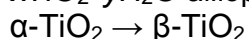
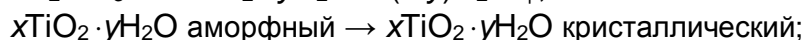
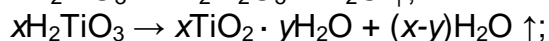
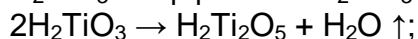
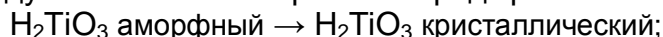


кислот, формирование структуры анатаза; третий пик — 675°C — фазовый переход анатаз–рутил.

На основе полученных результатов можно предположить, что в исследуемых системах протекает ряд кристаллохимических реакций:



Оценочная величина энтальпии кристаллизации метатитановой кислоты, полученной из четыреххлористого титана, составляет 44 кДж/моль.

Литература

1. **Yang Juan, Mei Sen, Ferreira José M. F.** Hydrothermal Synthesis of Nanosized Titania Powders: Influence of Peptization and Peptizing Agents on the Crystalline Phases and Phase Transitions // J. Am. Ceram. Soc., 2000. — V. 83(6). — P. 56-59.
2. **Madhusudan Reddy K., Gopal Reddy C. V., Manorama S.V.** Preparahion, Characterization, and Spectral Studies on Nanocrystalline Anatase TiO_2 // J. of Solid State Chem., 2001. — V. 158. — P. 180–186.
3. **Hengzhong Zhang, Banfield Jillian F.** New Kinetic Model for the Nanocrystalline Anatase-to-rutile Transformation Revealing Rate Dependence on Number of Particles // American Mineralogist, 1999. — V. 84. — P. 528–535.
4. **Xiaoheng Liu, Juan Yang, Ling Wang, Xujie Yang, Lude Lu, Xin Wang** An Improvement on Sol-gel Method for Preparing Ultrafine and Crystallized Titania Powder // Mater. Science and Engineering, 2000. — A 289. — P. 241–245.
5. **Беленький Е. Ф., Рискин И. В.** Химия и технология пигментов. Изд. III. — Л.: ГосНТИздат «Химическая литература», 1960. — С. 168.
6. **Лучинский Г. П.** Химия титана. — М.: Химия, 1971. — С. 222.
7. **Чальый С. Г.** Гидроксиды металлов. — М.: Химия, 1967. — С. 146.
8. **Pogibko V. M., Gusakova L. G., Prilipko Yu. S.** Synthesis of Titane Dioxide Nanocrystall Powders. Functional materials, Partenit 6–10.10.2003. — P. 68.

О Погибко В.М., Гусакова Л.Г., Спиридонов Н.А., Сидак И.Л., Константинова Т.Е., Волкова Г.К., Горох А.В., Ищук В.М., Вовк Е.Г., 2008

УДК 547.678.3

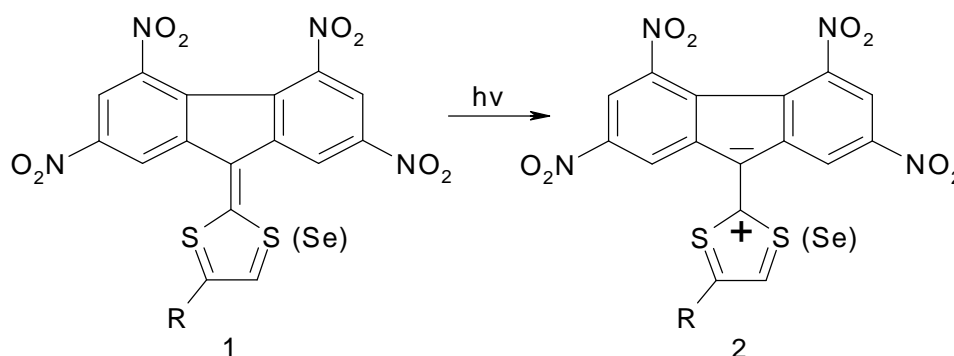
Мисик Д.Д., Борисенко Р.Є. (ДонНТУ)

ПРО НІТРУВАННЯ ПЕРХЛОРАТУ ФЛУОРЕН-9-ІЛ-ПІРИДИНІЮ ТА СТАБІЛЬНІ ФЛУОРЕН-9-ІЛІДИ ПІРИДИНІЮ

Досліджено нітрування перхлорату флуорен-9-іл-піридинію, в результаті якого синтезовані солі динітро- та тринітрофлуорен-9-іл-піридинію. Катіони динітро- та тринітрофлуорен-9-іл-піридинію проявляють значні кислотні властивості і перетворюються при дії основ в стабільні 2,7-динітро- та 2,4,7-тринітрофлуорен-9-іліди піридинію.

