

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение
Уфимский федеральный исследовательский центр
Российской академии наук (УФИЦ РАН)
Институт нефтехимии и катализа – обособленное структурное подразделение
Федерального государственного бюджетного научного учреждения
Уфимского федерального исследовательского центра
Российской академии наук (ИНК УФИЦ РАН)

На правах рукописи



ВЯТКИН АЛЕКСЕЙ ВИКТОРОВИЧ

**Cp_2ZrCl_2 -КАТАЛИЗИРУЕМЫЕ РЕАКЦИИ S- И Se- СОДЕРЖАЩИХ
АЛКИНОВ С ТРИМЕТИЛ- И ТРИЭТИЛАЛЮМИНИЕМ**

1.4.3. Органическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук
Кадикова Рита Назифовна

Уфа - 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	13
1 Карбометаллирование ацетиленовых производных элементов группы VIA под действием комплексов переходных металлов	13
1.1 Ni-катализируемое карбоцинкирование ацетиленовых производных элементов группы VIA	15
1.2 Pd-катализируемое сульфенилцинкирование ацетиленовых производных элементов группы VIA.....	19
1.3 Cu-катализируемое карбоцинкирование алкинильных производных элементов группы VIA	25
1.4 Cu-катализируемая реакция карбомагнирования ацетиленовых спиртов и эфиров	29
1.5 Fe-катализируемая реакция карбомагнирования ацетиленовых спиртов и эфиров	39
1.6 Cr-катализируемая реакция карбомагнирования O-содержащих алкинов.....	44
1.7 Fe-катализируемое карболитирование O-содержащих алкинов.....	47
1.8 Zr-катализируемое карбоалюминирование ацетиленовых производных элементов группы VIA	49
1.9 Ti-катализируемое или Ti-промотируемое карбоалюминирование ацетиленовых производных элементов группы VIA	65
Выводы по главе 1.....	69
ГЛАВА 2 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	71
2.1 Cr_2ZrCl_2 - катализируемая реакция метилалюминирования замещенных 1-алкинилсульфонов с помощью Me_3Al	71
2.2 Cr_2ZrCl_2 - катализируемое метилалюминирование 1-алкинилсульфидов и 1-алкинилсульфоксидов	76

2.3 Cr_2ZrCl_2 -катализируемое	2-алюминийэтилалюминирование
1-алкинилсульфидов с помощью Et_3Al	81
2.4 Функционализация 1-алкенилаланов с помощью метилтиосульфоната	89
2.5 Cr_2ZrCl_2 -катализируемое	2-алюминийэтилалюминирование
1-алкинилселенидов с помощью Et_3Al	94
2.6 Cr_2ZrCl_2 -катализируемое метилалюминирование 1-алкинилселенидов с помощью Me_3Al	98
2.7 Функционализация замещенных 1-алкенилаланов с помощью органических диселенидов.....	100
Выводы по главе 2.....	107
ГЛАВА 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	108
3.1 Очистка исходных реагентов и растворителей.....	109
3.2 Методика Cr_2ZrCl_2 -катализируемой реакции метилалюминирования 1-алкинилсульфонон	110
3.3 Методика Cr_2ZrCl_2 -катализируемой реакции метилалюминирования 1-алкинилсульфидов	114
3.4 Методика Cr_2ZrCl_2 -катализируемой реакции метилалюминирования 1-алкинилсульфоксидов	117
3.5 Методика Cr_2ZrCl_2 -катализируемой реакции 2-алюминийэтилалюминирования 1-алкинилсульфидов	118
3.5.1 Методика иодиолиза 1-этил-2-пропилтио-3-бутилалюминациклопент-2-ена с помощью I_2	125
3.6 Методика сульфирования β,β -замещенных винилаланов с помощью S-метилметантиосульфоната.....	127
3.6.1 Методика окисления (E)-метил(2-метилокт-1-ен-1-ил)сульфида с помощью м-хлорнадбензойной кислоты.....	128
3.7 Методика сульфирования α,β -замещенных винилаланов с помощью S-метилметантиосульфоната.....	130
3.8 Методика сульфирования α,β,β -замещенных винилаланов с помощью S-метилметантиосульфоната.....	131

3.9 Методика получения 1-алкинилселенидов	133
3.10 Методика Cp_2ZrCl_2 -катализируемой реакции 2-алюминийэтилалюминирования 1-алкинилселенидов	137
3.11 Методика Cp_2ZrCl_2 -катализируемой реакции метилалюминирования 1-алкинилселенидов.....	145
3.12 Методика селенирования β,β -замещенных винилаланов с помощью органических диселенидов.....	149
3.13 Методика получения ω -гидроксиалкилзамещенных винилселенидов.....	153
3.14 Методика селенирования α,β,β -замещенных винилаланов с помощью органических диселенидов.....	158
Выводы по главе 3.....	161
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	162
ВЫВОДЫ.....	164
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	165
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	166

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Реакция карбометаллирования ацетиленовых соединений является одним из эффективных методов синтеза широкого спектра различных классов органических соединений. Стере- и региоселективное одностадийное присоединение металлоорганических соединений к алкинам является весьма ценной в синтетическом плане реакцией, поскольку приводит к одновременному образованию металл-углеродной и углерод-углеродной связей. Особое синтетическое значение имеет Zr-катализируемая реакция метилалюминирования ацетиленов по Негиши, которая в комбинации с Pd- и Ni-катализируемыми реакциями кросс-сочетания представляет собой ценный инструмент для получения важнейших мономеров, построения изопреноидных фрагментов, входящих в состав многочисленных природных соединений. На сегодняшний день метилалюминирование алкинов довольно подробно изучено. Однако круг вовлеченных в нее ацетиленовых соединений до момента представленного исследования ограничивался терминальными ацетиленами, гетероарилацетиленами, содержащими атомы O, S, Cl, и Si и гомопротаргильными спиртами. Реакция Джемилева является уникальным примером регио- и стереоселективного получения алюмино- и магнезациклических соединений с двумя высокоактивными металл-углеродными связями в метallaцикле. Zr-катализируемое циклоалюминирование ацетиленовых производных по Джемилеву представлено карбоалюминированием 1,2-дизамещенных ацетиленов, замещенных ацетиленовых спиртов, аминов и фосфинов. Таким образом, до выполнения диссертационного исследования в литературе не было известно ни одного примера карбоалюминирования S- и Se-содержащих ацетиленов - 1-алкинилзамещенных сульфидов, сульфоксидов, сульфонов и селенидов. Несмотря на множество существующих подходов к получению алкенильных производных сульфидов и селенидов, стереоселективный синтез до сих пор

является актуальной проблемой. Алкенилсульфиды и селениды играют важную роль в синтезе биологически активных природных и синтетических органических соединений. Осуществление Zr-катализируемых реакций карбоалюминирования S- и Se-содержащих ацетиленовых соединений позволит разработать селективные одnoreакторные методы получения алкенилсульфидов и селенидов. Расширение круга вовлекаемых в реакцию карбоалюминирования функционально замещенных алкинов является одним из ключевых факторов ее синтетической востребованности. В приложении к планируемому к синтезу S- и Se-замещенных алюминийорганических соединений ациклического и циклического строения, содержащих высокоактивные металл-углеродные связи, следует добавить такие важные преимущества карбоалюминирования, как широкий спектр и многообразие полифункциональных олефинов, которые могут быть получены в конечном итоге. Таким образом, изучение Zr-катализируемых реакций карбоалюминирования алкинильных производных сульфидов, сульфоксидов, сульфонов и селенидов является важной и актуальной задачей.

Диссертационная работа реализована с помощью финансовой поддержки Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 16-33-60167 и № 16-33-00403), а также с помощью государственного задания Министерства образования и науки FMRS-2022-0076.

Степень разработанности темы диссертационного исследования. Карбометаллирование алкинов с использованием реакции метилалюминирования по Негиши и реакции Джемилева являются основой современного каталитического карбоалюминирования ацетиленовых соединений и получили широкое распространение в синтезе натуральных продуктов и множества сложных органических молекул, применяемых в медицине и различных отраслях человеческой деятельности. Карбоалюминирование функционально замещенных ацетиленов является перспективным методом для создания универсальной методологии синтеза полифункционализированных олефиновых соединений. На сегодняшний

день хорошо изученными реакциями карбоалюминирования гетероатомзамещенных ацетиленов являются метилалюминирование ацетиленовых спиртов и циклоалюминирование алкинильных производных фосфинов, аминов и спиртов. Однако до настоящего исследования в литературе отсутствовали примеры реакций карбоалюминирования алкинилзамещенных сульфонов, сульфоксидов, сульфидов и селенидов. Дальнейшие реакции функционализации промежуточных S- и Se-содержащих алкенилаланов представляют несомненный интерес для разработки одnoreакторных методов получения полифункциональных замещенных олефинов. В связи с этим изучение Zr-катализируемых реакций алкинильных производных сульфонов, сульфоксидов, сульфидов и селенидов с триалкилаланами является важной задачей.

Соответствие паспорту заявленной специальности. Тема и содержание диссертационной работы Вяткина А.В. соответствует паспорту специальности ВАК РФ 1.4.3. Органическая химия: п. 2 – «Открытие новых реакций органических соединений и методов их исследования», п. 3 – «Развитие рациональных путей синтеза сложных молекул».

Цель исследования. Разработка селективных методов получения серо- и селенсодержащих алкенов на основе Cr_2ZrCl_2 -катализируемых реакций карбоалюминирования 1-алкинилсульфидов, сульфоксидов, сульфонов и селенидов.

Задачи исследования. В рамках выполнения диссертационного исследования определены следующие задачи:

- 1) разработка селективных методов синтеза β,β -дизамещенных винилсульфонов, сульфоксидов, сульфидов и селенидов на основе Cr_2ZrCl_2 -катализируемой реакции 1-алкинилсульфонов, 1-алкинилсульфоксидов, 1-алкинилсульфидов, и 1-алкинилселенидов с триметилалюминием.
- 2) разработка селективных одnoreакторных методов получения замещенных алкенилсульфидов различного строения на основе реакции S-

метилметантиосульфоната с 1-алкенилаланами, полученными метил-, цикло- и гидроалюминированием терминальных и дизамещенных алкинов;

3) осуществление Cr_2ZrCl_2 -катализируемых реакций 2-алюминийэтилалюминирования замещенных 1-алкинилсульфоксидов, 1-алкинилсульфидов и 1-алкинилселенидов с помощью Et_3Al ;

4) разработка селективных одnoreакторных методов получения замещенных 1-алкенилселенидов различного строения на основе функционализации 1-алкенилаланов, образующихся *in situ* в реакции метилалюминирования терминальных и дизамещенных ацетиленов, с помощью органических диселенидов.

Научная новизна. Из проведенного исследования следует, что наличие сульфидной, сульфоксидной, сульфоновой и селенидной групп, непосредственно связанных с тройной связью, не препятствует карбоалюминированию тройной связи S- и Se-содержащих ацетиленовых соединений в условиях циркониевого катализа. Показано, что S-метилметантиосульфонат и органические диселениды являются эффективными электрофильными реагентами для функционализации 1-алкенилаланов. Впервые осуществлено Cr_2ZrCl_2 -катализируемое метилалюминирование 1-алкинилсульфонов с регио- и стереоселективным получением алкил- и арилзамещенных (Z)-винилсульфонов. Разработаны новые эффективные методы синтеза β,β -дизамещенных винилсульфидов на основе Zr-катализируемых реакций метилалюминирования 1-алкинилсульфидов и 1-алкинилсульфоксидов. Предложены региоселективные одnoreакторные методы превращения терминальных и дизамещенных ацетиленов в алкил- и арилзамещенные (E)-винилсульфиды, основанные на Zr- и Ti-катализируемых реакциях цикло-, метил- и гидроалюминирования алкинов с последующим сульфированием под действием S-метилметантиосульфоната. Впервые осуществлено 2-алюминийэтилалюминирование 1-алкинилсульфидов и селенидов в присутствии катализатора Cr_2ZrCl_2 с региоселективным образованием (1Z)-

алкенилсульфидов и селенидов. Разработан региоселективный метод синтеза β,β -дизамещенных (*Z*)-винилселенидов на основе Cr_2ZrCl_2 -катализируемой реакции метилалюминирования 1-алкинилселенидов. Предложены селективные одnoreакторные методы превращения ацетиленов в алкил- и арилзамещенные (*E*)-винилселениды на основе комбинации реакций метилалюминирования ацетиленов по Негиши и функционализации 1-алкенилаланов с помощью органических диселенидов.

Теоретическая значимость. Впервые осуществлены реакции 1-алкинилзамещенных сульфонон, сульфоксидов, сульфидов и селенидов с триметил- и триэтилалюминием с участием катализатора Cr_2ZrCl_2 . Высоко региоселективное каталитическое карбоалюминирование 1-алкинилсульфонон, сульфидов и селенидов под действием триметил- и триэтилалюминия в серо- и селеносодержащие (*Z*)-олефины свидетельствует об устойчивости сульфоновой, сульфидной и селенидной групп в условиях алюминийорганического синтеза в присутствии комплексов низковалентного циркония. В отличие от сульфоновой группы, сульфоксидная группа в структуре 1-алкинилсульфоксидов подвергается восстановлению до сульфидной в реакциях с триметил- и триэтилалюминием под действием цирконоценового катализатора. Однако дальнейшие одnoreакторные метил- и 2-алюминийэтилалюминирование формирующихся *in situ* 1-алкинилсульфидов позволяет осуществить высокоселективное получение (1*Z*)-алкенилсульфидов из 1-алкинисульфоксидов. Показано, что *S*-метилметантиосульфонат, а также диалкил- и диарилдиселениды являются эффективными реагентами для регио- и стереоселективной замены атома алюминия в 1-алкенилаланах, полученных на основе Zr- и Ti-катализируемых реакций карбо- и гидроалюминирования терминальных и дизамещенных ацетиленов, на атомы серы и селена. Таким образом, фундаментальная значимость проведенного исследования заключается в разработке новых подходов к синтезу серо- и селеносодержащих три- и тетразамещенных олефинов на основе построения углерод-углеродной, углерод-сульфидной и

углерод-селенидной связей с помощью Cr_2ZrCl_2 -катализируемых реакций метил- и 2-алюминийэтилалюминирования 1-алкинилсульфонов, сульфоксидов, сульфидов и селенидов.

Практическая значимость. Разработана новая эффективная методология синтеза ранее неописанных и труднодоступных серо- и селенсодержащих алюминийорганических соединений, а также селективных методов получения (1*Z*)- и (1*E*)-алкенилсульфидов, сульфонов и селенидов на основе одnoreакторного превращения ацетиленов в условиях циркониевого катализа. Разработанные эффективные методы синтеза функционально замещенных олефиновых соединений различного строения перспективны не только в лабораторной практике, но и для создания на их основе новых химических технологий получения серо- и селенсодержащих олефинов, биологически активных соединений и различных материалов. Предложенный высокоселективный одnoreакторный метод получения ω -гидроксиалкилзамещенных винилселенидов основанный на последовательных реакциях метилалюминирования ω -гидроксиалкинов по Негиши и функционализации образующихся длинноцепочечных О-содержащих 1-алкенил(диметил)аланов с помощью диарилдиселенидов может лежать в основе синтеза новых селенсодержащих антиоксидантов.

Методология и методы исследования. Реализация запланированных задач осуществлена с помощью использования современных методов металлокомплексного катализа, классических методов исследования и определения строения органических соединений (газожидкостная хроматография, одномерная (^1H и ^{13}C) и двумерная гомо- (COSY, NOESY) и гетероядерная (HSQC, HMBC) спектроскопия ЯМР, масс-спектрометрия, оптическая спектроскопия в инфракрасной области, элементный анализ).

Положения, выносимые на защиту.

1. Регио- и стереоселективные методы синтеза алкил- и арилзамещенных (*Z*)-винилсульфонов, сульфидов и селенидов с помощью Cr_2ZrCl_2 -катализируемых реакций метилалюминирования 1-

алкинилсульфонов, сульфоксидов, сульфидов и селенидов под действием Me_3Al .

2. Селективный одnoreакторный метод получения (1*E*)-алкенилсульфидов на основе функционализации 1-алкенилаланов с помощью *S*-метилметантиосульфоната.

3. Регио- и стереоселективная Cr_2ZrCl_2 -катализируемая реакция 2-алюминийэтилалюминирования 1-алкинилсульфидов и селенидов с помощью Et_3Al .

4. Селективный одnoreакторный метод превращения терминальных и дизамещенных ацетиленов в (1*E*)-алкенилселениды на основе реакции 1-алкенилаланов с диалкил- и диарилдиселенидами.

Степень достоверности и апробация полученных результатов.

Достоверность полученных экспериментальных данных подтверждается применением физико-химических методов идентификации структуры и чистоты продуктов реакций и исходных веществ, в том числе одномерной (^1H и ^{13}C) и двумерной гомо- (COSY, NOESY) и гетероядерной (HSQC, HMBC) спектроскопии ЯМР, масс-спектрометрии, ИК-спектроскопии.

Материалы диссертации представлены на XX Молодежной школе-конференции по органической химии (2017 г., Казань), на X Международной конференции молодых учёных по химии «МЕНДЕЛЕЕВ-2017» (II школа-конференция «Направленный дизайн веществ и материалов с заданными свойствами», 2017 г., Санкт-Петербург), на VII Молодежной Конференции ИОХ РАН (2017 г., Москва), на XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (В 5 т. Т. 1. Фундаментальные проблемы химической науки, г. Екатеринбург, 2016 г.), на Кластере конференций по органической химии «ОргХим-2016» (Санкт-Петербург (пос. Репино), 2016 г.) и на Байкальской школе-конференции по химии: Сборник тезисов докладов II Всероссийской школы-конференции, посвященной 100-летию Иркутского

государственного университета и 85-летию химического факультета ИГУ БШКХ-2018.

Личный вклад автора. Автором работы совместно с научным руководителем к.х.н. Кадиковой Р. Н. и д.х.н., доц. Рамазановым И. Р. сформулированы тема диссертационного исследования, ее цели и задачи. Личный вклад автора состоит в поиске, анализе и обобщении научной литературы по теме диссертации; интерпретации полученных результатов; формулировке основных научных выводов; представлении результатов работы на конференциях; подготовке материалов к публикации в научных журналах.

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 11 научных публикаций, из них 4 статьи в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК и цитируемых в системах Web of Science и Scopus, а также тезисы 7 докладов на конференциях.

Структура и объем работы. Диссертационная работа изложена на 189 страницах машинописного текста, включает 88 схем, 2 рисунка и 1 таблицу. Текст работы содержит введение, литературный обзор, обсуждение результатов, экспериментальную часть, заключение, выводы, список сокращений и условных обозначений, список литературы (183 наименования).

Благодарности. Автор выражает огромную благодарность за поддержку в выборе тематики диссертационного исследования члену-корреспонденту РАН Джемилеву У. М., за методическую помощь проф. РАН Рамазанову И. Р., за проведение ЯМР экспериментов и помощь в обсуждении полученных результатов Тюмкиной Т. В.

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1 Карбометаллирование ацетиленовых производных элементов группы VIA под действием комплексов переходных металлов

Реакция карбометаллирования алкинов - химическое превращение, в котором металлоорганическое соединение реагирует с π -связью тройной связи алкина с образованием новых углерод-углеродной и металл-углеродной σ -связей (Схема 1.1).

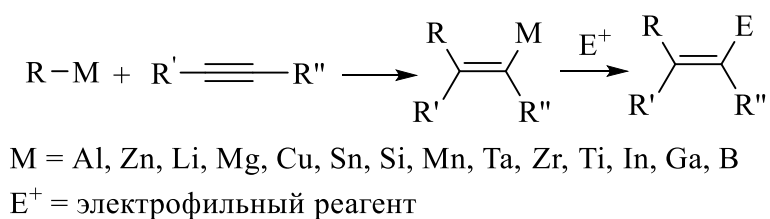


Схема 1.1 - Карбометаллирование алкинов

В целом, синтетические методы органического синтеза можно разделить на две категории:

- построение молекулярного скелета посредством реакций образования углерод-углеродной связи;
- введение функциональной группы в структуру целевой молекулы.

Карбометаллирование ацетиленов, как метод создания углерод-углеродной и металл-углеродной связей, позволяет осуществить одновременное регио- и стереоселективное внедрение органических и металлических фрагментов металлоорганических реагентов в неполярную кратную связь. С другой стороны, широкий спектр реакций алкенильных производных металлов, получаемых *in situ* на основе карбометаллирования ацетиленовых соединений, с различными электрофильными реагентами является привлекательным инструментом для одnoreакторного превращения алкинов в различные классы органических соединений. Внутри- и межмолекулярное

каталитическое и некаталитическое карбометаллирование алкинов может осуществляться с использованием различных органических производных металлов, таких как Li [1], Mg [2–5], Zn [6,7], Cu [8], Al [9–14], B [15,16], Ga [17], In [18–20], Ti [21], Zr [22,23], Ta [24], Mn [25] и Si [26–29]. Одним из достоинств реакции карбометаллирования функционализированных ацетиленов является возможность стерео- и региоселективного получения гетероатомсодержащих олефиновых соединений. Дальнейшие реакции кросс-сочетания промежуточных гетероатомзамещенных металлоорганических соединений, образующихся в ходе карбометаллирования функционализированных алкинов, с различными реагентами являются привлекательным подходом для конструирования полифункционально замещенных олефинов. Среди широкого спектра известных методов карбометаллирования алкинов, карбоалюминирование ацетиленовых соединений охватывает множество синтетических комбинаций реакций карбометаллирования и функционализации промежуточных алюминийорганических соединений. Карбоалюминирование алкинов занимает одну из лидирующих позиций среди известных подходов к созданию связи металл-углерод на основе превращения ацетиленов в условиях металлоорганического синтеза. Мировое признание получили такие способы карбоалюминирования алкинов, как реакция Джемилаева и метилалюминирование по Негиши. До выполнения диссертационного исследования в указанных именных реакциях не были испытаны такие серо- и селенсодержащие ацетилены, как 1-алкинилсульфиды, сульфоксиды, сульфоны и селениды. Известные примеры Zr-катализируемого метил- и циклоалюминирования пропаргиловых и гомопротаргиловых спиртов являются одной из надежных предпосылок осуществления реакций каталитического карбоалюминирования 1-алкинильных производных электронных аналогов кислорода – серы и селена.

Ключевая задача диссертации заключается в разработке эффективных методов синтеза серо- и селенсодержащих олефиновых соединений на основе

каталитических реакций ацетиленов с триэтил- и триметилалюминием. В связи с этим, данный литературный обзор включает анализ литературы по карбометаллированию алкинильных производных элементов группы VIA в условиях металлокомплексного катализа.

1.1 Ni-катализируемое карбоцинкирование ацетиленовых производных элементов группы VIA

Карбоцинкирование является одним из основных способов карбометаллирования функционализированных ацетиленов. С момента их первого получения в 1849 году [30] цинкорганические соединения стали универсальными металлоорганическими реагентами [31,32]. Высокая стабильность различных функциональных групп в условиях цинкорганического синтеза позволяет осуществить синтез широко спектра гетерофункциональных олефинов [33].

Паулем Кнохелем (Paul Knochel) впервые сообщено о Ni-катализируемом карбоцинкировании ацетиленов под действием диалкил и диарилзамещенных цинкорганических реагентов [7,34]. Ni(acac)₂-катализируемое взаимодействие бензилового эфира проп-2-ин-1-ола **1a** с диалкил- или дифенилцинком **2** в растворе смеси ТГФ и NMP ведет к региоселективному образованию (Z)-аллиловых эфиров **3** [35] (Схема 1.2). Карбометаллирование триизопропилсилилового эфира пропаргилового спирта **1b**, в отличие от бензилового эфира 3-фенилпроп-2-ин-1-ола **1a**, с помощью диэтил-, диизопропил- и дифенилцинка сопровождается образованием, на ряду (Z)-аллиловых эфиров **3**, региоизомера **4** с выходом 5-10%.

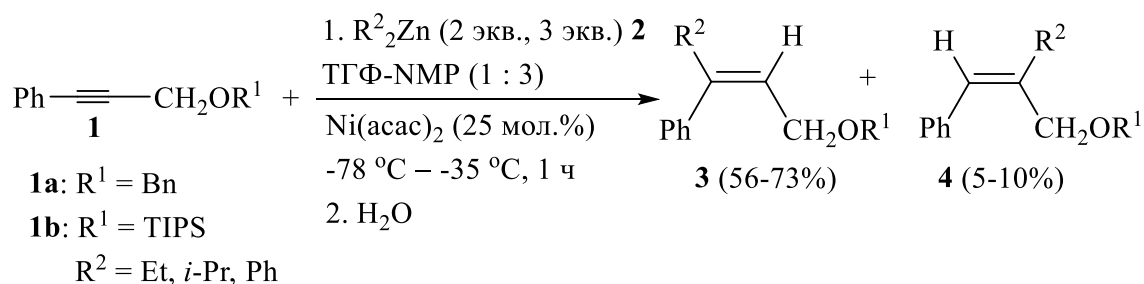


Схема 1.2 – Ni-катализируемое карбоцинкавание замещенных пропаргиловых эфиров

Описанный подход успешно применен для карбоцинкавания ацетиленов **5** с серосодержащим гетероциклическим фрагментом (Схема 1.3).

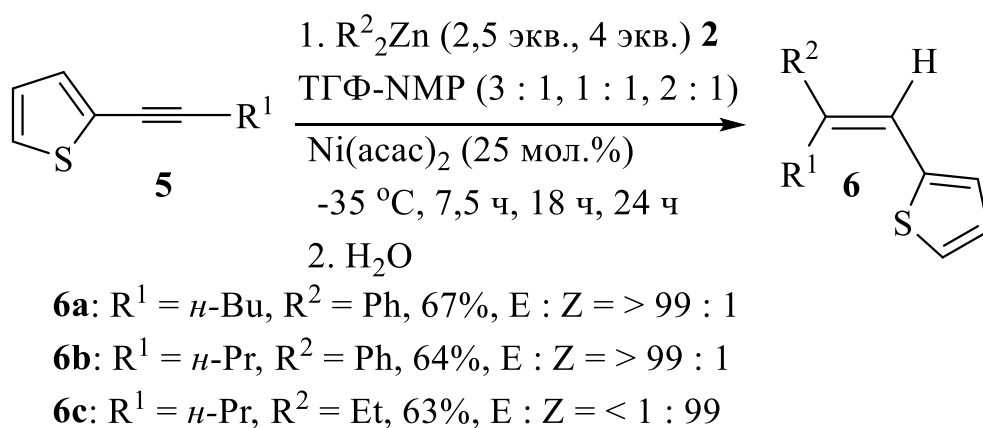


Схема 1.3 – Ni-катализируемое карбоцинкавание тиофензамещенных ацетиленов

В соответствии со схемой 1.4 [35], в результате алкилирования Ni(асас)_2 с помощью R^3_2Zn образуется алкилникеляацетилацетонат RNi(асас) **7**. Далее карбометаллирование ацетиленового субстрата комплексом **7** приводит к формированию алкенилникелевого интермедиата **8**. Последующая реакция интермедиата **8** с RZn(асас) дает продукт карбоцинкавания **9**. Наблюдаемая региоселективность реакции карбоцинкавания может объясняться влиянием как стерических, так и электронных факторов.

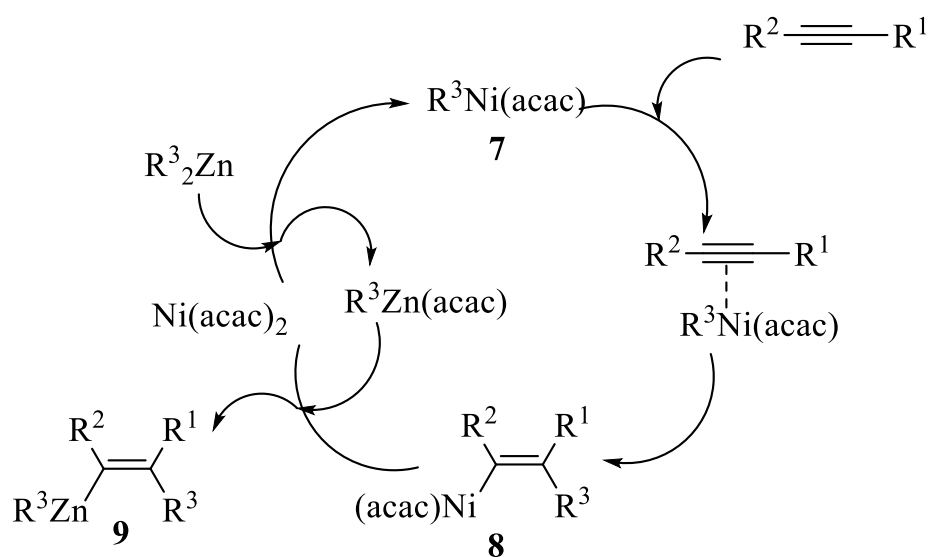


Схема 1.4 – Предполагаемая схема Ni-катализируемого карбоцинирования ацетиленов

В работе [36] представлен цинкорганический синтез 1-алкенильных производных карбоновых кислот **11** на основе каталитического превращения *O*- и *S*-содержащих дизамещенных ацетиленов под действием газообразного CO₂ и лиганда CsF (Схема 1.5). Алкенильные производные карбоновых кислот **11** формируются в результате *син*-гидрокарбоксилирования ацетиленовой связи.

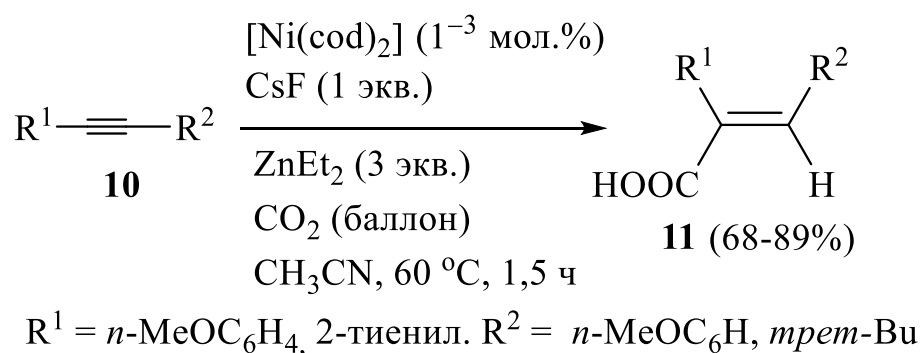


Схема 1.5 – Ni-катализируемая реакция ацетиленов с Et₂Zn в присутствии газообразного CO₂

Механизм образования продуктов *син*-гидрокарбоксилирования ацетиленов подробно рассмотрен Ма с соавторами [36] (Схема 1.6). Согласно

схеме 1.6 взаимодействие никельсодержащего металациклопропана **12** с Et_2Zn приводит к генерации никельцинксодержащего интермедиата **13**. Дальнейшие процессы β -элиминирования водородного атома этильного заместителя при атоме никеля в **13** и восстановительного элиминирования этена сопровождаются образованием интермедиата **15** и регенерацией Ni^0L . Реакция Ni^0L с газообразным CO_2 приводит к образованию комплекса Арестаса **16** [37]. Далее сгенерированный комплекс Арестаса **16** подвергается переметаллированию под действием **15** и восстановительному элиминированию с образованием карбоксилата цинка и Ni^0L . Следует подчеркнуть, что ионы фтора, присутствующие в реакционной среде (1 экв. CsF , Схема 1.5), могут реагировать с CO_2 с образованием FCO_2^- , что увеличивает реакционную способность связи $\text{C}=\text{O}$ в CO_2 [38].

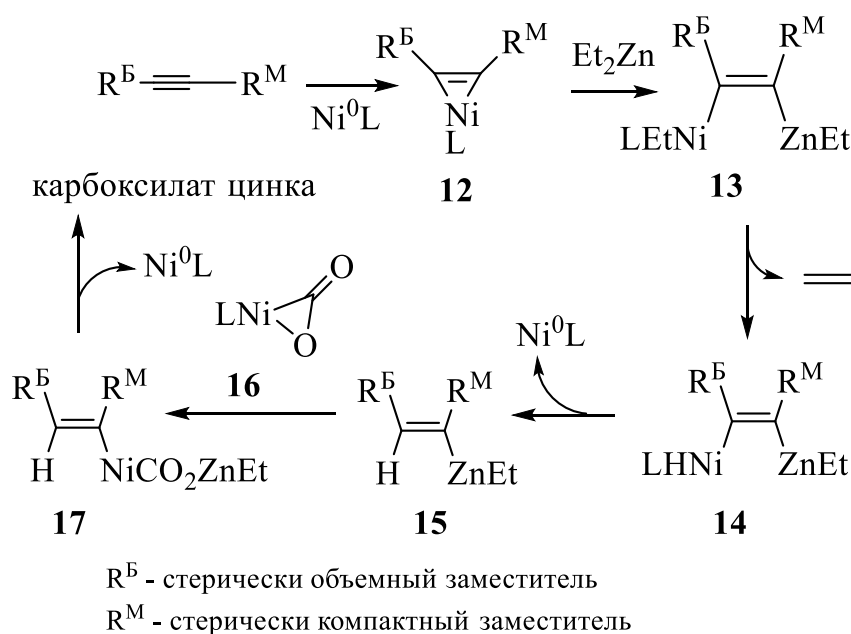


Схема 1.6 – Предполагаемая схема Ni-катализируемого карбоцинирования алкинов

1.2 Pd-катализируемое сульфинилцинкарование ацетиленовых производных элементов группы VIA

Палладиевый катализ позволяет получить серо-углеродную связь, вместо классической углерод-углеродной, в условиях реакции карбоцинирования ацетиленовых производных сложных эфиров в присутствии 1-алкинилсульфоксидов. Для осуществления данного превращения алкинов необходимо использование Et_2Zn в присутствии Pd(II) или Pd(0) и генерация промежуточного интермедиата – сульфената цинка (Схема 1.7) [39].

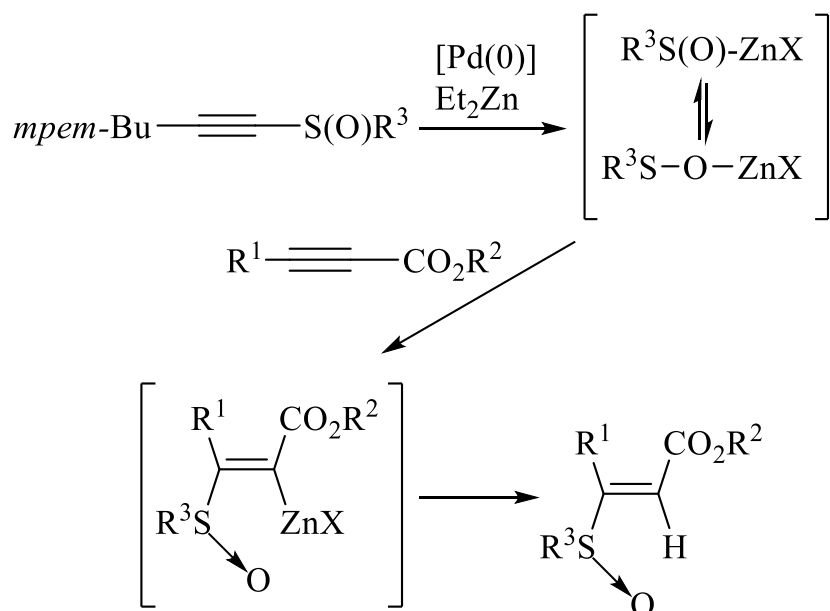


Схема 1.7 – Pd-катализируемое сульфинилцинкирование алкинов

Так, Т. Танака с соавторами впервые продемонстрировал, что $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ -катализируемая реакция пропиолатов **18** с Et_2Zn в присутствии 1-алкинилсульфоксида **19** в растворе ТГФ сопровождается селективным образованием (*E*)-3-(*n*-толилсульфинил)акрилатов **20** [40] (Схема 1.8).

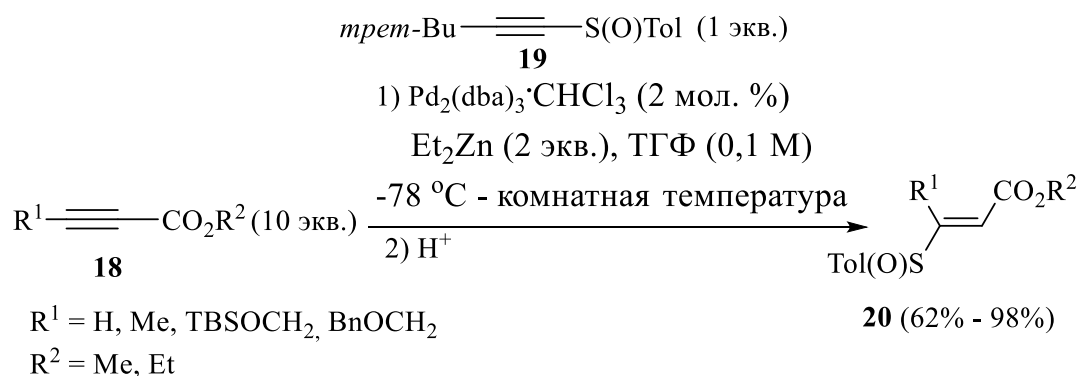


Схема 1.8 – Pd-катализируемое сульфенилцинкарование пропиолатов

В дальнейшем Т. Танака осуществил Pd-катализируемое сульфенилцинкарование 1-алкинилсульфоксидов **21** с помощью сульфената цинка (или сульфенилцинка), получаемого *in situ* в ходе реакции [41]. Согласно схеме 1.9 сульфенилцинкарование 1-алкинилсульфоксидов **21**, содержащих такие функциональные группы, как TBS, Ac, и I, протекает с высокоселективным образованием дисульфенильных производных олефинов **22** (82 – 97%). При сульфенилцинкаровании терминальной ацетиленовой связи 1-(этинилсульфенил)-4-метилбензола **21** (R = H) образовывалась смесь продуктов сульфенилцинкарования **22** (24%) и этилцинкарования **23** [42] с выходом 33% в виде двух стереоизомеров (*E* : *Z* = 2 : 1). Реакция с 1-алкинилсульфоксидом **21** с объемным *трет*-бутильным заместителем при тройной связи сопровождалась образованием трудно анализируемой смеси продуктов.

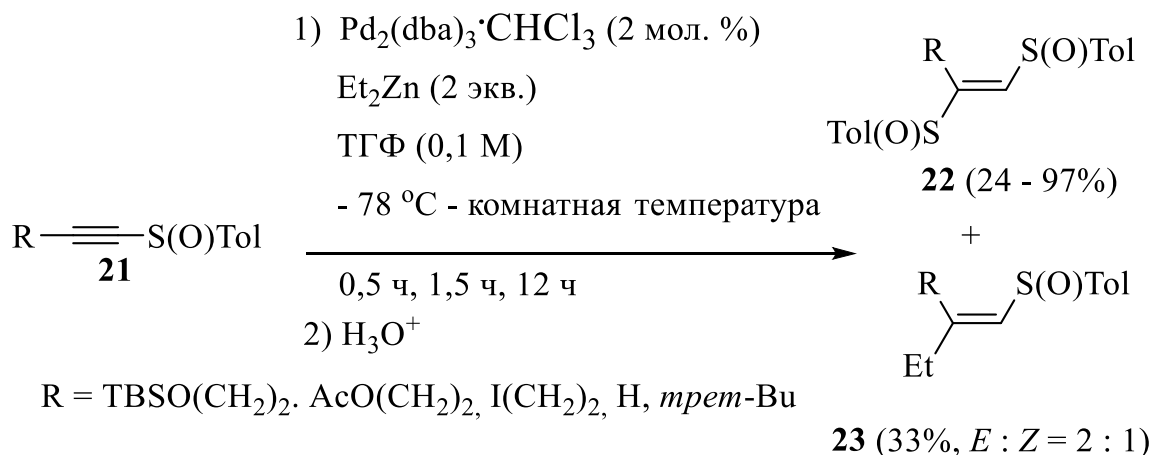


Схема 1.9 – Pd-катализируемое сульфинилцинкирование 1-алкинилсульфоксидов

Авторами предложен следующий механизм сульфинилцинкирования 1-алкинилсульфоксидов **21** (Схема 1.10). Реакция может быть инициирована окислительным присоединением 1-алкинилсульфоксидов к комплексу Pd(0) с генерацией комплекса **24** [43]. Дальнейшее взаимодействие комплекса **24** с диэтилцинком дает сульфенат цинка **25a**, который существует в равновесии с сульфинилцинком **25b**. Последующее взаимодействие сульфената цинка **25a** с 1-алкинилсульфоксидом **21** приводит к образованию бис-сульфинилвинилцинка **27**. β -элиминирование атома водорода в этилпалладии **26** приводит к регенерации Pd(0)-катализатора.

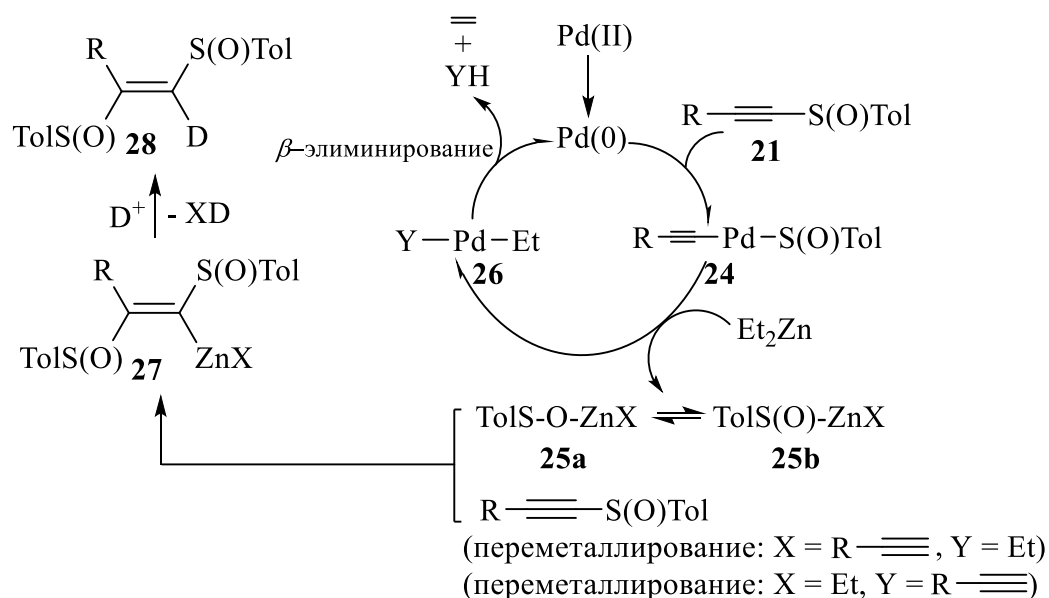


Схема 1.10 – Предполагаемый механизм сульфинилцинка 1-алкинилсульфоксидов

Н. Маэдзаки и Т. Танака осуществлено асимметричное сульфинилцинка различных производных пропиолатов **29** с помощью 2 экв. Et_2Zn в присутствии 2 моль. % $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ в растворе 1,4-диоксана под действием 1-алкинилсульфоксида (Rs) **30**, содержащего хиральный структурный фрагмент (Схема 1.11) [44,45]. В целом реакция протекает с высокой *син*-селективностью с образованием (*E*)- β -сульфинил- α,β -ненасыщенных эфиров **31** с высоким выходом. В случае сульфинилцинка метилпропиолата с терминальной тройной связью наблюдается низкий выход образующегося (*E*)- β -сульфинил- α,β -ненасыщенного эфира **31** (30%, $\text{dr} = 85 : 15$). Следует отметить, что в процессе асимметричного сульфинилцинка наблюдается обращение хирального центра молекулы **30** и хиральность атома серы меняется на противоположную. В большинстве случаев соотношение диастериомеров винилсульфоксида **31** составляет примерно 9 : 1, за исключением метилпропиолата с терминальной тройной связью и пропиолата **29**, в структуре которого $\text{R}^1 = \text{BnOCH}_2$, а $\text{R}^2 = 4\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_2$, для которых характерна пониженная селективность (примерно 6 : 1).

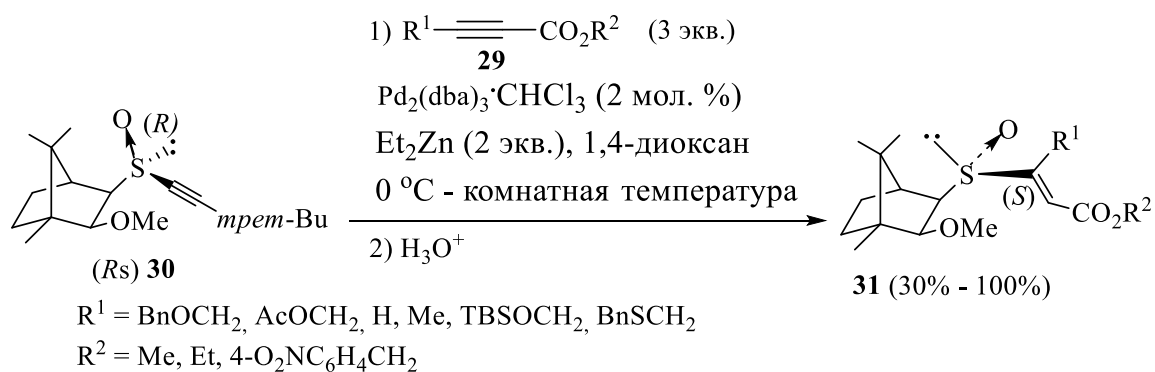


Схема 1.11 – Реакция асимметричного сульфенилцинкования
пропиолатов

Pd-катализируемая реакция дииновых субстратов **32**, в структуре которых содержится одна сульфоксидная группа при ацетиленовой связи, с Et_2Zn сопровождается внутримолекулярным сульфенилцинкированием с образование алкенилзамещенных тиопиранов **33** и **34** (Схема 1.12) [46].

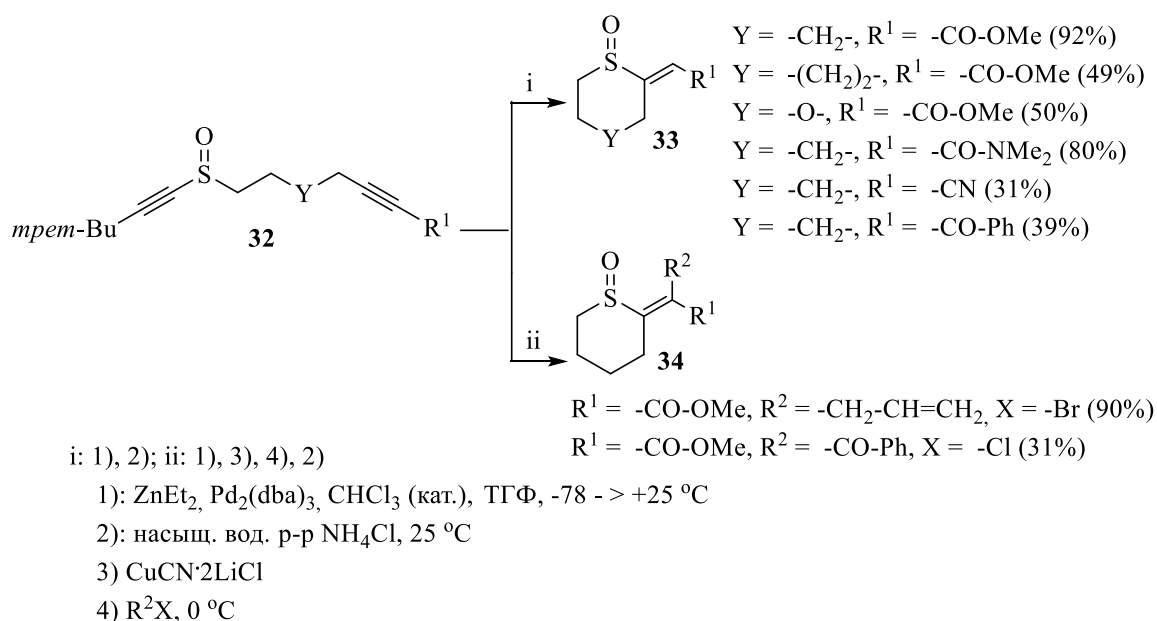


Схема 1.12 – Реакция внутримолекулярного сульфенилцинкирования
диинов

В общем, реакция сульфената цинка с ацетиловыми соединениями с гетерофункциональной группой в δ -положении характеризуется более высокими выходами продуктов сульфенилцинкирования. Возможно, в

основе увеличения выхода продукта сульфинилцинка лежит координация гетероатома ацетиленовой молекулы с сульфенатом цинка, которая, в свою очередь, стабилизирует переходное состояние процесса присоединения сульфената цинка к тройной связи алкина. Эффективность координации гетероатомного заместителя с сульфенатом цинка снижается в ряду $O > S > NMe$. К примеру, направляющая роль атома кислорода молекулы диина **35** продемонстрирована на схеме 1.13 [41].

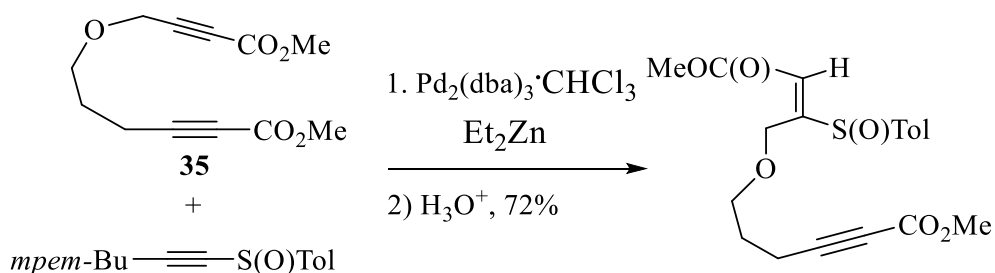


Схема 1.13 – Внутримолекулярное сульфенилцинкарование диенов

В заключение необходимо отметить, что генерируемый в ходе Pd-катализируемой реакции сульфенилцинка ацетиленов с помощью диэтилцинка сульфенат цинка может существовать в двух формах (структура **36** и **37**, Схема 1.14), отличающихся друг от друга расположением противоиона – катиона цинка. В целом, это общепринятые формы изображения сульфената металла. Из литературы известно, что сульфенат-анионы являются амбидентными, поэтому алкилирование может происходить как по сере, так и по кислороду [39]. В литературе не существует единого мнения о существовании сульфената цинка в виде первой или второй структур. Многие исследователи предполагают, что противоион сульфената цинка координирован с кислородом (структура **36**, Схема 1.2.14). Однако Маэдзаки и Танака считают, что с одинаковой вероятностью существует и сульфенилцинковая форма **37**, где катион цинка непосредственно связан с анионом серы [41].

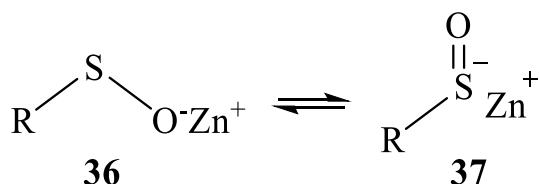


Схема 1.14 – Вероятные структуры сульфената цинка

1.3 Cu-катализируемое карбоцинирование алкинильных производных элементов группы VIA

Реакции Cu-катализируемого карбоцинирования алкинилсульфонов, сульфоксидов и сульфоксиминов подробно изучены такими учеными, как Се, Марек и Танака [47]. Было показано, что Cu-катализируемая реакция 1-алкинилсульфоксиминына **38** с различными по строению цинкорганическими соединениями служит привлекательным вариантом карбоцинирования для эффективного конструирования C-C-связи [48] (Схема 1.15). В случае реакции с $\text{MeOCO}(\text{CH}_2)_3\text{ZnI}$ выход алкенилсульфоксиминына **39** составляет 55%. В остальных случаях выход продукта карбоцинирования **39** составляет 60% и более.

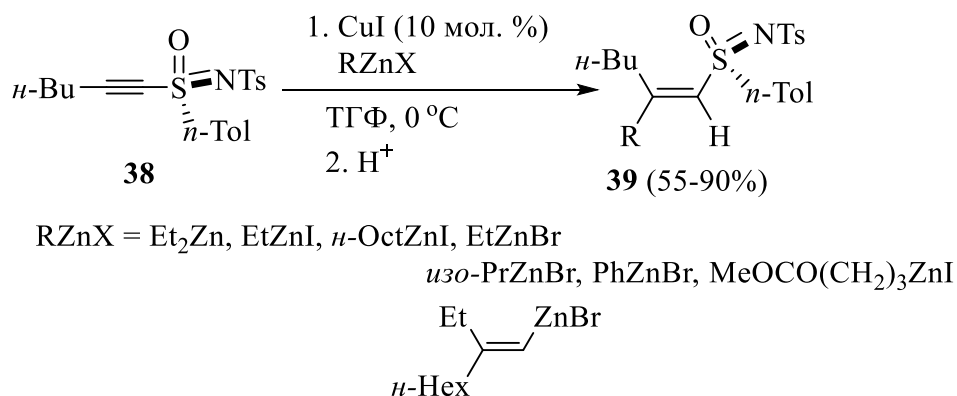


Схема 1.15 – Cu-катализируемое карбоцинирование 1-алкинилсульфоксиминов

Аналогичным образом, М. Се сообщил об регио- и стереоселективном этил- и метилцинкировании 1-алкинилсульфона **40** [49] (Схема 1.16). Предполагается, что процесс карбометаллирования 1-алкинилсульфонов **40**

осуществляется через образование промежуточного алкенилцинкорганического соединения **41**. Необходимо отметить, что для образования 1-алкенилсульфона **42** с выходом 10% в результате реакции 1-фенил-2-(*n*-толилсульфонил)этина **40** с 1,2 экв. Et₂Zn в растворе толуола при комнатной температуре необходимо 100 минут. Реакция медь-катализируемого этил- или метилцинкирования фенилзамещенного 1-алкинилсульфона **40** в кипящем толуоле проходит за 10 минут с образованием 1-алкенилсульфона **42** с выходом 94%.

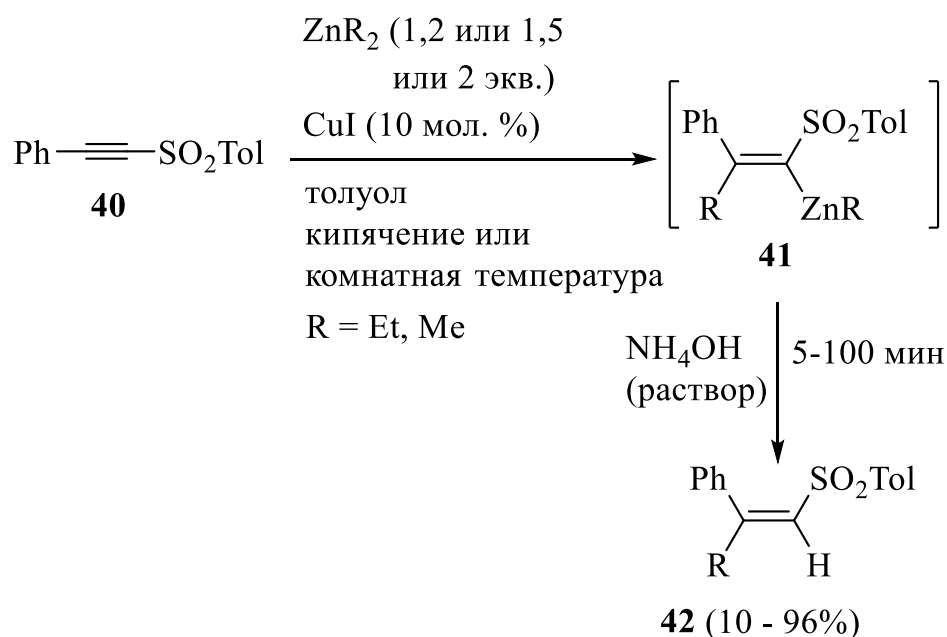


Схема 1.16 – Cu-катализируемое карбоцинкирование 1-алкинилсульфонов

Т. Танака продемонстрировал, что медь-катализируемые реакции метил- и этилцинкирования гетероатомзамещенных 1-алкинилсульфоксидов позволяют осуществить селективное получение функционально замещенных хиральных β,β -дизамещенных винилсульфоксидов **44** [50,51] (Схема 1.17). В случае использования в качестве катализаторов CuCN и Cu(OTf)₂ в реакции этилцинкирования 1-(гекс-1-ин-1-илсульфинил)-4-метилбензола **43**, выход (1*Z*)-алкенилсульфоксида **44** составляет 86% и 69 % соответственно [40]. Следует отметить, что ацильная группа и иодалкильный фрагмент в структуре 1-алкинилсульфоксида **43** не подвергаются соответствующим

превращениям нуклеофильного замещения и Cu-катализируемой реакции йодцинкового обмена в условиях Cu-катализируемой реакции этилцинкирования. Однако, этилцинкирование терминального 1-алкинилсульфоксида **43** и ацетиленового субстрата со стерически объемным *трет*-бутильным заместителем при тройной связи **43** дает 1-алкенилсульфоксиды **44** с низкими выходами (24% и 21% соответственно).

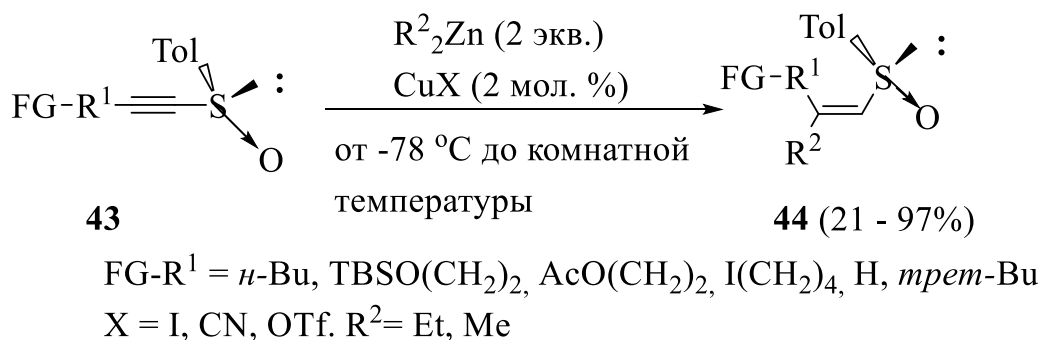


Схема 1.17 – Cu-катализируемое карбоцинкирование
1-алкинилсульфоксидов

Карбоцинкирование алкилзамещенного 1-алкинилсульфоксида **45** с помощью функционально замещенных цинкорганических реагентов **46** является источником получения различных по строению 1-алкинилсульфоксидов **47** (Схема 1.18).

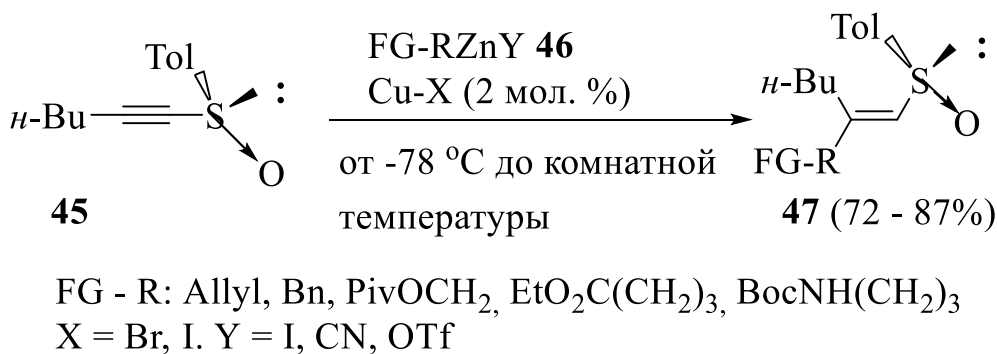


Схема 1.18 – Cu-катализируемое карбоцинкирование
1-алкинилсульфоксидов

Илан Марек (Илан Marek) с соавторами осуществил стереоселективный синтез аллилзамещенных цинкорганических соединений на основе реакции алкилцинкирования алкинильных производных сульфоксидов [52,53]. Медь-катализируемое алкилцинкирование алкилзамещенных и терминальных 1-алкинилсульфоксидов **48** с последующей реакцией с двумя экв. диалкилцика, CH_2I_2 и альдегидом дает гомоаллиловый спирт **51** с высоким выходом (Схема 1.19). Известно [52], что образование гидроксилзамещенного 1-алкенилсульфоксида **51** инициируется генерируемым *in situ* винил(иодметил)цинком **50** [54]. В ходе реакции из карбеноида цинка **50** через 1,2-сдвиг алкенильного заместителя при атоме Zn к углеродному атому при атоме I формируется аллилцинкорганическое соединение, которое в присутствии альдегида преобразуется в терминальный гомоаллиловый спирт **51**.

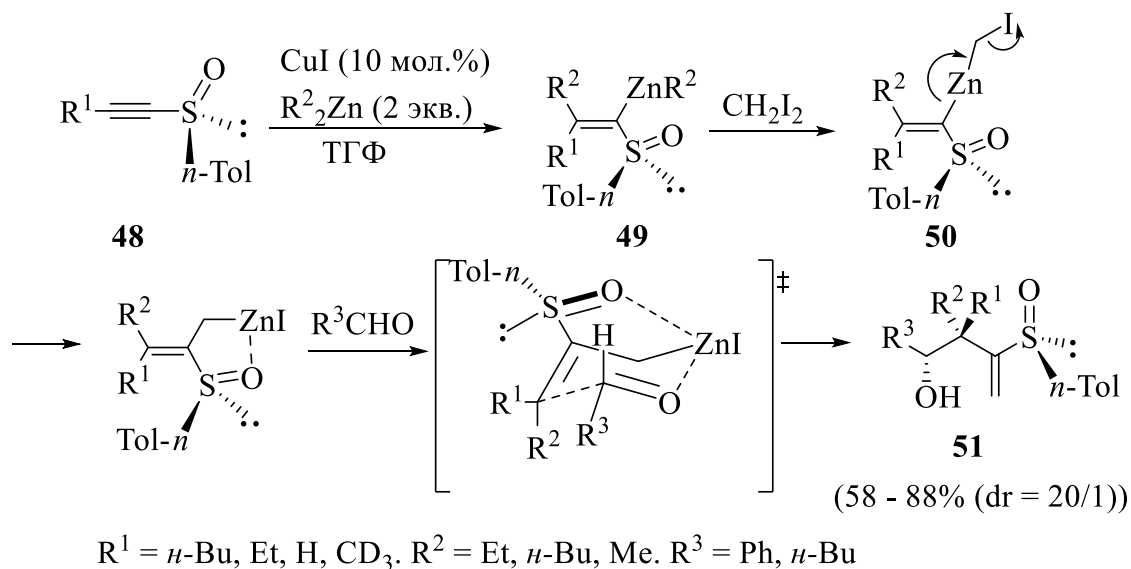


Схема 1.19 – Cu-катализируемое карбоцинирование
алкинилсульфоксидов

$$\begin{array}{ccc}
 \text{R}^1 \text{---} \text{SO}_2 \text{R}^2 \text{ (0,5 ммоль)} & \xrightarrow[\text{2-2,5 ч}]{\begin{array}{c} \text{ArMgBr (0,6 ммоль)} \\ 10 \text{ мол. \% CuCN} \\ \text{ТГФ/CH}_2\text{Cl}_2, -20^\circ\text{C} \end{array}} & \left[\begin{array}{c} \text{R}^1 \text{---} \text{SO}_2 \text{R}^2 \\ \text{Ar} \text{---} \text{C}=\text{C} \text{---} \text{MgBr} \end{array} \right] \\
 \text{52} & & \text{53}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{l}
 \text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5\text{---}, \text{H---C}_5\text{H}_{11}\text{---}, \text{H---C}_4\text{H}_9\text{---} \\
 \text{R}^2 = \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{---}, \text{C}_6\text{H}_5\text{---}, \text{CH}_3\text{CH}_2\text{---} \\
 \text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5\text{---}, \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{---}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{ccc}
 & & \text{---CH=CH}_2 \text{Br (0,8 ммоль)} \\
 & & \downarrow \\
 & & \begin{array}{c} \text{R}^1 \text{---} \text{SO}_2 \text{R}^2 \\ \text{Ar} \text{---} \text{C}=\text{C} \text{---} \text{CH}_2\text{CH=CH}_2 \end{array} \\
 & & \text{54 (70 - 82\%)}
 \end{array}$$

Схема 1.20 – Cu-катализируемое карбомагнитрование
1-алкинилсульфонов

Согласно работам М. Се [57,58], карбомагнирование 1-алкинилсульфона **55** с помощью *n*-толилмагнийбромида или аллилбромида под действием 0,1 экв. CuCN дает соответствующие алкенилмагнийорганические соединения **56** и **58** (Схема 1.21). Дальнейшая реакция магнийорганических соединений **56** и **58** с бензойным альдегидом проходит с сохранением стереоконфигурации двойной связи промежуточного магнийорганического соединения **56** или **58** с образованием 1-алкенилсульфонов **57** (59%) и **59** (64%) с гидроксильным заместителем у фенилзамещенного атома углерода двойной связи.

