

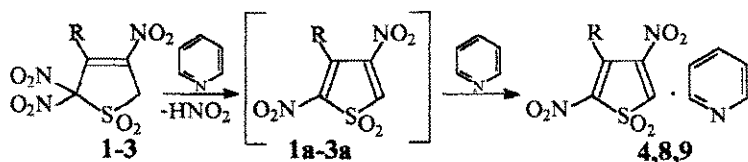
Л.В.Лапшина, И.Е.Ефремова, В.М.Берестовицкая, Н.Б.Непомнящая
(Российский государственный педагогический университет
им. А.И.Герцена)

СИНТЕЗ И ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ 2,4-ДИНИТРОТИОФЕН-1,1-ДИОКСИДА

Химия полинитросоединений богата разнообразием органических комплексных соединений, среди которых особый интерес представляют устойчивые молекулярные комплексы. В литературе обстоятельно освещены проблемы синтеза и строения молекулярных комплексов, построенных с участием электронодефицитных плоскостных структур ароматических полинитросоединений, выполняющих функции π -акцепторов [1-5]. Обычно классические молекулярные комплексы получают путем смешения составляющих их компонентов [1,4,6,7].

Первые представители (4-7) (табл.1) ранее неизвестного типа молекулярных комплексов, содержащих в качестве акцепторной компоненты 3-метил-2,4-динитротиофен-1,1-диоксид, синтезированы в нашей лаборатории на основе реакции 3-метил-2,2,4-тринитро-3-тиолен-1,1-диоксида (1) с пиридином и его аналогами. Соединения (4-7) являются продуктами двустадийного процесса, включающего элиминирование азотистой кислоты от исходного тринитротиолен-1,1-диоксида (1) и последующее комплексообразование с участием динитротиофен-1,1-диоксида (1а) [8].

В плане дальнейшего изучения этой принципиально новой реакции представлялось целесообразным, во-первых, расширить круг исходных тринитротиолен-1,1-диоксидов и, во-вторых, оценить границы применимости этой реакции на новых электронодонорных системах, т.е. выявить ряд доноров, способных образовывать молекулярные комплексы, аналогичные соединениям (4-7)



2,2,4-Тринитро-3-тиолен-1,1-диоксид (2) [9] и 3-хлор-2,2,4-тринитро-3-тиолен-1,1-диоксид (3) [10], как и их аналог (1), содержащий метильную группу у C^3 -атома гетероцикла, активно реагируют с пиридином по описанному выше пути с образованием молекулярных

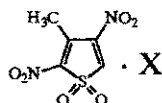
комплексов (8,9), идентифицированных спектрально. Параметры электронных спектров этих соединений совпадают с соответствующими характеристиками модельного комплекса (4) (табл.1): они содержат интенсивные полосы переноса заряда (λ_{max} 440 нм, $\epsilon \sim 25000$), что свидетельствует о высокой акцепторной способности электронодефицитной системы динитротиофен-1,1-диоксидов (1а,2а,3а), имеющих в качестве заместителя в третьем положении атомы водорода, хлора или метильную группу.

С целью сопоставления склонности к комплексообразованию с динитротиофен-1,1-диоксидом различных π - и p -доноров нами изучено взаимодействие 3-метил-2,2,4-тринитро-3-тиолен-1,1-диоксида (1) с рядом гетероциклических азотсодержащих оснований, отличающихся структурной и электронной организацией. Контроль за течением изучаемых реакций и оценка действия донора осуществлялись с помощью метода электронной спектроскопии. Данные спектров реакционных растворов позволили проследить во времени, как исследуемый нуклеофильный реагент - то или иное азотистое основание - влияет на направление трансформации исходного тринитро-тиолен-1,1-диоксида (1) и насколько эффективно он взаимодействует с динитротиофен-1,1-диоксидом (1а).

