 11. – С. 1712-1713.
98. Потапов В. А., Мусалов М. В., Куркутов Е. О., Мусалова М. В., Албанов А. И., Амосова С. В. Синтез функциональных селеноорганических соединений на основе реакции гетероциклизации дигалогенидов селена с пент-4-ен-1-олом // ЖОрХ. – 2016. – Т. 52. – №. 3. – С. 360-363.
99. Потапов В. А., Куркутов Е. О., Мусалов М. В., Амосова С. В. Эффективный метод синтеза бис (тетрагидро-2 H-пиран-2-илметил) селенида // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2015. – №. 12. – С. 2973-2974.
100. Kim K. S., Maeng N., Kim D. Y. Synthesis of selenated γ -lactones via Oxone-promoted selenylation and cyclization of alkenoic acids with diselenides // Results in Chemistry. – 2022. – Т. 4. – С. 100349.

101. Kim Y., Jang J., Kim D. Y. Electrochemical Oxidative Selenolactonization of Alkenoic Acids with Diselenides: Synthesis of Selenated γ -Lactones // *Asian J. Chem.* . – 2021. – Т. 10. – №. 12. – С. 3271-3274.
102. Milne J. Selenium dibromide and dichloride in acetonitrile // *Polyhedron.* – 1985. – Т. 4. – №. 1. – С. 65-68.
103. Lamoureux M., Milne J. Selenium chloride and bromide equilibria in aprotic solvents; a ^{77}Se NMR study // *Polyhedron.* – 1990. – Т. 9. – №. 4. – С. 589-595.
104. Steudel R., Jensen D., Baumgart F. ^{77}Se NMR and Raman spectroscopic characterization of selenium dibromide (SeBr_2) and its reactions with titanocene pentasulfide to give cyclic selenium sulphides of ring size 6, 7, 8, and 12 // *Polyhedron.* – 1990. – V.9, No.9. – P.1199-1208.
105. 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-Cyclooctadien // *Russ. J. Org. Chem.* – 2025. – Vol. 61, No. 11. – P. 2097–2103.]
106. Potapov V.A., Amosova S.V., Abramova E.V., Musalov, M.V., Lyssenko K.A., Finn M.G. 2, 6-Dihalo-9-selenabicyclo [3.3. 1] nonanes and their complexes with selenium dihalides: Synthesis and structural characterisation // *New J. Chem.* . – 2015. – Т. 39. – №. 10. – С. 8055-8059.
107. Potapov V. A., Musalov M. V. Triple-click chemistry of selenium dihalides: Catalytic regioselective and highly efficient synthesis of bis-1, 2, 3-triazole derivatives of 9-selenabicyclo [3.3. 1] nonane // *Catalysts.* – 2022. – Т. 12. – №. 9. – С. 1032.
108. Musalov M.V., Kapustina I.S., Spiridonova E.V., Ozolina N.V., Amosova S.V., Borodina, T.N., Potapov V.A. Transannular selenocyclofunctionalization of 1, 5-cyclooctadiene: the antioxidant properties of 9-selenabicyclo [3.3. 1] nonane

derivatives and the discovery of increasing both GPx and GR activities // *Inorganics*. – 2023. – Т. 11. – №. 7. – С. 304.

109. Musalov M. V., Potapov V. A., Amosova S. V. Efficient Synthesis of a New Family of 2, 6-Disulfanyl-9-selenabicyclo [3.3. 1] nonanes // *Molecules*. – 2021. – Т. 26. – №. 10. – С. 2849.

110. Paegle E., Belyakov S., Kirsch G., Arsenyan P. Addition of selenium (II) bromide to arylalkynylamides—a route to hypervalent T-shaped 10-Se-3 systems // *Tetrahedron Letters*. – 2015. – Т. 56. – №. 30. – С. 4554-4557.

111. Miura M., Takanohashi Y., Habata Y., Akabori S. New synthesis of hypervalent T-shaped coordination compounds of selenium by the reaction of bis (2-bromoethyl) selenium dibromide with pyridine and its derivatives // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* – 1995. – Т. 24. – №. 13. – С. 1719-1724.

112. Panda A., Muges G., Singh H. B., Butcher R. J. Synthesis, structure, and reactivity of organochalcogen (Se, Te) compounds derived from 1- (N, N-dimethylamino) naphthalene and N, N-dimethylbenzylamine // *Organometallics*. – 1999. – Т. 18. – №. 10. – С. 1986-1993.

113. М. В. Мусалов, А. А. Пакеева, В. А. Потапов, Однореакторный метод синтеза 2,6-бис(органилсульфинил)-9-селенабицикло[3.3.1]нонанов из дибромида селена циклооктадиена и тиолов // *ЖОрХ*. – 2025. – Т. 95, № 11-12. – С. 572-578.

114. Musalov M.V., Pakeeva A.A., Musalova M.V., Potapov V.A. One-Pot Synthesis of N-Functionalized Derivatives of 9-Selenabycyclo[3.3.1]nonane. // *Russ. J. Org. Chem.* – 2026. – (в печати)

115. 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. 61, No. 11. – P. 2104–2110.]

116. Musalov M.V., Pakeeva A. A., Musalova M. V., Potapov V. A.V.A. Efficient Synthesis of New Functionalized Selenopyran Derivatives by Cyclisation Reaction of Selenium Dihalides // Russ. J. Org. Chem. – 2026. – V. 61, N 11.

117. Dolomanov O. V., Bourhis L. J., Gildea R. J., Howard J. A., Puschmann H. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program // Applied Crystallography. – 2009. – T. 42. – №. 2. – C. 339-341.

118. Sheldrick G. M. A short history of SHELX // Foundations of crystallography. – 2008. – T. 64. – №. 1. – C. 112-122.

119. Sheldrick, G.M. Bruker. Program name. Bruker AXS Inc., Madison, WI., USA, 2001. / Bruker. Program name. Bruker AXS Inc., Madison, WI., USA, 2012.