

8. Vysotsky Yu. B., Bryantsev V.S. Calculation of thermo-chemical properties of conjugated systems // International Journal of Quantum Chemistry, 2004. — V. 96(2). — P. 123–141.

9. Беляева Е.А., Фомина Е.С., Высоцкий Ю.Б. Термодинамические характеристики замещенных алканов в рамках суперпозиционно-аддитивного подхода // Вестник Донецкого национального университета. Серия А: Естественные науки, 2008. — Т. 2. — С. 263–269.

10. Vysotsky Yu. B., Bryantsev V. S., Fainerman V. B. Quantum Chemical Analysis of Thermodynamics of the Two-Dimensional Cluster Formation at the Air/Water Interface // Phys. Chem. B, 2002. — V. 106. — P. 121–131.

11. Vysotsky Yu. B., Bryantsev V. S., Fainerman V. B. Quantum Chemical Analysis of the Thermodynamics of 2D Cluster Formation of Odd *n*-Alcohols at the Air/Water Interface // J. Phys. Chem. B, 2002. — V. 106. — P. 11285–11294.

12. Vysotsky Yu. B., Muratov D. V., Boldyreva F. L., Fainerman V.B., Vollhardt D. and Miller R. Quantum Chemical Analysis of the Thermodynamics of 2D Cluster Formation of *n*-Carboxy Acids at the Air/Water Interface // J. Phys. Chem. B, 2006. — V. 110. — P. 4717–4730.

13. Vysotsky Yu.B., Belyaeva E. A., V. B. Fainerman D., Vollhardt R. Miller. Quantum Chemical Analysis of Thermodynamics of 2D Cluster Formation of *n*-Thioalcohols at the Air/Water Interface // J. Phys. Chem. C., 2007. — V. 111. — P. 5374–5381.

14. Vysotsky Yu. B., Belyaeva E. A., V.B. Fainerman D., Aksenenko E.V, Vollhardt R. Miller. Quantum Chemical Analysis of the Thermodynamics of 2-Dimensional Cluster Formation of Alkylamines at the Air/Water Interface // J. Phys. Chem. C., 2007. — V. 111(42). — P. 15342–15349.

© Беляева Е.А., Высоцкий Ю.Б., 2010

Поступила в редакцию 23.10.2009 г.

УДК 547.678.3

Мисик Д. Д., Высоцкий Ю. Б., Борисенко Р. Є. (ДонНТУ)

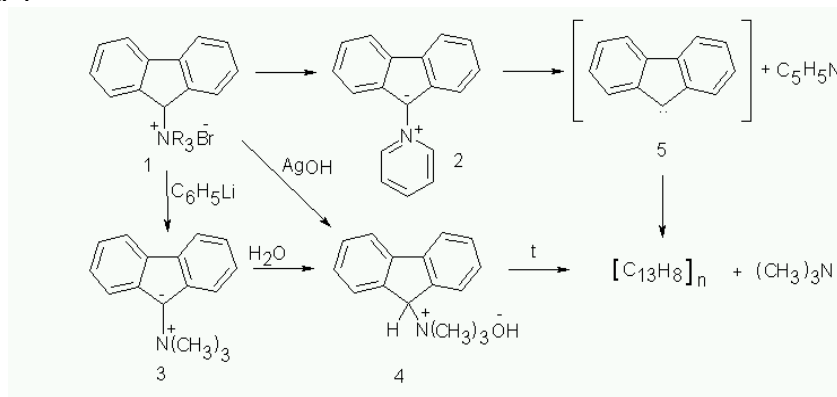
НІТРОЗАМІЩЕНІ 9-ПІРИДИНІЙ- ТА 9-ТРИЕТИЛАМОНІЙ-9Н-ФЛУОРЕНІЛІДИ

Нітруванням 9-амоній-9Н-флуорен перхлоратів синтезовані нітрозаміщені 9-піридиній- та 9-триетиламоній-9Н-флуореніліди. Особливість електронних спектрів нітрозаміщених флуоренілідів - наявність неселективного поглинання в області 450–670 нм. Квантово-хімічні розрахунки розподілу електронної густини в ілідах виявили її суттєве зменшення в фрагменті піридинію і положенні 9 фрагменту флуорена при введенні нітрогруп, збільшення її в місцях їх знаходження і за рахунок цього підвищення стійкості ілідів.

