

## Дигалогениды селена: новые возможности синтеза селеносодержащих гетероциклов (микрообзор)

Максим В. Мусалов<sup>1</sup>, Владимир А. Потапов<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, 1, Иркутск 664033, Россия; e-mail: v\_a\_potapov@irioch.irk.ru

Поступило 27.10.2016  
Принято 26.11.2016

SeCl<sub>2</sub>  
SeBr<sub>2</sub>

В микрообзоре рассмотрены методы синтеза селеносодержащих гетероциклов на основе новых электрофильных реагентов – дигалогенидов селена.

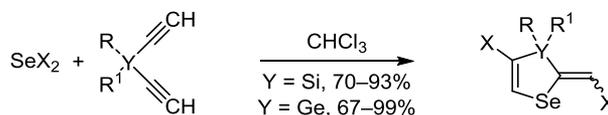
### Введение

Дигалогениды селена впервые использованы в синтезе селенорганических соединений в 2003 г.,<sup>1</sup> а в последнее время появилось много работ,<sup>2–8</sup> в которых показана их эффективность для получения новых классов селенистых гетероциклов. Гетероциклизация с использованием дигалогенидов селена может протекать как присоединение к диеновым соединениям или как реакция аннелирования (сочетание присоединения с электро-

фильным ароматическим замещением). Дигалогениды селена легко образуются при взаимодействии элементарного селена с хлористым сульфуром или бромом и используются *in situ* в дальнейших реакциях.<sup>1–12</sup> Сочетание доступности и эффективности этих бифункциональных реагентов с высокой хемо-, регио- и стереоселективностью открывает новые возможности для развития химии селеносодержащих гетероциклов.<sup>1–10</sup>

### Синтез 3,6-дигалоген-1,4-селенагетерофульвенов

Первым примером реакции дигалогенидов селена с образованием связи селен–углерод является синтез первых селенасилафульвенов из диорганилдиэтинилсиланов.<sup>1</sup> Реакции дигалогенидов селена с диэтинилсиланами и -германами протекают хемо-, регио- и стереоселективно в мягких условиях (хлороформ, комнатная температура) и приводят к 1,4-селенасила- и 1,4-селенагермафульвеном с высокими выходами.<sup>1,10</sup> Применение дигалогенидов селена позволяет реализовать реакцию с сохранением двойных связей в продуктах, тогда как при использовании в аналогичных условиях тетрагалогенидов селена наблюдается галогенирование экзоциклической двойной связи.<sup>10</sup>



Y = Si, X = Cl, R + R' = (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>;  
X = Br, R + R' = (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>;  
X = Br or Cl, R = Me, R' = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>  
Y = Ge, X = Cl, R = R' = *i*-Pr;  
X = Br, R = Et, R' = *t*-Bu, R + R' = (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>, R = R' = *i*-Pr



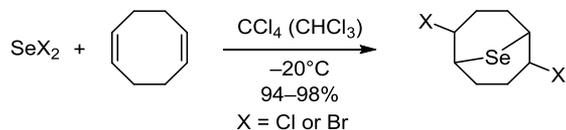
**Мусалов Максим Викторович** родился в 1985 г. в Нижнеудинске, Россия. Окончил Иркутский государственный университет в 2008 г. Работает старшим научным сотрудником в Иркутском институте химии им. А. Е. Фаворского СО РАН, где в 2011 г. получил степень кандидата химических наук. Основным направлением исследований является разработка новых фундаментальных подходов к синтезу халькогенорганических и полиненасыщенных соединений.



**Потапов Владимир Алексеевич** после окончания с отличием Иркутского государственного университета в 1980 г. работает в Иркутском институте химии им. А. Е. Фаворского СО РАН, где получил степени кандидата (1983 г.) и доктора химических наук (1993 г.). Главный научный сотрудник, профессор. Основным направлением исследований является химия халькогенорганических соединений и халькогенсодержащих гетероциклов.

