

Рисунок 2. А - Изменения ультраструктуры митохондрий в клетках запасающей паренхимы семядолей сои при старении;

а - семядоли после 12 часов набухания семян при 4°C (контроль 2), молодые митохондрии (ярко выраженная двойная мембрана, отсутствие крист); б - семядоли после 12 часов набухания семян при 25°C, ортодоксальные митохондрии (овальная форма, средняя плотность матрикса, слабо выраженные кристы); в - семядоли 1-дневных проростков, ортодоксальные митохондрии; г - семядоли 3-дневных проростков, конденсированные митохондрии (овальная форма, электронно-плотный матрикс, ярко выраженные кристы); д - семядоли 5-дневных проростков, конденсированные митохондрии; е - семядоли 7-дневных проростков, конденсированные митохондрии; ж - семядоли 9-дневных проростков, набухшие митохондрии (неправильная форма, просветлённый матрикс, редукция крист, деструкция мембраны), стрелки указывают возможный район разрыва наружной мембраны митохондрии.

Б - Анализ фрагментации ядерной ДНК семядолей сои методом Саузерна; В - Вестерн-блот анализ цитохрома с в митохондриях и Г - Вестерн-блот анализ цитохрома с в цитозоле клеток запасающей паренхимы семядолей сои, дорожка 1 - семядоли сухих семян (контроль 1), дорожка 2 - семядоли после 12 часов набухания семян при 4°C (контроль 2), дорожка 3 - семядоли после 12 часов набухания семян при 25°C, дорожка 4 - семядоли 1-дневных проростков, дорожка 5 - семядоли 3-дневных проростков, дорожка 6 - семядоли 5-дневных проростков, дорожка 7 - семядоли 7-дневных проростков, дорожка 8 - семядоли 9-дневных проростков. Обозначения: МХ - митохондрия.

Следует отметить, что переход митохондрий в конденсированное состояние в клетках семядолей 3-, 5- и 7-дневных проростков можно объяснить выходом цитохрома с в цитозоль, поскольку, как отмечалось ранее, выход цитохрома с в межмембранное пространство митохондрий и индукция ПКС сопряжены со значительным потреблением АТФ, что приводит к интенсификации энергетических процессов в митохондриях [6].

Сопоставление сроков детекции цитохрома с в цитозоле (3-дневные проростки) и деструктивных процессов в митохондриях (9-дневные проростки) позволяет предположить, что выход цитохрома с из межмембранного пространства обусловлен формированием специфического проводящего канала, а не нарушением целостности наружной мембраны митохондрий в результате набухания матрикса [18].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований было установлено, что старение семядолей сои при развитии и росте проростков сопровождается индукцией программируемой клеточной смерти в клетках запасающей паренхимы. На ультраструктурном уровне показано, что

расходование запасных белков приводит к превращению белковых телец в лизирующие вакуоли, которые за счёт аутофагии и лизиса протопласта формируют большую центральную вакуоль. Коллапс центральной вакуоли приводит к физиологической гибели клеток запасающей паренхимы семядолей сои. При этом целостность наружной мембраны митохондрий сохранялась до поздних стадий старения семядолей.

