

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СЕЛЕНИЛХЛОРИДОВ С β -ДИКЕТОНАМИ

© 2022 г. И. В. Свистунова^{a,*}, Г. О. Третьякова^{a,b}, З. Н. Пузырьков^a

^aДальневосточный федеральный университет, Владивосток, п. Аякс 10, 690922 Россия

^bИнститут химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, 690922 Россия

*e-mail: irasvist@gmail.com

Поступило в редакцию 2 февраля 2022 г.

После доработки 5 марта 2022 г.

Принято к печати 10 марта 2022 г.

При взаимодействии фенилселенилхлорида с дикетонами, имеющими два реакционных центра (один при центральном атоме углерода, другой – в боковой цепи), происходит образование обоих возможных изомеров вследствие изомеризации первоначально образующегося продукта с группой PhSe у центрального атома углерода. Изомеризация в присутствии образующегося хлороводорода обусловлена высокой электрофильной активностью группы PhSe, испытывающей влияние двух рядом расположенных электроноакцепторных (карбонильных/карбоксильных) групп. Проведение реакции в условиях, исключающих образование хлороводорода, например с натриевыми солями дикетонов, позволяет получить изомер с группой PhSe у центрального атома углерода без примеси второго изомера.

Ключевые слова: селенилхлорид, ацетилацетон, ацетоуксусный эфир, замещение, изомеризация

DOI: 10.31857/S0044460X22060099, **EDN:** CMTDGZ

Соединения селена применяются в качестве катализаторов [1–3], полупроводниковых материалов и покрытий [4–6], участвуют в окислительно-восстановительных реакциях, легко вступают в различные взаимодействия, в том числе со свободными радикалами. Они обладают биологической активностью, прежде всего антиоксидантной, так как селен в качестве микроэлемента входит в состав ферментов, участвующих в окислительно-восстановительных процессах [7–9]. В связи с этим разрабатываются методы синтеза биодоступных форм селена [10–12]. Аминокислоты, включающие атом селена, обладают иммуностимулирующей активностью; обсуждается использование органических соединений селена в терапии онкологических заболеваний [13–15]. Селеноорганические соединения зарекомендовали себя как ценные полупродукты органического синтеза, позволяющие проводить реакции в мягких условиях [16–20]. Поэтому изучение особенностей реакций органических соединений селена – современная и актуальная задача.

Ранее были исследованы реакции сульфенил- и селенилхлоридов, включающих в качестве заместителя ацетилацетонат дифторида бора ($F_2BacacSCl$, $F_2BacacSeCl$ **1**), с кетонами и дикетонами [21] и получены ожидаемые соединения (схема 1).

Однако в реакциях селенилхлорида **1** с ацетилацетоном и ацетоуксусным эфиром были получены соединения, в которых группировка $F_2BacacSe$ присоединена не к центральному атому углерода, а к атому углерода терминальной метильной группы, но, при этом, с бензоилацетоном, в котором так же имеется терминальная метильная группа, взаимодействие прошло по центральному атому углерода (схема 2).

Неясно, обусловлен ли полученный результат природой заместителя, связанного с атомом селена, или подобное протекание реакции является общим для всех селенилхлоридов. Описаны отдельные примеры реакций селенилхлоридов с дикетонами или их солями [22, 23], однако систе-

Схема 1.

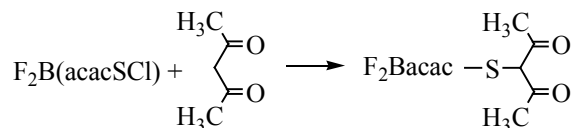
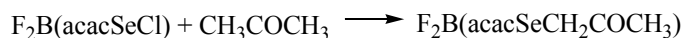
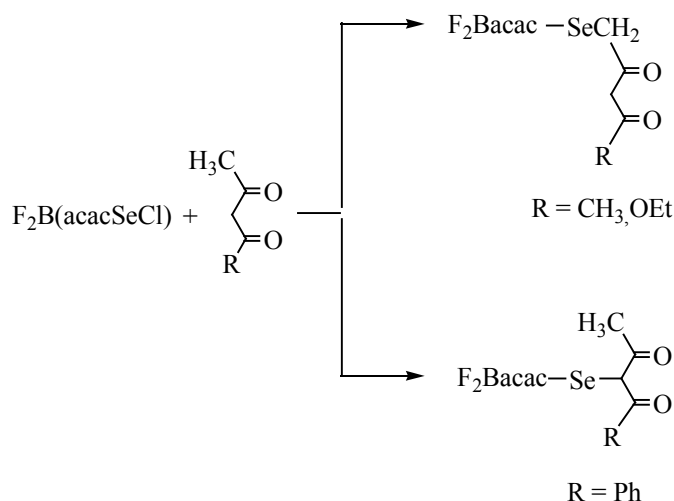


Схема 2.



матическое исследование подобных реакций не проводилось. В частности, отсутствуют работы по взаимодействию селенилхлоридов с дикетонами, имеющими, кроме основного реакционного центра при центральном атоме углерода, дополнительный реакционный центр в заместителе.

Поэтому мы исследовали взаимодействие селенилхлорида с дикетонами, имеющими при карбонильной группе хотя бы одну метильную (или метиленовую) группу. В качестве реагента использовали фенилселенилхлорид PhSeCl **2** – простейший органилселенилхлорид с ароматическим заместителем. Ожидалось, что для исследования образующихся соединений можно будет использовать методы газовой хроматографии.

При исследовании взаимодействия фенилселенилхлорида **2** с ацетилацетоном в хлороформе методом хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) было установлено образование двух веществ, в

масс-спектрах которых присутствуют молекулярные ионы, соответствующие формуле HacacSePh. Фрагментация в масс-спектрах этих соединений позволяет утверждать, что первым элюируется изомер (схема 3), в котором группа PhSe связана с центральным атомом углерода (изомер **A**), а затем изомер, в котором группа PhSe присоединена к терминальному углероду (изомер **B**). Наиболее информативна фрагментация изомера **B** (схема 4): распад с выбросом ацетона и образованием PhSe-замещенного кетенового иона, а также распад с отщеплением терминальной группы и заместителя PhSe могли произойти только для дикетона с заместителем PhSe при терминальной группе.

Изомеры **A** и **B** разделены методом жидкостной хроматографии, их структура подтверждена методом ЯМР ¹H. В спектре изомера, элюирующегося в условиях ГХ-МС первым, присутствуют сигналы енольного протона (17.39 м. д., 1H), ароматического заместителя (7.15–7.30 м. д., 5H), а также

Схема 3.

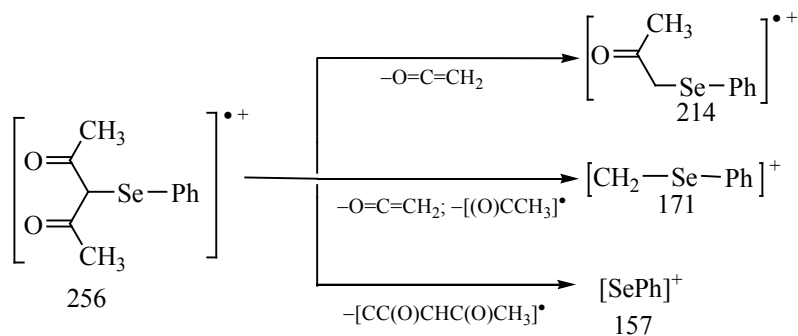


Схема 4.

