

В. Кокарс, А. Янишевский, В. Кампарс

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ 2-АЗАСТИЛЬБЕНА С ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫМ ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА

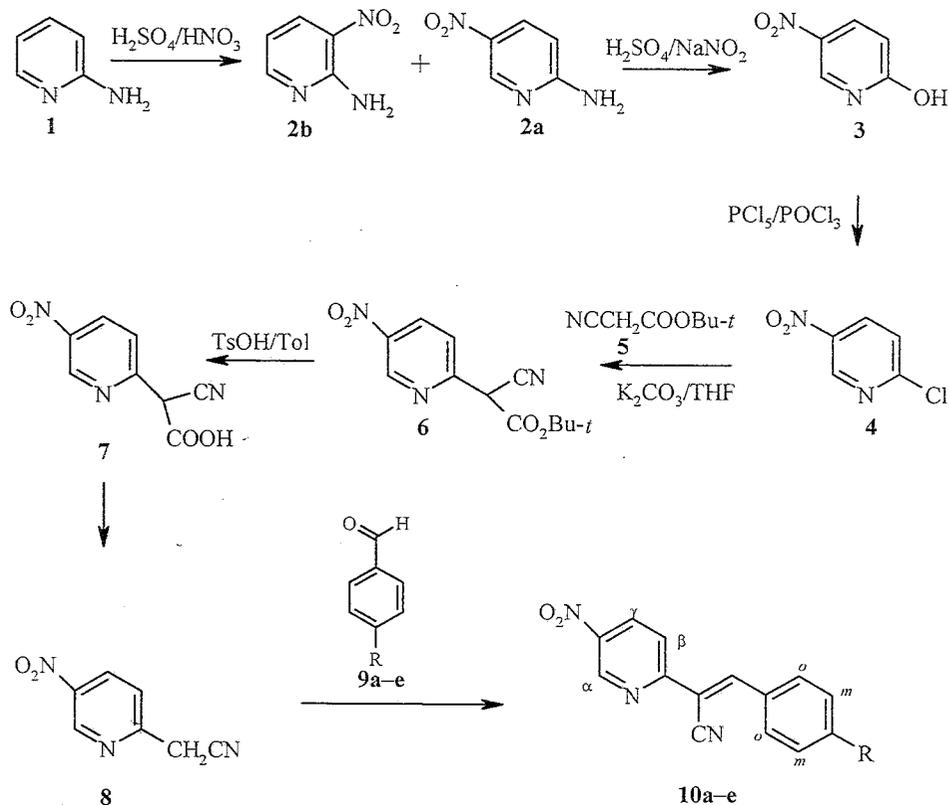
Осуществлены реакции конденсации 5-нитро-2-цианометилпиридина с ароматическими альдегидами с целью получения производных 2-азастильбена с внутримолекулярным переносом заряда. Выход продуктов конденсации можно увеличить, осуществляя реакцию в среде получения исходного соединения 5-нитро-2-цианометилпиридина без его выделения и очистки. В ЭСН соединений наблюдается полоса переноса заряда, энергия которой возрастает, а интенсивность падает по мере снижения электронодонорных свойств заместителя в положении 4. Введение гетероатома в акцепторной части при переходе от системы стильбена к 2-азастильбену сопровождается уменьшением энергии и увеличением интенсивности электронного перехода с переносом заряда.

Ключевые слова: производные пиридина, внутримолекулярный перенос заряда.

Обширные теоретические и экспериментальные исследования нелинейных оптических эффектов молекул и материалов [1–3] выявили основные закономерности изменения сверхполяризуемости в зависимости от строения и привели к синтезу ряда новых хромофорных фрагментов и соединений. Несмотря на значительный прогресс в целом, следует признать, что круг исследованных соединений остается сравнительно узким, несмотря на возможности его расширения. Целью настоящей работы является синтез новых соединений с внутримолекулярным переносом заряда путем использования гетероциклической акцепторной части.

Синтез 5-нитро-2-цианометилпиридина (8) [4] и его реакции конденсации осуществлены согласно приведенной ниже схеме, которая включает последовательное введение в систему пиридина нитрогруппы в положение 5 и галогена в положение 2 с дальнейшим наращиванием углеродной цепи в положении 2 полученного 2-хлор-5-нитропиридина. В результате нитрования 2-аминопиридина была получена смесь двух изомеров 3-нитро- (2a) и 5-нитро-2-аминопиридина (2b) в соотношении 1 : 4. В отличие от работы [5], в которой при получении соединения 3 использована смесь изомеров 2a и 2b, эта смесь нами была разделена по методике, приведенной в работе [6], что позволило увеличить выход 2-гидрокси-5-нитропиридина (3).