Ключові слова: іліди, флуорен, нітрування, УФ-спектроскопія, нітросполуки.

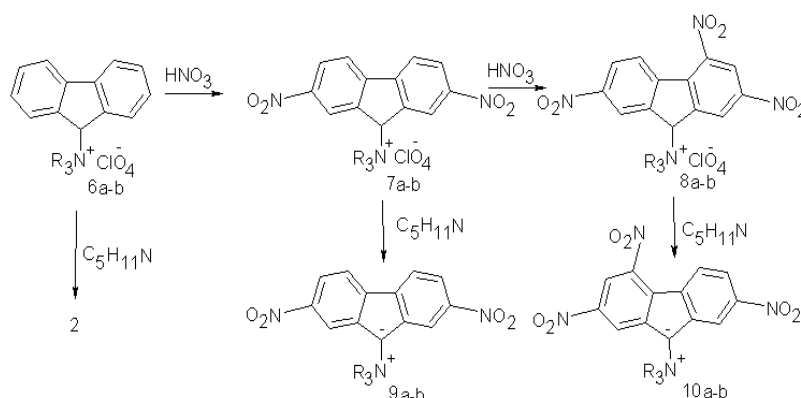
9-Амоній-9Н-флуореніліди належать до мало вивчених сполук. Були спроби отримати флуореніліди дією основ на 9-амоній-9Н-флуорен галогеніди (1) [1–3]. Відомо [2], що флуорен-9-ілід піридинію (2) є вкрай нестійкою сполукою і у вільному стані виділений не був. Більш стійким виявився 9-триметил-9Н-флуоренілід (3), який вдалося синтезувати Віттігу обробкою солі **1** феніллітієм в етері [3]. Але цей ілід є дуже сильним нуклеофільним реагентом і легко приєднує воду, перетворюючись в 9-триметиламоній-9-Н-флуорен гідроксид (**4**). Ця ж сполука утворюється і при дії гідроксиду срібла на 9-триметиламоній-9Н-флуорен бромід [1]. При підвищеній температурі вона розкладається на триметиламін і полімери, із яких був виділений біфлуореніліден [1, 3].

Схема 1



Раніше [4] ми повідомили про збільшення стабільності 9-піридиній-9Н-флуоренілідів внаслідок введення декількох електроноакцепторних нітрогруп у фрагмент флуорену, яке було досягнуто нітуванням 9-піридиній-9Н-флуорен перхлорату (**6a**). З метою порівняння впливу різних амонійних груп на утворення і властивості флуоренілідів нами здійснено синтез нітрозаміщених 9-триетиламоній-9Н-флуоренілідів (**9b**, **10b**) одностадійним нітуванням 9-триетиламоній-9Н-флуорен перхлорату (**6b**), яке відбувається за тих же умов, що і нітування 9-піридиній-9Н-флуорен перхлорату (**6a**) [4].

Схема 2



R_3N^+ : C_5H_5N (a), $(C_2H_5)_3N$ (b).