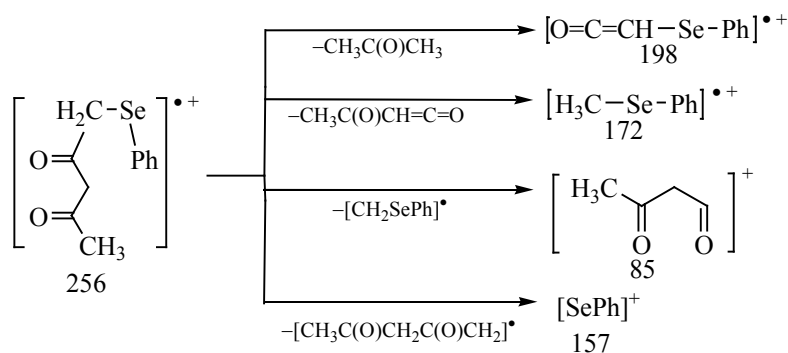
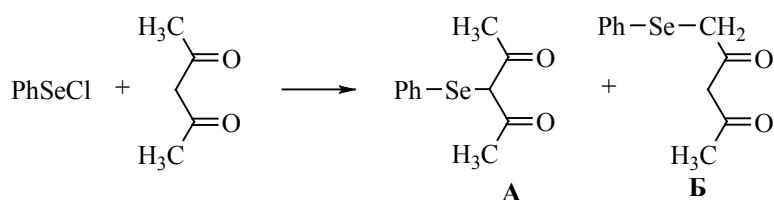


Схема 5.



сигнал двух метильных групп (2.42 м. д., 6H). Регистрация двух эквивалентных метильных групп, а также отсутствие сигнала протонов, связанных с центральным атомом углерода в енольной форме ацетилацетонатного фрагмента, подтверждают структуру изомера **A**. В спектре соединения, которое элюируется вторым, присутствуют сигналы метильной (2.01 м. д.) и метиленовой (3.51 м. д.) групп, а также сигнал протона при центральном атоме углерода ацетилацетонатного фрагмента (5.45 м. д.), что соответствует структуре изомера **B**.

Таким образом, взаимодействие фенилселенилхлорида **2** с ацетилацетоном сопровождается

образованием обоих возможных изомеров **A** и **B** (схема 5).

Относительное количество изомеров **A** и **B** в реакционной смеси зависит от условий реакции и, в первую очередь, от ее длительности. Сначала в реакционной смеси преобладает изомер **A**. Со временем его доля понижается, а количество изомера **B** возрастает.

Аналогично протекают реакции фенилселенилхлорида **2** с гептан-3,5-дионом и бензоилацетоном. В реакционных смесях присутствуют по два изомера. Фрагментация веществ, которые в условиях ГХ элюируются первыми, протекает в со-

ответствии со схемой 3, т. е. они имеют структуру изомера **A**. Фрагментация веществ, которые элюируются вторыми, соответствует изомеру **B**. После выделения изомеров их строение было подтверждено методом ЯМР ^1H . Как и в случае с ацетилацетоном, сначала в реакционной смеси преобладает изомер **A**, который постепенно превращается в изомер **B**.

При взаимодействии фенилселенилхлорида **2** с ацетоуксусным эфиром методом ГХ-МС удается зафиксировать только один изомер. Фрагментация этого изомера проходит в соответствии со схемой 3, поэтому его структура соответствует изомеру **A**. Выделить продукт реакции в чистом виде и подтвердить его строение методом ЯМР нам не удалось. Второй изомер на хроматограмме (ГХ-МС) отсутствует. По-видимому, в условиях газовой хроматографии он разлагается, так как на хроматограммах в значительных количествах присутствуют $\text{PhSeCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ и Ph_2Se_2 . Это соединение удалось выделить методом жидкостной хроматографии и с помощью ЯМР ^1H установлено, что его строение соответствует изомеру **B**. В спектре присутствуют два синглетных сигнала равной интенсивности при 3.64 (2H) и 3.73 м. д. (2H), относящиеся к протонам метиленовой группы, находящейся между карбонильной и фенилселенильной группами, и метиленовой группы, находящейся между карбонильной и этоксикарбонильной группами.

С целью определения условий, в которых происходит превращение изомеров, мы провели ряд экспериментов с индивидуальными изомерами, полученными в результате хроматографического выделения. Результаты этих опытов приведены в табл. 1.

Эксперименты с индивидуальным изомером HnacacSePh (**A**) показали, что он превращается в изомер **B** только в присутствии хлористого водорода и свободного ацетилацетона. В использованных условиях изомеризация идет не до конца. Равновесие устанавливается при соотношении изомеров **A**:**B** \sim 1:7. При длительном стоянии происходит постепенное разложение изомеров с образованием нескольких соединений, главное из которых Ph_2Se_2 . Увеличение количества ацетилацетона приводит к увеличению скорости изомеризации.

Попытки заменить хлористый водород другими более удобными в обращении кислотами (толуолсульфокислота или трифторуксусная кислота) оказались неудачными.

Обработка изомера HnacacSePh большим избытком гептан-3,5-диона (в присутствии HCl) приводит к тому, что в первые несколько минут в реакционной смеси присутствуют небольшое количество исходного вещества, а в качестве основных компонентов – оба изомера HdprmsSePh , соотношение изомеров **A**:**B** = 0.25:1. Через полчаса в реакционной смеси наблюдается только изомер **B**. Аналогичный опыт с бензоилацетоном дает тот же результат, хотя реакция протекает со значительно меньшей скоростью: постепенно из HnacacSePh (**A**) образуется HbzacSePh (**A**), а затем появляется изомер HbzacSePh (**B**). После длительного стояния реакционной смеси изомер **B** преобладает. В ходе реакции изомер HnacacSePh (**A**) расходуется полностью и качестве минорного продукта в реакционной смеси появляется изомер HnacacSePh (**B**).

В аналогичные реакции изомеризации вступают PhSe -замещенные производные других дикетонных, например, гептан-3,5-диона (схема 6).

Изомер HnacacSePh (**A**) в присутствии HCl реагирует не только с дикетонами, но и вступает в реакции с кетонами, диэтилфосфористой кислотой, непредельными соединениями (циклогексенон) (схема 7). Продукты реакций идентифицированы методом ГХ-МС. Реакции с ацетофеноном и диэтилфосфористой кислотой протекают с практически полным расходом исходного соединения.

Изомеры **B** в аналогичных условиях также подвергаются изомеризации. Например, обработка изомера HnacacSePh (**B**) большим избытком HnacacH (в присутствии HCl) приводит к образованию смеси изомеров **A** и **B** примерно в том же соотношении (1:7). Таким образом, изомеры **B** с группой PhSe в терминальном заместителе в присутствии дикетона и хлористого водорода также изомеризуются, но скорость превращения ниже, чем у изомеров **A**, а в реакционной смеси, как правило, присутствует большое количество исходного изомера. Изомеры **B** реагируют с ацетофеноном и с диэтилфосфористой кислотой аналогично изомерам **A**.