Синтез соединения 6, а также реакции его гидролиза и декарбок-силирования в реакционной смеси без выделения промежуточного соединения 7 были проведены согласно данным работы [4]. Соединение 8



9, 10 a R = NMe₂, b R = OMe, c R = Cl, d R = H, e R = CN

было очищено при помощи колоночной хроматографии. Его спектральные характеристики приведены в таблице. Соединение **8** имеет низкую температуру плавления и плохо кристаллизуется, что снижает выход чистого соединения.

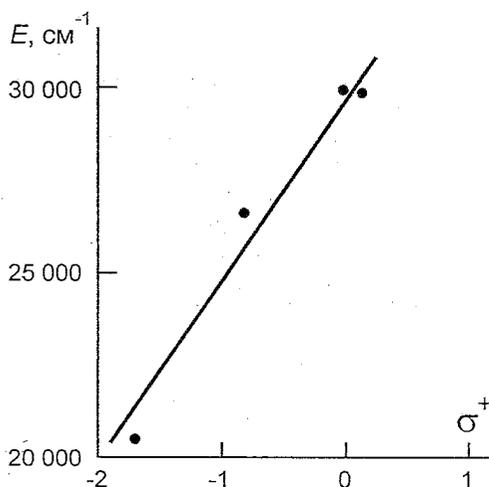
В результате реакции конденсации соединения **8** с различными *para*-замещенными бензальдегидами **9a-e** были получены 3-(4-R-фенил)-2-(5-нитро-2-пиридил)акрилонитрилы **10a-e** (см. таблицу).

При исследовании растворимости продуктов конденсации установлено, что соединения **10a-e** малорастворимы как в полярных, так и в неполярных растворителях, поэтому дальнейшие реакции конденсации проводили без выделения соединения **8** из реакционной среды. Этот способ дает хорошие выходы продуктов конденсации (см. таблицу).

Соединения **10a-e** представляют собой донорно-акцепторную систему, в которой донорный фрагмент с изменяющейся электронодонорной способностью связан с постоянным электроноакцепторным фрагментом — 2-(5-нитропиридином). В электронных спектрах поглощения (ЭСП) соединений такого типа должна наблюдаться полоса поглощения, обусловленная внутримолекулярным переносом заряда. Энергия перехода с переносом заряда зависит от потенциала ионизации донорного фрагмента, т. е. должна коррелировать с σ^+ -константами заместителя R.

5-Нитро-2-пиридилацетонитрил и его продукты конденсации с ароматическими альдегидами

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %		Т. пл., °С	УФ спектр		ИК спектр, $\nu_{\text{CN}}, \text{см}^{-1}$	Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц)	Выход, %
		С	Н		λ_{max} , нм	$\lg \epsilon$			
8	$\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2$	<u>51.26</u> 51.54	<u>3.04</u> 3.09	66			2252	4.00 (2H, с, CH_2); 7.61 (1H, д, $J=9$, β -H); 8.48 (1H, д, д, $J=9$, $J=3$, γ -H); 9.33 (1H, д, $J=3$, α -H)	51
10a	$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2$	<u>61.95</u> 62.21	<u>5.13</u> 5.22	225–226	479	4.3	2204	3.07 (6H, с, NMe_2); 6.67 (2H, д, m -H); 7.69 (1H, д, $J=8$, β -H); 7.96 (2H, д, o -H); 8.40 (1H, д, д, $J=8$, $J=3$, γ -H); 8.44 (1H, с, =CH); 9.29 (1H, д, $J=3$, α -H)	90
10b	$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3$	<u>64.16</u> 64.05	<u>4.02</u> 3.94	173–174	379	4.3	2212	3.84 (3H, с, OMe); 6.96 (2H, д, $J=9.5$, m -H); 7.81 (1H, д, $J=9$, β -H); 8.00 (2H, д, $J=9.5$, o -H); 8.48 (1H, д, д, $J=9$, $J=3$, γ -H); 8.54 (1H, с, =CH); 9.33 (1H, д, $J=3$, α -H)	67
10c	$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{ClN}_4\text{O}_2$	<u>56.17</u> 56.11	<u>2.65</u> 2.69	182–183	339	4.2	2216	7.46 (2H, д, $J=9$, m -H); 7.89 (1H, д, $J=9$, β -H); 7.96 (2H, д, $J=9$, o -H); 8.53 (1H, д, д, $J=9$, $J=3$, γ -H); 8.60 (1H, с, =CH); 9.39 (1H, д, $J=3$, α -H)	56
10d	$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$	<u>66.71</u> 66.93	<u>3.53</u> 3.61	161–162	335	4.0	2232	7.48 (3H, м, Ph); 7.87 (1H, д, $J=10$, β -H); 7.98 (2H, м, Ph); 8.50 (1H, д, д, $J=10$, $J=2$, γ -H); 8.62 (1H, с, =CH); 9.37 (1H, д, $J=2$, α -H)	24
10e	$\text{C}_{15}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2$	<u>65.03</u> 65.22	<u>2.78</u> 2.92	232–233	334	4.3	2228	7.76 (2H, д, m -H); 7.95 (1H, д, $J=9$, β -H); 8.08 (2H, д, o -H); 8.58 (1H, д, д, $J=9$, $J=3$, γ -H); 8.67 (1H, с, =CH); 9.40 (1H, д, $J=3$, α -H)	71



