

Селено- и теллуроцентрированные радикалы

Э.Н.Дерягина, М.Г.Воронков, Н.А.Корчевин

Иркутский институт органической химии Сибирского отделения Российской академии наук
664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1, тел. (395–2) 46–0245

Рассмотрены основные типы радикалов, образующихся при различных видах инициирования реакций органических соединений селена и теллура, методы их детектирования, свойства и реакционная способность.

Библиография — 98 ссылок.

Оглавление

I. Введение	1173
II. Селенильные и теллурильные радикалы	1173
III. Перселенильные и селенуранильные радикалы	1180
IV. Селенинильные и селенионильные радикалы	1182

I. Введение

В последние годы химия селена и теллура стала интенсивно развиваться, чему в немалой степени способствовало их широкое применение в медицине, электронной промышленности и т.д. Селен играет важную роль в качестве микроэлемента в живых организмах.

Селено- и теллуроцентрированные радикалы — короткоживущие интермедиаты многих фотохимических и термических реакций селено- и теллуруорганических соединений. Первые сведения о них появились в литературе немногим более 20 лет назад, а их исследования начали интенсивно развиваться только в последние годы. Этому способствовало в первую очередь, открытие важной роли селена как микроэлемента в живых организмах, в продуктах питания животных и человека, в биохимических процессах,¹ а также использование в микроэлектронике.^{2,3} Во второй половине нашего столетия открыто восемь природных селенопротеинов. Обнаружено, что дефицит селена в пище и почве может вызвать некоторые заболевания животных и аномалии в росте и развитии ряда видов растений.¹

Селено- и теллуруорганические соединения используются в электронной промышленности, ксерографии и фотоэлектронике, в производстве стекла, керамики и пигментов. Получены селенсодержащие полимеры, обладающие полупроводниковыми свойствами и фоточувствительностью.^{2,3} На основе селенофена разработаны нейро- и психотропные лекарственные препараты со значительно меньшей токсичностью, чем их сернистые аналоги.^{4,5}

В превращениях селеноорганических соединений и в меньшей степени их теллуриновых аналогов важную роль играют гомолитические процессы, включающие образование свободных селено- и теллуроцентрированных радикалов. Это обусловлено низкими значениями энергий связи C–Se, Se–Se и Se–E (E — гетероатом), а также C–Te и Te–Te, которые определяют их легкий гомолитический разрыв.^{4,7}

В настоящем обзоре рассматриваются основные типы радикалов, образующихся при различных видах инициирования реакций органических соединений селена и теллура, методы их детектирования, свойства и реакционная способность, проводится сопоставление с аналогичными данными для сероцентрированных радикалов.

Если радикальные реакции органических соединений серы изучены достаточно полно,^{7–10} то сведения о довольно близких свободнорадикальных реакциях селеноорганических соединений, преимущественно фотохимических, обобщены лишь в кратких обзорах.^{11,12} Материал по радикальным реакциям теллуруорганических соединений разбросан по разным работам и настоящий обзор ставит перед собой задачу обобщить имеющуюся по этому вопросу литературу.

Известны следующие типы селено- и теллуроцентрированных радикалов: для селена — это селенильные (RSe $\cdot$), перселенильные (RSeSe $\cdot$), селенуранильные [R₂Se–SeR и R₂Se–X (X = Cl, Br, OSiMe₃, C(Me)OMe, SC(O)R')], селенинильные (RSeO $\cdot$), селенионильные (RSeO₂ $\cdot$); для теллура — только теллурильные радикалы (RTe $\cdot$).

II. Селенильные и теллурильные радикалы

1. Детектирование и физические свойства

Простейшие селеноцентрированные радикалы — селенильные RSe $\cdot$ — впервые обнаружены при фотолизе диорганилдиселенидов.¹³

Селенильные (HSe $\cdot$) и теллурильные (HTe $\cdot$) радикалы генерируются при пропускании водорода через микроволновую абсорбционную ячейку, стенки которой покрыты соответственно селеном или теллурином, в тихом электрическом разряде (аналогично генерируются радикалы H $\cdot$ S). Некоторые физико-химические характеристики радикалов H $\cdot$ E (E = Se, Te, S) приведены в табл. 1.

Э.Н.Дерягина. Доктор химических наук, профессор, заведующая лабораторией средств химизации сельского хозяйства ИриОХ СО РАН.

М.Г.Воронков. Академик, директор ИриОХ СО РАН.

Н.А.Корчевин. Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории средств химизации сельского хозяйства ИриОХ СО РАН.

Область научных интересов авторов: органическая и элементоорганическая химия.

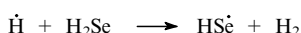
Дата поступления 7 сентября 1993 г.

Таблица 1. Физико-химические характеристики радикалов¹⁴

Параметр	HSē	HTē	HṠ
<i>I</i>	60	3	240
<i>P</i> , мм рт. ст.	5	1	10
$10^{-8} \cdot D$, электростат. ед.	0.2	0.1	0.3
<i>A</i> ₀ , см ⁻¹	1600 ± 50	2250 ± 200	—

Примечание. *I* — интенсивность микроволнового излучения, *P* — парциальное давление, *D* — дипольный момент, *A*₀ — спин-орбитальные константы основного состояния радикалов, измеренные методом ЭПР.

При фотоионизации радикала HSē, генерируемого в ячейке спектрометра при взаимодействии атомарного водорода с селеноводородом



определен¹⁵ адиабатический потенциал ионизации радикала HSē (9.845 ± 0.003 эВ) и энергии диссоциации связей $D_0(\text{HSē} - \text{H}) = 78.99$ и $D_0(\text{H} - \text{Sē}) = 74.27$ ккал·моль⁻¹.

Органиселенильные радикалы RSē образуются при фотолизе диорганиселенидов.¹³ Их непосредственное наблюдение методом ЭПР затруднено (особенно в жидкой фазе) вследствие высокой величины спин-орбитальной связи и в некоторых случаях наличия специфических взаимодействий,¹⁶ которые приводят к орбитально вырожденным (или почти вырожденным) основным состояниям и к большей величине анизотропии *g*-фактора.¹⁷ Вследствие этого радикалы RSē имеют короткие времена релаксации и предельно широкие линии в спектрах ЭПР.^{9, 16, 17} Тем не менее методом ЭПР зафиксированы селенильные радикалы, образующиеся при фотолизе бензилселенола, дидодецил-, диоктадецил- и дифенилселенида. Вследствие анизотропии *g*-фактора селенильные радикалы (как и тиильные¹¹) имеют асимметричные спектры, причем величина *g*-фактора существенно отличается от значения, характерного для свободного электрона и углеродцентрированных радикалов.^{18, 19}

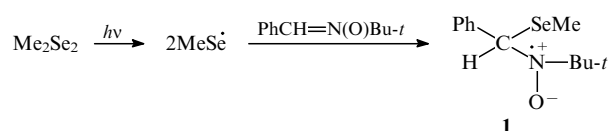
Радикал	<i>g</i> _⊥	<i>g</i>
PhSē	2.003	2.016
PhCH ₂ Sē	2.091	2.124
Me(CH ₂) ₁₁ Sē	2.088	2.122
Me(CH ₂) ₁₇ Sē	2.083	2.115

Метилселенильный радикал MeSē не удалось непосредственно зафиксировать методом ЭПР,¹⁸ а сведения относительно регистрации спектра ЭПР радикала PhSē довольно противоречивы.^{18, 20} О регистрации радикалов RTē методом ЭПР вообще не сообщается.