Из проведенных реакций следует, что по своим свойствам дикетон с группой PhSe в присутствии

Таблица 1. Реакции индивидуальных изомеров PhSe-замещенных дикетон^а

НасасСеPh (А) + НасасН + HCl				
Продукты реакции	НасасСеPh (А)	НасасСеPh (Б)	Ph ₂ Se ₂	
5 мин	3.64	0.04	0.32	
1 ч 15 мин	1.33	1.22	0.54	
60 ч	0.14	0.94	1.68	
НасасСеPh (А) + HdprмН + HCl				
Продукты реакции	НасасСеPh (А)	HdprмСеPh (Б)	HdprмСеPh (А)	Ph ₂ Se ₂
5 мин	0.09	0.66	2.52	0.35
25 мин	–	–	3.73	0.34
НасасСеPh (А) + HbzасН + HCl				
Продукты реакции	НасасСеPh (А)	НасасСеPh (Б)	Ph ₂ Se ₂	
5 мин	1.69	–	0.87	
1 ч 40 мин	0.21	0.14	0.33	
60 ч	–	0.09	–	
НасасСеPh (А) + CH ₃ C(O)Ph + HCl				
Продукты реакции	НасасСеPh (А)	PhSeCH ₂ C(O)Ph	Ph ₂ Se ₂	
5 мин	0.18	9.04	0.27	
60 ч	–	3.45	1.82	
НасасСеPh (А) + HP(O)(OEt) ₂ + HCl				
Продукты реакции	НасасСеPh (А)	PhSeP(O)(OEt) ₂	Ph ₂ Se ₂	
5 мин	3.64	1.19	0.24	
60 ч	–	9.59	0.01	
НасасСеPh (А) + C ₆ H ₁₀ ⁶ + HCl				
Продукты реакции	НасасСеPh (А)	PhSeC ₆ H ₁₀ Cl	Ph ₂ Se ₂	
5 мин	2.52	0.15	1.00	
2 ч 45 мин	2.30	0.14	1.49	
24 ч ^в	0.50	0.82	2.57	
HdprмСеPh (А) + НасасН + HCl				
Продукты реакции	НасасСеPh (А)	НасасСеPh (Б)	HdprмСеPh (А)	Ph ₂ Se ₂
5 мин	1.12	–	–	0.65
2 ч 45 мин	0.05	0.34	0.11	0.70
НасасСеPh (Б) + НасасН + HCl				
Продукты реакции:	НасасСеPh (А)	НасасСеPh (Б)	Ph ₂ Se ₂	
5 мин	–	2.24	0.17	
17 ч	0.05	1.64	0.74	
24 ч	0.19	1.37	1.03	
НасасСеPh (Б) + HdprмН + HCl				
Продукты реакции	НасасСеPh (Б)	HdprмСеPh (Б)	Ph ₂ Se ₂	
5 мин	2.19	–	0.12	
17 ч	0.06	2.20	0.23	
НасасСеPh (Б) + CH ₃ C(O)Ph + HCl				
Продукты реакции:	НасасСеPh (Б)	PhSeCH ₂ C(O)Ph	Ph ₂ Se ₂	
5 мин	2.39	0.11	0.12	
17 ч	0.11	5.34	0.14	
НасасСеPh (Б) + HP(O)(OEt) ₂ + HCl				
Продукты реакции:	НасасСеPh (Б)	PhSeP(O)(OEt) ₂	Ph ₂ Se ₂	
5 мин	2.55	–	0.08	
2 ч 45 мин	2.55	3.43	0.12	
24 ч ^в	–	8.51	0.13	

Таблица 1. (продолжение)

HdprmSePh (Б) + CH ₃ C(O)Ph + HCl			
Продукты реакции:	HdprmSePh (Б)	PhC(O)CH ₂ SePh	Ph ₂ Se ₂
5 мин	1.59	0.22	0.07
17 ч	0.07	3.17	0.33
PhSeCH ₂ C(O)CH ₃ + CH ₃ C(O)Ph			
Продукты реакции:	PhSeCH ₂ C(O)CH ₃	PhSeCH ₂ C(O)Ph	Ph ₂ Se ₂
20 мин	1.02	4.79	0.20
45 мин	0.68	4.41	0.24
13 ч	0.56	3.51	1.03

^a Приведены относительные количества отдельных компонентов реакционной смеси.

^b C₆H₁₀ – циклогексен.

^в Через 20 ч к реакционной смеси добавляли 200 мкл раствора хлороводорода.

HCl подобен PhSeCl. Уходящая группа – дикетонатный фрагмент. Изомеры **A** реагируют быстрее, чем изомеры **B**.

Таким образом, взаимодействие PhSeCl с дикетоном, имеющим два реакционных центра – у центрального атома углерода и в терминальном заместителе, происходит по обоим направлениям, при этом преимущественно реализуется первое направление. В присутствии выделяющегося хлористого водорода реакция обратима, и в реакционной смеси устанавливается динамическое равновесие, при котором группа PhSe переходит от

замещенного дикетона к незамещенному. Однако равновесие для изомера с группой PhSe в терминальном заместителе сдвинуто в сторону конечных продуктов сильнее, чем для изомера с заместителем у центрального атома углерода (схема 8). Подобное соотношение приводит к постепенному накоплению в реакционной смеси изомера с группой PhSe в терминальном заместителе.

Ранее подобные реакции были описаны, например, реакция бромирования ацетоуксусного эфира [24]. При длительном стоянии реакционной смеси (с неудаленным бромистым водородом) перво-

Схема 6.

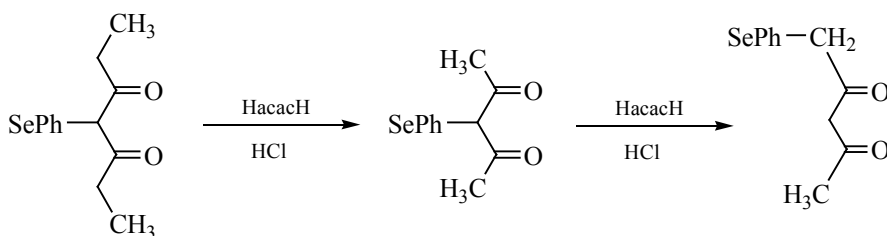


Схема 7.

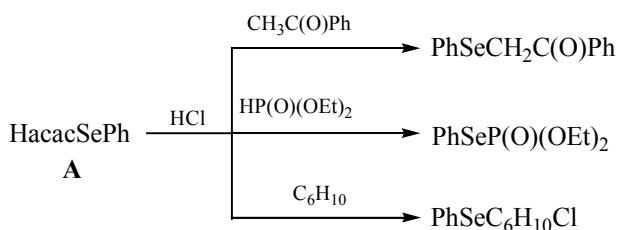


Схема 8.

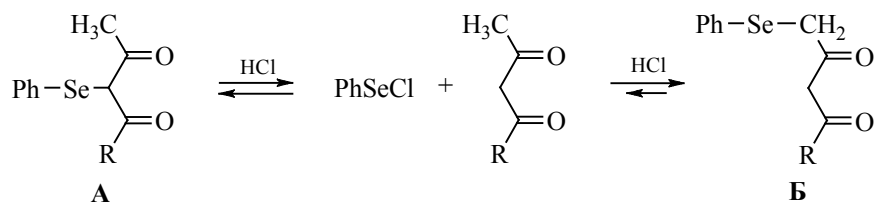


Схема 9.

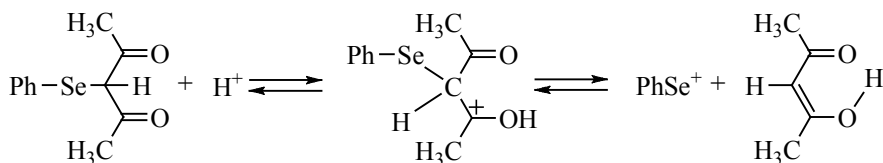
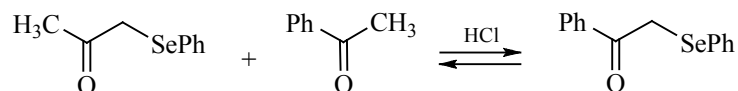


Схема 10.



