

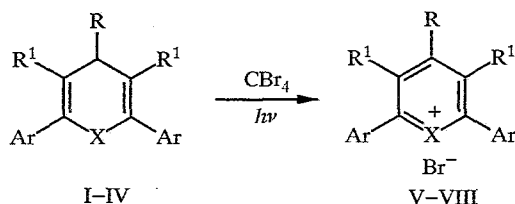
Б. И. Древо, Л. А. Фоменко, М. А. Сучков, В. Г. Харченко

### ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ 4Н-СЕЛЕНО(ТИО)ПИРАНОВ

При действии ультрафиолетового излучения в присутствии  $\text{CBr}_4$  на растворы 4Н-тиопиранов и 4Н-селенопиранов происходит их окисление до бромидов соответствующих гетероароматических катионов. Реакция протекает по цепному свободнорадикальному механизму. Хроматографически обнаружено присутствие в реакционной смеси  $\text{CBr}_3$  и  $\text{C}_2\text{Br}_6$ .

2,4,6-Трифенил-4Н-пиран в среде четыреххлористого углерода способен подвергаться фотохимическому окислению. Предполагая первоначальное гомолитическое расщепление четыреххлористого углерода с последующим взаимодействием образующихся частиц по цепному свободнорадикальному механизму, включающему стадию одноэлектронного переноса, авторы работы [1] в качестве инициатора реакции использовали перекись бензоила, причем реакция резко ускорялась при УФ облучении. Для подобных реакций в фотоматериалах эффективно используется  $\text{CBr}_4$  [2]. Следует отметить, что 4Н-тиопираны и 4Н-селенопираны ранее фотохимическому окислению не подвергались.

В условиях фотохимического окисления 4Н-селено(тио)пираны I—IV способны превращаться в соответствующие гетероароматические катионы (результаты проведенных экспериментов приведены в табл. 1). Реакции проводились в четыреххлористом углероде или хлороформе при иницировании находящегося в реакционной среде четырехбромистого углерода УФ облучением. В данной реакционной системе гомолитический разрыв связи происходит у  $\text{CBr}_4$ , а не у  $\text{CCl}_4$ , что подтверждается литературными данными [2].



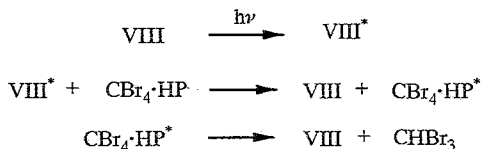
I, V X = Se, Ar = R = Ph,  $\text{R}^1 = \text{H}$ ; II, VI X = Se, Ar = Ph,  $\text{R} = \text{R}^1 = \text{H}$ ; III, VII X = S, Ar = Ph,  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3\text{-}p$ ,  $\text{R}^1 = \text{H}$ ; IV, VIII X = Se, Ar =  $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3\text{-}p$ ,  $\text{R}^1 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R} = \text{H}$

Продолжительность полного превращения халькогенопиранов I—IV в соответствующие гетероароматические катионы от 10 мин до 2 ч. При этом соотношение халькогенопиран —  $\text{CBr}_4$  (от 1 : 1 до 1 : 1,4) существенного влияния на выходы конечных продуктов не оказывало.

В результате указанной реакции были получены бромиды 2,4,6-трифенилселенопирилия (V), 2,6-дифенилселенопирилия (VI), 2,6-дифенил-4-(*n*-метоксифенил)тиопирилия (VII) и 2,6-ди(*n*-метоксифенил)-3,5-диметилселенопирилия (VIII). Кроме этих солей халькогенопирилия в реакционных смесях методом ГЖХ были обнаружены гексабромэтан и бромформ, что подтверждает свободнорадикальный механизм превращения.

Селенопиран IV в присутствии кислорода воздуха в условиях рассматриваемой реакции образует соль VIII с низким выходом (28%), резко возрастающим (до 72%) при проведении окисления в инертной атмосфере. Превращение IV → VIII может протекать и при обычном освещении с кратковременным первоначальным иницированием УФ облучением.

Это можно объяснить эффектом сенсбилизации образующейся соли селенопирилия VIII — единственной из солей V—VIII, имеющей интенсивное поглощение в видимой области спектра. Подобное явление описывается в работе [2]. В нашем случае можно представить, что соль VIII поглощает квант света в видимой области спектра, переходя при этом в возбужденное состояние, и передает энергию комплексу халькогенопирана (HP) с CBr<sub>4</sub>, который разлагается на бромид халькогенопирилия VIII и бромформ.



Строение полученных солей V—VIII подтверждено результатами элементного анализа и данными спектров ПМР (таблицы 1, 2).