Установлено, что на биохимическом уровне развитие ПКС в семядолях сои сопровождалось выходом цитохрома с из межмембранного пространства митохондрий в цитозоль и межнуклеосомной деградацией ДНК. Приведенные результаты свидетельствуют о том, что ПКС, индуцированная при старении семядолей сои, протекает по смешанному типу, так как характеризуется проявлением признаков, как физиологической смерти растительной клетки, так и апоптоза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бакеева Я. Э., Дзюбинская Э. В., Самуилов В. Д. // *Биохимия*. 2005. Т. 70. № 9. С. 1177-1185
2. Lam E. // *Nat. Rev. Mol. Cell Biol.* 2004. Vol. 5. N4. P. 305-315.
3. Ванюшин Б. Ф. // *Успехи биологической химии*. 2001. Т. 41. С. 3-38.
4. Bukner B., Johal G. S., Jenick-Bukner D. // *Physiol. Plant* 2000. Vol. 108. N3. P. 231-239.
5. Marechal E., Baldan S. // *Tren. Plant Sci.* 2002. Vol. 7. N12. P. 525-526
6. Skulachev V. P., Bakeeva E., Chemyak B. V. et al. // *Mol. Cell Biochem.* 2004. Vol. 256-257. N1-2. P. 341-58.
7. Shimizu S., Matsuoka Y., Shinohara Y. et al. // *J. Cell Biol.* 2001. Vol. 152. N2. P. 237-250
8. Wyllie A. H., Kerr J. F., Currie A. R. // *Int. Rev. Cytol.* 1980. Vol. 68. P. 251-306
9. Александрович Н. И., Ванюшин Б. Ф. // *Физиол. раст.* 2009. Т. 56. №3. С. 321-332
10. Dang J. L., Dietrich R. A., Haward T. // *Biochemistry and Molecular Biology of Plants*. NY. 2000. 1345 p.
11. Wen J. Q., Liang H. G. // *Physiol. Plant*. 1993. Vol. 89. N2. P. 805-810.
12. Van der Widen W., Herman E. M., Chrispeels M. J. // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. 1980. Vol. 77. N1. P. 428-432
13. Reynolds E. S. // *J. Cell. Biol.* 1963. Vol. 17. N2. P. 208-221.
14. Wang M., Oppedijk B. J., Caspers M. P. M. et al. // *J. Exp. Bot.* 1998. Vol. 49. N4. P. 1293-1301.
15. Sambrook J., Fritsch E. F., Maniatis T. // *Molecular cloning. Laboratory manual*. N.Y.: Cold Spring Harb. Lab. Press, 1998
16. Balk J., Leaver C, McCabe P. // *FEBS Lett* 1999. Vol. 463. N1-2. P. 151-154.
17. Машанский В. Ф., Рабинович И. М. // *Ранние реакции клеточных органоидов*. Л.; Наука, 1987. 118 с
18. Balk J., Leaver C. J. // *Plant Cell*. 2001. Vol. 13. N8. P. 1803-1818.

УДК 546.1

КОНЦЕПЦИЯ ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТИ

Елисеев С.Ю.

Молекула - наименьшая частица вещества, определяющая его свойства и способная к самостоятельному существованию. Состоит из атомов одного или различных видов химических элементов и существует как единая динамическая система атомных ядер и электронов. Атомы объединяются в молекулы с помощью химических связей, в образовании которых принимают участие в основном внешние (валентные) электроны.

Реакционная способность соединений обусловлена типом химических связей, природой связываемых атомов и их взаимным влиянием в молекуле. Свойства химической связи выражаются через ее количественные характеристики - длину, энергию, полярность, поляризуемость.

Полярность связи обусловлена неравномерным распределением электронной плотности между атомами, образующими связь. Склонность атомов притягивать электроны связи характеризуется эмпирическим критерием - электроотрицательностью. Понятие электроотрицательности в научный оборот ввел выдающийся американский химик Лайнус Полинг в 1932 году. Он использовал это понятие как количественную характеристику способности атома в молекуле притягивать к себе электроны.

Полинг отметил, что для любой пары атомов АВ энергия простой связи А—В обычно больше, чем среднее из энергий простых связей А—А и В—В, т. е. реакция $A_2 + B_2 \rightarrow 2AB$ (1) почти всегда экзотермична.

Таблица 1. Теплоты реакций превращения гомоядерных связей в гетероядерные

Реакция	ΔH , кДж/моль
$H_2 (r) + F_2 (r) \rightarrow 2HF (r)$	-537,2
$H_2 (r) + Cl_2 (r) \rightarrow 2HCl (r)$	-184,5
$F_2 (r) + Cl_2 (r) \rightarrow 2ClF (r)$	-111,3
$H_2 (r) + Br_2 (r) \rightarrow 2HBr (r)$	-72,4
$Br_2 (r) + Cl_2 (r) \rightarrow BrCl (r)$	-1,3

Эти наблюдения можно объяснить следующим образом. Связывающую молекулярную орбиталь молекулы АВ можно записать в виде

$$\phi = \psi_A + c\psi_B \quad (2)$$

Где ψ_A и ψ_B - атомные орбитали, использованные для образования молекулярной орбитали ϕ .