начально образовавшийся 2-бромацетоуксусный эфир превращается в изомер с атомом брома у атома C⁴. Предполагается, что в 2-бромацетоуксусном эфире атом брома под влиянием двух близко расположенных электроноакцепторных групп (карбонильной и этоксикарбонильной) приобретает электрофильные свойства и вступает в реакцию бромирования со свободными молекулами ацетоуксусного эфира, что приводит к установлению динамического равновесия. Бромирование сопровождается образованием небольшого количества C⁴-замещенного изомера, в котором атом брома находится под влиянием только одной близкорасположенной электроноакцепторной группы. Этот изомер менее активно участвует в реакциях бромирования, что и приводит к его накоплению в реакционной смеси. По-видимому, описанная схема распространяется и на селенозамещенные diketоны.

Необходимость присутствия хлористого водорода (или бромистого водорода), указывает на то, что на первой стадии реакции происходит протонирование субстрата. Мы предполагаем, что первоначально протон присоединяется к атомам кислорода, и реакция протекает по схеме 9.

Специальными опытами было установлено, что даже одна карбонильная группа значительно поляризует связь Se–C, придавая атому селена электрофильные свойства (схема 10).

Нами исследована возможность протекания реакций, подобных показанной на схеме 8, для diketонов с сероорганическим заместителем. При длительном выдерживании смеси 3-(фенилсульфанил)пентан-2,4-диона с 10-кратным избытком HасасН (или с HдргmН) в присутствии HCl не было зафиксировано образования новых соединений. Очевидно, что даже присутствие двух акцепторных групп не приводит к появлению значительного положительного заряда на атоме серы и не придает ему электрофильных свойств.

Учитывая, что образование изомеров с группой PhSe в терминальном заместителе происходит только в кислых условиях, мы предположили, что проведение реакции в условиях, исключающих образование кислоты, позволит разработать метод получения изомеров А без примеси изомеров Б. В результате ГХ-МС исследования реакционных смесей было установлено, что при обработке фе-

Схема 11.

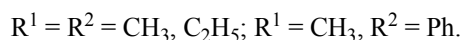
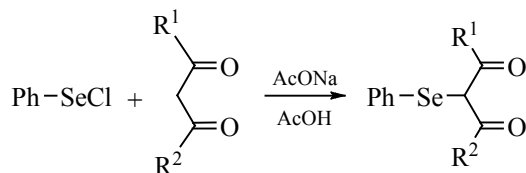
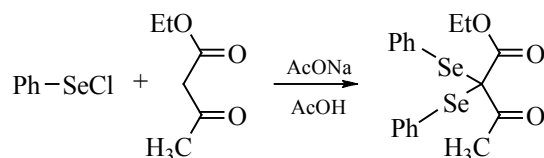


Схема 12.



нилселенилхлоридом **2** суспензии NaасасН или NadprmН в инертном растворителе происходит образование изомеров **A** НасасСеPh и HdprmСеPh без примеси изомеров **B**. В качестве основного побочного продукта реакции во всех пробах присутствовал Ph₂Se₂. Исследование показало, что подобный метод синтеза неудовлетворителен: выходы продуктов реакций невысоки и невоспроизводимы. Они сильно зависят от качества соли дикетона и от растворителя, в качестве которого мы использовали смеси хлороформ–диэтиловый эфир или бензол–диэтиловый эфир. Эфир – обязательный компонент, по всей вероятности, он способствует частичному растворению солей дикетонов. Однако в чистом эфире выход продуктов реакций ничтожен. Попытка заменить эфир на ТГФ привела к тому, что в реакционной смеси фиксировался только Ph₂Se₂ и небольшое количество не идентифицированных веществ (метод ГХ-МС).

Удовлетворительные результаты получены при использовании в качестве растворителя уксусной кислоты (схема 11). Соли дикетонов получали при смешивании расчетных количеств дикетона и ацетата натрия.

Примесь Ph₂Se₂ препятствует получению чистого образца. Для его отделения можно использовать методы адсорбционной хроматографии (колоночной или препаративной ТСХ). Другой использованный нами способ – перевод селенилзамещенного дикетона в хелат меди при добавлении

Cu(O₂CCH₃)₂, его промывание холодным метанолом или гексаном и последующая регенерация дикетона разбавленной кислотой. При использовании любого метода очистки в конечном продукте реакции присутствует небольшое количество Ph₂Se₂ и совершенно отсутствует примесь изомера **B**. Примесь Ph₂Se₂ наблюдается в спектрах ЯМР ¹H соединений по слабому мультиплету при 7.60–7.62 м. д. Другие сигналы Ph₂Se₂ (мультиплет в области 7.22–7.26 м. д., 6H) перекрываются сигналами PhSe заместителя дикетона. Примесь Ph₂Se₂ регистрируется методом ГХ-МС (3–7%, нормализация по площадям).

Попытка получить по схеме 11 изомер **A** НасЕтаcСеPh оказалась неудачной, из реакционной смеси было выделено соединение с двумя группами PhSe у центрального атома углерода (схема 12).

Очевидно, изомер **A** на основе ацетоуксусного эфира не очень устойчив и при выделении разлагается. По всей вероятности, изомеры **A** любых дикетонов склонны к разложению. В хроматографически чистом изомере **A** НасасСеPh при длительном хранении наблюдалось образование примеси с двумя группами PhSe у центрального атома углерода.

Проведенные исследования показывают, что получение «аномально» замещенных продуктов при взаимодействии ацетилацетона и ацетоуксусного эфира с бор-хелатным селенилхлоридом **1** [21] обусловлено условиями проведения реакций:

Схема 13.

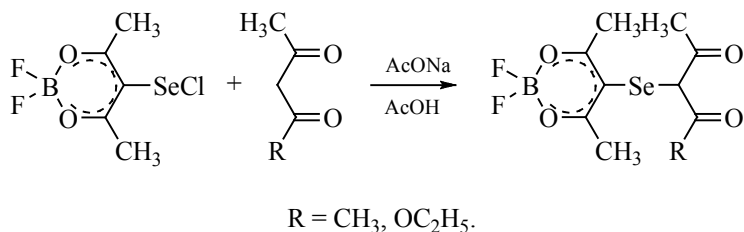
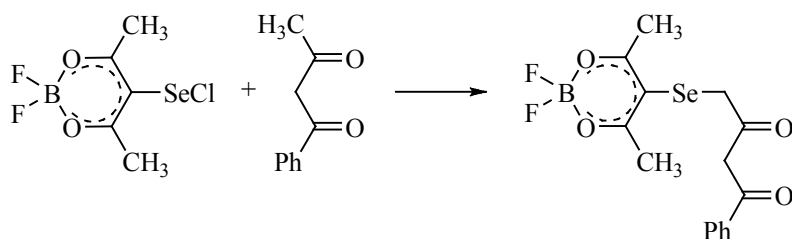


Схема 14.



присутствием выделяющегося в ходе взаимодействия хлороводорода, значительным избытком дикетона и длительностью взаимодействия (как правило, 1 сут). Получение изомера **A** из бензоилацетона, обусловлено тем, что селенозамещенные производные этого дикетона изомеризуются медленнее и изомеризация F₂BasacSebzacH не успеет произойти, вероятно, из-за частичного удаления из реакционной смеси образующегося хлороводорода вследствие выветривания, а также из-за малого избытка бензоилацетона [21].

Мы рассчитывали, что проведение реакций селенилхлорида **1** с ацетилацетоном и ацетоуксусным эфиром в условиях, исключающих образование хлороводорода, позволит получить ранее недоступные изомеры **A** F₂BasacSeacacH и F₂BasacSeacEtacH. При обработке ацетилацетона и ацетоуксусного эфира в среде уксусной кислоты селенилхлоридом **1** были получены ожидаемые изомеры (схема 13).

Для получения изомера **B** F₂BasacSebzacH мы повторили опыт [21], увеличив избыток дикетона до 4-кратного, использовали в качестве растворителя вместо хлороформа дихлорэтан (который лучше растворяет хлороводород) и увеличили время реакции до 3 сут. В результате был получен изомер **B** (схема 14).

