

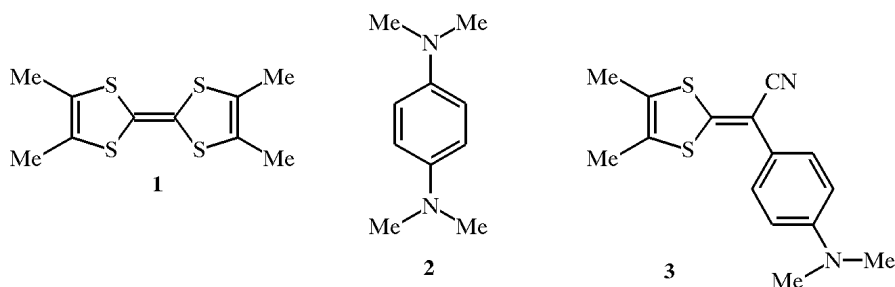
В. Кампарс, В. Кокарс, А. Кайминьш

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ
4,5-ДИМЕТИЛ-1,3-ДИТИОЛИЛИДЕН-
(4-ДИМЕТИЛАМИНОФЕНИЛ)АЦЕТОНИТРИЛА**

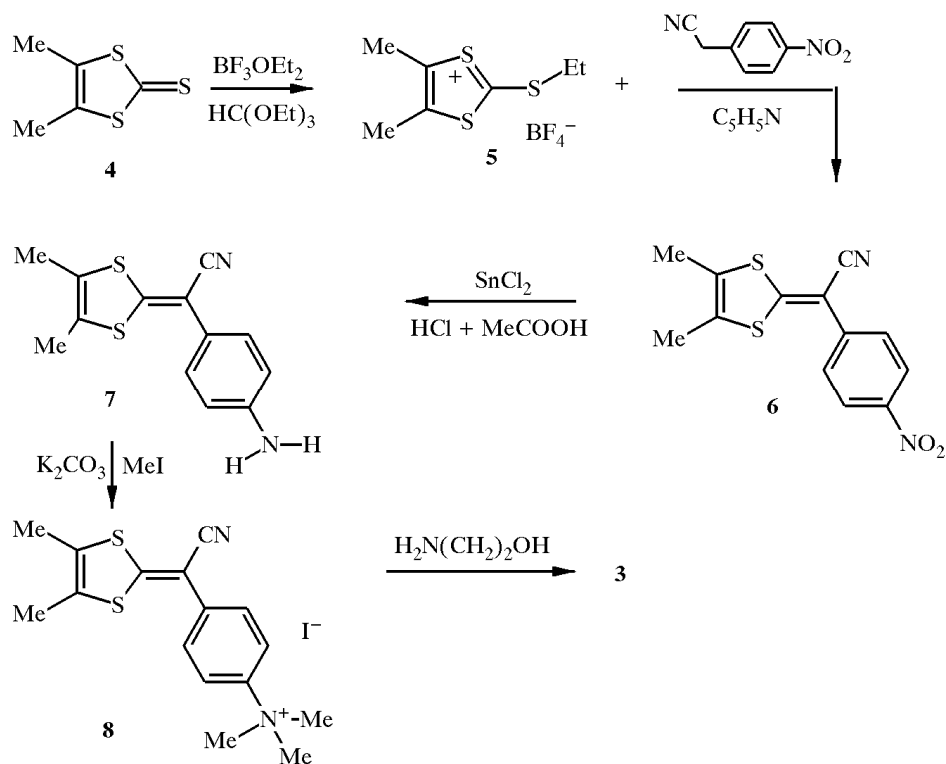
Разработан путь синтеза несимметрических сильных электронодоноров. Синтезирован 4,5-диметил-1,3-дитиолилиден(4-диметиламинофенил)ацетонитрил, свойства которого исследованы электрохимическими, спектроскопическими и квантово-химическими методами.

Ключевые слова: несимметрический электронодонор, комплексы с переносом заряда, квантово-химические расчеты, циклическая вольтамперометрия.

