

В. Г. Плешаков, М. А. Бешенко, Н. И. Головцов

## КОНСТАНТЫ ОСНОВНОСТИ ИЗОМЕРНЫХ АЗАФЛУОРЕНОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

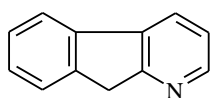
В работе впервые приведены данные по измерению констант основности изомерных азафлуоренов и их производных, что открывает возможность изучения влияния этого показателя на соотношение геометрических изомеров замещенных фульвенов и азометинов, получаемых на основе азафлуоренов и их кетопроизводных.

**Ключевые слова:** азафлуорены, константы основности.

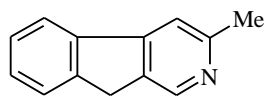
Изомерные по положению атома азота азафлуорены представляют большой интерес при поиске в ряду их производных биологически активных соединений [1–4], а также как  $\pi$ -лигандные системы в синтезах на их основе новых  $\pi$ -комплексных соединений и при изучении механизма металлтропных перегруппировок [5, 6]. Разработанные в нашей лаборатории удобные гетерогенно-каталитические пути получения азафлуоренов [7] способствовали развитию химии этих гетероциклов и позволили, в частности, проводить систематические синтетические и стереохимические исследования арилиденовых и азометиновых производных в ряду азафлуоренов [3, 4]. В продолжение исследований влияния различных факторов на соотношение геометрических изомеров арилиденовых и азометиновых производных на основе азафлуоренов [3, 4, 7] в данной работе впервые измерены константы основности изомерных азафлуоренов, азафлуоренонов, их метил-, нитропроизводных, а также метилкарбозтоксисодержащего 4-азафлуоренона-9.

Константы основности соединений **1–21** определены в растворе этанола методом потенциометрического титрования растворами серной кислоты на спектрофотометре СФ-16 с ручным управлением. Степень чистоты исследуемых образцов контролировали с помощью ТСХ на  $Al_2O_3$  II ст. акт. и методами ИК и ЯМР спектроскопии. Средние значения констант основности исследованных образцов найдены по данным от 4 до 15 определений этого показателя для каждого образца (табл. 1, 2).

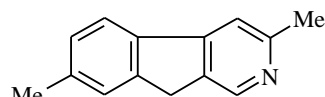
Известно [8, 9], что С-метилирование N-гетероциклов и ароматических аминов приводит обычно к возрастанию констант ионизации (исключение составляет иногда *мета*-С-метилирование). Причем в случае азотистых гетероциклов (пиридины, хинолины, изохинолины и др.)  $pK$  изменяется более значительно: среднее значение  $\Delta pK = +0.7–0.8$  на одну вводимую метильную группу [8–10].