**Синтез и свойства 2,6-дигало-9-селенабицикло[3.3.1]нонанов**

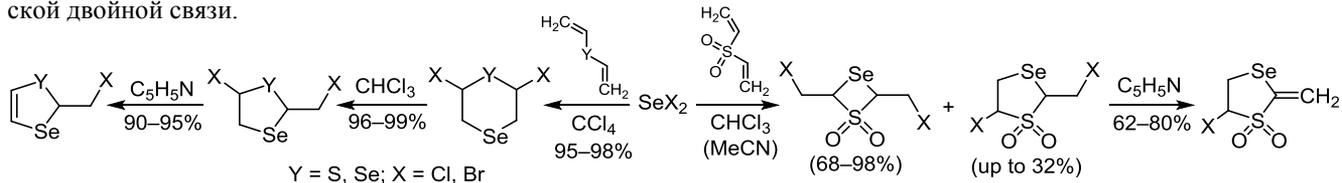
Реакция трансаннулярного присоединения дигалогенидов селена к *цис,цис*-1,5-циклооктадиену протекает хемо- и региоселективно и приводит к образованию 2,6-дигало-9-селенабицикло[3.3.1]нонанов с высокими выходами.<sup>2</sup> На примере 2,6-дихлорпроизводного впервые осуществлена количественная оценка эффекта анхимерного содействия атома селена путем определения абсолютных и относительных скоростей реакций нуклеофильного замещения хлора.<sup>2a</sup> Показано,



что эффект анхимерного содействия атома селена на 1-2 порядка выше аналогичного эффекта атома серы, что обуславливает высокую реакционную способность  $\beta$ -галогеналкилселенидов.

**Синтез на основе дивинилхалькогенидов**

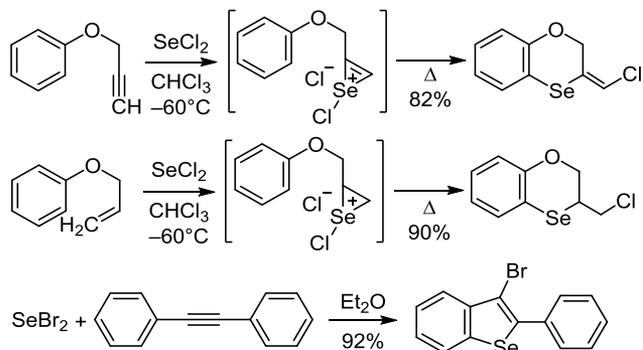
На основе дигалогенидов селена и дивинилхалькогенидов разработаны эффективные методы синтеза 4-, 5- и 6-членных функциональных селенсодержащих гетероциклов.<sup>3</sup> Присоединение к дивинилсульфиду<sup>3a-c</sup> и -селениду<sup>3d</sup> изначально приводит к 2,6-дигалоген-1,4-халькогена-селенам, которые легко изомеризируются в термодинамически более устойчивые 1,3-халькогенаселеноланы. 1,3-Халькогенаселеноланы легко вступают в реакцию дегидрогалогенирования с образованием эндоциклической двойной связи.



Установлено, что наличие сильной электроноакцепторной группы в случае дивинилсульфона направляет реакцию в сторону образования преимущественно 4-членных гетероциклов – 1,3-тиаселенетан-1,1-диононов.<sup>3c</sup> В отличие от реакции, приводящей к 2-галогенметил-1,3-халькогенаселенолам, дегидрогалогенирование 1,3-тиаселенолан-1,1-диононов протекает с образованием экзоциклической двойной связи.<sup>3c</sup>

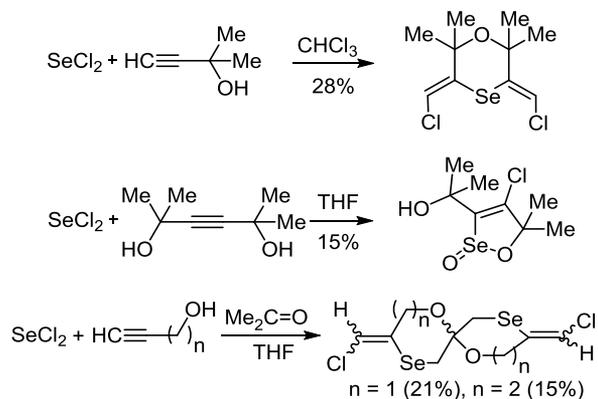
**Реакции аннелирования селенсодержащих гетероциклов к бензольному циклу**