Полученные экспериментальные данные показали, что по роли в изучаемой реакции азотистые основания можно разделить на три группы. В первую группу вошли гетероциклические амины, способные вызывать эффективное превращение исходного соединения (1) в динитротиофен-1,1-диоксид (1а) и образовывать с ним устойчивые кристаллические молекулярные комплексы (4-7,10-15) (табл.1). Вторая группа доноров характеризуется менее избирательным действием на исходное вещество (1), а также пониженной склонностью к комплексообразованию с акцептором (1а), вследствие чего образующиеся в реакционном растворе комплексы (16-22) (табл.2) легко диссоциируют на исходные компоненты. И, наконец, третью группу составляют азотсодержащие гетероциклы, не вызывающие необходимой трансформации исходного полинитросоединения (1) и, соответственно, не образующие целевых комплексов.

Первая группа доноров преимущественно представлена производными пиридина, содержащими в кольце метильную, карбоксильную или карбамидную группы. Взаимодействие этих веществ с тринитротиолен-1,1-диоксидом (1) протекает быстро и завершается хорошим выходом аддуктов (10-12). УФ спектры таких реакционных растворов уже в момент смешения реагентов содержат полосу переноса заряда (ППЗ) молекулярных комплексов с λ_{max} 440-445 нм, интенсивность которой быстро растет. Выделяемые кристаллические вещества (10-12) (табл.1) ярко окрашены, устойчивы при хранении,

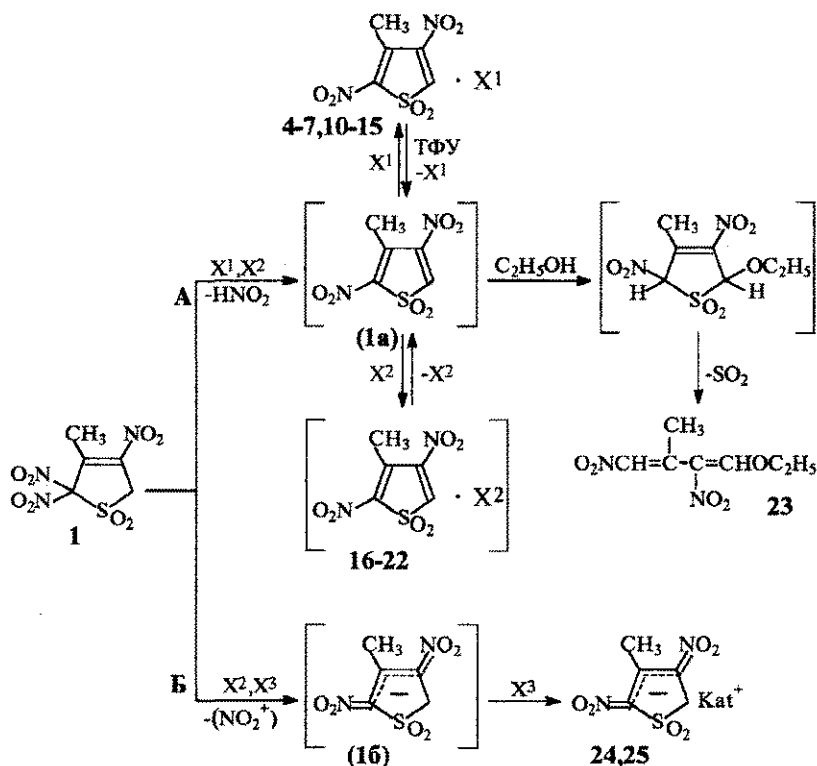
Таблица 1

Спектральные характеристики
молекулярных комплексов (4-7, 10-15)

№	X	Выход, %	Т.пл., °C	УФ спектр		Спектр ПМР, δ , м.д.		
				λ , нм	ϵ	CH ₃	=CH	Het
4		80	138-140	260 443	9600 32600	3.24	7.53	8.55-9.45
5		84	135-140	260 443	9000 32300	3.24	7.55	-
6		75	135-137	260 443	10100 33500	3.20	7.39	2.88, 8.24, 9.21
7		75	90-95	260 444	15000 27000	3.04	7.24	8.10 8.95
10		52	108-110	445	23000	3.22	7.60	2.90, 7.72- 9.22
11		44	158-160	262 443	4500 11000	3.16	7.10	7.80, 8.42, 8.92, 9.17
12		41	135-140	445	18000	3.17	6.82	8.57, 8.87, 9.32, 9.67
13		73	155-160	435	32000	3.15	6.78	8.26, 8.53
14		42	155-160	435	10000			
15		36	105-110	445	23000	3.07	7.06	7.66, 8.61