Введення нітрогруп підвищує кислотність фрагменту флуорену. Солі **7a-b**, **8a-b**, що містять нітрогрупи, на відміну від солей **6a-b** розчиняються в піридині вже з утворенням ілідів **9a-b**, **10a-b**, які забарвлюють розчин в інтенсивний фіолетовий колір. Ці сполуки (**9a-b**, **10a-b**) з розділеними негативним зарядом на фрагменті флуорену і позитивним на амонійному заміснику у вільному стані отримали обробкою солей **7a-b**, **8a-b** в розчині диметилформаміду піперидином. Відзначаємо, що, як і очікувалося, 9-триетиламоній-9Н-флуорен перхлорат не перетворюється в ілід в зазначених умовах. Електроноакцепторний вплив триетиламонійного замісника, який можна порівняти з впливом триметиламонійного (триметиламонійний замісник має $\sigma_i=0,73$ [5]), виявився недостатнім. Більш сильний електроноакцепторний вплив піридинію ($\sigma_i=1,09$ [5]) виявився достатнім, щоб для запису електронного спектру генерувати 9-піридиній-9Н-флуоренілід (**2**) додаванням до розчину 9-піридиній-9Н-флуорен перхлорату (**6a**) в диметилформаміді піперидину. Його спектр представлено на рис. 1, там же для порівняння наведені спектри нітрозаміщених ілідів **9a-b**, **10a-b**. Як видно з рис. 1, спектр 9-піридиній-9Н-флуореніліду (**6a**) має симетричну

смугу поглинання з $\lambda_{\text{макс.}} = 597$ нм. Відзначимо, що флуореніланіон, який генерується при дії циклогексиламідів цезію та літію на флуорен в циклогексиламіні, поглинає випромінювання видимої області спектру в районі 504–510 нм [6]. Отже зв'язування ковалентним зв'язком флуореніл-аніону з електроноакцепторним катионом піридинію, який поглинає випромінювання з $\lambda_{\text{макс.}} = 259$ нм, призводить до багатохромного зміщення максимуму смуги поглинання майже на 90 нм. Введення в

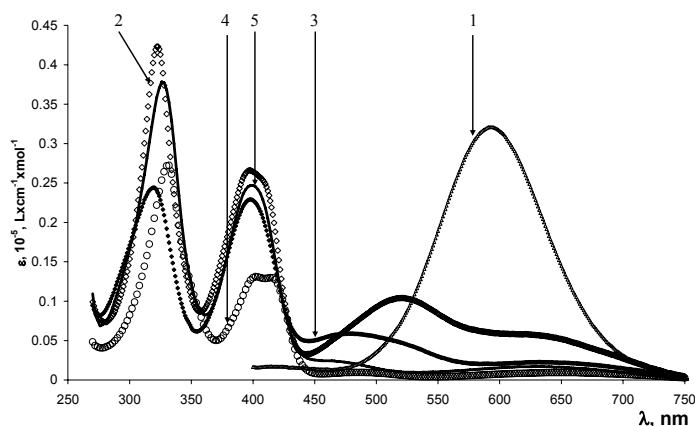


Рис. 1. Електронні спектри поглинання ілідів в диметилформаміді: 1 — 9-піридиній-9Н-флуоренілід (2); 2 — 9-піридиній-2,7-динітро-9Н-флуоренілід (9a); 3 — 9-піридиній-2,4,7-тринітро-9Н-флуоренілід (10a); 4 — 9-триетиламоній-2,7-динітро-9Н-флуоренілід (9b); 5 — 9-триетиламоній-2,4,7-тринітро-9Н-флуоренілід (10b)

9-піридиній-9Н-флуоренілід (6a) нітрогруп приводить до появи в спектрах ілідів 9a та 10a в ДМФА двох широких перекритих смуг поглинання в районі 450–670 нм (рис.1) та зменшення коефіцієнту поглинання. Заміна піридинієвого замісника на триетиламонієвий викликає ще більш неселективне поглинання в зазначеній області (рис. 1) з подальшим зменшенням екстинції. В розчинах ілідів в оцтовій

кислоті поглинання в районі 450–670 нм зникає внаслідок їх перетворення в солі (рис. 2), а спектри катіонів цих солей з піридинієвим і триетиламонієвим замісниками повністю співпадають на відміну від їх ілідів (рис. 1). Це свідчить про відсутність ефекту спряження між фрагментами піридинію і флуорену в катіонах солей 7a, 8a.