На базе реакций дигалогенидов селена с аллил- и пропаргилфениловыми эфирами<sup>4</sup> и дифенилацетиленом<sup>5</sup> разработаны эффективные одnoreакторные методы синтеза замещенных 1,4-бензоксаселенинов и бензо[*b*]селенофена. Если присоединение дихлорида селена к ненасыщенным связям эфиров протекает в хлороформе при  $-60^\circ\text{C}$ , то для осуществления последующего электрофильного ароматического замещения требуется кипячение.<sup>4</sup> Реакция дибромид селена с дифенилацетиленом протекает при комнатной температуре в эфире.<sup>5</sup> Реакции приводят к аннелированию 2,3-дигидро-1,4-бензоксаселенина и селенофена к бензольному циклу.

**Реакции дигалогенидов селена с пропаргилловыми спиртами**

Реакции дихлорида селена с пропаргилловыми спиртами протекают преимущественно с образованием продуктов *син*-присоединения против правила Марковникова.<sup>6</sup> Однако на примере реакции дихлорида селена с 2-метил-3-бутин-2-олом показано, что в результате внутримолекулярной дегидратации в качестве продукта может быть получен замещенный 1,4-оксаселенан.<sup>6a</sup> В реакции дихлорида селена с 2,5-диметил-3-гексин-2,5-дионом неожиданно образуется функциональный 1,2-оксаселенол-2-оксид.

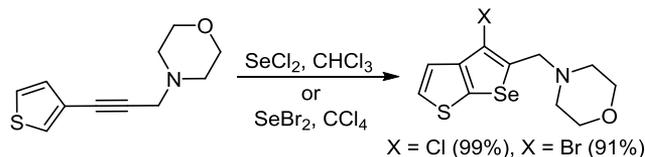
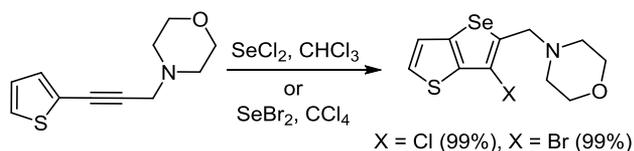
На основе трехкомпонентной реакции дихлорида селена с алкинолами в присутствии ацетона с невысокими выходами получены селенсодержащие спирокетали с потенциальной биологической активностью.<sup>6b</sup>



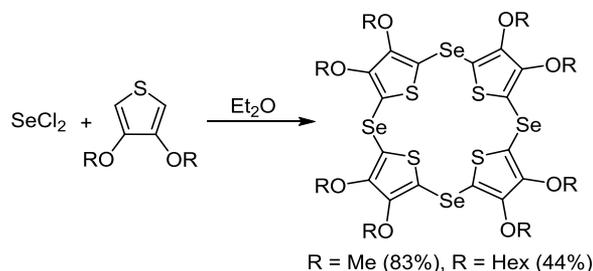
**Синтез селенофено[3,2-*b*]тиофенов и селенофено[2,3-*b*]тиофенов**

Разработан эффективный метод аннелирования селенофенового цикла к тиофену на основе реакций дигалогенидов селена с этинилтиофенами.<sup>7</sup> Реакции проте-

кают хемо- и региоселективно в мягких условиях и приводят к образованию конденсированных селенофенотиофенов с высокими выходами.

**Синтез макроциклических соединений**

Способность дигалогенидов селена вступать в реакции электрофильного ароматического замещения<sup>11</sup> открывает новые возможности в синтезе новых гетероциклических соединений,<sup>4,5,7</sup> в том числе макроциклических.<sup>8</sup> Реакция дихлорида селена с 3,4-диалкокси-тиофенами легко протекает при комнатной температуре в диэтиловом эфире и приводит к макроциклам с хорошими выходами.<sup>8</sup>



Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 14-13-01085).