Полінітрофлуоренони привернули увагу дослідників у зв'язку із сенсibiliзацією ними електропровідності полімерних напівпровідників, що містять фрагмент карбазолу (полі-N-вінілкарбазол, полі-N-епоксипропілкарбазол) [1]. Такі полімери проявляють електропровідність під дією ультрафіолетового випромінювання. Введення в них добавок три- і тетранітрофлуоренонів призводить

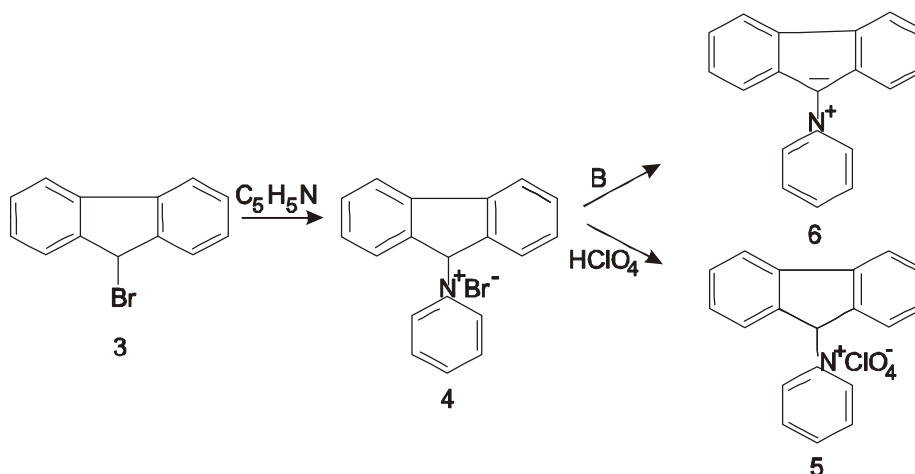
у результаті донорно-акцепторної взаємодії з фрагментами карбазолу полімерів до утворення комплексів з міжмолекулярним переносом заряду (КПЗ) і зміщенню електропровідності у видиму область спектру. Інтенсивні дослідження композицій полімерів з добавками полінітрофлуоренонів були спрямовані на розробку функціональних матеріалів для запису, зберігання й відображення оптичної інформації [1, 2]. Створення й дослідження фото-фізичних властивостей органічних композитних матеріалів, які мають напівпровідникові властивості, стимулювало вдосконалювання й розробку синтезу їх компонентів на основі флуорену [3-5]. Серед них особливо активними виявилися 9-дитіоліліден-полінітрофлуорени та 9-селенатіоліліден-полінітрофлуорени 1, поглинання якими електромагнітного випромінювання з довжиною хвилі в районі 630 нм супроводжується переносом заряду з фрагменту гетероциклу на фрагмент флуорену, а їх збуджена форма має структуру, що наближається до структури біполярного іону 2 [6].



Переваги сполук 1 в створенні композитних матеріалів порівняно з КПЗ в їх більшому (на порядок) значенні коефіцієнту молекулярного поглинання та незалежності фото-фізичних характеристик від умов приготування композитних матеріалів [2].

Сполуки з розділеними негативним зарядом на фрагменті флуорену і позитивним на фрагменті гетероциклу, наприклад внутрішньо-іонні флуорен-9-іліди піридинію 6, в якості сенсibilізаторів не досліджувалися. Відомості про фото-фізичні властивості композитних матеріалів, які містять внутрішньо-іонні флуоренові сполуки у літературі відсутні. Але вони могли б представити певний інтерес у розвиток уявлень про електронні переходи і механізм фото-генерації носіїв заряду в органічних напівпровідникових композитних матеріалах [2].

Метою даної роботи і є розробка синтезу та дослідження властивостей таких сполук. Одним з шляхів, який приводить до таких сполук (6), є алкілування третинних амінів 9-галогенфлуоренами з наступним дегідрогалогенуванням солей 4 основою (В):



Алкілування піридину 9-бромфлуореном (3) при мольному співвідношенні реагентів близькому 1:1 було здійснено в киплячому ацетоні, але вихід броміду флуорен-9-іл-піридинію (4) не перевищував 40% [7]. Спроба виділити внутрішню сіль 6 дією на сполуку 4 основою (В) не дала бажаного результату у зв'язку з її нестійкістю [7]. Підвищити стабільність внутрішніх солей типу 6 ми спробували введенням електроноакцепторних нітроугруповань.