Если коэффициент с больше единицы, то молекулярная орбиталь более сконцентрирована у атома В, который из-за этого приобретает отрицательный заряд, а атом А, у которого электронная плотность уменьшилась, станет положительно заряженным. Таким образом, связь АВ станет полярной в смысле $A^+ - B^-$. С другой стороны, если с меньше единицы, то направление диполя будет противоположным, $A^- - B^+$. В любом случае, если с отличается от единицы, связь АВ будет полярной и приведет к постоянному дипольному моменту μ_0 , определяемому выражением

$$\mu_0 = qd \quad (3)$$

где q — величина зарядов на А и на В (эл. ст. ед.) и d — расстояние между положительным и отрицательным зарядами (см).

Этот ионный характер связи АВ увеличит ее энергию по сравнению с тем, что ожидалось в случае чисто ковалентной связи. Эта дополнительная энергия D дается уравнением

$$\Delta = E(A-B) - 1/2[E(A-A) + E(B-B)] \quad (4)$$

где $E(A-B)$, $E(A-A)$ и $E(B-B)$ — экспериментально определенные энергии указанных связей.

Предполагается, что энергия чисто ковалентной связи между А и В равна $1/2[E(A-A) + E(B-B)]$. Величина с зависит, очевидно, от различия в электрохимическом характере А и В, и, следовательно, и полярность связи и D также зависят от этого различия. Если каждому атому приписать коэффициент электроотрицательности χ как меру его электроотрицательности, то тогда разность $\chi_A - \chi_B$ должна быть связана с с и, следовательно, с D (где D - дополнительная энергия связи). Полинг предложил соотношение

$$(\chi_A - \chi_B) = 0,208 \sqrt{\Delta_{AB}} \quad (5)$$

где D выражена в кДж/моль. Полинг произвольно принял для водорода $\chi_H = 2,1$ как стандартную величину для сравнения. Отсюда можно определить коэффициенты электроотрицательности для других элементов, если имеются данные для соответствующих энергий связи. Таким образом Полинг составил свою первую таблицу [1, 2].

Однако не всегда имеются данные соответствующих энергий связи, и это является главным недостатком метода, так как многие из требующихся энергетических величин нельзя непосредственно определить, а нужно применять термохимические методы. Поэтому, хотя основные черты шкалы коэффициентов электроотрицательности Полинга сохраняются, его метод определения отдельных величин не считается в настоящее время самым удобным.

Уже с 1932 г. относительно понятия электроотрицательности началась длительная полемика. В последние десятилетия она в основном касается вопросов о значимости, ценно-

сти и реальном смысле понятия электроотрицательности, а также о том, каким образом, путем измерений или расчетов, можно получить для нее наилучшие значения. Так как точное измерение электроотрицательности невозможно, единодушия в ответах на эти вопросы нет. Более того, трудно даже прийти к общему согласию о том, каким образом ее измерять или вычислять и в каких единицах выражать ее числовое значение. В настоящее время существуют несколько шкал электроотрицательностей и несколько методов их вычисления. Однако за исключением относительно небольших различий большинство шкал хорошо согласуются друг с другом и внутренне не противоречивы [3].

Так Роберт Малликен в 1934 году предложил другую интерпретацию электроотрицательности атома, в которой рассматривается переход электронов между атомами данной пары атомов АВ. Если электрон переходит от А к В с образованием ионной пары A^+B^- , это соответствует изменению энергии $I - E_B$, где I - энергия ионизации, а E - сродство к электрону (выделяющаяся энергия при приобретении электрона атомом) соответствующего атома. Аналогично, если электрон полностью переходит от В к А с образованием A^-B^+ изменение энергии равно $I_B - E_A$. Если электрону легче перейти от А к В, то энергия этого перехода должна быть меньше, т. е.