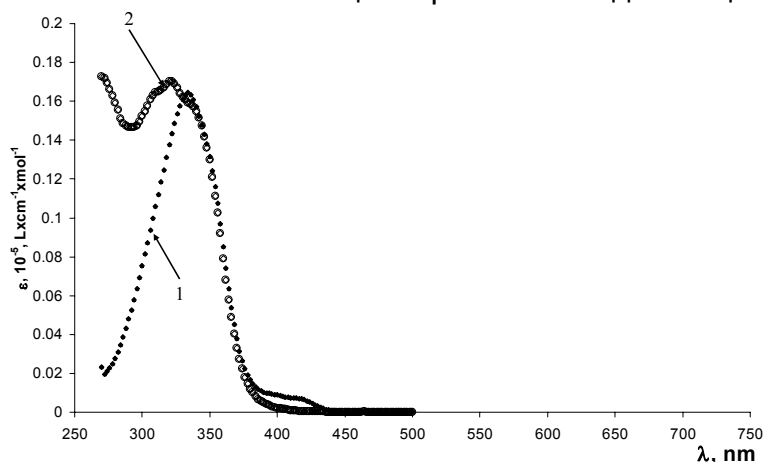


Рис. 2. Електронні спектри поглинання катіонів 9-амоній-9Н-флуорена в оцтовій кислоті: 1 — 9-піридиній(триетиламоній)-2,7-динітро-9Н-флуорен; 2 — 9-піридиній(триетиламоній)-2,4,7-тринітро-9Н-флуорен

Виконані методом РМЗ квантово-хімічні розрахунки розподілу електронної густини в 9-піридиній-9Н-флуореніліді (рис. 3) свідчать про збільшення її у α -, γ -положеннях фрагменту піридинію за рахунок зміщення з фрагменту флуорену (граничні структури В, С). Такий перерозподіл електронної густини в присутності триетиламонієвого фрагменту є неможливим. Тому підвищений електроноакцепторний вплив піридинію порівняно з триалкіламонієм може бути однією з причин, що можливо сприяє розкладу 9-піридиній-9Н-флуореніліду (6a) на піридин і карбен (схема 1). Більша електронна густина в положенні 9 фрагмента флуорена у 9-триетиламоній-9Н-флуореніліда (3) (рис. 4) підвищує його основність, що перешкоджає утворенню іліду з гідроксиду 4.

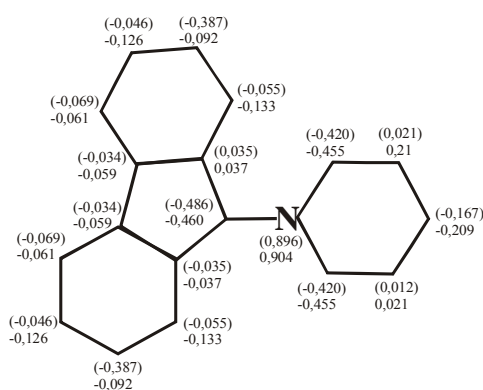


Рис. 3. Розподіл електронної густини у 9-піридиній-9H-флуореніліді і 9-піридиній-2,7-динітро-9H-флуореніліді (в дужках)