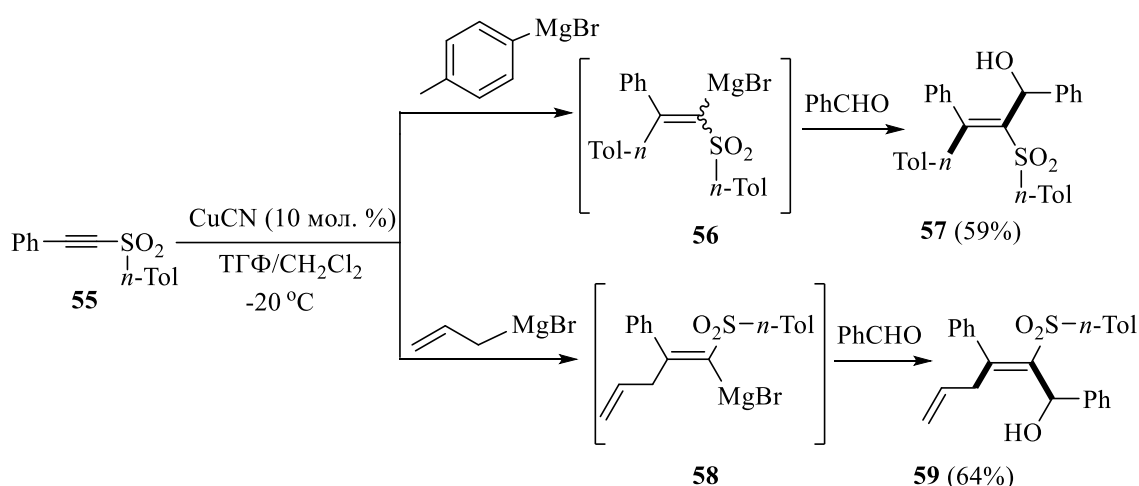


Схема 1.21 – Cu-катализируемая реакция карбомагнирования
1-алкинилсульфона

Известно, что бутилмагнирование этинилкарбамата **60** протекает с образованием (*E*)-алкенилкарбамата **61** с высоким выходом (Схема 1.22) [59].

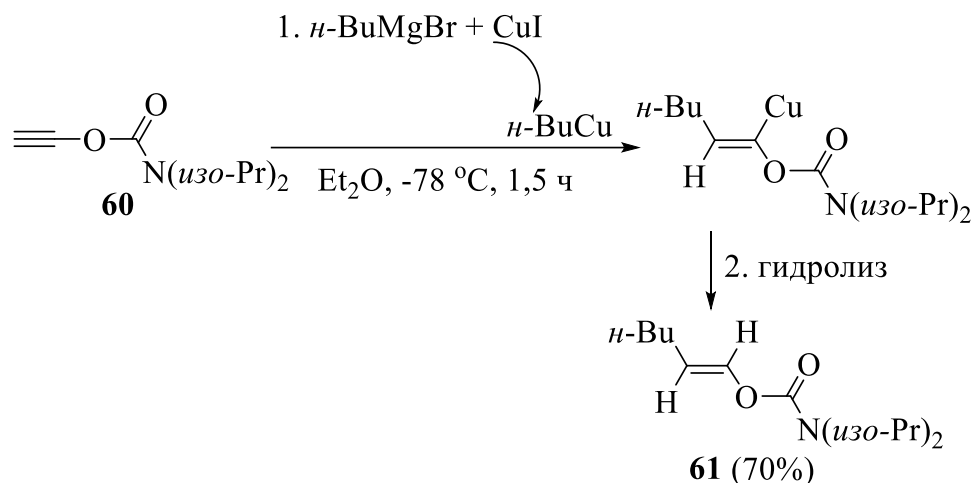


Схема 1.22 –Карбомагнирование этинилкарбамата

Использование иодида или бромида меди в качестве катализатора, также позволяет осуществить карбомагнирование замещенного алкинилкарбамата **62** с селективным получением алкенилзамещенных карбаматов **64** (Схема 1.23) [60].

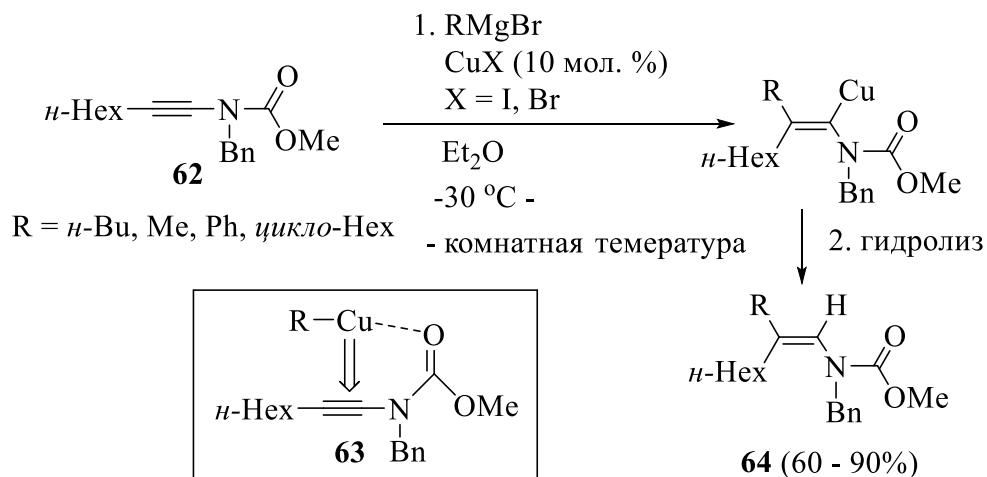


Схема 1.23 – Cu-катализируемое карбомагнирование алкинилкарбамата

Указанный подход позволяет осуществить селективное каталитическое карбомагнирование серосодержащего инамида **65** с образованием 1-алкенилбензолсульфонамидов **66** (Схема 1.24).

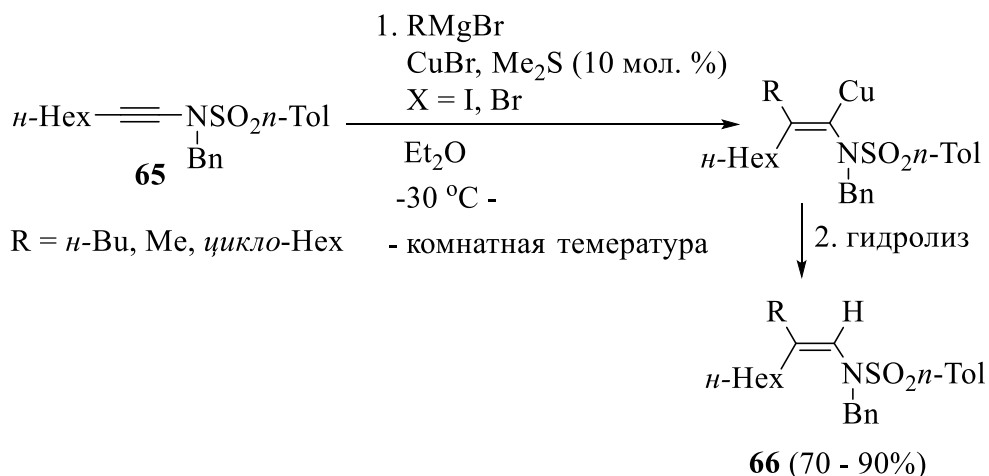


Схема 1.24 –Карбомагнирование инамида

Таким образом, межмолекулярное карбомагнирование кислород- и серасодержащих инамидов в диэтиловом эфире в условиях медного катализа с последующим гидролизом сопровождается исключительным образованием α -изомера, атом меди которого расположен у гетероатомзамещенного атома углерода (Схемы 1.23 и 1.24). Считается, что образование α -изомера в растворе Et_2O обусловлено формированием комплекса **63**, в котором атом меди металлоорганического реагента находится в координационном взаимодействии с атомом кислорода гетерофункциональной группы (Схема 1.23). С другой стороны, хелатное взаимодействие медьорганического реагента с молекулой гетероатомзамещенного ацетилена оказывает стереонаправляющий эффект и определяет стерехимию реакции. При использовании полярного растворителя - ТГФ, образуется медьорганическое соединение, в котором атом меди расположен в вицинальном положении по отношению к гетерофункциональному заместителю у атома углерода двойной связи. Данное влияние полярности растворителя на региохимию реакции продемонстрировано в работе [59] на примере карбокуприрования этинилкарбамата **67** с помощью системы реагентов $n\text{-BuMgBr}$ (1 экв.) и CuBr (1 экв.) с превалирующим образованием региоизомера **68**, в структуре которого карбаматный заместитель расположен у n -бутилзамещенного углеродного атома двойной связи (Схема 1.25).

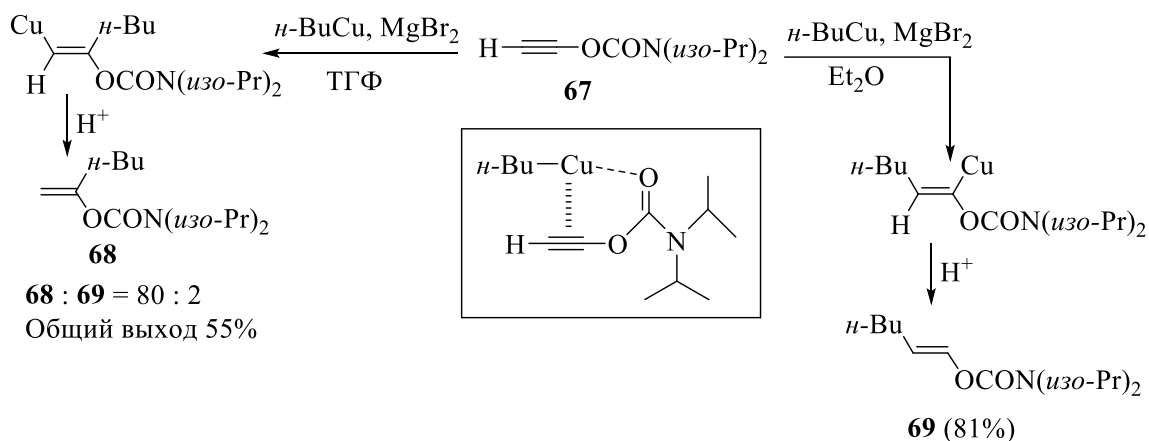


Схема 1.25 – Реакция карбокуприрования этинилкарбамата

В работе [61] постулируется, что CuCl-катализируемая реакция бутилмагнирования алкинильных производных сложных эфиров карбоновых кислот **70** сопровождается селективным образованием винилкарбоксилатов **71** (Схема 1.26).

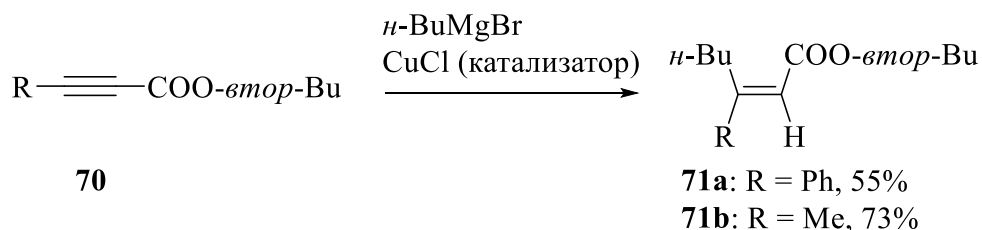
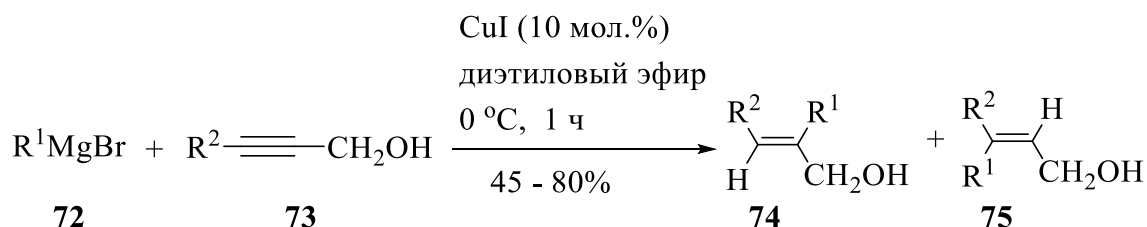


Схема 1.26 – Бутилмагнирование ацетиленовых производных сложных эфиров

CuI-катализируемое стереоселективное карбомагнирование ацетиленовых спиртов с помощью реагентов Гриньяра с получением (*E*)-аллиловых спиртов впервые осуществлено Жуссомом и Дюбуденом в 1975 г. [62]. В присутствии 10 мол. % CuI в растворе диэтилового эфира большинство реагентов Гриньяра **72** (за исключением винилзамещенного реактива Гриньяра) присоединяются к пропаргиловому спирту **73** в мягких условиях с образованием продуктов *анти*-карбомагнирования **74** [8,62,63]

(Схема 1.27). В случае использования ТГФ в качестве растворителя, наряду с продуктом *анти*-присоединения **74** наблюдается образование (*Z*)-аллилового спирта **75**. Вторичные и третичные пропаргиловые спирты реагируют медленнее с преобладающим образованием региоизомера **74**. [63]. Данный подход к карбомагнированию позволяет осуществить регио- и стереоселективное *анти*-карбометаллирование проп-2-ин-1-ола без металлирования ацетиленового атома водорода. В отсутствие CuI карбомагнирование тройной связи проп-2-ин-1-ола не происходит и наблюдается исключительное образование продукта металлирования [64].



$\text{R}^1 = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{изо-C}_3\text{H}_7, \text{трет-C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_5, \text{аллил, кротил, бензил}$

$\text{R}^2 = \text{H, CH}_3, \text{н-C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_5, (\text{H}_3\text{C})_2\text{C=CH-}, \text{R-C}\equiv\text{C-}, \text{бензил, (H}_3\text{C)}_3\text{Si}$

Схема 1.27 – Карбомагнирование пропаргиловых спиртов

Хорошо известно, что направляющие группы в структуре ацетиленового субстрата обеспечивают регио- и стереоселективное карбометаллирование тройной связи [65]. К примеру, некаталитическое карбомагнирование пропаргиловых спиртов является классическим примером направляющего действия гидроксильной группы [66] (Схема 1.28).

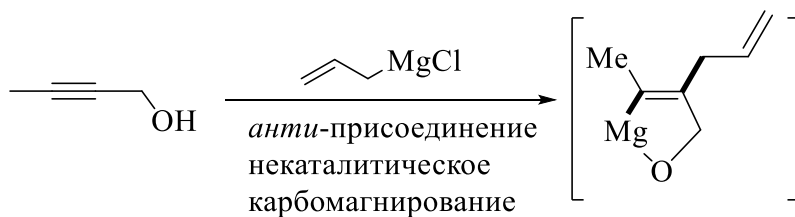


Схема 1.28 – Аллилмагнирование пропаргиловых спиртов

Карбомагнирование 3-бутин-1-ола **76** с помощью аллилмагниихлорида в растворе ТГФ дает диенол **77** с выходом 75% [67] (Схема 1.29). В случае использования в реакции диэтилового эфира в место ТГФ выход диенола **78** через 4 ч составляет 60%. Карбомагнирование 3-бутин-1-ола **76** с помощью винилмагниихлорида сопровождается образованием сопряженного диенола **79** с выходом 60%. В случае использования таких карбомагнирующих реагентов, как PhMgBr, MeMgCl, *трет*-BuMgCl образования продукта присоединения не наблюдалось.

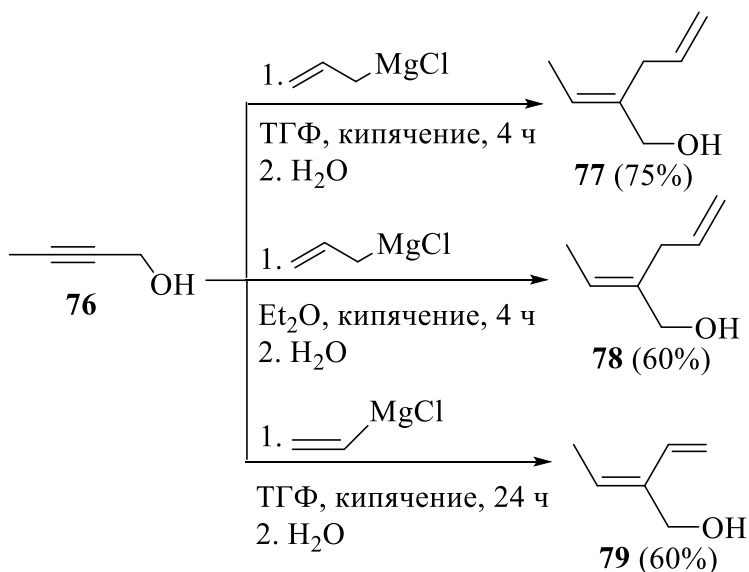


Схема 1.29 – Карбомагнирование 3-бутин-1-ола

Аллилмагнирование 3-пентин-1-ола **80** в растворе Et_2O сопровождается образованием смеси регио- и стереоизомеров **81**, **82** и **83** с общим выходом 30% (Схема 1.30). Карбомагнирование 4-фенил-3-бутин-1-ола **84** проходит регио- и стереоселективно с образованием диенола **85** с выходом 40%.

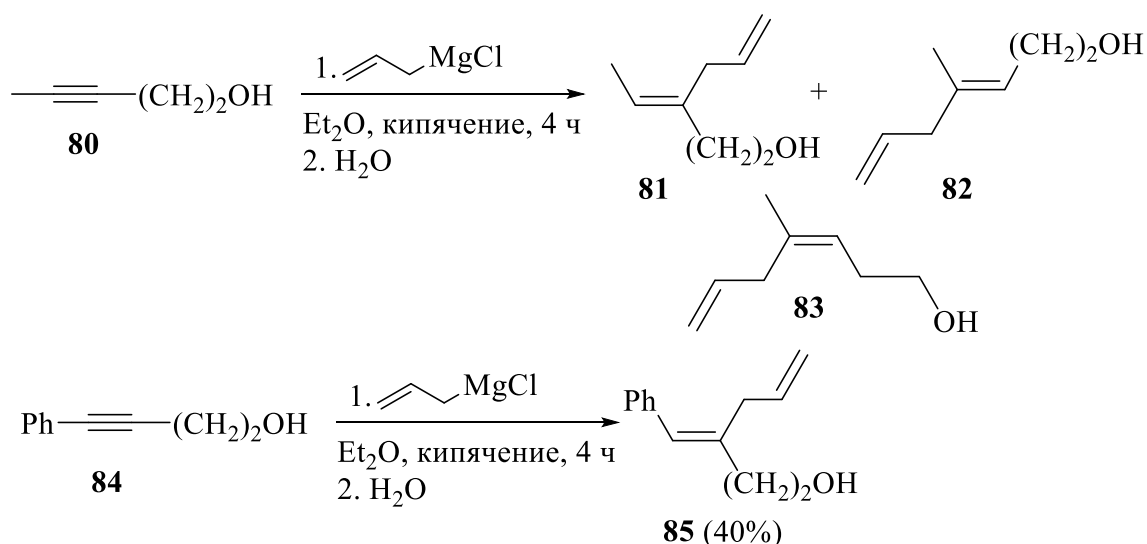


Схема 1.30 – Карбомагнирование гомопропаргиловых спиртов

Образование продуктов *анти*-присоединения также характерно для широкого спектра Cu-катализируемых реакций карбомагнирования пропаргиловых спиртов. Так CuI-катализируемая реакция пент-3-ин-2-ола **86** с фенилмагнийбромидом дает (*E*)-аллиловый спирт **87** с выходом 35% [63] (Схема 1.31).

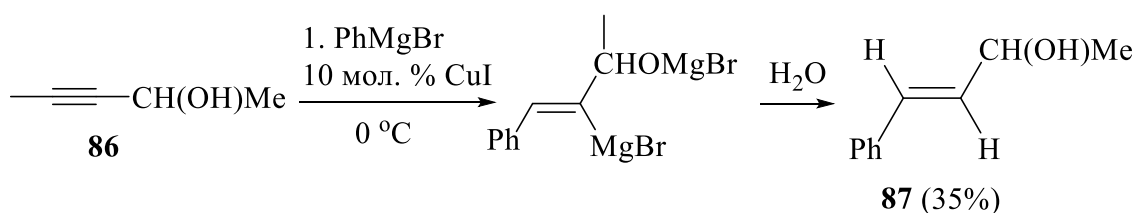


Схема 1.31 – Карбомагнирование гомопропаргиловых спиртов

В 2001 г. Негиши впервые осуществил синтез (*Z*)- γ -бисаболена на основе Cu-катализируемого аллилмагнирования замещенного пропаргилового спирта **88** [68] (Схема 1.32). Иодиолиз магниорганического соединения дает иодзамещенный аллиловый спирт **89** в количестве 59%.

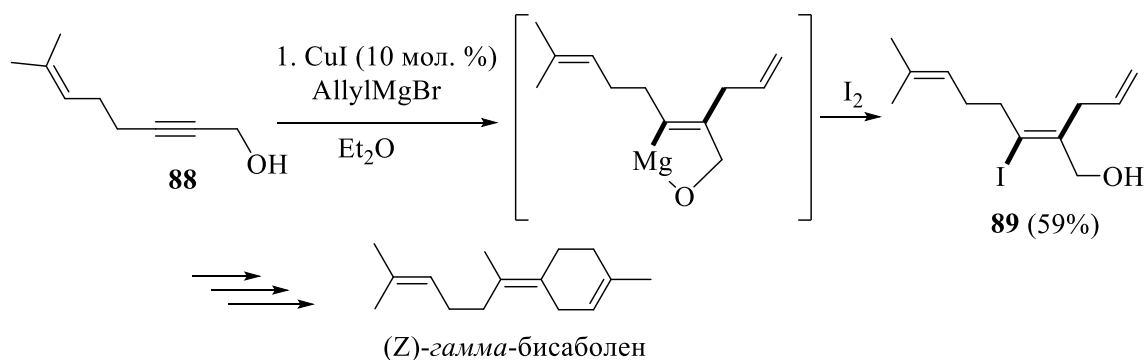


Схема 1.32 – Аллилмагнирование пропаргиловых спиртов в синтезе (Z)-γ-бисаболена

Позднее Ма и Лу разработали высокорегиоселективный метод Cu(I)-катализируемого *анти*-карбомагнирования вторичных терминальных пропаргиловых спиртов с помощью алкил- и арилзамещенных реактивов Гриньяра (Схема 1.33) [69].

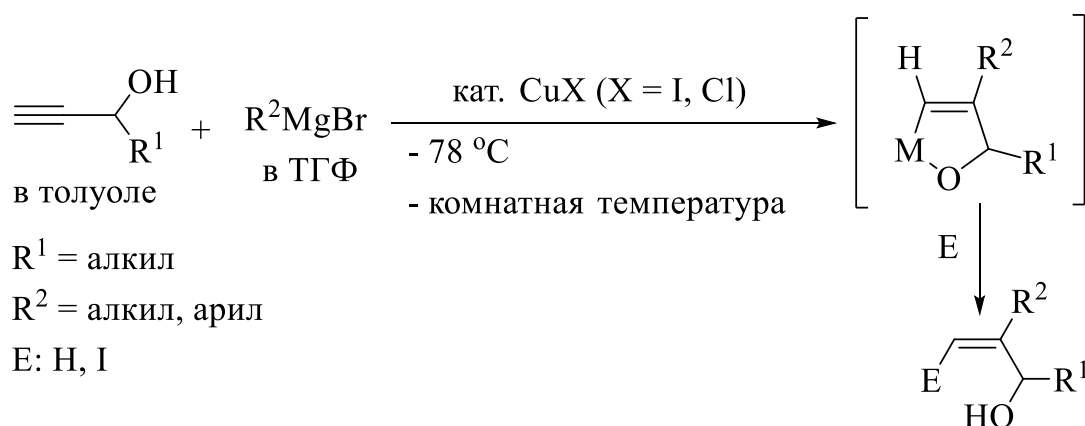


Схема 1.33 – Cu(I)-катализируемое карбомагнирование пропаргиловых спиртов

Ма и Лу установили следующие основные закономерности протекания Cu(I)-катализируемой реакции карбомагнирование пропаргиловых спиртов **90** (Схема 1.34): 1) в большинстве случаев выхода образующихся терминальных аллиловых спиртов **91** выше в условиях реакции А (20 - 77%), а региоселективность CuCl-катализируемой реакции выше, чем при

использовании иодида меди; 2) для реакции бут-3-ин-2-ола с алкилмагнийбромидом характерна наиболее высокая региоселективность образования аллиловых спиртов, по сравнению с карбомагнированием этил-, пропил- и пентилзамещенных ацетиленовых спиртов; 3) в случае реакции карбомагнирования бут-3-ин-2-ола с помощью фенилмагний бромида в присутствии 50 мол. % CuI через 18 ч образуется смесь соединений **91** (20%) и **92** (30%) в соотношении 41 : 59. Низкая региоселективность реакции пент-3-ин-2-ола с фенилмагний бромидом наблюдается и при использовании 50 мол. % CuI с образованием **91** (18%) и **92** (24%) в соотношении 42 : 58.

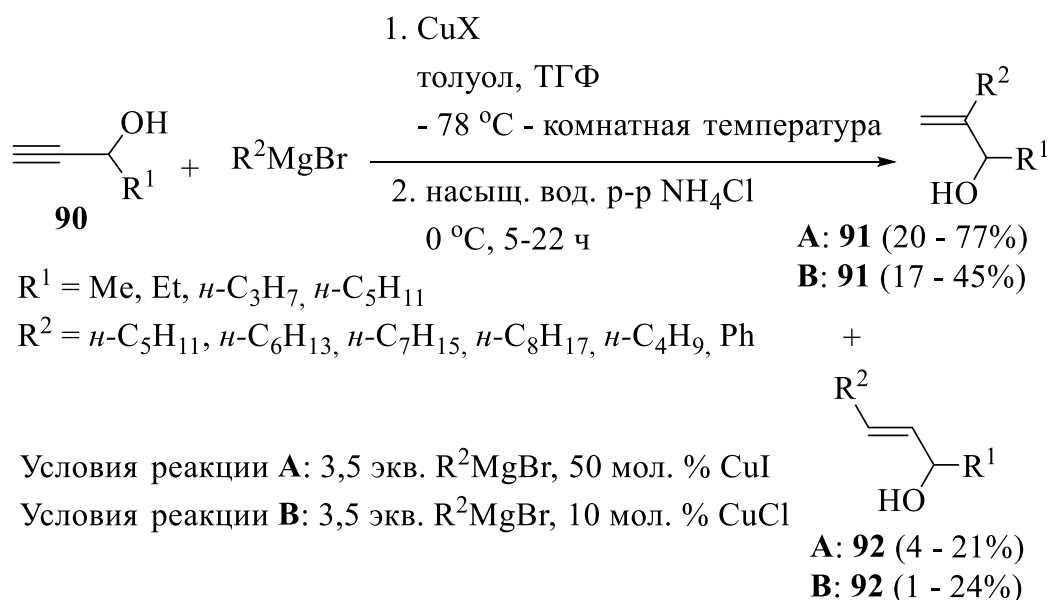


Схема 1.34 –Карбомагнирование пропаргиловых спиртов

1.5 Fe-катализируемая реакция карбомагнирования ацетиленовых спиртов и эфиров

В работах [70,71] сообщается, что железо-катализируемое алкил- и арилмагнирование гетерофункциональных ацетиленовых соединений ведет к селективному получению ненасыщенных спиртов с ди- и тризамещенной двойной связью. Риди осуществлено $\text{Fe}(\text{acac})_3$ -катализируемое карбомагнирование ацетиленовых спиртов **93** с образованием гидроксилзамещенных ненасыщенных спиртов **94** с *цис*-ориентированными заместителями при двойной связи (Схема 1.35) [70].

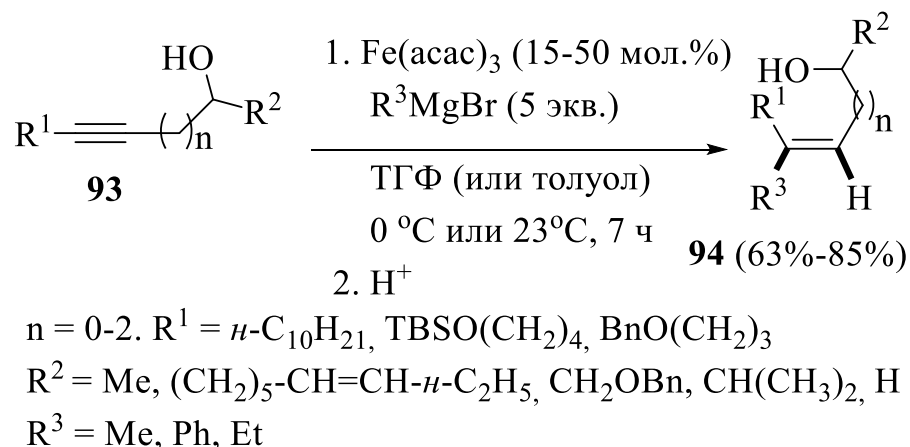


Схема 1.35 – Fe-катализируемое *син*-карбомагнирование ацетиленовых спиртов

Из литературы известно, что лигандный обмен между солью трехвалентного железа и MeMgBr при 0°C приводит к генерации комплекса $\text{L}_n\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CH}_3)_2$ [72]. Ряд исследователей [70,73] отмечает, что при нагревании или при использовании в реакции длинноцепочечных реагентов Гриньяра образуются комплексы железа с более низкой степенью окисления. Таким образом, вопрос о степени окисления каталитически активных частиц железа в условиях Fe-катализируемой реакции карбомагнирования ацетиленов остается неоднозначным. Однако с большой вероятностью можно

утверждать, что в ходе карбометаллирования ацетиленовых спиртов образуются винильные производные алкоксидов железа, соответствующие структурам интермедиатов **95** и **96**. Таким образом, согласно схеме 1.36 возможна как прямая координация железа с атомом кислорода (комплекс **95**), так и ассоциация железа с магнием (комплекс **96**) [74]. Дальнейшая реакция метатезиса между винильным производным железа и реагентом Гриньяра приводит к образованию продукта карбомагнирования **97** и регенерации катализатора. β -Элиминирование атома водорода этильного фрагмента железо-органического соединения дает железогидридный комплекс **98**. Последующее гидрометаллирование ацетиленовых спиртов комплексом **98** может привести к образованию побочных продуктов восстановления, наблюдаемых в реакциях этилирования.

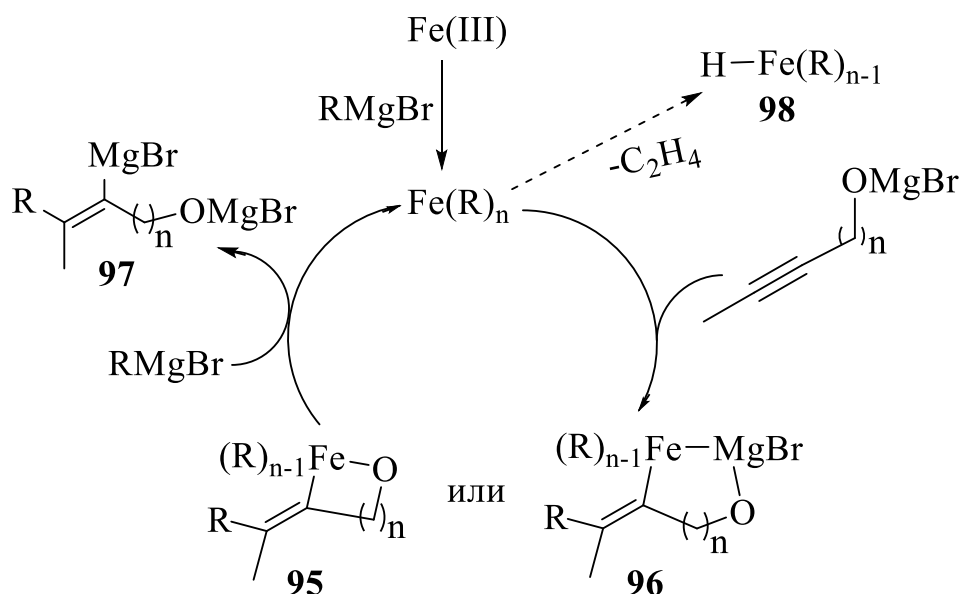


Схема 1.36 – Предполагаемый механизм Fe-катализируемого *син*-карбомагнирования ацетиленовых спиртов

Т. Сиракава и К. Хаяси с соавторами в 2007 г осуществили железо-катализируемую реакцию арилзамещенных ацетиленов **99** с дизамещенной тройной связью с гетероатомсодержащим арилмагнийбромидом **100** (Схема

1.37) [75]. Для арилмагнирования ацетиленов **99** используется 0,2 экв. карбенового лиганда - 1,3-бис-(2,6-диизопропилфенил)имидазол-2-илидена (IPr) [76], который значительно повышает выход продукта карбометаллирования **101**. Введение метоксигруппы в бензольное кольцо ацетиленового субстрата в *о*-, *м*- или *п*-положение не препятствует арилмагнированию с помощью 4-метилфенилмагниибромида. Так арилмагнирование 2-, 3- и 4-MeOC₆H₄-замещенных ацетиленов **99** с помощью 4-MePhMgBr дает соответствующие 1,2-диарилзамещенные олефины **101** с выходами 75%, 87% и 80% и соотношением стереоизомеров *E*:*Z* = 92 : 8, 87 : 13, 87 : 13. Использование каталитической системы Fe/IPr не позволяет осуществить карбомагнирование ацетиленов с *трет*-бутильным заместителем при тройной связи.

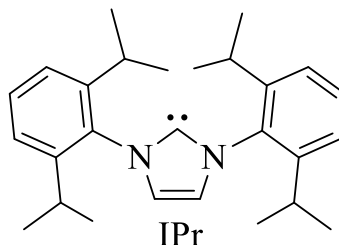
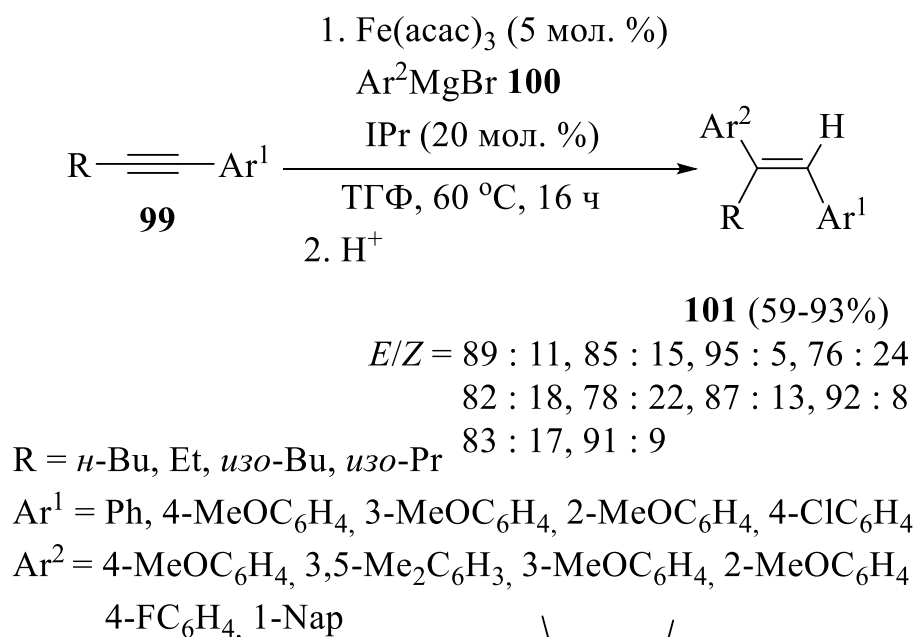


Схема 1.37 – Fe-катализируемое карбомагнирование ацетиленов

Предполагается, что координация карбенового лиганда (IPr) с железо-органическим интермедиатом способствует стабилизации комплекса низковалентного железа и предотвращает его разложение [75]. Аналогичная координация карбенового лиганда и металлоорганического соединения известна для аддуктов диалкилмагния или диалкилцинка и такими нуклеофильными карбенами, как 1,3-димезитилимидазол-2-илиден или 1,3-ди(1-адамантил)имидазол-2-илиден [77]. Согласно схеме 1.38, сгенерированный железо-органический интермидат $\text{Ar}^2\text{-Fe(IPr)}_n$ взаимодействует с ацетиленовой молекулой с образованием 1-алкенилжелезо-органического соединения **102**. Переметаллирование атома железа в соединении **102** под действием Ar^2MgBr дает алкенилмагнийорганическое соединение **103**.

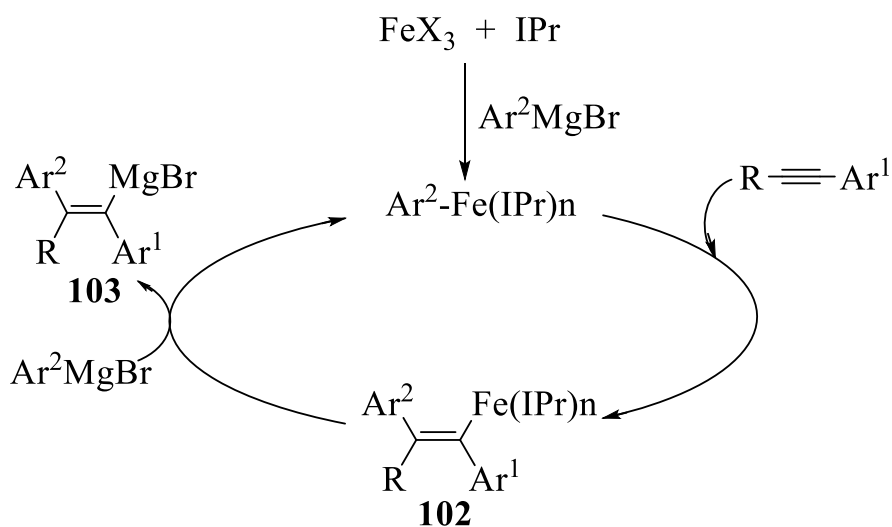


Схема 1.38 – Предполагаемая схема Fe-катализируемого арилмагнирования алкинов

Арилмагнирование 4-метокси-1-фенил-1-бутина **104** с помощью магнийорганического соединения **105** под действием катализатора Fe/IPr сопровождается преимущественным образованием гомоаллилового спирта **106** с геминальным расположением арильного заместителя по отношению к метоксиэтильной группе при углеродном атоме двойной связи (Схема 1.39).

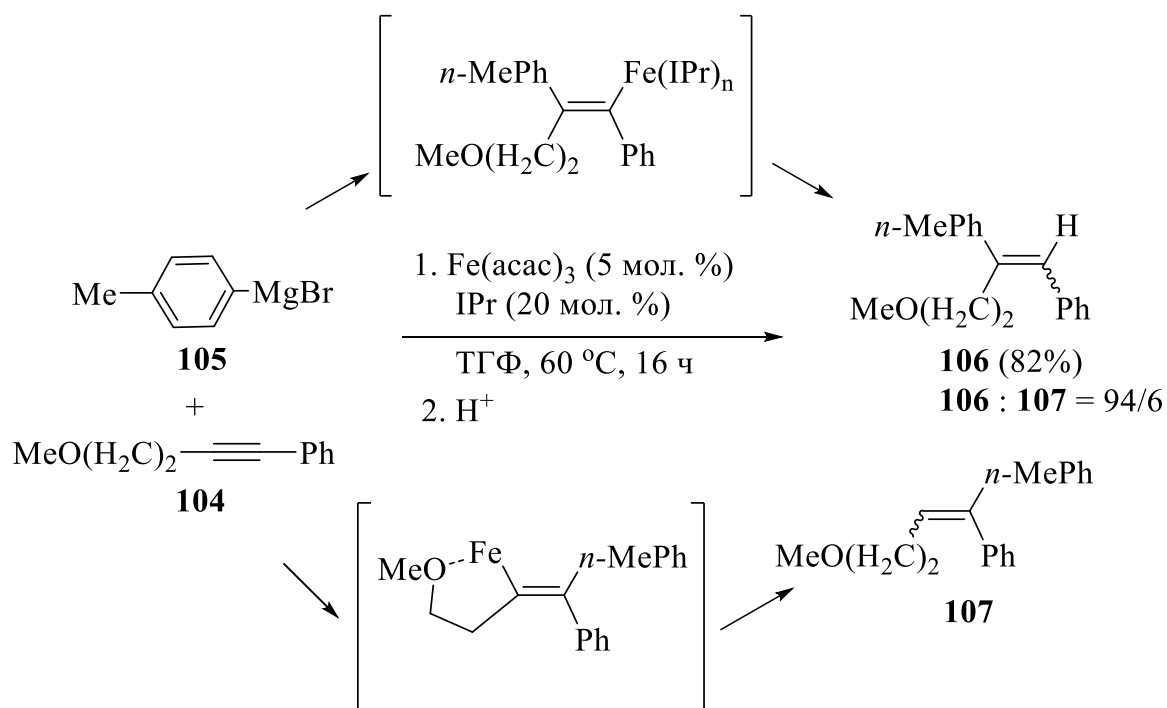


Схема 1.39 – Арилмагнирование 4-метокси-1-фенил-1-бутина

В целом, внутримолекулярная координация между атомами кислорода и железа в алкенилжелезо-органическом интермедиате является решающим фактором, определяющим региохимию карбометаллирования гомопропаргиловых спиртов с помощью литийорганических соединений [78,79]. Таким образом, Fe/IPr-катализируемое арилмагнирование 4-метокси-1-фенил-1-бутина характеризуется противоположной региохимией реакции карбометаллирования. Возможно, стерически объемный карбеновый лиганд, находящийся в координационной сфере атома железа, препятствует внутримолекулярной координации последнего с атомом кислорода.

1.6 Cr-катализируемая реакция карбомагнирования О-содержащих алкинов

Хроморганические соединения играют важную роль в органическом синтезе [80,81]. Наиболее широкую популярность в органическом синтезе природных соединений получила реакция Нозаки-Хиямы-Киши, основанная на использовании аллил- или алкенилхромовых соединений [82–84]. Возможность использования солей хрома в карбометаллировании ацетиленовых соединений продемонстрирована на примере высокоселективного превращения 1,6-диинов в функционализированные циклогексадиеновые производные. Карбомагнирование метоксизамещенных ацетиленовых производных **108** с 1,6-дииновым фрагментом с помощью металилмагний хлорида в присутствии 20 мол. % CrCl_3 сопровождается количественным образованием продуктов циклизации **109** [85] (Схема 1.40).

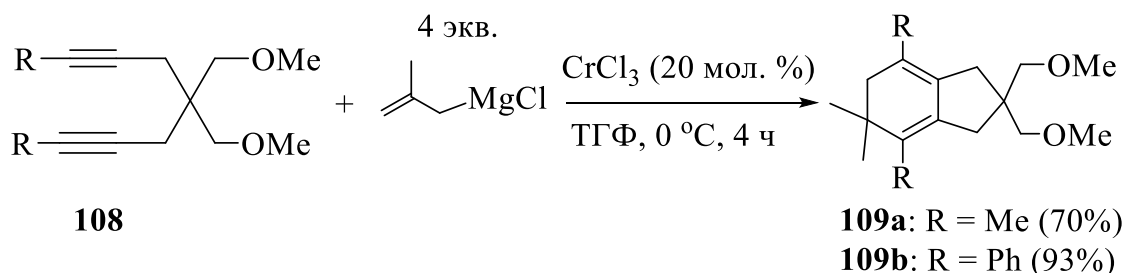


Схема 1.40 - Cr-катализируемое металилмагнирование 1,6-диинов

Согласно предполагаемой схеме 1.41, аллилхромирование 1,6-диинового субстрата **108** с помощью металилхроморганического интермедиата **110** сопровождается внутримолекулярной циклизацией с генерацией диенилхрома **111** [86]. Последующее внедрение терминальной двойной связи по хромуглеродной связи **111** дает циклогесадиеновое производное **112**. Дальнейшее переметаллирование атома Cr **112** на атом Mg под действием металилмагнийхлорида приводит к образованию

циклогексадиенового производного магний хлорида **113**. Последующий гидролиз **113** дает тетрагидроинден **109**.

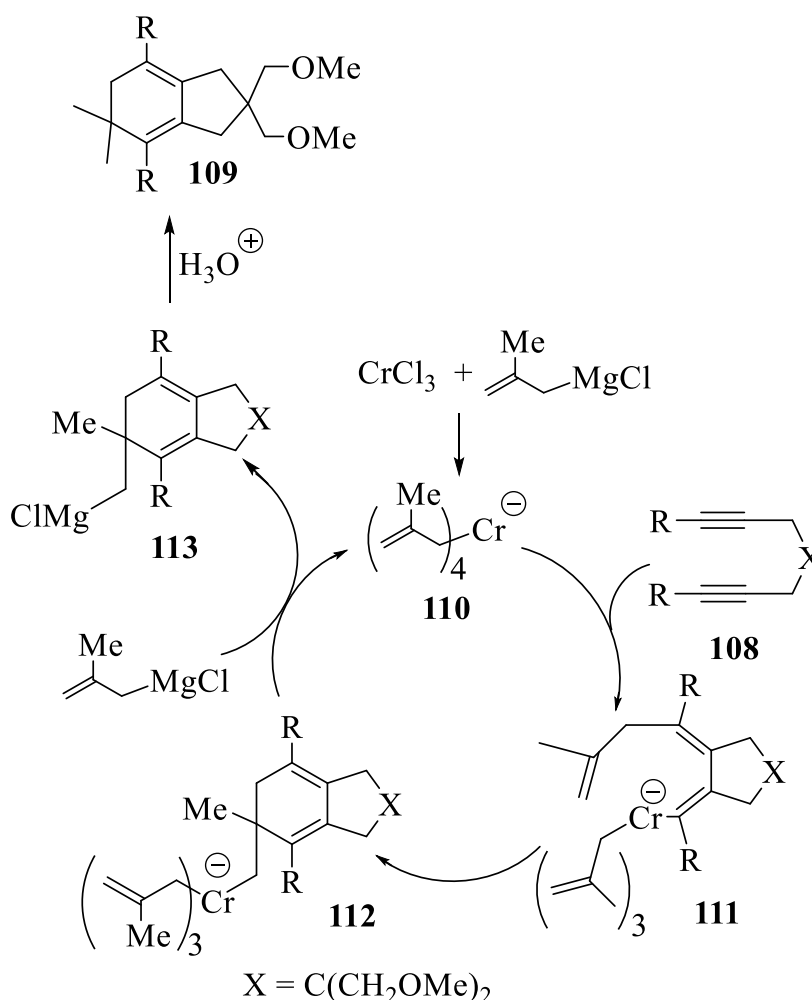


Схема 1.41 – Предполагаемый механизм Cr-катализируемого металилмагнирования 1,6-диенов

Аналогичная реакция карбометаллирования с образованием продукта внутримолекулярной циклизации **116** протекает и в случае $CrCl_3$ -катализируемого взаимодействия пропаргилового эфира **114** с аллилмагнием хлоридом (Схема 1.42) [87,88]. Одним из достоинств данной реакции является возможность высокоселективного превращения образующегося *in situ* магнийорганического соединения с тетрагидрофурановым фрагментом **115** под действием различных по природе электрофильных реагентов в различные классы органических соединений **116** с высоким выходом.

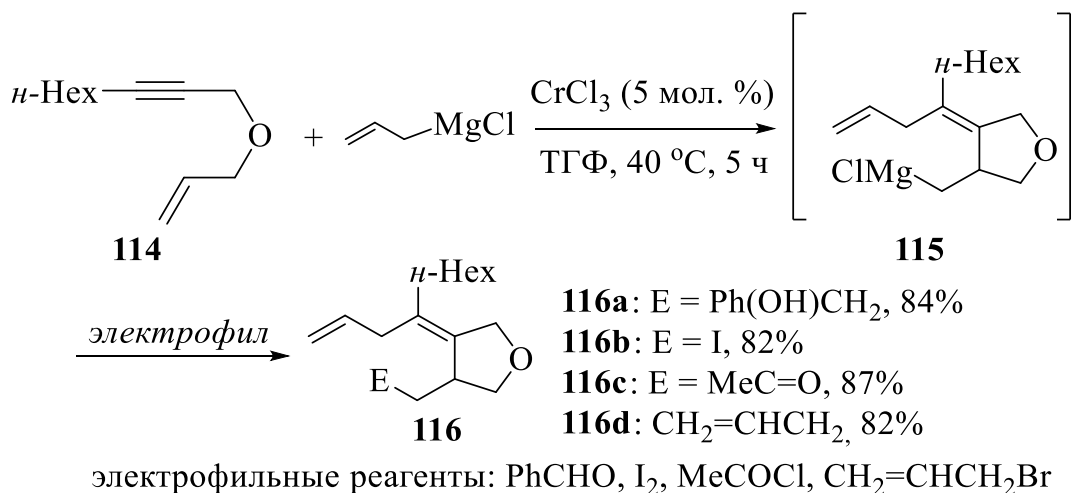


Схема 1.42 – Cr-катализируемое аллилмагнирование 1,6-енинов

К. Синокубо и К. Осима предложили следующий механизм обнаруженного превращения кислородсодержащего 1,6-енина, аналогичного реакции циклизации 1,6-диинов (Схема 1.41) [87]. Аллилхромирование тройной связи ениновой молекулы **117** инициирует процесс циклизации с образованием алкилхромата **118** (Схема 1.43). Дальнейший лигандный обмен между алкилхроматом **118** и металлилмагниий хлоридом приводит к образованию продукта циклизации **119** и регенерации тетраметаллилхромата **110**.

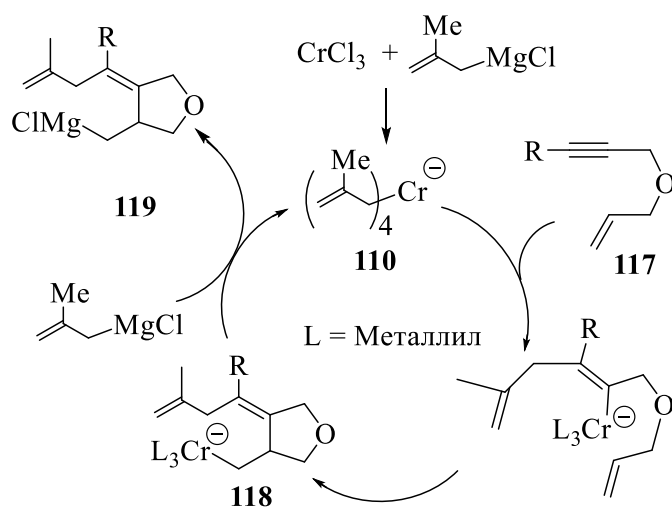


Схема 1.43 – Предполагаемая схема Cr-катализируемого металлилмагнирования 1,6-енинов

Таким образом, хром-катализируемое карбомагнирование кислородсодержащих 1,6-дииновых и 1,6-ениновых структур под действием металлил- и аллилмагниихлорида протекает по классическому пути внутримолекулярной циклизации, характерной для 1,6-дииновых и 1,6-ениновых субстратов в условиях реакции карбометаллирования.

1.7 Fe-катализируемое карболитирование О-содержащих алкинов

В целом, реакция карбометаллирования ацетиленовых соединений, является одним из широко востребованных методов *син*-стереоселективного получения полизамещенных олефинов [89]. Однако, карбометаллирование алкинов с помощью литийорганических соединений, характеризуется карболитированием узкого круга ацетиленов. Образующиеся в ходе карболитирования промежуточные винилитиевые соединения склонны к изомеризации, что уменьшает стереоселективность реакции [90]. Несмотря на то, что реакция алкинов с литийорганическими соединениями может осуществляться и без катализатора, количество ацетиленовых субстратов, испытанных в реакции карболитирования очень ограничено [91]. Как правило, алкокси- и аминогруппа играют определяющую роль в контроле стереоселективности процесса карболитирования алкинов. Так Fe(асас)₃-катализируемая реакция (((2,2-диметилгекс-4-ин-1-ил)окси)метил)бензола **120** с 3 экв. BuLi сопровождается количественным образованием *E*-изомера **121** (Схема 1.44) [78]. В случае карболитирования кислородсодержащего ацетилена **122**, с фенильным заместителем при тройной связи, образуется смесь стереоизомеров **123** : **124** в соотношении 82 : 18. При карбометаллировании гомопропаргиламина **125** выход продукта карболитирования **126** составляет 72%.

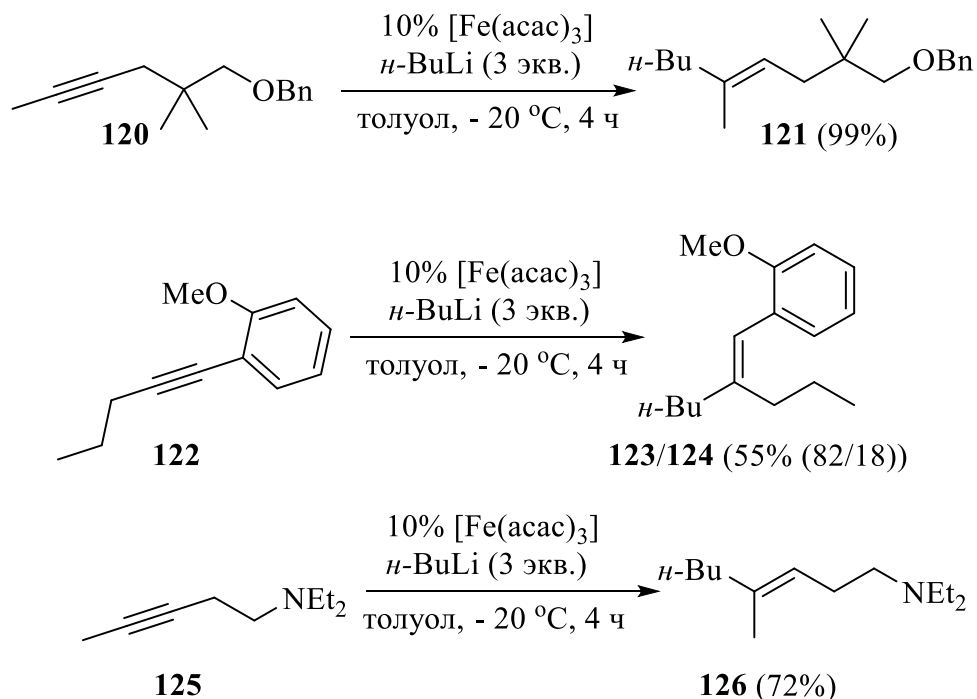


Схема 1.44 – Fe-катализируемое карболитирование алкинов

В 2009 г. Т. Сиракава и К. Хаяси расширили границы указанного метода карбометаллирования, осуществив карболитирование нефункционализированных ацетиленов, структуры которых не содержат алкокси- или аминогруппы [92].

В литературе [93] сообщается о регио- и стереоселективной $\text{Fe}(\text{acac})_3$ -катализируемой реакции ацетиленов **127** с *O*- и *Cl*-содержащими арильными и 1-алкенильными производными литийорганических соединений **128** (Схема 1.45). В случае реакции с (4-хлор-2-метилфенил)литием **128** с электроноакцепторной группой в *para*-положение наблюдается снижение выхода продукта карболитирования октина-4 **129** (55%). При использовании в реакции карбометаллирования октина-4 фениллития с метокси-, *трет*-бутильной или фенильной группой в *ortho*-положении образование продукта карболитирования не наблюдается. Следует также отметить, что карбометаллирование ацетиленов также не происходит и в случае использования в реакции диметилвиниллития - (2-метилпроп-1-ен-1-ил)литий, не имеющего заместителя в α -положении.

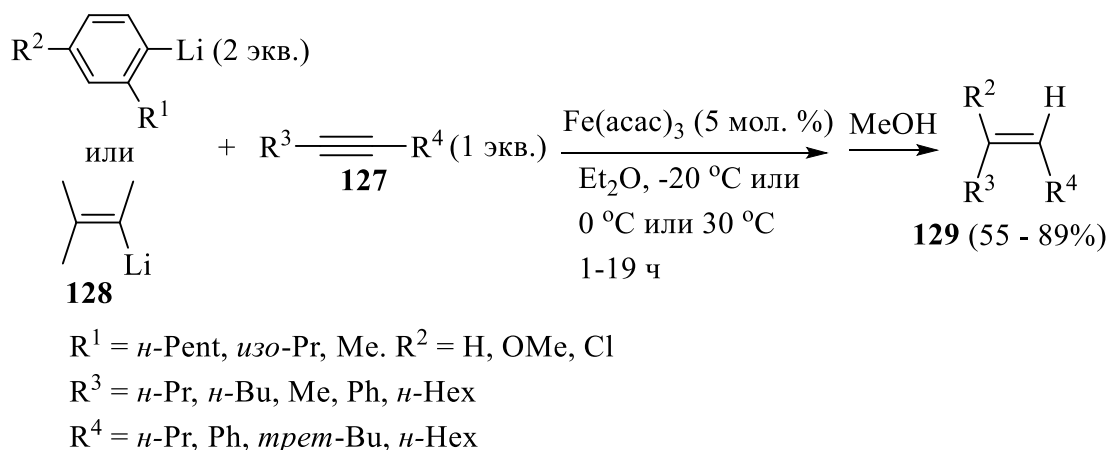


Схема 1.45 –Карболирование алкинов

1.8 Zr-катализируемое карбоалюминирование ацетиленовых производных элементов группы VIA

Карбоалюминирование ацетиленовых производных является одним из наиболее эффективных способов стереоселективного получения олефиновых соединений [8,9,94,95]. Одно из практических приложений реакции метилалюминирования ацетиленов заключается в высокоселективном синтезе метилсодержащих (*E*)-тризамещенных олефиновых соединений, имеющих биологическое и медицинское значение [96]. В 1978 г. Негиши впервые заявил, что карбометаллирование октина-1, фенилацетилена или децина-5 с помощью системы реагентов - Me_3Al и Cr_2ZrCl_2 , ведет к региоселективному образованию терминальных и дизамещенных алкенов **130**, **131** и **132** с ди- и тризамещенной двойной связью (Схема 1.46) [13].

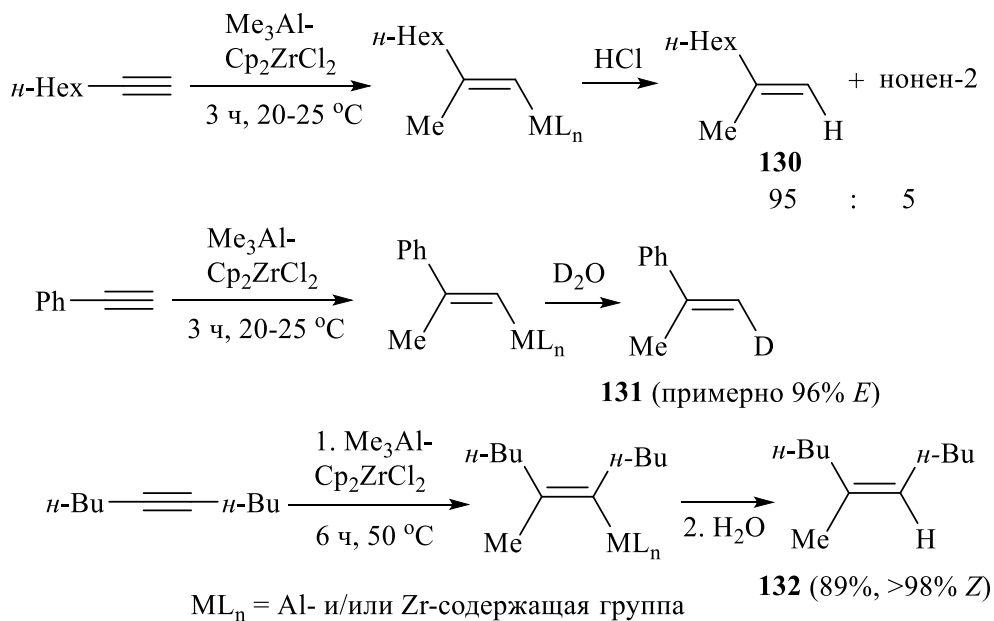


Схема 1.46 – Zr-катализируемое *анти*-метилалюминирование терминальных ацетиленов

Позднее Э. Негиши разработал каталитический вариант данного метода карбометаллирования ацетиленов, который позволил осуществить селективное превращение таких *S*- и *O*-содержащих алкинов, как 3-бутин-1-ол, 3-бутинокси-*трет*-бутилдиметилсилан и 2-пропинилфенилсульфид в соответствующие функционализированные олефины **134**, **135** и **136** (Схема 1.47) [97].

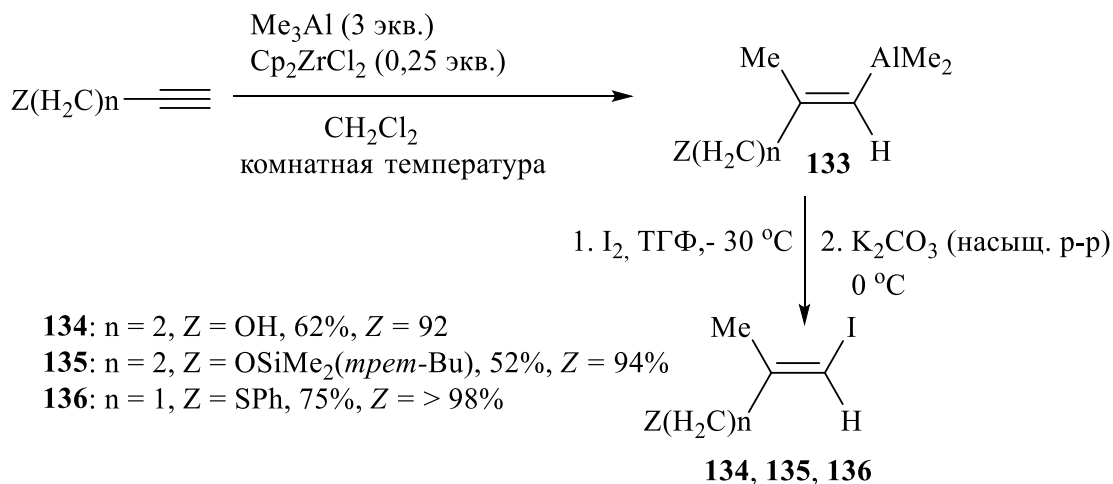


Схема 1.47 – Zr-катализируемое *анти*-метилалюминирование гетероатомзамещенных терминальных ацетиленов

Из литературы известно [98], что дальнейшее кипячение промежуточного 1-алкенилалана **133**, полученного метилалюминированием бут-3-ин-1-ола, приводит к формированию продукта *анти*-метилалюминирования **138** (Схема 1.48). Продукт *анти*-карбометаллирования **138** в количестве 60% был выделен после иодиолиза 1-алкенилалана **133**. Следует отметить, что в случае отсутствия гомопропаргильной гидроксигруппы в структуре алюминийорганического соединения изомеризация (1*E*)-алкенилалана в *Z*-изомер не происходит. Так, проведение соответствующей реакции метилалюминирования децина-1 в условиях кипячения в течение 72 ч в растворе 1,2-дихлорэтана не приводила ни к увеличению выхода продукта иодиолиза (*E*)-1-йод-2-метил-1-децена (>98 *E*, 80%), ни к изменению стереохимии реакции. Изомеризация 1-алкенилалана не наблюдалась и в случае реакции с 4-пентил-1-олом. Отсутствие изомеризации в указанных превращениях может свидетельствовать об образовании хелатированного комплекса **137**, ответственного за стереоизомеризацию двойной связи гомопропаргилзамещенного 1-алкенилалана **133**.