$$I_A - E_B < I_B - E_A \quad \text{или} \quad I_A + E_A < I_B + E_B$$

Малликен считал, что сумма $I+E$ является мерой электроотрицательности атома, так что в этом случае В более электроотрицателен. Для электроотрицательности Малликен принял:

$$\chi_M = 1/2(I+E) \quad (6)$$

Соотношение между электроотрицательностью по Малликену χ_M вычисленной из энергии ионизации и энергии сродства для основного состояния, и электроотрицательностью по Полингу χ_P хорошо описывает уравнение

$$\chi_P = 0,336 (\chi_M - 0,615) \quad (7)$$

Хотя этот метод опирается на твердую теоретическую основу, имеется некоторое неудобство - значения сродства к электрону часто нелегко получить.

Оллред и Рохов (1958) [4] рассматривают электроотрицательность атома как силу притяжения между этим атомом и электроном, удаленным от ядра на ковалентный радиус. Эта электростатическая сила F дается выражением

$$F = \frac{e^2 Z^* \phi \phi}{r^2} \quad (8)$$

где e — заряд электрона ($4,80274 \cdot 10^{-10}$ эл. ст. ед.), Z^* — эффективный заряд ядра, т. е. заряд ядра, уменьшенный соответствующим фактором экранирования, учитывающий заполненные орбитали вокруг ядра, r — ковалентный радиус (см) и F — электростатическая сила (дин). Это определение электроотрицательности, конечно, весьма отличается от определения Полинга, однако значения F можно связать со шкалой коэффициентов электроотрицательности Полинга при помощи простого эмпирического выражения

$$\chi_P = \frac{0,359 Z^* \phi \phi}{r^2} + 0,744 \quad (9)$$

где r выражено в ангстремах (А). Значения Z^* можно вычислить, используя правила Слетера [5].

Было сделано много попыток получить лучшую количественную оценку атомной электроотрицательности. Гордии например [6] предлагал определять электроотрицательность следующим образом:

$$\chi_A = e \phi_A / r_{\text{ов}} \quad (10)$$

В этом соотношении электроотрицательность может быть охарактеризована как потенциал, обусловленный частично экранированным зарядом ядра, на расстоянии ковалентного радиуса. Размерность электроотрицательности в данном определении — энергия/электрон. Несколько позднее Ишковский и Маргрейв [7] предложили для электроотрицательности выражение

$$\chi_A = rdE/dN_{N=Z} \quad (11)$$

где dE — изменение энергии, вызванное изменением заряда dN .

Это выражение также дает для электроотрицательности размерность энергия/электрон. Авторы предполагают, что энергия атома есть непрерывная однозначная функция его заряда, например функция следующего вида:

$$E(N) = aN + bN^2 + cN^3 + dN^4 \quad (12)$$

где E — общая энергия всех электронов, окружающих ядро с атомным номером Z (энергию нейтрального атома принимают равной нулю); N — число электронов вокруг ядра за вычетом атомного номера.

Таким образом, $N = p - Z$, где p — общее число электронов атома в любом состоянии ионизации. Значения электроотрицательности, получающиеся по этому методу, хорошо согласуются с данными Малликена, причем оба метода становятся тождественными, если учитывать только первые два слагаемых в выражении энергии. Недостатком метода является то, что он не учитывает орбитальную зависимость электроотрицательности.



Рисунок 1. Корреляция электроотрицательностей, вычисленных различными способами.

Таким образом, последнее уравнение можно использовать для вычисления коэффициента электроотрицательности в случае любого элемента, для которого известен ковалентный радиус.

Наиболее серьезный недостаток этого довольно удобного метода заключается в ненадежности значений ковалентных радиусов. Однако несмотря на это, коэффициенты электроотрицательности, вычисленные таким методом, хорошо согласуются с величинами, установленными при помощи методов Полинга или Малликена.

В таблице 2 приведены для сравнения значения электроотрицательностей по Полингу (курсив), Малликену и Оллреду и Рохову (жирный шрифт).

Надо отметить, что первоначально понятие электроотрицательности интерпретировали как величину постоянную для данного атома, независимо от того в каком окружении он находится и с какими атомами он взаимодействует.