Таким образом, в результате проведенного исследования установлено, что при взаимодействии селенилхлоридов с дикетонами, имеющими два реакционных центра – при центральном атоме углерода и при терминальной метильной группе, – происходит образование обоих возможных изомеров. Соотношение образующихся изомеров определяется природой дикетона, характером заместителя, связанного с атомом селена, а также условиями проведения реакции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры в области 4000–550 см⁻¹ получены на приборе Infracum FT-801 в таблетках KBr или в тонком слое. Спектры ЯМР ¹H регистрировали на приборе Bruker WH 400 с рабочей частотой 400 МГц в дейтерохлороформе относительно TMS. Газохроматографические и масс-спектрометрические исследования выполнены на хроматографе Agilent 6890N с масс-селективным детектором Agilent 5973N. Условия хроматографического анализа: колонка HP-5ms, 30 м × 0.250 мм × 0.25 мкм; газ-носитель – гелий; режим постоянного потока; объемная скорость в колонке – 0.7 мл/мин. Температура инжектора 280°C, деление потока 1:30. Температурная программа: 1 мин при 100°C, подъем температуры до 280°C (20 град/мин),

20 мин при 280°C. Режим работы масс-селективного детектора: температура узла сопряжения 280°C, ионизация электронным ударом (70 эВ), режим полного сканирования в диапазоне m/z от 30 до 450, задержка детектирования 2.5 мин. ТСХ и ПТСХ выполняли на пластинах Sorbfil ПТСХ-А-УФ. Детектирование при УФ облучении (254 нм). Для колоночной хроматографии использовали силикагель 100–160 мкм.

Хлороформ, дихлорэтан и эфир перед использованием очищали перегонкой над пятиокисью фосфора. Другие растворители использовали без дополнительной очистки. Коммерческие реактивы SO_2Cl_2 , ацетилацетон, ацетоуксусный эфир перед использованием перегоняли, а затем хранили в холодильнике. Селенилхлорид ацетилацетоната дифторида бора **1** и гептан-3,5-дион получены по известным методикам [25, 26].

Фенилселенилхлорид (2). К раствору 100 мг Ph_2Se_2 (0.32 ммоль) в 1 мл хлороформа в один прием добавляли раствор 45–47 мг SO_2Cl_2 (0.33–0.35 ммоль, 1.03–1.09-кратный избыток) в 1 мл хлороформа. Реакционная смесь становилась черно-красной. Через 0.5–1 ч раствор использовали без выделения продукта реакции. При необходимости проводить дальнейшие синтезы в ином растворителе (например, в уксусной кислоте) реакционную смесь упаривали в вакууме при комнатной температуре. Оранжевый остаток использовали без дополнительной очистки.

Взаимодействие PhSeCl **2 с ацетилацетоном.** К раствору 681.0 мг ацетилацетона (6.81 ммоль, 5.3-кратный избыток) в 4 мл хлороформа при перемешивании по каплям быстро прибавляли раствор соединения **2** (получено из 201.3 мг Ph_2Se_2 в 4 мл хлороформа). Через 25 мин раствор промывали водой, сушили MgSO_4 и упаривали в вакууме при комнатной температуре. Остаток выдерживали в вакууме до полного удаления ацетилацетона (контроль по изменению веса). По данным ГХ-МС, в реакционной смеси в качестве основных продуктов реакции присутствовали два изомера HасасSePh и Ph_2Se_2 . Полученный остаток разделяли на 6 г силикагеля в гексане. После выхода Ph_2Se_2 (желтая зона) проводили ступенчатое элюирование смесью гексан–этилацетат. Выход соединений контролировали методом ГХ-МС. Получили две фракции, которые представляли со-

бой густые желтые жидкости. Фракция 1 (изомер **А**), 120 мг, t_R 7.69 мин. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3067, 1577, 1475, 1437, 1408, 1067, 1020, 998, 908, 734, 689. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.42 с (6H, CH_3), 7.15–7.30 м (5H, C_6H_5), 17.39 с (1H, OH-енол). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 256 (100) $[\text{M}]^+$, 214 (57) $[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{SePh}]^+$, 195 (15) $[(\text{CH})_2\text{CSePh}]^+$, 171 (56) $[\text{PhSeCH}_2]^+$, 157 (29) $[\text{PhSe}]^+$, 132 (42), 77 (36), 43 (84).

Фракция 2 (изомер **Б**), 55 мг, t_R 8.33 мин. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3055, 1701, 1605, 1577, 1476, 1437, 1417, 1250, 1021, 913, 736, 690. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.01 с (3H, CH_3CO), 3.51 с (2H, SeCH_2CO), 5.45 с (1H, COCHCO), 7.26–7.34 м, 7.56 м (5H, C_6H_5), 15.10 с (1H, OH-енол). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 256 (77) $[\text{M}]^+$, 214 (7) $[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{SePh}]^+$, 198 (41) $[\text{O}=\text{C}=\text{CHSePh}]^+$, 172 (72) $[\text{CH}_3\text{SePh}]^+$, 157 (50) $[\text{PhSe}]^+$, 91 (69), 85 (100) $[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})]^+$, 77 (39), 43 (50).

Взаимодействие PhSeCl **2 с гептан-3,5-дионом.** К раствору 147.3 мг гептан-3,5-диона (1.15 ммоль, 3.6-кратный избыток) в 1 мл хлороформа при перемешивании в один прием добавляли раствор соединения **2** (получено из 49.9 мг Ph_2Se_2 в 1.5 мл хлороформа). Протекание реакции контролировали методом ГХ-МС. Через 10 мин (когда соотношение изомеров **А** и **Б** стало примерно одинаковым) реакционную смесь отмывали водой и обрабатывали, как описано выше. Получили две фракции, которые представляли собой густые желтые жидкости. Фракция 1 (изомер **А**), 22 мг, t_R 8.60 мин. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2977, 2937, 1721, 1577, 1475, 1437, 1296, 1190, 1065, 1020, 735, 690. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.10 т (6H, CH_3CH_2 , J 7.4 Гц), 2.80 к (4H, CH_3CH_2 , J 7.4 Гц, 7.15–7.30 м (5H, C_6H_5), 17.55 с (1H, OH-енол). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 284 (56) $[\text{M}]^+$, 255 (15) $[\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}(\text{SePh})\text{C}(\text{O})]^+$, 228 (59) $[\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{SePh}]^+$, 179 (13), 171 (56) $[\text{PhSeCH}_2]^+$, 157 (39) $[\text{PhSe}]^+$, 128 (16), 99 (29), 77 (32), 57 (100).

Фракция 2 (изомер **Б**) 40 мг, t_R 8.91 мин. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3057, 2974, 2926, 1720, 1696, 1616, 1437, 1327, 1208, 1065, 741, 692. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.08 т (3H, CH_3CH_2 , J 7.58 Гц), 1.55 д [3H, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{SePh})$, J 7.1 Гц], 2.25 к (2H, CH_3CH_2 , J 7.6 Гц), 3.75 к [1H, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{SePh})$, J 7.1 Гц], 5.34 с (1H, COCHCO), 7.31 м и 7.57 м (5H, C_6H_5), 15.08 с (1H, OH-енол). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 284

(67) $[M]^+$, 212 (21) $[O=C=C(CH_3)SePh]^+$, 185 (41) $[PhSe(CH_3)CH]^+$, 157 (39) $[PhSe]^+$, 127 (23), 105 (51), 99 (100) $[C_2H_5C(O)CH_2C(O)]^+$, 77 (27), 57 (27).

При продолжительности реакции 1 ч в реакционной смеси остается только изомер **Б**, который может быть выделен с выходом 60–64%.