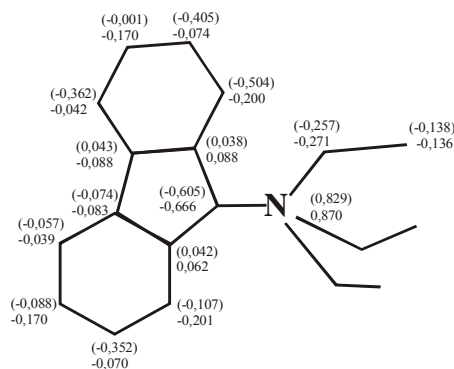
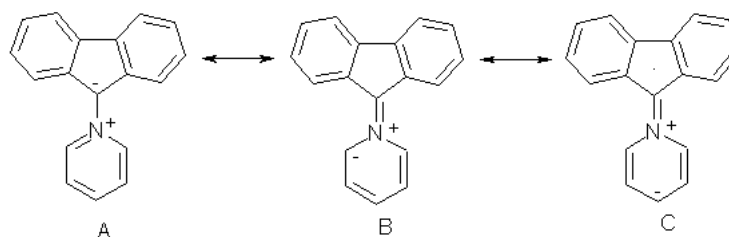


Рис. 4. Розподіл електронної густини у 9-триетиламоній-9H-флуореніліді і 9-триетиламоній-2,4,7-тринітро-9H-флуореніліді (в дужках)

Введення нітрогруп у фрагмент флуорена призводить до зменшення електронної густини в фрагменті піридинію та положенні 9 фрагмента флуорена (рис. 3, 4), збільшенню її в місцях їх знаходження і за рахунок цього до підвищення стійкості ілідів **9a-b – 10a-b**.



Синтезовані стабільні 9-амоній-9H-флуореніліди **9a-b–10a-b** подібно до флуоренових сполук з внутрішнім і міжмолекулярним переносом заряду, що поглинають випромінювання видимої області спектру і викликають електропровідність в напівпровідниках [7], можуть бути використані як компоненти органічних напівпровідників для дослідження фото-фізичних ефектів, що виникають в них [8].

Експериментальна частина

9-Триетиламоній-9H-флуорен бромід. До розчину 4,9 г (0,02 моль) 9-бром-9H-флуорену (2) у 30 мл ацетону додають 4,04 г (0,04 моль) триетиламіну. Реакційну масу витримують протягом чотирьох діб. При цьому відбувається кристалізація 9-триетиламоній-9H-флуорен броміду. Осад, що утворився, фільтрують, промивають ацетоном тричі по 5 мл. Отримують 5,82 г (84,07% від теоретичного) солі з т. пл.. 158–159°C.

9-Триетиламоній-9H-флуорен перхлорат (6b). До розчину 5,82 г (0,0168 моль) 9-триетиламоній-9H-флуорен броміду у 20 мл етанолу додають 5 мл хлорної кислоти (конц. 61%). Реакційну масу розмішують при нагріванні до кипіння і залишають на кристалізацію. Осад 9-триетиламоній-9H-флуорен перхлорату фільтрують, промивають етанолом двічі по 8 мл, а потім водою двічі по 10 мл. Отримують 5,9 г (95,96% від теоретичного) солі з т. пл.. 194–195°C. Знайдено, %: N – 3,67. C₁₉H₂₄NO₄Cl. Вираховано, %: N – 3,85.

9-Триетиламоній-2,7-динітро-9H-флуоренілід (9b). До 40 мл нітратної кислоти (конц. 96%) з температурою –5°C додають 4 г (0,011 моль) 9-триетиламоній-9H-флуорен перхлорату. Реакційну масу залишають на добу.

Потім до розчину додають 4 мл хлорної кислоти і виливають у 400 мл крижаної води. Відбувається виділення безбарвної рихлої маси, яку фільтрують та промивають водою. Отримують 3,55 г (71,23% від теоретичного) 9-триетиламоній-2,7-динітро-9Н-флуорен перхлорату. Речовину розчиняють в 30 мл ДМФА і додають 5 мл піперидину. Маса в колбі забарвлюється у темно-зелений колір. Реакційну масу розмішують 30 хвилин із слабким нагріванням (50–60°C). Темно-зелений розчин розводять водою і фільтрують осад. Ілід обробляють 15 мл киплячого ацетону. Після відстоювання масу фільтрують, промивають двічі по 5 мл ацетоном. Отримують 1,46 г (52,75% від теоретичного) чорних кристалів 9-триетиламоній-2,7-динітро-9Н-флуореніліду з т. пл. >265°C (розк.). Знайдено, %: N - 11,53. C₁₉H₂₁N₃O₄. Вираховано, %: N - 11,76.