Зависимость энергий длинноволновых переходов (E) соединений **10a–e** от значений σ^+ -констант заместителей

Как и следовало ожидать, интенсивные и неперекрывающиеся длинноволновые полосы поглощения, обусловленные внутримолекулярным переносом заряда, наблюдаются лишь в экспериментальных спектрах соединений **10a** (479 нм, 78 400 л/моль·см) и **10b** (379 нм, 20 200 л/моль·см). Их интенсивность быстро падает с увеличением энергии перехода. Длинноволновые полосы поглощения в спектрах соединений **10c–e** перекрываются полосами поглощения при 260 нм и значительно уширены (полуширина 7000 см $^{-1}$) по сравнению с длинноволновой полосой поглощения в спектре соединения **10a** (полуширина 4600 см $^{-1}$). Так как в ЭСП соединения **10a** наблюдаются полосы при 280, 300 и 320 нм, вполне возможно, что в случае соединений **10c** и **10d** полосы переноса заряда перекрываются также полосой поглощения при 320 нм. Все же экспериментально определяемые максимумы полос в спектрах соединений **10c** и **10d** с несущественной ошибкой могут считаться характерными для полос с переносом заряда, так как их интенсивность по сравнению с интенсивностью соответствующей полосы **10b** уменьшается. Максимальная интенсивность длинноволновой полосы (327 нм) соединения **10e** близка к таковой соединения **10b**, несмотря на существенное увеличение энергии перехода. По всей видимости, полоса с переносом заряда в данном случае полностью перекрыта поглощением другого типа и максимум наблюдаемой полосы не характеризует энергию переноса заряда.

Как следует из рисунка, энергии длинноволновых переходов соединений **10a–e** действительно коррелируют с σ^+ -константами заместителей R, что подтверждает изложенные выше представления. Сравнение характеристик соединения **10a** и соответствующего стильбена (446 нм, 30 500 л/моль·см) свидетельствует, что введение гетероатома сопровождается значительным батохромным сдвигом и увеличением интенсивности полосы с переносом заряда.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры получены на спектрометре Specord 75-IR в парафиновом масле и гексахлорбутадиене. УФ спектры измерены на спектрометре Specord UV-vis в растворах этанола. Спектры ЯМР ^1H получены на спектрометре Bruker WH-90/DS (90 МГц) в растворах CDCl_3 , внутренний стандарт ТМС. Чистоту синтезированных соединений и ход реакций контролировали методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в системе бензол-этилацетат, 10 : 1. Спектральные характеристики соединений **8**, **10a-e** приведены в таблице.

5-Нитро-2-аминопиридин (2b) [7]. Растворяют 25.3 г (0.27 моль) 2-аминопиридина (**1**) в 50 мл конц. H_2SO_4 при постоянном перемешивании, поддерживая температуру $< 20^\circ\text{C}$. Затем смесь охлаждают до $5-10^\circ\text{C}$ и постепенно добавляют по каплям смесь 20 мл конц. H_2SO_4 и 20 мл 72% HNO_3 (d 1.42) при температуре не выше 20°C . Полученную реакционную смесь помещают на водяную баню, термостатированную при $46-48^\circ\text{C}$. Экзотермическая реакция нитраминового перегруппировки начинается при $43-45^\circ\text{C}$. Реакционную смесь выдерживают при этой температуре 12-16 ч (до полного прекращения выделения пузырьков газа). В ходе нитраминового перегруппировки реакционная смесь меняет свой цвет от светло-коричневого до темно-бордового. Полученную смесь выливают на лед и осторожно нейтрализуют 200 мл аммиака. При pH 5.0-5.5 появляется темно-коричневый осадок, который при pH 5.5-6.0 светлеет. Отфильтровывают осадок, который представляет собой смесь двух изомеров. Для разделения изомеров [5] смесь суспендируют в 50 частях воды, добавляют конц. HCl до полного растворения осадка. Затем темно-бордовый раствор отфильтровывают для удаления смолистых примесей. Полученный фильтрат доводят до pH 4-5 добавлением 50% раствора NaOH , при этом выпадает темно-коричневый осадок соединения **2b**. Если оставшийся фильтрат довести до pH 9, появляется светло-желтый осадок аминопиридина **2a**. Выход 20.3 г (80%). Т. пл. 188°C .