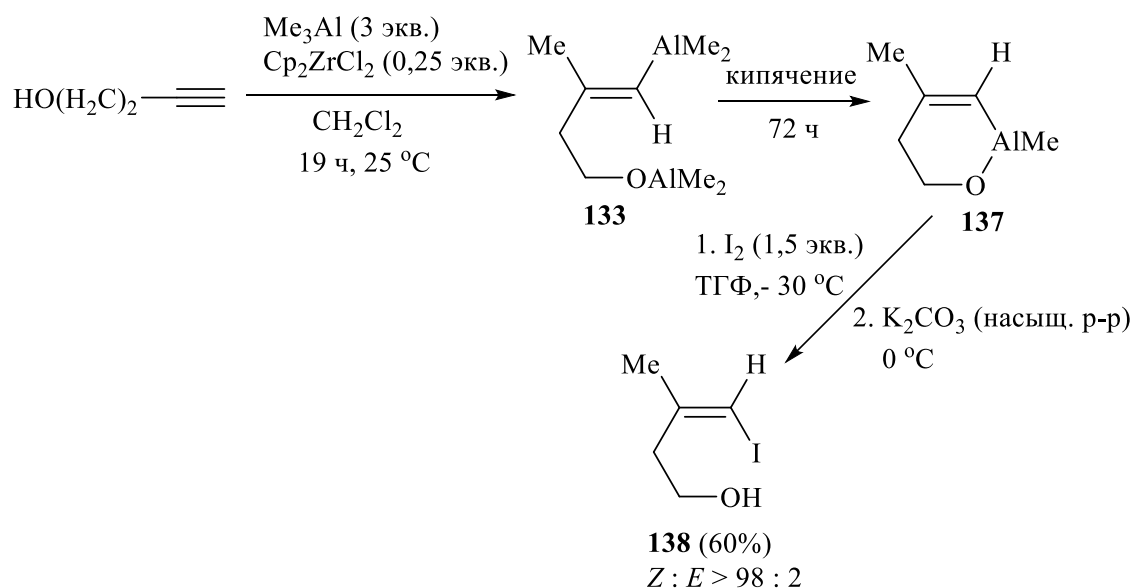


Схема 1.48 – Zr-катализируемое *анти*-метилалюминирование
бут-3-ин-1-ола

Питер Випф впервые продемонстрировал, что реакция карбоалюминирования ацетиленов значительно ускоряется в присутствии 1-2 экв. H_2O [99]. Так, для образования продукта метилалюминирования гексина-1 **139** в присутствии катализатора Cr_2ZrCl_2 и 1,5 экв. H_2O при $-70\text{ }^\circ\text{C}$ достаточно 10 мин (Схема 1.49). При этом в следовых количествах образуется региоизомер **140**, являющийся продуктом присоединения метильного фрагмента к терминальному атому углерода тройной связи.

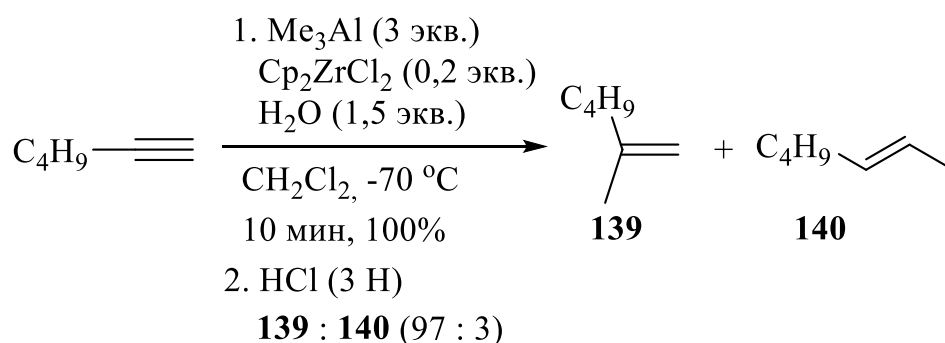


Схема 1.49 – Zr-катализируемое метилалюминирование алкинов

Данный подход был успешно применен для каталитического метилалюминирования гомопропаргилового спирта с *трет*-бутилдифенилсилильной защитной группой **141** [100]. Реакция ацетиленового эфира **141** с Me_3Al в присутствии 0,2 экв. Cr_2ZrCl_2 и 1,5 экв. H_2O через 10 мин при $-23\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к регио- и стереоселективному образованию гомоаллилового эфира **142** (Схема 1.50). Метилалюминирование бут-3-ин-1-ола **143** с последующей реакцией иодиолиза образующегося в ходе реакции промежуточного 1-алкенилалана ведет к образованию (*E*)-4-иод-3-метилбут-3-ен-1-ола **144** с выходом 85%.

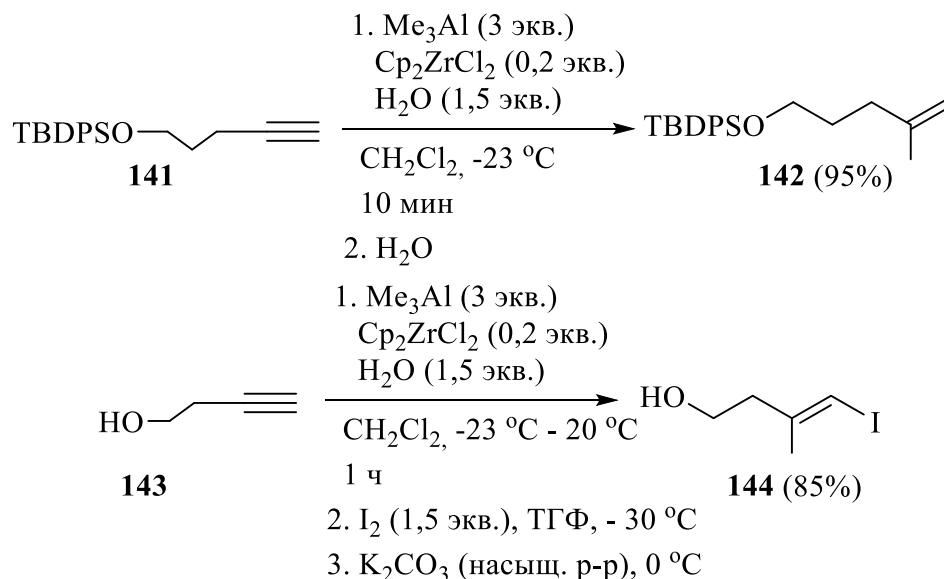


Схема 1.50 – Zr-катализируемое метилалюминирование алкинов

Негиши использовал модифицированную методологию карбоалюминирования ацетиленов с использованием воды для цирконий-катализируемого метилалюминирования функционализированных терминальных арилацетиленов **145** (Схема 1.51) [101]. Так метилалюминирование ацетиленов **145** с ОН-группой в *мета*- и *пара*-положении, а также метилгидроксильной группы в *мета*-положении фенильного заместителя ведет к образованию, после иодиолиза, метилзамещенных 1-алкенилиодидов β и α с общим выходом 93%, 89%, 76% и соотношением региоизомеров 95/5, 98/2, >98/2. Метилалюминирование *о*-ОН-замещенного арилацетилена характеризуется небольшим снижением общего выхода региоизомеров β и α (85%) и соотношения изомеров (60/40). При использовании в реакции *о*- $\text{CH}_2\text{SO}_2\text{Ph}$ -замещенного арилацетилена продукт метилалюминирования не образуется. Однако метилалюминирование арилацетилена с *о*- CH_2SPh -ным заместителем проходит селективно с соотношением региоизомеров >98/2 и общим выходом 86%.

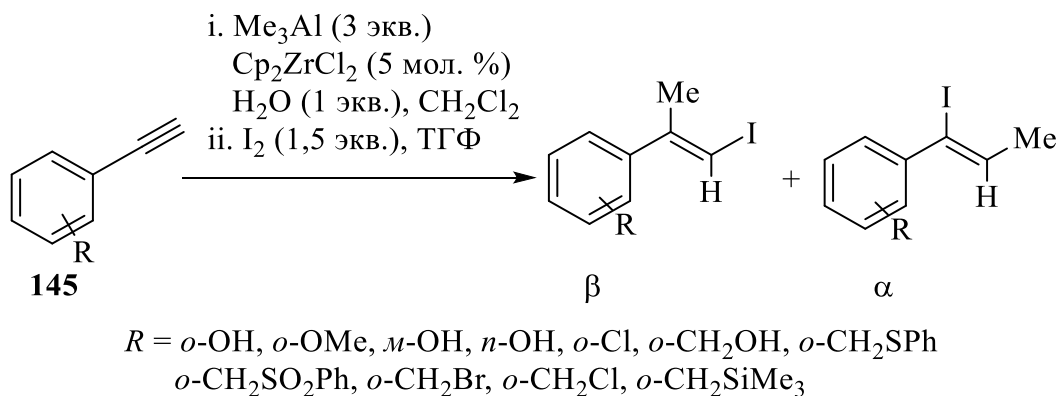


Схема 1.51 – Zr-катализируемое метилалюминирование
арилацетиленов

На основе реакции метилалюминирования арилзамещенных терминальных ацетиленов можно получить углеводородные производные промежуточного класса, которые можно отнести как к циклоалканам, так и к аренам. Так продуктом палладий-катализируемой внутримолекулярной циклизации иодсодержащих (*E*)-винилаланов **147** являются бициклические соединения **149** (Схема 1.52) [102,103]. Образование алюминийорганического карбоцикла **148** включает Pd-катализируемое внутримолекулярное арилирование по Хеку 1-алкенилалана **147** с последующей реакцией миграции 1,2-метила, предположительно через трансметаллирование и восстановительное элиминирование.

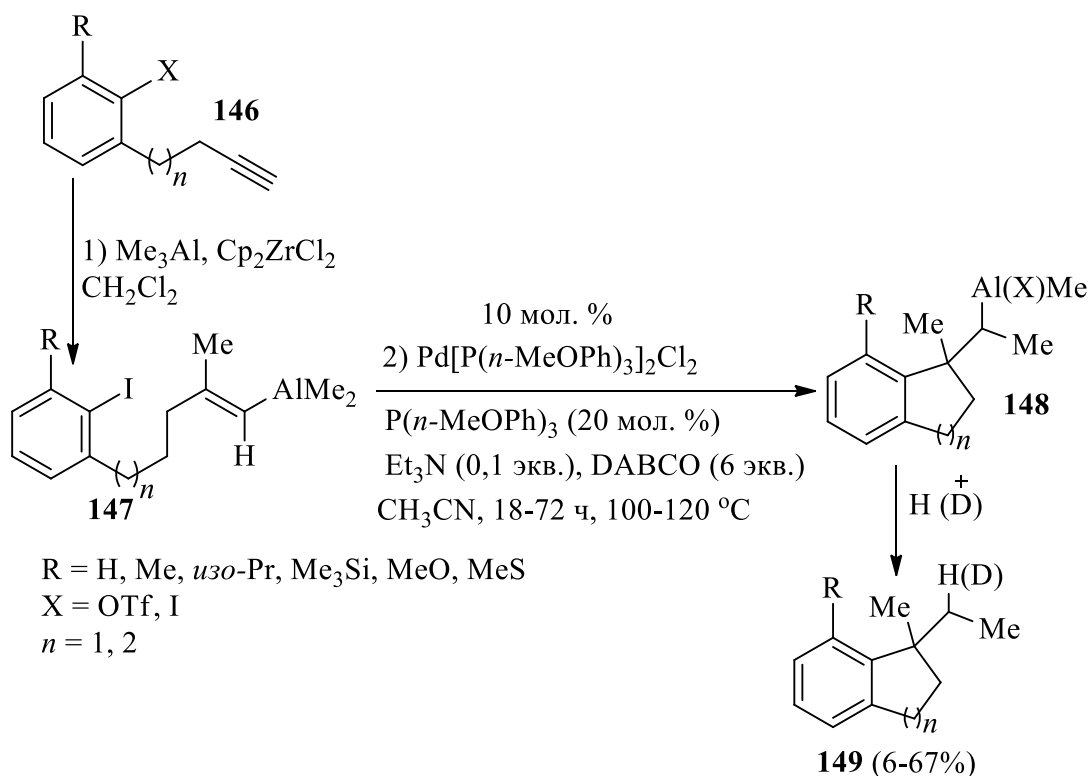


Схема 1.52 – Zr-катализируемое метилалюминирование
арилацетиленов

Таким образом, присутствие гетероатомных заместителей в структуре ацетиленов не препятствует регио- и стереоселективному протеканию реакции метилалюминирования алкинов [104]. Известно, что в условиях реакции метилалюминирования алкинов по реакции Негиши гидроксил-, алкокси-, тиоэфир- и галогенсодержащий заместители не препятствуют карбометаллированию ацетиленовой связи. Образование в ходе реакции алкоксиалюминиевого заместителя из гидроксигруппы под действием триалкилалана служит удобной защитной группой в реакции метилалюминирования гидроксилзамещенных ацетиленов. Гетерофункциональные группы в структуре ацетиленового субстрата могут также инициировать необычные побочные реакции [105–107]. Так в результате метилалюминирования Cl-, Br- и I-содержащих алкинилсиланов **150a**, **150b** и **150c** наблюдается образование триметилсилилциклобутенов **152** с высоким выходом (Схема 1.53). В случае реакции с триметил(4-тозилбут-1-

ин-1-ил)силаном **150d** выход продукта карбоциклизации через 24 ч образуется с более низким выходом и составляет 30%. Негиши предполагает, что наблюдаемое уникальное превращение алкинилсиланов, содержащих в своей структуре атом галогена или тозилльную группу в β -положении от тройной связи, в условиях реакции метилалюминирования происходит через последовательную генерацию циклопропил и циклобутилсодержащих алюминийорганических интермедиатов с образованием после гидролиза циклобутена **152**.

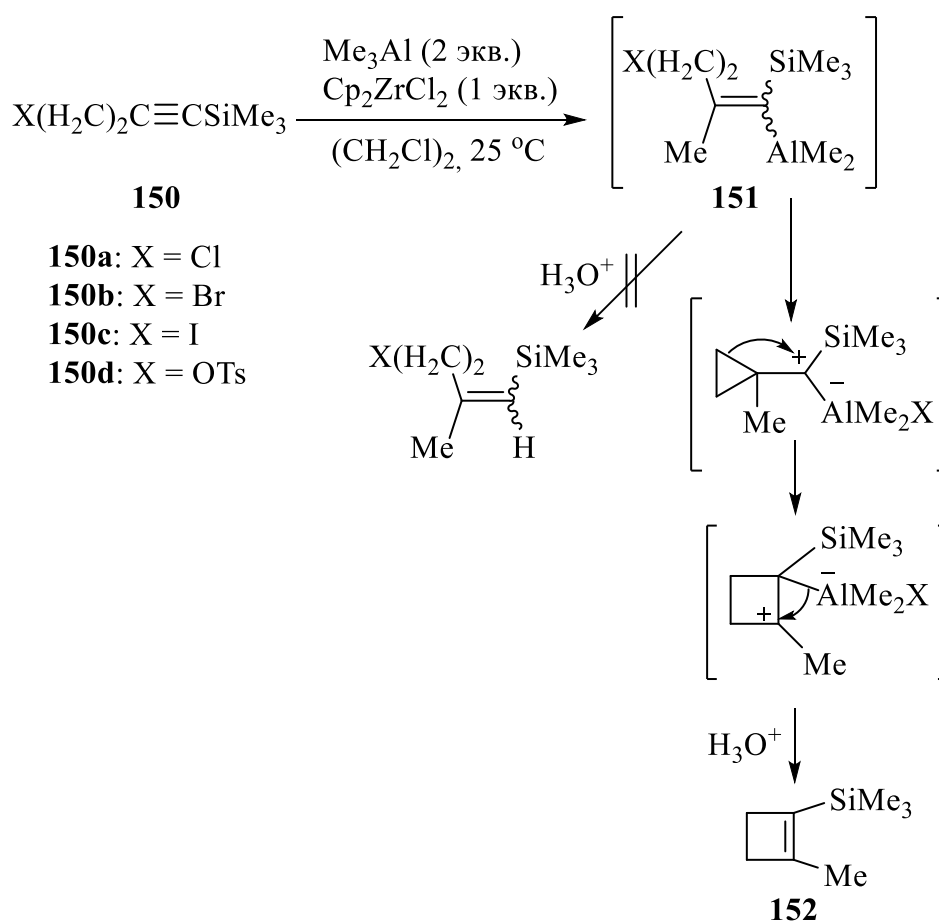


Схема 1.53 – Метилалюминирование замещенных алкинилсиланов

Каталитическое превращение ацетиленов в 1-этил-2,3-диалкил(арил)алюминациклопент-2-ены **153** впервые осуществлено академиком У. М. Джемилевым в 1992 г. (Схема 1.54) [108,109]. Обнаруженная новая реакция позволила синтезировать не только

алюминациклопентены, но и магнийорганические металлоциклы из олефинов и ацетиленов. Она получила название реакция Джемилаева и нашла широкое применение в синтезе множества классов органических соединений [110,111].

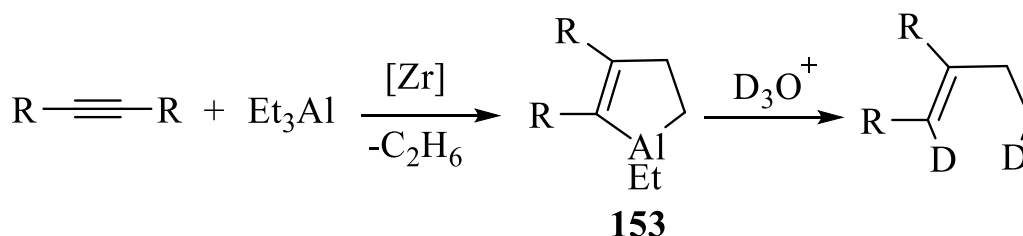


Схема 1.54 – Zr-катализируемое циклоалюминирование ацетиленов

В лаборатории каталитического синтеза ИНК УФИЦ РАН было показано, что реакция Джемилаева позволяет осуществить карбометаллирование пропаргиловых и гомопропаргиловых спиртов [112]. Реакция пропаргиловых спиртов **154** с 3 экв. Et_3Al в присутствии 20 мол. % Cr_2ZrCl_2 позволяет осуществить стереоселективное получение дидейтерированных (Z)-аллиловых спиртов **155** с выходом 37-42% (Схема 1.55). По сравнению с алкилзамещенными пропаргиловыми спиртами циклоалюминирование 3-фенил-2-пропинола проходит с высокой регио- и стереоселективностью и с более высоким выходом (60%). Однако, для полного превращения 3-фенил-2-пропинола, необходимо использование 5 мольных экв. Et_3Al .

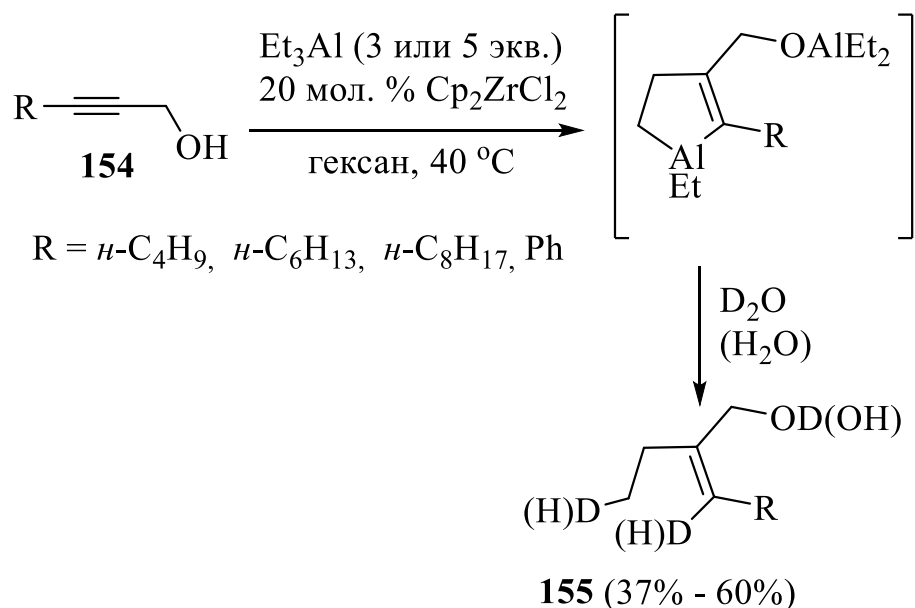


Схема 1.55 – Zr-катализируемое циклоалюминирование пропаргиловых спиртов

Предполагается, что относительно низкий выход аллиловых спиртов **155** связан с образованием смеси двух региоизомерных цирконийорганических соединений **158** и **159** (Схема 1.56) [113]. В ходе циклоалюминирования ацетиленов происходит формирование цирконоцен-этиленового интермедиата **157** на основе перегруппировки биметаллического комплекса **156** [114]. Дальнейшее взаимодействие алкинилалкоголята алюминия с интермедиатом **157** ведет к образованию региоизомерных цирконациклопентенов **158** и **159**. При циклоалюминировании пропаргиловых спиртов **154** с алкильным заместителем при тройной связи, происходит отщепление Et_2AlO группы цирконациклопентена **159** с образованием аллена **160**, который может подвергаться дальнейшему межмолекулярному сочетанию под действием комплексов низковалентного циркония. Таким образом, указанные трансформации региоизомера **159** снижают выход продуктов циклоалюминирования алкилзамещенных пропаргиловых спиртов. Следует отметить, что присутствие фенильной группы при тройной связи способствует преимущественному образованию одного региоизомера цирконацикла **158** [115].

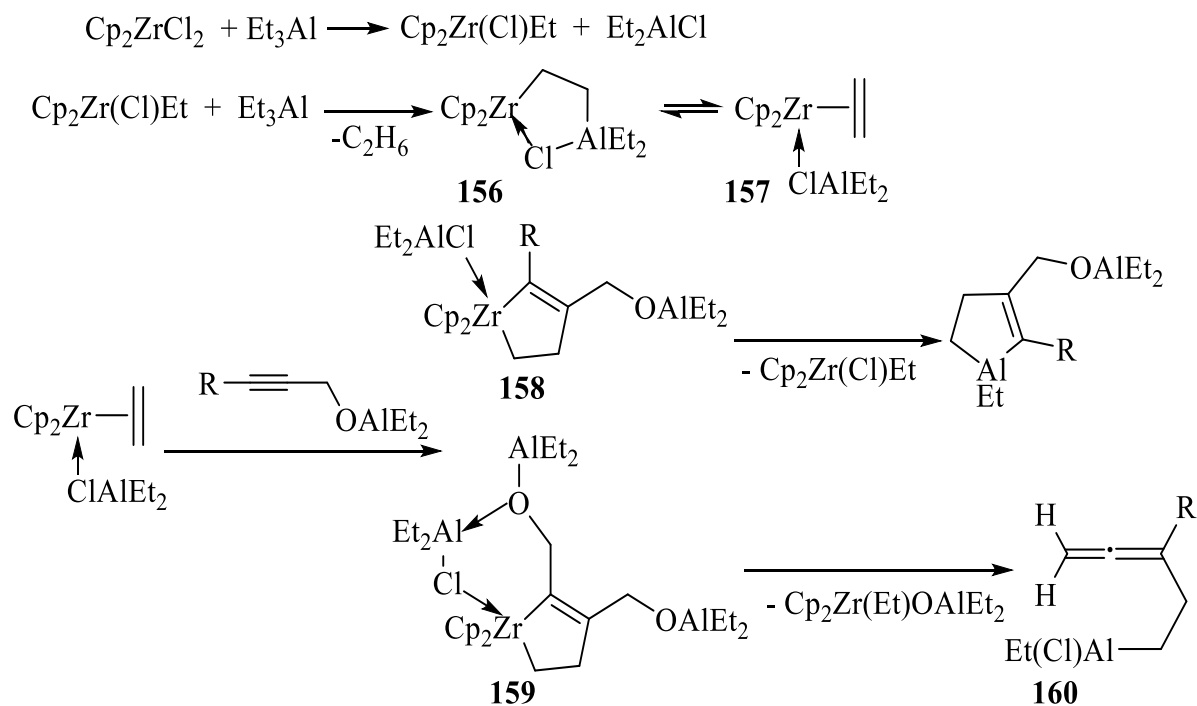


Схема 1.56 – Предполагаемый механизм циклоалюминирования пропаргиловых спиртов

В отличие от пропаргиловых спиртов, циклоалюминирование гомо- и бисгомопропаргиловых спиртов **161**, **164** не сопровождается нежелательным отщеплением Et_2AlO группы [112]. Однако, в ходе превращения ацетиленовых спиртов **161** происходит образование двух региоизомерных олефиновых спиртов **162** и **163** с Z-конфигурацией двойной связи в соотношении примерно 1:1 (Схема 1.57). В случае циклоалюминирования гомо- и бисгомопропаргиловых спиртов **164** с фенильной или триметилсилильной группой при тройной связи реакция проходит регио- и стереоселективно с образованием соответствующих олефиновых спиртов **165**.

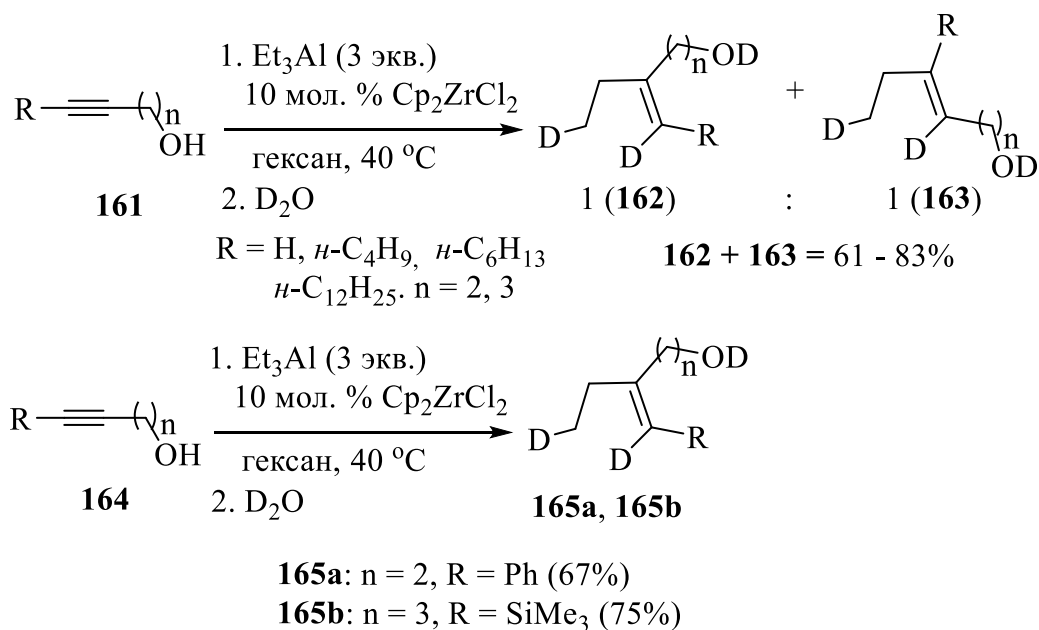


Схема 1.57 – Zr-катализируемое циклоалюминирование ацетиленовых спиртов

В отличие от реакции метилалюминирования алкинов, этилалюминирование не получило столь широкого синтетического распространения [116]. В то же время механизм протекания реакции этилалюминирования ацетиленов может представлять большой фундаментальный интерес. Реакция децина-5 с AlEt_3 и Cr_2ZrCl_2 была подробно изучено Негиши [114]. Негиши, на основе более ранних исследований Синна [117,118] и Каминского [119–121], предложил три возможных реакционных маршрута превращения децина-5 под действием AlEt_3 и Cr_2ZrCl_2 [114] (Схема 1.58). В зависимости от условий проведения реакции децина-5 с AlEt_3 и Cr_2ZrCl_2 может реализовываться тот или иной реакционный маршрут с образованием как линейных тризамещенных 1-алкенилаланов, так и алюминачиклопентенов. Итак, согласно схеме 1.58 реакция децина-5 с AlEt_3 (1-3 экв.) в присутствии Cr_2ZrCl_2 с последующим дейтерололизом сопровождается образованием соответствующих моно- и дидейтерированных соединений **166**, **167** и **168** с различным характером присоединения атома дейтерия, что, в свою очередь, свидетельствует о

наличии металл-углеродных связей [104]. В случае использования 1 экв. AlEt_3 и 1 экв. Cp_2ZrCl_2 , реакция сопровождается прямым этилалюминированием децина-5 и образованием монодейтерированного линейного 1-алкенилалана **166** с атомом дейтерия при атоме углерода двойной связи. Образование дидейтерированного олефина **167** происходит при использовании 3 экв. триэтилалюминия. В случае предварительного перемешивания 3 экв. триэтилалюминия и 1 экв. Cp_2ZrCl_2 в течение 24 ч при комнатной температуре с последующим добавлением децина-5 сопровождается образованием в качестве основного продукта – **168**.

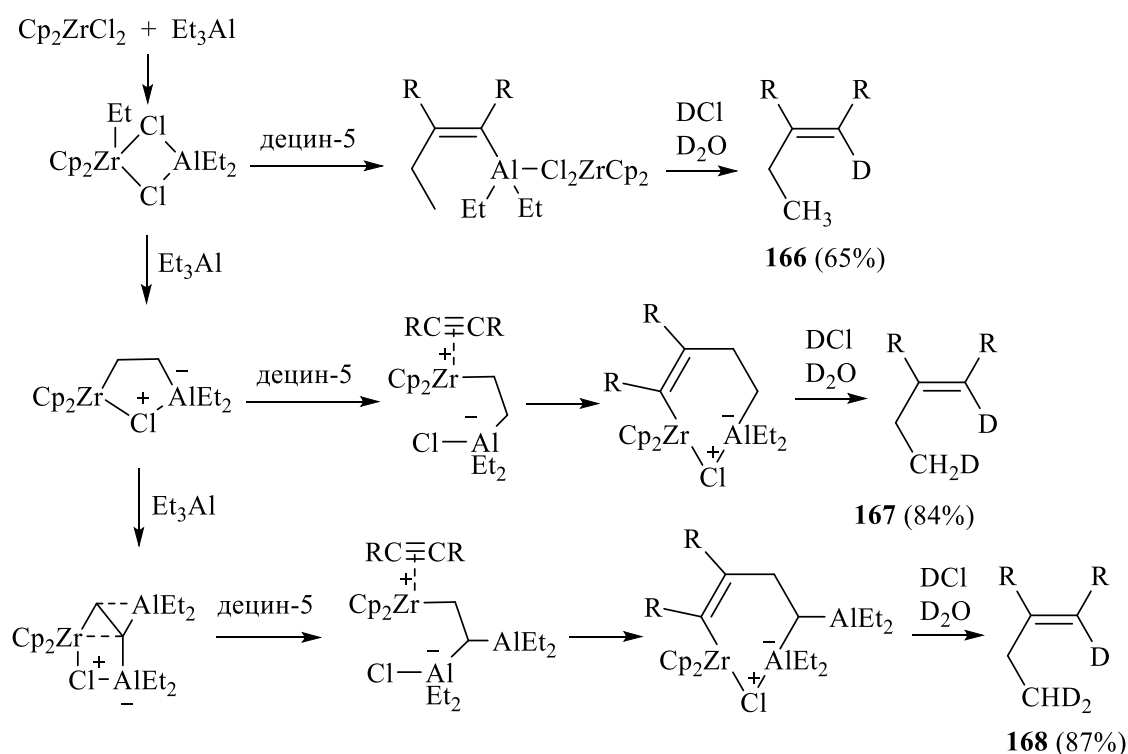


Схема 1.58 – Реакция децина-5 с AlEt_3 и Cp_2ZrCl_2

Согласно схеме 1.59, Zr-катализируемое циклоалюминирование ацетиленов инициируется реакцией Cp_2ZrCl_2 с Et_3Al посредством активации β C-H связи этильного заместителя при атоме циркония металлоорганического интермедиата с генерацией биметаллического комплекса **156** [114]. Биметаллический комплекс **156** можно также представить в виде цирконоценэтиленового комплекса **157**,

стабилизированного с помощью молекулы ClAlEt_2 . Известно, что цирконоценэтиленовый комплекс, стабилизированный с помощью одной молекулы PMe_3 , был впервые получен и охарактеризован с помощью рентгеноструктурного анализа Гельмутом в 1988 году [122]. Дальнейшее карбоциркониование децина-5 с помощью алюминийциркониевого комплекса **156** сопровождается образованием EtZrCp_2Cl и продукта циклоалюминирования **169**. Дейтеролиз (или гидролиз) **169** приводит к образованию целевого тризамещенного олефина.

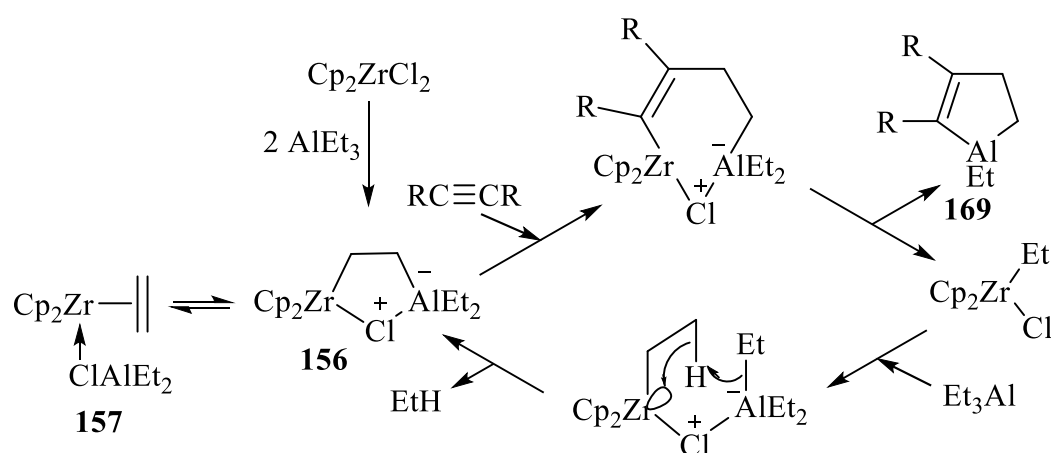


Схема 1.59 – Предполагаемая схема Zr-катализируемого циклоалюминирования децина-5

Предполагается, что образование алуминациклопентена **169** осуществляется через последовательную генерацию интермедиатов **170**, **171** и **172** (Схема 1.60).

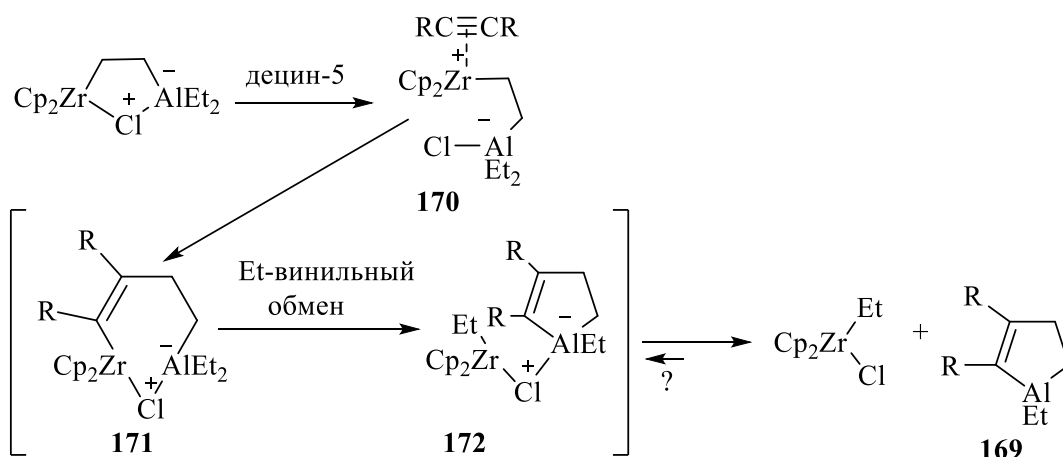


Схема 1.60 – Предполагаемая схема образования
алюминациклопентена

Природа растворителя оказывает существенное влияние на маршрут реакции ацетиленов с триэтилалюминием под действием катализатора Cr_2ZrCl_2 . Так, при проведении карбоалюминирования в гексане, толуоле и бензоле реализуется маршрут, приводящий к образованию алюминациклопентенов. Замена указанных растворителей на хлористый метилен или 1,2-дихлорэтан сопровождается прямым присоединением металлоорганического реагента к тройной связи ацетиленового субстрата с образованием линейных 1-алкенилаланов. Метилалюминирование по Негиши может быть представлено двумя возможными схемами, каждый из которых может реализовываться в равной степени [114]. Первоначально было предложено, что Zr-катализируемое метилалюминирование алкинов инициируется метилированием Cr_2ZrCl_2 с помощью Me_3Al с генерацией MeZrCr_2Cl **173**, координированного молекулой Me_2AlCl (Схема 1.61). Обратимый Me-Cl обмен между Me_3Al и Cr_2ZrCl_2 с образованием MeZrCr_2Cl был также обнаружен с помощью спектроскопии ЯМР [123,124]. Дальнейшее метилцирконирующее метилирование молекулы алкина под действием MeZrCr_2Cl **173** дает алкенилцирконирующее производное **174**. Переметаллирование атома Zr соединения **174** на атом Al под действием Me_2AlCl приводит к формированию 1-алкенилдиметилалана **175** и регенерации Cr_2ZrCl_2 .

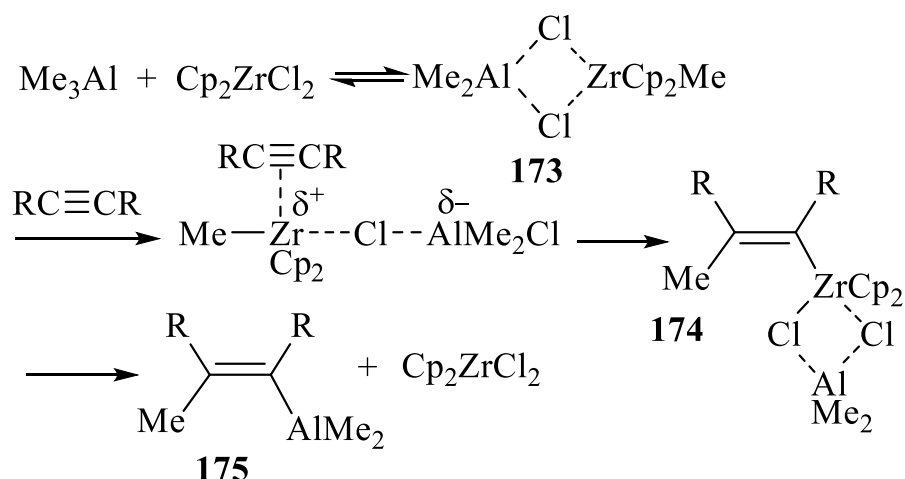


Схема 1.61 – Предполагаемый механизм Zr-катализируемого метилалюминирования ацетиленов

Из более поздних исследований Негиши следует, что 1-алкенилдиметилалан **175** может являться продуктом прямого присоединения связи Me-Al молекулы Me_2AlCl к алкинам при участии MeZrCp_2Cl [123] (Схема 1.62).

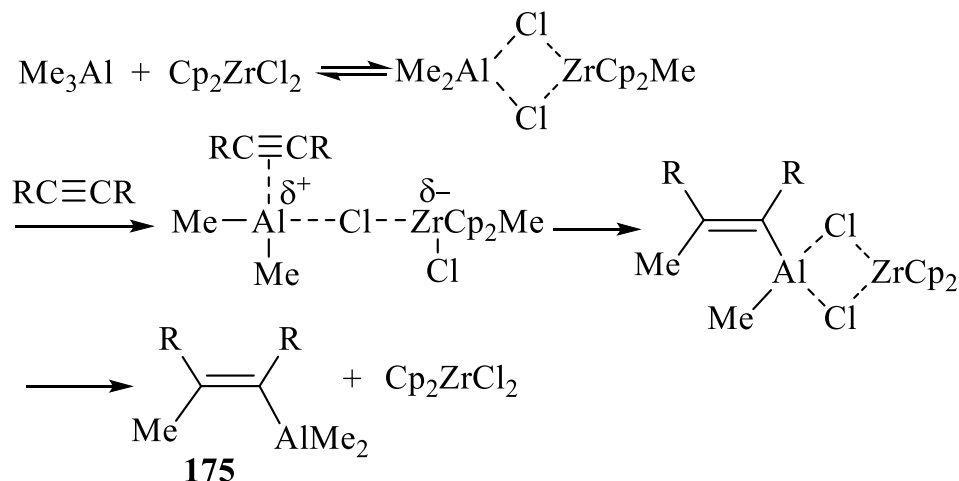


Схема 1.62 – Предполагаемая схема метилалюминирования алкинов

Терминальные и дизамещенные алкины подвергаются стереоселективной (>98%) Zr-катализируемой реакции аллилалюминирования. Однако региоселективность аллилалюминирования

терминальных ацетиленов не превышает 75% [12] (Схема 1.63). Реакция иодиолиза реакционной смеси двух региоизомерных 1-алкенилаланов **176** и **177** позволяет осуществить региоселективное получение одного региоизомера **178**. Аналогично протекает Zr-катализируемое бензилалюминирование 1-октина под действием $\text{Вп}_3\text{Al}$ с образованием двух региоизомеров с соотношением 70 : 30.

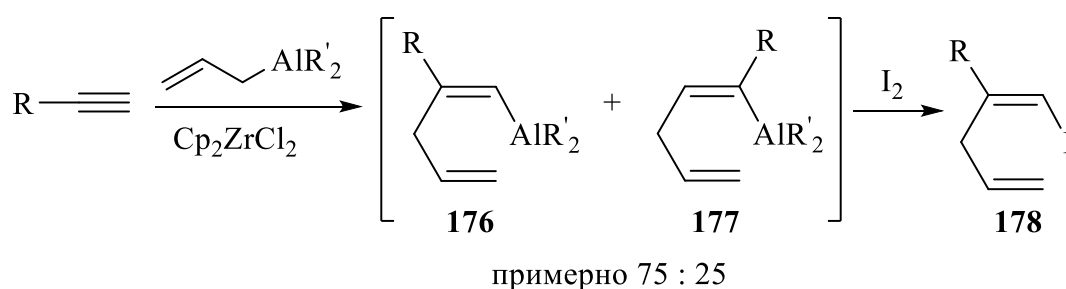


Схема 1.63 – Аллилалюминирование алкинов

1.9 Ti-катализируемое или Ti-промотируемое карбоалюминирование ацетиленовых производных элементов группы VIA

В целом, карбоалюминирование ацетиленовых спиртов с помощью диэтилалюминий хлорида под действием солей титана [125–130] сопровождается образованием двух региоизомеров. $\text{Ti}(\text{асас})_2\text{Cl}_2$ -катализируемая реакция терминального гомопропаргилового спирта **179** с Et_2AlCl позволяет осуществить регио- и стереоселективное получение этилзамещенного гомоаллилового спирта **180** с выходом 53% (Схема 1.64) [125]. Метилалюминирование гомопропаргиловых спиртов **181** в растворе хлористого метилена дает после гидролиза гомоаллиловые спирты **182** с высокой регио- и стереоселективностью [129,130].

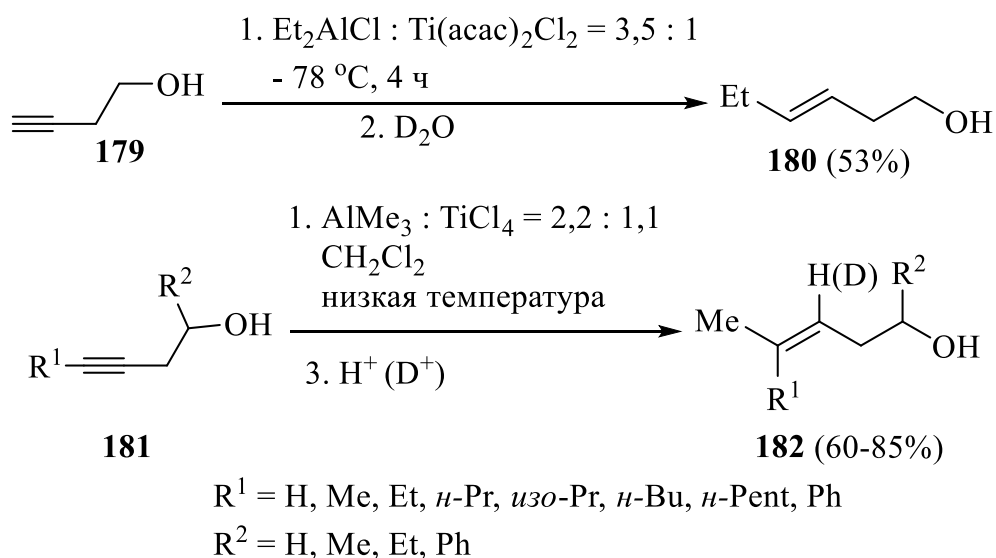


Схема 1.64 – Ti-катализируемое карбоалюминирование ацетиленовых спиртов

Карбоалюминирование ацетиленов с использованием Cr_2TiCl_2 представлено ограниченным количеством примеров метилалюминирования нефункционализированных субстратов – арил- и алкилзамещенных терминальных и дизамещенных ацетиленов (Схема 1.65) [131–135].

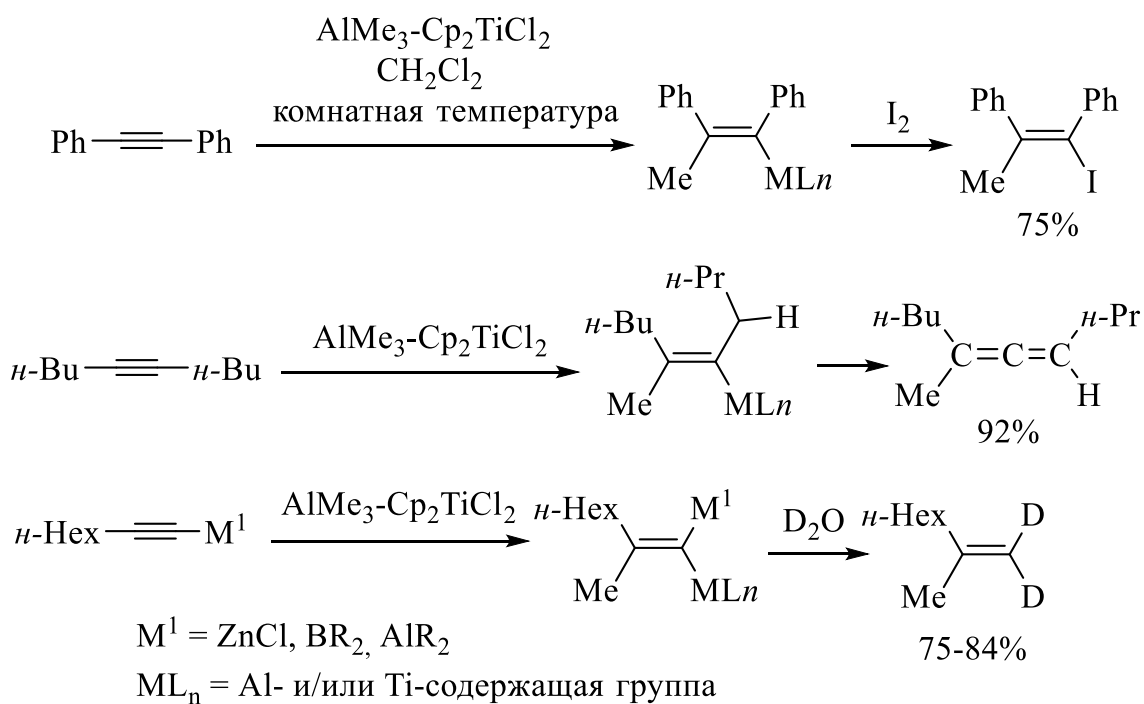


Схема 1.65 – Ti-промотируемое карбоалюминирование ацетиленов

Хорошо известно, что катионные комплексы Sc, полученные в результате взаимодействия комплекса бис(аминобензил)скандия **184** с $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ **185**, успешно используются в качестве катализаторов для получения продуктов метилалюминирования ацетиленовых эфиров **183**, **187** (Схема 1.66) [136]. При карбометаллировании ацетиленовых эфиров **183** с алкильным или фенильным заместителем при ацетиленовой связи реализуется *син*-присоединение молекулы триметилалюминия к тройной связи с высокоселективным образованием региоизомера **186** с метильным заместителем у алкил- или арилзамещенного атома при двойной связи. Метилалюминирование триметилсилилзамещенного ацетиленового субстрата **187** протекает как *анти*-присоединение с селективным образованием олефиновых эфиров **188** с метильным заместителем при двойной связи, находящимся в геминальном положении по отношению к кислородсодержащему заместителю.

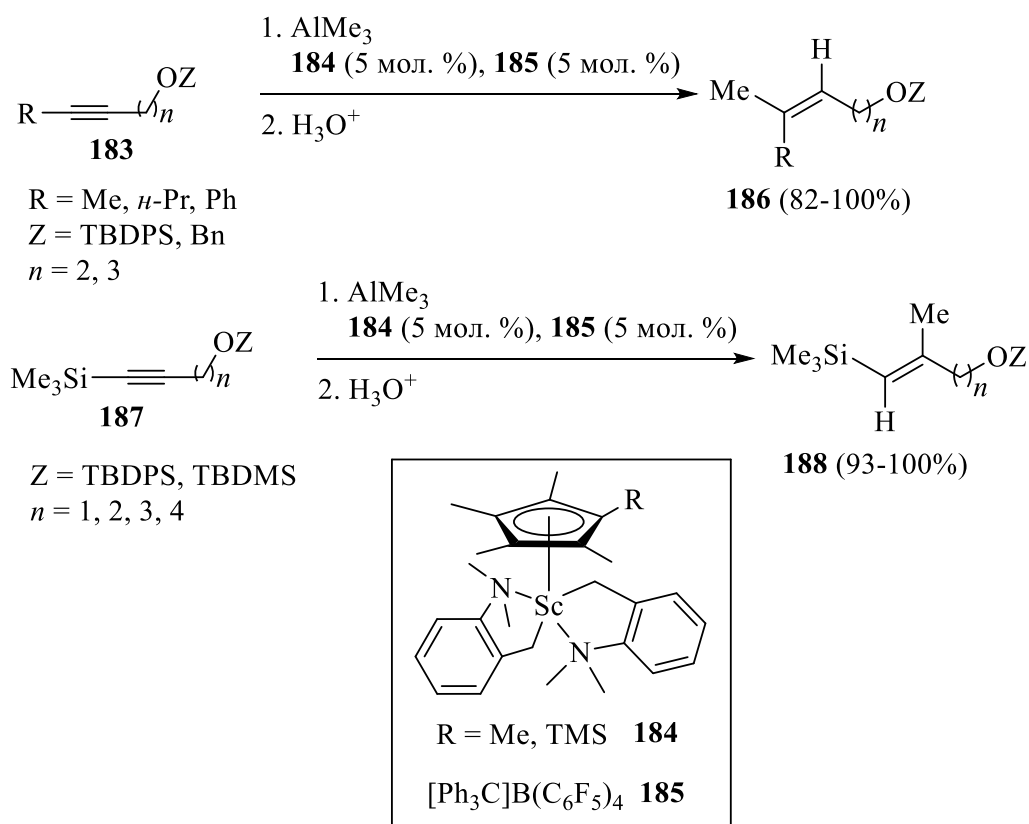


Схема 1.66 – Sc-катализируемое метилалюминирование алкинильных производных простых эфиров

Предполагается, что образующийся в ходе реакции 1-алкенилалан **189**, представляющий собой продукт *син*-метилалюминирования, подвергается стереоизомеризации с образованием продукта *анти*-присоединения **190**. Образование 1-алкенилалана **190** с *Z*-кофигурацией двойной связи является энергетически выгодным в результате стабилизирующего влияния внутримолекулярной донорно-акцепторной связи между атомом алюминия и кислорода [137] (Схема 1.67).

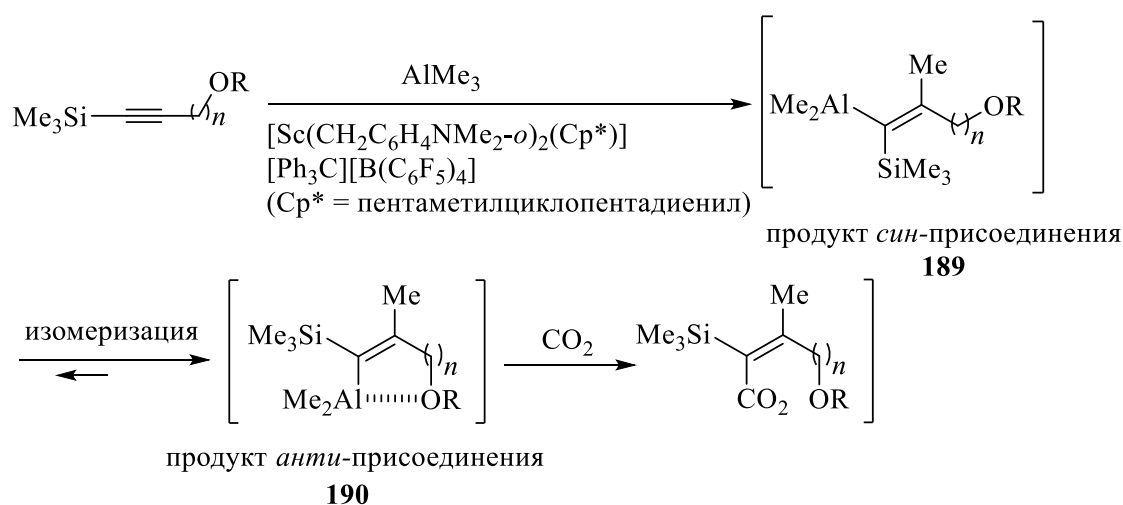


Схема 1.67 – Sc-катализируемое метилалюминирование алкинильных производных простых эфиров

Можно также предположить, что изомеризация продукта *син*-присоединения в продукт *анти*-присоединения обусловлена присутствием стабилизирующего действия агостического взаимодействия [115] между атомом скандия и связи C-Si триметисильного заместителя промежуточного скандийорганического соединения.

Выводы по главе 1

Из анализа литературы следует, что реакция карбометаллирования ацетиленовых соединений служит одним из наиболее эффективных инструментов для регио- и стереоселективного конструирования функционализированных ди-, три- и тетразамещенных олефиновых структур. Методология построения олефиновых структур на основе карбометаллирования алкинов представлена двумя синтетическими подходами – это гидролиз образующихся алкенильных производных металлоорганических соединений и множество реакций функционализации промежуточных металлоорганических соединений с помощью различных электрофильных реагентов. Второй подход представляет большой интерес для одnoreакторного превращения алкинов в полифункционализированные олефины. В целом функционально замещенные ацетилены, по сравнению с нефункционализированными, являются более реакционноспособными в реакциях карбометаллирования. Селективность реакций карбометаллирования функционализированных алкинов обусловлена, как координационными взаимодействиями гетероатома ацетиленового субстрата с атомом металла металлоорганического катализатора или реагента [79], так и поляризацией тройной связи. Среди известных методов карбометаллирования функционализированных алкинов лидирующее положение принадлежит реакциям карбоцинкирования. Однако реакция карбоалюминирования, как метод карбометаллирования ацетиленовых соединений отличается универсальностью синтетического применения и сложностью ее механизма, что, несомненно, представляет фундаментальный интерес. Синтетическая полезность и фундаментальная значимость реакции карбоалюминирования ацетиленов продемонстрированы реакциями циклоалюминирования по Джемилеву и метилалюминирования по Негиши. Реакция Джемилева является единственным примером каталитического получения уникальных по структуре циклических алюминийорганических

соединений, являющихся полезными промежуточными соединениями для создания интересных карбо- и гетероциклических структур. Реакция метилалюминирования ацетиленов по Негиши зарекомендовала себя как эффективный подход, широко используемый для органического синтеза природных соединений и сложных органических молекул, представляющих медицинский и биологический интерес. В целом каскадный механизм Zr-катализируемого карбоалюминирования ацетиленов с множеством элементарных стадий хорошо изучен, однако определение структуры некоторых промежуточных соединений и переходных состояний требует дальнейшего изучения. Дальнейшее детальное изучение механизма карбоалюминирования алкинов может привести к открытию новых превращений. Другой интересный аспект более глубокого понимания реакции карбоалюминирования ацетиленов связан с расширением границ ее применения. Из анализа литературы по карбоалюминированию ацетиленов следует, что в настоящее время отсутствуют сведения о поведении в реакции Zr-катализируемого карбоалюминирования серо- и селенсодержащих алкинов – 1-алкинилсульфонов, сульфоксидов и сульфидов, а также селенидов. Учитывая широкое применение серо- и селенсодержащих соединений в медицине и в различных отраслях человеческой деятельности, разработка селективных методов синтеза серо- и селенсодержащих олефиновых соединений на основе Zr-катализируемого карбоалюминирования 1-алкинилсульфидов, сульфоксидов, сульфонов и селенидов является важной и актуальной задачей.

ГЛАВА 2 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

2.1 Cr_2ZrCl_2 - катализируемая реакция метилалюминирования замещенных 1-алкинилсульфонов с помощью Me_3Al

Каталитическое карбоалюминирование ацетиленовых субстратов является привлекательным методом для создания углерод-углеродной связи. В целом комбинация реакций карбометаллирования ацетиленов и реакций кросс-сочетания полученных *in situ* металлоорганических соединений с электрофильными реагентами является одним из ведущих методов синтеза различных классов органических соединений. На сегодняшний день карбоалюминирование ацетиленов представлено двумя основными направлениями – Cr_2ZrCl_2 -катализируемые метилалюминирование с помощью Me_3Al по Негиши [114] и 2-алюминийэтилалюминирование под действием Et_3Al по Джемилеву [111,138]. Реакция метилалюминирования включает такие ацетиленовые производные, как терминальные ацетилены [13], гетероарилацетилены, содержащие атомы O, S, Cl, и Si [101], а также гомопропаргиловые спирты [98]. Ранее в лаборатории каталитического синтеза ИНК УФИЦ РАН было впервые показано, что циклоалюминирование 1-алкинилфосфинов [139], 2-алкиниламинов, ацетиленовых спиртов [112] и 1-алкинилфосфорсульфидов, а также этилалюминирование 1-алкинилфосфороксидов [140] демонстрируют превосходную региоселективность образования (Z)-алкенильных производных фосфинов, аминов, спиртов и фосфороксидов. Однако, до выполнения диссертационного исследования в литературе отсутствовали примеры карбоалюминирования серо- и селенсодержащих ацетиленовых соединений, в частности 1-алкинилсульфидов, 1-алкинилсульфонов, 1-алкинилсульфоксидов и 1-алкинилселенидов, где гетероатомная функция непосредственно связана с ацетиленовым фрагментом. С целью восполнения указанного пробела, а также с целью разработки селективных методов

получения серо- и селенсодержащих олефинов в условиях алюминийорганического синтеза, в рамках данной диссертационной работы запланированы исследования по изучению Cr_2ZrCl_2 -катализируемых реакций карбоалюминирования 1-алкинилзамещенных сульфонов, сульфоксидов, сульфидов и селенидов. Алкенильные производные серы и селена являются структурными элементами многих природных и синтетических биологически активных субстратов, лекарственных препаратов. В связи с этим разработка новых эффективных превращений ацетиленов с образованием серо- и селенсодержащих олефинов является важной задачей.

Фосфорсодержащие алюминийорганические соединения циклического и ациклического строения можно получить каталитическим карбоалюминированием соответствующих 1-алкинилфосфинов [139], 1-алкинилфосфорсульфидов [140] и 1-алкинилфосфороксидов [140]. Структура образующихся *P*-содержащих 1-алкенилаланов зависит от природы субстрата и используемого в реакции растворителя. Так в условиях реакции Джемилава 1-алкинилфосфороксиды в растворе гексана образуют продукты этилалюминирования [140], что свидетельствует об образовании алкенилаланов линейной структуры, а 1-алкинилфосфорсульфиды и 1-алкинилфосфины дают продукты циклоалюминирования [140], что говорит о генерации алюминачиклопентенов. Однако указанные фосфорсодержащие ацетилены полностью инертны в реакции метилалюминирования по Негиши, что объясняется образованием прочных донорно-акцепторных комплексных соединений между 1-алкинилфосфинами (и фосфороксидами) и металлоорганическими катионами, генерируемыми в полярном растворителе - хлористом метиле [140]. Реакция метилалюминирования ацетиленов по Негиши [95,141] является одним из важных инструментов конструирования три- и тетразамещенных олефинов различного строения. Поэтому инертность указанных ацетиленовых субстратов - 1-алкинилзамещенных фосфинов, фосфороксидов и фосфорсульфидов, в условиях Cr_2ZrCl_2 -катализируемой реакции карбоалюминирования по Негиши заинтериговало нас и поставило

вопрос о границах применимости реакции метилалюминирования алкинов. Химический элемент сера обладает близкой с фосфором электроотрицательностью и, наряду с фосфором, является одним из основных элементов жизни. Также как и фосфор, сера образует разнообразные устойчивые органические соединения в различной степени окисления. Известные до начала диссертационной работы реакции медь-катализируемого карбомагнирования [57,58] и карбоцинкирования [48,49] алкинилсульфонов, а также карбоцинкирования [50,51] алкинилсульфоксидов послужили одной из предпосылок для успешного выполнения намеченных планов по осуществлению Cr_2ZrCl_2 -катализируемых реакций карбоалюминирования алкинильных производных серы с помощью триалкилаланов.

Обнаружено, что реакция алкил- и арилзамещенных 1-алкинилсульфонов **1**, полученных из таких терминальных алкинов, как гексин-1, гептин-1, октин-1 и фенилацетилен [142], с 6 экв. Me_3Al в присутствии 0,2 экв. Cr_2ZrCl_2 в среде дихлорметана за 18 ч после дейтеролиза или гидролиза дает β,β -замещенные (1*Z*)-алкенилсульфоны **3a-d**, **4a** с высоким выходом (Схема 2.1).

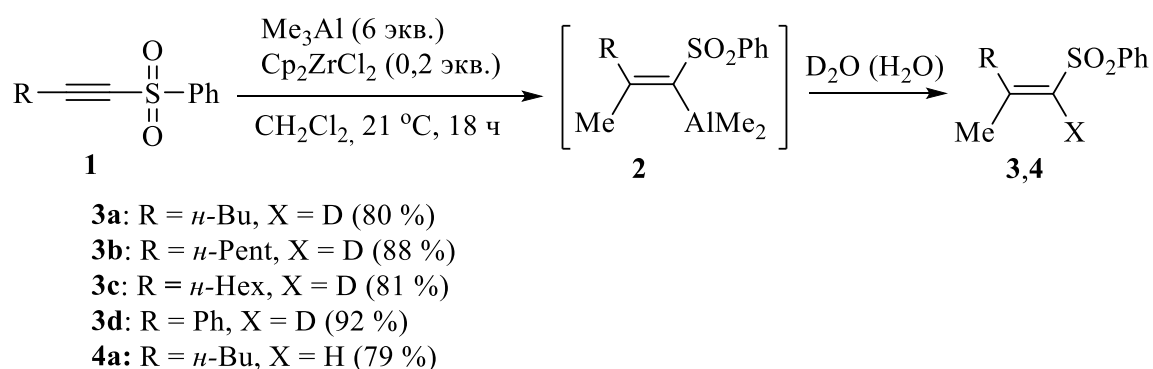


Схема 2.1 – Метилалюминирование 1-алкинилсульфонов

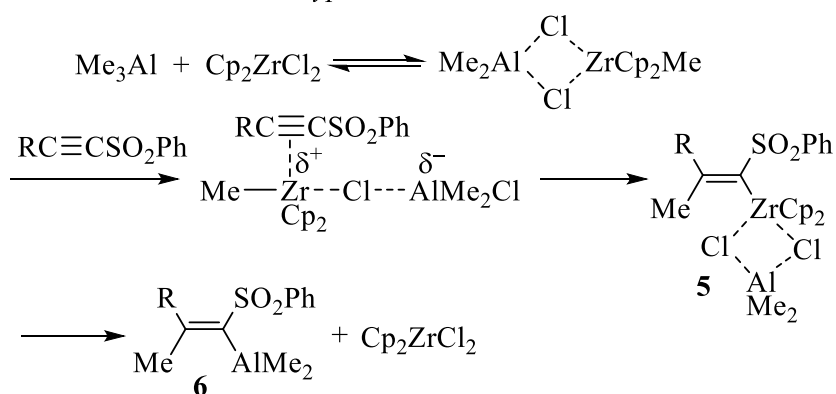
Для реакции образования замещенных (1*Z*)-алкенилсульфонов **3a-d**, **4a** характерна высокая регио- и стереоселективность. Структура образующихся в ходе реакции соединений установлена с помощью 1D- и 2D-ЯМР

спектроскопии продуктов их дейтеролиза **3a-d** и гидролиза **4a**. В спектре NOESY соединения **4a** отчетливо наблюдается взаимодействие между сигналом атома водорода при двойной связи и сигналом атомов водорода метильной группы при двойной связи, что свидетельствует о Z-конфигурации образующегося 1-алкенилсульфида. При взаимодействии (гекс-1-ин-1-илсульфонил)бензола **1a** с 4 экв. Me_3Al в растворе дихлорметана в присутствии 1 экв. Cr_2ZrCl_2 конверсия исходного 1-алкинилсульфона через сутки составляла 54% с образованием соответствующего 1-алкенилсульфида **4a** с выходом 47%. Из проведенного эксперимента следует, что для полной конверсии исходного 1-алкинилсульфона необходимо использование 6 экв. Me_3Al и достаточно 0,2 экв. Cr_2ZrCl_2 (Схема 2.1). Следует отметить, что для полного превращения дизамещенных и терминальных алкинов по реакции Негиши необходимо использование 2 или 3 экв. Me_3Al и 0,5 или 1 экв. Cr_2ZrCl_2 [13]. Возможно, необходимость использования избытка Me_3Al (6 экв.) для полной конверсии 1-алкинилсульфонов, обусловлена координационным взаимодействием между молекулой Me_3Al и сульфоновой группой. Использование гексана в качестве растворителя, также не препятствовало реакции метилалюминирования 1-алкинилсульфонов с помощью 6 экв. Me_3Al в присутствии 0,2 экв. Cr_2ZrCl_2 .

