

СУПЕРЭЛЕКТРОФИЛЬНАЯ АКТИВАЦИЯ В-НИТРОАКРИЛАТОВ: РЕАКЦИИ С АРЕНАМИ, ИССЛЕДОВАНИЕ КАТИОННЫХ ИНТЕРМЕДИАТОВ С ПОМОЩЬЮ ЯМР И DFT РАСЧЕТОВ

Желонкина Ю.В.,¹ Хорошилова О.В.,¹ Пелипко В.В.,² Макаренко С.В.,² Васильев А.В.¹

¹Санкт-Петербургский государственный университет,
 Университетская наб. 7–9, Санкт-Петербург, 199034, Российская Федерация;
²Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена,
 наб. реки Мойки 48, Санкт-Петербург, 191186, Российская Федерация; e-mail:
 st078379@student.spbu.ru

β -Нитроакрилаты **1a,b** вступают в реакцию с ароматическими соединениями в $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ с получением диарилзамещенных оксимов **2,3** с выходами до 92%. Реакция протекает через промежуточное образование катионных интермедиатов **A-E** (схема 1).

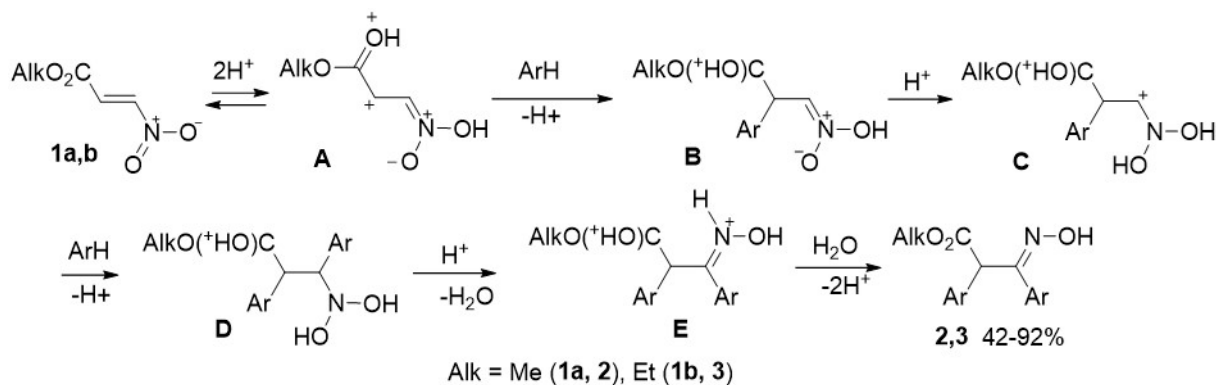


Схема 1

Исследование с помощью ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{15}N растворов **1a,b** в $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ показало, что они образуют стабильные протосольватированные по акцепторным группам NO_2 и CO_2R формы **Aa,b** (рисунок 1). С помощью квантово-химических расчетов методом DFT были рассчитаны электронные характеристики катионов **Aa,b** (таблица 1).

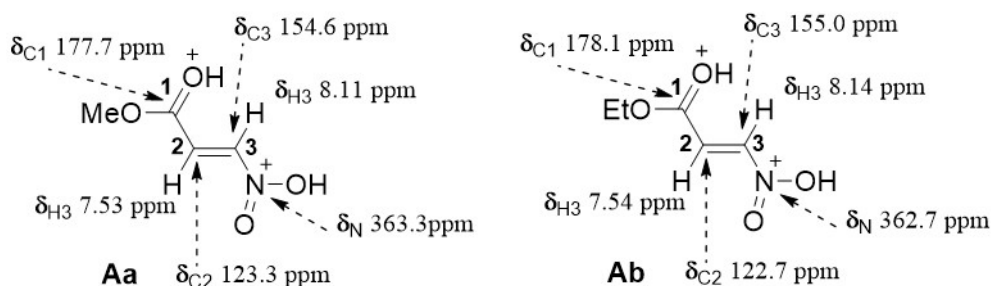


Рисунок 1. Данные ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{15}N катионов **Aa,b**.

Таблица 1. Характеристики катионов **Aa,b**, рассчитанные методом DFT.

	ω , эВ	$q(\text{C}^1)$, э	$q(\text{C}^2)$, э	$q(\text{C}^3)$, э	$k(\text{C}^1)_{\text{НСМО}}$, %	$k(\text{C}^2)_{\text{НСМО}}$, %	$k(\text{C}^3)_{\text{НСМО}}$, %
Aa	7.1	0.89	-0.17	0.01	8.6	15.0	4.7
Ab	7.0	0.89	-0.15	-0.01	7.8	16.0	3.7

Исследование выполнено при поддержке гранта РФФ 21-13-00006.