

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 выделиться. 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 приближительность 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.

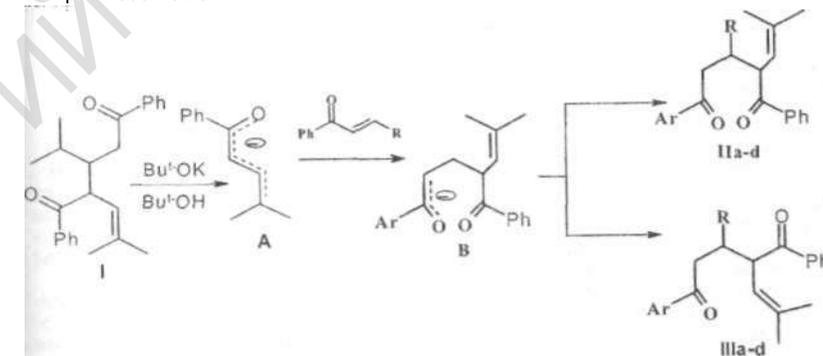
ВПК 547 СИНТЕЗ ТЕТРАЗАМЕЩЕННЫХ СОЛЕЙ ПИРИЛИЯ НА ОСНОВЕ p-У-НЕПРЕДЕЛЬНЫХ 1,5-ДИКЕТОНОВ

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.

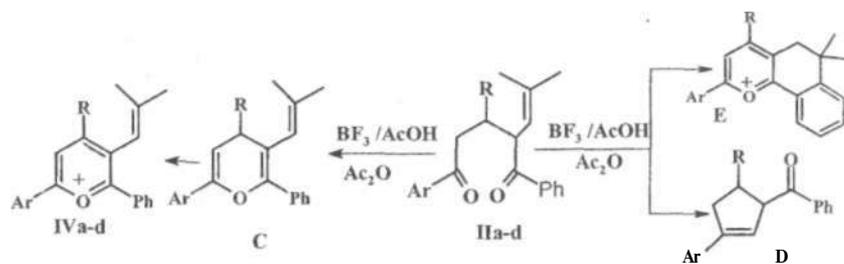
Указанную реакцию можно рассматривать как перекрестную реакцию Михаэля, приводящую к образованию целевых продуктов в виде смеси диастереомеров IIa-d и IIIa-d в эквимолярном соотношении.



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. 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.



В качестве побочных продуктов были установлены аддукты D и E, образование которых объясняется вовлечением в реакцию циклизации изобутиленового фрагмента.

Строение синтезированных дикетонов IIa-d, IIIa-d и солей пирилия IVa-d было подтверждено данными спектроскопических исследований. Так, в ИК спектрах (прибор Bruker Vertex 70, метод неполного внутреннего отражения: ATR-приставка на основе селенида цинка) солей пирилия наблюдается исчезновение полос поглощения карбонильных групп дикетонов при 1690, 1670 cm^{-1} , и появление нового пика при 1070 cm^{-1} , соответствующего образованию C-O-C, а также наличием полосы при 1600 cm^{-1} , характерной для триарильных солей пирилия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дороеенко Г.Н., Садекова Е.И., Кузнецов Е.В. Препаративная химия пирилиевых солей. Ростов: РГУ. - 1972 234 с.
2. Ba1aban A.T., Dinkutesku A. Dorofeenko G.N., et al, Pylidium Salts. Synthesis, ractions and Physical properties. NYAc.Press, 1982, 432 p.
3. Красовицкий В.М., Болотан Б.Н. -Органические люминофоры - М.: Химия, 1984ю - 336 с.
4. Меженцев ВА, Тищенко ИГ., Новиков Л.С. //Докл. АН БССР. - 1985. - Т. 29. - № 11. - С. 1018-20/Volger H.C.,