Арилселенильные радикалы детектируются методом УФ-спектроскопии.^{21, 22} Полоса поглощения радикала PhSē (как и PhṠ) находится в области 490, а радикала 4-МеОС₆Н₄Sē — в области 535 нм (метанол). Соответствующие полосы поглощения радикалов 4-МеОС₆Н₄Ṡ и 4-МеОС₆Н₄Tē лежат в области 525 и 508 нм.^{22, 23}

Как и тиильные,⁹ селенильные радикалы RSē легко идентифицируются методом ЭПР в виде аддуктов со спиновыми ловушками, в качестве которых используются нитрозосоединения.²⁴

Метилселенильный радикал, образующийся при фотолизе диметилдиселенида, с 2-метил-2-нитропропаном не взаимодействует, но эффективно связывается *трет*-бутилфенилнитроном.¹⁷ Аддукт **1** характеризуется высокой величиной *g*-фактора (2.0097), значения констант СТС подтверждают его строение: *a*_N = 13.5, *a*_H(1H) = 2.06 и *a*_H(3H) = 0.85 Гс.¹⁷

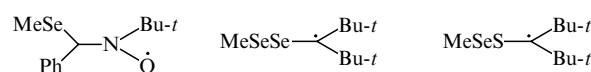


Арилселенильные радикалы PhSē и 4-О₂NC₆Н₄Sē зафиксированы в виде аддукта с нитрозодурилом.^{17, 25}

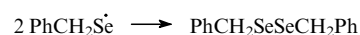
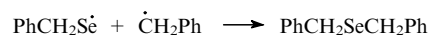
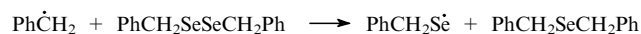
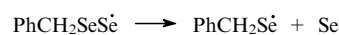
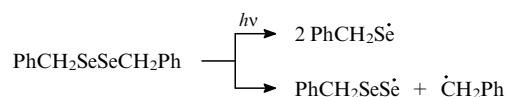
Методом ЭПР-спектроскопии детектируются также радикал-комплексы, полученные из селенидов и диселенидов при их взаимодействии с галогенидами алюминия и галлия RSē·MX₃ (X = Cl, Br). Спектры ЭПР системы Ar₂Se₂–AlBr₃–C₆H₆ представлены тремя синглетными сигналами (*g* ~ 2.07, ~ 2.03 и ~ 2.0025). Они отнесены к связанным в комплекс радикалам Aṙ, ArSē и ArSeSē (см.²⁶).

2. Образование и реакции при фотолизе и радиоллизе органических соединений селена и теллура

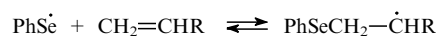
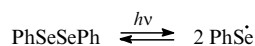
Селенильные радикалы, генерируемые при фотолизе диорганиселенидов, легко присоединяются к кратным связям C = C, C = S, C = Se и др. Метилселенильные радикалы, образующиеся при фотолизе диметилдиселенида, присоединяются к кратным связям соответствующих спиновых ловушек, давая аддукты типа:¹⁷



Фотолиз дибензилдиселенида протекает иначе, начинаясь с разрыва связи Se–C и образования дибензилселенида и селена. Бензилселенильный радикал при этом генерируется в стадии распада первоначально образующегося бензилперселенильного радикала и затем быстро взаимодействует с бензильным радикалом.²⁷

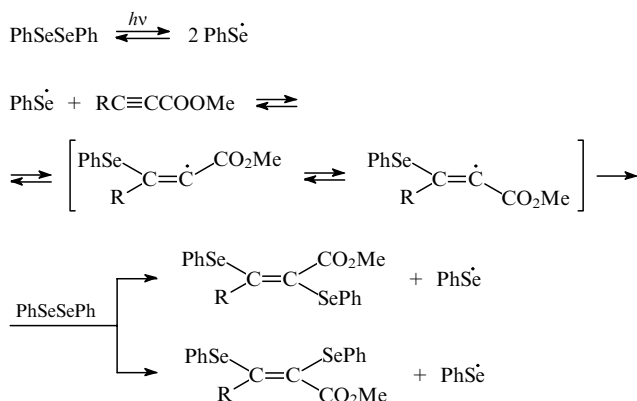


При облучении дибензилдиселенида в растворе бензола на воздухе или в среде ацетонитрила образуются бензальдегид, бензиловый спирт и элементный селен,²⁸ а в среде четыреххлористого углерода — хлористый бензил.²⁹ Это подтверждает преимущественный разрыв связи C–Se при фотолизе дибензилдиселенида. Фотолиз дифенилдиселенида приводит к образованию фенилселенильных радикалов PhSē, которые отличаются низкой реакционной способностью при взаимодействии с водородом, кислородом или донорами галогена, однако легко присоединяются к активированным олефинам.^{23, 30, 31}



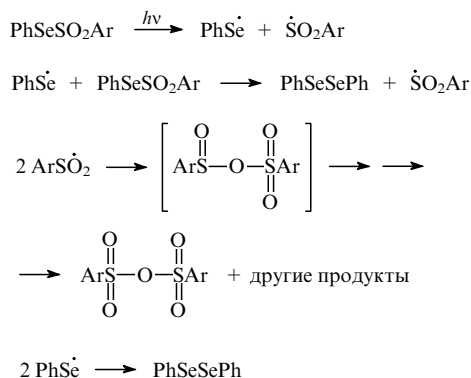
Величина константы скорости присоединения находится в пределах от $2.0 \cdot 10^6$ моль⁻¹·с⁻¹ для α-метилстирола до $\sim 10^3$ моль⁻¹·с⁻¹ для винилацетата. Эти значения в 10–50 раз ниже, чем в случае радикала PhṠ, что свидетельствует о большей стабильности фенилселенильного радикала.

Генерируемые при УФ-облучении фенилселенильные радикалы эффективно присоединяются к активированным ацетиленам, но очень медленно — к неактивированным, например, к 1-децину.³²

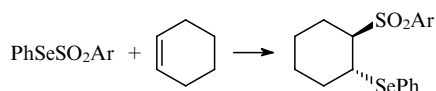


В смеси образующихся бис(фенилселено)этинов преобладают *E*-изомеры. Из-за стерических затруднений димезитилдиселенид реагирует с активированными ацетиленами очень медленно.

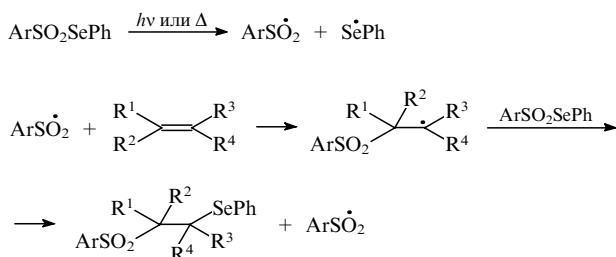
Фенилселенильные радикалы также генерируются при фотолизе фениларенселеносульфонов, вызывая цепной процесс разложения последних с образованием дифенилдиселенида и аренсульфонового ангидрида.³³



Фотолиз фениларенселеносульфонов в присутствии алкенов приводит к β-фенилселеноалкиларилсульфонам. Реакция протекает строго стереоселективно с образованием *транс*-аддуктов.³⁴



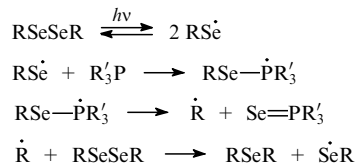
Фотолитическое присоединение селеносульфонов к алкенам происходит быстрее, чем термическое (в среде кипящего хлороформа или бензола). В обоих случаях реакция протекает по цепному свободнорадикальному механизму.