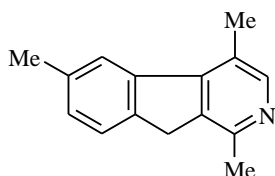
1-fpa kejt y 1



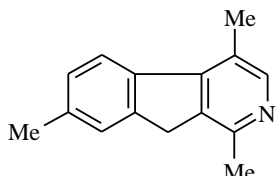
3-vtrbk-2-fpa kejt y 2



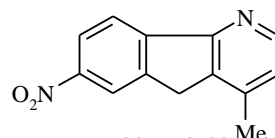
3,7-lbvtrbk-2-fpa kejt y 3



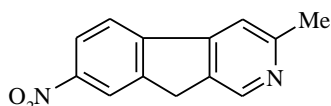
1,4,6-rhbvtrbk-2-fpa kejt y 4



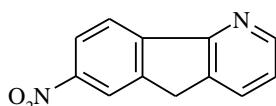
1,4,7-rhbvtrbk-2-fpa kejt y 5



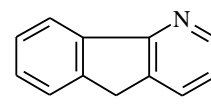
1-vtrbk-7-ybrhj-4-fpa kejt y 6



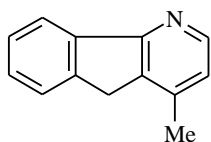
3-vtrbk-7-ybrhj-2-fpa kejt y 7



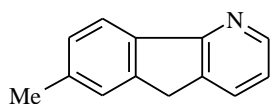
7-ybrhj-4-fpa kejt y 8



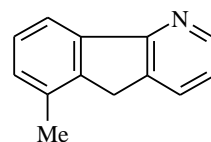
4-fpa kejt y 9



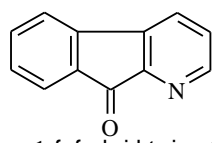
1-vtrbk-4-fpa kejt y 10



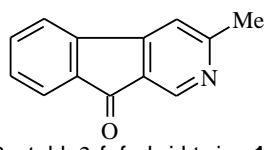
7-vtrbk-4-fpa kejt y 11



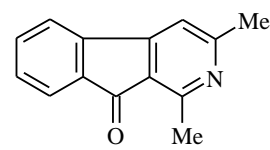
8-vtrbk-4-fpa kejt y 12



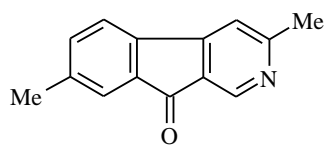
1-fpa kejt y y 13



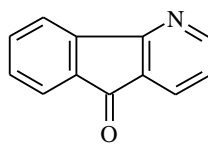
3-vtrbk-2-fpa kejt y y 14



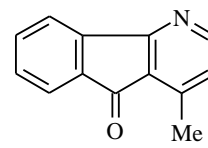
1,3-lbvtrbk-2-fpa kejt y y 15



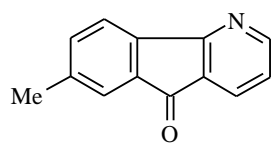
3,7-rhbvtrbk-2-fpa kejt y y 16



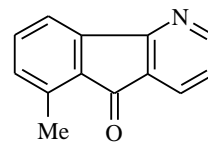
4-fpa kejt y y 17



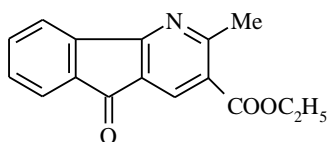
1-vtrbk-4-fpa kejt y y 18



7-vtrbk-4-fpa kejt y y 19



8-vtrbk-4-fpa kejt y y 20



3-vtrbk-2-rfh, 'rj rcb-4-fpa kejt y y 21

Т а б л и ц а 1

**Константы ионизации 1-, 2- и 4-азафлуоренов, их метил- и (или) нитропроизводных**

Соединение	Т. пл., °С	Кол-во определений	$pK_{\min}$	$pK_{\max}$	$pK_{\text{ср}}$
1	79–80	7	4.69	4.71	4.70
2	86–87	7	6.90	7.04	6.98
3	96.0–98.5	6	7.24	7.30	7.28
4	153–154	6	7.32	7.39	7.37
5	104–105	7	7.44	7.49	7.46
6	179.0–187.5	4	4.43	4.52	4.50
7	182–188	5	5.89	5.96	5.92
8	182–185	6	3.01	3.13	3.07
9	94–95	6	4.80	5.09	4.9
10	98–100	7	5.50	5.58	5.52
11	79–80	7	5.00	5.18	5.1
12	69–71	7	4.88	4.95	4.92

С увеличением количества вводимых метильных групп  $pK$  возрастают [8–10]. Например, в ряду: пиридин, 2-пиколин, 4-пиколин, 2,6-лутидин, 2,4-лутидин и 2,4,6-коллидин  $pK$  равны, соответственно, 5.23; 5.96; 6.05; 6.62; 6.79 и 7.45 [10].

Как видно из табл. 1, 2, введение в азафлуореновое кольцо электронодонорных заместителей типа метильных групп приводит к заметному увеличению  $pK$  этих систем, и этот эффект более значителен при введении указанных заместителей в пиридиновое ядро азафлуорена

Т а б л и ц а 2

**Константы ионизации 1-, 2- и 4-азафлуоренонов-9, их метил- и карбэтоксипроизводных**

Соединение	Т. пл., °С	Кол-во определений	$pK_{\min}$	$pK_{\max}$	$pK_{\text{ср}}$
13	127–128	7	1.46	1.52	1.50
14	142	8	4.37	4.41	4.40
15	156–157	8	5.09	5.16	5.13
16	163–168	7	4.61	4.67	4.63
17	137–138	7	1.92	2.05	1.98
18	129.0–130.5	7	2.61	2.71	2.66
19	157–158	15	2.11	2.53	2.30
20	100–103	5	2.13	2.55	2.20
21	125.5–126.0	6	0.90	1.01	0.97

или его кетопроизводного. Противоположный эффект вызывает замена атомов водорода в положении 9 азафлуоренов на атом кислорода, и такое влияние еще более заметно при введении в азафлуорен или азафлуоренон таких электроотрицательных заместителей, как NO<sub>2</sub>- или карбэтокси- группы.

Все соединения **1–21** были получены ранее в нашей лаборатории, причем образцы соединений **1, 7 и 13** [11] были любезно предоставлены нам профессором А. Т. Солдатенковым, соединения **2–6, 9–12, 14–20** были получены по методикам работы [7], а соединения **8, 21** синтезированы по методикам работы [12].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. С. К. Саркар, В. Г. Плешаков, Л. А. Гайворонская, В. Ф. Захаров, Л. А. Муругова, Н. С. Простаков, *ЖОрХ*, **22**, 1498 (1986).
2. В. Ф. Захаров, В. Г. Плешаков, Л. А. Гайворонская, С. К. Саркар, Н. С. Простаков, *ЖОрХ*, **23**, 842 (1987).
3. Н. С. Простаков, В. Г. Плешаков, Т. С. Сейтеметов, Д. А. Фесенко, Л. Олумбажо Онасанья, *ЖОрХ*, **13**, 1484 (1977).
4. В. Г. Плешаков, Амбачеу Кифле, Н. С. Простаков, *Тез. XXVII научн. конф. факультета физико-математических и естественных наук УДН*, Москва, 184 (1991).
5. T. Thoma, V. G. Pleshakov, N. S. Prostakov, Yu. A. Ustynyuk, A. N. Nesmeyanov, N. A. Ustynyuk, *J. Organomet. Chem.*, **192**, 359 (1980).
6. A. N. Nesmeyanov, N. A. Ustynyuk, T. Thoma, N. S. Prostakov, A. T. Soldatenkov, V. G. Pleshakov, Yu. A. Ustynyuk, O. I. Trifonova, Yu. F. Oprunenko, *J. Organomet. Chem.*, **231**, 5 (1982).
7. Т. С. Сейтеметов, Дис. канд. хим. наук, Москва, 1976.
8. *Физические методы в химии гетероциклических соединений*, под ред. А. Р. Катрицкого, Химия, Москва, 1966.
9. N. F. Hall, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 5115 (1930).
10. A. Gero, J. J. Markham, *J. Org. Chem.*, **16**, 1835 (1951).
11. A. Bryson, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 4058 (1960).
12. Т. М. Темникова, *Курс теоретических основ органической химии*, Химия, Ленинград, 1968, 263.

Российский университет дружбы народов,  
Москва 117198

Поступило в редакцию 11.01.2001  
После доработки 11.09.2001