Взаимодействие PhSeCl 2 с бензоилацетоном (получение изомера **Б**). К раствору 185.9 мг бензоилацетона (1.15 ммоль, 3.6-кратный избыток) в 4 мл дихлорэтана при перемешивании в один прием добавляли раствор соединения **2** (получено из 50.0 мг Ph_2Se_2 в 1 мл дихлорэтана). Реакционную смесь оставляли при комнатной температуре на 3 сут, затем упаривали в вакууме при комнатной температуре, а остаток выдерживали в вакууме (2–4 мм рт. ст.) при температуре бани 50°C в колбе, снабженной пальчиковым холодильником (при необходимости холодильник очищали от конденсировавшихся кристаллов бензоилацетона). Остаток (36 мг) разделяли методом ПТСХ в системе гексан–бензол–этилацетат, 9:3:1. Получили 28 мг густой светло-коричневой жидкости, t_R 11.72 мин. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3057, 1600, 1573, 1477, 1437, 1274, 1203, 1072, 1022, 769, 738, 690. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 3.65 с (2H, $PhSeCH_2CO$), 6.08 с (1H, $COHCO$), 7.28–7.92 м [10H, SeC_6H_5 , $C(O)Ph$], 15.73 с (1H, OH-енол). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 318 (21) $[M]^+$, 237 (5), 198 (14) $[O=C=CHSePh]^+$, 172 (40) $[CH_3SePh]^+$, 157 (19) $[PhSe]^+$, 147 (100) $[PhC(O)CH_2C(O)]^+$, 105 (92) $[PhC(O)]^+$, 91 (38), 77 (94), 69 (63), 51 (33).

Получить описанным методом достаточно чистый образец изомера **А** не удалось. Он может быть получен при проведении реакции в среде уксусной кислоты, см. далее.

Взаимодействие PhSeCl 2 с ацетоуксусным эфиром (получение изомера **Б**). К раствору 400.1 мг ацетоуксусного эфира (3.08 ммоль, 4.8-кратный избыток) в 2 мл хлороформа при перемешивании в один прием добавляли раствор соединения **2** (получено из 100.2 мг Ph_2Se_2 в 2 мл хлороформа). Реакционную смесь оставляли при комнатной температуре на 1 ч, затем упаривали в вакууме при комнатной температуре, а остаток выдерживали в вакууме (2–4 мм рт. ст.) при температуре бани 50°C (для удаления ацетоуксусного эфира). На ГХ-МС реакционной смеси

преобладают: $PhSeCH_2C(O)CH_3$ (t_R 6.55 мин), соединение, масс-спектр которого соответствует изомеру **А** (t_R 8.46 мин, масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 286 (67) $[M]^+$, 244 (100) $[EtOC(O)CH_2SePh]^+$, 198 (24) $[O=C=CHSePh]^+$, 170 (56) $[PhSeCH]^+$, 169 (53) $[PhSeC]^+$, 163 (90), 157 (62) $[PhSe]^+$, 135 (85), 107 (35), 91 (34), 77 (53), 51 (19), 43 (53)), Ph_2Se_2 (t_R 9.62 мин), $O=C(CH_2SePh)_2$ (или изомер с геминальным расположением заместителей $SePh$, t_R 12.49 мин). Разделение продуктов реакции проводили методом ПТСХ в системе гексан–этилацетат, 10:1. Были выявлены: (1) желтая зона, R_f 0.76 (Ph_2Se_2); (2) бесцветная зона, R_f 0.45; (3) бесцветная зона, R_f 0.34; (4) бесцветная зона, R_f 0.03. Вещества, выделенные из 2- и 4-й зон, по данным ТСХ и ЯМР 1H , не индивидуальны. Из 3-й зоны получили 33 мг густой светло-коричневой жидкости, на хроматограмме которой (ГХ-МС) присутствуют пики $PhSeCH_2C(O)CH_3$ и Ph_2Se_2 . ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3057, 2982, 2936, 1741, 1708, 1627, 1578, 1477, 1437, 1406, 1318, 1240, 1182, 1024, 740, 691. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 1.26 т (3H, CH_3CH_2O , J 7.2 Гц), 3.64 с (2H, $PhSeCH_2CO$), 3.73 с (2H, $COCH_2CO_2$), 4.17 к (2H, CH_3CH_2O , J 7.2 Гц), 7.31 м и 7.52 м (5H, C_6H_5).

Реакции индивидуальных изомеров PhSe-замещенных дикетонов (общая методика). В опытах использовали хлороформ, насыщенный хлористым водородом при 0°C. В соответствии с титриметрическим определением 100 мкл раствора содержалось 0.0377 ммоль хлористого водорода. Для контроля за изменением количества отдельных компонентов в реакционную смесь добавляли внутренний стандарт – гексадекан (t_R 7.10 мин), 100 мг гексадекана смешивали с 10 мл хлороформа. К 10 мг (0.039 ммоль) $НасасSePh$ (или иного дикетона) добавляли раствор 40–50 мг реагента (использовали ~5-кратный избыток по молям) в 100 мкл стандартного раствора и 100 мкл раствора хлороводорода. Протекание реакции контролировали, отбирая пробы объемом 10 мкл, которые разбавляли 1 мл хлороформа и вводили в хроматограф. Соединения идентифицировали по масс-спектрам и временам удерживания. Масс-спектры дикетонов с селенофенильными заместителями совпадают со спектрами веществ, описанными выше. Относительное количество отдельных соединений в реакционных смесях оце-

нивали по соотношению площади пика компонента к площади внутреннего стандарта.

Взаимодействие $\text{PhSeCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ **3 с $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Ph}$.** К раствору соединения **2**, полученному из 49.1 мг Ph_2Se_2 в 1 мл хлороформа, добавляли 0.5 мл ацетона. Через 5 мин реакционную смесь упаривали при комнатной температуре в вакууме. Получили 65 мг вязкой желтой массы. На хроматограмме продукта реакции присутствует один пик со временем удерживания 6.55 мин, масс-спектр которого соответствует $\text{PhSeCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ **3**, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 214 (100) $[\text{M}]^+$, 171 (58) $[\text{PhSeCH}_2]^+$, 157 (35) $[\text{PhSe}]^+$, 91 (95). К 10 мг (0.047 ммоль) соединения **3** добавляли 15.2 мг (0.127 ммоль, 2.7-кратный избыток) ацетофенона и хлористый водород, как описано выше. На хроматограмме появилось новое соединение, масс-спектр которого соответствует $\text{PhSeCH}_2\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5$, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 276 (25) $[\text{M}]^+$, 157 (7) $[\text{PhSe}]^+$, 105 (100) $[\text{PhCO}]^+$, 91 (18), 77 (37).

Реакции HacacSPh . Взаимодействие HacacSPh с ацетилацетоном и с гептан-3,5-дионом проводили в условиях, описанных выше. При выдерживании реакционных смесей в течение 20 ч образования новых соединений зарегистрировано не было (ГХ-МС).