Так ли инвариантна электроотрицательность атома или она изменяется с изменением его окружения (окислительное состояние, гибридизация, координационное число и т. д.)? Не лучше ли рассматривать электроотрицательность как свойство орбитали (орбитальная электроотрицательность) или как свойство связи (связевая электроотрицательность)? Единого мнения нет.

«Валентное состояние не является ни стационарным, ни нестационарным состоянием, а представляет собой среднее статистическое стационарных состояний, выбранных таким образом, чтобы по возможности сохранялось такое же взаимодействие между электронами в данном атоме, которое имело бы место, если бы атом был частью молекулы. Следова-

тельно, валентное состояние можно рассматривать как образованное путем адиабатного удаления от данного атома всех других атомов с их электронами, не допуская при этом электронной перегруппировки. Если энергии промотирования валентных состояний A, A^+, A^- для атома A обозначить через $P^{(0)}, P^{(+)}, P^{(-)}$, то можно записать

$$I_B = I_A + P^{(+)} - P^{(-)} \quad (11)$$

$$A_B = A_A + P^{(0)} - P^{(-)} \quad (12)$$

Хинце и Джаффе [8], используя точное определение Малликена, вычислили энергии промотирования для большого числа состояний атомов и ионов элементов первого и второго периодов, а также для Зсйэлементов. Применяя уравнения (11), (12) и (6), авторы получили электроотрицательность для большого числа валентных состояний и назвали их «орбитальными электроотрицательностями». Они обнаружили, что орбитальная электроотрицательность для s -орбиталей всегда больше, чем для tc -орбиталей, и она линейно связана с долей s -характера гибридной орбитали. Как и следовало ожидать, электроотрицательность увеличивается с увеличением доли участия s -орбитали в гибридной орбитали.

Позднее Хинце и Джаффе ввели новое определение орбитальной электроотрицательности χ_j как производной от энергии атома по заряду на орбитали

$$\chi_j = dE/dn_j \quad (13)$$

где n_j — степень занятости j -ой орбитали ($0 \leq n_j \leq 2$).

Новое определение позволяет вычислять орбитальную электроотрицательность вакантной $x(0)$ и дважды заселенной $x(2)$ орбиталей. Электроотрицательность однократно заселенной орбитали $x(1)$ совпадает с определением по Малликену.

Таблица 2 Электроотрицательности атомов элементов

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI	XVII	XVIII	XIX	XX
H	2,20																			
Li	0,9*	1,47																		
Be	0,98	1,57																		
B	0,94	1,46																		
C	1,01	1,23																		
N	0,93	1,31																		
O	0,93	1,32																		
F	1,81	1,81																		
Na	0,91	1,04																		
Mg	0,82	1,00																		
Al	0,80	1,00																		
Si	0,89	0,99																		
P	0,82	0,95																		
S	1,36	1,49																		
Cl	1,36	1,49																		
K	0,86	0,9*																		
Ca	0,79	0,89																		
Sc	1,08	1,10																		
Ti	1,03	1,10																		
V	1,33	1,40																		
Cr	1,40	1,4S																		
Mn	2,20	2,3S																		
Fe	1,55	1,55																		
Co	1,55	1,55																		
Ni	1,55	1,55																		
Cu	1,44	1,44																		
Zn	1,44	1,44																		
Ga	1,55	1,55																		
Ge	1,55	1,55																		
As	1,55	1,55																		
Se	1,55	1,55																		
Br	1,55	1,55																		
Rb	0,82	0,95																		
Sr	0,82	0,95																		
Y	1,22	1,33																		
Zr	1,22	1,33																		
Nb	1,22	1,33																		
Mo	1,22	1,33																		
Tc	1,22	1,33																		
Ru	1,22	1,33																		
Rh	1,22	1,33																		
Pd	1,22	1,33																		
Ag	1,22	1,33																		
Cd	1,22	1,33																		
In	1,22	1,33																		
Sn	1,22	1,33																		
Sb	1,22	1,33																		
Te	1,22	1,33																		
I	1,22	1,33																		
C	0,86	0,9*																		
Ba	0,79	0,89																		
La	1,08	1,10																		
Hf	1,03	1,10																		
Ta	1,33	1,40																		
W	1,40	1,4S																		
Re	2,20	2,3S																		
Os	1,55	1,55																		
Ir	1,55	1,55																		
Pt	1,55	1,55																		
Au	1,44	1,44																		
Hg	1,44	1,44																		
Tl	1,55	1,55																		
Pb	1,55	1,55																		
Bi	1,55	1,55																		
Po	1,55	1,55																		
At	1,55	1,55																		
XSe6	1,55	1,55																		