Опираясь на известные работы Негиши [114] по изучению механизма реакции метилалюминирования диалкилзамещенных ацетиленов под действием Cr_2ZrCl_2 , мы предположили следующую схему Zr-катализируемой реакции 1-алкинилсульфонов с Me_3Al . Согласно схеме 2.2, алкилирование Cr_2ZrCl_2 с помощью Me_3Al приводит к генерации $\text{Cr}_2\text{Zr}(\text{Me})\text{Cl}$, ассоциированного с молекулой Me_2AlCl . Обратимый Me-Cl лигандный обмен между молекулой Me_3Al и Cr_2ZrCl_2 был зафиксирован с помощью спектроскопии ЯМР [123]. Дальнейшее метилциркониование молекулы 1-алкинилсульфона дает 1-алкенилциркониевое производное **5**. Переметаллирование **5** с помощью Me_2AlCl приводит к образованию 1-алкенилалана **6** и регенерации Cr_2ZrCl_2 (Схема 2.2, уравнение 1). Согласно

предложенной Э. Негиши концепции метилалюминирования нефункционализированных алкинов [123], возможно и прямое присоединение метильной группы и алюминийорганического фрагмента MeAlCl молекулы Me_2AlCl к ацетиленовой связи. В связи с этим формирование 1-алкенилалана **6** может быть представлено и как результат метилалюминирования 1-алкинилсульфона под действием Me_2AlCl , координированного Cp_2ZrMeCl (Схема 2.2, уравнение 2).

уравнение 1:



уравнение 2:

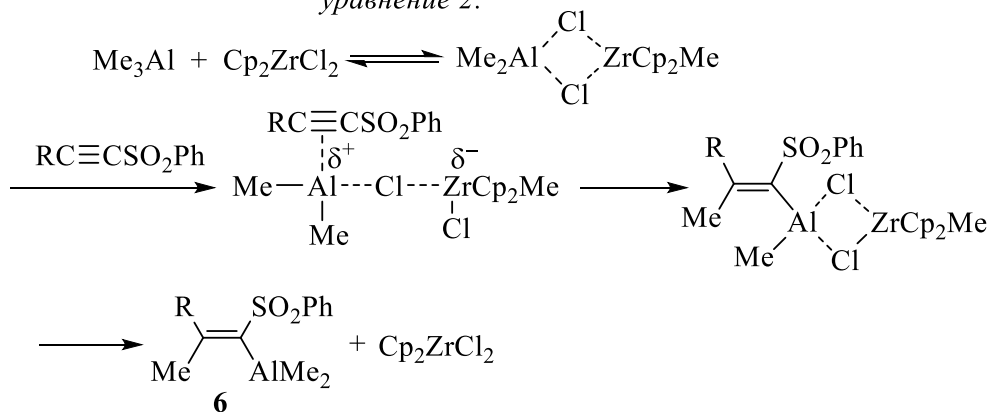


Схема 2.2 – Реакция метилалюминирования 1-алкинилсульфонов

Таким образом, нами впервые осуществлено регио- и стереоселективное Cp_2ZrCl_2 -катализируемое метилалюминирование замещенных 1-алкенилсульфонов под действием Me_3Al .

2.2 Cr_2ZrCl_2 - катализируемое метилалюминирование 1-алкинилсульфидов и 1-алкинилсульфоксидов

В продолжение исследований реакций карбоалюминирования серосодержащих ацетиленов, где атом серы непосредственно связан с тройной связью, изучена реакция метилалюминирования 1-алкинилсульфидов. Установлено, что замещенные 1-алкинилсульфиды **7** взаимодействуют с 3 экв. Me_3Al в присутствии 20 мол. % Cr_2ZrCl_2 в среде дихлорметана, образуя после дейтеролиза или гидролиза β,β -замещенные 1-алкенилсульфиды **9a,c** и **10a-c** с высоким выходом (Схема 2.3).

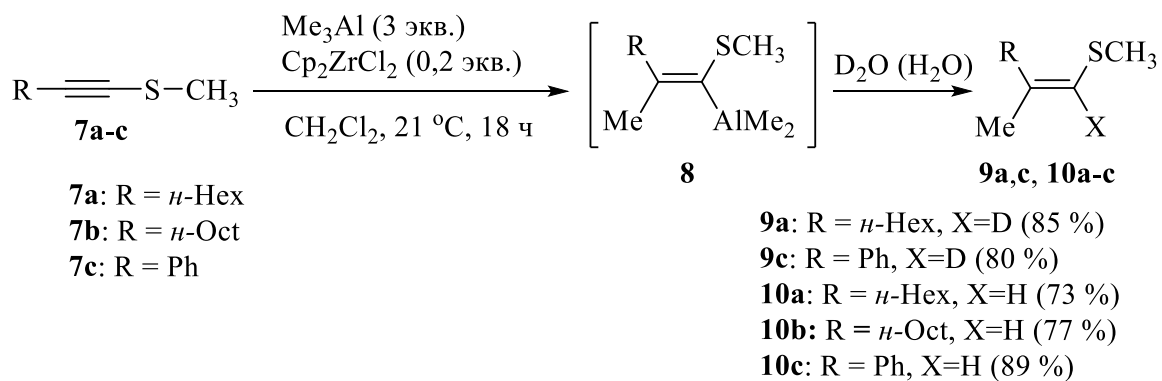


Схема 2.3 – Метилалюминирование 1-алкинилсульфидов

О *Z*-конфигурации соединения **10b**, полученного при гидролизе предполагаемого продукта метилалюминирования дец-1-ин-1-ил(метил)сульфида **8b**, свидетельствует наличие кросс-пика между сигналами атома водорода при двойной связи и метильной группой в спектре NOESY (Рисунок 2.1). Кроме того, были измерены спектры ЯМР для промежуточного алюминийорганического соединения **8b** в растворе дейтеробензола. Спектр ^{27}Al показывает единственный уширенный сигнал при $\delta_{\text{Al}} = 168.76$ м.д. В спектре ЯМР ^{13}C сигнал атома углерода двойной связи при атоме алюминия находится в области 156.78 м.д., а сигнал sp^2 -гибридизованного атома углерода, расположенного в β -положении от атома

алюминия, находится в области 169.32 м.д. Найденные значения химических сдвигов атомов углерода двойной связи близки литературным данным для линейных алкенилаланов [108,143]. В спектре НМВС **8b** наблюдаются кросс-пики между сигналами атомов углерода двойной связи и сигналом атомов водорода метильной группы при атоме серы.

Таким образом, изученная реакция метилалюминирования замещенных 1-алкинильных производных сульфидов является региоселективным подходом для получения β,β -дизамещенных винилсульфидов с Z-конфигурацией двойной связи.

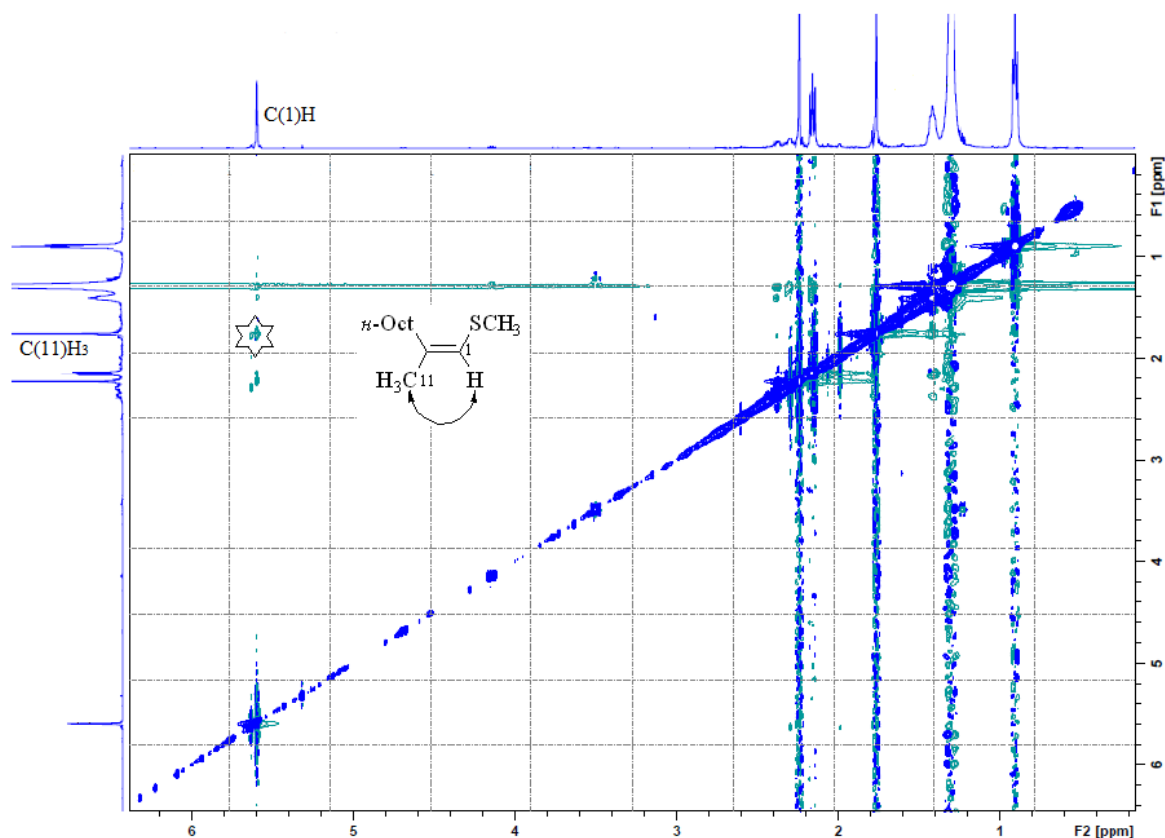


Рисунок 2.1 – Спектр ЯМР NOESY соединения **10b**

В работе [144] указывается, что функционализация 1-этил-3-алкилалюминациклопентанов **11** (полученных циклоалюминированием терминальных алкенов) тионилхлоридом не сопровождается образованием

циклических сульфоксидов, а дает алкилзамещенные тетрагидротиофены **12** (Схема 2.4).

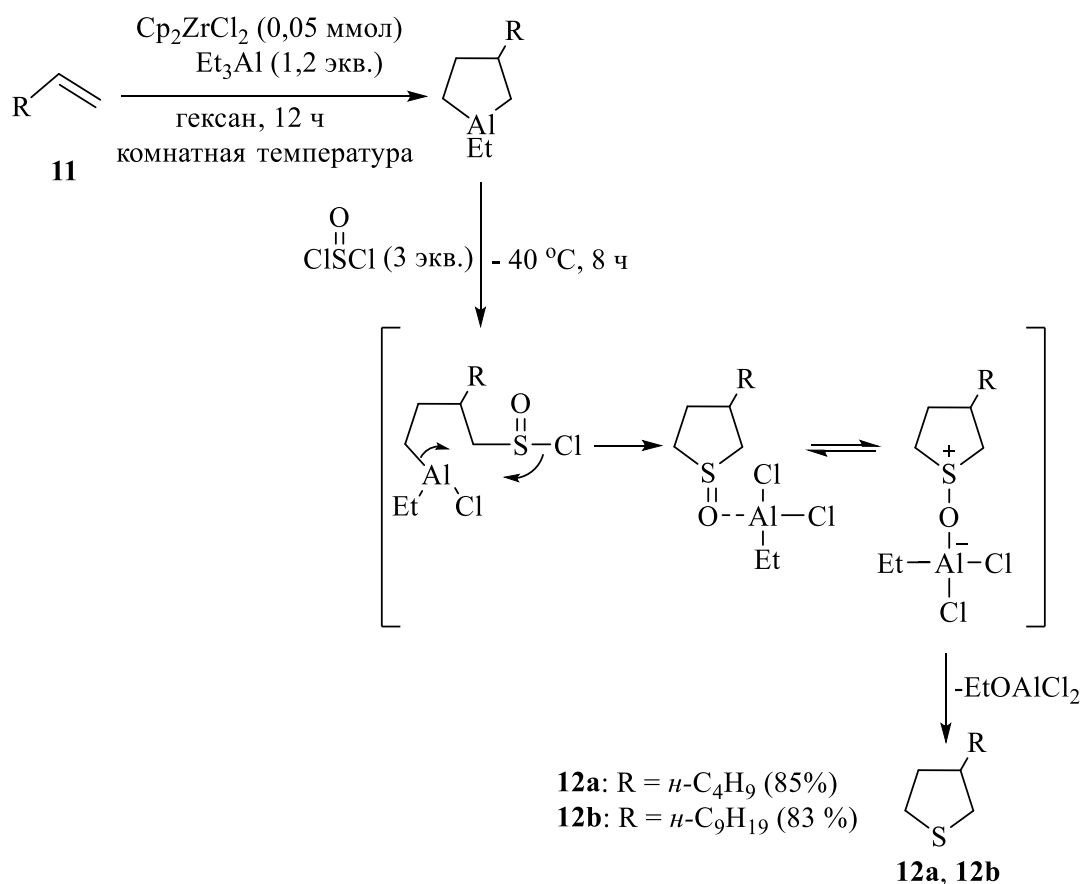


Схема 2.4 – Функционализация 1-этил-3-алкилалюминациклопентанов с помощью тионилхлорида

Стадия отрыва атома кислорода и его внедрение по связи алюминий-углерод проходит по аналогичному механизму, как и в реакции дихлорборана с алифатическими сульфоксидами, также приводящей к формированию сульфидов **13** (Схема 2.5) [145].

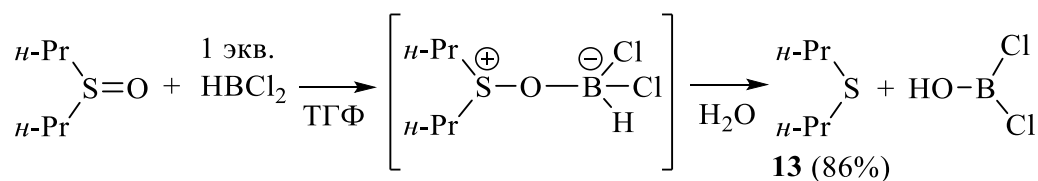


Схема 2.5 – Реакция деоксигенирования дипропилсульфида до сульфида с помощью HBCl₂

Таким образом, сульфоксиды подвергаются процессу восстановления до сульфидов под действием алюминий- и борорганических реагентов. В связи с этим, было интересно изучить характер превращения 1-алкинилсульфоксидов в условиях реакции метилалюминирования. Как и ожидалось, нам не удалось получить 1-алкенилсульфоксиды в результате Zr-катализируемой реакции метилалюминирования 1-алкинилсульфоксидов. После добавления к 1-алкинилсульфоксиду **14b** 3 экв. Me_3Al в присутствии каталитических количеств Cp_2ZrCl_2 в среде дихлорметана с последующим гидролизом через 20 мин из реакционной массы был выделен дец-1-ин-1-ил(метил)сульфид **15b** (идентичный по структуре соединению **7b** на схеме 2.2.4) с выходом 79% (Схема 2.6).

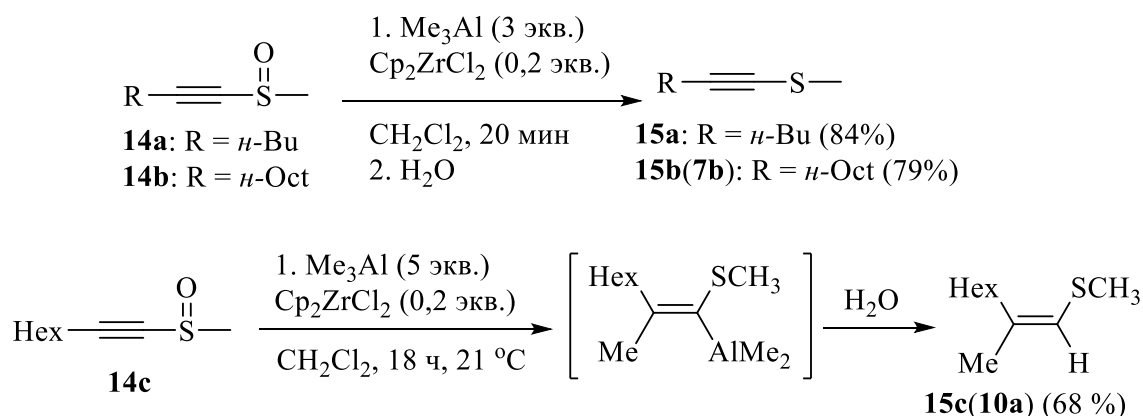


Схема 2.6 – Метилалюминирование 1-алкинилсульфоксидов

Таким образом, 1-алкинилсульфоксиды в условиях Zr-катализируемой реакции метилалюминирования полностью превращаются в 1-алкинилсульфиды. Мы полагаем, что превращение 1-алкинилсульфоксидов в 1-алкинилсульфиды в условиях реакции метилалюминирования ацетиленов происходит следующим образом. Согласно реакции метилалюминирования ацетиленов по Негиши, в результате взаимодействия Cl_2ZrCp_2 с Me_3Al может генерироваться Me_2AlCl **16**, координированный с метилцирконоценхлоридом (Схема 2.7) [141].

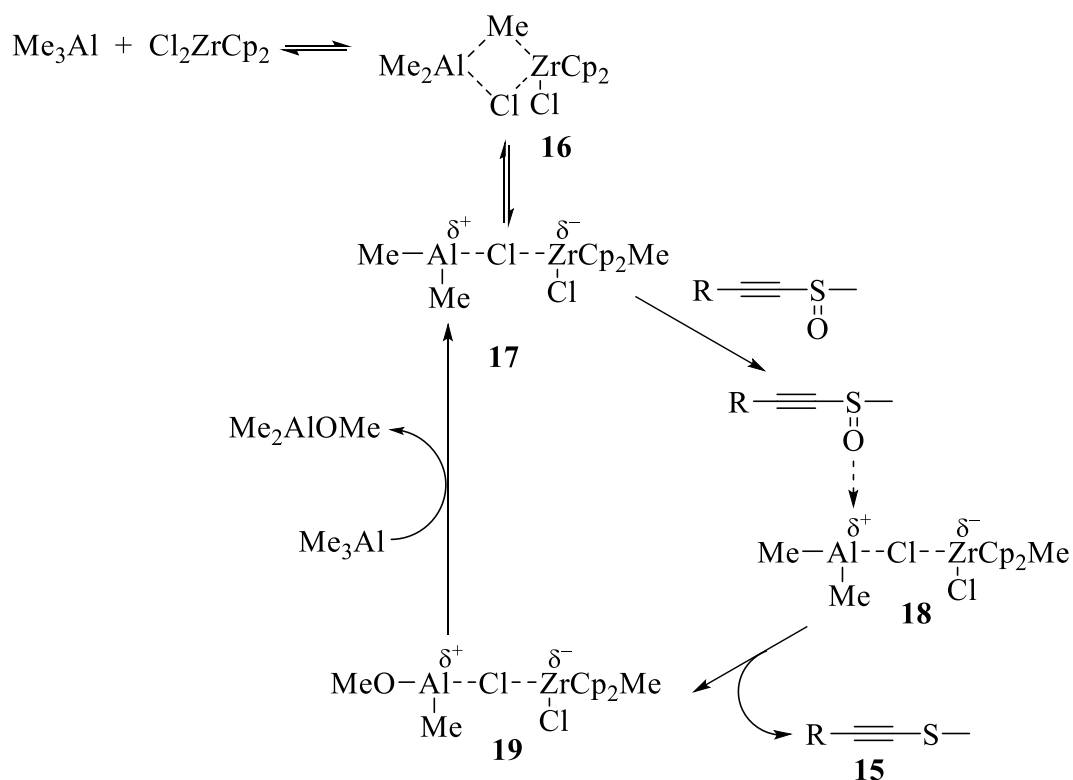


Схема 2.7 – Восстановление 1-алкинилсульфоксидов в 1-алкинилсульфиды в условиях реакции метилалюминирования

Дальнейшая реакция комплекса **17** с 1-алкинилсульфоксидом может привести к образованию интермедиата **18**, который, в результате отщепления молекулы MeOAlMeCl **19**, координированного с метилцирконоценхлоридом, генерирует 1-алкинилсульфид **15**. Дальнейшее взаимодействие комплекса **19** со второй молекулой Me_3Al приводит к регенерации комплекса **17** и каталитический цикл замыкается. Необходимо подчеркнуть, что увеличение количества, используемого в реакции Me_3Al до 5 экв., позволяет осуществить метилалюминирование образующегося *in situ* 1-алкинилсульфида с образованием 1-алкенилсульфида. Так, реакция 1-(метилсульфинил)окт-1-ина **14с** с 5 экв. Me_3Al в присутствии 20 мол. % Cr_2ZrCl_2 в растворе дихлорметана через 18 ч после гидролиза дает метил(2-метилокт-1-ен-1-ил)сульфид **15с(10а)** с выходом 68% (Схема 2.5).

Таким образом, нами разработан эффективный регио- и стереоселективный метод получения 1-алкенилсульфидов на основе

Cr_2ZrCl_2 -катализируемой реакции метилалюминирования 1-алкинилсульфидов и сульфоксидов.

2.3 Cr_2ZrCl_2 -катализируемое 2-алюминийэтилалюминирование 1-алкинилсульфидов с помощью Et_3Al

Из проведенного исследования следует, что Cr_2ZrCl_2 -катализируемая реакция триметилалюминия и 1-алкинильных производных сульфонов, сульфоксидов и сульфидов, может служить эффективным методом региоселективного получения соответствующих (1Z)-алкенилсульфонов и (1Z)-алкенилсульфидов. Таким образом, наличие электроноакцепторной сульфоновой группы, непосредственно связанной с тройной связью, не препятствует метилалюминированию кратной углерод-углеродной связи 1-алкинилсульфонов. С другой стороны, возможная координация триметилалюминия, а также цирконий- и алюминийорганических комплексов, генерируемых в результате взаимодействия триметилалюминия и Cr_2ZrCl_2 с сульфоновой и сульфидной группами, также не предотвращает метилалюминирование алкинилзамещенных сульфонов и сульфидов. В продолжение исследований карбоалюминирования S-содержащих ацетиленовых соединений с помощью триалкилаланов нами изучена Zr-катализируемая реакция 1-алкинилсульфидов с Et_3Al . В результате показано, что взаимодействие 1-алкинилсульфидов **20** с 3 экв. Et_3Al в присутствии катализатора Cr_2ZrCl_2 в среде гексана при 40 °C за 6 ч приводит после гидролиза или дейтеролиза к региоселективному образованию (1Z)-алкенилсульфидов **21a-j** (Таблица 2.1). Следует указать, что присутствие алкоксизаместителя в структуре ((4-метоксифенил)этинил)(пропил)сульфида **20g** не препятствовало превращению с образованием 1-алкенилсульфида **21g** (пример 7, Таблица 2.1). Одинаково селективно протекала реакция с 1-алкинилсульфидами **20b**, **20e** и **20h** с электронноакцепторной фенильной и стерически объемным *втор*-бутильным заместителями при атоме серы с

образованием соответствующих алкенильных производных сульфидов **21b** (57%), **21e** (59%) и **21h** (71%) с *Z*-конфигурацией двойной связи. Однако, в случае 2-алюминийэтилалюминирования 1-алкинилсульфидов, содержащих электроноакцепторный фенильный заместитель при тройной связи (примеры **20d**, и **20g**, Таблица 2.1) или при атоме серы молекулы 1-алкинилсульфида **20** (примеры **20b** и **20e**, Таблица 2.1) наблюдалось снижение выхода образующихся β,β -дизамещенных винилсульфидов (56-62%). В случае карбоалюминирования ацетиленовых субстратов **20** с циклопропильным и алкильным заместителем при ацетиленовой связи и атоме серы наблюдались наибольшие выхода 1-алкенилсульфидов (64-73% для **21a**, **21c**, **21f**, **21h**, **21i**, **21j**, Таблица 2.1).

Таблица 2.1 – Zr-катализируемая реакция 1-алкинилсульфидов с Et₃Al

$ \begin{array}{c} \text{Et}_3\text{Al (3 экв.)} \\ \text{Cp}_2\text{ZrCl}_2 \text{ (0,2 экв.)} \\ \text{гексан, 6 ч, 40 }^\circ\text{C} \end{array} \xrightarrow{\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SR}^1} \left[\text{Cyclopentadienyl-Al(Et)-SR}^1 \right] \xrightarrow{\text{E}_2\text{O}} \text{E-CH}_2\text{-CH(R)-CH(E)-SR}^1 $ 20a-j 21a-j					
пример	1-алкенилсульфид	R	R ¹	E	Выход, %
1	21a	цикло-Pr	<i>n</i> -Bu	D	70
2	21b	цикло-Pr	Ph	D	57
3	21c	<i>n</i> -Oct	Me	D	69
4	21d	Ph	<i>n</i> -Hept	D	56
5	21e	<i>n</i> -Hex	Ph	D	59
6	21f	<i>n</i> -Hex	<i>n</i> -Pr	D	73
7	21g	<i>n</i> -MeOPh	<i>n</i> -Pr	D	62
8	21h	<i>n</i> -Hex	<i>втор</i> -Bu	D	71
9	21i	<i>n</i> -Hex	<i>n</i> -Hept	D	64
10	21j	<i>n</i> -Oct	Me	H	72

Возможно, в целом умеренный выход 1-алкенилсульфидов **21a-j** обусловлен частичным разложением исходных ацетиленовых субстратов по связи S–C(sp) под действием низковалентных комплексов циркония. В случае реакции с гептил(фенилэтинил)сульфидом, после дейтеролиза реакционной

массы наряду с дидейтерированным производным **21d** (56%) обнаружили гептан-1-тиол-*d* в количестве 8%. Следует также отметить, что при анализе продуктов гидролиза реакционной массы методом газо-жидкостной и тонкослойной хроматографии нами не были обнаружены возможные продукты межмолекулярного сочетания 1-алкинилсульфидов с образованием серосодержащих бутадиеновых и гексатриеновых производных. Структура образующихся 1-алкенилсульфидов была установлена с помощью 1D- и 2D-ЯМР спектроскопии. В спектре NOESY **21j** отчетливо проявляется взаимодействие между атомом водорода при двойной связи и метиленовой группой этильного заместителя при двойной связи, что указывает на *Z*-конфигурацию образующегося замещенного 1-алкенилсульфида. В спектре ^{13}C ЯМР соединений **21a–i** сигнал sp^3 -гибридизованного атома углерода при атоме дейтерия проявляется в виде триплета с типичной константой КССВ $^1J_{\text{CD}} = 19$ Гц, а сигнал sp^2 -гибридизованного атома углерода при атоме серы отсутствует, что типично для дейтерозамещенных олефинов. Соответственно в спектре ^1H ЯМР соединений **21a–i** отсутствует сигнал атома водорода при двойной связи. Наличие в соединениях **21a–i** двух атомов дейтерия в соответствующих положениях указывает на то, что взаимодействие 1-алкинилсульфидов с Et_3Al в условиях цирконоцевого катализа проходит по пути 2-алюминийэтилалюминирования. Известно, что Cr_2ZrCl_2 -катализируемая реакция диалкил- и диарилзамещенных ацетиленов с триэтилалюминием (реакция циклоалюминирования алкинов) сопровождается образованием циклических алюминийорганических соединений - 1-этил-2,3-диалкил(арил)алюминациклопент-2-енов [108]. До начала выполнения диссертационной работы было известно, что циклоалюминирование 2-алкиниламинов [112] и 1-алкинилфосфинов [139] сопровождается региоселективным образованием соответствующих дидейтерированных азот- и фосфорсодержащих (*Z*)-олефинов. Таким образом, исходя из известных литературных данных по реакции Джемилева, мы предположили, что алюминийорганические соединения, образующиеся в

изучаемой реакции 1-алкинилсульфидов, также могут иметь циклическую структуру (Таблица 2.1). Необходимо также отметить, что образующиеся в ходе реакции 1-алкенилаланы – алюминачиклопентены, могут быть связаны между собой трехцентровой двухэлектронной связью с образованием димерных форм [143].

В ходе изучения реакции иодиолиза серосодержащих 1-алкенилаланов мы обнаружили, что реакция 2 экв. I_2 в растворе ТГФ с промежуточным алюминийорганическим соединением **23**, образующимся *in situ* в реакции 2-алюминийэтилалюминирования гекс-1-ин-1-ил(пропил)сульфида, дает смесь стереоизомерных моноиодсодержащих 1-алкенилсульфидов – (*E*)- и (*Z*)-(2-этил-1-иодгекс-1-ен-1-ил)(пропил)сульфиды (**24a** и **24b**) в соотношении 1 : 1 с общим выходом 87% (Схема 2.8).

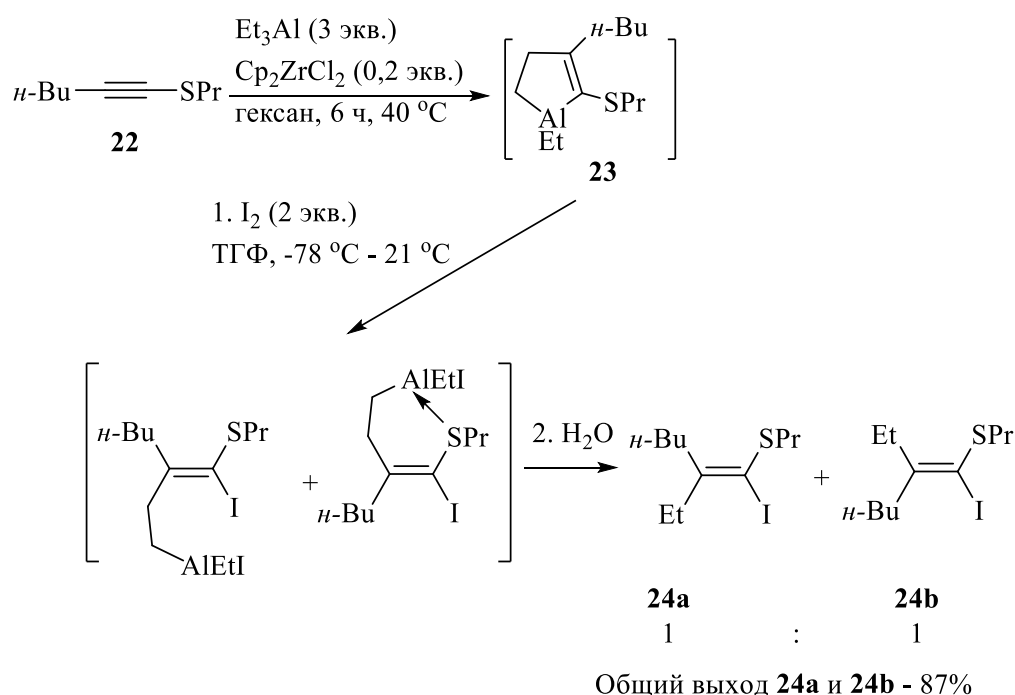


Схема 2.8 – Реакция иодиолиза продукта 2-алюминийэтилалюминирования гекс-1-ин-1-ил(пропил)сульфида

Аналогичный процесс стереоизомеризации описан профессором Т. Такахаши для реакции иодирования продукта винилциркониования дифенилацетиленом [146]. Можно предположить, что присутствие электроотрицательных атомов иода и серы у атома углерода двойной связи в молекуле 1-алкенилалана способствует понижению электронной плотности на атомах углерода двойной связи, что в свою очередь, способствует уменьшению энергии активации стадии стереоизомеризации двойной связи. Внутримолекулярное донорно-акцепторное взаимодействие между атомами алюминия и серы стабилизирует стереоизомерную форму 1-алкенилалана с *E*-конфигурацией двойной связи. Возможно, что наблюдаемое образование моноиодзамещенных 1-алкенилсульфидов обусловлено меньшей реакционной способностью связи $\text{Al-C(sp}^3\text{)}$, по сравнению с более полярной связью $\text{Al-C(sp}^2\text{)}$. Действительно, ранее в лаборатории каталитического синтеза было показано, что галогенирование 1-алкенилаланов, образующихся в результате циклоалюминирования дизамещенных ацетиленов, с помощью сульфонилгалогенидов, также проходит только по атому углерода двойной связи с образованием моногалогензамещенных олефинов [147]. Аналогичная региоспецифичность наблюдалась ранее при алкилировании алюминачиклопент-2-енов с помощью диалкилсульфатов [148]. Однако, известно, что при иодиолизе диалкилзамещенных алюминачиклопент-2-енов (полученных циклоалюминированием децина-5 и октина-4) превращению подвергаются как $\text{Al-C(sp}^3\text{)}$ связь, так и $\text{Al-C(sp}^2\text{)}$ связь металла цикла с региоселективным образованием диiodзамещенных олефинов [114]. В связи с этим, можно предположить, что характер реакции галогенирования алюминачиклопентенов с помощью галогенов зависит от электронных эффектов гетероатомсодержащих заместителей в структуре алкенилаланов, определяющих предпочтительное образование моно- или дизамещенных галогенсодержащих олефинов.

Как и ожидалось, 1-алкинилсульфоксиды подвергались деоксигенированию в условиях Zr-катализируемой реакции 2-

алюминийэтилалюминирования. Так, при взаимодействии 1-алкинилсульфоксида – 1-(*втор*-бутилсульфинил)окт-1-ина, с 3 экв. Et_3Al в присутствии 20 мол. % Cr_2ZrCl_2 в среде гексана с последующим дейтеролизом через 30 мин. из реакционной массы был выделен 1-алкинилсульфид – *втор*-бутил(окт-1-ин-1-ил)сульфид **25a(20h)** (Схема 2.9). Увеличение используемого в реакции Et_3Al до 7 экв. приводит к последующему 2-алюминийэтилалюминированию образующегося *in situ* продукта восстановления **25a(20h)** с образованием 1-алкенилсульфида **26b(21h)** с выходом 66%. Как описывалось выше, 1-алкинилсульфоксиды также претерпевали восстановление сульфоксидной группы до сульфидной с последующим карбоалюминированием тройной связи в условиях Cr_2ZrCl_2 -катализируемой реакции метилалюминирования (Схема 2.6).

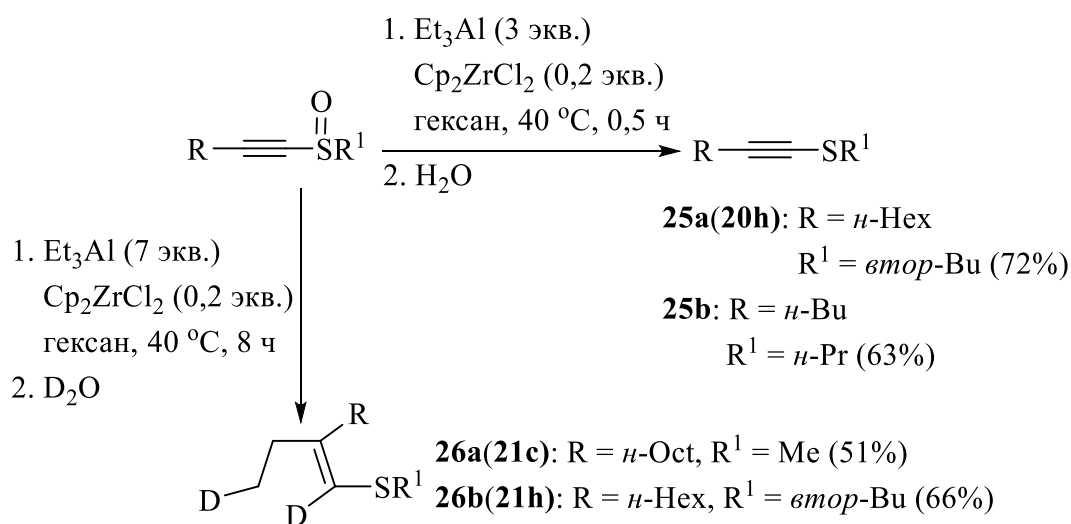


Схема 2.9 – Zr-катализируемая реакция 1-алкинилсульфоксидов с Et_3Al

Следует отметить, что аналогично 1-алкинилсульфидам, реакция 1-алкинилсульфоксидов с Et_3Al в присутствии катализатор Cr_2ZrCl_2 также сопровождается частичным разложением с разрывом $\text{S}-\text{C}(\text{sp}^2)$ связи.

Описанная реакция 2-алюминийэтилалюминирования 1-алкинилсульфидов (Таблица 2.1) может быть представлена как каталитическая версия межмолекулярного сочетания этилена и

ацетиленового субстрата с участием низковалентного комплекса $\text{Cr}_2\text{Zr(II)}$. До начала наших исследований в литературе отсутствовали сведения о сочетании молекул 1-алкинилсульфидов и ненасыщенных соединений на комплексах низковалентного циркония. Все наши попытки осуществить реакцию с 1-алкинилсульфидом - окт-1-ин-1-ил(пентан-2-ил)сульфидом **20h**, с реагентом Такахаши – диэтилцирконоценом [146], оказались безуспешными. Так окт-1-ин-1-ил(пентан-2-ил)сульфид **20h** оказался инертным в случае реакции с избытком Cr_2ZrEt_2 , полученным из 3,75 экв. Cr_2ZrCl_2 и 7,5 экв. EtMgBr в растворе ТГФ при температуре $-78 \rightarrow 0$ °С. Ранее сообщалось, что 1-алкинилфосфороксиды подвергаются высокоселективному Cr_2ZrCl_2 -катализируемому этилалюминированию с помощью Et_3Al в растворе гексана [140]. Нами установлено, что замена используемого гексана на хлористый метилен, или использование системы реагентов $\text{EtMgBr-Cr}_2\text{ZrCl}_2$ в растворе ТГФ, не позволяют осуществить превращение 1-алкинилфосфороксидов. Однако, известно что в случае реакции Cr_2ZrCl_2 с триалкилаланами, в растворе полярных растворителей генерируются катионные металлоорганические соединения [114]. Было сделано предположение, что наблюдаемая инертность 1-алкинилфосфороксидов в среде полярного растворителя может быть обусловлена образованием положительно заряженного комплекса между молекулой 1-алкинилфосфороксида и катионным металлоорганическим соединений в результате координационного взаимодействия атома кислорода фосфороксидной группы с катионным центром металлоорганического субстрата. В результате, возникший положительный заряд на фосфорсодержащем ацетиленовом субстрате, а также электроноакцепторный эффект положительно заряженного фосфорсодержащего заместителя на тройную связь способствуют ингибированию превращения ацетиленового субстрата в условиях Zr-катализируемого алюминийорганического синтеза. Мы предположили, что наблюдаемая инертность ацетиленовой связи 1-алкинилсульфидов в реакции Такахаши может также объясняться

дезактивирующим влиянием положительно заряженных металлоорганических соединений, образующихся в полярном тетрагидрофуране.

Таким образом, в результате выполнения диссертационной работы осуществлено региоселективное превращение 1-алкинильных производных сульфидов в этилзамещенные (1Z)-алкенилсульфиды. Показано, что 1-алкинилсульфоксиды в условиях Zr-катализируемой реакции ацетиленов с Et_3Al подвергаются восстановлению до 1-алкинилсульфидов с дальнейшим региоселективным образованием этилзамещенных (1Z)-алкенилсульфидов. Хорошо известно, что, в отличие от сульфинильной группы ($\text{RS}=\text{O}$), сульфонильная группа (RSO_2) характеризуется высокой химической стабильностью и инертностью к большинству восстановителей [149]. Как было продемонстрировано выше, сульфонильная группа не восстанавливается и в случае метилалюминирования 1-алкинилсульфонов (Схема 2.1). В связи с этим было интересно изучить 2-алюминийэтилалюминирование 1-алкинилсульфонов. В случае реакции (гекс-1-ин-1-илсульфонил)бензола **1a** с 7 экв. триэтилалюминия в присутствии 0,2 экв. Cr_2ZrCl_2 в среде гексана при 40 °C в течение 10 ч продукт карбометаллирования не образуется. Возможно, что координация цирконоцен-этиленового комплекса (генерируемого в результате алкилирования Cr_2ZrCl_2 с помощью Et_3Al) с атомом кислорода сульфоновой группы способствует формированию стабильного малореакционноспособного металлоорганического комплекса. Образование данного комплекса ингибирует координацию атома Zr цирконоцен-этиленового комплекса с ацетиленовой связью 1-алкинилсульфона, что препятствует дальнейшему превращению ацетиленового субстрата в условиях реакции 2-алюминийэтилалюминирования. Наблюдаемое карбометаллирование 1-алкинилсульфонов в условиях реакции метилалюминирования (Схема 2.1) можно объяснить большей электрофильностью комплекса $\text{Cr}_2\text{Zr}(\text{Me})\text{Cl}$ (ассоциированного с молекулой

Me₂AlCl) в растворе дихлорметана, который способствует генерации катионных цирконий-алюминиевых комплексов. Известно, что Cp₂Zr(Me)Cl ответственен за метилциркониювание тройной связи с образованием 1-алкенилциркониювого комплекса (Схема 1.61) [114].

2.4 Функционализация 1-алкенилаланов с помощью метилтиосульфата

В результате проведенного исследования нами были предложены региоселективные методы создания связи C-C на основе Cp₂ZrCl₂-катализируемого *син*-карбоалюминирования серосодержащих ацетиленов со стереоселективным образованием 1-алкенилсульфидов **27** и сульфонов **28** с *Z*-конфигурацией двойной связи (Схема 2.10).

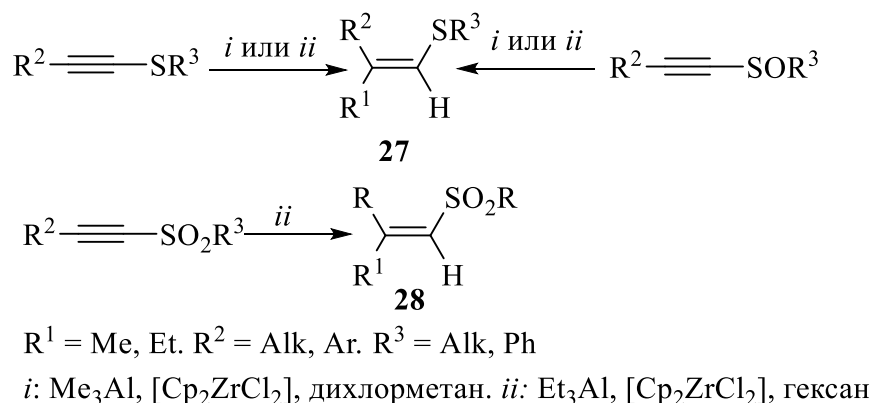
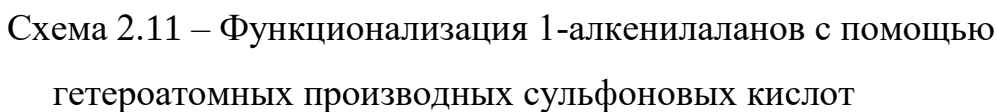


Схема 2.10 – Карбоалюминирование серосодержащих алкинов

Известно, что методы силилирования [150] и галогенирования [147] алюминийорганических соединений с помощью силиловых эфиров сульфоновых кислот **29** и сульфонилгалогенидов **30** позволяют получить (*E*)-алкенилгалогениды и силаны с высокой селективностью (Схема 2.11). Наблюдаемое образование функционализированных олефинов с *E*-конфигурацией двойной связи объяснялось тем, что процесс замены атома алюминия в молекуле 1-алкенилалана на атомы кремния и галогена под



С целью разработки методов функционализации алкенилаланов с помощью гетероатомных производных сульфоновых кислот, мы предположили, что тиоловые эфиры сульфоновых кислот будут также реакционноспособны по отношению к алюминийорганическим соединениям и позволят осуществить одnoreакторное превращение ацетиленов в алкенилсульфиды с *E*-конфигурацией двойной связи. Мы предположили, что планируемый к реализации подход к одnoreакторному введению атома серы в структуру ацетиленовой молекулы под действием триалкилаланов и *S*-метилметантиосульфоната позволит превращать богатый ассортимент алюминийорганических соединений в (*E*)-алкенилсульфиды, которые можно легко окислить до сульфоксидов и сульфонов.

Метилалюминирование по Негиши позволяет с высоким выходом и стереоселективностью получать 1-алкенил(диметил)аланы из терминальных ацетиленов [13,141]. В подтверждение нашей гипотезы, мы впервые обнаружили, что взаимодействие 1-алкенил(диметил)аланов **31a,31b** с *S*-метилметантиосульфонатом при комнатной температуре через 10 мин приводит к регио- и стереоселективному образованию с высоким выходом 1-алкенил(алкил)сульфидов **32a,b** с *E*-конфигурацией двойной связи (Схема 2.12).

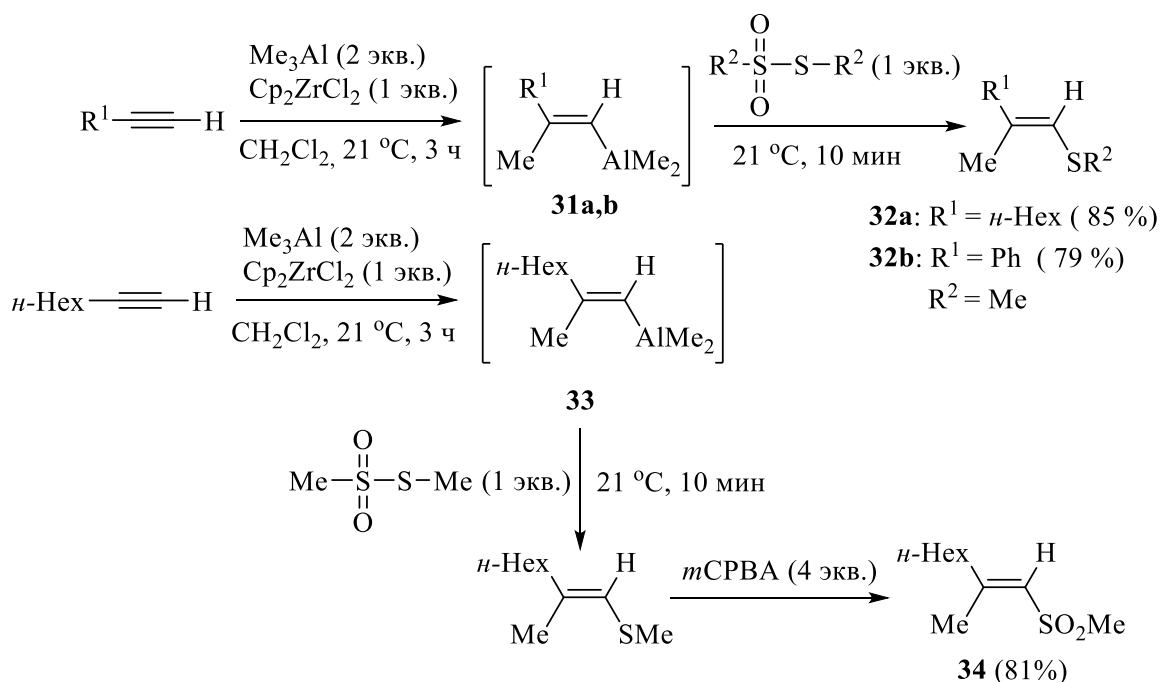


Схема 2.12 – Реакция 1-алкенил(диметил)аланов с *S*-метилметантиосульфонатом

Присоединение сульфидной группы проходит с сохранением стереоконфигурации двойной связи, что было подтверждено наличием в NOESY спектре соединения **32a** взаимодействия между атомом водорода при двойной связи и α -атомами водорода *n*-C₆H₁₃ группы. Следует отметить, что для полной конверсии алкенилалана достаточно было использование одного мольного эквивалента тиолового эфира сульфоновой кислоты. Это свидетельствует о том, что превращение проходит только по связи Al-C(sp²) в алкенилалане. По-видимому, это связано с более высокой реакционной

способностью $\text{Al-C(sp}^2\text{)}$ связи по сравнению с $\text{Al-C(sp}^3\text{)}$, вследствие большей нуклеофильностью углеродного атома двойной связи. Таким образом, реакция 1-алкенил(диметил)аланов с *S*-метилметантиосульфидом приводит к регио- и стереоселективному образованию 1-алкенилалкилсульфидов, которые могут быть легко окислены до сульфонов. К примеру, последовательное добавление к 1-алкенил(диметил)алану **33** 1 экв. *S*-метилметантиосульфидата и 4 экв. 3-хлорпероксибензойной кислоты приводит к образованию (*E*)-2-метил-1-(метилсульфонил)окт-1-ена **34** с выходом 81% (Схема 2.12). Обнаруженная реакция является продолжением исследований нашего коллектива в области разработки эффективных одnoreакторных методов синтеза 1-алкенилсульфидов на основе функционализации 1-алкенилаланов с помощью органических дисульфидов [151]. В целом, описанные в литературе реакции взаимодействия триалкилаланов с *S*, S_2Cl_2 , SCl_2 проходят неселективно и зачастую дают смесь органических сульфидов, дисульфидов и трисульфидов [152].

Ранее, в лаборатории каталитического синтеза ИНК УФИЦ РАН, был разработан метод Ti -катализируемого гидроалюминирования дизамещенных ацетиленов под действием Et_3Al [153]. Взаимодействие полученных таким образом α,β -дизамещенных винилаланов **35a,b** с 1 экв. *S*-метилметантиосульфидата при комнатной температуре дало через 10 мин. алкенилсульфиды **36a,b** с высоким выходом (Схема 2.13). Обнаруженное превращение проходит с сохранением конфигурации двойной связи.

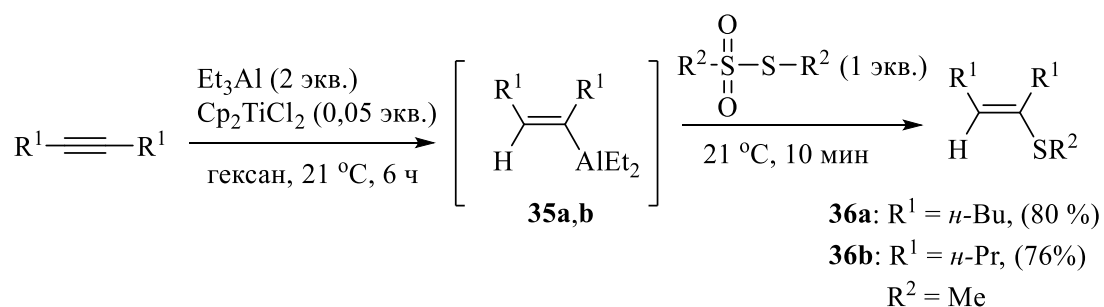


Схема 2.13 – Функционализация α,β -дизамещенных винилаланов с помощью *S*-метилметантиосульфидата

Алюминациклопент-2-ены представляют собой интересный пример циклических α,β,β -тризамещенных винилаланов, получаемых Zr-катализируемым взаимодействием дизамещенных ацетиленов с Et_3Al [108]. Взаимодействие алюминачиклопентенов **37a,b** с *S*-метилметантиосульфонатом проходило только по $\text{Al-C}(\text{sp}^2)$ связи предполагаемого металацикла, давая 1-алкенилсульфиды **38a,b** с высоким выходом (Схема 2.14).

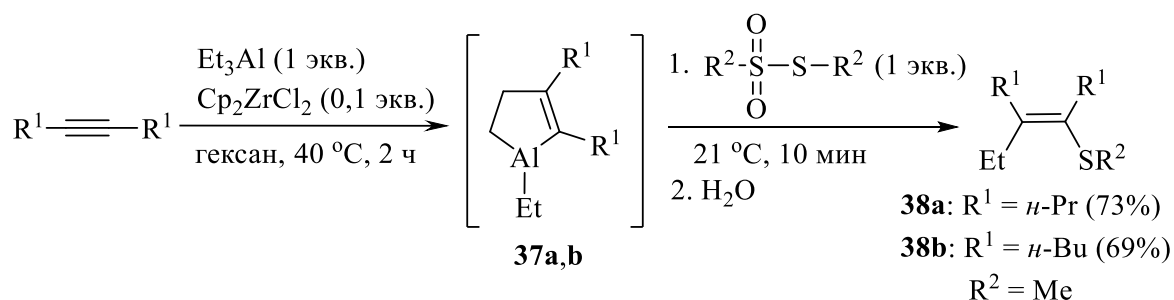


Схема 2.14 – Реакция α,β,β -тризамещенных винилаланов с *S*-метилметантиосульфонатом

Увеличение количества используемого *S*-метилметантиосульфоната не способствовало образованию продукта дисульфирования. Нужно отметить, что ранее предложенный метод сульфирования алюминачиклопент-2-енов с помощью органических дисульфидов, давал продукты сульфирования только по $\text{Al-C}(\text{sp}^3)$ связи металацикла [151]. Силилирование 2,3-диалкилзамещенных алюминачиклопент-2-енов под действием кремнийорганических эфиров сульфоновых кислот также проходило по $\text{Al-C}(\text{sp}^3)$ связи металацикла [150]. Таким образом, тиоловый эфир сульфоновой кислоты позволяет хемоселективно функционализировать $\text{Al-C}(\text{sp}^2)$ связь циклических α,β,β -тризамещенных винилаланов. Итак, нами разработан эффективный метод сульфирования 1-алкенилаланов с помощью *S*-метилметантиосульфоната, позволяющий в одну стадию и в мягких условия получать соответствующие замещенные 1-алкенилсульфиды с высокой селективностью и высоким выходом.

2.5 Cr_2ZrCl_2 -катализируемое 2-алюминийэтилалюминирование 1-алкинилселенидов с помощью Et_3Al

Перекисное окисление липидов является одним из наиболее важных факторов нарушения функции биомембран и причиной возникновения рака, нейродегенеративных и сосудисто-сердечных заболеваний. Поэтому направленный поиск соединений, обладающих высокими антиоксидантными и низкими цитотоксическими свойствами, а также эффективных методов их синтеза является важной задачей [154–157]. Органические соединения селена, вследствие низкой электроотрицательности атома селена, являются хорошими акцепторами активных форм кислорода. Так, была продемонстрирована активность 3,3-диселенбиспропионовой кислоты по отношению к пероксирадикалу ($\text{CCl}_3\text{O}_2\cdot$) [158], *N*-(4-метилфенил)селенокарбамата - по отношению к супероксиду ($\text{O}_2\cdot^-$) [159], а селенометионин и эбселен способны выступать в качестве акцепторов пероксинитрит-аниона (ONOO^-) [160–162]. Главное отличие селена от серы заключается в способности первого выступать в качестве компонента глутатионпероксидазы (GPx) и участвовать в энзимных реакциях восстановления пероксидов, в том числе H_2O_2 . SeH-группа селеноцистеина, являющегося структурным звеном кофермента глутатионпероксидазы, способствует проявлению последним свойств ферментного антиоксиданта. Высокая антиоксидантная активность глутатионпероксидазы побудила исследователей к поиску селенсодержащих аналогов [158,163–169]. Поэтому разработка эффективных методов получения новых селенсодержащих соединений является важной и актуальной задачей. В связи с этим, на следующем этапе исследования нами изучено Zr -катализируемое карбометаллирование 1-алкинилселенидов.

Обнаружено, что реакция 1-алкинилселенидов **39**, полученных из терминальных ацетиленов (децин-1, октин-1, гептин-1, гексин-1, фенилацетилен), с 4 экв. Et_3Al в присутствии 20 мол. % Cr_2ZrCl_2 в растворе

гексана при 40 °С за 8 ч после дейтеролиза или гидролиза дает замещенные 1-алкенилселениды **41** и **42** с высоким выходом (Схема 2.15).

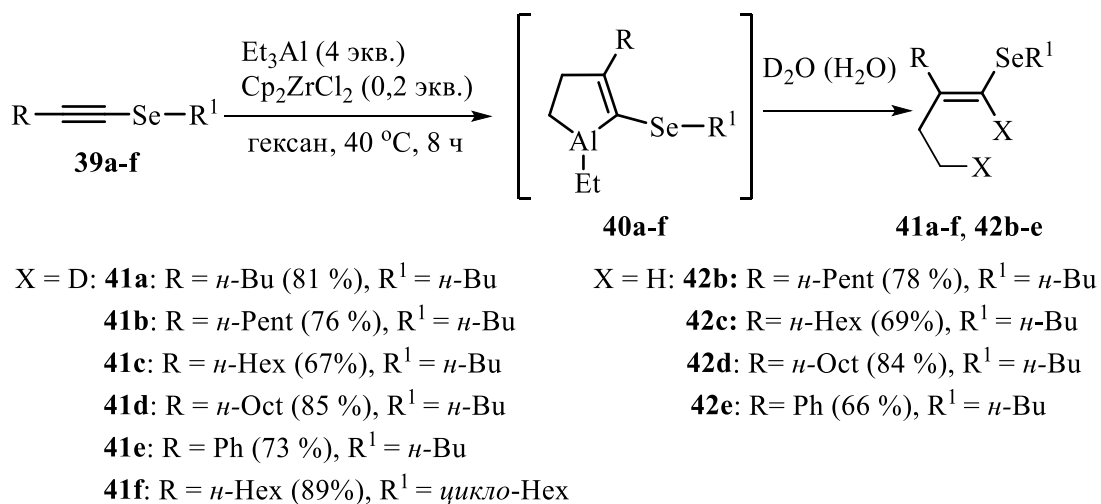


Схема 2.15 – Zr-катализируемая реакция 1-алкинилселенидов с Et₃Al

Структура образующихся 1-алкенилселенидов установлена с помощью 1D– и 2D–ЯМР спектроскопии продуктов их дейтеролиза **41a-f** и гидролиза **42b-e**. В спектре ЯМР ¹H соединений **42b**, **42c**, **42d** синглетный характер сигнала атома водорода при двойной связи свидетельствует о геминальном расположении алкилселенидной группы по отношению к атому алюминия в алюминийорганическом соединении **40** и позволяет однозначно судить о положении алкилселенидной группы, поскольку для другого возможного региоизомера атом водорода при двойной связи должен проявляться в спектре ЯМР ¹H в виде триплета или дублета триплетов. В спектрах NOESY соединений **42b**, **42c**, **42d** отчетливо проявляется взаимодействие между атомом водорода при двойной связи и метиленовой группой этильного заместителя при двойной связи, что указывает на *Z*-конфигурацию образующихся замещенных 1-алкенилселенидов. О *Z*-конфигурации соединения **42e**, полученного при гидролизе продукта 2-алюминийэтилалюминирования бутил(фенилэтинил)селана **39e**, свидетельствует наличие кросс-пиков в спектре NOESY между сигналом

атома водорода при двойной связи и триплетным сигналом атомов водорода метильной группы, а также квадруплетным сигналом атомов водорода метиленовой группы этильного фрагмента. Положение атомов дейтерия в дидейтерозамещенных алкенилселенидах было также установлено на основании спектров ЯМР. В спектре ^{13}C ЯМР соединений **41a-f** сигнал sp^3 -гибридизованного атома углерода при атоме дейтерия проявляется в виде триплета с типичной константой спин-спинового взаимодействия $^1J_{\text{CD}} = 19$ Гц и отсутствует сигнал sp^2 -гибридизованного атома углерода при алкилселенидной группе, что типично для дидейтерозамещенных олефинов. При этом, в спектре ^1H ЯМР отсутствует сигнал атома водорода при двойной связи. Кроме того, были зарегистрированы спектры ЯМР для 1-этил-2-бутилселенил-2-*n*-бутилалюминациклопент-2-ена **40a**, полученного Cr_2ZrCl_2 -катализируемой реакцией бутил(гекс-1-ин-1-ил)селана с Et_3Al . Спектр ^{27}Al показывает единственный уширенный сигнал при $\delta_{\text{Al}} = 152,29$ м.д. Спектр ^{13}C ЯМР реакционной смеси алюминийорганического соединения **40a** сложен для надёжного отнесения сигналов, однако сигналы характеристичных sp^2 -гибридизованных атомов углерода малой интенсивности удалось зафиксировать с помощью гетероядерного корреляционного НМВС эксперимента. В спектре НМВС 1-алкенилалана **40a** наблюдаются кросс-пики между сигналами четвертичных атомов углерода двойной связи и сигналами α -атомов водорода алкилселенидной и бутильной групп. Так, найденные значения химических сдвигов в области $\delta(\text{C-1}) \sim 133.30$ м.д. и $\delta(\text{C-2}) \sim 167.72$ м.д. близки литературным данным для циклических алюминачиклов [143].

Механизм Zr-катализируемого циклоалюминирования ацетиленов с помощью Et_3Al был подробно рассмотрен профессором Э. Негиши [170]. В целом он согласуется с гипотезой член.-корр. Джемилаева У.М. о ключевом значении цирконоцен-этиленового интермедиата в реакции циклоалюминирования нефункционализированных дизамещенных ацетиленов [108]. В связи с этим мы предположили следующий механизм

каталитического превращения 1-алкинилселенидов под действием Et_3Al . Реакция инициируется генерацией этилцирконоценхлорида **43** в результате лигандного обмена между цирконоцендихлоридом и молекулой Et_3Al (Схема 2.16). Дальнейшее алкилирование интермедиата **43** под действием второй молекулы триэтилалюминия и диспропорционирование дает биметаллический комплекс **44**, который можно также представить в виде цирконациклопропанового комплекса **45**, стабилизированного молекулой ClAlEt_2 . Дальнейшее карбоциркониование селенсодержащего ацетиленового субстрата с помощью комплекса **45** сопровождается образованием цирконациклопентена **46**, переметаллирование атома циркония в котором на атом алюминия под действием Et_3Al дает алюминачиклопентен **47**. Дейтеролиз (или гидролиз) **47** приводит к образованию целевого тризамещенного олефина.

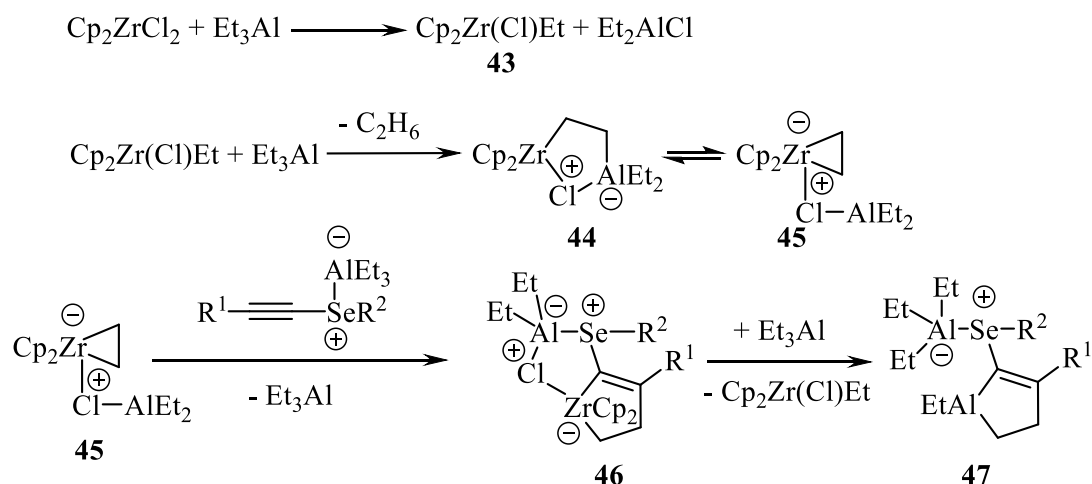


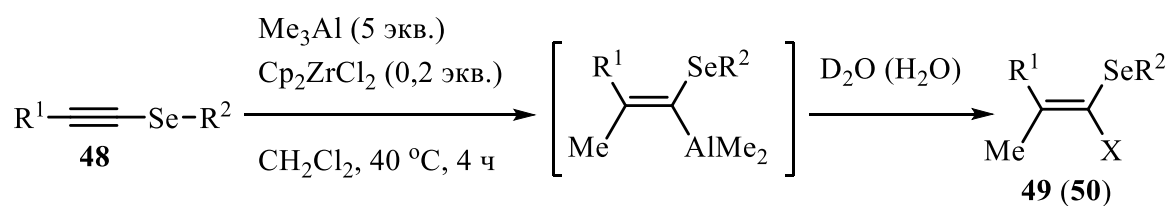
Схема 2.16 –Схема предполагаемого механизма Zr-катализируемой реакции 1-алкинилселенидов с Et_3Al

С другой стороны, ранее было показано [108,138], что региоселективность Cp_2ZrCl_2 -катализируемой реакции циклоалюминирования несимметричных дизамещенных ацетиленов определяется характером поляризации тройной связи алкиновой молекулы. Расчет распределения электронной плотности в аддукте Me_3Al с гекс-1-ин-1-

ил(метил)селаном и метил(фенилэтинил)селаном методом RHF/6–31G(d,p) с последующим NBO анализом показывает значительное разделение зарядов между *sp*–гибридизованными атомами углерода, составляющее 0.40 и 0.35 атомные единицы. Наибольшая электронная плотность при этом локализована на *sp*–гибридизованном атоме углерода при атоме селена. Таким образом, электронные факторы в молекулах алкил- и арилзамещенных 1-алкинилселанов способствуют образованию в результате реакции 2-алюминийэтилалюминирования региоизомера с атомом алюминия, находящимся в геминальном положении по отношению к атому селена.