Мас-спектр, m/z: 356,3 [M⁺], 327,2, 326,3, 157,2, 117,3.

Спектр ЯМР¹H (DMSO-d₆), δ, м.д.: 8,676 с (2H, C^{1,8}-H), 8,568 д (2H, C^{3,6}-H), 8,341 д (2H, C^{4,5}-H), 3,687 – 3,669 (6H, CH₂), 1,348 (9H, CH₃). УФ-спектр (ДМФА), λ_{макс.}, нм, (ε): 330 (2,718·10⁴), 402 (1,311·10⁴), 480–650 (0,097·10⁴ – 0,095·10⁴)

9-Триетиламоній-2,7-динітро-9Н-флуорен перхлорат (7b). 9-Триетиламоній-2,7-динітро-9Н-флуоренілід у кількості 0,2 г (0,0056 моль) розмішують з 2 мл хлорної кислоти (конц. 61%) до знебарвлення осаду, обумовленого протіканням реакції. До суміші додають 4 мл води. Безбарвний осад відфільтровують, промивають 5 мл ацетону. Отримують 0,21 г (81,86%) перхлорату (7b). Т. пл.=217–218°C. Знайдено, %: N - 9,41. C₁₉H₂₂N₃O₈Cl. Вираховано, %: N - 9,22.

2,7-Динітрофлуоренон. До розчину 0,21 г (0,00046 моль) 2,7-динітро-9Н-флуорен-9-іл-триетиламоній перхлорату у 2 мл оцтового ангідриду додають 0,31 г (0,0031 моль) хромового ангідриду. Щоб уникнути енергійного перебігу реакції, суміш компонентів обережно нагрівають. Після охолодження суміш розбавляють водою і фільтрують. Отримують 0,12 г (96,4%) 2,7-динітрофлуоренону. Т. пл. 292–293°C [4].

9-Триетиламоній-2,4,7-тринітро-9Н-флуоренілід (10b). До 5 мл нітратної кислоти, яка попередньо охолоджена до температури нижче 0°C, при інтенсивному перемішуванні порціями додають 1,85 г (0,0056 моль) 9-триетиламоній-9Н-флуорен перхлорату (I). Реакційну масу при охолодженні розмішують 30 хвилин, а потім, продовжуючи охолодження та перемішування, по краплях додають 30 мл сульфатної кислоти (конц. 94%). Температуру маси підвищують до 50°C та продовжують інтенсивне перемішування при температурі 50–55°C протягом години. До розчину додають 4 мл хлорної кислоти, та виливають у 400 мл води із кригою. Сформований осад відфільтровують, промивають розчином 4 мл хлорної кислоти у 40 мл води. Осад обробляють 10 мл киплячого ацетону. Після охолодження фільтрують та промивають ацетоном тричі по 5 мл. Отримують 1,9 г (73,04%) 9-триетиламоній-2,4,7-тринітро-9Н-флуорен перхлорату, т. пл.=189–190°C.

Перхлорат розчиняють у 15 мл ДМФА, до розчину додають 1,5 мл піперидину та розводять темно-зелену суміш водою. Чорний осад фільтрують, промивають водою. Отримують 1,48 г (97,43% на взятий перхлорат) 9-триетиламоній-2,4,7-тринітро-9Н-флуореніліду. Для очистки від можливих домішок осад нагрівають у 10 мл киплячого ацетону. Після відстоювання ілід відфільтровують, промивають 10 мл ацетону. Отримують 1,08 г (71,1% на вихідний перхлорат) сполуки. Знайдено, %: N - 14,26. C₁₉H₂₀N₄O₆. Вираховано, %: N — 13,92.