Римские цифры указывают степени окисления атомов, использованные при вычислении электроотрицательности по Полингу

Связевую электроотрицательность определяют как электроотрицательность орбиталей, участвующих в образовании связи, после обмена зарядом между ними. Это приводит к дробной величине χ . При образовании молекулы $A-B$ перенос заряда от A к B (или обрат-

но) сопровождается уменьшением заряда на А. Это требует расхода энергии, равного $[dE_A (PAU^*PD) OPA]$, но в то же время количество энергии $[dE_B (nB)/dn_B]$ с/тв должно выделяться. Устойчивая связь возникает, если перенос не сопровождается изменением количества энергии, что имеет место при равновесии, когда $dn_A = -ol_B$ и $cE_A (n_B)/dn_B = cEd (лдуолд или хван (пд) = хван (пв))$. Сумма $(Pd + n_B)$ должна быть равна 2. Кривая зависимости ХА (n_A) от пд и соответствующая кривая зависимости хв (пв) от пв должны быть прямыми линиями, пересечение которых дает равновесные значения n_A и пв. Естественно, что n_B может меняться от 2 до 0, в то время как n_A от 0 до 2.

Один из наиболее интересных и полезных вкладов в понятие электроотрицательности вносит представление о выравнивании электроотрицательностей при образовании устойчивой связи. Это представление было введено Сандерсоном [9] в качестве постулата. Принцип выравнивания электроотрицательностей утверждает, что если два или более атома с различными электроотрицательностями соединяются, то в молекуле их электроотрицательности выравниваются и приобретают некоторое промежуточное значение, равное среднему геометрическому значению электроотрицательностей атомов до их соединения в молекулу.

Движущую силу этого процесса можно представить следующим образом. В устойчивой ковалентной связи электроны в равной мере притягиваются к общим ядрам. Если бы этого не было, то они двинулись бы до тех пор, пока это условие равновесия не выполнилось. Если два атома первоначально имели разные электроотрицательности, то их связывающим орбиталям должны соответствовать различные энергии. Поэтому процесс образования связи должен сочетаться с выравниванием этих энергий.

Этот путь выравнивания основан на том, что электроотрицательность атома должна уменьшаться, по мере того как им приобретает электрон, или, наоборот, увеличиваться, если атом теряет электрон. Например, атом бериллия имеет малую способность притягивать электрон, но его ион притягивает электрон сильнее. Аналогично атом кислорода имеет большую электроотрицательность, а его ион значительно меньшую. Таким образом, обмен зарядом при образовании связи, по-видимому, приводит к состоянию с неравномерным распределением электронов, но с равномерным распределением притяжения между ними.

Введение понятия электроотрицательности оказалось очень полезным для понимания, объяснения и даже предсказания многих свойств, касающихся энергии и распределения заряда в химических связях. К этим свойствам относятся полярность связи, энергия диссоциации, силовая постоянная и другие свойства.

Предложенные методы определения электроотрицательности не могут служить точной мерой электроотрицательности, а лишь примерной характеристикой элемента. Эта приблизительность побуждает искать иные пути ее выражения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Полинг. Общая химия. М., Мир. 1974.
2. А. Барнард. Теоретические основы неорганической химии. М., Мир. 1968.
3. К Дей, Д. Селбин. Теоретическая неорганическая химия. М., Химия. 1976.
4. Allred A.L., Rochow E.G.L. J. Inorg. Nucl. Chem. 1958, v.5, p.264-269.
5. Slater J.C. Theory of Atomic Structure. V.1. McGraw-Hill, Inc., New York, 1960.
6. Gordy W. Phys. Rev. 2946, v. 69, p. 604.
7. Iczkowski R.P., Margrave J.L. J. Am. Chem. Soc., 1961, v. 83, p. 3547.
8. Hinze J., Jaffe H.H. J. Am. Chem. Soc., 1962, v. 84, p.540.
9. Sanderson R.T. Inorganic Chemistry. Reinhold Publishing Corporation, New York, 1967.