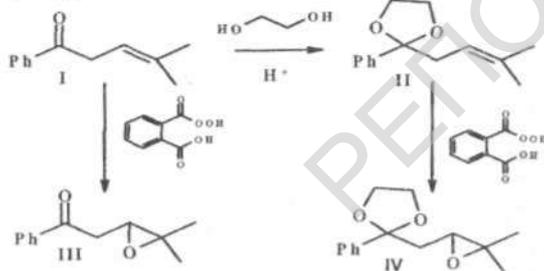
УДК 547

Р,у-НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ КЕТОНЫ В СИНТЕЗЕ АНАЛОГОВ ПРИРОДНЫХ СОЕДИНЕНИИ

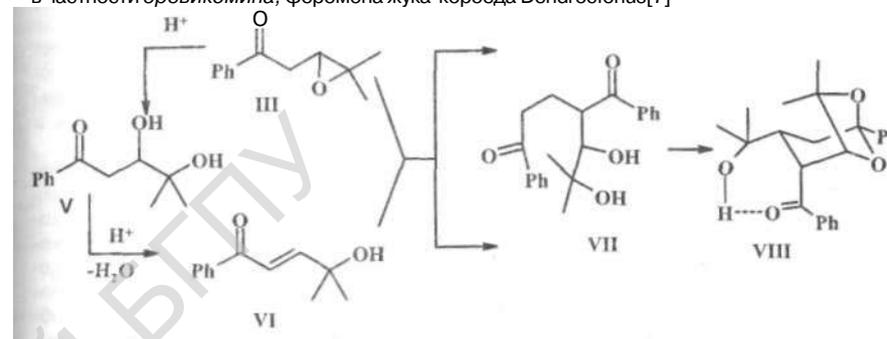
Л.С. Новиков, С.С. Лях

Простота получения и полифункциональность р,у-кетоолефинов открывает широкие возможности их использования в синтезе природных соединений и их аналогов [1-5]. На основании этих данных нами были осуществлены химические модификации по карбонильной группе и олефиновой связи полученного нами ране 4-метил-1-фенил-пент-3-ен-1-она I [6].

Так, при кипячении I и этиленгликоля в толуоле в присутствии каталитических количеств п-толуолсульфокислоты получен соответствующий диоксалан II, а при обработке соединений I и !1 мононадфталевой кислотой в эфире синтезированы с высокими выходами р,у-кетооксиран III и эпоксидиоксалан IV.



Нами были изучены химические возможности В,у-кетооксирана III при взаимодействии с серной, щавелевой и трифторуксусной кислотами. Оказалось, что при проведении реакции в ТГФ при комнатной температуре III трансформируется в соответствующий кетодиол V с выходом 87%, а при кипячении образуется сложная смесь продуктов, из которой удалось выделить с выходом 58% 2-бензоил-3-(1-гидрокси-1-метилэтил)7,7-диметил-5-фенил-6,8-диоксиабцикло[3.2.1]октан VIII. Последний продукт представляет особый интерес, так как содержит каркасный фрагмент, представленный в структуре ряда природных феромонов, и в частности бревикомина, феромона жука-короеда Dendroctonus[7]-



Образование бициклического производного можно представить как результат присоединения по Михаэлю кетодиола V к возникающему из него при элиминировании воды непредельному кетоспирту VI с последующей внутримолекулярной кетонизацией интермедиата VII.

Строение полученных соединений подтверждено данными элементного анализа, ИК, ЯМР ^1H и масс-спектрометрии. Масс-спектрометрическое определение молекулярных масс и элементный анализ впервые синтезированных соединений (III-XII) показал хорошее совпадение экспериментальных и расчетных значений.

ИК спектры записаны на приборе Bruker Vertex 70 методом неполного внутреннего отражения (ATR-приставка на основе селенида цинка). Так, в спектрах диоксаланов II,IV по сравнению с исходными кетонами I,II исчезают полосы валентных колебаний карбонильной группы, а в спектре оксирана III полоса поглощения карбонильной группы смещается в область 1680 cm^{-1} . В ИК-спектре диола V по сравнению с исходным оксираном появляется интенсивная широкая полоса с центром при 3405 cm^{-1} , характерная для OH-групп, связанных межмолекулярной водородной связью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bohlmann F, Stohr F., Staffeldt J. //Chem. Ber., 1978, T 111, N9, S. 3146-3149
2. Gupinath K., Mahanta P.K., Bohlmann F., Zdero C //Tetr., 1976. V.32, N4. p. 737-742
3. Smith AB., Et al. // J. Chem. Soc., 1958, N16, p.3871-3875
4. Curran D.P., Singleton D.H. //Tetr. Lett., 1983 V. 24, N20. p. 2079-2082
5. Jackson R.F., Raphael FA. //J. Chem. Soc., PerkinTr. 1,1984, N3. p. 535-539
6. Новиков Л.С., Меженцев ВА, Тищенко ИГ. Способ получения 4-метил-1-сренил-пент-3-ен-1-онау Авт. сеид. №892855, 1981
7. Hundriik P.F., Hundriik A.M., Yimenu T., Waugh M.A. ИГТеЪ, 1988. V.44, N13. p. 3791-3803