2.6 Cr_2ZrCl_2 -катализируемое метилалюминирование 1-алкинилселенидов с помощью Me_3Al

В связи с обнаруженной активностью Se-содержащих ацетиленов в реакции с Et_3Al в условиях циркониевого катализа, а также с целью разработки эффективного метода получения 1-алкенилселенидов различного строения, нами изучено Cr_2ZrCl_2 -катализируемое метилалюминирование 1-алкинилселенидов. Установлено, что реакция замещенных 1-алкинилселенидов **48**, полученных из терминальных ацетиленов (гексин-1, октин-1, децин-1 и фенилацетилен), с 5 экв. Me_3Al в присутствии 0,2 экв. Cr_2ZrCl_2 в среде дихлорметана за 4 ч после дейтеролиза или гидролиза дает β,β -замещенные винилселениды **49a-e** и **50b** с высоким выходом (Схема 2.17).



X=D: **49a**: R¹ = *n*-Bu, R² = *n*-Bu (80 %)

49b: R¹ = *n*-Hex, R² = *n*-Bu (75 %)

49c: R¹ = Ph, R² = *n*-Bu (66 %)

49d: R¹ = *n*-Hex, R² = *цикло*-Hex (83 %)

49e: R¹ = *n*-Oct, R² = *n*-Bu (69 %)

X=H: **50b**: R¹ = *n*-Hex, R² = *n*-Bu (72 %)

Схема 2.17 –Zr-катализируемая реакция 1-алкинилселенидов с Me₃Al

Реакция проходит регио- и стереоселективно с получением замещенных (1*Z*)-алкенилселенидов. Структура образующихся в ходе реакции соединений установлена с помощью 1D- и 2D-ЯМР спектроскопии продуктов их дейтеролиза **49a-e** и гидролиза **50b**. В спектре NOESY соединения **50b** отчетливо наблюдается взаимодействие между сигналом атома водорода при двойной связи и сигналом атомов водорода метильной группы при двойной связи, что свидетельствует о *Z*-конфигурации образующегося 1-алкенилселенида. При взаимодействии бутил(окт-1-ин-1-ил)селана с 3 экв. Me₃Al в растворе дихлорметана в присутствии 20 мол. % Cp₂ZrCl₂ конверсия исходного 1-алкинилселенида через 4 ч составила 54%. Следует отметить, что реакция метилалюминирования 1-алкинилселенидов сопровождается частичным разрывом C(sp)-Se или C(sp²)-Se связи под действием Me₃Al с образованием 2-метилзамещенного 1-алкена. Однако образование побочного продукта реакции не превышает 5–10%. Тогда как, описанное в литературе [171] гидроалюминирование 1-(фенилселенил)-1-алкинов проходит с низким выходом. Уменьшение выхода образующихся 1-алкенилселенидов, авторы объясняют прохождением параллельной реакции разрыва C(sp)-Se связи с образованием дифенилдиселенида. Таким образом, *син*-Zr-катализируемое метилалюминирование замещенных 1-

алкинилселенидов проходит регио- и стереоселективно с образованием 1-алкенилселенидов с высоким выходом (66–83 %).

2.7 Функционализация замещенных 1-алкенилаланов с помощью органических диселенидов

Как уже было описано выше (Раздел 2.5), SeH–группа селеноцистеина, являющегося структурным звеном кофермента глутатионпероксидазы, является восстановителем окислителей, выступая в роли ферментного антиоксиданта. В связи с поиском новых одnoreакторных методов превращения ацетиленов в алкенилселениды различного строения, на следующем этапе выполнения диссертационной работы нами проведено исследование по разработке эффективного метода создания связи C–Se на основе нового превращения алкенилаланов под действием органических диселенидов. Ранее в лаборатории каталитического синтеза ИНК УФИЦ РАН был разработан новый метод сульфирования алюминийорганических соединений под действием органических дисульфидов, позволяющий в одну стадию и в мягких условиях получать соответствующие алкенилсульфиды с высокой селективностью и высоким выходом [172]. Органические дисульфиды продемонстрировали высокую эффективность в качестве функционализирующих реагентов для алюминийорганических соединений, позволяющие вводить сульфидную функцию в одну препаративную стадию. В связи с этим мы выдвинули предположение, что органические диселениды будут также реакционноспособны по отношению к алюминийорганическим соединениям. Реакция метилалюминирования алкинов под действием Cr_2ZrCl_2 позволяет с высокой регио- и стереоселективностью получать β,β -дизамещенные винилаланы из терминальных ацетиленов [13,141]. Обнаружено, что взаимодействие 1-алкенил(диметил)аланов **51** с 2 экв. органического диселенида при комнатной температуре в течение 18 ч

приводит к регио- и стереоселективному образованию 1-алкенил(алкил)селенидов **52a-f** с высоким выходом (Схема 2.18).

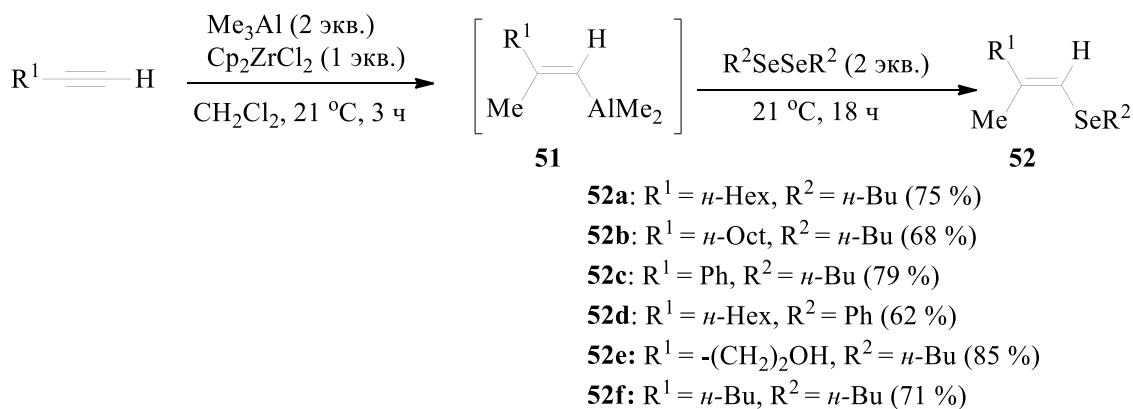


Схема 2.18 – Функционализация β,β -дизамещенных винилаланов с помощью органических диселенидов

Присоединение селенидной группы проходит с сохранением стереоконфигурации двойной связи, что подтверждено наличием в NOESY спектре соединения **52a** взаимодействия между атомом водорода при двойной связи и α -атомами водорода *n*-C₆H₁₃ группы. Одинаково эффективно проходило селенирование β,β -дизамещенного 1-алкенилалана **51d** с помощью дифенилдиселенида с образованием соответствующего 1-алкенилселенида с выходом 62%. Следует отметить, что для полной конверсии алкенилалана достаточно было использование одного мольного эквивалента диалкилдиселенида. Это свидетельствует о том, что превращение проходит только по связи Al-C(sp²) в алкенилалане. По-видимому, это связано с более высокой реакционной способностью Al-C(sp²) связи по сравнению с Al-C(sp³), вследствие большей нуклеофильности sp²-гибридизованного атома углерода. Нами установлено, что органические диселениды позволяют также функционализировать алкенилалан **51e**, полученный метилалюминированием бут-3-ин-1-ола. Реакция 1-алкенилалана **51e** с 2 экв. 1,2-дибутилдиселана даёт (*E*)-4-(бутилселанил)-3-метилбут-3-ен-1-ол **52e** с выходом 85%. Толерантность данного

селенирующего реагента к присутствию функциональных групп в ацетиленовой молекуле позволит в будущем получать многофункциональные молекулы, представляющие интерес для решения прикладных задач.

С целью разработки одnoreакторных методов превращения длинноцепочечных ацетиленовых спиртов в ω -гидроксиалкилзамещенные винилселениды на следующем этапе выполнения диссертационной работы нами изучена реакция кросс-сочетания органических диселенидов с длинноцепочечными О-содержащими 1-алкенил(диметил)аланами, полученными реакцией метилалюминирования ω -гидроксиалкинов по Негиши. Полученные ω -гидроксиалкилзамещенные винилселениды могут представлять интерес как синтоны для синтеза селенсодержащих антиоксидантов.

Нами установлено, что взаимодействие длинноцепочечных О-содержащих 1-алкенил(диметил)аланов **58**, полученных Cr_2ZrCl_2 -катализируемым метилалюминированием длинноцепочечных ацетиленовых спиртов **57** (тетрадец-13-ин-1-ол, гексадец-15-ин-1-ол) [13], с 2 экв. диарилдиселенида при 23 °С в течение 18 ч приводит к селективному образованию после гидролиза ω -гидроксизамещенных винилселенидов **59** (Схема 2.19).

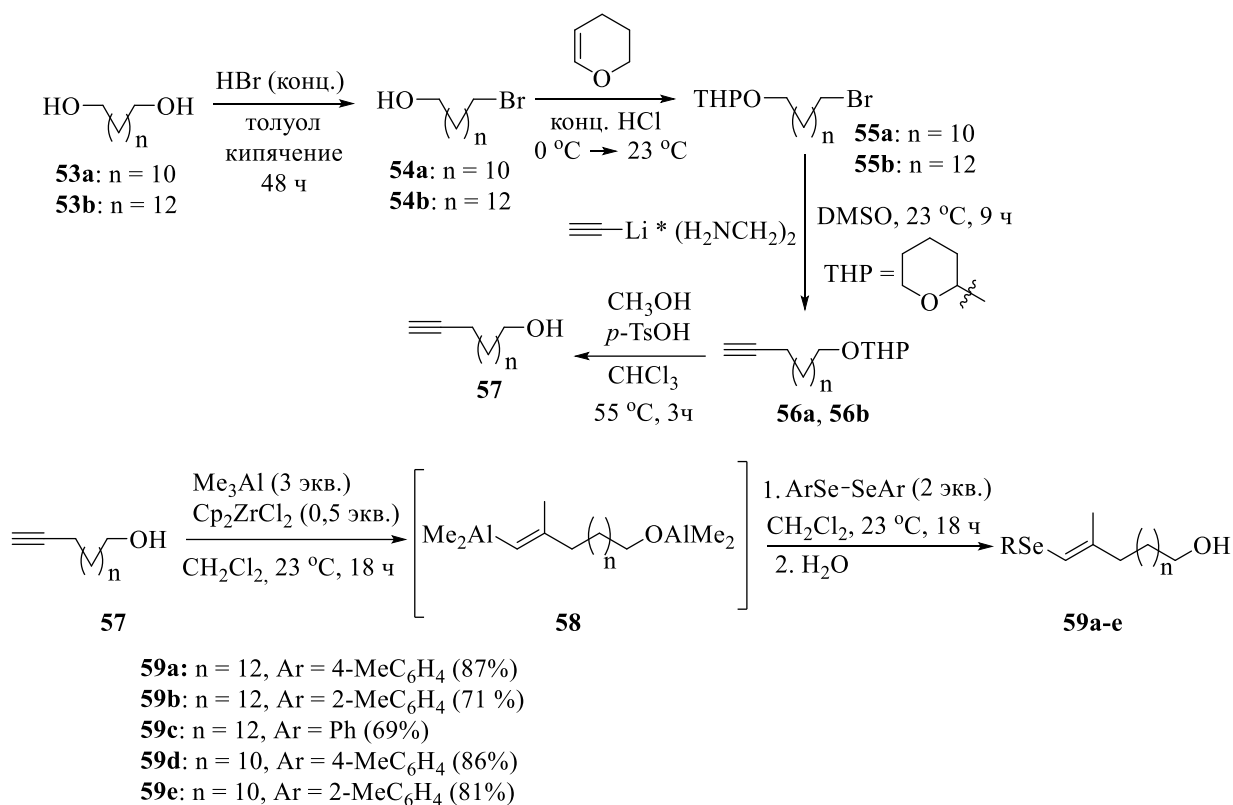
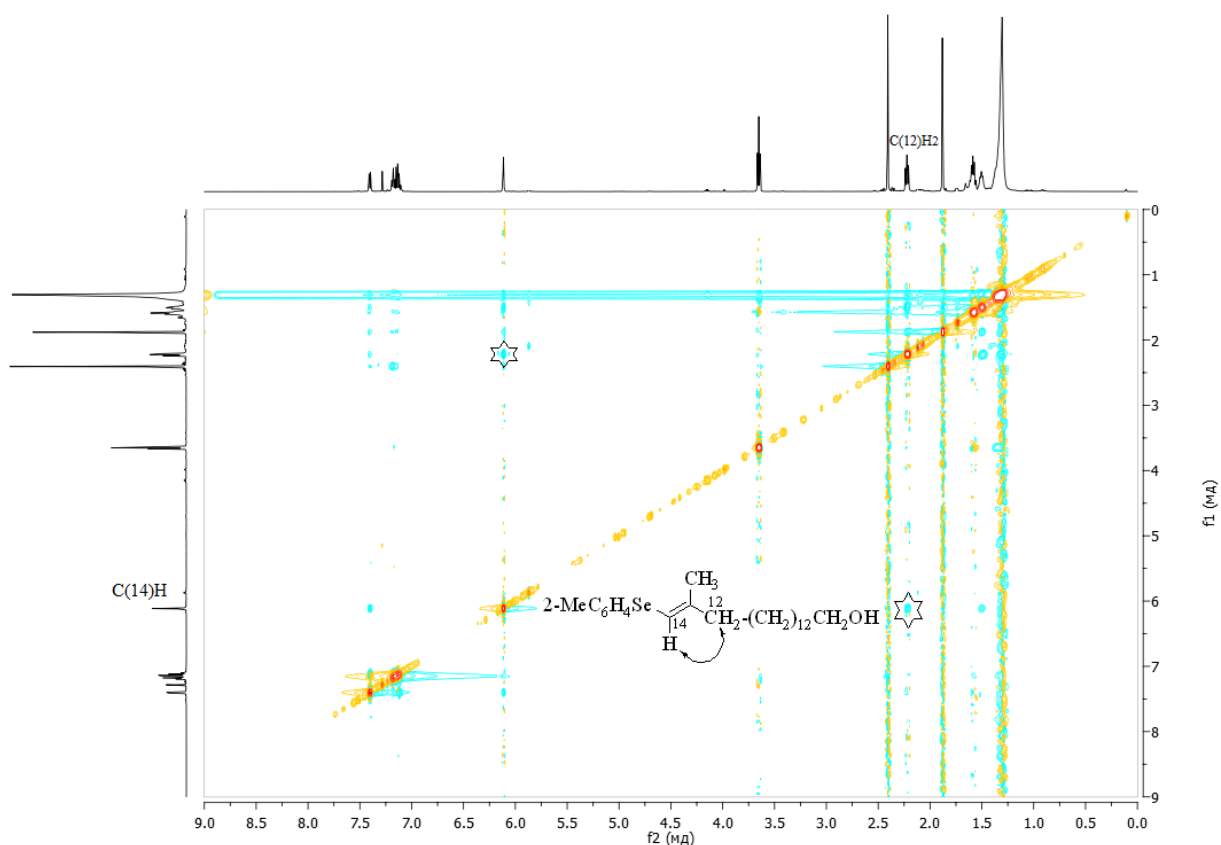


Схема 2.19 – Селенирование длинноцепочечных O-содержащих 1-алкенил(диметил)аланов с помощью органических диселенидов

Структура образующихся ненасыщенных селенсодержащих соединений **59** надежно установлена с помощью ЯМР спектроскопии. Ядерные эффекты Оверхаузера, которые наблюдаются в спектре NOESY, между атомом водорода двойной связи и атомами водорода метиленовой группы при sp^2 -гибридизованном атоме углерода свидетельствуют о *E*-конфигурации двойной углерод-углеродной связи в соединении **59b** (Рисунок 2.2).

Рисунок 2.2 – Спектр ЯМР NOESY соединения **59b**

Таким образом, присоединение арилселенидной группы проходит с сохранением конфигурации двойной связи. Из проведенного исследования следует, что наличие электронно-акцепторного арильного заместителя при атоме селена в молекуле диселенида не препятствует селенированию длинноцепочечных *O*-содержащих 1-алкенил(диметил)аланов. Как было описано выше, на схеме 2.7.18, 1,2-дибутилдиселан позволяет осуществить селективное селенирование β,β -дизамещенного 1-алкенилалана, полученного Zr-катализируемой реакцией метилалюминирования бут-3-ин-1-ола. Таким образом, как диарил-, так и диалкилдиселениды являются эффективными реагентами для функционализации длинноцепочечных *O*-содержащих 1-алкенил(диметил)аланов. С целью увеличения выхода ненасыщенных селенсодержащих соединений **59** нами было изучено взаимодействие *in situ* образующихся длинноцепочечных *O*-содержащих 1-алкенил(диметил)аланов **58** с органическими диселенидами в различных растворителях (Схема 2.20).

Для замены растворителя раствор соединения **58a** вакуумировали при 1 мм.рт.ст. в течение 30 минут и добавляли 3 мл гексана или толуола. Установлено, что взаимодействие 2 экв. ди(*пара*-толил)диселенида с раствором соединения **58a** в гексане или толуоле сопровождается образованием ненасыщенного селенсодержащего соединения **59a** с выходом 76% и 73%, соответственно. Таким образом, селенирование соединения **58a** проходит практически с одинаковой эффективностью в хлористом метиле (Схема 2.20), гексане и толуоле.

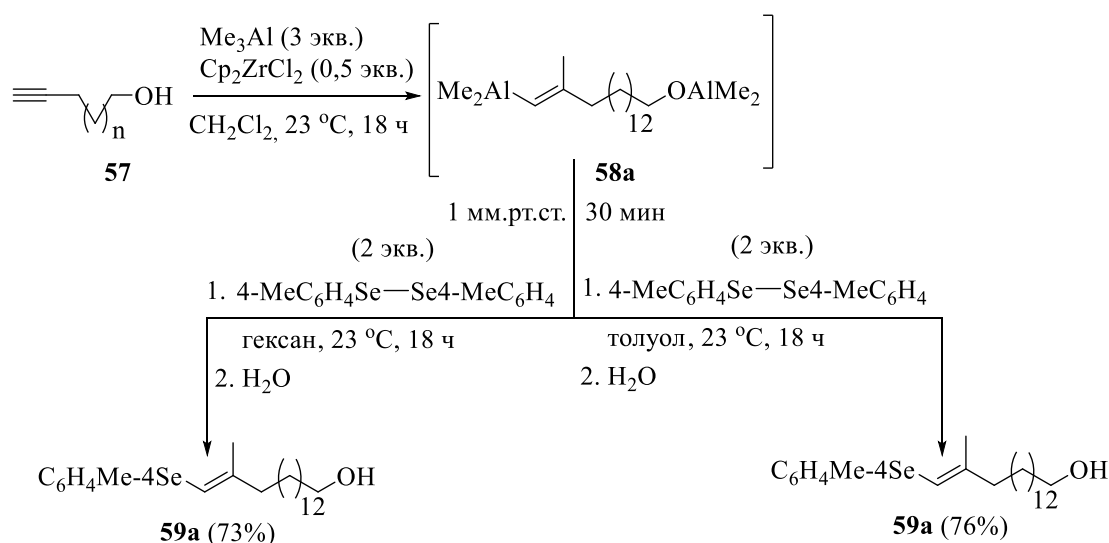


Схема 2.20 – Селенирование длинноцепочечных О-содержащих 1-алкенил(диметил)аланов с помощью органических диселенидов

Следует отметить, что для полной конверсии длинноцепочечного О-содержащего 1-алкенил(диметил)алана **58c** (полученного метилалюминированием гексадец-15-ин-1-ола **57c**) достаточно использование одного мольного эквивалента органического дифенилдиселенида. В этом случае превращение сопровождается небольшой потерей (до 10%) в выходе целевого продукта **59c** (59%). Из этого следует, что в реакции селенирования участвует главным образом связь $\text{Al-C}(\text{sp}^2)$ соединения **58c**. $\text{Al-C}(\text{sp}^2)$ -связь является более высокой реакционной способностью по сравнению со связью $\text{Al-C}(\text{sp}^3)$, что обусловлено более

высокой нуклеофильностью атома углерода двойной углерод-углеродной связи при атоме алюминия.

Таким образом, нами разработан селективный метод получения ω -гидроксиалкилзамещенных винилселенидов на основе реакции Cp_2ZrCl_2 -катализируемого метилалюминирования ω -гидроксиалкинов и последующего селенирования с помощью 2 экв. диарилдиселенида. Полученные селенсодержащие ненасыщенные длинноцепочечные соединения могут представлять интерес для синтеза селенсодержащих структур, обладающих антиоксидантной активностью.

На следующем этапе выполнения диссертационной работы мы изучили возможность использования данной методологии для функционализации α,β,β -тризамещенных винилаланов. Диалкилзамещенные ацетилены **60** под действием Me_3Al в присутствии Cp_2ZrCl_2 легко превращаются в α,β,β -тризамещенные винилаланы **61** [13], которые при взаимодействии с одним эквивалентом диалкилдиселенида дают соответствующие 1-алкенилселениды **62a-c** с высокими выходами (67–84%) (Схема 2.21).

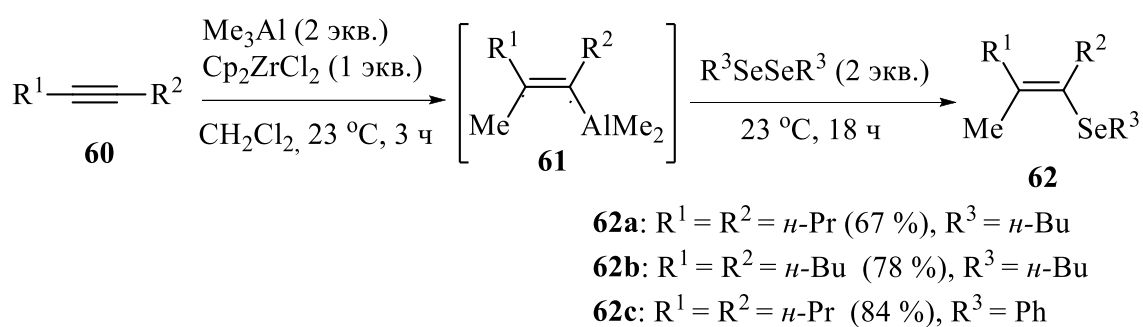


Схема 2.21 – Селенирование α,β,β -тризамещенных винилаланов с помощью органических диселенидов

Таким образом, нами разработан новый метод селенирования β,β - и α,β,β -замещенных 1-винилаланов с помощью органических диселенидов, позволяющий в одну стадию в мягких условиях получать соответствующие

замещенные 1-алкенилселениды с высокой селективностью и высокими выходами.

Выводы по главе 2

Во второй главе были изучены реакции замещенных 1-алкинилсульфонов, 1-алкинилсульфоксидов, 1-алкинилсульфидов и 1-алкинилселенидов с триэтил- и триметилалюминием в присутствии катализатора Cr_2ZrCl_2 . Установлено, что 1-алкинилсульфоксиды в условиях Cr_2ZrCl_2 -катализируемых реакций метил- и 2-алюминийэтилалюминирования подвергаются восстановлению до 1-алкинилсульфидов с дальнейшей селективной реакцией карбоалюминирования с образованием тризамещенных (1Z)-алкенилсульфидов. Cr_2ZrCl_2 -катализируемое метил- и 2-алюминийэтилалюминирование 1-алкинилсульфидов и селенидов позволяет осуществить региоселективное получение (1Z)-алкенилсульфидов и селенидов. Реакция триметилалюминия с 1-алкинилсульфонами в присутствии каталитических количеств Cr_2ZrCl_2 приводит к высокоселективному образованию тризамещенных (1Z)-алкенилсульфонов.

К числу важных достижений диссертационного исследования следует отнести разработку таких функционализирующих реагентов для 1-алкенилаланов, как *S*-метилметантиосульфонат и органические диселениды. Обнаруженная реакция позволяет осуществить регио- и стереоселективное превращение как терминальных, так и дизамещенных ацетиленовых соединений, в том числе гидроксилзамещенных, в 1-алкенилсульфиды и селениды с *E*-конфигурацией двойной связи.

ГЛАВА 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Анализ полученных функционально замещенных олефинов проведен с помощью использования метода газожидкостной хроматографии на хроматографах «Carlo Erba» (стеклянная капиллярная колонка «Ultra-1» «Hewlett Packard» 25x0,2 мм, пламенно-ионизационный детектор, рабочая температура 50–170 °С, газ-носитель – гелий), «Chrom-5» и «Цвет-102», детекторы пламенно-ионизационные, колонки длиной 1,2 м и 3 м, диаметром 3 мм; неподвижная фаза – силикон SE-30 (5%) на Chromaton N-AW-HMDC (0,125-0,160 мм), газ носитель-гелий (50 мл/мин), температура колонки 50–220 °С.

Масс-спектры измерены использованием прибора «Finnigan 4021» с энергией ионизирующих электронов 70 эВ и температурой камеры ионизации 200 °С. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C зарегистрированы на спектрометрах «Bruker Advance 400» с рабочей частотой 100.62 МГц для ^{13}C и 400.13 МГц для ^1H , и «Bruker Advance 500» с рабочей частотой 125.78 МГц для ^{13}C и 500.17 МГц для ^1H . При регистрации спектров ЯМР ^1H и ^{13}C в качестве внутреннего стандарта использовали SiMe_4 и CDCl_3 , соответственно. Химические сдвиги (δ) даны в м.д. Элементный состав соединений определяли с помощью прибора «CARLO ERBA-1106». ИК спектры зарегистрировали на ИК Фурье спектрометре VERTEX 70V фирмы Bruker (жидкая пленка).

Выходы полученных соединений определяли методом ГЖХ продуктов гидролиза, соответствующих алюминийорганических соединений с использованием внутреннего стандарта. ТСХ проводили на пластинах Silufol UV-254.

3.1 Очистка исходных реагентов и растворителей

В работе использовали коммерчески доступные алюминийорганические соединения: 97% Me_3Al фирмы «Aldrich», 98% Et_3Al и 97%, $i\text{-Bu}_3\text{Al}$ (ОАО «Редкинский опытный завод»), ацетилены: гексин-1, октин-1, децин-1, фенилацетилен, децин-5, октин-4, а также такие реагенты, как 1-бромбутан, тетрадекан-1,14-диол, додекан-1,12-диол, HBr (водный раствор 48%), комплекс ацетиленида лития с этилендиамином и дигидропиран фирмы «Aldrich» и «Acros».

Для создания инертной атмосферы использовали аргон марки «чистый» (ГОСТ 10157–73), дополнительно очищенный от следов влаги и кислорода пропусканием через колонку, содержащую 30% раствор диизобутилалюминийгидрида в декалине.

Использовали мономеры с чистотой не менее 99%. Исходные соединения: 1-алкинилсульфиды [173], 1-алкинилсульфоксиды [174,175], 1-алкинилсульфоны [142], 1-алкенилселениды [176], *S*-метилметантиосульфонат [177], органические диселениды [178] синтезированы по методикам, описанным в литературе. Синтез исходных ω -гидроксизамещенных терминальных ацетиленов **57** был осуществлен в четыре стадии по известным методикам [179–181]. ω -Гидроксизамещенные алкилбромиды **54a** и **54b** были получены монобромированием соответствующих додекан-1,12-диола и тетрадекан-1,14-диола **53a** и **53b** с помощью концентрированной бромоводородной кислоты в растворе толуола [179]. Тетрагидропиранильные эфиры ω -гидроксизамещенных алкилбромидов **55a** и **55b** были получены реакцией присоединения соответствующих ω -гидроксизамещенных алкилбромидов **54a** и **54b** к дигидропирану в присутствии каталитических количеств *n*-толуолсульфокислоты по известной методике [180]. Тетрагидропираниловые эфиры терминальных ацетиленовых спиртов **56a** и **56b** были получены

реакцией кросс-сочетания тетрагидропираниловых эфиров ω -гидроксизамещенных алкилбромидов **55a** и **55b** с комплексом ацетиленида лития с этилендиамином в растворе сухого диметилсульфоксида по известной методике [181]. Исходные терминальные ацетиленовые спирты **57** были получены снятием трагидропиранильной защиты тетрагидропираниловых эфиров терминальных ацетиленовых спиртов **56a** и **56b** по известной методике [180]. ω -Гидроксизамещенные винилаланы **58** получали Zr-катализируемой реакцией метилалюминирования терминальных ацетиленовых спиртов **57** по методике, описанной в литературе [13].

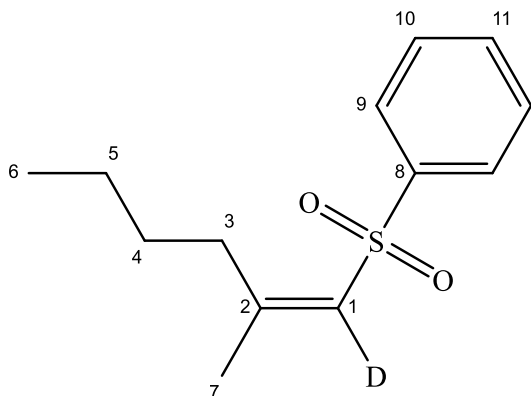
Галогенсодержащие растворители (дихлорметан) перегоняли над P_2O_5 . Гексан сушили перегонкой над $i-Bu_3Al$. Эфирные растворители (ТГФ и диэтиловый эфир) выдерживали над NaOH, пропускали через Al_2O_3 , кипятили над натриевой дробью, перегоняли в токе аргона над $LiAlH_4$ [182].

3.2 Методика Cr_2ZrCl_2 -катализируемой реакции метилалюминирования 1-алкинилсульфонов

В установленную на лабораторной магнитной мешалке двугорлую реакционную колбу объемом 30 мл, при комнатной температуре, в токе аргона, добавляли 5 мл CH_2Cl_2 , 117 мг (0,40 ммоль) Cr_2ZrCl_2 и 1,14 мл (12 ммоль) Me_3Al . В полученную смесь реагентов добавляли алкинилсульфон (2 ммоль) и на протяжении 18 часов перемешивали при комнатной температуре. Для обработки реакции, в реакционную смесь при 0 °C приливали 10 мл гексана, и по каплям добавляли 3 мл D_2O или 5 мл H_2O . Для экстракции, неорганический слой трижды промывали 10 мл Et_2O . Объединенные экстракты обрабатывали 20 мл насыщенного раствора NaCl и высушивали добавлением безводного $MgSO_4$. Отфильтровывали полученный раствор от $MgSO_4$ через бумажный фильтр и концентрировали при пониженном

давлении. Очищали сырой реакционный остаток с помощью колоночной хроматографии на силикагеле.

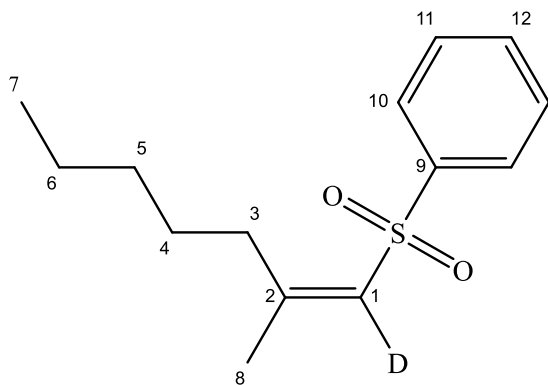
(Z)-((2-Метилгекс-1-ен-1-ил-1-d)сульфонил)бензол (3a)



Выход: 380 мг, 80%. $R_f = 0.81$
(этилацетат-петролейный эфир,
1:4), желтая маслянистая жидкость.
 $C_{13}H_{17}DO_2S$. Вычислено (%): C,
69.94. Найдено (%): C, 69.91.

Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: $\delta = 0.90$ (т, $J = 7.1$ Гц, 3H, C(6)H₃), 1.25-1.40 (м, 4H, C(4,5)H₂), 1.88 (с, 3H, C(7)H₃), 2.59 (т, $J = 7.5$ Гц, 2H, C(3)H₂), 7.50-7.95 (м, 5H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C : δ , м.д.: $\delta = 13.9$ (C(6)), 22.8 (C(5)), 24.5 (C(7)), 29.1 (C(4)), 32.3 (C(3)), 127.1 (2C, C(9)), 129.1 (2C, C(10)), 132.1 (C(11)), 142.6 (C(8)), 158.3 (C(2)). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{отн}$ (%)): = 239 (27) [M^+], 210 (47), 204 (7), 173 (11), 144 (32), 125 (68), 97 (92), 82 (100), 56 (79), 41 (57). ИК спектр, ν/cm^{-1} : 2958, 2933, 2872, 1612, 1447, 1304, 1290, 1151, 1085, 751, 723, 690.

(Z)-((2-Метилгепт-1-ен-1-ил-1-d)сульфонил)бензол (3b)

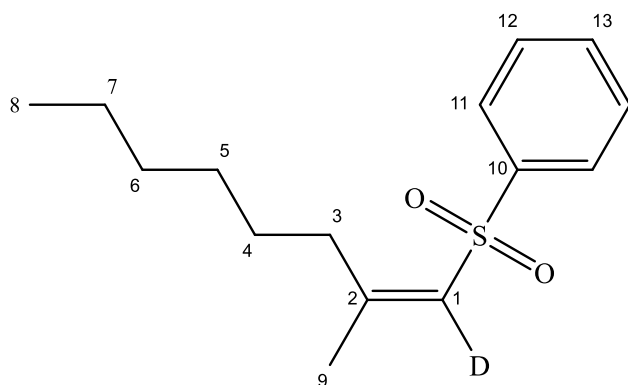


Выход: 445 мг, 88%. $R_f =$
0,8 (этилацетат-петролейный
эфир, 1:4), желтая маслянистая
жидкость. $C_{14}H_{19}DO_2S$.
Вычислено (%): C, 70.87.
Найдено (%): C, 70.84.

Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: $\delta = 0.89$ (т, $J = 6.7$ Гц, 3H, C(7)H₃), 1.20-1.35 (м, 4H, C(4,6)H₂), 1.35-1.50 (м, 2H, C(5)H₂), 1.89 (с, 3H, C(8)H₃), 2.59 (т, $J = 7.5$ Гц,

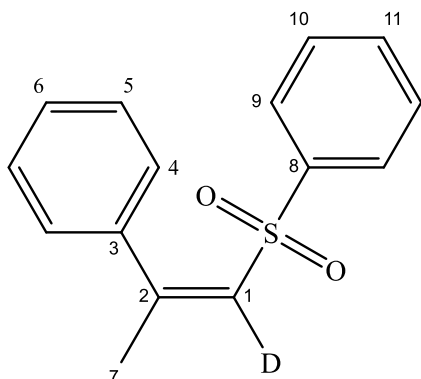
2H, C(3)H₂), 7.50-7.95 (м, 5H, Ph). Спектр ЯМР ¹³C: δ, м.д.: δ = 13.9 (C(7)), 22.4 (C(6)), 24.5 (C(8)), 27.5 (C(5)), 31.8 (C(4)), 32.3 (C(3)) 127.1 (2C, C(9)), 129.1 (2C, C(10)), 132.1 (C(11)), 142.7 (C(8)), 158.3 (C(1)). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), *m/z* (I_{отн} (%)): = 253 (30) [M⁺], 236 (3), 210 (52), 198 (7), 162 (10), 130 (36), 125 (88), 96 (89), 82 (54), 69 (100), 56 (81), 41 (97). ИК спектр, ν/см⁻¹: 2957, 2931, 2861, 1612, 1447, 1313, 1305, 1151, 1086, 753, 723, 690.

(Z)-((2-Метилокт-1-ен-1-ил-1-d)сульфонил)бензол (3с)



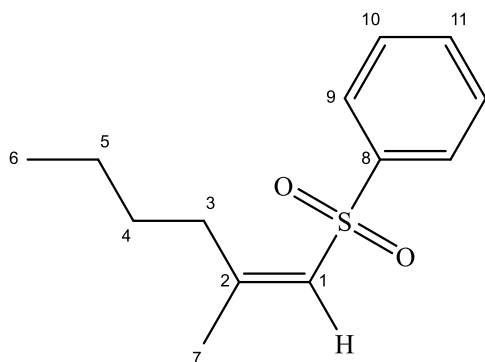
Выход: 433 мг, 81%. *R_f* = 0,79 (этилацетат-петролейный эфир, 1:4), желтая маслянистая жидкость. C₁₅H₂₁DO₂S.
Вычислено (%): C, 67.37.
Найдено (%): C, 67.39.

Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: δ = 0.89 (т, *J* = 6.7 Гц, 3H, C(8)H₃), 1.22-1.35 (м, 6H, C(5,6,7)H₂), 1.35-1.48 (м, 2H, C(4)H₂), 1.89 (с, 3H, C(9)H₃), 2.59 (т, *J* = 10.0 Гц, 2H, C(3)H₂), 7.50-8.05 (м, 5H, Ph). Спектр ЯМР ¹³C: δ, м.д.: δ = 14.1 (C(8)), 22.5 (C(7)), 24.5 (C(9)), 27.9 (C(4)), 29.4, 31.6 (C(5,6)), 32.5 (C(3)) 127.2 (2C, C(11)), 129.1 (2C, C(12)), 132.9 (C(13)), 142.7 (C(10)), 158.3 (C(2)). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), *m/z* (I_{отн} (%)): = 267 (2) [M⁺], 257 (81), 229 (52), 217 (64), 189 (17), 187 (13), 157 (15), 133 (14), 115 (8), 73 (10), 57 (100), 41 (33). ИК спектр, ν/см⁻¹: 2955, 2930, 2858, 1612, 1545, 1447, 1312, 1305, 1150, 1085, 754, 725, 690.

(Z)-((2-фенилпроп-1-ен-1-ил-1-d)сульфонил)бензол (3d)

Выход: 456 мг, 92%. $R_f = 0,63$ (этилацетат-петролейный эфир, 1:4), желтая маслянистая жидкость. $C_{15}H_{13}DO_2S$.
Вычислено (%): C, 74.07. Найдено (%): C, 74.04.

Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: $\delta = 2,56$ (с, 3H, C(7)H₃), 7.20-8.00 (м, 10H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C : δ , м.д.: $\delta = 17.2$ (C(7)), 126.3 (2C, C(5)), 127.3 (2C, C(9)), 128.8 (2C, C(10)), 129.3 (2C, C(4)), 129.9 (C(6)) 133.2 (C(11)), 153.4 (C(1)), 140.1 (C(8)), 142.2 (C(3)). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{отн}$ (%)): = 267 (2) [M^+], 257 (81), 229 (52), 217 (64), 189 (17), 187 (13), 157 (15), 133 (14), 115 (8), 73 (10), 57 (100), 41 (33). ИК спектр, ν/cm^{-1} : 3043, 3029, 2959, 2928, 1612, 1483, 1445, 1411, 1392, 1316, 1029, 984, 750, 697.

(Z)-((2-Метилгекс-1-ен-1-ил)сульфонил)бензол (4a)

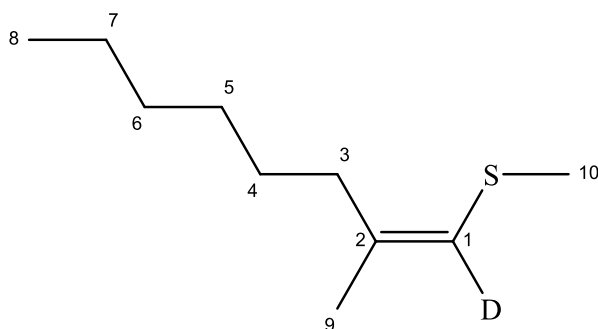
Выход: 376 мг, 79%. $R_f = 0,83$ (этилацетат-петролейный эфир, 1:4), желтая маслянистая жидкость. $C_{13}H_{18}O_2S$. Вычислено (%): C, 65.51; H, 7.61. Найдено (%): C, 65.54; H, 7.67.

Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: $\delta = 0.91$ (т, $J = 6.7$ Гц, 3H, C(6)H₃), 1.25-1.45 (м, 4H, C(4,5)H₂), 1.88 (с, 3H, C(7)H₃), 2.60 (т, $J = 7.5$ Гц, 2H, C(3)H₂), 6.18 (с, C(1)H), 7.50-7.95 (м, 5H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C : δ , м.д.: $\delta = 13.9$ (C(6)), 22.8 (C(5)), 24.5 (C(7)), 30.1 (C(4)), 32.3 (C(3)), 126.2 (C(1)), 127.1 (2C, C(9)), 129.1 (2C, C(10)), 132.1 (C(11)), 142.6 (C(8)), 158.3 (C(2)). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{отн}$ (%)): = 238 (23) [M^+], 209 (39), 143 (36), 125 (52), 96 (67), 81 (100), 55 (92), 41 (73). ИК спектр, ν/cm^{-1} : 2958, 2933, 2872, 1611, 1446, 1323, 1290, 1151, 1085, 751, 723, 690.

3.3 Методика Cr_2ZrCl_2 -катализируемой реакции метилалюминирования 1-алкинилсульфидов

В установленную на лабораторной магнитной мешалке двугорлую реакционную колбу объемом 30 мл, в токе азота, при комнатной температуре, добавляли 5 мл CH_2Cl_2 , 117 мг (0,40 ммоль) Cr_2ZrCl_2 и 0,57 мл (6 ммоль) Me_3Al . В полученную смесь реагентов добавляли 1-алкинилсульфид (2 ммоль) и на протяжении 18 часов перемешивали при комнатной температуре. Для обработки реакции, в реакционную смесь при 0 °С приливали 10 мл гексана, и по каплям добавляли 3 мл D_2O или 5 мл H_2O . Для экстракции, неорганический слой трижды промывали 10 мл Et_2O . Объединенные экстракты обрабатывали 20 мл насыщенного раствора NaCl и высушивали добавлением безводного MgSO_4 . Отфильтровывали полученный раствор от MgSO_4 через бумажный фильтр и концентрировали при пониженном давлении. Очищали сырой реакционный остаток с помощью колоночной хроматографии на силикагеле.

(Z)-Метил(2-метилокт-1-ен-1-ил-1-d)сульфид (9a)

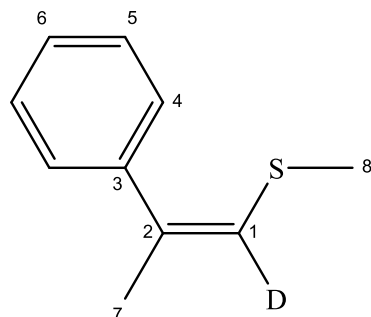


Выход: 294 мг, 85%. $R_f = 0,43$ (петролейный эфир), желтая маслянистая жидкость. $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{DS}$. Вычислено (%): C, 69.29. Найдено (%): C, 69.32.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: $\delta = 0.91$ (т, $J = 7.5$ Гц, 3H, C(8)H₃), 1.24-1.36 (м, 6H, C(5-7)H₂), 1.36-1.46 (м, 2H, C(4)H₂), 1.76 (с, 3H, C(9)H₃), 2.15 (т, $J = 7.5$ Гц, 2H, C(3)H₂), 2.24 (с, 3H, C(10)H₃). Спектр ЯМР ^{13}C : δ , м.д.: $\delta = 14.1$ (C(8)), 17.3 (C(10)), 22.6 (C(7)), 22.8 (C(9)), 27.3 (C(4)), 29.1, 31.8 (2C, C(5,6)), 33.6 (C(3)), 119.70 (т, $^1J_{\text{CD}} = 21.0$, C(1)), 137.4 (C(2)). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)) = 173 (2) [M^+], 157 (3), 124 (2), 115 (4), 101 (100), 67 (21), 59 (23), 41

(21). ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 2958, 2933, 2859, 2200, 1730, 1698, 1467, 1457, 1377, 1307, 1099, 1041, 1009, 804, 780, 750, 698.

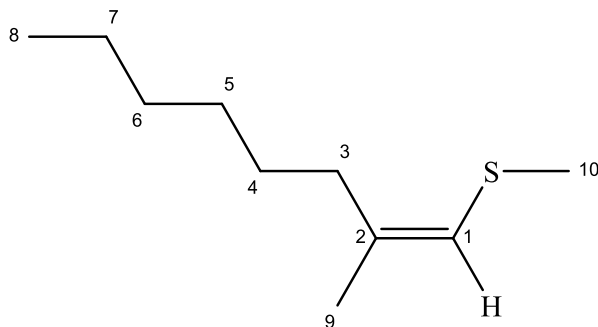
(Z)-Метил(2-фенилпроп-1-ен-1-ил-1-d)сульфид (9с)



Выход: 261 мг, 80%. $R_f = 0,5$ (петролейный эфир), желтая маслянистая жидкость. $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{DS}$. Вычислено (%): C, 72.67. Найдено (%): C, 72.61.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: $\delta = 2.19$ (д, $J = 3.4$ Гц, 3H, C(8)H₃), 2.29 (д, $J = 3.4$ Гц, 3H, C(7)H₃), 7.10-7.65 (м, 5H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C : δ , м.д.: $\delta = 18.1$ (C(7)), 24.8 (C(8)), 123.6 (т, $^1J_{\text{CD}} = 21.0$ Гц, C(1)), 127.1 (C(6)), 127.5 (C(5)), 128.1 (C(4)) 133.6 (C(2)), 140.5 (C(3)). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): = 165 (100) [M⁺], 150 (68), 135 (82), 116 (67), 106 (18), 91 (15), 77 (20), 63 (11), 51 (22), 40 (8). ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3019, 2986, 2962, 2923, 2200, 1600, 1495, 1437, 1316, 1300, 1027, 1013, 803, 762, 750, 725, 697.

(Z)-Метил(2-метилокт-1-ен-1-ил)сульфид (10а)

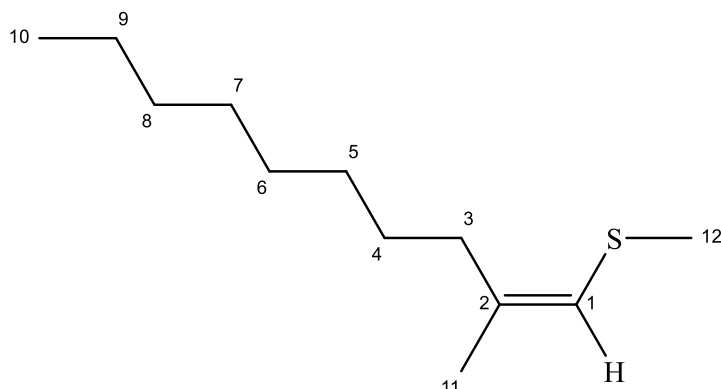


Выход: 292 мг, 73%. $R_f = 0,45$ (петролейный эфир), желтая маслянистая жидкость. $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{S}$. Вычислено (%): C, 69.70; H, 11.70. Найдено (%): C, 69.68; H, 11.66.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: $\delta = 0.91$ (т, $J = 6.3$ Гц, 3H, C(8)H₃), 1.26-1.36 (м, 6H, C(5-7)H₂), 1.36-1.48 (м, 2H, C(4)H₂), 1.76 (с, 3H, C(9)H₃), 2.16 (т, $J = 8.0$ Гц, 2H, C(3)H₂), 2.24 (с, 3H, C(10)H₃), 5.60 (с, C(1)H). Спектр ЯМР ^{13}C : δ , м.д.: $\delta = 14.1$ (C(8)), 17.3 (C(10)), 22.6 (C(7)), 22.9 (C(9)), 27.3 (C(4)), 29.1, 31.8 (2C, C(5,6)), 33.7 (C(3)), 120.1 (C(1)), 137.5 (C(2)). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): = 172 (21) [M⁺], 157 (3), 115 (4), 101 (100), 81 (12), 67 (22), 59 (23),

41 (21). ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 2955, 2930, 2858, 1612, 1545, 1447, 1377, 1307, 1099, 1041, 1009, 804, 780, 750, 698.

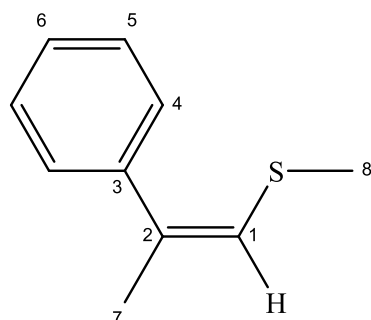
(Z)-Метил(2-метилдец-1-ен-1-ил)сульфид (10b)



Выход: 308 мг, 77%. R_f = 0,47 (петролейный эфир), желтая маслянистая жидкость. $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{S}$. Вычислено (%): C, 71.93; H, 12.07. Найдено (%): C, 71.97; H, 12.11.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: $\delta = 0.90$ (т, $J = 6.8$ Гц, 3H, $\text{C}(10)\text{H}_3$), 1.15-1.35 (м, 8H, $\text{C}(5-8)\text{H}_2$), 1.35-1.50 (м, 2H, $\text{C}(4)\text{H}_2$), 1.76 (с, 3H, $\text{C}(11)\text{H}_3$), 2.16 (т, $J = 7.5$ Гц, 2H, $\text{C}(3)\text{H}_2$), 2.24 (с, 3H, $\text{C}(12)\text{H}_3$), 5.60 (с, $\text{C}(1)\text{H}$). Спектр ЯМР ^{13}C : δ , м.д.: $\delta = 14.1$ ($\text{C}(10)$), 17.4 ($\text{C}(12)$), 22.7 ($\text{C}(9)$), 22.9 ($\text{C}(11)$), 27.4 ($\text{C}(4)$), 29.3, 29.5, 30.1, 31.9 (4C, $\text{C}(5-8)$), 33.6 ($\text{C}(3)$), 120.1 ($\text{C}(1)$), 137.5 ($\text{C}(2)$). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)) = 200 (21) [M^+], 185 (3), 101 (100), 81 (12), 67 (17), 41 (27). ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 2957, 2923, 2871, 2855, 1730, 1696, 1465, 1457, 1377, 1307, 1099, 1041, 1005, 801, 777, 722, 698.

(Z)-Метил(2-фенилпроп-1-ен-1-ил)сульфид (10c)



Выход: 292 мг, 89%. R_f = 0,41 (петролейный эфир), желтая маслянистая жидкость. $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{S}$. Вычислено (%): C, 73.12; H, 7.36. Найдено (%): C, 73.15; H, 7.40.

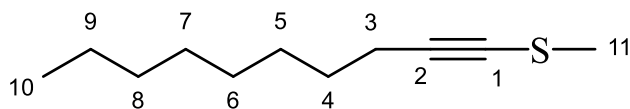
Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: $\delta = 2.20$ (с, 3H, $\text{C}(8)\text{H}_3$), 2.30 (с, 3H, $\text{C}(7)\text{H}_3$), 6.03 (с, $\text{C}(1)\text{H}$), 7.15-7.65 (м, 5H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C : δ , м.д.: $\delta = 18.2$ ($\text{C}(7)$), 24.9 ($\text{C}(8)$), 124.1 ($\text{C}(1)$), 127.2 ($\text{C}(6)$), 127.6 (2C, $\text{C}(5)$), 128.1 (2C, $\text{C}(4)$), 131.5 ($\text{C}(2)$), 140.7 ($\text{C}(3)$). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)) = 164 (100) [M^+], 149

(73), 134 (85), 115 (74), 105 (20), 91 (20), 77 (21), 51 (21). ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3019, 2980, 2962, 2919, 1599, 1490, 1437, 1316, 1027, 1013, 803, 762, 725, 697.

3.4 Методика Cr_2ZrCl_2 -катализируемой реакции метилалюминирования 1-алкинилсульфоксидов

В установленную на лабораторной магнитной мешалке двугорлую реакционную колбу объемом 30 мл, в токе азота, при комнатной температуре, добавляли 5 мл CH_2Cl_2 , 117 мг (0,40 ммоль) Cr_2ZrCl_2 и 0,57 мл (6 ммоль) Me_3Al . В полученную смесь реагентов добавляли 400 мг (2 ммоль) 1-(метилсульфинил)дец-1-ина и на протяжении 20 минут перемешивали при комнатной температуре. Для обработки реакции, в реакционную смесь при 0 °С приливали 10 мл гексана, и по каплям добавляли 5 мл H_2O . Для экстракции, неорганический слой трижды промывали 10 мл Et_2O . Объединенные экстракты обрабатывали 20 мл насыщенного раствора NaCl и высушивали добавлением безводного MgSO_4 . Отфильтровывали полученный раствор от MgSO_4 через бумажный фильтр и концентрировали при пониженном давлении. Очищали сырой реакционный остаток с помощью колоночной хроматографии на силикагеле.

Дец-1-ин-1-ил(метил)сульфид (7b)



Выход: 291 мг, 79%. $R_f = 0,48$ (петролейный эфир), желтая маслянистая жидкость. $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{S}$.
Вычислено (%): C, 71.67; H, 10.94.

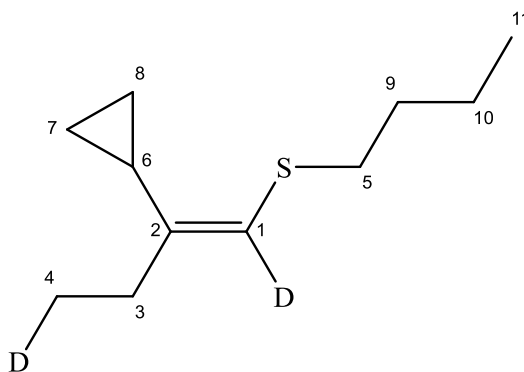
Найдено (%): C, 71.69; H, 10.91.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: $\delta = 0.90$ (т, $J = 6.7$, 3H, $\text{C}(10)\text{H}_3$), 1.20-1.45 (м, 10H, $\text{C}(5-9)\text{H}_2$), 1.45-1.58 (м, 2H, $\text{C}(4)\text{H}_2$), 2.29 (т, $J = 8.0$, 2H, $\text{C}(3)\text{H}_2$), 2.37 (с, 3H, $\text{C}(11)\text{H}_3$). Спектр ЯМР ^{13}C : δ , м.д.: $\delta = 14.1$ ($\text{C}(10)$), 19.3 ($\text{C}(11)$), 20.1, 28.8,

28.9, 29.1, 29.2 (C(5-9)), 22.7 (C(4)), 31.8 (C(3)), 69.8 (C(1)), 93.3 (C(2)). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): = 184 (2) [M^+], 183 (14), 155 (7), 141 (26), 127 (33), 93 (53), 79 (67), 55 (57), 41 (100). ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3260, 3323, 2957, 2923, 2871, 2855, 2260, 2200, 1698, 1468, 1457, 1377, 1096, 1041, 1009, 806, 720, 695, 680.

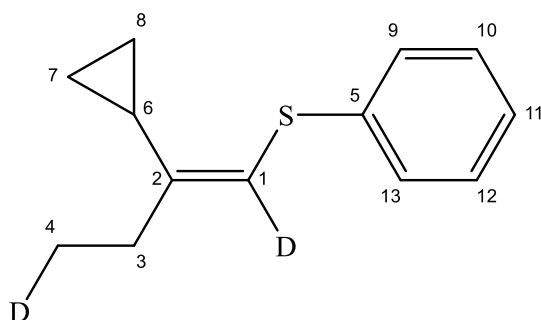
3.5 Методика Cr_2ZrCl_2 -катализируемой реакции 2-алюминийэтилалюминирования 1-алкинилсульфидов

В установленную на лабораторной магнитной мешалке двугорлую реакционную колбу объемом 30 мл, в токе агрона, при комнатной температуре, добавляли 5 мл гексана, 117 мг (0,40 ммоль) Cr_2ZrCl_2 , 1-алкинилсульфид (2 ммоль), 1,2 мл (8ммоль) Et_3Al и на протяжении 6 часов перемешивали при 40°C. Для обработки реакции, в реакционную смесь при 0 °C приливали 10 мл гексана, и по каплям добавляли 3 мл D_2O или 5 мл H_2O . Для экстракции, неорганический слой трижды промывали 10 мл Et_2O . Объединенные экстракты обрабатывали 20 мл насыщенного раствора NaCl и высушивали добавлением безводного MgSO_4 . Отфильтровывали полученный раствор от MgSO_4 через бумажный фильтр и концентрировали при пониженном давлении. Очищали сырой реакционный остаток с помощью колоночной хроматографии на силикагеле.

(Z)-Бутил(2-циклопропилбут-1-ен-1-ил-1,4- d_2)сульфид (21a);

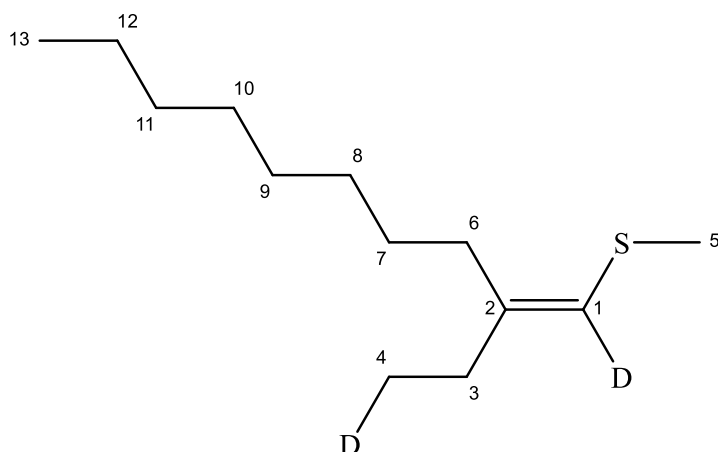
Выход: 260 мг, 70%. R_f = 0,79 (петролейный эфир), желтая маслянистая жидкость. $C_{11}H_{18}D_2S$. Вычислено (%): C, 70.90. Найдено (%): C, 70.90.

Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: δ = 0.52-0.58 (м, 2H, $C(7,8)H_{AB}$), 0.68-0.75 (м, 2H, $C(7,8)H_{A'B'}$), 0.95 (т, J = 7.4 Гц, 3H, $C(11)H_3$), 1.03 (т, J = 7.4 Гц, 2H, $C(4)H_2D$), 1.40- 1.50 (м, 2H, $C(10)H_2$), 1.61-1.70 (м, 2H, $C(9)H_2$), 1.71-1.76 (м, 1H, $C(6)H$), 1.77 (т, J = 7.5 Гц, 2H, $C(3)H_2$), 2.69 (т, J = 7.3 Гц, 2H, $C(5)H_2$). Спектр ЯМР ^{13}C : δ , м.д.: δ = 4.84 (2C, $C(7,8)$), 13.01 (т, $C(4)$, $^1J_{CD}$ = 19.4 Гц), 13.65, 25.17 ($C(3,6)$), 13.69 ($C(11)$), 21.83 ($C(10)$), 32.35 ($C(9)$), 33.87 ($C(5)$), 140.87 ($C(2)$). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{отн}$ (%)): = 186 (23) [M^+], 128 (99), 112 (5), 96 (100), 80 (42), 67 (19), 41 (41).

(Z)-(2-Циклопропилбут-1-ен-1-ил-1,4- d_2)(фенил)сульфид (21b)

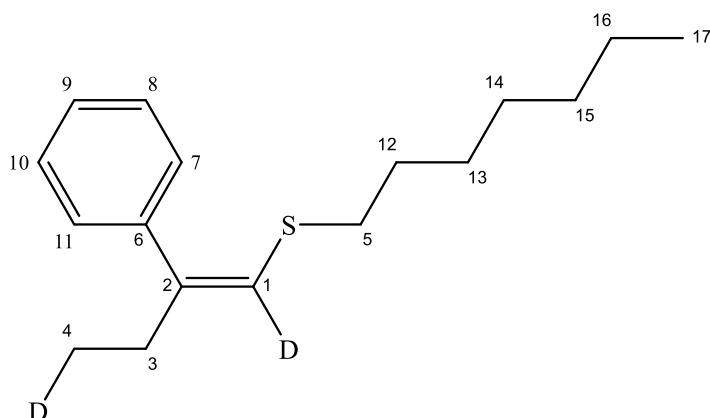
Выход: 235 мг, 57%. R_f = 0,81 (петролейный эфир), желтая маслянистая жидкость. $C_{13}H_{14}D_2S$. Вычислено (%): C, 75.67. Найдено (%): C, 75.70.

Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: δ = 0.61-0.68 (м, 2H, $C(7,8)H_{AB}$), 0.74-0.83 (м, 2H, $C(7,8)H_{A'B'}$), 1.11 (т, J = 7.4 Гц, 2H, $C(4)H_2D$), 1.88 (т, J = 7.3 Гц, 2H, $C(3)H_2$), 1.95- 2.06 (м, 1H, $C(6)H$), 7.15-7.60 (м, 5H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C : δ , м.д.: δ = 5.29 (2C, $C(7,8)$), 12.84 (т, $C(4)$, $^1J_{CD}$ = 19.4 Гц), 13.65 ($C(6)$), 25.02 ($C(3)$), 125.59 ($C(11)$), 128.03 (2C, $C(10,12)$), 128.88 (2C, $C(9,13)$), 137.69 ($C(5)$), 147.15 ($C(2)$). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{отн}$ (%)): = 206 (41) [M^+], 176 (39), 148 (5), 129 (31), 109 (13), 97 (100), 68 (35), 42 (16).

(Z)-(2-(Этил-2-*d*)дец-1-ен-1-ил-1-*d*)(метил)сульфид (21с)

Выход: 298 мг, 69%. R_f = 0,89 (петролейный эфир), желтая маслянистая жидкость. $C_{13}H_{24}D_2S$. Вычислено (%): C, 72.15. Найдено (%): C, 72.20.

Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: δ = 0.90 (т, J = 6.7 Гц, 3H, C(13)H₃), 1.03 (т, J = 7.4 Гц, 2H, C(4)H₂D), 1.22-1.37 (м, 10H, C(8-12)H₂), 1.37-1.45 (м, 2H, C(7)H₂), 2.08 (т, J = 7.3 Гц, 2H, C(3)H₂), 2.16 (т, J = 7.8 Гц, 2H, C(6)H₂), 2.25 (с, 3H, C(5)H₃). Спектр ЯМР ^{13}C : δ , м.д.: δ = 12.23 (т, C(4), $^1J_{CD}$ = 19.2 Гц), 14.09 (C(13)), 17.26 (C(5)), 22.68, 29.23, 29.29, 29.65, 31.91 (C(8-12)), 27.62 (C(7)), 29.50 (C(3)), 32.21 (C(6)), 142.43 (C(2)). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{отн}$ (%)): = 216 (27) [M^+], 201 (4), 186 (1), 138 (5), 117 (100), 97 (15), 69 (26), 55 (22), 41 (41).

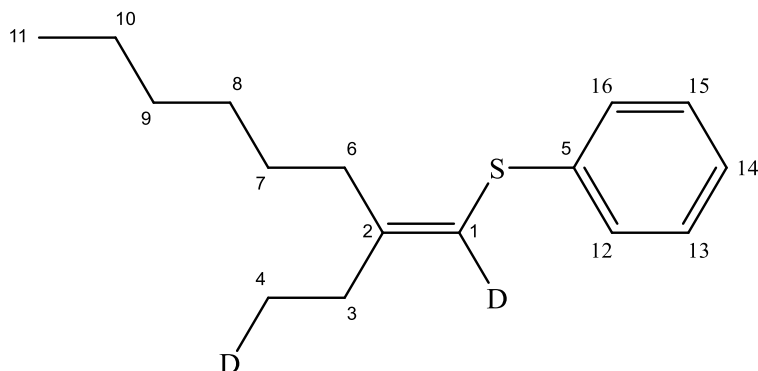
(Z)-Гептил(2-фенилбут-1-ен-1-ил-1,4-*d*₂)сульфид (21d)

Выход: 373 мг, 65%. R_f = 0,69 (петролейный эфир), желтая маслянистая жидкость. $C_{17}H_{24}D_2S$. Вычислено (%): C, 77.21. Найдено (%): C, 77.30.

Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: δ = 0.90 (т, J = 6.3 Гц, 3H, C(17)H₃), 1.02 (т, J = 7.8 Гц, 2H, C(4)H₂D), 1.20-1.35 (м, 6H, C(14,15,16)H₂), 1.35-1.50 (м, 2H, C(13)H₂), 1.55-1.65 (м, 2H, C(12)H₂), 2.48 (т, J = 7.4 Гц, 2H, C(3)H₂), 2.65 (т, J = 7.5 Гц, 2H, C(5)H₂), 7.15-7.45 (м, 5H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C : δ , м.д.: δ = 13.08 (т, C(4), $^1J_{CD}$ = 19.3 Гц), 14.07 (C(17)), 22.60, 28.87, 31.72 (C(14-16)), 28.65 (C(13)),

30.14 (C(12)), 31.57 (C(3)), 34.66 (C(5)), 126.97 (C(9)), 127.97 (2C, C(8,10)), 128.08 (2C, C(7,11)), 140.26 (C(2)), 140.50 (C(6)). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)) = 264 (100) [M^+], 221 (3), 207 (7), 165 (57), 136 (54), 116 (19), 92 (27), 77 (7), 57 (21), 40 (49).