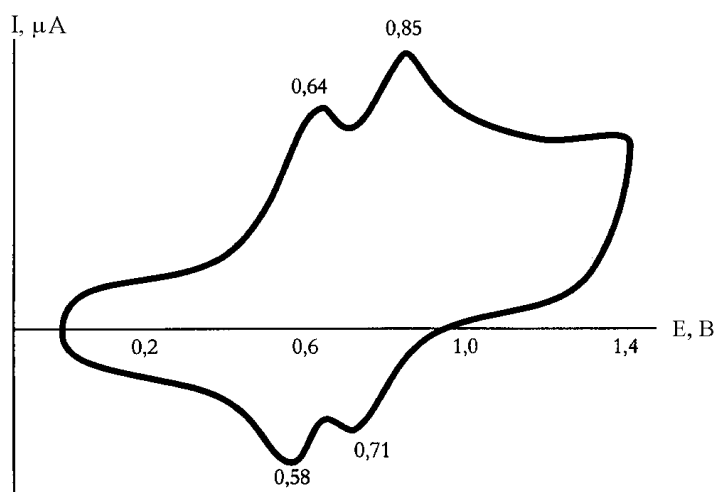
Наиболее исследованные электронодоноры принадлежат к производным тетраиафульвалена (**1**) или *l*-фенилендиамина (**2**), т. е. характеризуются высокой симметрией [1]. Материалы для нелинейной оптики, полученные на основе этих доноров, центросимметричностью обладать не могут [2], откуда следует, что на свойства указанных материалов значительное влияние может оказывать симметрия их компонентов. С целью исследования этого влияния нами осуществлен синтез 4,5-диметил-1,3-дитиолилиден(4-диметиламинофенил)ацетонитрила (**3**), который может представлять собой сильный несимметричный электронодонор.



Соединение **3** получено из 4,5-диметил-1,3-дитиол-2-тиона (**4**). Алкилированием **4** получают реакционноспособный катион дитиолия **5**, который вступает в реакцию с 4-нитробензилцианидом в присутствии катализатора — пиридина; полученный 4,5-диметил-1,3-дитиолилиден(4-нитрофенил)ацетонитрил (**6**) восстанавливают хлоридом олова до 4,5-диметил-1,3-дитиолилиден(4-аминофенил)ацетонитрила (**7**), который алкилируют метилиодидом с последующим разложением образующегося триметиламмониевого катиона **8**.



Электродонорная способность соединения **3** оценивалась методами циклической вольтамперометрии, а также исследованием комплексов с переносом заряда. Вольтамперограммы нитрила **3**, как и соединений **1** и **2**, содержат по два хорошо выраженных анодных и катодных пика (рисунок). Как свидетельствует их расположение, первый анодный пик соответствует одноэлектронному обратимому окислению и характеризует донорную способность соединений **1–3**.



Циклическая вольтамперограмма 4,5-диметил-1,3-дитиолилиден-(4-диметиламинофенил)ацетонитрила (**3**)

**Потенциалы анодных пиков относительно электрода Ag/AgCl
в растворе ацетонитрила**

Донор	Потенциал пика, В
1	0,34
2	0,23
3	0.64

Как следует из приведенных данных, окисление нитрила **3** происходит при более высоких потенциалах, чем выбранных для сравнения соединений **1** и **2**, т. е. синтезированный образец не обладает столь же сильными электронодонорными свойствами. Ожидается, что его потенциал ионизации может превышать таковой тетрацианофульвалена **1** приблизительно на 0,3 эВ.

Определение величин потенциалов ионизации проводилось методом исследования комплексов с переносом заряда в растворах хлороформа. В качестве акцепторов использовали *n*-хлоранил и тетрацианоэтилен. В электронных спектрах поглощения смешанных растворов донора и акцептора наблюдаются хорошо выраженные полосы переноса заряда. Как в случае комплекса исследуемого соединения **3** с акцептором *n*-хлоранилом, так и его комплекса с тетрацианоэтиленом в спектрах наблюдается две полосы с переносом заряда. Разность между энергиями переходов в обоих случаях составляет 0,86 эВ, что свидетельствует о том, что второй потенциал ионизации нитрила **3** превышает первый на 0,86 эВ. Полученные данные приведены в таблице. Результаты расчета потенциалов ионизации совпадают с результатами электрохимических исследований соединений **3** и **1**, но не совпадают с таковыми для соединения **2**. Результаты квантово-химических расчетов полуэмпирическим методом ППДП/С свидетельствуют о том, что высшая занятая молекулярная орбиталь нитрила **3** на 80% локализована на дитиолилиденовом фрагменте и на атоме углерода, непосредственно связанном с этим фрагментом. Следовательно, сольватация катион-радикала, способная влиять на результаты электрохимических исследований, для соединений **3** и **1** должна быть приблизительно одинаковой, что и объясняет кажущиеся противоречия полученных экспериментальных данных. Результаты квантово-химических расчетов модельных соединений также показывают, что замещение цианогруппы в нитриле **3** на водород приводит к понижению потенциала ионизации соединения **3** на 0,2 эВ, следовательно, разработанный путь синтеза может быть использован для получения более сильных электронодоноров, чем соединение **3**.