Таблица 1

Условия фотохимического окисления 4Н-халькогенопиранов I—IV и характеристики полученных солей халькогенопирилия V—VIII

Условия реакции			Продукт реакции	Брутто-формула	Найлено, % Вычислено, %			T <sub>пл.</sub> , °C	Выход, %
халькогенопирана, ммоль	CBr <sub>4</sub> , ммоль	растворитель (15 мл)			С	Н	S		
1,0	1,0	CCl <sub>4</sub>	V	C <sub>23</sub> H <sub>17</sub> BrSe	<u>60,72</u> 61,08	<u>3,55</u> 3,79	—	130...134	69
1,0	1,0	CCl <sub>4</sub>	VI	C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> BrSe	<u>53,90</u> 54,28	<u>3,11</u> 3,48	—	119...120	72
1,4	2,0	CHCl <sub>3</sub>	VII	C <sub>24</sub> H <sub>19</sub> BrOS	<u>66,90</u> 66,21	<u>4,35</u> 4,40	<u>7,44</u> 7,37	148...150	70
1,3	1,3	CCl <sub>4</sub>	VIII	C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> BrO <sub>2</sub> Se	<u>54,69</u> 54,33	<u>4,45</u> 4,56	—	130...132	28

Таблица 2

Данные спектров ПМР синтезированных соединений

Соль халькогенопирилия	Растворитель	Химические сдвиги, δ, м. д., КССВ (J), Гц
V	CF <sub>3</sub> COOD : (CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO, 1 : 1 CDCl <sub>3</sub>	8,51 (2H, с, HR'); 7,31...7,75 (15H, м, Ph) 7,15...7,81 (17H, м, Ph + HR')
VI	CF <sub>3</sub> COOD : (CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO, 1 : 1	8,58...8,82 (3H, м, HR + HR'); 7,84...7,96 (4H, м, Ph); 7,60...7,72 (6H, м, Ph)
VII	CDCl <sub>3</sub>	8,83 (2H, с, HR'); 8,29...8,63 (6H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> + C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 7,51...7,69 (6H, м, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> + C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 7,00 (2H, д, J = 8,9, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 3,75 (3H, с, OCH <sub>3</sub> )
VIII	CD <sub>3</sub> OD	8,77 (1H, с, HR); 7,76 (4H, д, J = 8,6, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 7,08 (4H, д, J = 8,6, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 3,88 (6H, с, OCH <sub>3</sub> ); 2,56 (6H, с, CH <sub>3</sub> )

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ход реакций и индивидуальность полученных соединений контролировали методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254 в системах гексан—эфир—хлороформ (3 : 1 : 1) и гексан—эфир (6 : 1, 10 : 1, 25 : 1), проявитель — пары йода. Спектры ПМР получены на спектрометре Varian FT-80A при 30 °С. Рабочая частота 80 МГц. Внутренний стандарт ГМДС (0,15 м. д. относительно ТМС). ГЖХ анализ осуществлялся на приборе ЛХМ-8МД с пламенно-ионизационным детектором. Жидкая фаза — силиконовое масло DC-550, носитель — Chromaton N-AW-HMDS 0,2...0,25. Размер колонок 1500 × 4 мм. Источник УФ излучения — лампа ДРТ-125 (250..400 нм).

2,4,6-Трифенил-4Н-селенопиран I и 2,6-дифенил-4Н-селенопиран II получены по известной методике [3], 2,6-дифенил-4-(*n*-метоксифенил)-4Н-тиопиран III синтезирован, как описано в работе [4], а 2,6-ди(*n*-метоксифенил)-3,5-диметил-4Н-селенопиран IV с выходом 82% — как в работе [5], причем исходная соль селенопирилия получена известным путем [6].

Фотохимическое окисление 4Н-халькогенопиранов I—IV (общая методика). Раствор селено(тио)пирана и четырехбромистого углерода в хлороформе или четыреххлористом углероде (соотношения реагентов приведены в табл. 1) перемешивают в реакторе с встроенным источником УФ излучения, снабженном кварцевой рубашкой с водяным охлаждением до полного исчезновения исходного соединения по ТСХ. Реакционную смесь разбавляют абсолютным эфиром, выпавшие кристаллы соли V—VIII отфильтровывают, промывают эфиром, сушат, переосаждают из хлороформа или ацетонитрила эфиром.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Панов В. Б., Нехорошее М. В., Охлбыстин О. Ю. // ДАН. — 1979. — Т. 249. — С. 622.
2. Акимов И. А., Барачевский В. А., Гуцак Ю. Л., Картужанский А. Л., Томилин М. Г., Холманский А. С., Шварц К. К., Шеберстов В. И. Перспективы и возможности несеребряной фотографии. Л.: Химия, 1988. — 240 с.
3. А. с. 1167184 СССР / Харченко В. Г., Древо Б. И. // Б. И. — 1985. — № 26.
4. А. с. 1583421 СССР / Петраков С. Н., Древо Б. И., Харченко В. Г., Фоменко Л. А., Федотова О. В. // Б. И. — 1990. — № 29.
5. Харченко В. Г., Древо Б. И. // ХГС. — 1984. — № 12. — С. 1634.
6. А. с. 1816762 СССР / Древо Б. И., Фоменко Л. А., Петраков С. Н., Харченко В. Г. // Б. И. — 1993. — № 19.

Саратовский государственный университет  
им. Н. Г. Чернышевского, Саратов 410026,  
Россия

Поступило в редакцию 26.05.98