(Z)-(2-(Этил-2-*d*)окт-1-ен-1-ил-1-*d*)(фенил)сульфид (22e)



Выход: 295 мг, 59%.

R_f = 0,62 (петролейный эфир), желтая маслянистая жидкость. $C_{16}H_{22}D_2S$.

Вычислено (%): C, 76.74.

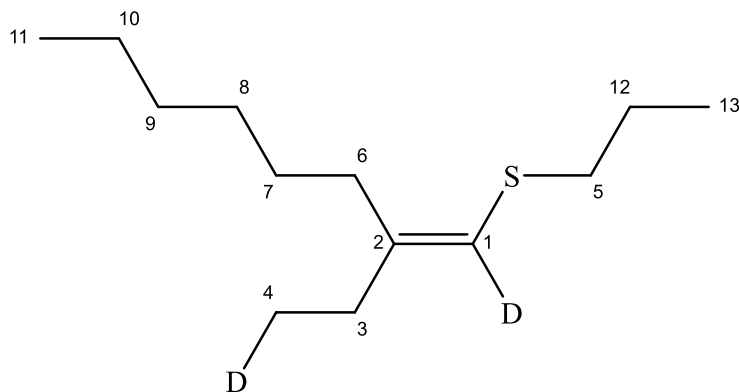
Найдено (%): C, 76.70.

Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: δ = 0.93 (т, J = 6.8 Гц, 3H, C(11)H₃), 1.14 (т, J = 7.3 Гц, 2H, C(4)H₂D), 1.25-1.45 (м, 6H, C(8-10)H₂), 1.45-1.60 (м, 2H, C(7)H₂), 2.23 (т, J = 7.2 Гц, 2H, C(3)H₂), 2.34 (т, J = 7.8 Гц, 2H, C(6)H₂), 7.15-7.52 (м, 5H, Ph).

Спектр ЯМР ^{13}C : δ , м.д.: δ = 12.35 (т, C(4), $^1J_{CD}$ = 19.4 Гц), 14.11 (C(11)), 22.66, 29.30, 29.56 (C(8-10)), 28.04 (C(7)), 31.74 (C(3)), 32.25 (C(6)), 125.52 (C(14)), 127.90 (2C, C(12,16)), 128.84 (2C, C(13,15)), 137.74 (C(5)), 148.91 (C(2)).

Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)) = 250 (67) [M^+], 235 (4), 221 (11), 193 (35), 165 (54), 136 (19), 127 (21), 77 (8), 57 (21), 40 (49).

(Z)-(2-(Этил-2-*d*)окт-1-ен-1-ил-1-*d*)(пропил)сульфид (21f)



Выход: 315 мг, 73%. R_f

= 0,75 (петролейный эфир), желтая маслянистая жидкость. $C_{13}H_{24}D_2S$.

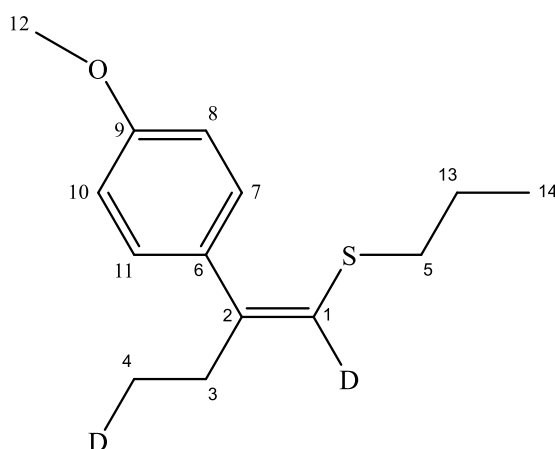
Вычислено (%): C, 72.15.

Найдено (%): C, 72.10.

Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: δ = 0.90 (т, J = 6.4 Гц, 3H, C(11)H₃), 1.05 (т, J = 7.8 Гц,

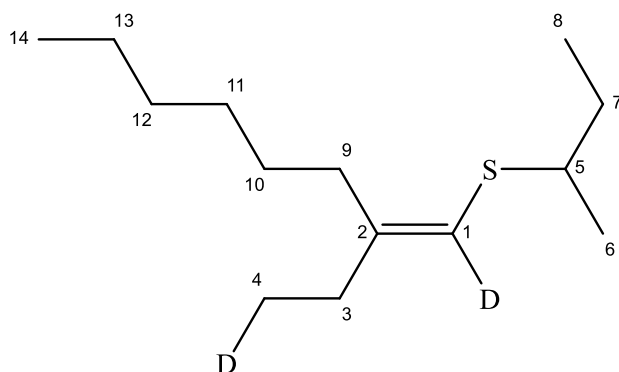
2H, C(4)H₂D), 0.95 (т, $J = 7.8$ Гц, 3H, C(13)H₃), 1.20-1.35 (м, 8H, C(8-10)H₂), 1.35- 1.45 (м, 2H, C(7)H₂), 1.57-1.70 (м, 2H, C(12)H₂), 2.07 (т, $J = 7.3$ Гц, 2H, C(3)H₂), 2.16 (т, $J = 7.6$ Гц, 2H, C(6)H₂), 2.60 (т, $J = 7.2$ Гц, 2H, C(5)H₂). Спектр ЯМР ¹³C: δ , м.д.: $\delta = 12.28$ (т, C(4), $^1J_{CD} = 19.3$ Гц), 13.22 (C(13)), 14.05 (C(11)), 22.64, 29.32, 31.76 (C(8-10)), 23.47 (C(12)), 27.62 (C(7)), 29.32 (C(3)), 32.17 (C(6), 36.08 (C(5), 142.89 (C(2)). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z (I_{отн} (%)):
= 216 (95) [M⁺], 173 (23), 145 (100), 110 (18), 103 (41), 69 (27), 55 (17), 43 (41).

(Z)-Бутил(2-(4-метоксифенил)бут-1-ен-1-ил-1,4-*d*₂)сульфид (21g)



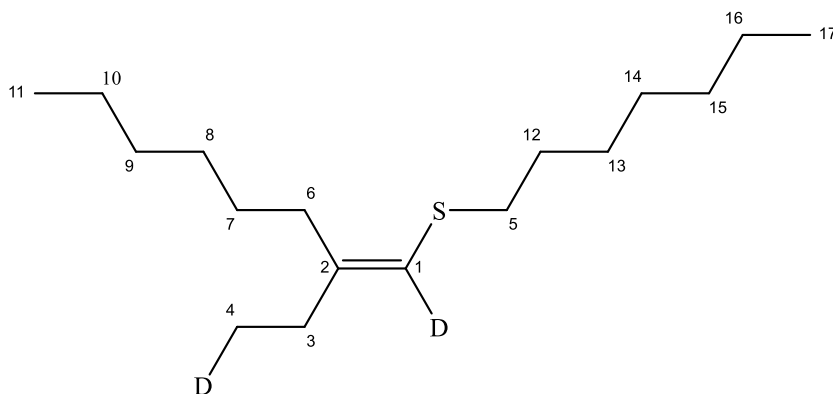
Выход: 295 мг, 62%. $R_f = 0,67$ (петролейный эфир), желтая маслянистая жидкость. C₁₄H₁₈D₂OS. Вычислено (%): C, 70.54. Найдено (%): C, 70.60.

Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: $\delta = 0.99$ (т, $J = 7.3$ Гц, 3H, C(14)H₃), 1.03 (т, $J = 7.4$ Гц, 2H, C(4)H₂D), 1.61-1.73 (м, 2H, C(13)H₂), 2.45 (т, $J = 7.3$ Гц, 2H, C(3)H₂), 2.64 (т, $J = 7.3$ Гц, 2H, C(5)H₂), 3.84 (с, 3H, C(12)H₃), 6.81-7.41 (м, 5H, Ph). Спектр ЯМР ¹³C: δ , м.д.: $\delta = 13.15$ (т, C(4), $^1J_{CD} = 19.3$ Гц), 13.32 (C(14)), 23.44 (C(13)), 31.58 (C(3)), 36.71 (C(5)), 55.17 (C(12)), 113.46 (2C, C(8,10)), 129.13 (2C, C(7,11)), 132.51 (C(6)), 140.09 (C(2)), 158.45 (C(9). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z (I_{отн} (%)):
= 206 (53) [M-CH₃OH]⁺, 192 (19), 178 (7), 164 (57), 102 (100), 87 (19), 55 (21), 40 (41).

(Z)-Втор-бутил(2-(этил-2-*d*)окт-1-ен-1-ил-1-*d*)сульфид (21h)

Выход: 327 мг, 71%. $R_f = 0,73$ (петролейный эфир), желтая маслянистая жидкость. $C_{14}H_{26}D_2S$.
Вычислено (%): C, 72.97. Найдено (%): C, 73.00.

Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: $\delta = 0.90$ (т, $J = 5.4$ Гц, 3H, C(14)H₃), 0.99 (т, $J = 7.3$ Гц, 3H, C(8)H₃), 1.04 (т, $J = 7.4$ Гц, 2H, C(4)H₂D), 1.22-1.36 (м, 9H, C(6,11-13)H₃,H₂), 1.36-1.46 (м, 2H, C(10)H₂), 1.50-1.60 (м, 1H, C(7)H_A), 1.60-1.70 (м, 1H, C(7)H_B), 2.09 (т, $J = 7.2$ Гц, 2H, C(3)H₂), 2.18 (т, $J = 7.0$ Гц, 2H, C(9)H₂), 2.75-2.83 (м, 1H, C(5)H). Спектр ЯМР ^{13}C : δ , м.д.: $\delta = 11.51$ (C(8)), 12.37 (т, C(4), $^1J_{CD} = 19.3$ Гц), 14.09 (C(14)), 21.03, 22.65, 29.35, 29.48, 31.78 (C(3,6,11,12,13)), 27.72 (C(10)), 29.95 (C(7)), 32.18 (C(9)), 143.97 (C(2)). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{отн}$ (%)): = 230 (4) [M^+], 171 (42), 157 (39), 137 (11), 129 (6), 109 (24), 101 (100), 81 (22), 67 (29), 57 (30), 41 (46).

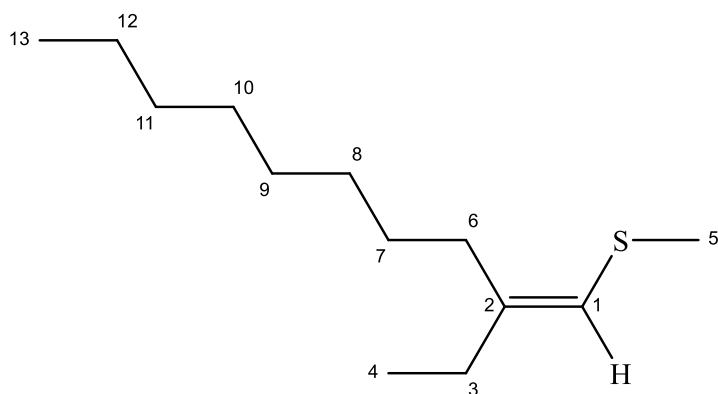
(Z)-(2-(Этил-2-*d*)окт-1-ен-1-ил-1-*d*)(гептил)сульфид (21i)

Выход: 395 мг, 64%. $R_f = 0,87$ (петролейный эфир), желтая маслянистая жидкость. $C_{17}H_{32}D_2S$.
Вычислено (%): C, 74.92. Найдено (%): C, 75.00.

Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: $\delta = 0.90$ (т, $J = 6.4$ Гц, 6H, C(11,17)H₃), 1.01 (т, $J = 7.6$ Гц, 2H, C(4)H₂D), 1.22-1.37 (м, 12H, C(8-10,14-16)H₂), 1.37-1.47 (м, 4H, C(7,13)H₂), 1.58-1.67 (м, 2H, C(12)H₂), 2.08 (т, 2H, C(3)H₂), 2.17 (т, $J = 7.4$ Гц,

2H, C(6)H₂), 2.63 (т, $J = 7.4$ Гц, 2H, C(5)H₂). Спектр ЯМР ¹³C: δ , м.д.: $\delta = 12.37$ (т, C(4), $^1J_{CD} = 19.2$ Гц), 14.07, 14.10 (C(11,17)), 22.61, 22.65 (C(10,16)), 27.63 (C(7)), 28.65, 28.90, 29.34, 30.21, 31.75, 31.77 (C(8,9,12,13,14,15)), 29.34 (C(3)), 32.21 (C(6)), 34.09 (C(5)), 143.03 (C(2)). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): = 273 (24) [M^+], 257 (44), 243 (12), 214 (9), 186 (6), 157 (18), 130 (67), 102 (100), 57 (32), 48 (45).

(Z)-(2-Этилдец-1-ен-1-ил)(метил)сульфид (21j)



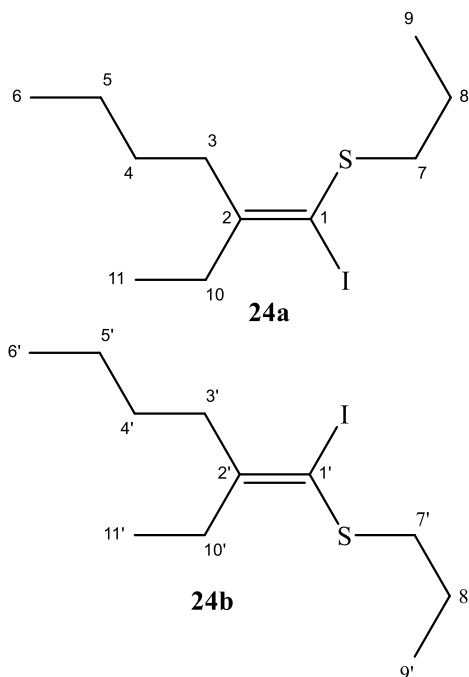
Выход: 428 мг, 72%. $R_f = 0,88$ (петролейный эфир), желтая маслянистая жидкость. $C_{13}H_{26}S$. Вычислено (%): C, 72.82; H, 12.22. Найдено (%): C, 72.90; H, 12.2.

Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: $\delta = 0.90$ (т, $J = 6.9$ Гц, 3H, C(13)H₃), 1.03 (т, $J = 7.4$ Гц, 3H, C(4)H₃), 1.23-1.36 (м, 10H, C(8-12)H₂), 1.36-1.45 (м, 2H, C(7)H₂), 2.09 (q, $J = 7.8$ Гц, 2H, C(3)H₂), 2.16 (т, $J = 7.9$ Гц, 2H, C(6)H₂), 2.25 (с, 3H, C(5)H₃), 5.58 (с, 1H, C(1)H). Спектр ЯМР ¹³C: δ , м.д.: $\delta = 12.54$ (C(4)), 14.11 (C(13)), 17.33 (C(5)), 22.68, 29.29, 29.37, 29.66, 31.91 (C(8-12)), 27.62 (C(7)), 29.50 (C(3)), 32.23 (C(6)), 119.01 (C(1)), 142.56 (C(2)). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): = 214 (35) [M^+], 185 (1), 137 (3), 115 (100), 101 (17), 81 (27), 55 (26), 41 (46).

3.5.1 Методика иодиолиза 1-этил-2-пропилтио-3-бутилалюминациклопент-2-ена с помощью I_2

В установленную на лабораторной магнитной мешалке двугорлую реакционную колбу объемом 50 мл, в токе азота, при комнатной температуре, добавляли 5 мл гексана, 117 мг (0,40 ммоль) Cr_2ZrCl_2 , 312 мг (2 ммоль) гекс-1-ин-1-ил(пропил)сульфид, 1,2 мл (8 ммоль) Et_3Al и на протяжении 6 часов перемешивали при 40°C. После охлаждения реакционной смеси до -78°C медленно прикапывали раствор, содержащий 1016 мг (4 ммоль) I_2 в 6 мл тетрагидрофурана, и перемешивали до нагревания реакционной массы до комнатной температуры. Для обработки реакции, в реакционную смесь при 0 °C приливали 10 мл гексана, и по каплям добавляли 5 мл H_2O . Для экстракции, неорганический слой трижды промывали 10 мл Et_2O . Объединенные экстракты обрабатывали 20 мл насыщенного раствора $NaCl$ и высушивали добавлением безводного $MgSO_4$. Отфильтровывали полученный раствор от $MgSO_4$ через бумажный фильтр и концентрировали при пониженном давлении. Очищали сырой реакционный остаток с помощью колоночной хроматографии на силикагеле.

(E)-(2-Этил-1-иодгекс-1-ен-1-ил)(пропил)сульфид (24a) и (Z)-(2-этил-1-иодгекс-1-ен-1-ил)(пропил)сульфид (24b)



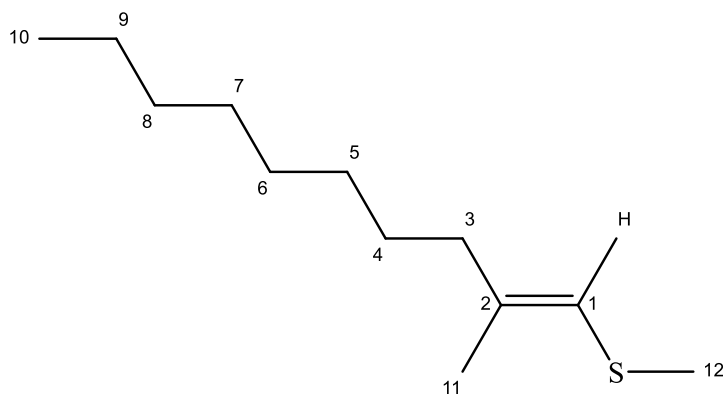
Общий выход **24a** и **24b**: 87% (324 мг). $R_f = 0,31$ (петролейный эфир), желтая маслянистая жидкость. $C_{11}H_{21}IS$. Вычислено (%): C, 42.31; H, 6.78. Найдено (%): C, 42.40; H, 6.90.

Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: $\delta = 0.93$ (т, $J = 7.1, 1.5$ Н, $C(11)H_3$ или $C(11')H_3$), 0.95 ((т, $J = 7.3, 1.5$ Н, $C(11)H_3$ или $C(11')H_3$), 1.02 (т, $J = 7.3, 3$ Н, $C(6)H_3$ и $C(6')H_3$) или $C(9)H_3$ и $C(9')H_3$), 1.03 (т, $J = 7.6, 3$ Н, $C(6)H_3$ и $C(6')H_3$) или $C(9)H_3$ и $C(9')H_3$), $1.31-1.38$ (м, 2 Н, $C(5)H_2$ и $C(5')H_2$), $1.38-1.45$ (м, 2 Н, $C(4)H_2$ и $C(4')H_2$), $1.53-1.65$ (м, 2 Н, $C(8)H_2$ и $C(8')H_2$), $2.27-2.35$ (м, 2 Н, $C(10)H_2$ и $C(10')H_2$), $2.47-2.55$ (м, 2 Н, $C(3)H_2$ и $C(3')H_2$), 2.67 (т, $J = 7.2, 2$ Н, $C(7)H_2$ и $C(7')H_2$). Спектр ЯМР ^{13}C : δ , м.д.: $\delta = 11.96$ и 13.12 ($C(11)$ и $C(11')$), 13.36 и 13.39 ($C(9)$ и $C(9')$), 13.94 и 13.97 ($C(6)$ и $C(6')$), 22.14 и 22.20 ($C(8)$ и $C(8')$), 22.67 и 22.75 ($C(5)$ и $C(5')$), 27.67 и 33.83 ($C(3)$ и $C(3')$), 29.73 и 30.92 ($C(4)$ и $C(4')$), 36.17 и 42.24 ($C(10)$ и $C(10')$), 39.65 и 39.73 ($C(7)$ и $C(7')$), 90.13 и 90.27 ($C(1)$ и $C(1')$), 157.73 и 158.01 ($C(2)$ и $C(2')$). **24a**: масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{отн}$ (%)):= 312 (12) [M^+], 188 (<1), 185 (14), 143 (3), 109 (100), 99 (19), 81 (10), 67 (31). **24b**: масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{отн}$ (%)):= 312 (11) [M^+], 188 (<1), 185 (12), 143 (3), 109 (100), 99 (16), 81 (9), 67 (27).

3.6 Методика сульфирования β,β -замещенных винилаланов с помощью *S*-метилметантиосульфоната

В установленную на лабораторной магнитной мешалке двугорлую реакционную колбу объемом 30 мл, в токе азота, при 0 °С, последовательно добавляли 5 мл CH_2Cl_2 , 580 мг (2 ммоль) Cr_2ZrCl_2 и 0,38 мл (4 ммоль) Me_3Al . В полученную смесь реагентов добавляли терминальный ацетилен (2 ммоль) и на протяжении 3 часов перемешивали при комнатной температуре. Для сульфирования полученного β,β -замещенного винилалана, охлаждали реакционную смесь до 0 °С и прикапывали 252 мг (2 ммоль) *S*-метилметантиосульфоната и 10 минут перемешивали при комнатной температуре. Для обработки реакции, в реакционную смесь при 0 °С приливали 10 мл гексана, и по каплям добавляли 5 мл H_2O . Для экстракции, неорганический слой трижды промывали 10 мл Et_2O . Объединенные экстракты обрабатывали 20 мл насыщенного раствора NaCl и высушивали добавлением безводного MgSO_4 . Отфильтровывали полученный раствор от MgSO_4 через бумажный фильтр и концентрировали при пониженном давлении. Очищали сырой реакционный остаток с помощью колоночной хроматографии на силикагеле.

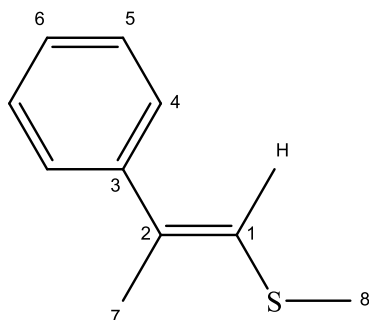
(*E*)-Метил(2-метилдец-1-ен-1-ил)сульфид (32a)



Выход: 284 мг, 85%. R_f
 = 0,49 (петролейный эфир),
 желтая маслянистая
 жидкость. $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{S}$.
 Вычислено (%): C, 71.93; H,
 12.07. Найдено (%): C, 71.98;
 H, 12.15.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: $\delta = 0.90$ (т, $J = 6.7$, 3H, C(10)H₃), 1.15-1.35 (м, 10H, C(5-9)H₂), 1.35-1.50 (м, 2H, C(4)H₂), 1.73 (с, 3H, C(11)H₃), 2.05 (т, $J = 8.0$, 2H, C(3)H₂), 2.26 (с, 3H, C(12)H₃), 5.60 (с, C(1)H). Спектр ЯМР ^{13}C : δ , м.д.: $\delta = 14.1$ (C(10)), 17.2 (C(12)), 17.8 (C(11)), 22.7, 29.3, 29.4, 29.5, 31.9 (C(5-9)), 27.8 (C(4)), 39.2 (C(3)), 119.7 (C(1)), 136.9 (C(2)). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)) = 200 (23) [M^+], 185 (3), 115 (3), 101 (100), 67 (17), 55 (16), 41 (23). ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 2958, 2923, 2871, 2858, 2845, 1730, 1696, 1465, 1377, 1310, 1099, 1041, 1008, 801, 777, 750, 722, 698.

(*E*)-Метил(2-фенилпроп-1-ен-1-ил)сульфид (32b)



Выход: 177 мг, 79%. $R_f = 0,89$ (петролейный эфир), желтая маслянистая жидкость. $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{S}$. Вычислено (%): C, 73.12; H, 7.36. Найдено (%): C, 73.09; H, 7.41.

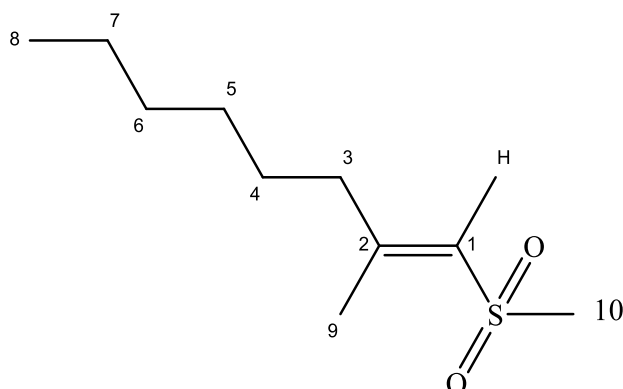
Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: $\delta = 2.15$ (с, 3H, C(8)H₃), 2.42 (с, 3H, C(7)H₃), 6.30 (с, C(1)H), 7.20-7.40 (м, 5H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C : δ , м.д.: $\delta = 17.3$ (C(7)), 17.5 (C(8)), 125.1 (2C, C(5)), 125.3 (C(1)), 125.9 (C(6)), 128.3 (2C, C(4)) 133.1 (C(2)), 141.9 (C(3)). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)) = 164 (100) [M^+], 149 (74), 134 (84), 115 (73), 105 (19), 91 (19), 77 (20), 63 (12), 51 (21). ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3056, 3027, 2956, 2922, 1730, 1685, 1595, 1493, 1443, 1377, 1313, 1028, 984, 810, 750, 695.

3.6.1 Методика окисления (*E*)-метил(2-метилокт-1-ен-1-ил)сульфида с помощью *m*-хлорнадбензойной кислоты

В установленную на лабораторной магнитной мешалке двугорлую реакционную колбу объемом 50 мл, в токе агрона, при 0 °С, добавляли 400 мг (2 ммоль) (*Z*)-метил(2-метилокт-1-ен-1-ил)сульфида **10a**, 20 мл CH_2Cl_2 и 692

мг (8 ммоль) 3-хлорперекосибензойной кислоты и на протяжении 2 часов перемешивали при комнатной температуре. Для обработки реакции, в реакционную смесь при 0 °С приливали 10 мл гексана, и по каплям добавляли 5 мл H₂O. Для экстракции, неорганический слой трижды промывали 10 мл Et₂O. Объединенные экстракты обрабатывали 20 мл насыщенного раствора NaCl и высушивали добавлением безводного MgSO₄. Отфильтровывали полученный раствор от MgSO₄ через бумажный фильтр и концентрировали при пониженном давлении. Очищали сырой реакционный остаток с помощью колоночной хроматографии на силикагеле.

(E)-2-Метил-1-(метилсульфонил)окт-1-ен (34)



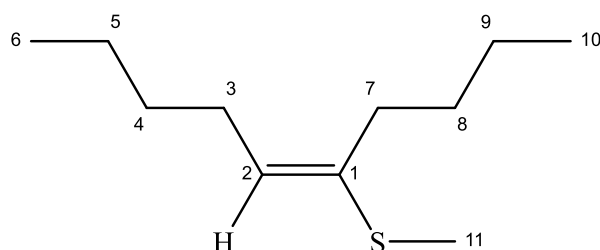
Выход: 330 мг, 81%. $R_f = 0,84$ (этилацетат - петролейный эфир, 1:9), желтая маслянистая жидкость. C₁₀H₂₀O₂S. Вычислено (%): C, 58.78; H, 9.87. Найдено (%): C, 59.98; H, 9.91.

Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: $\delta = 0.90$ (т, $J = 5.9$, 3H, C(8)H₃), 1.22-1.40 (м, 6H, C(5-7)H₂), 1.40-1.56 (м, 2H, C(4)H₂), 2.12-2.21 (с, 3H, C(9)H₃, t, 2H, C(3)H₂), 2.95 (с, 3H, C(10)H₃), 6.12 (с, C(1)H). Спектр ЯМР ¹³C: δ , м.д.: $\delta = 14.1$ (C(8)), 17.8 (C(9)), 22.5 (C(7)), 27.1 (C(4)), 28.7, 31.5 (C(5,6)), 40.3 (C(3)), 43.8 (C(10)), 125.1 (C(1)), 158.9 (C(2)). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z (I_{отн} (%)): = 204 (<1) [M⁺], 147 (14), 134 (22), 124 (15), 109 (9), 95 (40), 81 (48), 69 (60), 55 (97), 41 (100). ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 2956, 2930, 2859, 1631, 1465, 1413, 1379, 1300, 1132, 963, 813, 771, 752.

3.7 Методика сульфирования α,β -замещенных винилаланов с помощью *S*-метилметантиосульфоната

В установленную на лабораторной магнитной мешалке двугорлую реакционную колбу объемом 30 мл, в токе агрона, при 0 °С, добавляли 5 мл гексана, 250 мг (0,1 ммоль) Cr_2TiCl_2 , диалкилзамещенный ацетилен (2 ммоль) и 0,30 мл (2 ммоль) Et_3Al и на протяжении 6 часов перемешивали при комнатной температуре. Затем реакционную смесь охлаждали до 0 °С и прикапывали 252 мг (2 ммоль) *S*-метилметантиосульфоната и на протяжении 10 минут перемешивали при комнатной температуре. Для обработки реакции, в реакционную смесь при 0 °С приливали 10 мл гексана, и по каплям добавляли 5 мл H_2O . Для экстракции, неорганический слой трижды промывали 10 мл Et_2O . Объединенные экстракты обрабатывали 20 мл насыщенного раствора NaCl и высушивали добавлением безводного MgSO_4 . Отфильтровывали полученный раствор от MgSO_4 через бумажный фильтр и концентрировали при пониженном давлении. Очищали сырой реакционный остаток с помощью колоночной хроматографии на силикагеле.

(*E*)-Дец-5-ен-5-ил(метил)сульфид (36a)

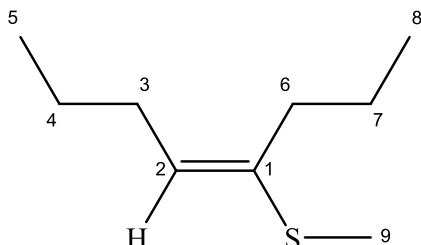


Выход: 298 мг, 80%. $R_f = 0,53$ (петролейный эфир), желтая маслянистая жидкость. $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{S}$.
Вычислено (%): C, 70.89; H, 11.90.
Найдено (%): C, 70.91; H, 11.88.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: $\delta = 0.80\text{--}1.05$ (м, 6H, $\text{C}(6,10)\text{H}_3$), $1.25\text{--}1.45$ (м, 6H, $\text{C}(4,5,9)\text{H}_2$), $1.45\text{--}1.55$ (м, 2H, $\text{C}(8)\text{H}_2$), 2.11 (q, $J = 7.1$, 2H, $\text{C}(3)\text{H}_2$), 2.15–2.30 (м, 2H, $\text{C}(7)\text{H}_2$, 3H, $\text{C}(11)\text{H}_3$), 5.12 (т, $J = 7.3$, $\text{C}(2)\text{H}$). Спектр ЯМР ^{13}C : δ , м.д.: $\delta = 13.9$, 14.1 ($\text{C}(6,10)$), 14.8 ($\text{C}(11)$), 22.3 ($\text{C}(4)$), 22.5 ($\text{C}(8)$), 28.2 ($\text{C}(7)$), 31.3, 31.6 ($\text{C}(5,9)$), 32.2 ($\text{C}(3)$), 122.5 ($\text{C}(2)$), 135.7 ($\text{C}(1)$). Масс-спектр (ЭУ, 70

эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)) = 186 (2) [M^+], 157 (<1), 131 (8), 117 (17), 97 (28), 83 (57), 69 (52), 61 (63), 55 (72), 41 (57). ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 2958, 2933, 2873, 2862, 1716, 1466, 1457, 1411, 1379, 1261, 1097, 1088, 1047, 1020, 805, 731.

(E)-Метил(окт-4-ен-4-ил)сульфид (36b)



Выход: 250 мг, 76%. R_f = 0,46 (петролейный эфир), желтая маслянистая жидкость. $C_9H_{18}S$. Вычислено (%): C, 68.28; H, 11.46. Найдено (%): C, 68.31; H, 11.48.

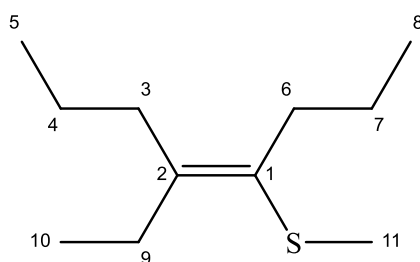
Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: δ = 0.85-1.06 (м, 6H, $C(5,8)H_3$), 1.35-1.47 (м, 2H, $C(4)H_2$), 1.47-1.60 (м, 2H, $C(7)H_2$), 2.09 (q, J = 7.6, 2H, $C(3)H_2$), 2.16-2.26 (м, 2H, $C(6)H_2$, 3H, $C(9)H_3$), 5.14 (т, J = 7.2, $C(2)H$). Спектр ЯМР ^{13}C : δ , м.д.: δ = 13.8 (2C, $C(5,8)$), 14.8 ($C(9)$), 22.2 ($C(4)$), 23.2 ($C(7)$), 30.6 ($C(3)$), 33.8 ($C(6)$), 122.5 ($C(2)$), 135.6 ($C(1)$). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)) = 158 (44) [M^+], 143 (21), 129 (100), 115 (11), 88 (18), 81 (60), 67 (27), 55 (29), 41 (49). ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 2958, 2933, 2873, 1730, 1715, 1465, 1457, 1437, 1378, 1140, 1119, 755, 735.

3.8 Методика сульфирования α,β,β -замещенных винилаланов с помощью S-метилметантиосульфата

В установленную на лабораторной магнитной мешалке двугорлую реакционную колбу объемом 30 мл, в токе агрона, при комнатной температуре, добавляли 5 мл гексана, 580 мг (0,2 ммоль) Cr_2ZrCl_2 , диалкилзамещенный ацетилен (2 ммоль) и 0,30 мл (2 ммоль) Et_3Al и на протяжении 2 часов перемешивали при 40 °С. Затем реакционную смесь охлаждали до 0 °С и прикапывали 252 мг (2 ммоль) S-метилметантиосульфата и на протяжении 10 минут перемешивали при комнатной температуре. Для обработки реакции, в реакционную смесь при

0 °С приливали 10 мл гексана, и по каплям добавляли 5 мл H₂O. Для экстракции, неорганический слой трижды промывали 10 мл Et₂O. Объединенные экстракты обрабатывали 20 мл насыщенного раствора NaCl и высушивали добавлением безводного MgSO₄. Отфильтровывали полученный раствор от MgSO₄ через бумажный фильтр и концентрировали при пониженном давлении. Очищали сырой реакционный остаток с помощью колоночной хроматографии на силикагеле.

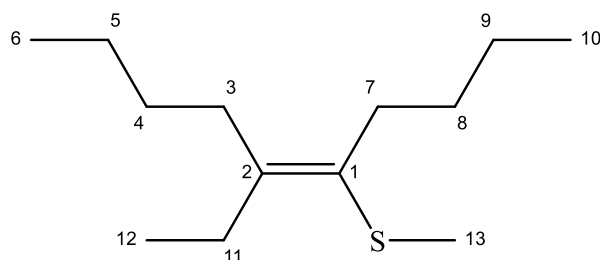
(E)-(6-Этилдец-5-ен-5-ил)(метил)сульфид (38a)



Выход: 272 мг, 73%. R_f = 0,48 (петролейный эфир), желтая маслянистая жидкость. C₁₁H₂₂S. Вычислено (%): C, 72.82; H, 12.22. Найдено (%): C, 72.79; H, 12.19.

Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: δ = 0.80-0.95 (м, 6H, C(6,10)H₃), 0.99 (т, J = 6.0, 3H, C(12)H₃), 1.15-1.45 (м, 6H, C(4,5,9)H₂), 1.45-1.60 (м, 2H, C(8)H₂), 2.09 (т, J = 8.0, 2H, C(3)H₂), 2.15 (с, 3H, C(13)H₃), 2.26 (т, J = 8.0, 2H, C(7)H₂), 2.35 (q, J = 8.0, 2H, C(11)H₂). Спектр ЯМР ¹³C: δ, м.д.: δ = 13.3 (C(12)), 14.1, 14.2 (C(6,10)), 15.9 (C(13)), 22.5 (C(4)), 23.1 (C(8)), 27.1 (C(11)), 30.7 (C(7)), 31.1, 31.4 (C(5,9)), 32.0 (C(3)), 128.7 (C(1)), 143.4 (C(2)). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z (I_{отн} (%)) = 214 (7) [M⁺], 200 (42), 185 (4), 172 (90), 158 (19), 124 (20), 117 (37), 95 (24), 82 (63), 55 (48). ИК спектр, ν/см⁻¹: 2959, 2931, 2872, 1465, 1457, 1378, 1261, 1095, 1036, 1019, 909, 806, 735.

(E)-(5-Этилокт-4-ен-4-ил)(метил)сульфид (38b)



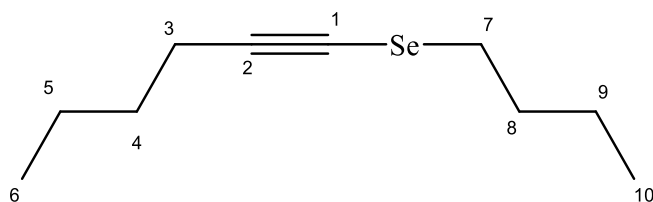
Выход: 295 мг, 69%. R_f = 0,51 (петролейный эфир), желтая маслянистая жидкость. C₁₃H₂₆S. Вычислено (%): C, 70.89; H, 11.90.

Найдено (%): C, 70.87; H, 11.93.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: $\delta = 0.80\text{--}0.95$ (м, 6H, C(5,8)H₃), 1.00 (т, $J = 6.0$, 3H, C(10)H₃), 1.25–1.45 (м, 2H, C(4)H₂), 1.45–1.60 (м, 2H, C(7)H₂), 2.09 (т, $J = 6.0$, 2H, C(6)H₂), 2.16 (с, 3H, C(11)H₃), 2.26 (т, $J = 8.0$, 2H, C(3)H₂), 2.37 (q, $J = 8.0$, 2H, C(9)H₂). Спектр ЯМР ^{13}C : δ , м.д.: $\delta = 13.4$ (C(10)), 13.8, 14.3 (C(5,8)), 15.9 (C(11)), 22.1 (C(4)), 22.3 (C(7)), 27.1 (C(9)), 32.9 (C(3)), 34.4 (C(6)), 128.7 (C(1)), 143.5 (C(2)). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): = 186 (73) [M^+], 171 (41), 144 (23), 129 (49), 1116 (11), 101 (23), 95 (46), 87 (28), 81 (63), 79 (30), 67 (100), 55 (87), 41 (99). ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 2957, 2930, 2873, 2861, 1711, 1458, 1378, 1336, 1309, 1140, 956, 745.

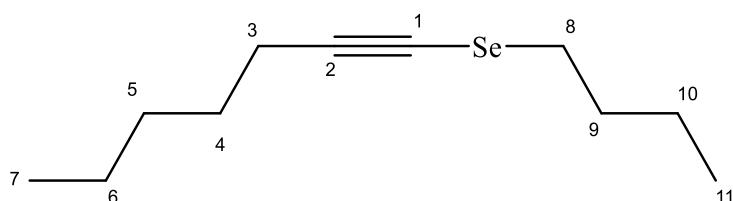
3.9 Методика получения 1-алкинилселенидов

В установленную на лабораторной магнитной мешалке двугорлую реакционную колбу объемом 120 мл, в токе азота, при $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ добавляли 30 мл тетрагидрофурана, терминальный ацетилен (10 ммоль), 4 мл (2,5 М раствор в гексане, 10 ммоль) *n*-BuLi и на протяжении 30 минут перемешивали при поддержании температуры $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. Затем реакционную смесь нагревали до $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ и добавляли 800 мг (10 ммоль) элементарного Se и на протяжении 5 часов перемешивали при кипячении. Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и добавляли 685 мг (5 ммоль) BuBr и перемешивали на протяжении еще 12 часов. Для обработки реакции, в реакционную смесь приливали 20 мл этилацетата. Полученный экстракт промывали 20 мл насыщенного раствора NH_4Cl , трижды промывали 20 мл воды и высушивали добавлением безводного MgSO_4 . Отфильтровывали полученный раствор от MgSO_4 через бумажный фильтр и концентрировали при пониженном давлении. Очищали сырой реакционный остаток с помощью колоночной хроматографии на силикагеле.

Бутил(гекс-1-ин-1-ил)селенид (39a)

Выход: 1800 мг, 83%. $R_f = 0,72$ (петролейный эфир), светло-коричневая маслянистая жидкость. $C_{10}H_{18}Se$. Вычислено (%): C, 55.30; H, 8.35. Найдено (%): C, 55.23; H, 8.29.

Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: $\delta = 0.91$ (т, $J = 5.0$ Гц, 3H, C(6)H₃), 0.95 (т, $J = 5.0$ Гц, 3H, C(10)H₃), 1.28-1.60 (м, 6H, C(4,5,9)H₂), 1.68-1.85 (м, 2H, C(8)H₂), 2.34 (т, $J = 6.9$ Гц, 2H, C(3)H₂), 2.75 (т, $J = 7.4$ Гц, 2H, C(7)H₂). Спектр ЯМР ^{13}C : δ , м.д.: $\delta = 13.50$ (C(10)), 13.56 (C(6)), 20.09 и 21.88 (C(5) и C(9)), 22.48 (C(7)), 28.56 (C(4)), 30.90 (C(8)), 32.14 (C(3)), 58.22 (C(1)), 100.33 (C(2)). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{отн}$ (%)): = 217 (1) [M⁺], 162 (2), 147 (2), 133 (6), 119 (10), 93 (7), 81 (100), 57 (31), 41 (45). ИК спектр, ν/cm^{-1} : 2958, 2872, 1463, 1378, 1257, 1200, 1095, 1044, 1006, 739, 635.

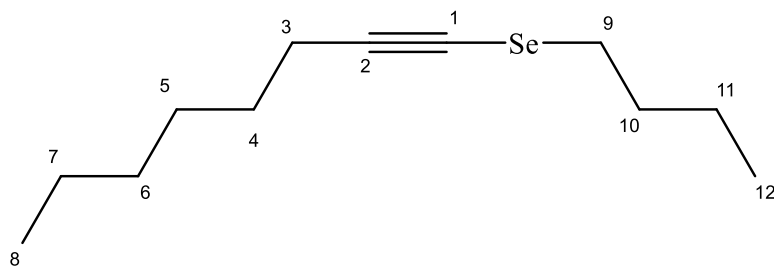
Бутил(гепт-1-ин-1-ил)селенид (39b)

Выход: 1825 мг, 79%. $R_f = 0,77$ (петролейный эфир), светло-коричневая маслянистая жидкость. $C_{11}H_{20}Se$. Вычислено (%): C, 57.14; H, 8.72. Найдено (%): C, 57.01; H, 8.68.

Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: $\delta = 0.90$ (т, $J = 5.3$ Гц, 3H, C(7)H₃), 0.95 (т, $J = 7.4$ Гц, 3H, C(11)H₃), 1.25-1.55 (м, 8H, C(4,5,6,10)H₂), 1.55-1.75 (м, 2H, C(9)H₂), 2.33 (т, $J = 7.4$ Гц, 2H, C(3)H₂), 2.75 (т, $J = 7.4$ Гц, 2H, C(8)H₂). Спектр ЯМР ^{13}C : δ , м.д.: $\delta = 13.52$ (C(11)), 13.97 (C(7)), 20.39 (C(3)), 22.20 и 22.50 и 31.01 (C(5,6,10)), 28.55 (C(4,8)), 32.17 (C(9)), 58.26 (C(1)), 100.38

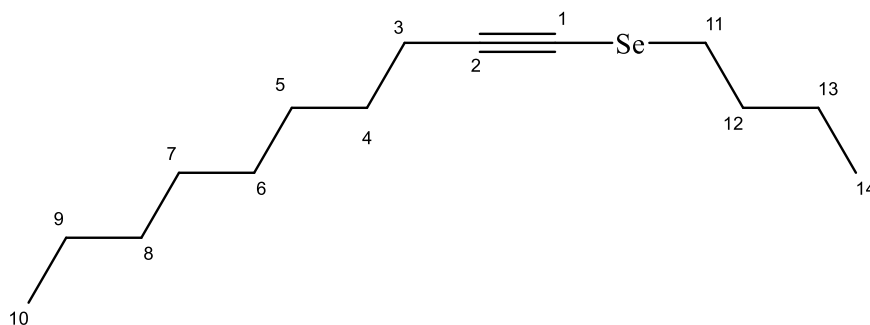
(C(2)). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)) = 231 (2) [M^+], 177 (4), 147 (5), 119 (13), 117 (8), 95 (100), 67 (25), 57 (43), 41 (60). ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 2957, 2929, 2871, 2858, 1463, 1378, 1257, 1199, 1095, 1045, 731, 636.

Бутил(окт-1-ин-1-ил)селенид (39с)



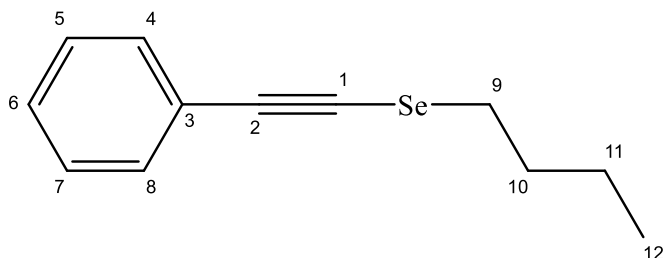
Выход: 2083 мг,
85%. R_f = 0,61
(петролейный эфир),
светло-коричневая
маслянистая жидкость.
 $C_{12}H_{22}Se$. Вычислено (%):
C, 58.76; H, 9.04. Найдено
(%): C, 58.61; H, 9.08.

Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: δ = 0.91 (т, J = 6.8 Гц, 3H, C(8)H₃), 0.95 (т, J = 7.4 Гц, 3H, C(12)H₃), 1.22-1.60 (м, 8H, C(4,5,6,9)H₂), 1.74-1.85 (м, 2H, C(10)H₂), 2.35 (т, J = 7.0 Гц, 2H, C(3)H₂), 2.77 (т, J = 7.4 Гц, 2H, C(9)H₂). Спектр ЯМР ^{13}C : δ , м.д.: δ = 13.51 (C(12)), 14.03 (C(8)), 20.42 (C(3)), 22.49 и 22.55 и 28.49 и 28.80 и 31.32 (C(4-7,11)), 28.59 (C(10)), 32.16 (C(9)), 58.21 (C(1)), 100.46 (C(2)). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)) = 245 (1) [M^+], 191 (4), 177 (5), 161 (13), 147 (7), 119 (24), 109 (48), 93 (22), 79 (45), 67 (78), 57 (41), 41 (100). ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 2959, 2927, 2871, 2858, 1460, 1378, 1268, 1200, 1095, 1048, 1040, 731, 636.

Бутил(дец-1-ин-1-ил)селенид (39d)

Выход: 1911
мг, 70%. $R_f = 0,67$
(петролейный эфир),
светло-коричневая
маслянистая
жидкость. $C_{14}H_{26}Se$.
Вычислено (%): С,
61.52; Н, 9.59.
Найдено (%): С,
61.47; Н, 9.48.

Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: $\delta = 0.90$ (т, $J = 6.9$ Гц, 3H, C(10)H₃), 0.94 (т, $J = 7.5$ Гц, 3H, C(14)H₃), 1.15-1.40 (м, 10H, C(5-9)H₂), 1.40-1.45 (м, 2H, C(13)H₂), 1.45-1.55 (м, 2H, C(4)H₂), 1.68-1.80 (м, 2H, C(12)H₂), 2.13 (т, $J = 7.8$ Гц, 2H, C(3)H₂), 2.64 (т, $J = 7.5$ Гц, 2H, C(11)H₂). Спектр ЯМР ^{13}C : δ , м.д.: $\delta = 13.44$ (C(14)), 14.00 (C(10)), 20.35 (C(3)), 22.43 и 28.78 и 29.04 и 29.15 и 31.78 (C(4-9)), 22.60 (C(13)), 28.48 (C(11)), 32.12 (C(12)), 58.20 (C(1)), 100.32 (C(2)). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{отн}$ (%)): = 273 (2) [M^+], 217 (6), 177 (14), 162 (4), 147 (8), 135 (19), 119 (20), 107 (20), 95 (75), 81 (100), 67 (70), 57 (51), 41 (87). ИК спектр, ν/cm^{-1} : 2957, 2927, 2855, 1464, 1378, 1257, 1200, 722, 635.

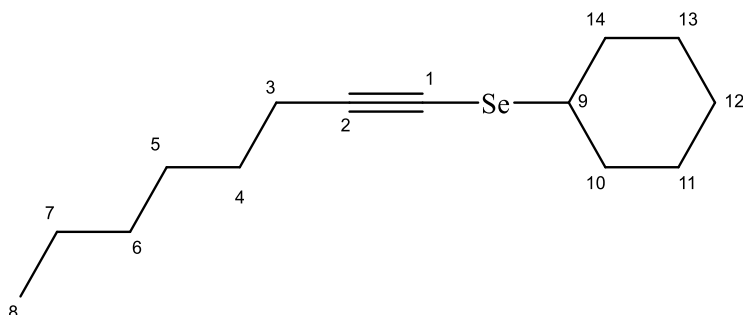
Бутил(фенилэтинил)селенид (39e)

Выход: 2109 мг, 89%. $R_f =$
0,76 (петролейный эфир), светло-
коричневая маслянистая
жидкость. $C_{12}H_{14}Se$. Вычислено
(%): С, 60.76; Н, 5.95. Найдено
(%): С, 60.63; Н, 6.07.

Данные ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии для

бутил(фенилэтинил)селенида полностью согласуются с литературными данными [183]. ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 3058, 3030, 2958, 2930, 2871, 2157, 1587, 1463, 1441, 1257, 1202, 1096, 755, 690.

Циклогексил(окт-1-ин-1-ил)селенид (39f)



Выход: 1924 мг, 71%.

$R_f = 0,84$ (петролейный эфир), светло-коричневая маслянистая жидкость.

$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{Se}$. Вычислено (%): C, 61.98; H, 8.92. Найдено (%): C, 61.87; H, 8.88.

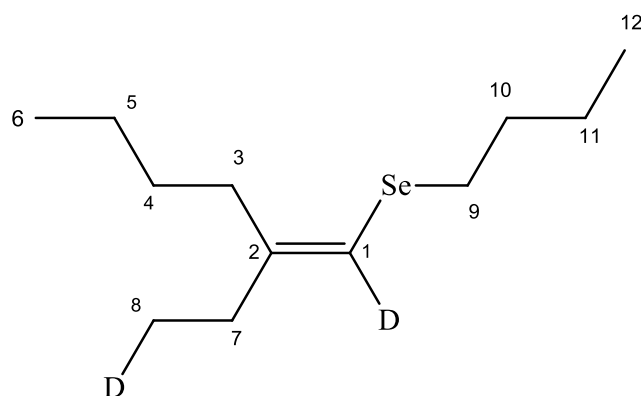
Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: $\delta = 0.91$ (т, $J = 7.0$ Гц, 3H, C(8)H₃), 1.24-1.37 (м, 6H, C(6,7,12)H₂ и 2H, C(11,13)H_A), 1.37-1.50 (м, 2H, C(5)H₂), 1.50-1.60 (м, 2H, C(4)H₂), 1.60-1.70 (м, 2H, C(10,14)H_A), 1.70-1.85 (м, 2H, C(11,13)H_B), 2.05-2.15 (м, 2H, C(10,14)H_B) 2.37 (т, $J = 7.1$ Гц, 2H, C(7)H₂), 3.10-3.20 (м, 1H, C(9)H). Спектр ЯМР ^{13}C : δ , м.д.: $\delta = 14.04$ (C(8)), 20.50 (C(3)), 22.57 и 31.33 (C(6,7)), 25.51 (C(12)), 26.85 (2C, C(11,13)), 28.52 (C(5)), 28.87 (C(4)), 33.91 (2C, C(10,14)), 43.42 (C(9)), 57.73 (C(1)), 102.04 (C(2)). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)) = 271 (1) [M^+], 190 (3), 148 (3), 135 (3), 109 (40), 95 (11), 83 (70), 67 (43), 55 (100), 41 (43). ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 2930, 2854, 1449, 1378, 1257, 1182, 992, 885, 725, 681.

3.10 Методика Cr_2ZrCl_2 -катализируемой реакции 2-алюминийэтилалюминирования 1-алкинилселенидов

В установленную на лабораторной магнитной мешалке двугорлую реакционную колбу объемом 30 мл, в токе агрона, при комнатной температуре, добавляли 5 мл гексана, 117 мг (0,40 ммоль) Cr_2ZrCl_2 , 1-алкинилселенид (2 ммоль), 1,2 мл (8 ммоль) Et_3Al и на протяжении 8 часов

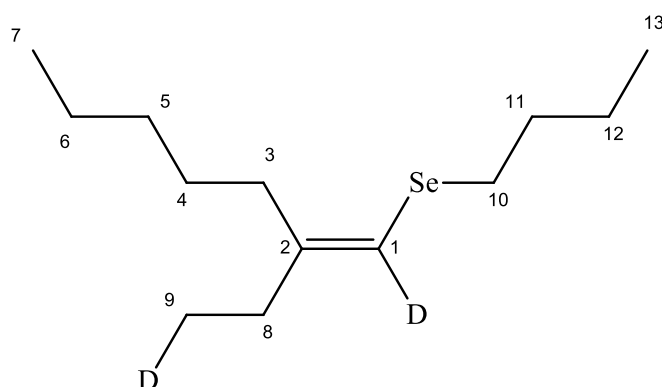
перемешивали при 40°C. Для обработки реакции, в реакционную смесь при 0 °C приливали 10 мл гексана, и по каплям добавляли 3 мл D₂O или 5 мл H₂O. Для экстракции, неорганический слой трижды промывали 10 мл Et₂O. Объединенные экстракты обрабатывали 20 мл насыщенного раствора NaCl и высушивали добавлением безводного MgSO₄. Отфильтровывали полученный раствор от MgSO₄ через бумажный фильтр и концентрировали при пониженном давлении. Очищали сырой реакционный остаток с помощью колоночной хроматографии на силикагеле.

(Z)-Бутил(2-(этил-2-*d*)гекс-1-ен-1-ил-1-*d*)селенид (41a)



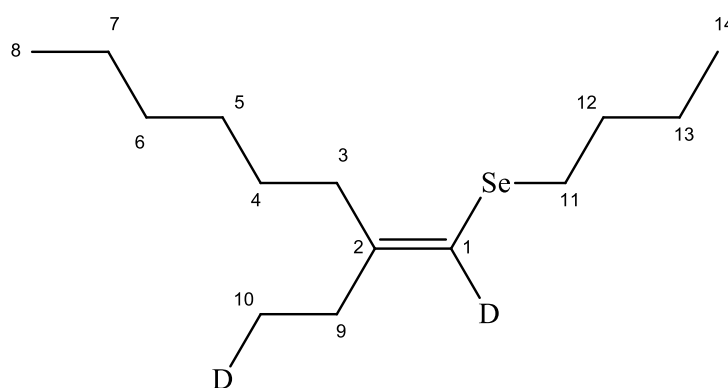
Выход: 403 мг, 81%. R_f = 0,89 (петролейный эфир), светло-коричневая маслянистая жидкость. $C_{12}H_{22}D_2Se$.
Вычислено (%): C, 57.82.
Найдено (%): C, 57.67.

Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: δ = 0.94 (т, J = 7.2 Гц, 3H, C(6)H₃), 0.94 (т, J = 7.4 Гц, 3H, C(12)H₃), 1.04 (т, J = 7.4 Гц, 2H, C(8)H₂D), 1.26-1.50 (м, 6H, C(4,5,11)H₂), 1.65-1.75 (м, 2H, C(10)H₂), 2.08-2.18 (м, 4H, C(3,7)H₂), 2.67 (т, J = 7.4 Гц, 2H, C(9)H₂). Спектр ЯМР ¹³C: δ, м.д.: δ = 12.28 (т, C(8), ¹ J_{CD} = 19.0 Гц), 13.61 (C(12)), 14.04 (C(6)), 22.74, 22.89 (C(5,11)), 26.24 (C(9)), 29.86 (C(7)), 29.96 (C(4)), 32.90 (C(10)), 34.01 (C(3)), 145.76 (C(2)). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{отн}$ (%)): = 249 (26) [M⁺], 207 (25), 193 (16), 163 (4), 151 (17), 135 (25), 111 (43), 96 (14), 70 (100), 55 (62), 41 (88). ИК спектр, ν/cm^{-1} : 2958, 2929, 2872, 2858, 1458, 1378, 1295, 1258, 1104, 872.

(Z)-Бутил(2-(этил-2-d)гепт-1-ен-1-ил-1-d)селенид (41b)

Выход: 400 мг, 76%. $R_f = 0,77$ (петролейный эфир), светло-коричневая маслянистая жидкость. $C_{13}H_{24}D_2Se$.
 Вычислено (%): C, 59.30.
 Найдено (%): C, 59.11.

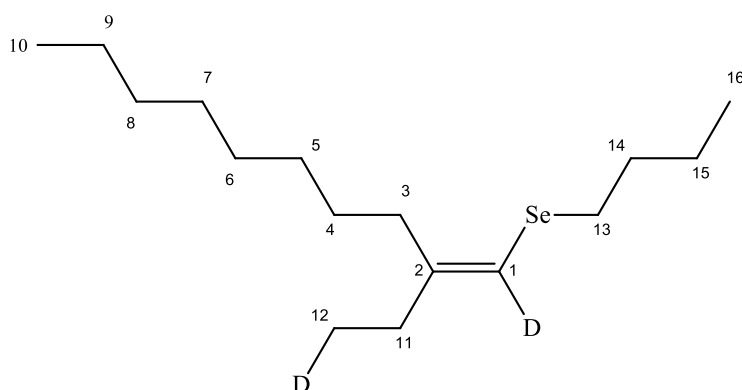
Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: $\delta = 0.93$ (т, $J = 7.6$ Гц, 3H, C(7)H₃), 0.94 (т, $J = 7.2$ Гц, 3H, C(13)H₃), 1.04 (т, $J = 7.4$ Гц, 2H, C(9)H₂D), 1.24-1.38 (м, 4H, C(5,6)H₂), 1.38-1.49 (м, 4H, C(4,12)H₂), 1.66-1.77 (м, 2H, C(11)H₂), 2.05-2.17 (м, 4H, C(3,8)H₂), 2.66 (т, $J = 7.4$ Гц, 2H, C(10)H₂). Спектр ЯМР ^{13}C : δ , м.д.: $\delta = 12.28$ (т, C(9)), $^1J_{CD} = 19,0$ Гц), 13.59 (C(13)), 14.05 (C(7)), 22.57, 31.80 (C(5,6)), 22.88, 27.42 (C(4,12)), 26.23 (C(10)), 29.93, 34.21 (C(3,8)), 32.90 (C(11)), 145.82 (C(2)). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{отн}$ (%)): = 263 (2) [M^+], 236 (<1), 207 (3), 149 (2), 135 (3), 95 (4), 69 (11), 55 (9), 40 (100). ИК спектр, ν/cm^{-1} : 2958, 2928, 2872, 2858, 1463, 1378, 1257, 1200, 900, 726.

(Z)-Бутил(2-(этил-2-d)окт-1-ен-1-ил-1-d)селенид (41c)

Выход: 371 мг, 67%. $R_f = 0,85$ (петролейный эфир), светло-коричневая маслянистая жидкость. $C_{14}H_{26}D_2Se$. Вычислено (%): C, 60.63. Найдено (%): C, 60.68.

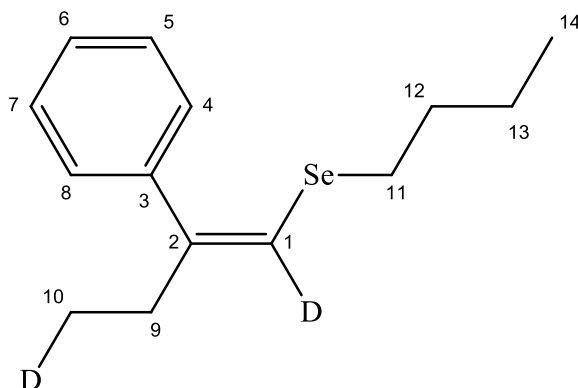
Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: $\delta = 0.91$ (т, $J = 7.3$ Гц, 3H, C(8)H₃), 0.94 (т, $J = 7.3$ Гц, 3H, C(14)H₃), 1.04 (т, 2H, C(10)H₂D, $J = 7.4$), 1.25-1.38 (м, 6H, C(5-7)H₂), 1.37-1.50 (м, 4H, C(4,13)H₂), 1.63-1.77 (м, 2H, C(12)H₂), 1.08-2.20 (м, 4H, C(3,9)H₂), 2.66 (т, $J = 7.4$ Гц, 2H, C(11)H₂). Спектр ЯМР ^{13}C : δ , м.д.: $\delta = 12.28$ (т, C(10), $^1J_{\text{CD}} = 19.0$ Гц), 13.59 (C(14)), 14.10 (C(8)), 22.63, 29.30, 31.75 (C(5-7)), 22.88, 27.72 (C(4,13)), 26.24 (C(11)), 29.95, 34.27 (C(3,9)), 32.90 (C(12)), 145.86 (C(2)). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): = 277 (46) [M^+], 206 (18), 150 (12), 135 (14), 96 (31), 68 (54), 41 (100). ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 2959, 2927, 2872, 2856, 1460, 1378, 1258, 902, 786, 723.

(Z)-Бутил(2-(этил-2-*d*)дец-1-ен-1-ил-1-*d*)селенид (41d)



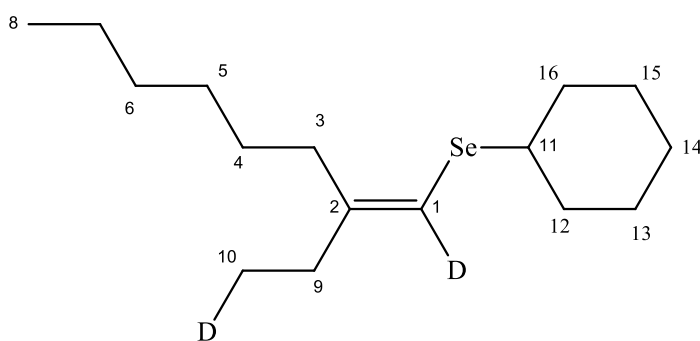
Выход: 519 мг, 85%. $R_f = 0.73$ (петролейный эфир), светло-коричневая маслянистая жидкость. $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{D}_2\text{Se}$. Вычислено (%): C, 62.92. Найдено (%): C, 63.03.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: $\delta = 0.90$ (т, $J = 7.2$ Гц, 3H, C(10)H₃), 0.94 (т, $J = 7.5$ Гц, 3H, C(16)H₃), 1.04 (т, $J = 7.3$ Гц, 2H, C(12)H₂D), 1.15-1.35 (м, 10H, C(5-9)H₂), 1.35-1.50 (м, 4H, C(4,15)H₂), 1.60-1.76 (м, 2H, C(14)H₂), 2.00-2.20 (м, 4H, C(3,11)H₂), 2.66 (т, $J = 7.4$, 2H, C(13)H₂). Спектр ЯМР ^{13}C : δ , м.д.: $\delta = 12.28$ (т, C(12), $^1J_{\text{CD}} = 19.0$ Гц), 13.60 (C(16)), 14.12 (C(10)), 22.69, 29.29, 29.50, 29.64, 31.91 (C(5-9)), 22.88, 27.75 (C(4,15)), 26.22 (C(13)), 29.86, 34.27 (C(3,11)), 32.90 (C(14)), 145.82 (C(2)). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): = 305 (8) [M^+], 249 (2), 207 (7), 165 (2), 135 (9), 110 (9), 82 (21), 71 (23), 55 (51), 41 (100). ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 2958, 2927, 2872, 2855, 2176, 1378, 1342, 1259, 900, 737.

(Z)-Бутил(2-фенилбут-1-ен-1-ил-1,4-*d*₂)селенид (41e)

Выход: 393 мг, 73%. R_f = 0,69 (петролейный эфир), светло-коричневая маслянистая жидкость. $C_{14}H_{18}D_2Se$. Вычислено (%): C, 62.44. Найдено (%): C, 62.28.

Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: δ = 0.96 (т, J = 7.3 Гц, 3H, C(14)H₃), 1.07 (т, J = 7.4 Гц, 2H, C(10)H₂D), 1.40-1.56 (м, 2H, C(13)H₂), 1.70-1.85 (м, 2H, C(12)H₂), 2.54 (т, J = 7.4 Гц, 2H, C(9)H₂), 2.69 (т, J = 7.4 Гц, 2H, C(11)H₂), 7.20-7.50 (м, 5H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C : δ , м.д.: δ = 12.28 (т, C(10), $^1J_{CD}$ = 19,0 Гц), 13.63 (C(14)), 22.91 (C(13)), 26.87 (C(11)), 32.41 (C(9)), 32.83 (C(12)), 127.18 (C(6)), 127.63 (C(5,7)), 128.24 (C(4,8)), 141.46 (C(3)), 144.14 (C(2)). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{отн}$ (%)) = 269 (56) [M^+], 212 (16), 196 (8), 184 (38), 132 (100), 116 (66), 92 (60), 77 (28), 57 (20), 41 (5). ИК спектр, ν/cm^{-1} : 2960, 2929, 2871, 1599, 1508, 1460, 1441, 1284, 1202, 767, 699.

