

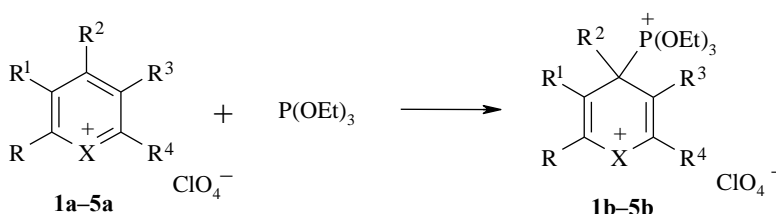
ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

ОБРАЗОВАНИЕ АДДУКТОВ КАТИОНОВ ПИРИЛИЯ С ТРИЭТИЛФОСФИТОМ

Ключевые слова: пирилиевые соли, триэтилфосфит, электроноакцепторы, нуклеофильное присоединение, УФ, ЯМР ^1H и ^{31}P спектроскопия.

Физико-химические свойства σ -аддуктов ароматических гетеро- катионов представляют интерес, поскольку здесь возможно исследование обратимого разрыва и образования σ -связи элемент–углерод [1]. Это, в свою очередь, весьма важно для понимания механизма перегруппировки Арбузова, в котором соли типа $(\text{R}^1\text{O})_3\text{P}^+-\text{R}^2$ являются интермедиатами [2].

Методами УФ, ЯМР ^1H и ^{31}P спектроскопии в ацетонитриле исследовалась реакция пирилиевая (тиапирилиевая) соль – триэтилфосфит $(\text{P}(\text{OEt})_3)$:



1 $\text{R}=\text{R}^4=\text{Ph}$, $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{R}^3=\text{H}$; **2** $\text{R}=\text{R}^4=\text{Ph}$, $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{R}^3=\text{H}$;
3 $\text{R}=\text{R}^4=\text{Ph}$, $\text{R}^1=\text{R}^3=\text{H}$, $\text{R}^2=\text{Me}$; **4** $\text{R}+\text{R}^1=-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$, $\text{R}^2=\text{R}^3=\text{H}$,
 $\text{R}^4=\text{Ph}$; **5** $\text{R}+\text{R}^1=-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$, $\text{R}^2=\text{H}$, $\text{R}^3+\text{R}^4=-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$;
1,4,5 $\text{X}=\text{O}$, **2,3** $\text{X}=\text{S}$

Соли пирилия **1a–5a** имеют желто-зеленую окраску в ацетонитриле. При введении $\text{P}(\text{OEt})_3$ в исследуемые растворы пирилиевых солей происходит обесцвечивание, а интенсивность полосы поглощения ($\lambda_{\text{max}} 395\text{nm}$) уменьшается с ростом концентрации реагента.

Переход пирилий – пиран с образованием триэтоксифосфония регистрируется методом спектроскопии ЯМР ^1H и ^{31}P . При образовании пирано-образного аддукта появляется sp^3 -гибридизованный атом углерода, происходит смещение протонов (тиа)пирилиевого кольца из области слабого поля в сильное поле и появляется спин-спиновое взаимодействие

с атомом фосфора, что свидетельствует о переходе пирилиевой соли в пиран с образованием тетракоординированного атома фосфора. Наличие существенного сильнополюсного сдвига протона H-8 и его взаимодействия с атомом фосфора ^{31}P однозначно доказывает наличие пирановой формы **5b**, а не пирилиевой соли **5a**.

Спектры ЯМР ^1H и ^{31}P регистрировали на приборе Varian Unity-300 (300 и 121.5 МГц соответственно) в дейтероацетонитриле, стандарты ТМС, трифенилфосфат. Спектры получали путем прибавления в раствор исходной соли ($c = 10^{-2}\text{M}$) двукратного избытка реагента ($c = 2 \cdot 10^{-2}\text{M}$).

Перхлорат (2,6-дифенил-4Н-пиран-4-ил)триэтоксифосфония (1b). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 7.78–7.82 (4H, м, o - C_6H_5); 7.49–7.52 (6H, м, m,p - C_6H_5); 5.54 (2H, д. д., $J_{\text{H-P}}=3.9$, $J_{\text{H-H}}=4.8$, H- β); 4.44 (1H, д. т., $J_{\text{H-P}}=21.7$, $J_{\text{H-H}}=4.8$, H- γ); 4.58 (6H, м, CH_2); 1.45 (9H, м, CH_3). Спектр ЯМР ^{31}P , δ , м. д.: 33.43 (м).

Перхлорат (2,6-дифенил-4Н-тиопиран-4-ил)триэтоксифосфония (2b). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 7.59–7.69 (4H, м, o - C_6H_5); 7.42–7.52 (6H, м, m,p - C_6H_5); 5.92 (2H, д. д., $J_{\text{H-H}}=6.4$, $J_{\text{H-P}}=4.9$, H- β); 4.89 (1H, д. т., $J_{\text{H-H}}=6.4$, $J_{\text{H-P}}=27.8$, H- γ); 4.60 (6H, м, CH_2); 1.47 (9H, м, CH_3). Спектр ЯМР ^{31}P , δ , м. д.: 32.77 (м).

Перхлорат (2,6-дифенил-4Н-пиран-4-метил)триэтоксифосфония (3b). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 7.40–8.40 (10H, м,

C₆H₅); 5.45 (2H, д, $J_{\text{H-P}} = 3.6$, H-β); 2.83 (3H, с, CH₃); 4.57 (6H, м, CH₂); 1.43 (9H, м, CH₃). Спектр ЯМР ³¹P, δ, м. д.: 34.34 (м).

Перхлорат (4Н-флавен-4-ил)триэтоксифосфония (4b). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J , Гц): 7.20–7.90 (9H, м, Ar); 5.62 (1H, т, $J = 5.6$, H-β); 4.94 (1H, д, д, $J_{\text{H-H}} = 5.6$, $J_{\text{H-P}} = 22.1$, H-γ); 4.47 (6H, м, CH₂); 1.38 (9H, м, CH₃). Спектр ЯМР ³¹P, δ, м. д.: 33.63 (м).

Из всех изученных систем, в твердом виде удалось выделить только соединение **5b**.

Перхлорат (9Н-ксантен-9-ил)триэтоксифосфония (5b). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J , Гц): 7.2–7.6 (8H, м, Ar); 5.4 (1H, д, $J = 22.8$, H-γ); 4.31 (6H, м, CH₂); 1.27 (9H, м, CH₃). Спектр ЯМР ³¹P, δ, м. д.: 34.07 (м).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 А. А. Бумбер, Л. И. Кисарова, Э. А. Арзуманянц, В. Т. Абаев, Г. А. Палуй, ХГС, 1042 (1989).
- 2 В. А. Arbuzov, *Z. Chem.*, **14**, No. 2, 41 (1974).

**М. А. Костогряз, А. А. Бумбер^а, И. А. Профатилова^а,
М. С. Коробов**

Научно-исследовательский институт
физической и органической химии
Южного федерального университета,
344090, Россия, Ростов-на-Дону
e-mail: boom@ipoc.rsu.ru

Поступило 22.08.2007

^аЮжный научный центр РАН,
344006, Ростов-на-Дону
e-mail: ssc-ras@nmbi.krinc.ru