Мас-спектр, m/z: 402,2 [M⁺], 401,1, 372,2, 371,1, 159,1, 157,1, 138,2, 137,1, 119, 118,2, 117,2.

Спектр ЯМР¹H (DMSO-d₆), δ, м.д.: 9,032 с (1H, C¹ -H), 8,852 с (1H, C³ -H) 8,064 с (1H, C⁸ -H), 7,99 д (1H, C⁶ -H), 7,72 д (1H, C⁵ -H), 4,322 – 4,306 (6H, CH₂),

1,139 (9H,CH₃). УФ-спектр (ДМФА), $\lambda_{\text{макс.}}$, нм, (ϵ): 326 (3,784·10⁴), 396 (2,453·10⁴), 466 – 630 (0,241·10⁴ – 0,172·10⁴)

9-Триетиламоній-2,4,7-тринітро-9Н-флуорен перхлорат (8b).

9-Триетиламоній-2,4,7-тринітро-9Н-флуоренілід у кількості 0,21 г (0,0052 моль) розмішують з 2 мл хлорної кислоти (конц. 61%) до знебарвлення осаду, обумовленого протіканням реакції утворення солі. Додають 4 мл води. Безбарвний осад фільтрують, промивають 5 мл ацетону. Отримують 0,25 г (95,17%) 2,4,7-тринітро-9Н-флуорен-9-іл-триетиламоній перхлорату з т. пл.=190–192°C.

Знайдено, %: N -11,26. C₁₉H₂₁N₄O₁₀Cl. Вираховано, %: N - 11,19.

9-Піридиній-2,4,7-тринітро-9Н-флуорен-9Н-ілід (10a). До 5 мл нітратної кислоти, яка попередньо охолоджена до 0°C, при інтенсивному перемішуванні порціями додають 1,72 г (0,005 моль) 9-піридиній-9Н-флуорен перхлорату (6a). Реакційну масу при охолодженні розмішують 20 хвилин, а потім, продовжуючи охолодження та перемішування, по краплях додають 30 мл сульфатної кислоти. Температуру маси підвищують до 50°C та продовжують інтенсивне перемішування при температурі 50–60°C протягом години. До охолодженої маси добавляють 4 мл хлорної кислоти (концентрація 61%) і виливають у 400 мл води з кригою. Після відстоювання осад відфільтровують та промивають розчином 4 мл хлорної кислоти у 40 мл води. Осад обробляють нагріванням у 10 мл киплячого ацетону. Після охолодження та відстоювання осад відфільтровують та промивають ацетоном тричі по 3 мл. Сполуку в кількості 1,8 г розчиняють у 15 мл ДМФА, додають 1,5 мл піперидину і розводять 50 мл води. Після відстоювання осад відфільтровують та обробляють нагріванням у 15 мл киплячого ацетону. Охолоджену масу фільтрують, промивають ацетоном по 2 мл до зміни кольору фільтрату з темно-бурого на фіолетовий. Вихід іліду складає 1,32 г. Т.пл. 229–230°C (з розкладанням). Спектр ЯМР ¹H повністю співпав з сполукою, отриманою постадійним нітруванням [4]. УФ-спектр (ДМФА), $\lambda_{\text{макс.}}$, нм, (ϵ): 317 (2,421·10⁴), 395 (2,27·10⁴), 480 (0,59·10⁴), 637 (0,226·10⁴).

Висновки

1. Розроблено синтез стабільних ди- та тринітрозаміщених 9-амоній-9Н-флуоренілідів нітруванням в одну стадію 9-амоній-9Н-флуорен перхлоратів.

2. Встановлено, що введення нітрогруп в 9-амоній-9Н-флуореніліди приводить до зменшення селективності поглинання електромагнітного випромінювання видимої області спектру можливо внаслідок переносу заряду на ці замісники і посиленням коливальної взаємодії, яка проявляється в значному збільшенні ширини смуг поглинання.