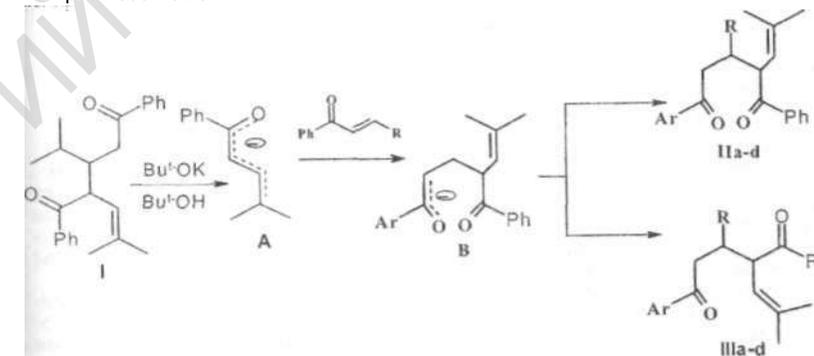
ВПК 547 СИНТЕЗ ТЕТРАЗАМЕЩЕННЫХ СОЛЕЙ ПИРИЛИЯ НА ОСНОВЕ p-У-НЕПРЕДЕЛЬНЫХ 1,5-ДИКЕТОНОВ

Л. С. Новиков, В. В. Лукьянова

Соли пирилия занимают особое место среди гетероциклических соединений. В связи с высокой реакционной способностью атома кислорода гетероцикла в реакциях взаимного перехода (замена кислорода на азот, серу, углерод и пр.) соли пирилия находят широкое применение в синтезе гетеро- и карбоциклических ароматических соединений, и следовательно являются удобными исходными веществами для получения природных веществ (алкалоидов, хромонов, флавонов и их модифицированных аналогов [1]. Имеется много примеров практического применения солей пирилия в качестве флуорисцентных красителей, фотосенсибилизаторов, в производстве фотопроводящих покрытий, органических полупроводников, лазеров, фотолуминесцентных материалов и катализаторов полимеризации [2,3].

На основании этих данных представляется перспективным получить новые представители данного класса соединений из легкодоступного 2-изобутил-3-изопропил-2,5-дифенилпентан-1,5-диона I [4] и триарилзамещенных алкен-1,5-дионов II-V, полученных взаимодействием диенолята-аниона А, генерируемого из I в присутствии избытка трет-бутоксид калия, с соответствующими халконами.

Указанную реакцию можно рассматривать как перекрестную реакцию Михаэля, приводящую к образованию целевых продуктов в виде смеси диастереомеров IIa-d и IIIa-d в эквимолярном соотношении.



Где R = Ar = 4-MePh (a); 4-MeOPh (b);
Где R = 4-MePh, Ar = 4-MeOPh (c); R = 4-MeOPh, Ar = 4-MePh (d)

Ключевая стадия всего процесса - присоединение диенолята А по олефиновой связи халконов с образованием нового карбанион-енолята В, который в условиях проведения реакции трансформируется в триарилзамещенные ненасыщенные 1,5-дикетоны IIa-d и IIIa-d. Особенности строения указанных соединений позволяет использовать их в качестве удобных синтонов в получении шестичленных кислородсодержащих гетероциклов ряда пирилия.

Так, циклизация указанных субстратов в уксусном ангидриде под действием диацетата трехфтористого бора сопровождается образованием тетрафторборатов 3-изобутил-2,4,6-триалирилпирилия IVa-d с выходом до 65%. Оптимальные условия проведения реакции достигаются при четырехкратном мольном избытке реакционной смеси, что затрудняет выделение и очистку целевых продуктов.