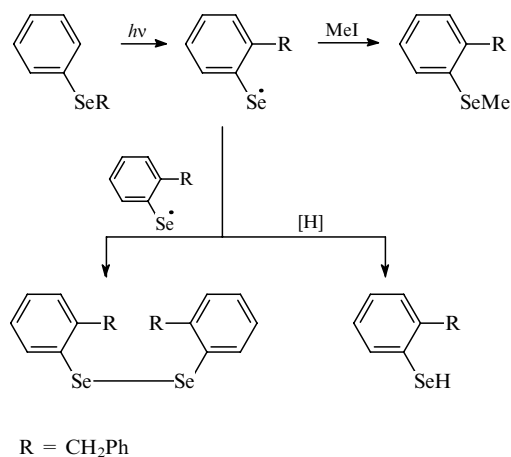
Она ускоряется при иницировании азобисизобутиронитрилом (AIBN) и ингибируется 2,6-ди-*tert*-бутил-*n*-крезолом.³⁵

Образующиеся β-фенилселеноалкиларенсульфоны в присутствии *m*-хлорнадбензойной кислоты или пероксида водорода спонтанно элиминируют фенилселенол, превращаясь в соответствующие винилсульфоны.

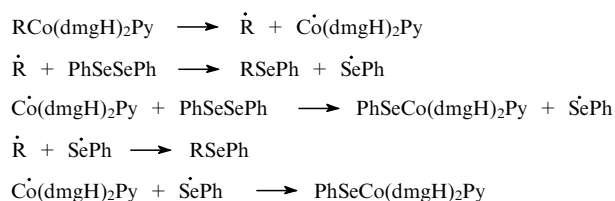
Фотолиз диорганилдиселенидов ускоряется третичными фосфинами, при этом преимущественно разрывается связь Se—Se как в дифенилдиселениде, так и в дибензилдиселениде.^{36–38}



Арилселенильные радикалы генерируются³⁹ и при фотоперегруппировках арилбензилселенидов, содержащих ослабленную связь Se—C.



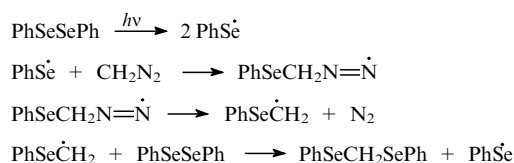
Фотоиндуцируемая реакция органокобалоксимов с дифенилдиселенидом включает промежуточное образование фенилселенильных радикалов.⁴⁰



dmgH₂ — диметилглиоксим

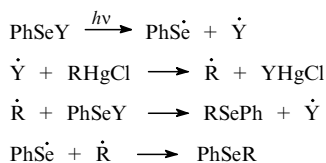
По аналогичной схеме дифенилдиселенид реагирует с органическими комплексами циркония,¹¹ карбонилами металлов^{42, 43} и адамантильным радикалом.^{44, 45}

Фотолитическая реакция дифенилдиселенида с диазотетраметаном протекает по цепному свободнорадикальному механизму.⁴⁵



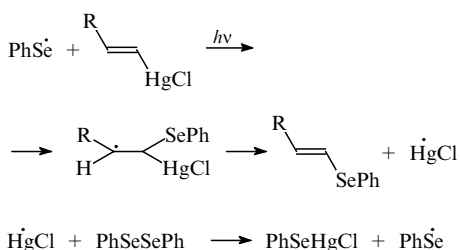
Фотохимическое взаимодействие дифенилдиселенида или фенилселеносульфоната с алкилмеркургалогенидами

также инициируется генерированием селенильных радикалов.⁴⁶



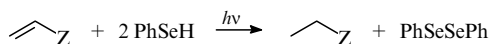
Y = SePh или SO₂Ar

Аналогично из винилмеркургалогенидов образуются винилселениды.⁴⁷ Механизм реакции включает стадию присоединения фенилселенильного радикала к двойной связи.

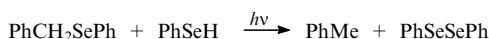


При импульсном радиолизе бис-(4-метоксифенил)диселенида в метаноле генерируются⁴⁸ два типа радикалов ArSe $\cdot$ и ArSeSe $\cdot$, тогда как из дителлуридов в аналогичных условиях образуются только радикалы ArTe $\cdot$.

При облучении фенилселенол восстанавливает по радикальному механизму α,β -ненасыщенные карбонильные соединения, активированные олефины, β -фенилселенокетоны в соответствующие насыщенные кетоны и алканы, а гидразоны, оксимы и анилиды в гидразины, гидросиламины и анилины.⁴⁹



Бензилфенилселенид в аналогичных условиях генерирует бензильный радикал, который реагирует с фенилселенолом с образованием толуола.⁵⁰

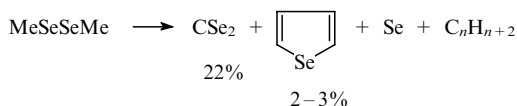


3. Генерирование и превращения при термических реакциях органических соединений селена и теллура

Диорганиселениды и диорганиселениды при 450–600°C разлагаются с образованием элементарного селена, селеноводорода и смеси углеводородов. Импульсный термолиз диметилдиселенида в вакууме (0.1 мм рт. ст.) при 550°C приводит к диметилселениду, метилселенолу, метану и селену, а также селеноформальдегиду.⁵¹



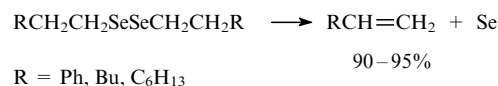
В то же время основным продуктом термолиза Me₂Se₂ при 430–500°C и атмосферном давлении является селеноуглерод.⁵² Наряду с ним образуется селенофен, смесь газообразных углеводородов и селен.



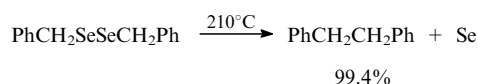
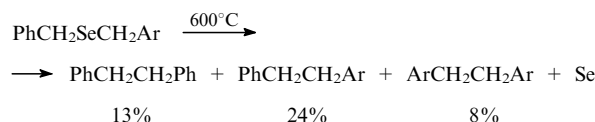
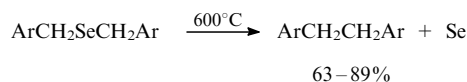
Среди жидких продуктов термолиза диалкилдиселенидов (C_nH_{2n+1})₂Se₂ (n = 2–4) при 300–500°C преобладают соответствующие алкилселенол и диалкилселенид. Их образование сопровождается выделением твердого селена и газообразных селеноводорода и алкенов, а также следов селенофена.⁵¹



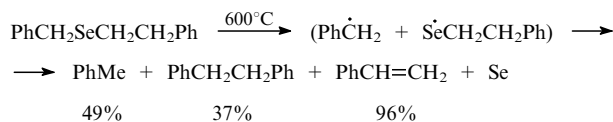
Импульсный термолиз в вакууме (20 мм рт. ст.) при 600°C дигексил-, дидодецил- и бис-(2-фенилэтил)диселенида приводит лишь к соответствующему алкену и селену.⁵³



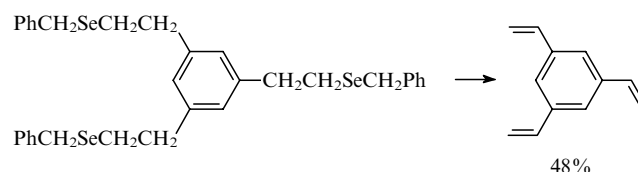
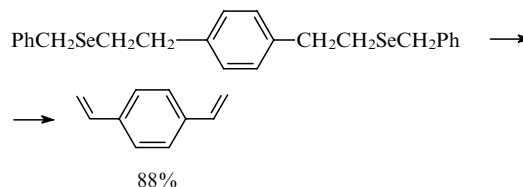
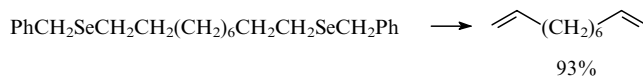
Дибензилселенид и dibenzilдиселенид при импульсном пиролизе в вакууме превращаются прежде всего в дибензил и селен.^{54, 55} Аналогично реагируют их замещенные.