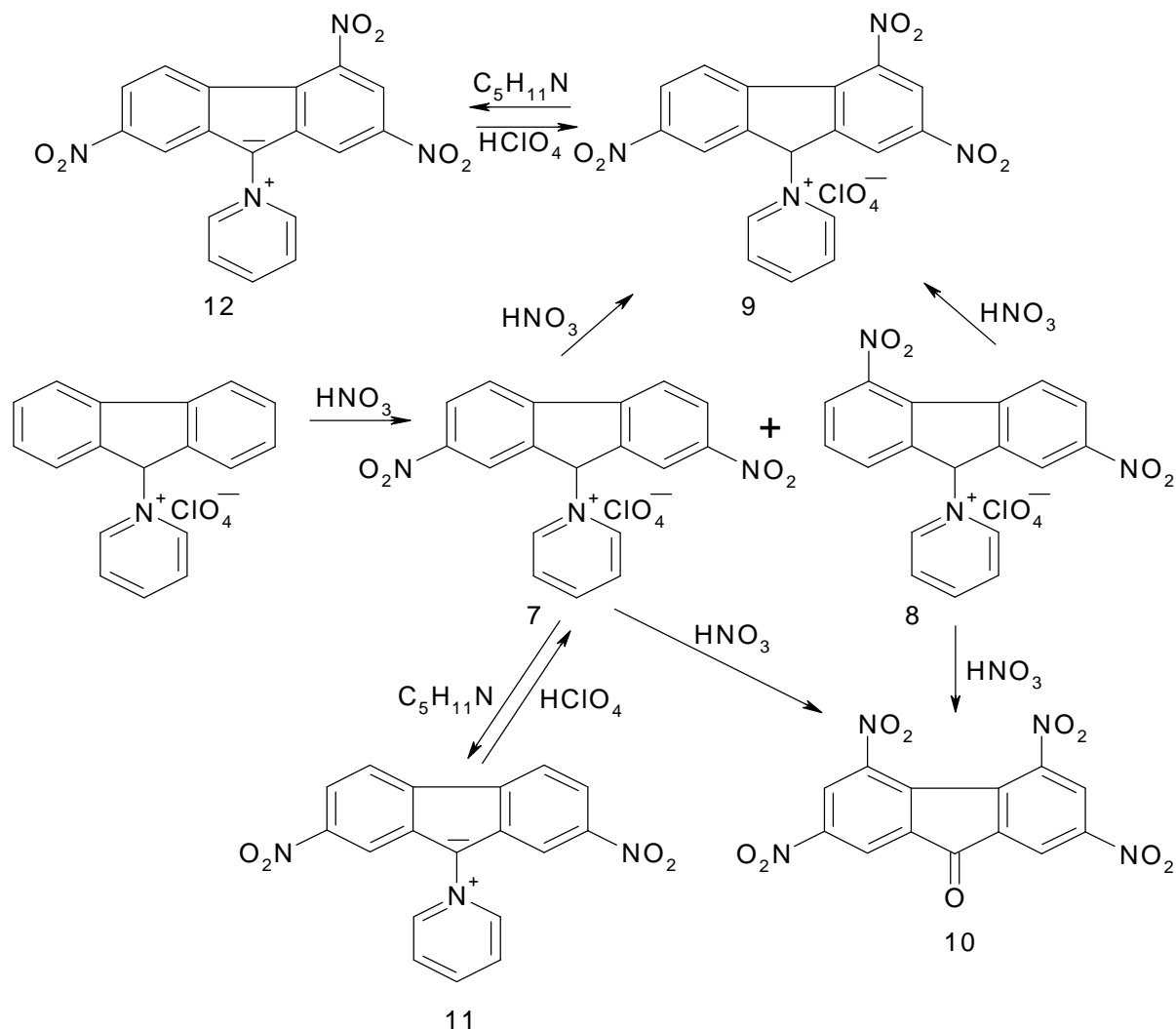
При синтезі сполуки 4 нами встановлено, що при збільшенні мольного співвідношення між піридином та 9-бромфлуореном більш а ніж в два рази дозволяє підвищити вихід броміду флуорен-9-іл-піридинію (4) майже вдвічі, якщо алкілування проводити при звичайній температурі. Необхідний для дослідження нітрування перхлорат флуорен-9-іл-піридинію (5) синтезували обмінною реакцією броміду 4 з хлорною кислотою, яка легко відбувається при її додаванні до спиртового розчину солі 4.