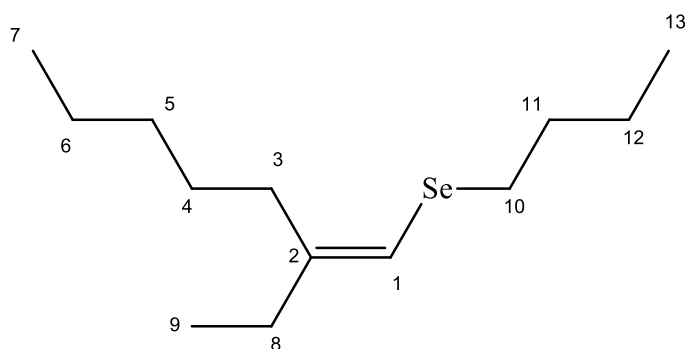
(Z)-Циклогексил(2-(этил-2-*d*)окт-1-ен-1-ил-1-*d*)селенид (41f)

Выход: 539 мг, 89%. R_f = 0,74 (петролейный эфир), светло-коричневая маслянистая жидкость. $C_{16}H_{28}D_2Se$. Вычислено (%): C, 63.34. Найдено (%): C, 63.12.

Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: δ = 0.91 (т, J = 6.8 Гц, 3H, C(8)H₃), 1.07 (т, J = 7.2 Гц, 2H, C(10)H₂D), 1.20-1.45 (м, 10H, C(4-7,14)H₂, 2H, C(13,15)H_A), 1.45-1.65 (м, 2H, C(12,16)H_A), 1.65-1.85 (м, 2H, C(13,15)H_B), 2.00-2.10 (м, 2H, C(12,16)H_B), 2.00-2.20 (м, 4H, C(3,9)H₂), 2.29-3.10 (м, 1H, C(11)H). Спектр ЯМР ^{13}C : δ , м.д.: δ = 12.39 (т, C(10), $^1J_{CD}$ = 19,0 Гц), 14.12 (C(8)), 22.65 (C(7)),

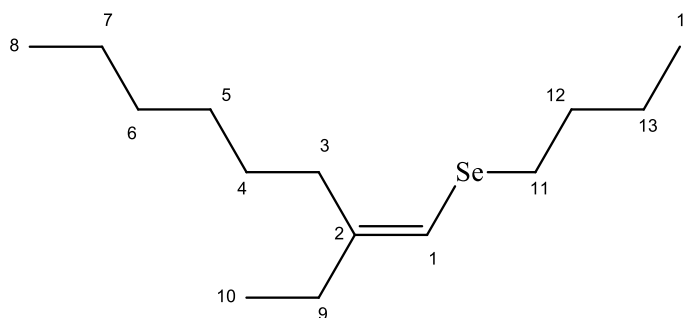
25.81, 27.82, 31.76 (C(4-6)), 26.86 (2C, C(13,15)), 29.33 (C(14)), 30.02 (C(9)), 34.31 (C(3)), 34.51 (2C, C(12,16)), 41.21 (C(11)), 146.56 (C(2)). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): = 303 (7) [M^+], 222 (33), 192 (2), 151 (6), 110 (3), 83 (43), 71 (47), 55 (100), 41 (62). ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 2956, 2927, 2853, 2176, 1448, 1257, 1183, 1105, 993, 884, 724.

(Z)-Бутил(2-этилгепт-1-ен-1-ил)селенид (42b)



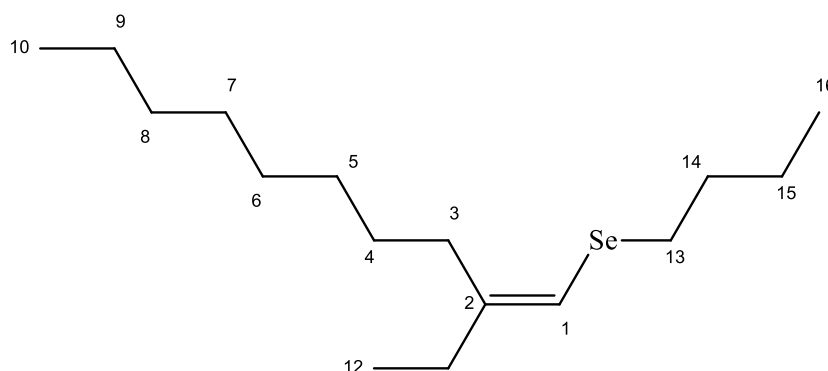
Выход: 407 мг, 78%. R_f = 0,89 (петролейный эфир), светло-коричневая маслянистая жидкость. $C_{13}H_{26}Se$. Вычислено (%): C, 59.75; H, 10.03. Найдено (%): C, 59.90; H, 10.00.

Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: δ = 0.92 (т, J = 7.5 Гц, 3H, C(7)H₃), 0.94 (т, J = 7.5 Гц, 3H, C(13)H₃), 1.04 (т, J = 7.5 Гц, 3H, C(9)H₃), 1.24-1.38 (м, 4H, C(5,6)H₂), 1.38-1.48 (м, 4H, C(4,12)H₂), 1.66-1.77 (м, 2H, C(11)H₂), 2.06-2.17 (м, 4H, C(3,8)H₂), 2.67 (т, J = 7.5 Гц, 2H, C(10)H₂), 5.89 (с, 1H, C(1)H). Спектр ЯМР ^{13}C : δ , м.д.: δ = 12.58 (C(9)), 13.59 (C(13)), 14.05 (C(7)), 22.57, 31.81 (C(5,6)), 22.88, 27.42 (C(4,12)), 26.29 (C(10)), 30.01, 34.24 (C(3,8)), 32.90 (C(11)), 112.07 (C(1)), 145.92 (C(2)). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): = 261 (14) [M^+], 205 (2), 149 (4), 123 (7), 107 (4), 95 (8), 69 (45), 55 (33), 40 (100). ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 2959, 2927, 2872, 2856, 1617, 1459, 1377, 1258, 1199, 814, 731.

(Z)-Бутил(2-этилокт-1-ен-1-ил)селенид (42c)

Выход: 400 мг, 69%. $R_f = 0,76$ (петролейный эфир), светло-коричневая маслянистая жидкость. $C_{14}H_{28}Se$. Вычислено (%): C, 61.07; H, 10.25. Найдено (%): C, 60.81; H, 10.16.

Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: $\delta = 0.91$ (т, $J = 7.3$ Гц, 3H, C(8)H₃), 0.94 (т, $J = 7.3$ Гц, 3H, C(14)H₃), 1.04 (т, $J = 7.4$ Гц, 3H, C(10)H₃), 1.25-1.37 (м, 6H, C(5-7)H₂), 1.37-1.50 (м, 4H, C(4,13)H₂), 1.64-1.76 (м, 2H, C(12)H₂), 1.08-2.20 (м, 4H, C(3,9)H₂), 2.66 (т, $J = 7.4$ Гц, 2H, C(11)H₂), 5.88 (с, 1H, C(1)H). Спектр ЯМР ^{13}C : δ , м.д.: $\delta = 12.59$ (C(10)), 13.59 (C(14)), 14.10 (C(8)), 22.63, 29.30, 31.75 (C(5-7)), 22.88, 27.72 (C(4,13)), 26.29 (C(11)), 30.02, 34.30 (C(3,9)), 32.90 (C(12)), 112.06 (C(1)), 145.94 (C(2)). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{отн}$ (%)) = 275 (24) [M^+], 220 (8), 206 (16), 150 (11), 135 (14), 96 (30), 68 (53), 55 (52). ИК спектр, ν/cm^{-1} : 2959, 2927, 2857, 1459, 1378, 1256, 1077, 1056, 880, 792, 724.

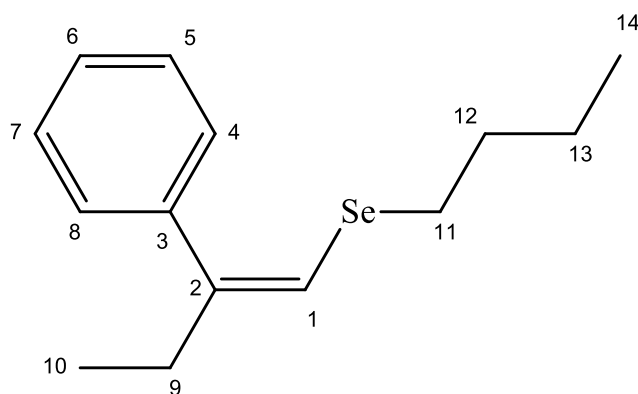
(Z)-Бутил(2-этилдец-1-ен-1-ил)селенид (42d)

Выход: 509 мг, 84%. $R_f = 0,81$ (петролейный эфир), светло-коричневая маслянистая жидкость. $C_{16}H_{32}Se$. Вычислено (%): C, 63.34; H, 10.63. Найдено (%): C, 63.40; H, 10.56.

Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: $\delta = 0.90$ (т, $J = 7.2$ Гц, 3H, C(10)H₃), 0.94 (т, $J = 7.6$ Гц, 3H, C(16)H₃), 1.04 (т, $J = 7.4$ Гц, 3H, C(12)H₃), 1.15-1.35 (м, 10H, C(5-

9)H₂), 1.35-1.50 (м, 4H, C(4,15)H₂), 1.60-1.76 (м, 2H, C(14)H₂), 2.00-2.20 (м, 4H, C(3,11)H₂), 2.66 (т, $J = 7.4$ Гц, 2H, C(13)H₂), 5.88 (с, 1H, C(1)H). Спектр ЯМР ¹³C: δ , м.д.: $\delta = 12.59$ (C(12)), 13.60 (C(16)), 14.12 (C(10)), 22.69, 29.30, 29.51, 29.64, 31.91 (C(5-9)), 22.89, 27.75 (C(4,15)), 26.29 (C(13)), 30.02, 34.29 (C(3,11)), 32.90 (C(14)), 112.06 (C(1)), 145.90 (C(2)). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): = 303 (5) [M⁺], 247 (5), 205 (2), 149 (1), 109 (21), 95 (35), 81 (38), 69 (76), 55 (86), 41 (100). ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 2959, 2926, 2872, 2855, 1730, 1462, 1257, 1199, 794, 783, 722.

(Z)-Бутил(2-фенилбут-1-ен-1-ил)селенид (42e)



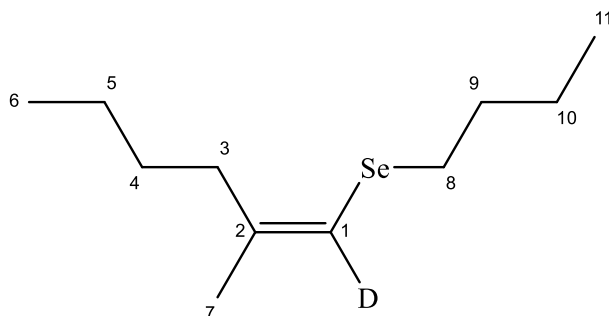
Выход: 352 мг, 66%. $R_f = 0,72$ (петролейный эфир), светло-коричневая маслянистая жидкость. C₁₄H₂₀Se. Вычислено (%): C, 62.91; H, 7.54. Найдено (%): C, 62.70; H, 7.40.

Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: $\delta = 0.99$ (т, $J = 7.4$ Гц, 3H, C(14)H₃), 1.11 (т, $J = 7.4$ Гц, 3H, C(10)H₃), 1.40-1.56 (м, 2H, C(13)H₂), 1.70-1.85 (м, 2H, C(12)H₂), 2.56 (кв, $J = 7.3$, 2H, C(9)H₂), 2.72 (т, $J = 7.4$ Гц, 2H, C(11)H₂), 6.33 (с, 1H, C(1)H), 7.20-7.50 (м, 5H, Ph). Спектр ЯМР ¹³C: δ , м.д.: $\delta = 13.33$ (C(10)), 13.68 (C(14)), 22.95 (C(13)), 26.96 (C(11)), 32.53 (C(9)), 32.87 (C(12)), 116.35 (C(1)), 127.21 (C(6)), 127.66 (C(5,7)), 128.27 (C(4,8)), 141.46 (C(3)), 144.23 (C(2)). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): = 267 (6) [M⁺], 211 (22), 183 (38), 131 (100), 115 (74), 91 (83), 77 (29), 57 (17), 41 (100). ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 2962, 2930, 2872, 2245, 1598, 1492, 1460, 1441, 1323, 1259, 909, 770, 733, 697.

3.11 Методика Cr_2ZrCl_2 -катализируемой реакции метилалюминирования 1-алкинилселенидов

В установленную на лабораторной магнитной мешалке двугорлую реакционную колбу объемом 30 мл, в токе азота, при комнатной температуре, добавляли 5 мл CH_2Cl_2 , 117 мг (0,40 ммоль) Cr_2ZrCl_2 и 0,57 мл (6 ммоль) Me_3Al . В полученную смесь реагентов добавляли 1-алкинилселенид (2 ммоль) и на протяжении 4 часов перемешивали при 40 °С. Для обработки реакции, в реакционную смесь при 0 °С приливали 10 мл гексана, и по каплям добавляли 3 мл D_2O или 5 мл H_2O . Для экстракции, неорганический слой трижды промывали 10 мл Et_2O . Объединенные экстракты обрабатывали 20 мл насыщенного раствора NaCl и высушивали добавлением безводного MgSO_4 . Отфильтровывали полученный раствор от MgSO_4 через бумажный фильтр и концентрировали при пониженном давлении. Очищали сырой реакционный остаток с помощью колоночной хроматографии на силикагеле.

(Z)-Бутил(2-метилгекс-1-ен-1-ил-1-d)селенид (49a)

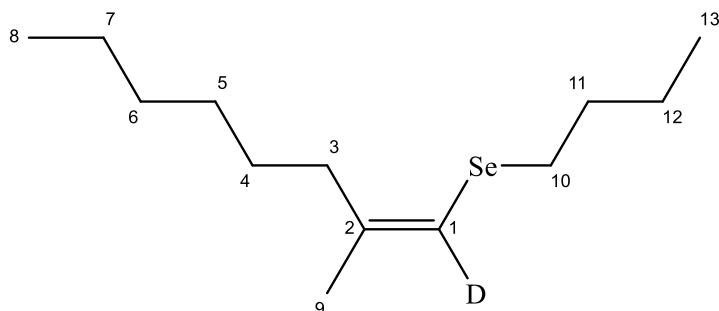


Выход: 374 мг, 80%. $R_f = 0,87$ (петролейный эфир), светло-коричневая маслянистая жидкость. $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{DSe}$. Вычислено (%): C, 56.40. Найдено (%): C, 56.31.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: $\delta = 0.94$ (т, $J = 7.3$ Гц, 6H, C(6,11) H_3), 1.24-1.48 (м, 4H, C(4,5) H_2), 1.65-1.75 (м, 2H, C(9) H_2), 1.80 (с, 3H, C(7) H_3), 2.14 (т, $J = 8.0$ Гц, 2H, C(3) H_2), 2.64 (т, $J = 8.0$ Гц, 2H, C(8) H_2). Спектр ЯМР ^{13}C : δ , м.д.: $\delta = 13.60$ (C(11)), 14.04 (C(6)), 22.56 (C(5)), 22.89 (C(10)), 23.51 (C(7)), 26.26 (C(8)), 29.66 (C(4)), 32.92 (C(9)), 35.35 (C(3)), 140.62. Масс-спектр (ЭУ, 70

эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): = 235 (54) [M^+], 192 (5), 178 (13), 150 (5), 136 (11), 110 (7), 96 (32), 73 (16), 56 (53), 40 (100). ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 2958, 2928, 2872, 2859, 2872, 2859, 1464, 1442, 1377, 1199, 780, 676.

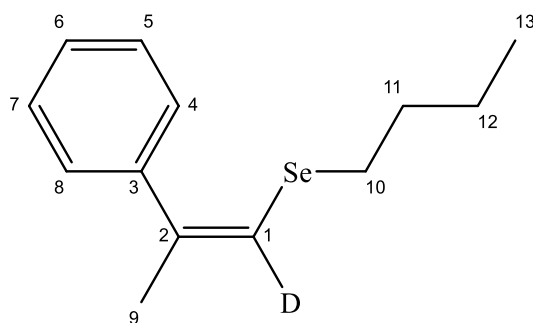
(Z)-Бутил(2-метилокт-1-ен-1-ил-1-d)селенид (49b)



Выход: 393 мг, 75%. R_f = 0,78 (петролейный эфир), светло-коричневая маслянистая жидкость. $C_{13}H_{25}DSe$. Вычислено (%): C, 59.52. Найдено (%): C, 59.66.

Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: δ = 0.91 (т, J = 7.4 Гц, 3H, C(8)H₃), 0.94 (т, J = 7.4 Гц, 3H, C(13)H₃), 1.24-1.40 (м, 6H, C(5-7)H₂), 1.40-1.50 (м, 4H, C(4,12)H₂), 1.65-1.76 (м, 2H, C(11)H₂), 1.80 (с, 3H, C(9)H₃), 2.14 (т, J = 7.8 Гц, 2H, C(3)H₂), 2.65 (т, J = 7.5 Гц, 2H, C(10)H₂). Спектр ЯМР ^{13}C : δ , м.д.: δ = 13.60 (C(13)), 14.11 (C(8)), 22.63, 29.12, 31.77 (C(5-7)), 22.89 (C(12)), 23.52 (C(9)), 26.27 (C(10)), 27.42 (C(4)), 32.93 (C(11)), 35.62 (C(3)), 140.72 (C(2)). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): = 262 (3) [M^+], 246 (4), 205 (10), 191 (17), 163 (<1), 149 (9), 135 (35), 109 (22), 95 (14), 81 (35), 69 (59), 55 (64), 41 (100). ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 2960, 2930, 2858, 2254, 1715, 1459, 1378, 908, 734, 651.

(Z)-Бутил(2-фенилпроп-1-ен-1-ил-1-d)селенид (49с)

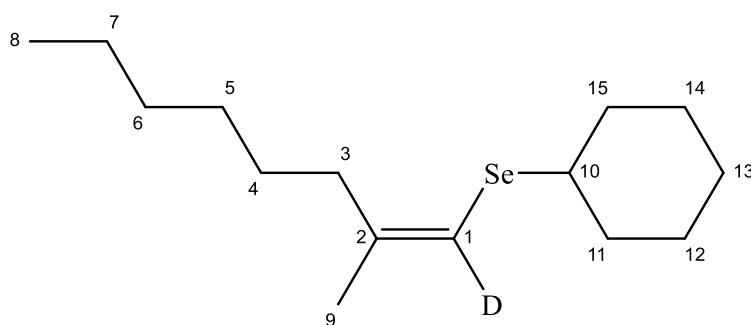


Выход: 474 мг, 66%. R_f = 0,65 (петролейный эфир), светло-коричневая маслянистая жидкость. $C_{13}H_{17}DSe$. Вычислено (%): C, 61.41. Найдено (%): C, 61.48.

Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: δ = 0.98 (т, J = 7.4 Гц, 3H, C(13)H₃), 1.40-1.56 (м,

2H, C(12)H₂), 1.70-1.85 (м, 2H, C(11)H₂), 2.24 (с, 3H, C(9)H₃), 2.72 (т, $J = 7.4$ Гц, 2H, C(10)H₂), 7.20-7.50 (м, 5H, Ph). Спектр ЯМР ¹³C: δ , м.д.: $\delta = 13.68$ (C(13)), 22.95 (C(12)), 25.68 (C(10)), 27.30 (C(9)), 32.86 (C(11)), 127.21 (C(5,7)), 127.24 (C(6)), 128.21 (C(4,8)), 137.28 (C(3)), 141.80 (C(2)). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z (I_{отн} (%)) = 254 (95) [M⁺], 197 (45), 183 (50), 115 (100), 91 (28), 77 (15), 57 (16), 40 (100). ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 2958, 2928, 2871, 2858, 1599, 1492, 1462, 1440, 1377, 1259, 1202, 1080, 1028, 764, 699.

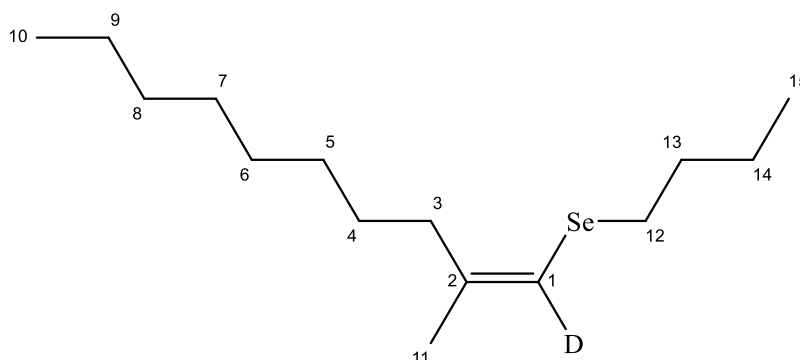
(Z)-Бутил(2-циклогексилпроп-1-ен-1-ил-1-d)селенид (49d)



Выход: 478 мг, 83%.

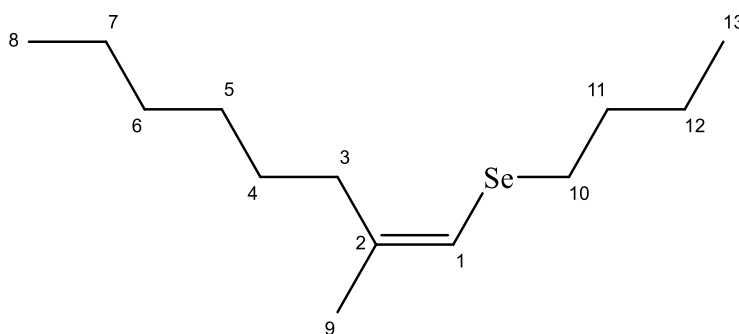
$R_f = 0,84$ (петролейный эфир), светло-коричневая маслянистая жидкость. C₁₅H₂₇DSe. Вычислено (%): C, 62.48. Найдено (%): C, 62.35.

Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: $\delta = 0.91$ (т, $J = 6.4$ Гц, 3H, C(8)H₃), 1.20-1.48 (м, 10H, C(4-7,13)H₂, 2H, C(12,14)H_A), 1.48-1.65 (м, 2H, C(11,15)H_A), 1.65-1.80 (м, 2H, C(12,14)H_B), 1.81 (с, 3H, C(9)H₃), 2.00-2.10 (м, 2H, C(11,15)H_B), 2.15 (т, $J = 6.4$ Гц, 2H, C(3)H₂), 2.29-3.10 (м, 1H, C(10)H). Спектр ЯМР ¹³C: δ , м.д.: $\delta = 14.11$ (C(8)), 22.64 (C(7)), 23.65 (C(9)), 25.80, 27.51, 31.78 (C(4-6)), 26.86 (2C, C(12,14)), 29.14 (C(13)), 34.51 (2C, C(11,15)), 35.65 (C(3)), 41.23 (C(10)), 141.45 (C(2)). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z (I_{отн} (%)) = 289 (6) [M⁺], 207 (11), 137 (5), 123 (1), 96 (2), 83 (8), 70 (5), 55 (19), 40 (100). ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 2955, 2927, 2853, 1447, 1257, 1183, 993, 724.

(Z)-Бутил(2-метилдец-1-ен-1-ил-1-d)селенид (49e)

Выход: 400 мг,
69%. $R_f = 0,77$
(петролейный эфир),
светло-коричневая
маслянистая жидкость.
 $C_{15}H_{29}DSe$. Вычислено
(%): C, 62.05. Найдено
(%): C, 61.97.

Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: $\delta = 0.905$ (т, $J = 7.2$ Гц, 3H, C(10) H_3), 0.94 (т, $J = 7.2$ Гц, 3H, C(15) H_3), 1.23-1.38 (м, 10H, C(5-9) H_2), 1.38-1.50 (м, 4H, C(4,14) H_2), 1.65-1.78 (м, 2H, C(13) H_2), 1.80 (с, 3H, C(11) H_3), 2.14 (т, $J = 7.6$ Гц, 2H, C(3) H_2), 2.65 (т, $J = 7.4$ Гц, 2H, C(12) H_2). Спектр ЯМР ^{13}C : δ , м.д.: $\delta = 13.59$ (C(15)), 14.11 (C(10)), 22.68 (C(11)), 22.89, 29.28, 29.46, 29.52, 31.90 (C(5-9)), 23.51, 27.45 (C(4,14)), 26.27 (C(12)), 32.93 (C(13)), 35.61 (C(3)), 140.71 (C(2)). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{отн}$ (%)): = 290 (11) [M^+], 234 (15), 192 (43), 177 (5), 150 (11), 136 (37), 110 (21), 96 (35), 81 (43), 67 (35), 55 (79), 41 (100). ИК спектр, ν/cm^{-1} : 2958, 2926, 2855, 1464, 1376, 1258, 1200, 1115, 928, 780, 722, 629.

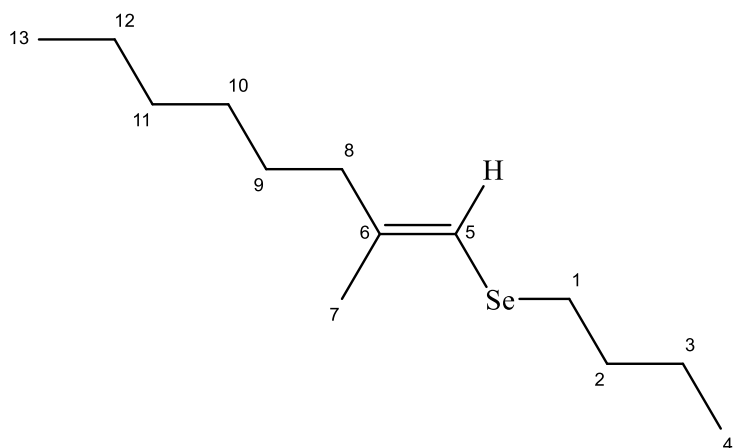
(Z)-Бутил(2-метилокт-1-ен-1-ил)селенид (50b)

Выход: 376 мг, 72%.
 $R_f = 0,89$ (петролейный
эфир), светло-коричневая
маслянистая жидкость.
 $C_{13}H_{26}Se$. Вычислено (%): C,
59.75; H, 10.03. Найдено
(%): C, 59.71; H, 10.16.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: $\delta = 0.91$ (т, $J = 7.4$ Гц, 3H, C(8)H₃), 0.94 (т, $J = 7.4$ Гц, 3H, C(13)H₃), 1.24-1.39 (м, 6H, C(5-7)H₂), 1.39-1.50 (м, 4H, C(4,12)H₂), 1.65-1.75 (м, 2H, C(11)H₂), 1.80 (с, 3H, C(9)H₃), 2.14 (т, $J = 7.8$ Гц, 2H, C(3)H₂), 2.65 (т, $J = 7.5$ Гц, 2H, C(10)H₂), 5.89 (с, 1H, C(1)H). Спектр ЯМР ^{13}C : δ , м.д.: $\delta = 13.59$ (C(13)), 14.10 (C(8)), 22.63, 29.12, 31.77 (C(5-7)), 22.89 (C(12)), 23.58 (C(9)), 26.32 (C(10)), 27.42 (C(4)), 32.93 (C(11)), 35.66 (C(3)), 113.06 (C(1)), 140.79 (C(2)). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): = 261 (2) [M^+], 246 (3), 205 (6), 191 (17), 163 (2), 149 (8), 135 (36), 109 (20), 95 (14), 81 (35), 69 (59), 55 (64), 41 (100). ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 2960, 2930, 2872, 2857, 1465, 1378, 1259, 908, 734, 650.

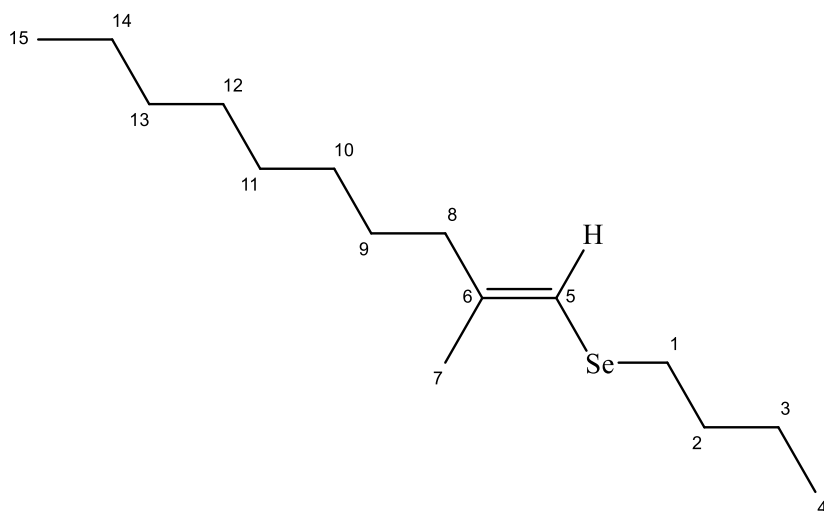
3.12 Методика селенирования β,β -замещенных винилаланов с помощью органических диселенидов

В установленную на лабораторной магнитной мешалке двугорлую реакционную колбу объемом 30 мл, в токе агрона, при 0 °С, добавляли 5 мл CH_2Cl_2 , 580 мг (2 ммоль) Cr_2ZrCl_2 и 0,38 мл (4 ммоль) Me_3Al . В полученную смесь реагентов добавляли терминальный ацетилен (2 ммоль) и на протяжении 3 часов перемешивали при комнатной температуре. Далее охлаждали реакционную массу до 0 °С, и к полученной смеси медленно прикапывали органический диселенид (2 ммоль) и на протяжении 10 минут перемешивали при комнатной температуре. Для обработки реакции, в реакционную смесь при 0 °С приливали 10 мл гексана, и по каплям добавляли 5 мл H_2O . Для экстракции, неорганический слой трижды промывали 10 мл Et_2O . Объединенные экстракты обрабатывали 20 мл насыщенного раствора NaCl и высушивали добавлением безводного MgSO_4 . Отфильтровывали полученный раствор от MgSO_4 через бумажный фильтр и концентрировали при пониженном давлении. Очищали сырой реакционный остаток с помощью колоночной хроматографии на силикагеле.

(E)-Бутил(2-метилокт-1-ен-1-ил)селенид (52a)

Выход: 392 мг, 75%. R_f = 0,83 (петролейный эфир), светло-коричневая маслянистая жидкость. $C_{13}H_{26}Se$. Вычислено (%): C, 59.75; H, 10.03. Найдено (%): C, 59.64; H, 9.89.

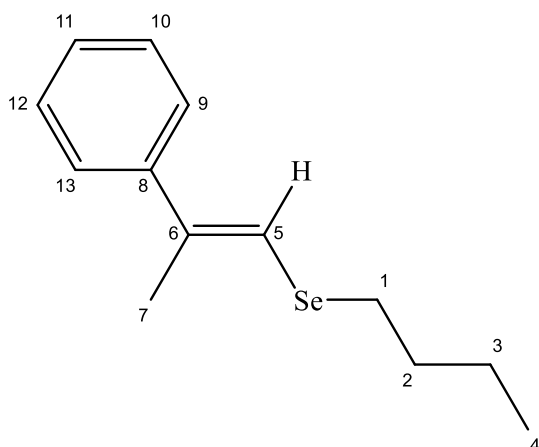
Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: δ = 0.91 (т, J = 6.5 Гц, 3H, C(13)H₃), 0.94 (т, J = 7.2 Гц, 3H, C(4)H₃), 1.20-1.38 (м, 6H, C(10-12)H₂), 1.38-1.49 (м, 4H, C(3,9)H₂), 1.68-1.78 (м, 2H, C(2)H₂), 1.73 (с, 3H, C(7)H₃), 2.10 (т, J = 7.8 Гц, 2H, C(8)H₂), 2.67 (т, J = 7.5 Гц, 2H, C(1)H₂), 5.89 (с, C(5)H). Спектр ЯМР ^{13}C : δ , м.д.: δ = 13.59 (C(4)), 14.09 (C(13)), 19.74 (C(7)), 22.63, 28.87, 31.72 (C(10-12)), 22.88, 27.79 (C(3,9)), 26.22 (C(1)), 32.99 (C(2)), 39.88 (C(8)), 112.72 (C(5)), 140.44 (C(6)). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{отн}$ (%)): = 261 (7) [M^+], 205 (16), 191 (46), 187 (8), 149 (16), 135 (63), 109 (19), 95 (22), 69 (100), 55 (91), 41 (96). ИК спектр, ν/cm^{-1} : 2957, 2927, 2871, 2857, 1463, 1377, 1257, 1094, 783, 724.

(E)-Бутил(2-метилдец-1-ен-1-ил)селенид (52b)

Выход: 393 мг, 68%. R_f = 0,89 (петролейный эфир), светло-коричневая маслянистая жидкость. $C_{15}H_{30}Se$. Вычислено (%): C, 62.26; H, 10.45. Найдено (%): C, 62.11; H, 10.41.

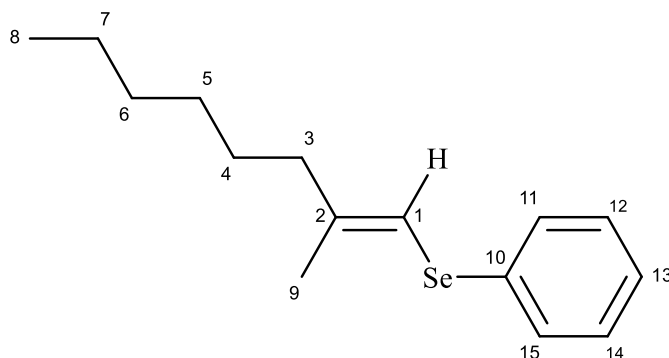
Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: $\delta = 0.90$ (т, $J = 6.9$ Гц, 3H, C(15)H₃), 0.94 (т, $J = 7.3$ Гц, 3H, C(4)H₃), 1.24-1.40 (м, 10H, C(10-14)H₂), 1.40-1.50 (м, 4H, C(3,9)H₂), 1.65-1.78 (м, 2H, C(2)H₂), 1.73 (с, 3H, C(7)H₃), 2.09 (т, $J = 7.8$ Гц, 2H, C(8)H₂), 2.66 (т, $J = 7.5$ Гц, 2H, C(1)H₂), 5.89 (с, 1H, C(5)H). Спектр ЯМР ^{13}C : δ , м.д.: $\delta = 13.60$ (C(4)), 14.10 (C(15)), 19.75 (C(7)), 22.68, 29.21, 29.29, 29.46, 31.89 (C(10-14)), 22.88, 27.83 (C(3,9)), 26.22 (C(1)), 32.99 (C(2)), 39.88 (C(8)), 112.72 (C(5)), 140.44 (C(6)). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): = 289 (5) [M^+], 233 (7), 191 (23), 149 (6), 135 (29), 109 (14), 97 (27), 83 (22), 69 (30), 55 (66), 40 (100). ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 2960, 2929, 2873, 2857, 2254, 1733, 1465, 1376, 1250, 1046, 908, 734, 650.

(E)-Бутил(2-фенилпроп-1-ен-1-ил)селенид (52с)



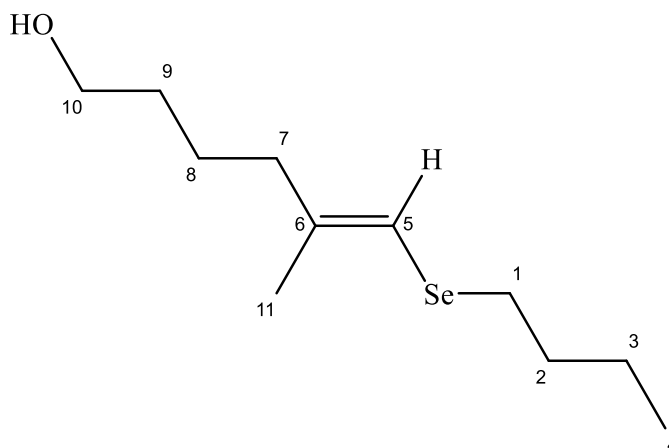
Выход: 400 мг, 79%. $R_f = 0,9$ (петролейный эфир), светло-коричневая маслянистая жидкость. $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{Se}$. Вычислено (%): C, 61.66; H, 7.16. Найдено (%): C, 61.79; H, 7.22.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: $\delta = 1.00$ (т, $J = 7.3$ Гц, 3H, C(4)H₃), 1.40-1.60 (м, 2H, C(3)H₂), 1.75-1.85 (м, 2H, C(2)H₂), 2.18 (с, 3H, C(7)H₃), 2.85 (т, $J = 7.4$ Гц, 2H, C(1)H₂), 6.67 (с, 1H, C(5)H), 7.20-7.50 (м, 5H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C : δ , м.д.: $\delta = 13.66$ (C(4)), 19.73 (C(7)), 22.91 (C(3)), 26.83 (C(1)), 33.17 (C(2)), 119.50 (C(5)), 125.29 (C(10,12)), 126.72 (C(11)), 128.34 (C(9,13)), 136.72 (C(8)), 142.39 (C(6)). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): = 253 (7) [M^+], 197 (41), 183 (45), 136 (5), 115 (100), 91 (27), 77 (14), 57 (16), 40 (40). ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 2958, 2928, 2859, 1594, 1493, 1442, 1377, 1259, 1203, 1027, 751, 723, 694.

(E)-(2-Метилокт-1-ен-1-ил)(фенил)селенид (52d)

Выход: 348 мг, 62%. $R_f = 0,69$ (петролейный эфир), светло-коричневая маслянистая жидкость. $C_{15}H_{22}Se$. Вычислено (%): C, 64.05; H, 7.88. Найдено (%): C, 63.80; H, 7.80.

Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: $\delta = 0.92$ (т, $J = 6.8$ Гц, 3H, C(8)H₃), 1.25-1.40 (м, 6H, C(5-7)H₂), 1.45-1.55 (м, 2H, C(4)H₂), 1.85 (с, 3H, C(9)H₃), 2.20 (т, $J = 7.0$ Гц, 2H, C(3)H₂), 6.17 (с, 1H, C(1)H), 7.20-7.60 (м, 5H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C : δ , м.д.: $\delta = 14.10$ (C(8)), 19.87 (C(9)), 22.64, 28.89, 31.69 (C(5-7)), 27.79 (C(4)), 39.89 (C(3)), 112.28 (C(1)), 126.34 (C(13)), 129.07 (C(12,14)), 130.97 (C(11,15)), 132.09 (C(10)), 144.40 (C(2)). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{отн}$ (%)): = 281 (6) [M^+], 211 (13), 198 (10), 183 (12), 157 (8), 130 (100), 117 (26), 91 (52), 69 (46), 55 (51), 40 (58). ИК спектр, ν/cm^{-1} : 2957, 2929, 2871, 2251, 1579, 1477, 1438, 1376, 1023, 909, 734, 691, 650.

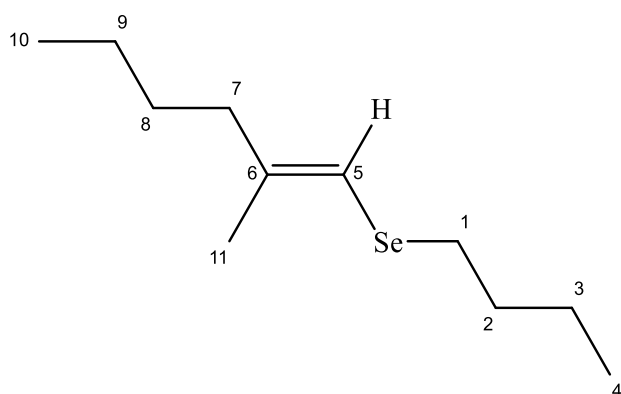
(E)-6-(Бутилселенил)-5-метилгекс-5-ен-1-ол (52e)

Выход: 423 мг, 85%. $R_f = 0,84$ (петролейный эфир), светло-коричневая маслянистая жидкость. $C_{11}H_{22}OSe$. Вычислено (%): C, 53.01; H, 8.90. Найдено (%): C, 53.16; H, 8.94.

Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: $\delta = 0.91$ (т, $J = 7.4$ Гц, 3H, C(4)H₃), 1.34-1.45 (м, 2H, C(3)H₂), 1.45-1.58 (м, 4H, C(8,9)H₂), 1.60-1.75 (м, 2H, C(2)H₂), 1.70 (с, 3H, C(11)H₃), 2.10 (т, $J = 7.6$ Гц, 2H, C(7)H₂), 2.63 (т, $J = 7.4$ Гц, 2H, C(1)H₂), 3.62 (т, $J = 6.1$ Гц, 2H, C(10)H₂), 5.89 (с, 1H, C(5)H). Спектр ЯМР ^{13}C : δ , м.д.: $\delta =$

13.57 (C(4)), 19.67 (C(11)), 22.84 (C(3)), 23.96, 32.21 (C(8,9)), 26.22 (C(1)), 32.94 (C(2)), 39.54 (C(7)), 62.24 (C(10)), 113.33 (C(5)), 139.66 (C(6)). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)) = 231 (57) [$M - H_2O^+$], 207 (18), 191 (3), 149 (2), 133 (5), 113 (3), 95 (22), 73 (11), 55 (9), 40 (100). ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 2957, 2927, 2855, 1464, 1378, 1257, 1200, 901, 722.

(E)-Бутил(2-метилгекс-1-ен-1-ил)селенид (52f)



Выход: 331 мг, 71%. R_f = 0,79 (петролейный эфир), светло-коричневая маслянистая жидкость. $C_{11}H_{22}Se$. Вычислено (%): C, 56.64; H, 9.51. Найдено (%): C, 56.59; H, 9.48.

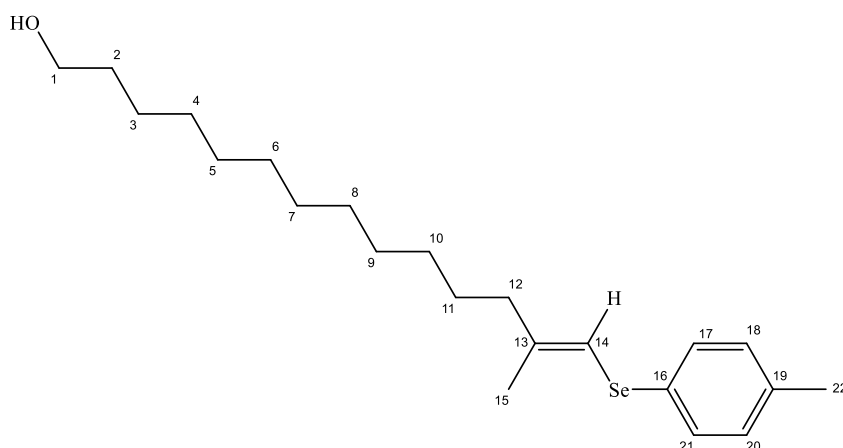
Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: δ = 0.92 (т, J = 7.3 Гц, 3H, C(10)H₃), δ = 0.94 (т, J = 7.5 Гц, 3H, C(4)H₃), 1.25-1.37 (м, 2H, C(9)H₂), 1.37-1.48 (м, 4H, C(3,8)H₂), 1.65-1.72 (м, 2H, C(2)H₂), 1.73 (с, 3H, C(11)H₃), 2.10 (т, J = 7.3 Гц, 2H, C(7)H₂), 2.66 (т, J = 7.5 Гц, 2H, C(1)H₂), 5.89 (с, 1H, C(5)H). Спектр ЯМР ^{13}C : δ , м.д.: δ = 13.59 (C(4)), 13.94 (C(10)), 19.74 (C(11)), 22.27 (C(9)), 22.88, 30.01 (C(3,8)), 26.21 (C(1)), 32.98 (C(2)), 39.57 (C(7)), 112.74 (C(5)), 140.36 (C(6)). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)) = 233 (4) [M^+], 207 (11), 191 (27), 177 (12), 149 (7), 135 (45), 109 (11), 95 (37), 73 (16), 55 (100), 40 (83). ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 2960, 2927, 2930, 2873, 2253, 1466, 1379, 1036, 733, 680.

3.13 Методика получения ω -гидроксиалкилзамещенных винилселенидов

В установленную на лабораторной магнитной мешалке двугорлую реакционную колбу объемом 30 мл, в токе агрона, при 0 °С, добавляли 5 мл CH_2Cl_2 , 580 мг (2 ммоль) Cr_2ZrCl_2 и 0,38 мл (4 ммоль) Me_3Al и 10 мин

перемешивали. В полученную смесь реагентов добавляли ω -гидроксиалкин (2 ммоль) и на протяжении 17 часов перемешивали при комнатной температуре. Далее охлаждали реакционную массу до 0 °С и к полученной смеси медленно прикапывали органический диселенид (4 ммоль) и перемешивали еще 18 часов при комнатной температуре. Для обработки реакции в реакционную смесь при 0 °С приливали 10 мл CH_2Cl_2 и медленно прикапывали 5 мл H_2O . Объединенные экстракты обрабатывали 20 мл насыщенного раствора NaCl и высушивали добавлением безводного MgSO_4 . Отфильтровывали полученный раствор от MgSO_4 через бумажный фильтр и концентрировали при пониженном давлении. Очищали сырой реакционный остаток с помощью колоночной хроматографии на силикагеле.

(E)-13-Метил-14-(*n*-толилселанил)пентадек-13-ен-1-ол (59a)

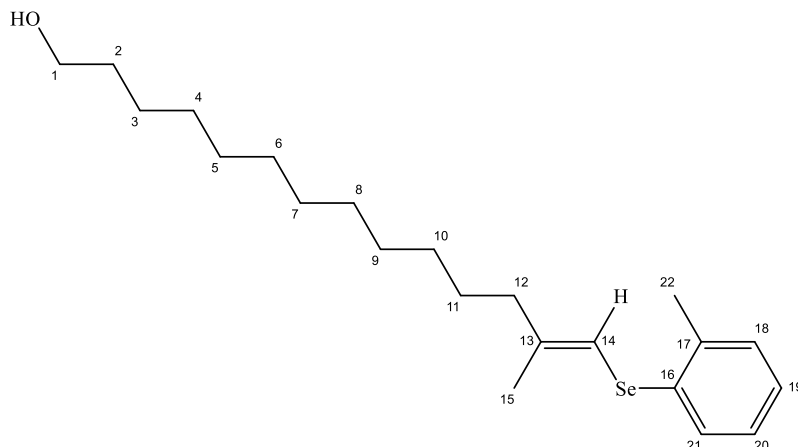


Выход: 616 мг,
87%. $R_f = 0,63$ (гексан –
этилацетат, 5:1),
светло-коричневая
маслянистая жидкость.
 $\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{OSe}$. Вычислено
(%): C, 66.81; H, 9.18.
Найдено (%): C, 66.90;
H, 9.30.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: $\delta = 1.29$ (уш. с., 14H, C(4), C(5), C(6), C(7), C(8), C(9), C(10), CH_2), 1.34-1.38 (м, 2H, C(3) H_2), 1.44-1.50 (м, 2H, C(11) H_2), 1.55-1.60 (м, 2H, C(2) H_2), 1.83 (с, 3H, C(15) H_3), 2.15-2.18 (т, 2H, C(12) H_2 , $J = 7.4$ Гц), 2.33 (с, 3H, C(22) H_3), 3.62-3.65 (т, 2H, C(1) H_2 , $J = 6.7$ Гц), 6.13 (с, 1H, C(14)H), 7.09 (д, 2H, C(18), C(20), CH, $J = 7.9$ Гц), 7.37 (д, 2H, C(17), C(21), CH, $J = 8.1$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C : δ , м.д.: $\delta = 19.81$ (C(15)), 21.04 (C(22)), 25.80 (C(3)), 27.84 (C(11)), 29.23 (C(10)), 29.49 (C(4), C(5)), 29.64 (C(6), C(7)), 29.66

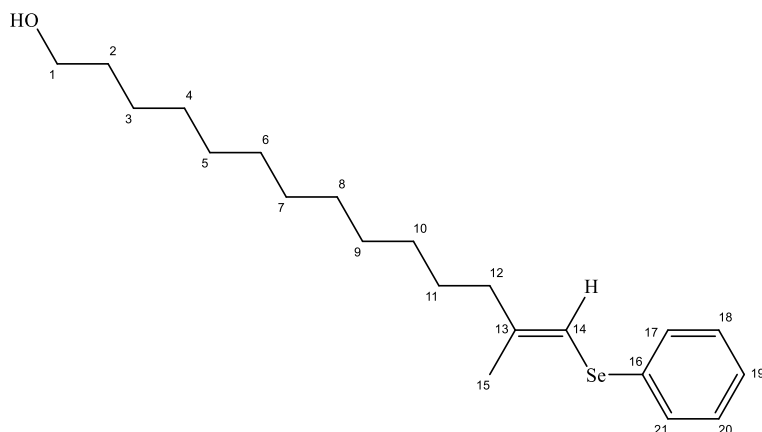
(C(8), C(9)), 32.81 (C(2)), 39.86 (C(12)), 62.93 (C(1)), 113.17 (C(14)), 128.09 (C(16)), 129.89 (C(18), C(20)), 131.49 (C(17), C(21)), 136.34 (C(19)), 143.15 (C(13)). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): = 395 (19) [M^+], 394 (100), 379 (7), 208 (16), 193 (25), 171 (17), 168 (70), 55 (44), 41 (9).

(E)-13-Метил-14-(*o*-толилселанил)тетрадек-13-ен-1-ол (59b)



Выход: 561 мг, 71%. R_f = 0,61 (гексан – этилацетат, 5:1), светло-коричневая маслянистая жидкость. $C_{22}H_{36}OSe$. Вычислено (%): C, 66.81; H, 9.18. Найдено (%): C, 67.00; H, 8.90.

Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: δ = 1.30 (уш. с., 14H, C(4), C(5), C(6), C(7), C(8), C(9), C(10), CH_2), 1.35-1.39 (м, 2H, C(3) H_2), 1.48-1.53 (м, 2H, C(11) H_2), 1.55-1.61 (м, 2H, C(2) H_2), 1.88 (с, 3H, C(15) H_3), 2.21-2.23 (т, 2H, C(12) H_2 , J = 7.4 Гц), 2.41 (с, 3H, C(22) H_3), 3.64-3.67 (т, 2H, C(1) H_2 , J = 6.7 Гц), 6.12 (с, 1H, C(2)H), 7.10-7.16 (м, 2H, C(19), C(20), CH), 7.19 (д, 1H, C(18)H, J = 7.3 Гц), 7.40 (д, 1H, C(21)H, J = 7.6 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C : δ , м.д.: δ = 19.87 (C(15)), 22.01 (C(22)), 25.78 (C(3)), 27.86 (C(11)), 29.24 (C(10)), 29.47 (C(4)), 29.49 (C(5)), 29.64 (C(6), C(7), C(8), C(9)), 32.82 (C(2)), 39.97 (C(12)), 63.05 (C(1)), 111.54 (C(14)), 126.32 (C(19)), 126.43 (C(20)), 129.97 (C(18)), 130.37 (C(21)), 132.88 (C(16)), 138.20 (C(17)), 145.52 (C(13)). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): = 395 (17) [M^+], 394 (100), 379 (4), 208 (13), 193 (22), 171 (17), 168 (67), 55 (39), 41 (13).

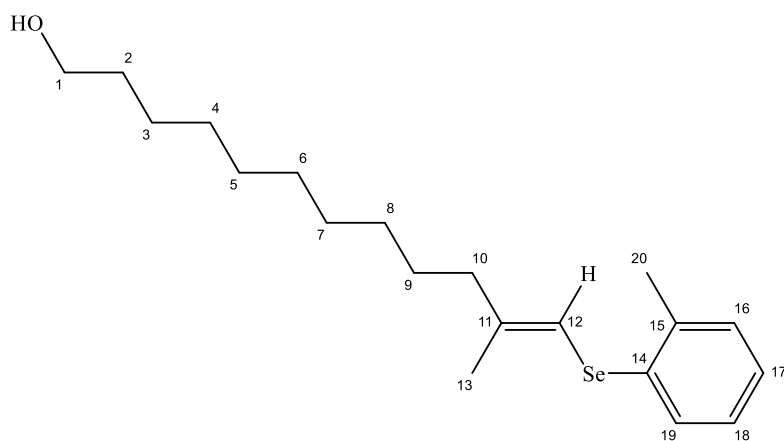
(E)-13-Метил-14-(фенилселанил)тетрадек-13-ен-1-ол (59c)

Выход: 526 мг, 69%.

$R_f = 0,59$ (гексан – этилацетат, 5:1), светло-коричневая маслянистая жидкость. $C_{21}H_{34}OSe$.

Вычислено (%): C, 66.12; H, 8.98. Найдено (%): C, 65.90; H, 8.70.

Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: $\delta = 1.30$ (уш. с., 14H, C(4), C(5), C(6), C(7), C(8), C(9), C(10), CH_2), 1.34-1.38 (м, 2H, C(3) H_2), 1.47-1.52 (м, 2H, C(11) H_2), 1.55-1.60 (м, 2H, C(2) H_2), 1.85 (с, 3H, C(15) H_3), 2.18-2.21 (т, 2H, C(12) H_2 , $J = 7.4$ Гц), 3.63-3.65 (т, 2H, C(1) H_2 , $J = 6.7$ Гц), 6.17 (с, 1H, C(14)H), 7.21-7.24 (м, 2H, C(19)H), 7.26-7.29 (м, 2H, C(17), C(21), CH), 7.46 (д, 2H, C(18), C(20), CH, $J = 7.3$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C : δ , м.д.: $\delta = 19.89$ (C(15)), 25.79 (C(3)), 27.85 (C(11)), 29.24 (C(10)), 29.49 (C(4), (C(5))), 29.65 (C(6), C(7), C(8), C(9)), 32.81 (C(2)), 39.90 (C(12)), 62.98 (C(1)), 112.32 (C(14)), 126.34 (C(19)), 129.08 C(17), C(21)), 130.96 (C(18), C(20)), 132.09 (C(16)), 144.37 C(13)). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{отн}$ (%)) = 381 (15) [M^+], 380 (100), 365 (2), 208 (7), 168 (67), 156 (32), 55 (35), 41 (25).

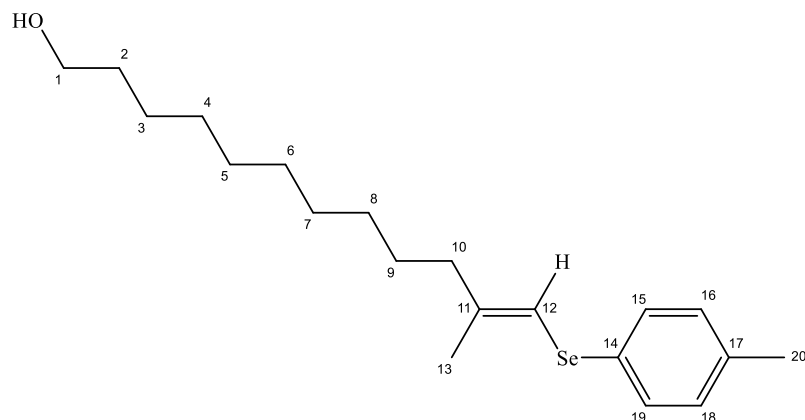
(E)-11-Метил-12-(*o*-толилселанил)додек-11-ен-1-ол (59d)

Выход: 631 мг, 86%. $R_f = 0,59$ (гексан – этилацетат, 5:1), светло-коричневая маслянистая жидкость. $C_{20}H_{32}OSe$.

Вычислено (%): C, 65.38; H, 8.78. Найдено (%): C, 65.00; H, 8.90.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: $\delta = 1.32$ (уш. с., 10H, C(4), C(5), C(6), C(7), C(8), CH_2), 1.35-1.39 (м, 2H, C(3) H_2), 1.48-1.53 (м, 2H, C(9) H_2), 1.55-1.61 (м, 2H, C(2) H_2), 1.88 (с, 3H, C(13) H_3), 2.21-2.23 (т, 2H, C(10) H_2 , $J = 7.4$ Гц), 2.41 (с, 3H, C(20) H_3), 3.64-3.66 (т, 2H, C(1) H_2 , $J = 6.7$ Гц), 6.11 (с, 1H, C(12)H); 7.10-7.16 (м, 2H, C(17), C(18), CH), 7.19 (д, 1H, C(16)H, $J = 7.8$ Гц), 7.40 (д, 1H, C(19)H, $J = 7.4$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C : δ , м.д.: $\delta = 19.86$ (C(13)), 22.01 (C(20)), 25.78 (C(3)), 27.85 (C(9)), 29.23 (C(8)), 29.46 (C(4), C(5)), 29.57 (C(7)), 29.62 (C(7)), 32.81 (C(2)), 39.96 (C(10)), 63.01 (C(1)), 111.57 C(12)), 126.33 (C(17)), 126.48 (C(18)), 129.97 C(16)), 132.88 (C(19)), 132.87 (C(14)), 138.21 (C(15)), 145.47 (C(1)). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): = 367 (23) [M^+], 366 (100), 355 (4), 322 (1), 281 (7), 235 (2), 207 (21), 183 (15), 144 (18), 129 (35), 91 (3), 55 (46), 41 (31).

(E)-11-метил-12-(*n*-толилселанил)додек-11-ен-1-ол (59e)



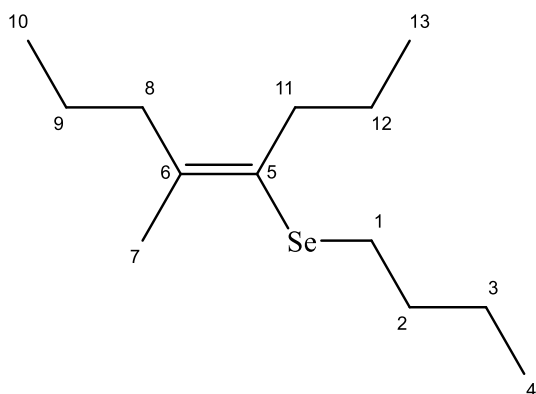
Выход: 595 мг, 81%. $R_f = 0,62$ (гексан – этилацетат, 5:1), светло-коричневая маслянистая жидкость. $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{OSe}$. Вычислено (%): C, 65.38; H, 8.78. Найдено (%): C, 65.40; H, 9.00.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: $\delta = 1.31$ (уш. с., 10H, C(4), C(5), C(6), C(7), C(8), CH_2), 1.34-1.38 (м, 2H, C(3) H_2), 1.44-1.50 (м, 2H, C(9) H_2), 1.55-1.61 (м, 2H, C(2) H_2), 1.83 (с, 3H, C(13) H_3), 2.15-2.18 (т, 2H, C(10) H_2 , $J = 7.4$ Гц), 2.33 (с, 3H, C(20) H_3), 3.63-3.66 (т, 2H, C(1) H_2 , $J = 6.7$ Гц), 6.13 (с, 1H, C(12)H); 7.09 (д, 2H, C(18), C(16), CH, $J = 7.8$ Гц), 7.37 (д, 2H, C(15), C(19), CH, $J = 8.1$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C : δ , м.д.: $\delta = 19.82$ (C(13)), 21.05 (C(20)), 25.78 (C(3)), 27.83 (C(9)), 29.21 (C(8)), 29.46 (C(4), C(5)), 29.56 (C(6), C(7)), 32.81 (C(2)), 39.85

(C(10)), 62.99 (C(1)), 113.67 (C(12)), 128.07 (C(14)), 129.91 (C(16,18)), 131.52 (C(15,19)), 136.15 (C(17)), 143.15 (C(11)). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)) = 367 (25) [M^+], 366 (100), 355 (4), 322 (3), 281 (6), 235 (2), 207 (19), 197 (10), 144 (69), 131 (32), 105 (68), 55 (2), 41 (30).

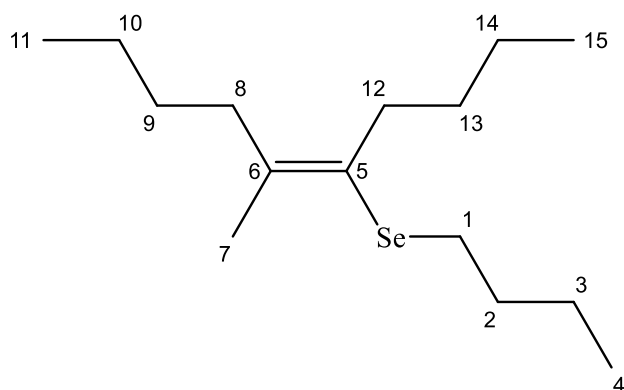
3.14 Методика селенирования α,β,β -замещенных винилаланов с помощью органических диселенидов

В установленную на лабораторной магнитной мешалке двугорлую реакционную колбу объемом 30 мл, в токе азота, при комнатной температуре, добавляли 5 мл CH_2Cl_2 , 580 мг (2 ммоль) Cr_2ZrCl_2 и 0,38 мл (4 ммоль) Me_3Al и перемешивали 10 мин. В полученную смесь реагентов добавляли диалкилзамещенный ацетилен (2 ммоль) и на протяжении 6 часов перемешивали при 60 °С. Далее охлаждали реакционную массу до 0 °С и к полученной смеси медленно прикапывали органический диселенид (4 ммоль) и еще 18 часов перемешивали при комнатной температуре. Для обработки реакции в реакционную смесь при 0 °С приливали 10 мл CH_2Cl_2 и медленно прикапывали 5 мл H_2O . Объединенные экстракты обрабатывали 20 мл насыщенного раствора NaCl и высушивали добавлением безводного MgSO_4 . Отфильтровывали полученный раствор от MgSO_4 через бумажный фильтр и концентрировали при пониженном давлении. Очищали сырой реакционный остаток с помощью колоночной хроматографии на силикагеле.

(E)-Бутил(5-метилокт-4-ен-4-ил)селенид (62a)

Выход: 359 мг, 67%. $R_f = 0,87$ (петролейный эфир), светло-коричневая маслянистая жидкость. $C_{13}H_{26}Se$. Вычислено (%): C, 59.75; H, 10.03. Найдено (%): C, 59.56; H, 10.00.

Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: $\delta = 0.89-0.98$ (м, 9H, C(4,10,13)H₃), 1.35-1.50 (м, 4H, C(3,9)H₂), 1.50-1.60 (м, 2H, C(12)H₂), 1.50-1.60 (м, 2H, C(2)H₂), 1.95 (с, 3H, C(7)H₃), 2.14 (т, $J = 7.6$ Гц, 2H, C(8)H₂), 2.32 (т, $J = 7.8$ Гц, 2H, C(11)H₂), 2.61 (т, $J = 7.4$ Гц, 2H, C(1)H₂). Спектр ЯМР ^{13}C : δ , м.д.: $\delta = 13.62, 13.80, 14.01$ (C(4,10,13)), 21.68, 23.05, 23.08 (C(3,7,9)), 22.77 (C(12)), 25.16 (C(1)), 32.62 (C(2)), 36.38 (C(11)), 36.43 (C(8)), 126.06 (C(5)), 139.10 (C(6)). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{отн}$ (%)): = 261 (5) [M^+], 233 (21), 205 (42), 177 (6), 163 (9), 135 (10), 123 (33), 95 (100), 81 (63), 69 (69), 55 (100), 41 (77). ИК спектр, ν/cm^{-1} : 2959, 2930, 2871, 1458, 1394, 1256, 1242, 1106, 1066, 1056, 780, 739.

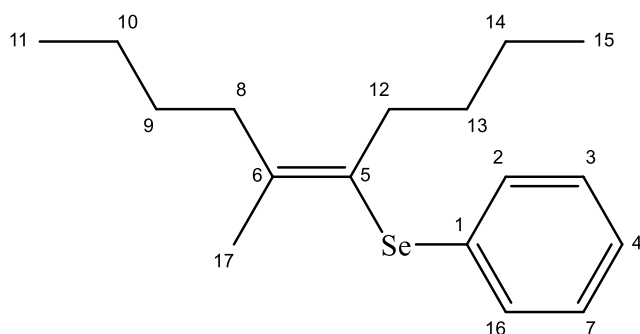
(E)-Бутил(6-метилдец-5-ен-5-ил)селенид (62b)

Выход: 451 мг, 78%. $R_f = 0,88$ (петролейный эфир), светло-коричневая маслянистая жидкость. $C_{15}H_{30}Se$. Вычислено (%): C, 62.26; H, 10.45. Найдено (%): C, 62.25; H, 10.38.

Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: $\delta = -0.35-0.15$ (м, 9H, C(4,11,15)H₃), 0.35-0.50 (м, 4H, C(10,14)H₂), 0.50-0.62 (м, 4H, C(3,9)H₂), 0.62-0.82 (м, 2H, C(13)H₂), 0.82-1.00 (м, 2H, C(2)H₂), 1.43 (м, 3H, C(7)H₃), 1.75 (т, $J = 12.0$ Гц, 2H, C(8)H₂), 2.03 (т, $J = 12.0$ Гц, 2H, C(12)H₂), 2.47 (т, $J = 11.8$ Гц, 2H, C(1)H₂). Спектр ЯМР ^{13}C : δ , м.д.: $\delta = 13.64$ (C(4)), 14.03, 14.07 (C(11,15)), 22.53, 22.75,

23.05 (C(3,9,13)), 23.14 (C(7)), 25.17 (C(1)), 30.79, 31.86 (C(10,14)), 32.61 (C(2)), 34.10 (C(12)), 34.16 (C(8)), 125.93 (C(5)), 139.09 (C(6)). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): = 289 (5) [M^+], 233 (38), 191 (11), 151 (10), 109 (75), 95 (47), 83 (28), 81 (37), 55 (100), 41 (65). ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 2957, 2929, 2871, 2859, 1619, 1463, 1377, 1285, 1195, 1104, 737.