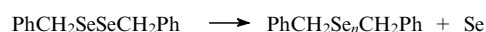
Импульсный пиролиз в вакууме бензилалкилселенидов сопровождается образованием наряду с дибензилом и селеном соответствующего алкена и метана.⁵³

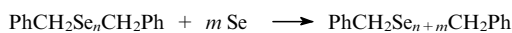


Аналогичным образом из бис- и трис(бензилселенидов) получены соответственно следующие алкены:⁵³



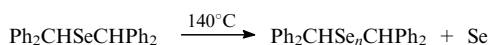
При сравнительно невысоких температурах (150–170°C) термолиз дибензилдиселенида приводит к смеси дибензилполиселенидов и выделению селена.⁵⁶



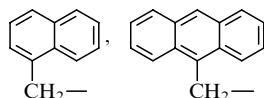
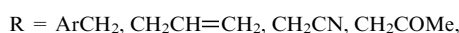
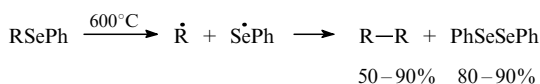


$$n = 1 \div 3$$

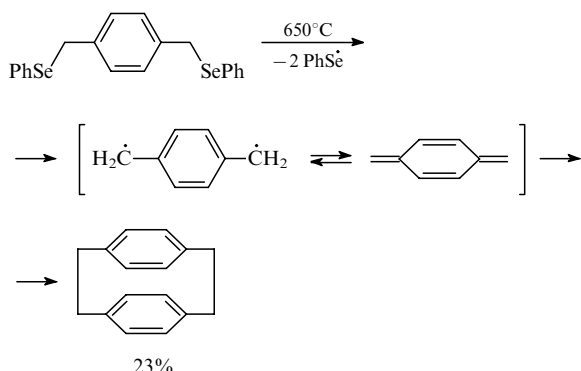
Аналогичным образом реагирует бис(дифенилметил)селенид.⁵⁵



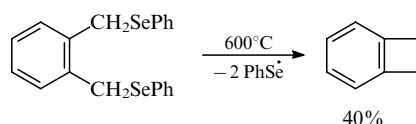
Фенилорганоселениды RSePh , где R — относительно стабильный радикал, при термолитическом диссоциируют с разрывом связи $\text{R}-\text{Se}$. При этом генерируется фенилселенильный радикал.^{53, 57} Оба радикала далее димеризуются.



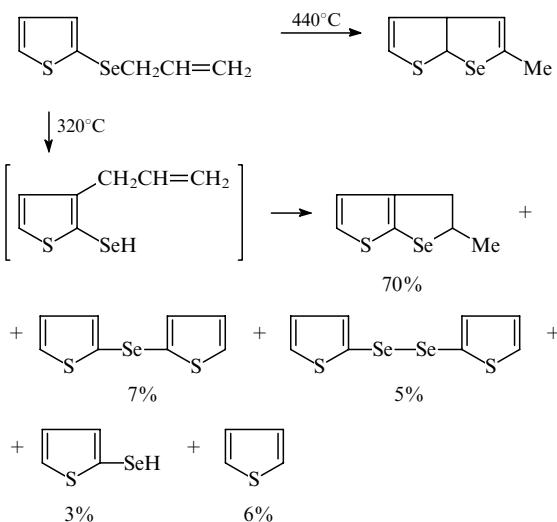
Такое направление термораспада фенилселенидов позволяет использовать термолитиз 1,4-бис(фенилселенометил)бензола для получения [2,2]парациклофана.^{53, 57}



Аналогичным образом из 1,2-бис(фенилселенометил)бензола формируется напряженный бензоциклобутен.^{53, 57}



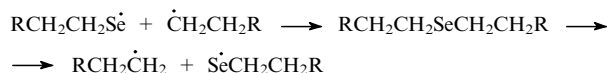
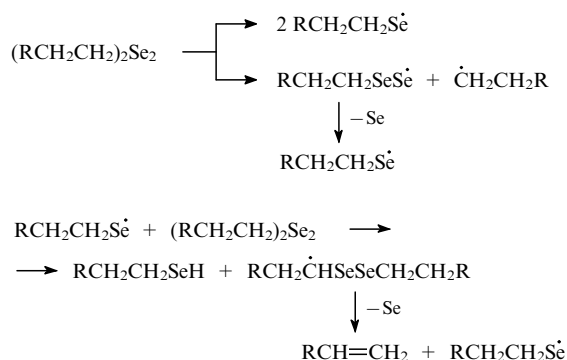
Аллил(2-тиенил)селенид при 320°C легко циклизуется, чему предшествует селено-кляйзеновская перегруппировка.⁵⁸



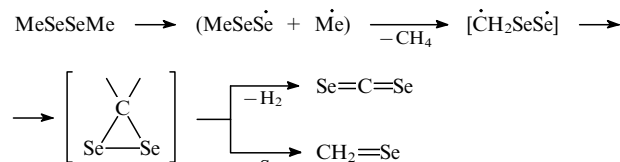
Побочные продукты реакции свидетельствуют о генерировании тиенилселенильных радикалов. При перегонке в вакууме аллилтиенилселенид количественно циклизуется, а при 440°C превращается в 2-метилселенофено[2,3-*b*]тиофен.

Направление термического разложения диорганоселенидов и диорганодиселенидов обусловлено генерированием селенильных, перселенильных и углеродцентрированных радикалов, превращение которых определяется их относительной стабильностью.

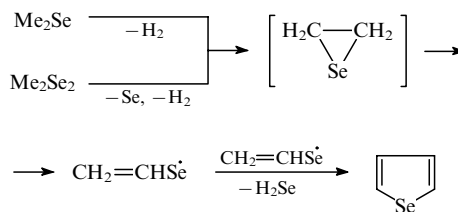
Предложены цепные свободнорадикальные схемы механизма термического разложения диорганоселенидов и диорганодиселенидов.⁵²



Термолитиз диметилдиселенида протекает по иной схеме.⁵²



Побочное образование селенофена при термолитическом разложении диметилселенида и диметилдиселенида обусловлено генерированием винилселенильных радикалов.

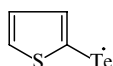


При термолитическом разложении бензилорганоселенидов всегда генерируются стабильные бензильные радикалы, которые рекомбинируют в дибензил. Фенилорганоселениды элиминируют фенилселенильные радикалы, также склонные к рекомбинации.