5-Нитро-2-гидроксипиридин (3) [6]. К раствору 24.9 мл конц. H_2SO_4 в 358 мл H_2O добавляют 23.1 г (0.166 моль) соединения **2b**. Полученный раствор фильтруют, фильтрат охлаждают до $+2-0^\circ\text{C}$, добавляя 98 г льда при интенсивном перемешивании. Затем к реакционной смеси при интенсивном перемешивании и охлаждении по каплям добавляют раствор 12.8 г (0.186 моль) NaNO_2 в 40 мл воды. После добавления всего количества NaNO_2 продолжают интенсивное перемешивание еще 20-30 мин, затем постепенно повышают температуру до комнатной, при этом выпадает светло-коричневый осадок, который отфильтровывают. Фильтрат упаривают на 2/3, в оставшемся объеме выпадает светло-желтый осадок соединения **3**. Выход 17.74 г (77%). Т. пл. $182-183^\circ\text{C}$ (из воды).

5-Нитро-2-хлорпиридин (4) [6]. К смеси 35 г (0.168 моль) PCl_5 и 11.9 г (0.085 моль) соединения **3** приливают POCl_3 так, чтобы слегка покрыть смесь, и выдерживают 3 ч при 110°C . Затем POCl_3 отгоняют в вакууме водоструйного насоса. Остаток выливают в 144 мл воды. Выпавший светло-коричневый осадок отфильтровывают. Выход 7.9 г (66%). Т. пл. $106-107^\circ\text{C}$ (из спирта).

5-Нитро-2-пиридилацетонитрил (8) [4]. Смесь 13 мл (0.090 моль) трет-бутилцианоацетата (**5**), 20.7 г (0.150 моль) K_2CO_3 и 9.51 г (0.060 моль) соединения **4** кипятят в 50 мл ТГФ 24 ч, после чего ТГФ отгоняют. Остаток выливают в смесь 100 мл воды и 100 мл CH_2Cl_2 . Водный слой подкисляют конц. HCl до pH 1. Органическую фазу отделяют, сушат MgSO_4 и упаривают. Оранжевое масло растворяют в 150 мл толуола и добавляют 1 г p -TsOH. Реакционную смесь кипятят 2 ч. При кипячении выпадает черный осадок. Раствор декантируют, осадок промывают горячим толуолом (2×50 мл). Объединенные органические фазы промывают насыщенным раствором NaHCO_3 (100 мл) и сушат MgSO_4 , отгоняют 2/3 толуола. При охлаждении выпадают бордовые кристаллы соединения **8**. Выход 4.95 г (51%). Т. пл. 66°C .

В дальнейшем полученный раствор 5-нитро-2-пиридилацетонитрила в толуоле используют без выделения соединения **8** в реакциях конденсации.

3-(4-Алкилфенил)-2-(5-нитро-2-пиридил)акрилонитрилы 10a-e (общая методика). К 6 мл раствора толуола, содержащего примерно 0.9 ммоль соединения **8**, добавляют 0.9 ммоль альдегида **9a-e**, 1 мл пиперидина и 1.5 мл уксусной кислоты. Реакционную смесь нагревают с насадкой Дина-Старка. Когда граница раздела фаз становится различима, нагревание прекращают. При охлаждении выпадает осадок соединения **10a-e**.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. R. Cammi, B. Mennucci, J. Tomasi, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 8834 (1998).
2. G. Bourhill, J.-L. Bredas, L.-T. Cheng, S. R. Marder, F. Meyers, J. W. Perry, B. G. Tiemann, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 2619 (1994).
3. W. E. Moerner, S. M. Silence, *Chem. Rev.*, **94**, 127 (1994).
4. R. B. Katz, M. Voyle, *Synthesis*, 314 (1989).
5. A. Kijima, S. Sekiguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60**, 3597 (1987).
6. J. Oetke, E. Schrotter, S. Dove, H. Schick, H. Niedrich, *Pharmazie*, **38**, 591 (1983).
7. L. N. Pino, W. S. Zehring, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3154 (1955).

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

Поступило в редакцию 12.05.2000