Характеристики комплексов и потенциалы ионизации

Донор	Энергия длинноволнового перехода с переносом заряда (эВ) для комплексов		Потенциал ионизации (ПИ), эВ*
	с <i>n</i> -хлоранилом	с тетрацианоэтиленом	
I	1,09*	—	6,4
II	1,24*	—	6,55
III	1,53	1,30	6,85±0,05

*Расчет ПИ осуществлен на основании величин энергии перехода с переносом заряда по следующим уравнениям: для комплексов с *n*-хлоранилом ПИ = 1,15 ($h\nu + 4,46$); для комплексов с тетрацианоэтиленом ПИ = 1,22 ($h\nu + 4,28$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Циклические вольтамперограммы получены с помощью трехэлектродной схемы и потенциостата ПИ-50-1. Рабочий электрод — стеклографит, электрод сравнения — платина. Фоновый электролит — перхлорат тетрабутиламмония. Скорость развертки 200 мВ/с. ИК спектры зарегистрированы на спектрометре Specord IR-75 (вазелиновое масло), ЭСП — на спектрометре Specord UV-vis (растворы в CHCl_3). Спектр ПМР записан на спектрометре Bruker WH-90/DS для растворов в CDCl_3 , внутренний стандарт ТМС.

Тетрафторборат 2-этилтио-4,5-диметил-1,3-дитиолия (**5**) получен по известной методике [3].

4,5-Диметил-1,3-дитиолилиден(4-нитрофенил)ацетонитрил (6). Смесь 2,7 г (0,01 моль) **5** и 1,62 г (0,01 моль) 4-нитробензилцианида кипятят 2,5 ч в 100 мл уксусной кислоты, содержащей 1 мл пиридина. При пониженном давлении отгоняют 20–30 мл растворителя, охлаждают и фильтруют. Осадок промывают водным раствором этанола, 1:1, и перекристаллизовывают из ацетонитрила. Получают 2,0 г (80%) соединения **6**. Т. пл. 235–237 °С. ИК спектр: 1545 (NO_2), 2198 (CN) cm^{-1} . Найдено, %: С 59,84; Н 3,42; N 10,30. $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$. Вычислено, %: С 60,43; Н 3,90; N 10,84; S 24,82.

4,5-Диметил-1,3-дитиолилиден(4-аминофенил)ацетонитрил (7). К раствору 10 г $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 8 мл уксусной кислоты и 8 мл конц. HCl при 60–80 °С добавляют 2,9 г (0,01 моль) соединения **6**. Реакционную массу перемешивают при той же температуре еще 30 мин, охлаждают и фильтруют. Отфильтрованный осадок взбалтывают с 50 мл 20% раствора KOH , фильтруют, промывают водой, сушат и перекристаллизовывают из этанола. Получают 2,2 г (85%) соединения **7**. Т. пл. 165–167 °С. Найдено, %: С 59,53; Н 4,54; N 10,27; S 23,89. $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_2$. Вычислено, %: С 59,96; Н 4,64; N 10,76; S 24,7.

Иодид 4,5-диметил-1,3-дитиолилиден(4-триметиламмонийфенил)ацетонитрила (7). К раствору 2,61 г (0,01 моль) соединения **7** в 100 мл безводного этанола добавляют 10,5 г (0,075 моль) безводного карбоната калия и 16 мл (0,26 моль) метилиодида. Смесь кипятят, перемешивая 8 ч. Затем отгоняют половину растворителя, остаток охлаждают. Осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из этанола. Получают 3,4 г (80%) продукта **8**. Найдено, %: С 44,54; Н 4,24; N 6,48; S 14,65. $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{S}_2\text{I}$. Вычислено, %: С 44,65; Н 4,45; N 6,51; S 14,9.

4,5-Диметил-1,3-дитиолилиден(4-диметиламинофенил)ацетонитрил (3). Кипятят смесь 4,3 г (0,01 моль) иодида **8** и 0,6 мл (0,01 моль) этаноламина в 40 мл этанола 1 ч. Охлаждают реакционную смесь и отфильтровывают соединение **3**. Из фильтрата дополнительно осаждают водой тот же продукт. Суммарное количество соединения перекристаллизовывают из этанола. Получают 2,3 г (78%) соединения **3**. Т. пл. 162 °С. Спектр ПМР: 1,98 (3H, с, CH_3); 2,04 (3H, с, CH_3); 2,98 (6H, с, 2NCH_3), 6,67 (2H, д, $J = 8\text{Гц}$, $m\text{-H}_{Ar}$), 7,29 (2H, д, $o\text{-H}_{Ar}$). Найдено, %: С 62,46; Н 5,59; N 9,7; S 22,42. $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}_6$. Вычислено, %: С 62,63; Н 5,64; N 9,71; S 22,23.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. M. Nazario, P. Ignacio, L. Sanchez, C. Seone, *J. Org. Chem.*, **62**, 877 (1997).
2. N. J. Long, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **34**, 21 (1995).
3. В. Ю. Ходорковский, О. Я. Нейланд, *Изв. АН ЛатвССР, Сер. хим.*, № 2, 131 (1982).

Рижский технический университет,
Рига LV - 1048, Латвия
e-mail: vkokars@ktf.rtu.lv

Поступило в редакцию 20. 10. 98