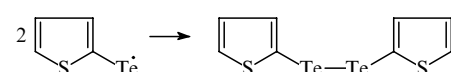
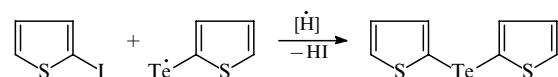
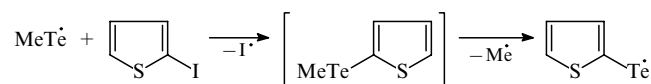
Селенильные и теллурильные радикалы, генерируемые при термолитическом разложении органических соединений селена и теллура, в газовой и жидкой фазах реагируют с различными непредельными соединениями.

Для образующихся в результате термолитического разложения алкилселенильных радикалов предложен ряд химических ловушек. Так, реакция коричневого альдегида с диметилселенидом или диметилдиселенидом при 600–650°C приводит к бензоселено-

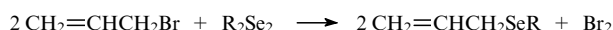
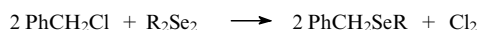
иодтиофеном метилтеллурильных радикалов. Нестабильный метилтиенилтеллурид далее генерирует радикал



по следующей схеме:



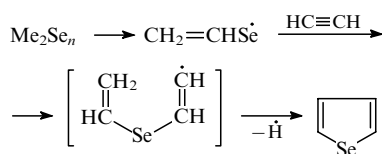
Подвижный атом галогена в аллилбромиде и бензилхлориде замещается радикалами в довольно мягких условиях уже при 90–180°C в жидкой фазе.⁶⁴ Алкилселенильные радикалы при этом генерируются из диалкилдиселенидов.



R = Me, Et

Газофазные реакции алкилселенильных радикалов с ацетиленом не приводят к продуктам присоединения — винилалкилселенидам. Это может быть обусловлено либо низкой стабильностью радикал-аддукта ацетилена с алкилселенильными радикалами, либо низкой реакционной способностью последних в данной реакции.

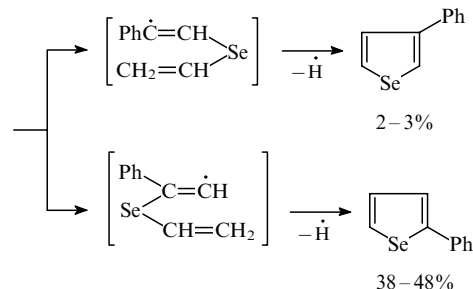
Однако при сотермолизе диметилселенида и диметилдиселенида с ацетиленом при 420–470°C образуется селенофен,⁶⁵ выход которого достигает 80–94%. Механизм реакции включает генерирование из Me_2Se и Me_2Se_2 винилселенильных радикалов. Последние далее присоединяются к ацетилену, и образующийся радикал-аддукт циклизуется.



n = 1, 2

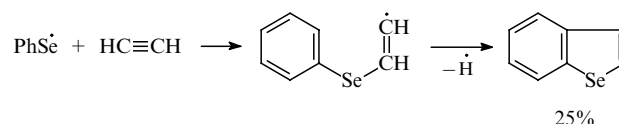
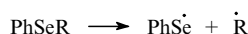
Использование в реакции других диалкилселенидов R_2Se (R = Et, Pr, Bu) также приводит к селенофену, выход которого зависит от R следующим образом: Me > Et ≫ Pr > Bu.

Механизм термораспада диалкилселенидов, включающий стадию генерирования винилселенильных радикалов, подтверждается реакцией диметилселенида или диметилдиселенида с фенилацетиленом. Основным продуктом этой реакции при 490–500°C является 2-фенилселенофен, выход которого из Me_2Se достигает 38%, а из Me_2Se_2 — 48%. Образование фенилселенофена представлено схемой, включающей присоединение винилселенильных радикалов к тройной связи фенилацетилена преимущественно в α-положение.

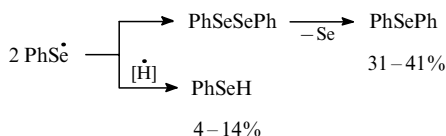


Побочно образуются селенофен, 3-фенилселенофен и ароматические углеводороды.

Сотермолиз метил- или аллилфенилселенида с ацетиленом при 480–500°C приводит к бензоселенофену — продукту присоединения фенилселенильного радикала к тройной связи.⁶⁶



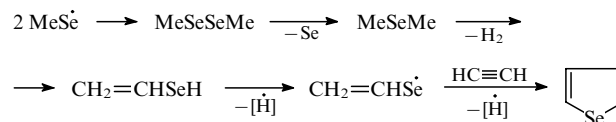
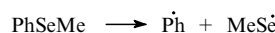
Параллельно радикал $\text{PhSe}^\bullet$ рекомбинируется в дифенилдиселенид. Последний легко элиминирует атом селена, превращаясь в дифенилселенид.



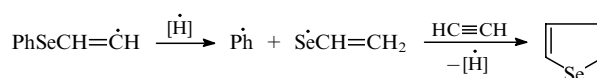
Частично радикал $\text{PhSe}^\bullet$ стабилизируется за счет отрыва атома водорода от субстрата, давая селенофенол.

При сотермолизе PhSeR (R = Me, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$) с ацетиленом образуется также селенофен, выход которого в случае селеноанизола (R = Me) достигает 32%.

Предполагается, что термолит селеноанизола сопровождается генерированием метилселенильных радикалов, дальнейшие превращения которых приводят к винилселенильному радикалу.

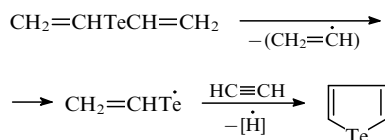


Для аллилфенилселенида такой путь получения селенофена невозможен, поэтому нельзя исключить, что винилселенильные радикалы, из которых формируется молекула селенофена, генерируются при деструкции аддукт-радикала.

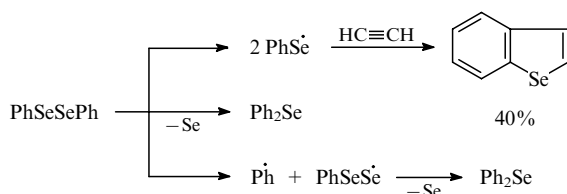


Сотермолиз алкилфенилселенидов с ацетиленом демонстрирует различие в реакционной способности таких радикалов как $\text{PhSe}^\bullet$ и $\text{CH}_2=\text{CHSe}^\bullet$. Последний значительно легче реагирует с ацетиленом. В случае же изоструктурных радикалов $\text{Ph}^\bullet$ и $\text{CH}_2=\text{CH}^\bullet$ наблюдается обратная зависимость.

Аллилфенилтеллурид при 440°C с ацетиленом не реагирует, а полностью разлагается на дифенилтеллурид и дифенилдителлурид. Однако при 500°C реакция протекает с образованием бензотеллурофена и теллурофена с суммарным выходом, не превышающим 3–4%. Это свидетельствует о низкой реакционной способности радикалов PhTē при взаимодействии с ацетиленом. Радикалы CH₂=CHTē, генерируемые при термоллизе дивинилтеллурида, уже при 420–450°C присоединяются к кратной связи ацетилена с образованием теллурофена (выход 40%).⁶⁷

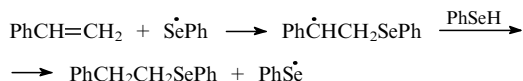


Реакция дифенилдиселенида с ацетиленом при 500–580°C приводит к бензоселенофену, селенофену и дифенилселениду за счет генерирования радикала PhSē и элиминирования атома селена.