(E)-(6-Метилдец-5-ен-5-ил)(фенил)селенид (62с)



Выход: 519 мг, 84%. R_f = 0,68 (петролейный эфир), светло-коричневая маслянистая жидкость. $C_{17}H_{26}Se$. Вычислено (%): C, 66.00; H, 8.47. Найдено (%): C, 66.00; H, 8.30.

Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: δ = 0.92 (т, J = 7.3 Гц, 3H, C(15)H₃), 1.02 (т, J = 7.2 Гц, 3H, C(11)H₃) 1.26-1.38 (м, 2H, C(14)H₂), 1.38-1.50 (м, 2H, C(10)H₂) 1.50- 1.62 (м, 4H, C(9,13)H₂), 2.06 (с, 3H, C(17)H₃), 2.31 (т, J = 7.8 Гц, 2H, C(8)H₂) 2.41 (т, J = 7.8 Гц, 2H, C(12)H₂), 7.20-7.50 (м, 5H, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C : δ , м.д.: δ = 14.04, 14.11 (C(11,15)), 22.49, 22.91 (C(9,13)), 23.62 (C(17)), 30.91, 31.82 (C(10,14)), 34.28 (C(12)), 35.18 (C(8)), 125.89 (C(4)), 126.74 (C(5)), 128.96 (C(3,7)), 130.86 (C(2,16)), 133.02 (C(1)), 142.79 (C(6)). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): = 309 (4) [M^+], 267 (2), 212 (6), 197 (2), 186 (5), 157 (4), 143 (5), 109 (14), 97 (40), 83 (31), 69 (65), 55 (100), 41 (46). ИК спектр, $\nu/\text{см}^{-1}$: 2957, 2929, 2871, 2859, 1620, 1579, 1475, 1438, 1377, 1022, 909, 734, 690.

Выводы по главе 3

Структуры всех полученных функционально замещенных олефинов были подтверждены данными ^1H и ^{13}C ЯМР спектроскопии, масс-спектрометрии, элементного анализа и оптической спектроскопией в инфракрасной области.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках диссертационной работы выполнена программа фундаментальных исследований, направленных на изучение Cr_2ZrCl_2 -катализируемой реакции карбоалюминирования 1-алкинилзамещенных сульфонов, сульфоксидов, сульфидов и селенидов с помощью триметил- и триэтилалюминия с получением ранее неописанных в литературе S- и Se-содержащих 1-алкенилаланов, гидролиз которых ведет к селективному образованию 1-алкенильных производных сульфидов, сульфонов и селенидов.

Исходя из проведенного исследования, направленного на изучение поведения S- и Se-содержащих ацетиленов в условиях Zr-катализируемого алюминийорганического синтеза, а также на основе изучения реакций 1-алкенилаланов с сульфорирующими и селенирующими реагентами, можно вывести следующие положения:

1. Наличие в структуре ацетиленового соединения сульфидной, сульфоксидной, сульфоновой и селенидной групп, непосредственно связанных с тройной связью, не препятствует Cr_2ZrCl_2 -катализируемому метил- и 2-алюминийэтилалюминированию тройной связи серо- и селенсодержащих алкинов.

2. S-Метилметантиосульфат и органические диселениды являются эффективными реагентами для сульфирования и селенирования β,β -, α,β - и α,β,β -замещенных 1-алкенилаланов. Таким образом, алюминийорганический синтез 1-алкенильных производных сульфидов, сульфоксидов, сульфонов и селенидов в условиях циркониевого катализа представляет собой эффективный инструмент для конструирования связей C-C, C-S и C-Se.

Ключевым результатом проведенного исследования является разработка эффективной методологии алюминийорганического синтеза винильных производных серы и селена, позволяющей селективно получать ди- и тризамещенные 1-алкенилсульфоны, сульфиды и селениды как с Z-, так

и с *E*-конфигурацией двойной связи. Прямое Cr_2ZrCl_2 -катализируемое метил- и 2-алюминийэтилалюминирование 1-алкинильных производных серы и селена является регио- и стереоселективным методом получения β,β -дизамещенных (*Z*)-винилсульфонов, сульфидов и селенидов. Комбинация реакций метил-, цикло- и гидроалюминирования терминальных и дизамещенных ацетиленов с функционализацией полученных *in situ* 1-алкенилаланов с помощью таких реагентов, как *S*-метилметантиосульфонат и органические диселениды, служит эффективным инструментом конструирования ди- и тризамещенных 1-алкенилсульфонов, сульфидов и селенидов различного строения с *E*-конфигурацией двойной связи.

В плане возможности дальнейшего практического применения предложенных методов функционализации 1-алкенилаланов с помощью диарилдиселенидов следует отметить одnoreакторный метод превращения ацетиленов в ω -гидроксиалкилзамещенные винилселениды на основе комбинации реакций Zr-катализируемого метилалюминирования ω -гидроксиалкинов по Негиши и селенирования образующихся длинноцепочечных *O*-содержащих 1-алкенил(диметил)аланов с помощью диарилдиселенидов. ω -Гидроксиалкилзамещенные винилселениды могут представлять интерес как синтоны для синтеза селенсодержащих антиоксидантов.

ВЫВОДЫ

1. Разработан регио- и стереоселективный метод синтеза β,β -дизамещенных (Z)-винилсульфонов с выходом 79 – 92 % на основе Cr_2ZrCl_2 -катализируемой реакции метилалюминирования 1-алкинилсульфонов с помощью Me_3Al .
2. Разработаны новые регио- и стереоселективные методы получения β,β -дизамещенных (Z)-винилсульфидов, основанные на Cr_2ZrCl_2 -катализируемых реакциях метилалюминирования 1-алкинилсульфидов и 1-алкинилсульфоксидов с помощью Me_3Al .
3. Предложены селективные одnoreакторные методы получения алкил- и арилзамещенных (E)-винилсульфидов с выходом 69 – 85 % на основе кросс-сочетания S-метилметантиосульфоната с 1-алкенилаланами, полученными *in situ* в Cr_2ZrCl_2 - и Cr_2TiCl_2 -катализируемых реакциях метил-, цикло- и гидроалюминирования терминальных и дизамещенных алкинов.
4. Впервые осуществлена Cr_2ZrCl_2 -катализируемая реакция 2-алюминийэтилалюминирования 1-алкинилселенидов под действием Et_3Al с регио- и стереоселективным получением β,β -дизамещенных (Z)-винилселенидов с выходом 66 – 89 %.
5. Разработан регио- и стереоселективный метод синтеза β,β -дизамещенных (Z)-винилселенидов (с выходом 66-83 %) на основе Cr_2ZrCl_2 -катализируемой реакции метилалюминирования 1-алкинилселенидов с помощью Me_3Al .
6. Разработаны селективные одnoreакторные методы превращения терминальных и дизамещенных алкил- и арилацетиленов (в том числе гидроксилзамещенных) в β,β -дизамещенные винилселениды с E-конфигурацией двойной связи, основанные на реакциях кросс-сочетания органических диселенидов с 1-алкенилаланами, образующимися *in situ* в реакциях метилалюминирования терминальных и дизамещенных ацетиленов. В результате предложен регио- и стереоселективный метод получения ω -гидроксилалкилзамещенных винилселенидов (с выходом 69 – 87 %) на основе Cr_2ZrCl_2 -катализируемой реакции метилалюминирования ω -гидроксилалкинов по Негиши и последующего селенирования с помощью диарилдиселенидов.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

NMP – *N*-метил-2-пирролидон

ТГФ – тетрагидрофуран

Bn – бензил

TIPS – триизопропилсилил

Ni(acac)₂ - ацетилацетонат никеля

DBA – дибензилиденацетон

TBS - *трет*-бутилдиметилсилил

Ac - ацетильная группа

Tol – толил

OTf - трифторметансульфонатная группа

Allyl – аллильная группа

Bn₃Al - трибензиалюминий

Piv – пивалоил

Boc - *трет*-бутоксикарбонил

1-Nap – 1-гидроксинафтил

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

ИК – оптическая спектроскопия в инфракрасной области

COSY - гомоядерная корреляционная спектроскопия

HSQC - гетероядерная одноквантовая корреляционная спектроскопия

HMBC - гетероядерная многосвязная корреляционная спектроскопия

NOESY - ядерная спектроскопия с эффектом Оверхаузера

GC – газовая хроматография

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hartley, F. R. The Chemistry of the Metal Carbon Bond, Volume 3: Carbon-Carbon Bond Formation Using Organometallic Compounds / F. R. Hartley. – Hobocen : John Wiley & Sons, 1985. – 504 p. – ISBN 978-0-470-77175-4.
2. Prasad, J. V. N. V. Carbometallation: addition of organometallic compounds to isolated multiple bonds in functionally substituted compounds / J. V. N. V. Prasad, C.N. Pillai. – DOI 10.1016/0022-328X(83)85153-5. // J. Org. Chem. – 1983. – V. 259. – P. 1-30.
3. Alexakis, A. Organocuivreux vinyliques: IX. Addition de derives organiques du cuivre sur l'acetylene / A. Alexakis, G. Cahiez, J.F. Normant. – DOI 10.1016/S0022-328X(00)92355-6. // J. Org. Chem. – 1979. – V. 177. – P. 293-298.
4. Okada, K. Allylmagnesation and Diallylation of Acetylenic Compounds Catalyzed by Manganese Salts / K. Okada, K. Oshima, K. Utimoto. – DOI 10.1021/ja960791y. // J. Am. Chem. Soc. – 1996. – V. 118. – P. 6076-6077.
5. Manganese-catalyzed phenylation of acetylenic compounds with a phenyl Grignard reagent / H. Yorimitsu, J. Tang, K. Okada [et al.]. – DOI 10.1246/cl.1998.11. // Chem. Lett. – 1998. – V. 27. – P. 11-12.
6. Metal-promoted cyclization. 17. A novel bicyclization methodology via cyclialkylation of .omega.-halo-1-metallo-1-alkynes containing aluminum and zinc / E. Negishi, H. Sawada, J. M. Tour, Y. Wei. – DOI 10.1021/jo00239a054. // J. Org. Chem. – 1988. – V. 53. – P. 913-915.
7. Stüdemann, T. New Nickel-Catalyzed Carbozincation of Alkynes: A Short Synthesis of (Z)-Tamoxifen / T. Stüdemann, P. Knochel. – DOI 10.1002/anie.199700931. // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. – 1997. – V. 36. – P. 93-95.

8. Normant, J. F. Carbometallation (C-metallation) of alkynes: Stereospecific synthesis of alkenyl derivatives / J. F. Normant, A. Alexakis. – DOI 10.1055/s-1981-29622. // Synthesis. – 1981. – V. 11. – P. 841-870.
9. Negishi, E. Organozirconium compounds in organic synthesis / E. Negishi, T. Takahashi. – DOI 10.1055/s-1988-27453. // Synthesis. – 1988. – V. 1. – P. 1-19.
10. Negishi, E. Bimetallic catalytic systems containing Ti, Zr, Ni, and Pd. Their applications to selective organic syntheses / E. Negishi. – DOI 10.1351/pac198153122333. // Pure and Appl. Chem. – 1981. - V. 53. – P. 2333-2356.
11. Negishi, E. Principle of activation of electrophiles by electrophiles through dimeric association—two are better than one / E. Negishi. – DOI 10.1002/(SICI)1521-3765(19990201)5:2<411::AID-CHEM411>3.0.CO;2-H. // Chem. Eur. J. - 1999. - V. 5. – P. 411-420.
12. Miller, J. A. Zirconium-catalyzed allylalumination and benzylalumination of alkynes / J. A. Miller, E. Negishi. – DOI 10.1016/S0040-4039(01)81705-6. // Tetrahedron Lett. - 1984. - V. 25. – P. 5863-5866.
13. Van Horn, D. E. Selective carbon-carbon bond formation via transition metal catalysts. 8. Controlled carbometallation. Reaction of acetylenes with organoalane-zirconocene dichloride complexes as a route to stereo- and regio-defined trisubstituted olefins / D. E. Van Horn, E. Negishi. – DOI 10.1021/ja00475a058. // J. Am. Chem. Soc. – 1978. – V. 100. – P. 2252-2254.
14. Hayami, H. Dihexylmagnesium promoted carboalumination of silylacetylenes / H. Hayami, K. Oshima, H. Nozaki. – DOI 10.1016/S0040-4039(01)81458-1. // Tetrahedron Lett. - 1984. - V. 25. – P. 4433-4436.
15. Synthesis of 1,4-dienes and α -alkoxystyrene derivatives via allyl- and benzylboronation of acetylenic compounds / B. M. Mikhailov, Y. N. Bubnov, S. A. Korobeinikova, S. I. Frolov. – DOI 10.1016/S0022-328X(00)80561-6. // J. Org. Chem. – 1971. – V. 27. – P. 165-173.

16. Allylboration of Alkenes with Allyldihaloboranes / D. A. Singleton, S. C. Waller, Z. Zhang, D. E. Frantz, S. W. Leung. – DOI 10.1021/ja961616k. // J. Am. Chem. Soc. – 1996. – V. 118. – P. 9986-9987.
17. Yamaguchi, M. Allylgallation reaction of carbon–carbon triple bonds with allylsilanes and GaCl₃ / M. Yamaguchi, T. Sotokawa, M. Hirama – DOI 10.1039/A700552K. // Chem. Commun. – 1997. – P. 743-744.
18. Carboindation of Alkynes. Regio- and Stereoselective Allylation of Carbon–Carbon Triple Bonds of Alkynols by Allylic Indium Reagents / S. Araki, A. Imai, K. Shimizu [et al.]. – DOI 10.1021/jo00111a049. // J. Org. Chem. – 1995. – V. 60. – P. 1841-1847.
19. Fujiwara, N. Allyl- and Benzyllindium Reagents. Carboindation of Carbon–Carbon and Carbon–Nitrogen Triple Bonds / N. Fujiwara, Y. Yamamoto. – DOI 10.1021/jo990160x. // J. Org. Chem. – 1999. – V. 64. – P. 4095-4101.
20. Ranu, B. Indium-mediated regioselective Markovnikov allylation of unactivated terminal alkynes / B. Ranu. – DOI 10.1039/A702241G. // Chem. Commun. – 1997. – P. 1225-1226.
21. Eisch, J. J. Effects of Lewis acids and bases on the carbocationation of unsaturated hydrocarbons and ketones with η^3 -allyl (di- η^5 -cyclopentadienyl) titanium (III) / J. J. Eisch, M. P. Boleslawski. – DOI 10.1016/0022-328X(87)80055-4. // J. Org. Chem. – 1987. – V. 52. – P. 1-4.
22. Yamanoi, S. Regioselectivity of MAO-catalyzed allylmetallation of conjugated enynes with allylzirconiums / S. Yamanoi, T. Matsumoto, K. Suzuki. – DOI 10.1016/S0040-4039(98)02236-9. // Tetrahedron Lett. – 1998. – V. 39. – P. 9727-9730.
23. Alkylzirconation of alkynes catalyzed by triphenylcarbenium tetrakis (pentafluorophenyl) borate / S. Yamanoi, H. Ohrai, K. Seki [et al.]. – DOI 10.1016/S0040-4039(99)01795-5. // Tetrahedron Lett. – 1999. – V. 40. – P. 8407-8410.

24. Formal Hydroallylation of Carbon-Carbon Triple Bonds via Tantalum-Alkyne Complexes. Stereoselective Preparation of 1, 4-Dienes / K. Takai, M. Yamada, H. Odaka [et al.]. – DOI 10.1246/cl.1995.315. // Chem. Lett. – 1995. – V. 24. – P. 315-316.
25. Allylmanganation and diallylation of acetylenic compounds / J. Tang, K. Okada, H. Shinokubo, K. Oshima. – DOI 10.1016/S0040-4020(97)00201-9. // Tetrahedron. – 1997. – V. 53. – P. 5061-5072.
26. Jung, I. N. Lewis Acid-Catalyzed Regio-and Stereoselective Allylsilation of Simple Unsaturated Hydrocarbons / I. N. Jung, B. R. Yoo. – DOI 10.1055/s-1999-2655. // Synlett. – 1999. – V. 1999. – P. 519-528.
27. Lewis Acid Catalyzed trans-Allylsilylation of Unactivated Alkynes / E. Yoshikawa, V. Gevorgyan, N. Asao, Y. Yamamoto. – DOI 10.1246/cl.1995.315. // J. Am. Chem. Soc. – 1997. – V. 119. – P. 6781-8786.
28. First Exclusive Endo-dig Carbocyclization: HfCl_4 -Catalyzed Intramolecular Allylsilylation of Alkynes / K. Imamura, E. Yoshikawa, V. Gevorgyan, Y. Yamamoto. – DOI 10.1021/ja9803409. // J. Am. Chem. Soc. – 1998. – V. 120. – P. 5339-5340.
29. Allylsilylation of Carbon– Carbon and Carbon– Oxygen Unsaturated Bonds via a Radical Process / K. Miura, H. Saito, T. Nakagawa [et al.]. – DOI 10.1021/jo981027s. // J. Org. Chem. – 1998. – V. 63. – P. 5740-5741.
30. Von Frankland E. Ueber die Isolirung der organischen Radicale / E. von Frankland. – DOI 10.1002/jlac.18490710205. // Justus Liebigs Annalen Der Chemie. – 1849. – V. 71. – P. 171-213.
31. Knochel, P. Preparation and reactions of polyfunctional organozinc reagents in organic synthesis / P. Knochel, R. D. Singer. – DOI 10.1021/cr00022a008. // Chem. Rev. – 1993. – V. 93. – P. 2117-2188.
32. Erdik, E. Organozinc reagents in organic synthesis / E. Erdik. – Boca Raton : CRC Press, 1996. – P. 432. – ISBN 9781003069256.

33. Enantiomerically enriched α -borylzinc reagents by nickel-catalyzed carbozincation of vinylboronic esters / C. Zhang, W. Hu, G. J. Lovinger [et al.]. – DOI 10.1021/jacs.1c05274. // J. Am. Chem. Soc. – 2021. – V. 143. – P. 14189-14195.
34. Stüdemann, T. Eine neue, nickelkatalysierte Carbozinkierung von Alkinen – eine kurze Synthese von (Z)-Tamoxifen / T. Stüdemann, P. Knochel. – DOI 10.1002/ange.19971090142. // Angew Chem. – 1997. – V. 109. – P. 132-134.
35. Stüdemann, T. A nickel-catalyzed carbozincation of aryl-substituted alkynes / T. Stüdemann, M. Ibrahim - Ouali, P. Knochel. – DOI 10.1016/S0040-4020(97)10226-5. // Tetrahedron. – 1998. – V. 54. – P. 1299-1316.
36. Li, S. Highly regio- and stereoselective three-component nickel-catalyzed syn-hydrocarboxylation of alkynes with diethyl zinc and carbon dioxide / S. Li, W. Yuan, S. Ma. – DOI 10.1002/anie.201007128. // Angew. Chem. – 2011. – V. 123. – P. 2626-2630.
37. New nickel–carbon dioxide complex: synthesis, properties, and crystallographic characterization of (carbon dioxide)-bis(tricyclohexylphosphine) nickel / M. Aresta, C. F. Nobile, V. G. Albano [et al.]. – DOI 10.1039/C39750000636. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1975. – P. 636-637.
38. Study of halogen–carbon dioxide clusters and the fluoroformyloxyl radical by photodetachment of X–(CO₂)(X= I, Cl, Br) and FCO– 2 / D. W. Arnold, S. E. Bradforth, E. H. Kim, D. M. Neumark. – DOI 10.1063/1.468575. // J. Chem. Phys. – 1995. – V. 102. – P. 3493-3509.
39. O'donnell, J. S. Generation, structure and reactions of sulfenic acid anions / J. S. O'donnell, A. L. Schwan. – DOI 10.1080/1741599042000220761. // J. Sulf. Chem. – 2004. – V. 25. – P. 183-211.
40. Palladium-catalyzed sulfinylzincation: 1-alkynyl sulfoxides as a sulfinyl anion equivalent / N. Maezaki, R. Yoshigami, J. Maeda, T. Tanaka. – DOI 10.1021/ol016552j. // Org. Lett. – 2001. – V. 3. – P. 3627-3629.

41. Pd-Catalyzed sulfinylzincation of activated alkynes with 1-alkynyl sulfoxides as a sulfinyl source / N. Maezaki, S. Yagi, R. Yoshigami, J. Maeda [et al.]. – DOI 10.1021/jo034108j. // J. Org. Chem. – 2003. – V. 68. – P. 5550-5558.
42. Synthesis of deuterium-labeled plant sterols and analysis of their side-chain mobility by solid state deuterium NMR / M. P. Marsan, W. Warnock, I. Muller [et al.]. – DOI 10.1021/jo960228y. // J. Org. Chem. – 1996. – V. 61. – P. 4252-4257.
43. Savarin, C. Substituted Alkyne Synthesis under Nonbasic Conditions: Copper Carboxylate-Mediated, Palladium-Catalyzed Thioalkyne– Boronic Acid Cross-Coupling / C. Savarin, J. Srogl, L. S. Liebeskind. – DOI 10.1021/ol006807d. // Org. Lett. – 2001. – V. 3. – P. 91-93.
44. Synthesis of chiral vinylic sulfoxides by Pd-catalyzed asymmetric sulfinylzincation / N. Maezaki, S. Yagi, S. Ohsawa [et al.]. – DOI 10.1016/j.tet.2003.10.037. // Tetrahedron. – 2003. – V. 59. – P. 9895-9906.
45. Pd-catalyzed asymmetric sulfinylzincation of 1-alkynoates using 1-alkynyl sulfoxides bearing a chiral auxiliary / N. Maezaki, S. Yagi, S. Ohsawa [et al.]. – DOI 10.1016/S0957-4166(02)00548-7. // Tetrahedron. – 2002. – V. 13. – P. 1961-1964.
46. Maezaki, N. Geometrically selective synthesis of sulfur-containing heterocycles by intramolecular Pd-catalyzed sulfinylzincation / N. Maezaki, S. Yagi, J. Maeda. – DOI 10.1002/chin.200420131. // Heterocycles: An Intern. J. for Rev. and Comm. in Heterocyclic Chem. – 2004. – V. 62. – P. 263-277.
47. Murakami, K. Recent advances in transition-metal-catalyzed intermolecular carbomagnesiation and carbozincation / K. Murakami, H. Yorimitsu. – DOI 10.3762/bjoc.9.34. // Beilstein J. Org. Chem. – 2013. – V. 9. – P. 278-302.
48. Sklute, G. Regio- and Stereoselective Copper-Catalyzed Carbozincation Reactions of Alkynyl Sulfoximines and Sulfones / G. Sklute, C. Bolm,

- I. Marek – DOI 10.1021/ol070070b. // *Org. Lett.* 2007. – V. 9. – P. 1259-1261.
49. Regio- and stereoselective synthesis of tetrasubstituted allylic alcohols by three-component reaction of acetylenic sulfone, dialkylzinc, and aldehyde / M. Xie, G. Lin, J. Zhang [et al.]. – DOI 10.1016/j.jorganchem.2010.01.003. // *J. Organomet. Chem.* – 2010. – V. 695. – P. 882-886.
 50. Geometrically Selective Synthesis of Functionalized α,β -Disubstituted Vinylic Sulfoxides by Cu-Catalyzed Conjugate Addition of Organozinc Reagents to 1-Alkynyl Sulfoxides / N. Maezaki, H. Sawamoto, R. Yoshigami [et al.]. – DOI 10.1021/ol034289b. // *Org. Lett.* – 2003. – V. 5. – P. 1345-1347.
 51. Highly Stereoselective Synthesis of Functionalized β,β -Di- and Trisubstituted Vinylic Sulfoxides by Cu-Catalyzed Conjugate Addition of Organozinc Reagents / N. Maezaki, H. Sawamoto, T. Suzuki [et al.]. – DOI 10.1021/jo048747l. // *J. Org. Chem.* – 2004. – V. 69. – P. 8393-8387.
 52. Four-component reactions for a new diastereoselective synthesis of chiral quaternary centers / G. Sklute, D. Amsallem, A. Shabli [et al.]. – DOI 10.1021/ja036872t. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – V. 125. – P. 11776-11777.
 53. Sklute, G. New multicomponent approach for the creation of chiral quaternary centers in the carbonyl allylation reactions / G. Sklute, I. Marek. – DOI 10.1021/ja060498q. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – V. 128. – P. 4642-4649.
 54. Wipf, P. Dimethylzinc-Mediated Additions of Alkenylzirconocenes to Aldimines. New Methodologies for Allylic Amine and C-Cyclopropylalkylamine Syntheses / P. Wipf, C. Kendall, C. R. J. Stephenson. – DOI 10.1021/ja028092a. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – V. 125. – P. 761-768.
 55. Basheer, A. Recent advances in carbocupration of α -heterosubstituted alkynes / A. Basheer, I. Marek. – DOI 10.3762/bjoc.6.77. // *Beilstein J. Org. Chem.* – 2010. – V. 6. – P. 1-12

56. Highly regio-and stereo-selective carbometallation reaction of fluorine-containing internal acetylenes with organocopper reagents / T. Konno, T. Daitoh, A. Noiri [et al.]. – DOI 10.1016/j.tet.2005.07.022. // Tetrahedron. – 2005. – V. 61. – P. 9391-9404.
57. Xie, M. Carbomagnesiation of Acetylenic Sulfones Catalyzed by CuCN and its Application in the Stereoselective Synthesis of Polysubstituted Vinyl Sulfones / M. Xie, X. Huang. – DOI 10.1055/s-2003-37524. // Synlett. – 2003. – V. 4. – P. 477-480.
58. Stereoselective synthesis of vinyl sulfones by carbomagnesiation of acetylenic sulfone in the presence of CuCN / M. Xie, L. Liu, J. Wang, S. Wang. – DOI 10.1016/j.jorganchem.2005.06.006. // J. Organomet. Chem. – 2005. – V. 690. – P. 4058-4062.
59. Chechik - Lankin, H. Preparation and synthetic transformation of alkenyl carbamates into vinyl zirconocene derivatives / H. Chechik - Lankin, I. Marek. – DOI 10.1055/s-2005-918436. // Synthesis. – 2005. – V. 19. – P. 3311-3318.
60. Chechik - Lankin, H. Regiocontrolled carbometallation reactions of ynamides / H. Chechik - Lankin, S. Livshin, I. Marek. – DOI 10.1055/s-2005-871962. // Synlett. – 2005. – V. 13. – P. 2098-2100.
61. Bretting, C. Conjugate Additions of Grignard Reagents to alpha, beta - Unsaturated Esters / C. Bretting, J. Munch – Petersen. – DOI 10.3891/acta.chem.scand.24-2641. // Acta Chem. Scand. – 1960. – V.14. – P. 151-156.
62. Jousseume, B. Reactions d'addition d'organomagnesiens aux alcools α -acetyleniques / B. Jousseume, J. G. Duboudin. – DOI 10.1016/S0022-328X(00)91880-1. // J. Organomet. Chem. – 1975. – V. 91. – P. 1-3.
63. Duboudin. J. G. Reactifs de grignard vinyliques γ fonctionnels: I. Reactivite des organomagnesiens vis-a-vis d'alcools α acetyleniques en presence d'halogenures cuivreux / J. G. Duboudin, B. Jousseume, A. Saux. –

- DOI 10.1016/S0022-328X(00)91989-2. // J. Organomet. Chem. – 1979. – V. 168. – P. 1-11.
64. Miller, R. B. Grignard Addition to Alkynols / R. B. Miller, T. Reichenbach. – DOI 10.1080/00397917608063531. // Synth. Commun. – 1976. – V. 6. – P. 319-323.
 65. Richey, H. G. Intramolecular cyclizations of acetylenic grignard reagents / H. G. Richey, A. M. Rothman. – DOI 10.1016/S0040-4039(01)98978-6. // Tetrahedron Lett. – 1968. – V. 9. – P. 1457-1460.
 66. Forgione, P. Magnesium mediated carbometallation of propargyl alcohols: direct routes to dihydroxydienes and enediyne alcohols / P. Forgione, A. G. Fallis. – DOI 10.1016/S0040-4039(99)01994-2. // Tetrahedron Lett. – 2000. – V. 41. – P. 11-15.
 67. Richey, H. G. Promotion by hydroxyl functions of additions of Grignard reagents to alkynes / H. G. Richey Jr, F. W. von Rein. – DOI 10.1016/S0022-328X(00)80078-9. // J. Organomet. Chem. – 1969. – V. 20 - P. 32-35.
 68. Anastasia, L. Stereoselective Synthesis of Exocyclic Alkenes by Cu-Catalyzed Allylmagnesiation, Pd-Catalyzed Alkylation, and Ru-Catalyzed Ring-Closing Metathesis: Highly Stereoselective Synthesis of (Z)-and (E)- γ -Bisabolenes / L. Anastasia, Y. R. Dumond, E. Negishi. – DOI 10.1002/1099-0690(200108)2001:16<3039::AID-EJOC3039>3.0.CO;2-V. // Eur. J. Org. Chem. – 2001. – V. 16. – P. 3039-3043.
 69. Lu, Z. Studies on the Cu (I)-catalyzed regioselective anti-carbometallation of secondary terminal propargylic alcohols / Z. Lu, S. Ma. – DOI 10.1021/jo0524021. // J. Org. Chem. – 2006. – V. 71. – P. 2655-2660.
 70. Zhang, D. Iron-catalyzed carbometalation of propargylic and homopropargylic alcohols / D. Zhang, J. M. Ready. – DOI 10.1021/ja0647708. // J. Am. Chem. Soc. – 2006. – V. 128. – P. 15050-15051.
 71. Fürstner, A. Iron-catalyzed cross-coupling reactions: efficient synthesis of 2, 3-allenol derivatives / A. Fürstner, M. Méndez. –

- DOI 10.1002/anie.200352441. // *Angew. Chem. - Int. Ed.* – 2003. – V. 42. – P. 5355-5357.
72. Krafft, M. E. Preparation of a new, highly reactive form of iron (0), and its use in deprotonation of carbonyl compounds / M. E. Krafft, R. A. Holton. – DOI 10.1021/jo00193a050. // *J. Org. Chem.* – 1984. – V. 49. – P. 3669-3670.
73. Bogdanović, B. Transition metal catalyzed preparation of Grignard compounds / B. Bogdanović, M. Schwickardi. – DOI 10.1002/1521-3773(20001215)39:24<4610::AID-ANIE4610>3.0.CO;2-O. // *Angew. Chem. - Int. Ed.* – 2000. – V. 39. – P. 4610-4612.
74. Iron-catalyzed cross-coupling reactions / A. Fürstner, A. Leitner, M. Méndez, H. Krause. – DOI 10.1021/ja027190t. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – V. 124. – P. 13856-13863.
75. Iron-catalyzed arylmagnesiation of aryl (alkyl) acetylenes in the presence of an N-heterocyclic carbene ligand / T. Yamagami, R. Shintani, E. Shirakawa, T. Hayashi. – DOI 10.1021/ol063132r. // *Org. Lett.* – 2007. – V. 9. – P. 1045-1048.
76. Jafarpour, L. A sterically demanding nucleophilic carbene: 1, 3-bis (2, 6-diisopropylphenyl) imidazol-2-ylidene). Thermochemistry and catalytic application in olefin metathesis / L. Jafarpour, E. D. Stevens, S. P. Nolan. – DOI 10.1016/S0022-328X(00)00260-6. // *J. Organomet. Chem.* – 2000. – V. 606 - P. 49-54.
77. Carbene adducts of magnesium and zinc / A. J. Arduengo III, H. V. R. Dias, F. Davidson, R. L. Harlow. – DOI 10.1016/0022-328X(93)83336-T. // *J. Organomet. Chem.* – 1993. – V. 462 - P. 13-18.
78. Iron-Catalyzed Regio-and Stereoselective Carbolithiation of Alkynes / M. Hojo, Y. Murakami, H. Aihara, R. Sakuragi [et al.]. – DOI 10.1002/1521-3757(20010202)113:3<641::AID-ANGE641>3.0.CO;2-V. // *Angew. Chem.* – 2001. – V. 113. – P. 641-643.
79. Fallis, A. G. Metal mediated carbometallation of alkynes and alkenes containing adjacent heteroatoms / A. G. Fallis, P. Forgione. –

- DOI 10.1016/S0040-4020(01)00422-7. // Tetrahedron. – 2001. – V. 57. – P. 5899-5913.
80. Cintas, P. Addition of organochromium compounds to aldehydes: The Nozaki-Hiyama reaction / P. Cintas. – DOI 10.1055/s-1992-26080. // Synthesis. – 1992. – V. 1992. – P. 248-257.
 81. Smith, K. M. Paramagnetic organometallic Cr (II)/Cr (III) redox-active catalysts / K. M. Smith. – DOI 10.1016/j.ccr.2005.11.019. // Coord. Chem. Rev. – 2006. – V. 250. – P. 1023-1031.
 82. Sabino, A. A. Total synthesis of (+)-herbarumin I via intermolecular Nozaki–Hiyama–Kishi reaction / A. A. Sabino, R. A. Pilli. – DOI 10.1016/S0040-4039(02)00359-3. // Tetrahedron Lett. – 2002. – V. 43. – P. 2819-2821.
 83. The First Catalytic Enantioselective Nozaki–Hiyama Reaction / M. Bandini, P. G. Cozzi, P. Melchiorre, A. Umani-Ronchi. – DOI 10.1002/(SICI)1521-3773(19991115)38:22<3357::AID-ANIE3357>3.0.CO;2-W. // Angew. Chem. - Int. Ed. – 1999. – V. 38. – P. 3357-3359.
 84. Catalytic effect of nickel (II) chloride and palladium (II) acetate on chromium (II)-mediated coupling reaction of iodo olefins with aldehydes / H. Jin, J. Uenishi, W. J. Christ, Y. Kishi. – DOI 10.1021/ja00278a057. // J. Am. Chem. Soc. – 1986. – V. 108. – P. 5644-5646.
 85. Novel [2+ 2+ 2] annulation of 1, 6-diynes mediated by methallylchromate or methallylmagnesium chloride under CrCl₃ catalysis / T. Nishikawa, H. Kakiya, H. Shinokubo, K. Oshima. – DOI 10.1021/ja015746r. // J. Am. Chem. Soc. – 2001. – V. 123. – P. 4629-4630.
 86. Organochromium. pi.-complexes. 3. Preparation and reactions of bis (, eta. 3-allyl) chromium (II) complexes / P. Betz, P. W. Jolly, C. Krüger, U. Zakrzewski. – DOI 10.1021/om00056a022. // Organometallics. – 1991. – V. 10. – P. 3520-3525.
 87. Nishikawa, T. Cyclization of 1, 6-enynes with allylic chromate species / T. Nishikawa, H. Shinokubo, K. Oshima. – DOI 10.1021/ol026362o. // Org. Lett. – 2002. V. 4. P. 2795-2797.

88. D'yakonov, V. A. Synthesis and transformations of metallacycles 38. The Cp₂ZrCl₂-catalyzed cyclometallation of α, ω -diynes upon the action of RMgR' or R_nAlCl_{3-n} / V. A. D'yakonov, R. A. Tuktarova, U. M. Dzhemilev. – DOI 10.1007/s11172-011-0244-2. // Russ. Chem. Bull. – 2011. – V. 60. – P. 1633-1639.
89. Knochel, P. Comprehensive organic synthesis / P. Knochel, G.A. Molander – Oxford : Newnes, 2014. – 9806 p. – ISBN 9780080977430.
90. The reaction of n-butyllithium with diphenylacetylene: structure elucidation of the mono-and dilithio product by one-and two-dimensional NMR spectroscopy, x-ray analysis, and MNDO calculations. Agostic activation by lithium / W. Bauer, M. Feigel, G. Mueller, P. v R. Schleyer. – DOI 10.1021/ja00226a018. // J. Am. Chem. Soc. – 1988. – V. 110. – P. 6033-6046.
91. McKinley, N. F. Carbolithiation of diphenylacetylene as a stereoselective route to (Z)-tamoxifen and related tetrasubstituted olefins / N. F. McKinley, D. F. O'Shea. – DOI 10.1021/jo061949s. // J. Org. Chem. – 2006. – V. 71. – P. 9552-9555.
92. Iron-catalyzed carbolithiation of alkynes having no heteroatoms / E. Shirakawa, D. Ikeda, T. Ozawa [et al.]. – DOI 10.1039/B900345B. // Chem. Commun. – 2009. - V. 14. – P. 1885-1887.
93. Iron-catalyzed aryl-and alkenyllithiation of alkynes and its application to benzosilole synthesis / E. Shirakawa, S. Masui, R. Narui [et al.]. – DOI 10.1039/C1CC11989C. // Chem. Commun. – 2011. - V. 47. – P. 9714-9716.
94. Zweifel, G. Syntheses Using Alkyne-Derived Alkenyl-and Alkynylaluminum Compounds / G. Zweifel, J. A. Miller. – DOI 10.1002/0471264180.or032.02. // Org. React. – 2004. – V. 32. – P. 375-517.
95. Negishi, E. Controlled carbometalation as a new tool for carbon-carbon bond formation and its application to cyclization / E. Negishi. – DOI 10.1021/ar00134a004. // Acc. Chem. Res. – 1987. – V. 20. – P. 65-72.

96. Negishi, E. Transition metal-catalyzed organometallic reactions that have revolutionized organic synthesis / E. Negishi. – DOI 10.1246/bcsj.80.233. // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 2007. – V. 80. – P. 233-257.
97. A versatile and selective route to difunctional trisubstituted (E)-alkene synthons via zirconium-catalyzed carboalumination of alkynes / C. L. Rand, D. E. Van Horn, M. W. Moore, E. Negishi. – DOI 10.1021/jo00333a041. // J. Org. Chem. – 1981. – V. 46. – P. 4093-4096.
98. Ma, S. Anti-carbometalation of homopropargyl alcohols and their higher homologues via non-chelation-controlled syn-carbometalation and chelation-controlled isomerization / S. Ma, E. Negishi. – DOI 10.1021/jo9622688. // J. Org. Chem. – 1997. – V. 62. – P. 784-785.
99. Wipf, P. Transmetalation reactions of alkenylalanes: copper-catalyzed conjugate addition to enones / P. Wipf, J. H. Smitrovich, C. W. Moon. – DOI 10.1021/jo00037a040. // J. Org. Chem. – 1992. – V. 57. – P. 3178-3186.
100. Wipf, P. Rapid carboalumination of alkynes in the presence of water / P. Wipf, S. Lim. – DOI 10.1002/anie.199310681. // Angew. Chem. Int. Ed. – 1993. – V. 32. – P. 1068-1071.
101. Wang, G. Zirconium-catalyzed methylalumination of heterosubstituted arylethynes: Factors affecting the regio-, stereo-, and chemoselectivities / G. Wang, G. Zhu, E. Negishi. – DOI 10.1016/j.jorganchem.2007.05.052. // J. Organomet. Chem. – 2007. – V. 692 - P. 4731-4736.
102. Palladium-Catalyzed Carbon–Carbon Bond-Forming 1,2-Ligand Migration of Organoalanes / E. Fillion, R. J. Carson, V. E. Trépanier [et al.]. – DOI 10.1021/ja045783t. // J. Am. Chem. Soc. – 2004. – V. 126. – P. 15354-15355.
103. Palladium-Catalyzed Intramolecular Reactions of (E)-2,2-Disubstituted 1-Alkenyldimethylalanes with Aryl Triflates / E. Fillion, V. É. Trépanier, J. J. Heikkinen [et al.]. – DOI 10.1021/om900286x. // Organometallics. – 2009. – V. 28. – P. 3518-3531.

104. Huo, S. Carboalumination reactions / S. Huo. – DOI 10.1002/9780470682531.pat0834. // *PATAI'S Chemistry of Functional Groups*. – 2009. – P. 1-64.
105. Novel silicon-promoted cycloalkylation of alkenylmetal derivatives / E. Negishi, L. D. Boardman, J. M. Tour [et al.]. – DOI 10.1021/ja00358a043. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1983. – V. 105. – P. 6344-6346.
106. Metal promoted cyclization. 5. Mechanistic duality in cycloalkylation of alkenylmetal derivatives / L. D. Boardman, V. Bagheri, H. Sawada, E. Negishi. – DOI 10.1021/ja00332a072. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1984. – V. 106. – P. 6105-6107.
107. Metal promoted cyclization. 18. Novel cycloalkylation reactions of (ω -halo-1-alkenyl) metal derivatives. Synthetic scope and mechanism / E. Negishi, L. D. Boardman, H. Sawada [et al.]. – DOI 10.1021/ja00224a025. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1988. – V. 110. – P. 5383-5396.
108. Dzhemilev, U. M. Synthesis of 1-Ethyl-cis-2, 3-dialkyl(aryl)aluminacyclopent-2-enes. A Novel Class of Five-membered Organoaluminium Compounds / U. M. Dzhemilev, A. G. Ibragimov. – DOI 10.1070/MC1992v002n04ABEH000170. // *Mendeleev Commun.* – 1992. – V. 2. – P. 135-136.
109. Ибрагимов, А. Г. Реакции Джемилева в химии Al-и Mg-органических соединений / А. Г. Ибрагимов // *Химия в Интерессах Устойчивого Развития*. – 2008. – № 16. – С. 715-719.
110. Dzhemilev, U. M. New achievements in the use of zirconium complexes in the chemistry of organo-aluminium and magnesium compounds / U. M. Dzhemilev. – DOI 10.1016/0040-4020(94)01123-H. // *Tetrahedron*. – 1995. – V. 51. – P. 4333-4346.
111. Dzhemilev, U. M. A novel reaction of cycloalumination of olefins and acetylenes mediated by metallocycle catalysts / U. M. Dzhemilev, A. G. Ibragimov. – DOI 10.1007/BF02498144. // *Russ. Chem. Bull.* – 1998. – V. 47. – P. 786-794.

112. Ramazanov, I. R. Cp_2ZrCl_2 -Catalyzed cycloalumination of acetylenic alcohols and propargylamines by Et_3Al / I. R. Ramazanov, R. N. Kadikova, U. M. Dzhemilev. – DOI 10.1007/s11172-011-0013-2. // Russ. Chem. Bull. – 2011. – V. 60. – P. 99-106.
113. Dzhemilev, U. M. Regio- and stereoselective synthesis for a novel class of organoaluminium compounds—Substituted aluminacyclopentanes and aluminacyclopentenenes assis / U. M. Dzhemilev, A. G. Ibragimov. – DOI 10.1016/0022-328X(94)88022-0. // J. Organomet. Chem. – 1994. – V. 466 - P. 1-4.
114. Multiple Mechanistic Pathways for Zirconium-Catalyzed Carboalumination of Alkynes. Requirements for Cyclic Carbometalation Processes Involving C-H Activation / E. Negishi, D. Y. Kondakov, D. Choueiry, T. Takahashi. – DOI 10.1021/ja9538039. // J. Am. Chem. Soc. – 1996. – V. 118. – P. 9577-9588.
115. Brookhart, M. Agostic interactions in transition metal compounds / M. Brookhart, M. L. H. Green, G. Parkin. – DOI 10.1073/pnas.0610747104. // Proc. Natl. Acad. Sci. – 2007. – V. 104. – P. 6908-6914.
116. Negishi, E. Zirconium-catalyzed enantioselective carboalumination of "unactivated" alkenes as a new synthetic tool for asymmetric carbon-carbon bond formation / E. Negishi, S. Huo. – DOI 10.1351/pac200274010151. // Pure Appl. Chem. – 2002. V. 74. – P. 151-157.
117. Sinn, H. Chloro (dicyclopentadienyl) ethylzirconium and its Reaction with Triethylaluminum / H. Sinn, G. Oppermann. – DOI 10.1002/anie.196609621. // Angew. Chem. Int. Ed. – 1966. – V. 5. – P. 962-963.
118. Sinn, H. Über das auftreten einer struktur $\text{ZrIV} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{ZrIV}$ bei der umsetzung von dicyclopentadienylzirkondichlorid mit triäthylaluminium / H. Sinn, E. Kolk. – DOI 10.1016/S0022-328X(00)81517-X. // J. Organomet. Chem. – 1966. – V. 6. – P. 373-382.

119. Kaminsky, W. Mehrfach durch Metalle substituierte Äthane / W. Kaminsky, H. Sinn. – DOI 10.1002/jlac.197519750307. // Liebigs Ann. Chem. – 1975. – V. 1975. – P. 424-437.
120. Kaminskly, W. Kernresonanzspektroskopische untersuchungen an den systemen dicyclopentadienylzirkon (IV) und organoaluminium / W. Kaminskly, H. Vollmer. – DOI 10.1002/jlac.197519750308. // Liebigs Ann. Chem. – 1975. – V. 1975. – P. 438-448.
121. Extreme Bond Angle Distortion in Organozirconium Compounds Active Toward Ethylene / W. Kaminsky, J. Kopf, H. Sinn, H. Vollmer. – DOI 10.1002/anie.197606291. // Angew. Chem. Int. Ed. – 1976. – V. 15. – P. 629-630.
122. $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)$, der erste stabile Ethylenkomplex des Zirkoniums / H. G. Alt, C. E. Denner, U. Thewalt, M. D. Rausch. – DOI 10.1016/0022-328X(88)83158-9. // J. Organomet. Chem. – 1988. – V. 356. – P. C83-C85.
123. Yoshida, T. Mechanism of the zirconium-catalyzed carboalumination of alkynes. Evidence for direct carboalumination/ T. Yoshida, E. Negishi. – DOI 10.1016/0022-328X(88)83158-9. // J. Am. Chem. Soc. – 1981. – V. 103. – P. 4985-4987.
124. Yoshida, T. 1, 1-Dimetallalkenes containing aluminum as well as titanium or zirconium. Their structures and use as novel alkenylidene and alkenyl transfer agents / T. Yoshida, E. Negishi. – DOI 10.1021/ja00395a074. // J. Am. Chem. Soc. – 1981. – V. 103. – P. 1276-1277.
125. Transition metal promoted alkylations of alkynols / R. A. Coleman, C. M. O'doherty, H. E. Tweedy [et al.]. – DOI 10.1016/S0022-328X(00)91786-8. // J. Organomet. Chem. – 1976. – V. 107. – P. C15-C17.
126. Tweedy, H. E. Transition metal promoted alkylations of unsaturated alcohols: The ethylation of alkynols via the reactions of cis-alkynoxy (chloro) bis (2, 4-pentanedionato) titanium (IV) complexes with diethylaluminium chloride / H. E. Tweedy, R. A. Coleman, D. W. Thompson. – DOI 10.1016/S0022-328X(00)93227-3. // J. Organomet. Chem. – 1977. – V. 129. – P. 69-78.

127. Alkylations of alkynols with organoaluminum reagents promoted by bis (5-cyclopentadienyl) titanium dichloride / L. C. Smedley, H. E. Tweedy, R. A. Coleman, D. W. Thompson. – DOI 10.1021/jo00445a036. // J. Org. Chem. – 1977. – V. 42. – P. 4147-4148.
128. Transition metal promoted alkylations of unsaturated alcohols. Alkylation of alkynols with organoalanes promoted by Group IVA metal-cyclopentadienyl compounds / D. C. Brown, S. A. Nichols, A. B. Gilpin, D. W. Thompson. – DOI 10.1021/jo01334a002. // J. Org. Chem. – 1979. – V. 44. – P. 3457-3461.
129. Schiavelli, M. D. Synthesis of (Z)-4-methylhex-3-en-1-ol via the reaction of 3-hexyn-1-ol with trimethylaluminum-titanium tetrachloride / M. D. Schiavelli, J. J. Plunkett, D. W. Thompson. – DOI 10.1021/jo00317a032. // J. Org. Chem. – 1981. – V. 46. – P. 807-808.
130. Transition metal promoted alkylations of unsaturated alcohols: the selective methylation of homopropargyl alcohols via titanium tetrachloride-trimethylaluminum / J. C. Ewing, G. S. Ferguson, D. W. Moore [et al.]. – DOI 10.1021/jo00212a024. // J. Org. Chem. – 1985. – V. 50. – P. 2124-2128.
131. Controlled carbometallation: II. The addition reaction of trimethylalane-titanocene dichloride with acetylenes / D. E. Van Horn, L. F. Valente, M. J. Idacavage, E. Negishi. – DOI 10.1016/S0022-328X(00)84891-3. // J. Organomet. Chem. – 1978. – V. 156. – P. C20-C24.
132. Negishi, E. Carbometallation Reactions of Diphenylacetylene and Other Alkynes with Methylalanes and Titanocene Derivatives / E. Negishi, D. Y. Kondakov, D. E. Van Horn. – DOI 10.1021/om960879k. // Organometallics. – 1997. – V. 16. – P. 951-957.
133. Tebbe, F. N. Olefin homologation with titanium methylene compounds / F. N. Tebbe, G. W. Parshall, G. S. d Reddy. – DOI 10.1021/ja00479a061. // J. Am. Chem. Soc. – 1978. – V. 100. – P. 3611-3613.
134. Eisch, J. J. Regiospecific and stereoselective carbometallation of alkynylsilanes by Ziegler-Natta alkylating agents / J. J. Eisch, R. J. Manfre,

- D. A. Komar. – DOI 10.1016/S0022-328X(00)92232-0. // J. Organomet. Chem. – 1978. – V. 159. – P. C13-C19.
135. Snider, B. B. Stereocontrolled carboration of alkynylsilanes / B. B. Snider, M. Karras. – DOI 10.1016/S0022-328X(00)91752-2. // J. Organomet. Chem. – 1979. – V. 179. – P. C37-C41.
136. Takimoto, M. Scandium-catalyzed regio- and stereospecific methylalumination of silyloxy/alkoxy-substituted alkynes and alkenes / M. Takimoto, S. Usami, Z. Hou. – DOI 10.1021/ja909126k. // J. Am. Chem. Soc. – 2009. – V. 131. – P. 18266-18268.
137. Takimoto, M. Cu-Catalyzed Formal Methylation and Hydrogenative Carboxylation of Alkynes with Carbon Dioxide: Efficient Synthesis of α , β -Unsaturated Carboxylic Acids / M. Takimoto, Z. Hou. – DOI 10.1002/chem.201301456. // Chem. Eur. J. – 2013. – V. 19. – P. 11439-11445.
138. Synthesis and transformations of metallacycles. 24. Zr-Catalyzed cycloalumination of asymmetrical disubstituted acetylenes / U. M. Dzhemilev, A. G. Ibragimov, I. R. Ramazanov [et al.]. – DOI 10.1023/A:1011321526314. // Russ. Chem. Bull. – 2001. – V. 50. – P. 484-487.
139. A Route to 1-Alkenylphosphine Derivatives via the Zr-Catalyzed Reaction of 1-Alkynylphosphines with Triethylaluminum / I. R. Ramazanov, R. N. Kadikova, Z. R. Saitova, U. M. Dzhemilev. – DOI 10.1002/ajoc.201500274. // Asian J. Org. Chem. – 2015. – V. 4. – P. 1301-1307.
140. Zirconium-Catalyzed Reactions of 1-Alkynyl Phosphine Oxides and Sulfides with Et_3Al / I. R. Ramazanov, R. N. Kadikova, Z. R. Saitova [et al.]. – DOI 10.1055/s-0035-1562736. // Synlett. – 2016. – V. 27. – P. 2567-2570.
141. Negishi, E. Controlled carbometallation. 20. Carbometallation reaction of alkynes with organoalene-zirconocene derivatives as a route to stereo- and regiodefined trisubstituted alkenes / E. Negishi, D. E. Van Horn, T. Yoshida.

- DOI 10.1021/ja00309a036. // J. Am. Chem. Soc. – 1985. – V. 107. – P. 6639-6647.
142. Anti-Hydroarylation of activated internal alkynes: merging Pd and energy transfer catalysis / J. Corpas, P. Mauleon, R. Gomez Arrayas, J. C. Carretero. – DOI 10.1021/acs.orglett.0c02281. // Organic Letters. – 2020. – V. 22. – P. 6473 – 6478.
143. ¹³C NMR spectra and electronic structure of alkenylalanes / R. R. Muslukhov, L. M. Khalilov, I. R. Ramazanov [et al.]. – DOI 10.1007/BF02495255. // Russ. Chem. Bull. – 1997. – V. 46. – P. 2082-2085.
144. Zirconium-catalyzed preparation of aluminacyclopentanes and synthesis of five-membered carbo- and heterocycles / U. M. Dzhemilev, A. G. Ibragimov, R. R. Gilyazev, L. O. Khafizova. – DOI 10.1016/j.tet.2003.10.082. // Tetrahedron. – 2004. – V. 60. – P. 1281-1286.
145. Brown, H. C. An exceptionally rapid and selective deoxygenation of aliphatic sulfoxides to sulfides under mild conditions with a new reducing agent, dichloroborane / H. C. Brown, N. Ravindran. – DOI 10.1055/s-1973-22128. // Synthesis. – 1973. – V. 1. – P. 42-44.
146. Vinylzirconation Reaction of Alkynes / T. Takahashi, D. Y. Kondakov, Z. Xi, N. Suzuki. – DOI 10.1021/ja00126a035. // J. Am. Chem. Soc. – 1995. – V. 117. – P. 5871-5872.
147. Ramazanov, I. R. Efficient Halogenation of Unsaturated Organoaluminum Compounds with Sulfonyl Halides / I. R. Ramazanov, R. N. Kadikova, U. M. Dzhemilev. – DOI 10.1134/S1070428013030020. // Russ. J. Org. Chem. – 2013. – V. 49. – P. 321-326.
148. Synthesis and transformations of metallacycles: 21. A novel method for the synthesis of 1, 1-dialkylcyclopropanes / U. M. Dzhemilev, A. G. Ibragimov, I. R. Ramazanov [et al.]. – DOI 10.1007/BF02494899. // Russian Chemical Bulletin. 2000. – V. 49. – P. 1086-1089.

149. Porwal, D. B (C₆F₅)₃-Catalyzed reduction of sulfoxides and sulfones to sulfides with hydrosilanes / D. Porwal, M. Oestreich. – DOI 10.1055/s-0036-1588476. // *Synthesis*. – 2017. – V. 49. – P. 4698-4702.
150. The efficient method for the preparation of alkenylsilanes from organoaluminums / R. N. Kadikova, T. P. Zosim, U. M. Dzhemilev, I. R. Ramazanov. – DOI 10.1016/j.jorganchem.2014.04.004. // *J. Organomet. Chem.* – 2014. – V. 763. – P. 14-19.
151. One-Pot Synthesis of 1-Alkenyl Sulfides from Alkynes and Organic Disulfides with the Use of Organoaluminums / I. R. Ramazanov, R. N. Kadikova, T. P. Zosim, U. M. Dzhemilev. – DOI 10.1055/s-0034-1380755. // *Synthesis*. – 2015. – V. 47. – P. 2670-2676.
152. Zakharkin, L. I. Action of sulfur, selenium, and sulfur chlorides on trialkylaluminums / L. I. Zakharkin, V. V Gavrilenko. – DOI 10.1007/BF00907658. // *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of Chemical Science*. – 1960. – V. 9. – P. 1294-1300.
153. Regio- and stereoselective hydroalumination of disubstituted acetylenes with Et₃Al catalysed by Cp₂TiCl₂ / A. G. Ibragimov, I. R. Ramazanov, L. M. Khalilov [et al.]. – DOI 10.1070/MC1996V006N06ABEH000737. // *Mendeleev Commun.* – 1996. – V. 6. – P. 231-232.
154. Lesnichaya, M. V. Synthesis of selenium-containing galactomannan-stabilized nanocomposites with particle size-sensitive antiradical activity / M. V Lesnichaya, A. N. Sapozhnikov, B. G. Sukhov. – DOI 10.1007/s11172-020-2988-z. // *Russ. Chem. Bull.* – 2020. – V. 69. – P. 1979-1986.
155. Reaction of 2, 6-di-tert-butyl-4-hydroxymethylphenol with dodecaneselenolate and sodium selenide / S. E. Yagunov, S. V Kholshin, N. V Kandalintseva, O. I. Prosenko. – DOI 10.1007/s11172-021-3077-7. // *Russ. Chem. Bull.* – 2021. – V. 70. – P. 195-196.
156. Synthesis and antioxidant activity of 1-R-3-(2-fluorophenyl) selenoureas containing polycyclic fragments / Y. P. Kuznetsov, D. A. Pitushkin,

- E. A. Eshtukova-Shcheglova [et al.]. – DOI 10.1007/s11172-022-3675-z. // Russ. Chem. Bull. – 2022. – V. 71. – P. 2467-2472.
157. Synthesis of 4, 4'-substituted 2, 2'-[ethane-1, 2-diylbis (selanediyl)] bis (1 H-imidazol-5 (4 H)-ones) / A. V. Finko, A. I. Sokolov, L. A. Vasilyeva [et al.]. – DOI 10.1007/s11172-021-3108-4. // Russ. Chem. Bull. – 2021. – V. 70. – P. 457-462.
 158. 3, 3'-Diselenodipropionic acid, an efficient peroxy radical scavenger and a GPx mimic, protects erythrocytes (RBCs) from AAPH-induced hemolysis / A. Kunwar, B. Mishra, A. Barik [et al.]. – DOI 10.1021/tx700137a. // Chem. Res. Toxicol. – 2007. – V. 20. – P. 1482-1487.
 159. Selenocarbamates are effective superoxide anion scavengers in vitro / H. Takahashi, A. Nishina, R. Fukumoto [et al.]. – DOI 10.1016/j.ejps.2004.11.004. // J. Pharm. Sci. – 2005. – V. 24. – P. 291-295.
 160. Klotz, L. - O. Defenses against peroxynitrite: selenocompounds and flavonoids / L. - O. Klotz, H. Sies. – DOI 10.1016/S0378-4274(02)00511-8. // Toxicol. Lett. – 2003. – V. 140. – P. 125-132.
 161. Laude, K. Peroxynitrite triggers a delayed resistance of coronary endothelial cells against ischemia-reperfusion injury / K. Laude, C. Thuillez, V. Richard. – DOI 10.1152/ajpheart.00375.2002. // Am. J. Physiol. Heart Circ. Physiol. – 2002. – V. 283. – P. H1418-H1423.
 162. Sies, H. Interaction of peroxynitrite with selenoproteins and glutathione peroxidase mimics / H. Sies. – DOI 10.1016/S0891-5849(00)00253-7. // Free Radical Biol. Med. – 2000. – V. 28. – P. 1451-1455.
 163. Glutathione peroxidase-like antioxidant activity of diaryl diselenides: a mechanistic study / G. Mugesh, A. Panda, H. B. Singh, N. S. Punekar, R. J. Butcher. – DOI 10.1021/ja994467p. // J. Am. Chem. Soc. – 2001. – V. 123. – P. 839-850.

164. Diferrocenyl diselenides: excellent thiol peroxidase-like antioxidants / G. Mugesh, A. Panda, H. B. Singh [et al.]. – DOI 10.1039/A805941A. // Chem. Commun. – 1998. – V. 20. – P. 2227-2228.
165. Horseradish peroxidase inhibition and antioxidant activity of ebselen and related organoselenium compounds / B. Mishra, K. I. Priyadarsini, H. Mohan, G. Mugesh. – DOI 10.1016/j.bmcl.2006.07.085. // Bioorg. Med. Chem. Lett. – 2006. – V. 16. – P. 5334-5338.
166. Mugesh, G. Chemistry of biologically important synthetic organoselenium compounds / G. Mugesh, W. - W. du Mont, H. Sies. – DOI 10.1021/cr000426w. // Chem. Rev. – 2001. – V. 101. – P. 2125-2180.
167. Sarma, B. K. Glutathione peroxidase (GPx) - like antioxidant activity of the organoselenium drug ebselen: unexpected complications with thiol exchange reactions / B. K. Sarma, G. Mugesh. – DOI 10.1021/ja052794t. // J. Am. Chem. Soc. – 2005. – V. 127. – P. 11477-11485.
168. In vitro evaluation of glutathione peroxidase (GPx) – like activity and antioxidant properties of some Ebselen analogues / A. Mouithys-Mickalad, J. Mareque-Faez, L. Chistiaens [et al.]. – DOI 10.1179/135100004225004788. // Redox Rep. – 2004. – V. 9. – P. 81-87.
169. Correlating the GPx activity of selenocystine derivatives with one-electron redox reactions / B. Mishra, A. Barik, A. Kunwar [et al.]. – DOI 10.1080/10426500801901046. // Phosphorus, Sulfur and Silicon. – 2008. – V. 183. – P. 1018-1025.
170. Multiple Mechanistic Pathways for Zirconium-Catalyzed Carboalumination of Alkynes. Requirements for Cyclic Carbometalation Processes Involving C-H Activation / E. Negishi, D. Y. Kondakov, D. Choueiry [et al.]. – DOI 10.1021/ja9538039. // J. Am. Chem. Soc. – 1996. – V. 118. – P. 9577-9588.
171. Dabdoub, S. L. Synthesis of ketene butyltelluro(phenylseleno)acetals by the Al/Te exchange reaction / M. J. Dabdoub, T. M. Cassol, S. L. Barbosa. –

- DOI 10.1016/0040-4039(95)02333-X. // Tetrahedron Lett. – 1996. – V. 37. – P. 831-834.
172. Al - Hassan, M. I. Hydroalumination and Bromination of 1-(phenyl-selenyl)-1-alkynes / M. I. Al – Hassan. – DOI 10.1081/SCC-100105675. // Synth. Commun. – 2001. – V. 31. – P. 3027-3030.
173. Chong, J. M. Solvent effects on the monobromination of alpha, omega-diols: A convenient preparation of omega-bromoalkanols / J. M. Chong, M. A. Heuft, P. Rabbat. – DOI 10.1021/jo000291u. // J. Org. Chem. – 2000. – V. 65. – P. 5837-5838.
174. Reactions and syntheses: in the organic chemistry laboratory / L. F. Tietze, T. Eicher, U. Diederichsen [et al.]. – Hoboken : John Wiley & Sons, 2015 – 668 p. – ISBN 9783527338146.
175. The influence of distal substitution on the base-induced isomerization of long-chain terminal alkynes / I. Mohammad, J. Mun, A. Onorato [et al.]. – DOI 10.1016/j.tetlet.2017.09.026. // Tetrahedron Lett. – 2017. – V. 58. – P. 4162-4165.
176. Hossain, M. S. Scope and Mechanism of a Novel Base Induced Cyclization of Benzyl 1 Alkynyl Sulfones : Doctoral dissertation / Mohammad Selim Hossain ; University of Guelph. – Ontario, 2012. – 284 p.
177. Stereoselective functionalization of cyclopropane derivatives using bromine/magnesium and sulfoxide/magnesium exchange reactions / F. Kopp, G. Sklute, K. Polborn [et al.]. – DOI 10.1021/ol051452p. // Organic. Lett. – 2005. – V. 7. – P. 3789-3791.
178. An enantioselective approach to the preparation of chiral sulfones by Ir-catalyzed asymmetric hydrogenation / B. K. Peters, T. Zhou, J. Rujirawanich [et al.]. – DOI 10.1021/ja5079877. // J. Am. Chem. Soc. – 2014. – V. 136. – P. 16557-16562.
179. Synthesis of ω -hydroxy- α -alkyl/aryl- γ -organo-selenium and γ -organo-tellurium: a new class of organochalcogen compounds with antinociceptive activity / A. E. Okoronkwo, A. R. Rosário, D. Alves [et al.]. –

- DOI 10.1016/j.tetlet.2008.03.088. // Tetrahedron Lett. – 2008. – V. 49. – P. 3252-3256.
180. Khan, A. A. An Alternative Method for the Synthesis of S-Methylmethanethiosulfonate / A. A. Khan. – DOI 10.19080/OMCIJ.2018.06.555689. // Bioorg. Med. Chem. – 2018. – V. 6. – P. 69-70.
181. An investigation of in vitro cytotoxicity and apoptotic potential of aromatic diselenides / M. A. Rizvi, S. Guru, T. Naqvi [et al.]. – DOI 10.1016/j.bmcl.2014.05.075. // Bioorg. Med. Chem. – 2014. – V. 24. – P. 3440-3446.
182. Спутник химика: Физико-химические свойства, методики библиография (пер. англ) / А. Гордон, Р. Форд, Е. Л. Розенберг, С. И. Коппель. – Москва : Мир, 1976. – 541 с.
183. Chalcogenoacetylenes Obtained by Indium (III) Catalysis: Dual Catalytic Activation of Diorgano Dichalcogenides and Csp–H Bonds / D. S. Rampon, R. Giovenardi, T. L. Silva [et al.]. – DOI 10.1002/ejoc.201101245. // Eur. J. Org. Chem. – 2011. – V. 35. – P. 7066-7070.