Получение изомеров **A PhSe -замещенных дикетонов.** *a. HacacSePh .* К раствору 97.2 мг ацетилацетона (0.972 ммоль, 1.5-кратный избыток) и 80.3 мг безводного ацетата натрия (0.979 ммоль) в 2 мл уксусной кислоты при перемешивании по каплям прибавляли раствор соединения **2** (получено из 100.9 мг Ph_2Se_2) в 5 мл уксусной кислоты. Реакционную смесь перемешивали 5 мин, затем добавляли 30 мл хлороформа, отмывали водой, сушили MgSO_4 и упаривали в вакууме при комнатной температуре. Остаток выдерживали в вакууме до удаления ацетилацетона. Остаток растворяли в 4 мл метанола и добавляли к нему теплый раствор 71 мг $\text{Cu}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в 3 мл воды, подкисленной 50 мкл уксусной кислоты; сразу выпадал серый осадок. Реакционную смесь дополнительно разбавляли равным объемом воды и отделяли осадок. После высушивания на воздухе осадок промывали гексаном, смешивали с 10 мл хлороформа, 2 мл воды и 200 мкл соляной кислоты (1:1) и интенсивно встряхивали несколько минут. Органический слой отделяли, еще 2 раза промы-

вали раствором соляной кислоты (2 мл воды + 200 мкл HCl , 1:1), водой, сушили MgSO_4 и упаривали в вакууме при комнатной температуре. Получили 106 мг вязкой светло-коричневой жидкости. Выход 64%. Спектры изомера **A** совпадали со спектрами, описанными выше. Найдено, %: С 51.70; Н 4.65. $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{Se}$. Вычислено, %: С 51.78; Н 4.74.

б. HdprmSePh получали аналогично. Выход 60%. Для отделения Ph_2Se_2 медный комплекс промывали метанолом. Спектры изомера совпадают со спектрами, описанными выше. Найдено, %: С 54.84; Н 5.41. $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Se}$. Вычислено, %: С 55.13; Н 5.69.

в. HbzacSePh получали аналогично. Выход 51%. Избыток бензоилацетона удаляли из реакционной смеси возгонкой на пальчиковый холодильник в вакууме при температуре бани 50°C. Для отделения Ph_2Se_2 медный комплекс промывали метанолом. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3059, 2925, 1703, 1671, 1595, 1578, 1476, 1438, 1356, 1224, 1183, 1021, 1000, 740, 690. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.38 с (3H, CH_3), 5.38 с [1H, $\text{COCH}(\text{SePh})\text{CO}$], 7.27–7.65 м (10H, C_6H_5). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 318 (13) $[\text{M}]^+$, 276 (5) $[\text{PhC}(\text{O})\text{CH}_2\text{SePh}]^+$, 161 (19) $[\text{PhC}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_3]^+$, 105 (100) $[\text{PhC}(\text{O})]^+$, 77 (33), 51 (9), 43 (7). Найдено, %: С 60.27; Н 4.31. $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Se}$. Вычислено, %: С 60.58; Н 4.45.

Взаимодействие соединения **2 с ацетоуксусным эфиром в среде уксусной кислоты.** К раствору 48.1 мг ацетоуксусного эфира (0.37 ммоль, 1.1-кратный избыток) и 31.0 мг безводного ацетата натрия (0.38 ммоль) в 2 мл уксусной кислоты при перемешивании добавляли раствор соединения **2** в 2 мл уксусной кислоты (получено из 52.1 мг Ph_2Se_2). Через 5 мин перемешивания к реакционной смеси добавляли 5 мл хлороформа, промывали водой, сушили MgSO_4 , упаривали при пониженном давлении при комнатной температуре и выдерживали в вакууме при 50°C (для удаления ацетоуксусного эфира). Полученный остаток разделяли на 3 г силикагеля в гексане с последующим ступенчатым элюированием смесью гексан–этилацетат (как описано выше). Выход отдельных соединений контролировали методом ТСХ (гексан–этилацетат, 12:1), отбирая фракции с продуктом реакции, R_f 0.28. Получили 30 мг желтой густой жидкости, на хроматограмме которой (ГХ-МС)

присутствовали пики $\text{PhSeCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ и Ph_2Se_2 . ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3057, 2983, 2935, 1719, 1704, 1577, 1229, 1181, 1038, 1023. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.12 т (3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, J 7.2 Гц), 2.37 с [3H, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})$], 4.03 к (2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, J 7.2 Гц), 7.35 м, 7.43 м и 7.71 м (10H, C_6H_5).

F₂B(acacSeacacH) (изомер А). К раствору 146 мг ацетилацетона (1.46 ммоль, 1.5-кратный избыток) и 120 мг (1.46 ммоль) безводного ацетата натрия в 3 мл уксусной кислоты при перемешивании добавляли раствор 262 мг (1.00 ммоль) соединения **1** в 3 мл уксусной кислоты. После 5 мин перемешивания к реакционной смеси добавляли 6 мл хлороформа, промывали водой, сушили MgSO_4 , упаривали при пониженном давлении при комнатной температуре. Остаток перекристаллизовывали из смеси хлороформ–гексан. Выход 53% (174 мг), бесцветные кристаллы, т. пл. 105–107°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2982, 1692, 1548, 1476, 1355, 1279, 1202, 1154, 1090, 1017. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.35 с [6H, CH_3 (SeacacH)], 2.63 с [6H, CH_3 (BF_2acacSe)], 4.37 с [1H, $\text{COCH}(\text{Se})\text{CO}$ (SeacacH)]. Найдено, %: С 37.03. $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{BF}_2\text{O}_4\text{Se}$. Вычислено, %: С 36.96.

F₂B(acacSeacEtacH) (изомер А) получали аналогично из 268 мг (1.02 ммоль) соединения **1**. Из массы, полученной после промывания водой и упаривания, продукт реакции экстрагировали смесью диэтиловый эфир–пентан, 1:1. Получили 190 мг вязкого светло-коричневого вещества. Выход 52%. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2987, 1710, 1548, 1469, 1348, 1184, 1092, 1041, 1029. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.29 т ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, J 7.2 Гц), 2.36 с (3H, CH_3 , acEtac), 2.66 с [6H, CH_3 , BF_2acacSe], 4.21 к (2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, J 7.2 Гц), 4.36 с (1H, SeCH, acEtac). Найдено, %: С 37.50. $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{BF}_2\text{O}_5\text{Se}$. Вычислено, %: С 37.22.

F₂BacacSebzacH (изомер Б). Раствор 860 мг бензоилацетона (5.31 ммоль, 4.0-кратный избыток) в 5 мл дихлорэтана добавляли к раствору 346 мг соединения **1** (1.32 ммоль) в 5 мл дихлорэтана. После 3 сут стояния при комнатной температуре светло-коричневая реакционная смесь имела сильный запах хлороводорода. После упаривания в вакууме остаток три раза промывали гексаном (60°C, перемешивание) (гексановые растворы использовали для регенерации избытка бензоилацетона). Промытый остаток перекристаллизо-

вывали из смеси бензол–петролейный эфир. Выход 60% (232 мг), светло-коричневые кристаллы, т. пл. 142–144°C (после повторной перекристаллизации). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1623, 1613, 1573, 1548, 1465, 1422, 1343, 1210, 1090, 1036, 772. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.64 с (6H, CH_3 , BF_2acacSe), 3.37 с (2H, COCH_2Se), 6.10 с (1H, COCHCO , bzac), 7.47 м, 7.56 м и 7.88 м (5H, C_6H_5), 15.73 с (1H, OH-е-нол). Найдено, %: С 46.98. $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{BF}_2\text{O}_4\text{Se}$. Вычислено, %: С 46.55.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Свистунова Ирина Валентиновна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6218-7814>