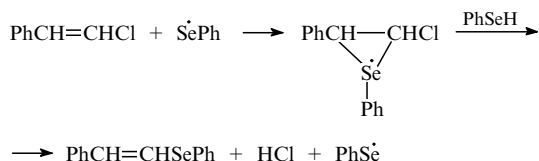


При взаимодействии дифенилдителлурида с ацетиленом обнаружены лишь следы бензотеллурофена.

Фенилселенол присоединяется к стирулу при 80–140°C с образованием 1-фенил-2-фенилселеноэтана (т.е. антмарковниковского аддукта), что свидетельствует о радикальном механизме реакции.



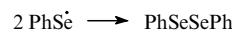
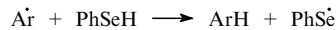
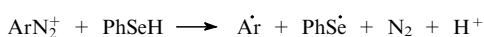
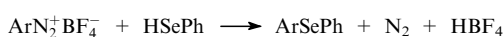
При взаимодействии β-хлорстирола с фенилселенолом в жидкой фазе (80–140°C) атом хлора замещается радикалами PhSē; реакция протекает строго стереоспецифично.



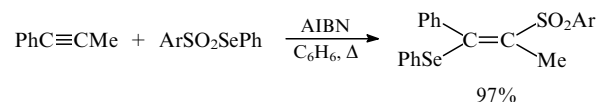
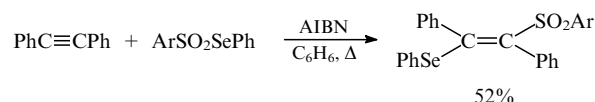
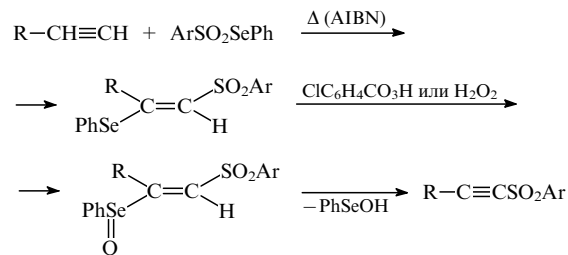
Одновременно β-хлорстирол частично восстанавливается до стирила, который далее реагирует с PhSē по приведенной выше схеме; параллельно фенилселенильные радикалы рекомбинируют.

4. Генерирование радикалов и реакции при химическом иницировании

Ряд реакций восстановления селенолами протекает по радикальному механизму, включающему стадии химического иницирования. Так, арендиазофторбораты при взаимодействии с PhSeH превращаются в смесь фениларилселенидов и аренов.⁶⁸



Селеносульфаты реагируют с активированными ацетиленами уже при незначительном нагревании и химическом иницировании с образованием антмарковниковских аддуктов. Последние легко окисляются H₂O₂ в селеноксиды, которые спонтанно элиминируют селенофенол, превращаясь в ацетиленовые сульфоны.^{69–71}



Механизм взаимодействия селеносульфатов с монозамещенными ацетиленами описывается стандартной схемой, принятой для цепных свободнорадикальных реакций (см. выше).

III. Перселенильные и селенуранильные радикалы

Перселенильные радикалы RSeSē образуются наряду с селенильными RSē при фотолизе и термоллизе диорганилдиселенидов. Они менее стабильны, чем пертильные RSS·, но более устойчивы, чем пертеллурильные радикалы RTeTē.



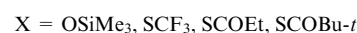
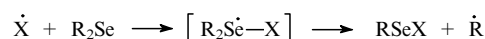
Радикалы RSeSē легче детектируются методом ЭПР (см.³⁰), чем радикалы RSē, что обусловлено делокализацией неспаренного электрона на соседнем атоме селена, приводящей к снятию вырождения уровней.^{16, 72}

Анизотропии g-фактора селенильных и перселенильных радикалов существенно различны,³⁰ например

Радикал	$g_{\perp}$	$g_{\parallel}$
PhSē	2.003	2.016
PhSeSē	2.026	2.043

В УФ-спектрах радикалу 4-MeOC₆H₄SeSē соответствует λ_{max} = 600 нм (см.²¹).

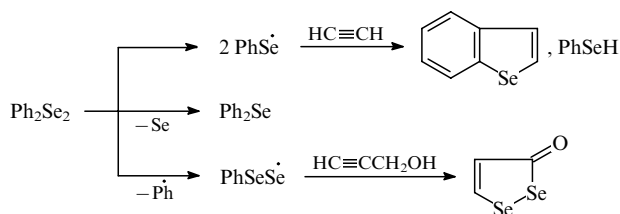
Селенуранильные радикалы R₂Sē-X, как и их сернистые и теллуриновые аналоги, являются интермедиатами реакций гомолитического замещения S_N2 у атома селена при действии свободных радикалов на селенорганические соединения.^{73, 74}



Радикалы Ph₂Sē-X образуются при рентгеновском облучении трифенилгалогенселенидов Ph₃SeX и фиксируются ме-



Газофазная реакция дифенилдиселенида с пропаргильным спиртом и продуктами его термолита (ацетиленом) при 500–550°C также приводит к 1,2-диселенол-3-ону (выход 14–16%). Наряду с последним образуются дифенилселенид (26–31%), бензоселенофен (8–12%), селенофен (2–14%) и селенофенол (3%).



Практически не реагирует с пропаргильным спиртом Ph_2Te_2 даже при высоких температурах.

IV. Селенильные и селенионильные радикалы

Селенильные радикалы $\text{PhSe}\dot{\text{O}}$ и селенионильные радикалы $\text{PhSe}\dot{\text{O}}_2$ генерируются при X-радиолизе дифенилселеноксидов²⁵ и при γ -радиолизе⁶⁰Co дифенилселенона⁹⁰ соответственно. Методом ЭПР они детектированы в твердой фазе и определено распределение спиновой плотности на атомах селена, серы и кислорода (табл. 2). В халькогенидных радикалах спиновая плотность в большей степени сосредоточена на атомах халькогена, чем в халькогенионильных. В сернистых аналогах этих радикалов спиновая плотность локализована на атоме серы в большей степени, чем в селенистых аналогах на атоме селена.

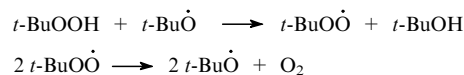
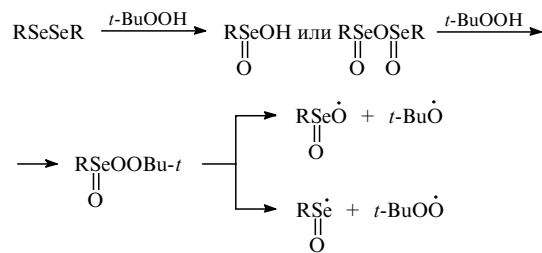
Таблица 2. Распределение спиновой плотности

Радикал	Спиновая плотность, %		Ссылки
	S, Se	O	
MeSO	87	13	92
PhSO ₂	42 (38)	29 (31)	90 (91)
PhSO ₂	46	27	90
PhSeO	78	22	25
PhSeO ₂	40	30	90

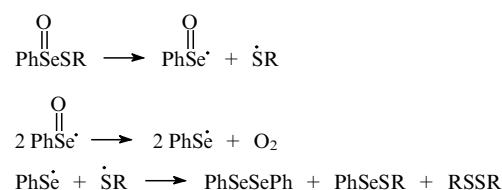
Селенильные радикалы $\text{PhSe}\dot{\text{O}}$, в которых атом селена находится в положительной степени окисления, генерируются при радикальной атаке на ангидрид соответствующей селеновой кислоты или на *трет*-бутилтиофенилселенат $[\text{PhSe}(\text{O})\text{SCBu-}t]$.⁹³

При каталитическом разложении гидропероксида третичного бутила диселенидами, селениновыми кислотами или их ангидридами в качестве интермедиата, по-видимому, образуются пероксиселенинаты. Их дальнейший гомолиз с разрывом связей $\text{O}-\text{O}$ или $\text{Se}-\text{O}$ приводит к радикалам RSeO_2 , $\text{RSe}\dot{\text{O}}$, $t\text{-Bu}\dot{\text{O}}$ и $t\text{-BuOO}\dot{\text{O}}$.