Нітрування перхлорату флуорен-9-іл-піридинію (5) проводили нітратною кислотою (конц.96%) в умовах близьких до нітрування флуорену до тетранітрофлуорену [4], 4-ціанофлуорену до тринітро-4-ціанофлуорену [5] та флуорен-2,7-дисульфохлориду до 4,5-динітрофлуорендисульфохлориду [8], яке відбувається в розчині нітратної кислоти при звичайній температурі. В зазначених умовах нітрування перхлорату 5 закінчується на стадії утворення динітросполук 7, 8 з трьома електроноакцепторними замісниками у фрагменті флуорену на відміну від зазначених вище сполук, коли в результаті синтезу досягається введення чотирьох електроноакцепторних замісників. Аналіз рідинною хроматографією в сполученні з маспектроскопією 2,7-динітрофлуорен-9-іліду піридинію (11), що утворюється при дії піперидину на перхлорати динітросполук в диметилформаміді, показав наявність до 13% домішки іншої сполуки, ймовірно 2,5-динітроіліду, адже подальше нітрування суміші сполук 7, 8 призводить до утворення солі 2,4,7-тринітрофлуорен-9-іл-піридинію (9).

Дезактивуючий вплив фрагменту піридинію ($\sigma_1=1,09$) проявився сильніше, а ніж нітроугруповання ($\sigma_1=0,6-0,8$), ціаноугруповання ($\sigma_1=0,6$), хлорсульфонільного угруповання ($\sigma_1=0,8$) у відповідності зі значенням індуктивних констант [9]. Але цей ефект повинен бути дещо меншим, оскільки передається через ізолююче угруповання СН 9-го положення. Про це свідчить зменшення індуктивних констант при переході від $\text{CH}_3\text{-NH}_2^+$ -замісника ($\sigma_1=0,58-0,86$) до $\text{H}_3\text{N}^+\text{-CH}_2$ -замісника ($\sigma_1=0,25-0,36$) [9].

Третє нітроугруповання в перхлорати 7, 8 вдалось ввести дією суміші нітратної та сульфатної кислот при 50–60°C в умовах нітрування флуоренону до 2,4,7-тринітрофлуоренону. Це свідчить про те, що дезактивуючий вплив фрагменту піридинію дещо подібний до впливу карбонілу у флуореноні. Спроба ввести ще два нітроугруповання в перхлорати 7, 8 в умовах нітрування флуоренону до 2,4,5,7-тетранітрофлуоренону [10] не дала позитивного результату. Воно супроводжується не тільки нітруванням але й окисненням, наслідком чого являється утворення тетранітрофлуоренону (10).

Перхлорати 2,7-динітрофлуорен-9-іл-піридинію (7) та 2,4,7-тринітрофлуорен-9-іл-піридинію (9) окиснюються триоксидом хрому в оцтовому ангідридi відповідно до 2,7-динітрофлуоренону та 2,4,7-тринітрофлуоренону, що свідчить про їх будову. Вони проявляють значні кислотні властивості і перетворюються при додаванні до їх розчинів в диметилформаміді аліфатичних амінів в нітрофлуорен-9-іліди піридинію (11, 12). Ці сполуки на відміну від флуорен-9-іліду піридинію (6), який не вдалося виділити в вільному стані через вкрай низьку стійкість [7], є стійкими. Їх розчини в диметилформаміді забарвлені в темно-фіолетовий колір. В хлорній кислоті вони знову перетворюються в безбарвні перхлорати 7, 9.



Окрім хімічних перетворень будова синтезованих сполук доведена фізико-хімічними дослідженнями. В ІЧ-спектрі сполуки 5, записаного в вазеліновому маслі, мається характерна смуга поглинання перхлорат-іону при 1091 см⁻¹, що свідчить про протікання реакції обміну бромід-іону на перхлорат-іон. Можна також констатувати наявність в області 1625-1560 см⁻¹ скелетних коливань С=С зв'язків ароматичних фрагментів, але більш суттєву інформацію про будову перхлорату флуорен-9-іл-піридинію (5) дає спектр ЯМР ¹Н. В спектрі перхлорату флуорен-9-іл-піридинію, записаного в дейтеродиметилсульфоксиді з додавкою трифтороцтової кислоти на робочій частоті 500 МГц, протони фрагменту піридинію представлені дублетом при 8,956 м.д. (С^{2,6}-Н) та двома триплетами з центрами при 8,692 м.д. і 8,165 м.д. (С⁴-Н, С^{3,5}-Н), протони фрагменту флуорену — серією сигналів в районі 8,082-7,411 м.д. Сигнал С⁹-Н протону фрагменту флуорену знаходиться при 7,145 м.д. Його значний зсув в слабе поле під впливом фрагменту піридинію перевищує вплив декількох електронноакцепторних хлорсульфонільних та нітрогрупувань, що знаходяться в бензольних кільцях. Наприклад, у 4,5-динітрофлуорен-2,7-дисульфохлориду сигнал С⁹-Н протону знаходиться при 4,87 м.д. [8].