Третьякова Галина Олеговна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2321-5405>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Santi C.* Organoselenium Chemistry Between Synthesis and Biochemistry. Sharjah: Bentham Science Publishers, 2014. 429 p. doi 10.2174/97816080583891140101
2. *Santoro S., Azeredo J.B., Nascimento V., Braga A.L., Sancineto L., Santi C.* // RSC Adv. 2014. Vol. 4. N 60. P. 31521. doi 10.1039/c4ra04493b
3. *Santi C., Santoro S., Battistelli B.* // Curr. Org. Chem. 2010. Vol. 14. N 20. P. 2442. doi 10.2174/138527210793358231
4. *Иванов Д.К., Позняк С.К., Осипович Н.П., Стрельцов Е.А.* // Электрохимия. 2004. Т. 40. № 10. С. 1212; *Ivanov D.K., Strel'tsov E.A., Poznyak S.K., Osipovich N.P.* // Russ. J. Electrochem. 2004. Vol. 40. N 10. P. 1044. doi 10.1023/B:RUEL.0000046489.81407.ff
5. *Атаева С.У., Исаев А.И., Мехтиева С.И.* // Физика и химия стекла. 2015. Т. 41. № 3. С. 366; *Ataeva S.U., Isayev A.I., Mekhtieva S.I.* // Glass Phys. Chem. 2015. Vol. 41. N 3. P. 272. doi 10.1134/S1087659615030037
6. *Григорьев А.М.* // Фотоника. 2021. Т. 15. № 4. С. 308.
7. *Fairweather-Tait S.J., Bao Y., Broadley M.R., Collings R., Ford D., Hesketh J.E., Hurst R.* // Antioxidants and Redox Signal. 2011. Vol. 14. P. 1337. doi 10.1089/ars.2010.3275
8. *Родионова Л.В., Шурыгина И.А., Сухов Б.Г., Попова Л.Г., Шурыгин М.Г., Артемьев А.В., Погодаева Н.Н., Кузнецов С.В., Гусарова Н.К., Трофимов Б.А.* // ЖОХ. 2015. Т. 85. Вып. 2. С. 314; *Rodionova L.V., Shurygina I.A., Sukhov B.G., Popova L.G., Shurygin M.G., Artem'ev A.V., Pogodaeva N.N., Kuznetsov S.V., Gusarova N.K., Trofimov B.A.* // Russ.

- J. Gen. Chem. 2015. Vol. 85. N 2. P. 485. doi 10.1134/S1070363215020218
9. Варламова Е.Г., Мальцева В.Н. // Биофизика. 2019. Т. 64. № 4. С. 646; Varlamova E.G., Maltseva V.N. // Biophysics. 2019. Vol. 64. N 4. P. 510. doi 10.1134/S0006302919040021
 10. Minkkila A., Myllymaki M.J., Saario S.M., Castillo-Mendez J.A., Koskinen A.M.P., Fowler C.J., Leppanen J., Nevalainen T. // Eur. J. Med. Chem. 2009. Vol. 44. P. 2994. doi 10.10016/j.ejmech.2009.01.007
 11. Ихлев М., Петров М.Л., Певзнер Л.М., Поняев А.И. // ЖОХ. 2018. Т. 88. Вып. 1. С. 159; Yekhlef M., Petrov M.L., Pevzner L.M., Ponyaev A.I. // Russ. J. Gen. Chem. 2018. Vol. 88. N 1. P. 151. doi 10.1134/S0044460X19060199
 12. Ягунов С.Е., Хольшин С.В., Кандалинцева Н.В., Проценко А.Е. // Изв. АН. Сер. хим. 2018. № 8. С. 1452; Yagunov S.E., Kholshin S.V., Kandalintseva N.V., Prosenko A.E. // Russ. Chem. Bull. 2018. Vol. 67. N 5. P. 844. doi 10.1007/s11172-018-2148-x
 13. Варламова Е.Г., Гольтяев М.В., Фесенко Е.Е. // Докл. АН. 2019. Т. 488. № 2. С. 212; Varlamova E.G., Goltyaev M.V., Fesenko E.E. // Doklady Doklady Biochem. Biophys. 2019. Vol. 488. N 1. P. 300. doi 10.1134/S1607672919050065
 14. Varlamova E.G., Goltyaev M.V., Kuznetsova J.P. // Mol. Biol. 2018. Vol. 52. N 3. P. 446. doi 10.7868/S0026898418030151
 15. Ansar S., Abudawood M., Hamed S.S., Aleem M.M. // Biol. Trace Elem. Res. 2017. Vol. 175. N 1. P. 161. doi 10.1007/s12011-016-0759-3
 16. Ионова В.А., Темирбулатова С.И., Великородов А.В., Тутова О.Л., Мелентьева Е.А. // Изв. вузов. Сер. Хим. и хим. технол. 2013. Т. 56. № 8. С. 18.
 17. Amosova S.V., Filippov A.A., Makhaeva N.A., Albanov A.I., Potapov V.A. // Beilstein J. Org. Chem. 2020. Vol. 16. P. 515. doi 10.3762/bjoc.16.47
 18. Мусалов М.В., Якимов В.А., Потанов В.А., Амосова С.В., Зинченко С.В. // ЖОХ. 2019. Т. 55. Вып. 8. С. 1247; Musalov M.V., Yakimov V.A., Potapov V.A., Amosova S.V., Zinchenko S.V. // Russ. J. Org. Chem. 2019. Vol. 55. N 8. P. 1153. doi 10.1134/S0514749219080147
 19. Amosova S.V., Filippov A.S., Potapov V.A., Penzik M.V., Makhaeva N.A., Albanov A.I. // Synthesis. 2019. Vol. 51. N 8. P. 1832. doi 10.1055/s-0037-1610683
 20. Zhili C., Fangli H., Shengli H., Zhengxing Z., Hui M., Wenling Q. // J. Org. Chem. 2019. Vol. 84. N 12. P. 8100. doi 10.1021/acs.joc.9b00973
 21. Svistunova I.V., Tretyakova G.O., Gaivoronskaya K.A. // Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem. 2017. Vol. 192. N 11. P. 1177. doi 10.1080/10426507.2017.1354210
 22. Shahzad S.A., Wirth T. // Angew. Chem. Int. Ed. 2009. Vol. 48. N 14. P. 2588. doi 10.1002/anie.200806148
 23. Potaczek P., Kloc K., Mlochowski J. // Synth. Commun. 2005. Vol. 35. N 8. P. 1077. doi 10.1081/SCC-200054209
 24. Фьюзон Р. Реакции органических соединений. М.: Мир, 1966. С. 131.
 25. Свистунова И.В., Шапкин Н.П., Зязева М.Ю. // ЖОХ. 2010. Т. 80. Вып. 12. С. 1968.; Svistunova I.V., Shapkin N.P., Zyazeva M.Y. // Russ. J. Gen. Chem. 2010. Vol. 80. N 12. P. 2430. doi 10.1134/S1070363210120054
 26. Фишер Г., Орт Г. Химия пиррола. Л.: ОНТИ-ХИМТЕОРЕТ, 1937. Т. 1. С. 454.

Reaction of Selenyl Chlorides with β -Diketones

I. V. Svistunova^{a,*}, G. O. Tretyakova^{a,b}, and Z. N. Puzyrkov^a

^a Far Eastern Federal University, Vladivostok, 690922 Russia

^b Institute of Chemistry, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, 690022 Russia

*e-mail: irasvist@gmail.com

Received February 2, 2022; revised March 5, 2022; accepted March 10, 2022

It has been established that the reaction of phenylselenyl chloride with diketones having two reaction centers – at the central carbon atom and in the side substituent – leads to the formation of both possible isomers. The reason for this is the isomerization of the initially formed product containing the PhSe group at the central carbon atom, which occurs in the presence of the formed hydrogen chloride. The isomerization is due to the high electrophilic activity of the PhSe group, which is under the action of two adjacent electronoacceptor (carbonyl/carboxyl) groups. Carrying out the reaction under conditions excluding the formation of hydrogen chloride, for example, with sodium salts of diketones, makes it possible to obtain an isomer containing a PhSe group at the central carbon atom, without impurities of the second isomer.

Keywords: selenyl chloride, acetylacetone, acetoacetic ester, substitution, isomerization