**Список литературы**

- (a) Potapov, V. A.; Amosova, S. V.; Belozerova, O. V.; Albanov, A. I.; Yarosh, O. G.; Voronkov, M. G. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2003**, *39*, 549. [Химия гетероцикл. соединений **2003**, 633.] (b) Potapov, V. A.; Amosova, S. V. *Russ. J. Org. Chem.* **2003**, *39*, 1373. [Журн. орган. химии **2003**, *39*, 1449.]
- (a) Accurso, A. A.; Cho, S.-H.; Amin, A.; Potapov, V. A.; Amosova, S. V.; Finn, M. G. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 4392. (b) Potapov, V. A.; Amosova, S. V.; Abramova, E. V.; Lyssenko, K. A.; Musalov, M. V.; Finn, M. G. *New J. Chem.* **2015**, *39*, 8055.
- (a) Amosova, S. V.; Penzik, M. V.; Albanov, A. I.; Potapov, V. A. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 306. (b) Amosova, S. V.; Penzik, M. V.; Albanov, A. I.; Potapov, V. A. *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 3369. (c) Potapov, V. A.; Shagun, V. A.; Penzik, M. V.; Amosova, S. V. *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 1603. (d) Potapov, V. A.; Amosova, S. V.; Volkova, K. A.; Penzik, M. V.; Albanov, A. I. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 89. (e) Potapov, V. A.; Kurkutov, E. O.; Musalov, M. V.; Amosova, S. V. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 5258.
- (a) Potapov, V. A.; Musalov, M. V.; Amosova, S. V. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 4606. (b) Musalov, M. V.; Potapov, V. A.; Amosova, S. V. *Russ. J. Org. Chem.* **2011**, *47*, 948. [Журн. орган. химии **2011**, *47*, 930].
- Potapov, V. A.; Khuriganova, O. I.; Amosova, S. V. *Russ. J. Org. Chem.* **2010**, *46*, 1421. [Журн. орган. химии **2010**, *46*, 1417.]
- (a) Braverman, S.; Cherkinsky, M.; Jana, R.; Kalendar, Y.; Sprecher, M. *J. Phys. Org. Chem.* **2010**, *23*, 1114. (b) Braverman, S.; Cherkinsky, M.; Kalendar, Y.; Gottlieb, H. E.; Mats, E. M.; Gruzman, A.; Goldberg, I.; Sprecher, M. *J. Phys. Org. Chem.* **2013**, *26*, 102.
- (a) Arsenyan, P. *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 2527. (b) Arsenyan, P.; Petrenko, A.; Belyakov, S. *Tetrahedron* **2015**, *71*, 2226.
- Kumar, P.; Kashid, V. S.; Mague, J. T.; Balakrishna, M. S. *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 5232.
- (a) Elsherbini, M.; Hamama, W. S.; Zoorob, H. H. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *312*, 149. (b) *Organoselenium Chemistry: Synthesis and Reactions*; Wirth, T., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2011. (c) Potapov, V. A.; Musalov, M. V.; Musalova, M. V.; Amosova, S. V. *Curr. Org. Chem.* **2015**, *20*, 136. (d) Rusakov, Y. Y.; Krivdin, L. B.; Potapov, V. A.; Penzik, M. V.; Amosova, S. V. *Mag. Res. Chem.* **2011**, *49*, 389. (e) Volkova, Yu. M.; Makarov, A. Yu.; Zikirin, S. B.; Genaev, A. M.; Bagryanskaya, I. Yu.; Zibarev, A. V. *Mendeleev Commun.* **2017**, *27*, 19.
- (a) Amosova, S. V.; Martynov, A. V.; Makhaeva, N. A.; Belozerova, O. A.; Penzik, M. V.; Albanov, A. I.; Yarosh, O. G.; Voronkov, M. G. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 946. (b) Amosova, S. V.; Penzik, M. V.; Martynov, A. V.; Makhaeva, N. A.; Yarosh, N. O.; Voronkov, M. G. *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 3346.
- Potapov, V. A.; Khuriganova, O. I.; Amosova, S. V. *Russ. J. Org. Chem.* **2009**, *45*, 1569. [Журн. орган. химии **2009**, *45*, 1581.]
- Maaninen, A.; Chivers, T.; Parvez, M.; Pietikäinen, J.; Laitinen, R. S. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4093.