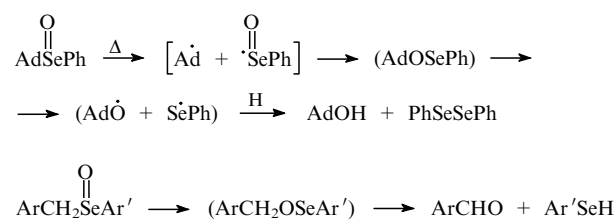
Селенсодержащие радикалы превращаются далее в селеновые кислоты или их ангидриды по неизвестному пока механизму.^{94,95}



Предполагается, что при окислении тиолов фенилселеноновой кислотой в качестве интермедиатов образуются тиоселенинаты. Их последующая деструкция протекает по радикальному механизму.⁹⁶



Термолит арилселеноксидов включает стадии генерирования радикалов $\text{ArSe}\dot{\text{O}}$ (см.^{97,98}).



Литература

1. J.G.Odom. In *Selenium Biochemistry. Chemical and Physical Studies. Structure and Bonding. V.54*. Berlin, 1983. P.3
2. Y.Okamoto. In *The Chemistry of Organic Selenium Compounds. V.1, Ch.10*. (Eds S.Patai, Z.Rappoport). New York, 1986. P.331
3. Пат. 3905958 США; РЖХим., 13Н415 (1976)
4. *Энергии разрыва химических связей. Потенциал ионизации и сродство к электрону*. (Под ред. В.Н.Кондратьева). Наука, Новосибирск, 1974
5. В.И.Тельной, И.Б.Рабинович. *Успехи химии*, **49**, 1137 (1980)
6. М.Г.Воронков, В.А.Ключников, С.Н.Колбин, Г.Н.Швец, П.И.Варушин, Э.Н.Дерягина, Н.А.Корчевин, С.И.Цветницкая. *Докл. АН СССР*, **305**, 1139 (1989)
7. М.Г.Воронков, Э.Н.Дерягина. *Успехи химии*, **59**, 1338 (1990)
8. В кн. *Химия органических соединений серы*. (Под ред. Л.И.Беленького). Химия, Москва, 1988. С.23
9. M.G.Voronkov, E.N.Deryagina. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **58**, 151 (1991)
10. Ч.Уоллинг. В кн. *Свободные радикалы в растворе*. Иностран. лит., Москва, 1960. С.256
11. T.G.Back. In *Organoselenium Chemistry*. (Ed. D.Liotta). Interscience, New York, 1987. P.325
12. J.Martens, K.Praefcke. *Organomet. Chem.*, **198**, 321 (1980)
13. A.R.Forrester, J.M.Hay, R.H.Thomson. *Organic Chemistry of Stable Free Radicals*, Academic Press, London, 1968
14. H.E.Radford. *J. Chem. Phys.*, **40**, 2732 (1964)
15. S.T.Gibson, J.P.Greene, J.Berkowitz. *J. Chem. Phys.*, **85**, 4815 (1986)
16. J.E.Bennett, G.Brunton. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 62 (1979)
17. J.C.Scaiano, K.U.Ingold. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 2079 (1977)