Про значні кислотні властивості перхлорату 2,4,7-тринітрофлуорен-9-іл-піридинію (6) свідчать деякі особливості його спектру ЯМР ¹Н в дейтеродиметилсульфоксиді. Сигнал С⁹-Н протону знаходиться при 7,493 м.д. і зникає у дейтеротрифтороцтовій кислоті внаслідок його повного обміну на дейтерій. Цей сигнал відсутній і у спектрі іліду 9. Окрім цього наслідком такого

обміну є поява сигналу трифтороцтової кислоти при 16,103 м.д. При цьому дещо спрощується картина сигналів ароматичних протонів.

Введення трьох електроноакцепторних нітроугруповань у фрагмент флуорену викликає зсув сигналу C⁹-H протону в слабке поле на 0,08 м.д., що значно менше зсуву, який виникає від дії фрагменту піридинію. Дезекрануючого впливу від нітроугруповання зазнають також ароматичні протони як фрагменту флуорену, так і піридинію. Якщо у перхлорату флуорен-9-іл-піридинію (3) сигнал C^{2,6}-H протонів знаходиться в районі 8,955 м.д., то у 2,4,7-тринітрофлуорен-9-іліду піридинію (9) — за районом 9.00 м.д. Віднесення інших сигналів хімічних зсувів наведено в експериментальній частині.

Експериментальна частина

Перхлорат флуорен-9-іл-піридинію. До розчину 3,3 г (0,0135 моль) 9-бромфлуорену, виготовленого радикальним бромованням флуорену як описано в роботі [11], в 15 мл ацетону додавали 3,16 г (0,04 моль) піридину. Розчин залишали при кімнатній температурі на п'ять діб. Осад, що утворився, фільтрували, промивали три рази по 5 мл ацетону. Отримали 3,69 г (84,6% в розрахунку на 9-бромфлуорен) броміду флуорен-9-іл-піридинію з $T_{\text{пл}}$ 192–194°C (195°C [7]). Бромід флуорен-9-іл-піридинію розчиняли при нагріванні в 20 мл етанолу. До теплого розчину додавали 5 мл HClO₄ (конц.61%). При стоянні відбувається кристалізація перхлорату флуорен-9-іл-піридинію. Його фільтрували, промивали 15 мл етанолу, 20 мл води. Отримали 3,52 г (75,8% в розрахунку на 9-бромфлуорен). $T_{\text{пл}}$ 206–207°C. Спектр ЯМР ¹H (DMSO-d₆ + трифтороцтова кислота), δ, м.д.: 8,956 д (2H, C^{2,6}-H, C₅H₅N), 8,692 т (1H, C⁴-H, C₅H₅N), 8,165 т (2H, C^{3,5}-H, C₅H₅N); 8,079 д (2H, C^{1,8}-H, C₁₃H₉), 7,623 т (2H, C^{2,7}-H, C₁₃H₉), 7,588 д (2H, C^{4,5}-H, C₁₃H₉), 7,426 т (2H, C^{3,6}-H, C₁₃H₉), 7,145 с (1H, C⁹-H, C₁₃H₉).

Динітрофлуорен-9-іліди піридинію. До 40 мл охолодженої до -10°C нітратної кислоти (конц.96%) при розмішуванні окремими порціями додавали 4 г перхлорату флуорен-9-іл-піридинію з такою швидкістю, щоб температура не підвищувалася вище 5°C. Розчин залишали на одну добу при кімнатній температурі. Потім його виливали в 700 г води з кригою. Осад, що утворився, фільтрували, промивали розчином 4 мл хлорної кислоти в 40 мл води та 40 мл води. Отримали 4,89 г осаду. Його розмішували в розчині 4 мл хлорної кислоти (конц.61%) в 40мл води. Суміш випаровували на водяній бані. До залишку додавали 20 мл ацетону, фільтрували. Осад промивали 20 мл ацетону. Вихід безбарвних перхлоратів динітрофлуорен-9-іл-піридинію (7, 8) склав 4,4 г (87,2% від теоретичного). $T_{\text{пл}}$ 243–245°C.*

4,4 г перхлоратів динітрофлуорен-9-іл-піридинію розмішували з 35 мл диметилформаміду, додавали 5 мл піперидину і продовжували перемішування при слабкому нагріванні ($t < 50^\circ\text{C}$) протягом 30 хвилин. Забарвлену в фіолетовий колір масу розбавляли водою. Чорний осад динітрофлуорен-9-ілідів піридинію фільтрували, промивали водою. Отриманий осад у кількості 3,38 г (100% в перерахунку на перхлорати) змішували з 50 мл ацетону, нагрівали при кипінні протягом 15 хвилин. Після охолодження масу фільтрували, осад промивали 20 мл ацетону. Вихід динітрофлуорен-9-ілідів піридинію склав 3,18 г (94,15% в перерахунку на взяті перхлорати).