Література

1. Ingold Ch.K., Jessop J.A. Influence of Poles and Polar Linkings on the Course pursued by Elimination Reactions. Part VI . 1:1- Elimination in the Degradation of Quaternary Ammonium Hydroxides // J. Chem. Soc, 1930. — P. 2357–2361.
2. Saxena J.P., Kulshreshtha R. Decomposition of 9-Ammonium and 2-Nitro- 9-Ammonium Fluorenylides in solutoin // Journal Indian Chem. Soc., 1971. — V. 48. — № 2. — P. 137–140.
3. Wittig G., Felleschin G.. Über Fluorenylide und die Stevenssche Umlagerung// Annalen der Chemie, 1943. — Bd. 555. — S. 133–145.
4. Мисик Д.Д., Борисенко Р.Є. Про нітрування перхлорату флуорен-9-іл-піридинію та стабільні флуорен-9-іліди піридинію // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія, 2008. — Т. 134. — N 10. — С. 96–103.
5. Верещагин А.Н. Индуктивный эффект. Константы заместителей для корреляционного анализа. — М.: Наука, 1988.

6. Streitwieser Jr. A., Brauman J.I., Hammons J.H., Pudjaatmaka A.H.. Equilibrium Acidities of Hydrocarbon Acids in Cyclohexylamine // Journal of the American Chemical Society, 1965. — V. 87. — P. 384.

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

8. Кувшинский Н.Г., Давиденко Н.А., Комко В.М. Физика аморфных молекулярных полупроводников. — Киев: Лыбидь, 1994.

© Мисик Д. Д., Висоцький Ю. Б., Борисенко Р. Є., 2010

Поступила в редакцию 20.10.2009 г.

УДК 544.142.4

Макарова Р.А., Чотий К.Ю., Рыбаченко В.И. (Институт физико-органической химии и углекислотной химии им. Л.М.Литвиненко НАН Украины)

ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ЭФИРОВ ОКСИХИНОЛИНОВ С РЕЗОРЦИНОМ

Методами ИК-спектроскопии и квантово-химического расчёта изучено взаимодействие эфиров оксихинолинов с резорцином. Определены термодинамические, структурные и спектроскопические характеристики процесса комплексообразования, установлено влияние на них различных структурных факторов, таких как замещение в хинолиновом кольце и строение ацильного фрагмента.

Ключевые слова: эфиры 8-оксихинолинов, резорцин, ИК-спектры, квантово-химический расчёт.

Несмотря на то, что первые упоминания о водородной связи (Н-связи) относятся к 1920 году, она по-прежнему вызывает огромный интерес благодаря её выдающейся роли в процессах, протекающих как в живой, так и неживой природе, влиянию Н-связей на физические и химические свойства веществ [1–4]. Она играет важнейшую роль во многих химических процессах [2] и упорядочивает молекулы в кристаллах [3]. Роль водородных связей в живой материи определяется не только тем, что без Н-связей нельзя себе представить структуру белков (носителей жизни) или двойную спираль нуклеиновых кислот. Без них совершенно иными были бы физические и химические свойства самого распространенного вещества на Земле — воды, в которой и зародилась жизнь [2]. Водородная связь обеспечивает каталитические механизмы для многих реакций, включая ферментативный катализ и перенос протонов через биологические мембраны [1].

Очень важную роль в многочисленных биологических объектах играют азотсодержащие гетероциклические соединения, являясь фрагментами аминокислот, ферментов, нуклеиновых кислот, витаминов и др. Роли, выполняемые биологически активными азогетероциклами, как правило, осуществляются за счёт образования водородных связей с их окружением [7].

Изучению водородной связи современными методами с привлечением квантово-химических расчётов посвящено множество работ [8–10].

Настоящая работа посвящена изучению комплексообразования резорцина (1,3-диоксибензола) (рис.1) с производными 8-оксихинолина, представленными на рис. 2.