18. J.J.Windle, A.K.Wiersema, A.L.Tappel. *J. Chem. Phys.*, **41**, 1996 (1964)
19. H.C.Box, E.E.Budzinski. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 553 (1976)
20. U.Schmidt, A.Müller, K.Markau. *Tetrahedron Lett.*, 1091 (1963)
21. J.Bergman, N.Eklund, T.E.Eriksen, J.Lind. *Acta Chem. Scand., Ser. A*, **32**, 455 (1978)
22. M.Nakamura, O.Ito, M.Matsuda. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 698 (1980)
23. O.Ito. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 850 (1983)
24. H.Nishimura, J.Mizutani. *J. Org. Chem.*, **40**, 1567 (1975)
25. R.Franzi, M.Geoffroy, M.Leray. *J. Organomet. Chem.*, **193**, 315 (1980)
26. Е.Н.Гурьянова. *Успехи химии*, **57**, 778 (1988)
27. W.T.House, M.Orchin. *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 639 (1960)
28. W.Stanley, M.R.Van De Mark, P.L.Kumler. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 700 (1974)
29. J.I.C.Chu, D.G.Marsch, W.H.Günter. *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 4905 (1975)
30. U.Schmidt, A.Müller, K.Markau. *Chem. Ber.*, **97**, 404 (1964)
31. R.Franzi, M.Geoffroy. *J. Organomet. Chem.*, **218**, 321 (1981)
32. T.G.Back, M.V.Krishna. *J. Organomet. Chem.*, **53**, 2533 (1988)
33. R.A.Gancarz, J.L.Kice. *Tetrahedron Lett.*, **21**, 4155 (1980)
34. R.A.Gancarz, J.L.Kice. *J. Organomet. Chem.*, **41**, 4899 (1981)
35. T.G.Back, S.Collins. *J. Org. Chem.*, **46**, 3249 (1981)
36. R.J.Gross, D.Millington. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 455 (1975)
37. J.Y.C.Chu, D.G.Marsh. *J. Org. Chem.*, **41**, 3204 (1976)
38. D.H.Brown, R.J.Gross, D.Millington. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 159 (1977)
39. J.-L.Fourrey, G.Henry, P.Jouin. *Tetrahedron Lett.*, **21**, 455 (1980)
40. J.Deniau, N.N.V.Doung, A.Gaudemer, P.Bougeard, M.D.Johnson. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 393 (1981)
41. S.Pouly, G.Tainturier, B.Gautheron. *J. Organomet. Chem.*, **232**, C65 (1982)
42. M.K.Chaudhuri, A.Haas, A.Wensky. *J. Organomet. Chem.*, **116**, 323 (1976)
43. P.Jaitner. *J. Organomet. Chem.*, **210**, 353 (1981)
44. M.J.Perkins, E.S.Turner. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 139 (1981)
45. N.Petragnani, G.Schill. *Chem. Ber.*, **103**, 2271 (1970)
46. G.A.Russel, H.Tashtoush. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 1398 (1983)
47. G.A.Russell, J.Hershberger. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 7603 (1980)
48. J.Bergman, N.Eklund, T.E.Eriksen, J.Lind. *Acta Chem. Scand., Ser. A*, **32**, 455 (1978)
49. W.P.Jacson, S.V.Ley, J.A.Morton. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1028 (1980)
50. W.P.Jacson, S.V.Ley, A.J.Whittle. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1173 (1980)
51. T.Hirabayashi, S.Mohmand, H.Bock. *Chem. Ber.*, **115**, 483 (1982)
52. Л.А.Остроухова, Н.А.Корчевин, Э.Н.Дерягина, М.Г.Воронков. *Журн. общ. химии*, **58**, 2171 (1988)
53. H.Higuchi, T.Otsubo, F.Ogura, H.Yamaguchi, Y.Sakata, S.Misumi. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 182 (1982)
54. T.Otsubo, F.Ogura, H.Yamaguchi, H.Higuchi, S.Misumi. *Synth. Commun.*, **10**, 595 (1980)
55. J.Y.C.Chu, J.W.Lewicki. *J. Org. Chem.*, **42**, 2491 (1977)
56. M.A.Lardon. *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **192**, 132 (1972)
57. H.Higuchi, Y.Sakata, S.Misumi, T.Otsubo, F.Ogura, H.Yamaguchi. *Chem. Lett.*, 627 (1981)
58. Н.А.Корчевин, Э.Н.Сухомазова, Н.В.Руссавская, Э.Н.Дерягина, М.Г.Воронков. *Химия гетероцикл. соединений*, **28**, 1312 (1991)
59. А.Д.Зорин, Е.Н.Каратаев, Р.В.Пахомов, М.Ю.Гатиллов, И.А.Фещенко, М.Г.Воронков, Э.Н.Дерягина, Н.А.Корчевин, М.С.Шейман. В кн. *V Всесоюз. совещ. «Применение металлоорганических соединений для получения неорганических покрытий и материалов»*. Тез. докл. Горький, 1987. С.103
60. П.А.Подкуйко, В.К.Станкевич, Н.А.Корчевин, Э.Н.Дерягина. В кн. *V Всесоюз. симп. «Новые методы и реагенты в тонком органическом синтезе»*. Тез. докл. Москва, 1988. С.99
61. С.П.Черных, А.И.Руденков, И.В.Калечиц, В.А.Меньшиков, Н.Л.Апельбаум, А.М.Табер. *Хим. пром-сть*, 335 (1982)
62. Н.А.Корчевин, Л.А.Остроухова, Н.Д.Иванова, Э.Н.Дерягина, М.Г.Воронков. *Журн. общ. химии*, **60**, 1675 (1990)
63. Н.Д.Иванова, Н.А.Корчевин, Л.А.Остроухова, Л.В.Клыба, Э.Н.Дерягина, М.Г.Воронков. *Металлоорг. химия*, **4**, 128 (1991)
64. А. с. 1502565 СССР; *Бюл. изобрет.*, **31**, 134 (1989)
65. Н.А.Корчевин, Л.А.Остроухова, Э.Н.Сухомазова, А.Р.Жникин, Э.Н.Дерягина, М.Г.Воронков. *Химия гетероцикл. соединений*, 279 (1988)
66. Н.В.Руссавская, Н.А.Корчевин, Э.Н.Сухомазова, Л.П.Турчанинова, Э.Н.Дерягина, М.Г.Воронков. *Журн. орг. химии*, **27**, 359 (1991)
67. Н.А.Корчевин, А.Р.Жникин, Н.Д.Иванова, Э.Н.Сухомазова, А.А.Татарина, Б.А.Трофимов, Э.Н.Дерягина, М.Г.Воронков. *Металлоорг. химия*, **3**, 1201 (1990)
68. F.C.James, M.J.Perkins, O.Porta, B.V.Smith. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 137 (1977)
69. T.G.Back, S.Collins. *Tetrahedron Lett.*, **22**, 5111 (1981)
70. T.G.Back, S.Collins, R.G.Kerr. *J. Org. Chem.*, **48**, 3077 (1983)
71. T.G.Back, S.Collins, U.Gokhale, K.W.Law. *J. Org. Chem.*, **48**, 4776 (1983)
72. J.R.M.Giles, B.P.Roberts. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 62 (1980)
73. A.L.J.Beckwith, P.E.Pigou. *Aust. J. Chem.*, **39**, 1151 (1986)
74. К.Ингольд, Б.Робертс. *Реакции свободнорадикального замещения*. Мир, Москва, 1974
75. R.Franzi, M.Geoffroy, K.Ginet, N.Leray. *J. Phys. Chem.*, **83**, 2898 (1979)
76. J.R.M.Giles, B.P.Roberts. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 504 (1980)
77. K.Nishikida, F.Williams. *Chem. Phys. Lett.*, **34**, 302 (1975)
78. С.И.Радченко, И.Г.Сулимов, А.А.Петров. *Журн. орг. химии*, **10**, 2456 (1974)
79. Y.Okamoto, R.Homsany, T.Yano. *Tetrahedron Lett.*, 2529 (1972)
80. Y.Okamoto, K.L.Chellappa, R.Homsany. *J. Org. Chem.*, **38**, 3172 (1973)
81. S.K.Konstantinovich, M.L.J.Mihailovich. *J. Serb. Chem. Soc.*, **57**, 468 (1992)
82. J.C.Scaiano, P.Schmid, K.U.Ingold. *J. Organomet. Chem.*, **121**, C4 (1976)
83. D.L.J.Clive, C.K.Wong. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 441 (1978)
84. D.L.J.Clive, G.J.Chittattu, V.Farina, W.A.Kiel, S.M.Menchen, C.G.Russell, A.Singh, C.K.Wong, N.J.Curtis. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 4438 (1980)
85. E.J.Corey, H.L.Pearce, I.Szekely, M.Ishiguro. *Tetrahedron Lett.*, 1023 (1978)
86. K.C.Nicolaou, S.P.Seitz, W.J.Sipio, J.F.Blount. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 3884 (1979)
87. K.C.Nicolaou, R.L.Magolda, W.J.Sipio, W.E.Barnette, Z.Lysenko, M.M.Joullie. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 3784 (1980)
88. K.C.Nicolaou, W.E.Barnette, R.L.Magolda. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 3480 (1981)
89. М.Г.Воронков, Э.Н.Дерягина, Л.А.Остроухова, Н.А.Корчевин. *Химия гетероцикл. соединений*, 855 (1987)
90. M.Geoffroy, N.Leray. *J. Chem. Phys.*, **72**, 775 (1980)
91. R.S.Andersen. *J. Chem. Phys.*, **66**, 5610 (1977)
92. K.Nishikida, F.Williams. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 4781 (1974)
93. J.L.Kice, D.W.Purkiss. *J. Org. Chem.*, **52**, 3448 (1987)
94. K.Fujimori, H.Yoshimoto, S.Oae. *Tetrahedron Lett.*, 4397 (1979)
95. N.Kambe, K.Kondo, S.Murai, N.Sonoda. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **19**, 1008 (1980)
96. J.L.Kice, T.W.S.Lee. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 5094 (1978)
97. I.D.Entwistle, R.A.W.Jonstone, J.U.Varlay. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 61 (1976)
98. B.E.Norcross, J.M.Lansinger, R.L.Martin. *J. Org. Chem.*, **42**, 369 (1977)

SELENIUM- AND TELLURIUM-CENTRED RADICALS**E.N.Deryagina, M.G.Voronkov, N.A.Korchevin***Irkutsk Institute of Organic Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
1, Ul. Favorskogo, 664033 Irkutsk, Phone +7(395-2)46-0245*

The main types of radicals, initiated by various methods of reactions of selenium and tellurium-containing compounds are used, methods of detection of these radicals, their properties and reactivity are described.

Bibliography — 98 references.

Received 7th September 1993