*Примітка: Даний продукт без додаткової очистки був використаний для подальшого нітрування.

Аналіз рідинною хроматографією в сполученні з мас-спектроскопією показав наявність в 2,7-динітрофлуорен-9-іліді піридинію (11) до 13% 2,5-динітрофлуорен-9-іліду піридинію. Знайдено, %: N — 12,44. $C_{18}H_{11}N_3O_4$. Вираховано, %: N — 12,6. Мас-спектр, m/z: 334,1 [M^+], що відповідає складу $C_{18}H_{11}N_3O_4$ (11), 335,1, 297, 270, 271,1.

2,7-Динітрофлуорен-9-ілід піридинію (11) отримали перекристалізацією 0,5 г динітрофлуорен-9-ілідів піридинію з 50 мл диметилформаміду. Вихід чорних кристалів склав 0,25 г. Спектр ЯМР 1H (DMSO- d_6), δ , м.д.: 9,301 д (2H, $C^{2,6}$ -H, C_5H_5N), 8,674 с (2H, $C^{1,8}$ -H, $C_{13}H_6$), 8,448 д (2H, $C^{3,6}$ -H, $C_{13}H_6$), 8,335 т (1H, C^4 -H, C_5H_5N), 8,203 т (2H, $C^{3,5}$ -H, C_5H_5N), 7,774 д (2H, $C^{4,5}$ -H, $C_{13}H_6$).

Перхлорат 2,7-динітрофлуорен-9-іл-піридинію. Розмішували 0,2 г 2,7-динітрофлуорен-9-іліду піридинію з 3 мл хлорної кислоти (конц.61%) до повного знебарвлення осаду. Потім додавали 6 мл води, фільтрували. Осад промивали 5 мл води та 10 мл ацетону. Отримали 0,25 г (96,1%) солі 7. $T_{пл}$ 245–246°C (з розкладанням).

Знайдено, %: C — 49,60, H — 2,93, N — 9,72, Cl — 8,66. $C_{18}H_{12}ClN_3O_8$. Вираховано, %: C — 49,86, H — 2,55, N — 9,66, Cl — 8,17. Спектр ЯМР 1H (DMSO- d_6 + трифтороцтова кислота), δ , м.д.: 9,107 д (2H, $C^{2,6}$ -H, C_5H_5N), 8,748–8,495 м (7H, $C_{13}H_7$, C_5H_5N), 8,198 т (2H, $C^{3,5}$ -H, C_5H_5N), 7,458 с (1H, C^9 -H, $C_{13}H_7$).

2,4,7-Тринітрофлуорен-9-ілід піридинію (12). До 30 мл сульфатної кислоти (конц.96%) при розмішуванні додавали 2 г перхлоратів динітрофлуорен-9-іл-піридинію. Продовжуючи перемішування, до розчину по краплям додавали 3,2 мл нітратної кислоти (конц.96%) з такою швидкістю, щоб температура реакційної суміші зберігалась в межах 25–30°C. Температуру підвищували до 50°C і підтримували її в межах 50–60°C протягом години. До холодного розчину додавали 5 мл хлорної кислоти (конц.61%) і виливали його в 400 г криги з водою. Утворюється рихлий білий осад., який фільтрували, промивали водою.

Його вихід склав 2,14 г (96,8% в перерахунку на перхлорат тринітрофлуорен-9-іл-піридинію). Сіль в кількості 2,14 г розчиняли в 15 мл диметилформаміду. До розчину додавали 1,5 мл піперидину. Утворюється чорний осад іліду 12. Масу розбавляли водою, фільтрували. Ілід обробляли 20 мл киплячого ацетону. Після фільтрування і промивання ацетоном його вихід склав 1,51 г (89,3%). $T_{пл}$ 232–233°C. Аналіз рідинною хроматографією не виявив домішок інших сполук. Спектр ЯМР 1H (DMSO- d_6), δ , м.д.: 9,370 д (2H, $C^{2,6}$ -H, C_5H_5N); 8,884 с (1H, $C_{13}H_5$); 8,615–7,784 м (7H, $C_{13}H_5$, C_5H_5). Мас-спектр, m/z: 379,1 [M^+], що відповідає складу $C_{18}H_{10}N_4O_6$ (12), 380,1, 315, 285.

Перхлорат 2,4,7-тринітрофлуорен-9-іл-піридинію. До 5 мл хлорної кислоти (конц.61%) при розмішуванні додавали 0,5 г 2,4,7-тринітрофлуорен-9-іліду піридинію. Відбувається швидке розчинення сполуки з утворенням осаду безбарвного перхлорату 9. Масу розбавляли 10 мл води, фільтрували, промивали 6 мл ацетону. Отримали 0,42 г (66,6% від теоретичного) перхлорату з $T_{пл}$ 219–220°C (з розкладанням). Спектр ЯМР 1H (DMSO- d_6), δ , м.д.: 7.493 с (1H, C^9 -H, $C_{13}H_6$)

2,7-Динітрофлуоренон. Суміш 10 мл оцтового ангідриду, 0,72 г перхлорату 2,7-динітрофлуорен-9-іл-піридинію та 0,7 г триоксиду хрому розмішували при температурі 70–80°C. По завершенню окиснення холодну реакційну масу розкладали 10 мл води. Осад, що утворився, фільтрували, промивали розбавленою оцтовою кислотою та водою. Отримали 0,4 г (90%) 2,7-динітрофлуоренону з $T_{пл}$ 294°C, що відповідає літературним даним [12].

2,4,7-Тринітрофлуоренон. Суміш компонентів, що складається з 0,5 г перхлорату тринітрофлуорен-9-іл-піридинію, отриманого нітруванням перхлоратів динітрофлуорен-9-іл-піридинію, 10 мл оцтового ангідриду та 0,5 г триоксиду хрому розмішували при 80°C протягом 40 хвилин. Після охолодження масу розкладали додаванням 25 мл води. Осад фільтрували, промивали розбавленою оцтовою кислотою, водою. Вихід 2,4,7-тринітрофлуоренону склав 0,3 г (91% від теоретичного). $T_{пл}$ 174-175°C, що відповідає літературним даним [13].

2,4,5,7-Тетранітрофлуоренон. До розчину 1 мл нітратної кислоти (конц.96%) в 6 мл сульфатної кислоти (конц.97%) додавали 0,87 г (0,002 моль) перхлоратів динітрофлуорен-9-іл-піридинію (7, 8). Розчин нагрівали на масляній бані при 100–120°C протягом двох годин. Після охолодження виливали розчин в 50 мл крижаної води. Осад фільтрували, промивали водою, кристалізували з 7мл оцтової кислоти і отримали 0,23 г 2,4,5,7-тетранітрофлуоренону з $T_{пл}$ 249–250°C [10, 14]. Змішана проба не показала депресії температури плавлення.

Висновки

1. Удосконалено алкілування піридину 9-бромфлуореном, наслідком якого є збільшення виходу броміду та перхлорату флуорен-9-іл-піридинію майже в два рази.

2. Вперше здійснено нітрування перхлорату флуорен-9-іл-піридинію, яке перебігає по фрагменту флуорену з утворенням динітро- та тринітросполук.

3. Встановлено, що дезактивуючий вплив фрагменту піридинію в реакції нітрування перхлорату флуорен-9-іл-піридинію дещо подібний до впливу карбонілу флуоренону.

4. Виявлено, що нітрування перхлорату динітрофлуорен-9-іл-піридинію в умовах нітрування флуоренону до тетранітрофлуоренону супроводжується не тільки нітруванням але й окисненням, наслідком чого є утворення тетранітрофлуоренону.

5. З використанням реакції нітрування перхлорату флуорен-9-іл-піридинію отримані перші стабільні внутрішньо-іонні динітро- та тринітрофлуорен-9-іліди піридинію.

Література

1. Кувшинский Н.Г., Давыденко Н.А., Комко В.М. Физика аморфных молекулярных полупроводников. — Киев: Лыбидь, 1994. — 174 с.

2. Давыденко Н.А., Ищенко А.А., Кувшинский Н.Г. Фотоника молекулярных полупроводниковых композитов на основе органических красителей. — Киев: Наукова думка, 2005. — 296 с.

3. Мысык Д.Д., Перепичка И.Ф., Костенко Л.И. Способ получения 2,4,5,7-тетранитрофлуоренона. Авторское свидетельство СССР, №1050249. — 1983.

4. Мысык Д.Д., Андриевский А.М., Перепичка И.Ф. и др. Способ получения тетранитрофлуоренона. Авторское свидетельство СССР, №1573020. — 1990.

5. Мысык Д.Д., Перепичка И.Ф., Эджиня А.С., Нейланд О.Я. Электроноакцепторы флоренового ряда. IV. Синтез и оценка по редокспотенциалам электроноакцепторных свойств нитрозамещенных 4-цианофлуоренов // Latvijas Kimijas žurnāls (Латвийский химический журнал), 1991. — № 6. — С. 727–735.

6. Davidenko N.A., Ishchenko A.A., Kostenko L.I., Kuvshinskii N.G., Kulnich A.V., Melenevskii D.A., Mysyk D.D., Mysyk R.D., Pavlov V.A., and Chuprina N.G. Holographic Recording Media Based on Systems with Intramolecular Charge Transfer // High Energy Chemistry, 2005. — Vol. 39. — № 4. — P. 254–262.

7. Saxena J.P., Kulshreshtha R. Decomposition of 9-Ammonium and 2-Nitro-9-Ammonium Fluorenylides in solution // Journal Indian Chem. Soc., 1971. — V. 48. — № 2. — P. 137–140.

8. **Mysyk Dmitrii D., Perepichka Igor F. and Sokolov Nikolai I.** Electron acceptors of the fluorine series. Part 6.¹ Synthesis of 4,5-dinitro-9-X-fluorene-2,7-disulfonic acid derivatives, their charge transfer complexes with anthracene and sensitization of photoconductivity of poly-N-(2,3-epoxypropyl)carbazole // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2., 1997. — P. 537–539.

9. **Верещагин А.Н.** Индуктивный эффект. Константы заместителей для корреляционного анализа. — М.: Наука, 1988. — 108 с.

10. **Андреевский А.М., Сидоренко Е.Н., Поплавский А.Н., Дюмаев К.М.** К вопросу о нитровании флуоренона // ЖОрХ, 1979. — Т. 15. — № 9. — С. 2007–2008.

11. **Шёнберг А.** Препаративная органическая фотохимия. — М.: ИЛ., 1963. — С. 223.

12. **Schmidt J., Bauer K.** Über die Einwirkung von Salpetersäure auf Fluorenon und die Abkommlinge der entstehenden Nitroderivate // Berichte, 1905. — B 38. — S. 3758–3763.

13. **Orchin M., Woolfolk E.** Molecular Complexes with 2,4,7-Trinitrofluorenone // J. Amer. Chem. Soc., 1946. — V. 68. — P. 1727–1729.

14. **Newman M.S., Bode H.** 2,4,5,7-Tetranitrofluorenon // Organic Synthesis, 1962. — V. 42. — P. 95–96.

О Мусик Д.Д., Борисенко Р.Е., 2008

УДК 541.63+530.145

Тюрина Т.Г. (ИНФОРУ НАНУ)

ИЗОМЕРЫ И КОНФОРМЕРЫ 1-МЕТОКСИКАРБОНИЛ- И 1-АКРИЛОИЛОКСИМЕТИЛ-3,4-ЭПОКСИЦИКЛОГЕКСАНОВ

При изучении 1-метоксикарбонил- и 1-акрилоилоксиметил-3,4-эпоксидциклогексанов (метод АМ1) найдено, что соотношение транс- и цис-изомеров составляет 0,60:0,40 и 0,54:0,46, причем преобладающими являются е-конформеры (0,86 и 0,66 мол.долей). 1-Акрилоилоксиметил-3,4-эпоксидциклогексан существует в виде анти- и син-перипланарных изомеров, а также структур с величиной угла C(1)-CH₂-O-C(=O) ~100, 180 и 275°. Расчетные результаты по соотношению транс- и цис-изомеров соответствуют экспериментальным данным (ИК и ЯМР спектроскопия, дипольные моменты).

Известно [1–3], что монозамещенные эпоксидциклогексаны существуют в виде цис- и транс-изомеров, каждый из которых имеет а- и е-конформеры, что обусловлено различным взаимным положением заместителя относительно оксиранового и гексанового циклов. Для 1-метоксикарбонил- и 1-акрилоилоксиметил-3,4-эпоксидциклогексана (формулы 1 и 2) следует ожидать



взаимодействия заместителя и обоих циклов, что может привести к увеличению количества конформеров и изменению их устойчивости.

Поскольку такие соединения с оксирановым циклом часто применяются для получения полифункциональных линейных полимеров [4, 5], то важно знать