Примечание: все УФ спектры сняты в растворах ДМСО, спектры ПМР соединений (4-6,10-13,15) сняты в растворах ДМСО-*d*₆, соединения (7) - в растворе ТФУ-*d*₁.

растворимы в полярных растворителях (ДМСО, ДМФА). Их спектральные характеристики (табл.1) соответствуют известным молекулярным комплексам (4-7) и подтверждают наличие донорно-акцепторных взаимодействий в этих молекулах: УФ спектры соединений (10-15) содержат полосу переноса заряда ($\lambda_{max} = 440-445$ нм, $\epsilon \sim 11000-32000$), а в спектрах ПМР наблюдается слабopольное смещение сигналов всех протонов системы.



X^1 = пиридин (4), пиридин- d_5 (5), хинолин (6), 4-пиколин (7), 2-пиколин (10), никотиновая кислота (11), никотинамид (12), 4-аминопиридин (13), 2-аминопиридин (14), 2-аминопиримидин (15)
 X^2 = 3-аминопиридин (16), 2-амино-5-хлорпиридин (17), 6-метилурацил (18), 5,5-диэтилбарбитуровая кислота (19), 2,2'-бипиридил (20), хиноксалин (21), феназин (22)
 X^3 = никотинат калия, никотинат натрия, Kat = K (24), Na (25)

Необходимо отметить, что при нарушении донорно-акцепторных взаимодействий в растворе ТФУ наблюдается обычное проявление сигналов всех протонов составляющих компонентов, в частности, олефиновый протон динитротиофен-1,1-диоксидного цикла проявляется при 6.90 м.д. Введение в пиридиновое кольцо конкурентной нуклеофильной функции - аминогруппы - принципиально не меняет течение изучаемой реакции. Вместе с тем положение этого заместителя в цикле отражается на устойчивости конечных продуктов (13,14,16) (табл.1,2), среди которых наименее стабильным оказалось соединение (16). Сравнительное понижение электронной плотности в аминопиримидиновом цикле также не является препятствием для формирования кристаллического молекулярного комплекса (15), но стерическая перегруженность донорных компонент в соединениях (17-19) (табл.2) обуславливает, по-видимому, их неустойчивость. Нестабильными оказались и комплексы (20-22) (табл.2), построенные с участием объемных полициклических оснований, содержащих два атома азота.

Таблица 2

Данные УФ спектров молекулярных комплексов (16-22) в реакционных смесях: соединение (1) + донор

№	Донор	УФ спектр (CH ₃ CN)	
		λ, нм	ε
16	3-аминопиридин	365	11000
		438	8000
17	2-амино-5-хлор-пиридин	365	7000
		435	1900
18	6-метилурацил	363	5500
		440	1700
19	5,5-диэтилбарбитуровая кислота	362	4200
		439	1200
20	2,2'-бипиридил	363	5000
		440	5000
21	хиноксалин	354	5000
		439	1900
22	феназин	361	29000
		438	1300

Таким образом, вторую группу доноров составили в основном стерически перегруженные представители замещенных пиридина и пиримидина. УФ спектры реакционных смесей с такими основаниями наглядно отражают динамику последовательных превращений. Так,

при смешении исходных реагентов в растворе ацетонитрила спектры фиксируют появление двух устойчивых полос при 360 и 440 нм, относящихся соответственно к аниону 2,4,4-тринитро-3-метилтиолен-1,1-диоксида (16) [11,12] и молекулярным комплексам (16-22) (табл.2); такая картина спектров сохраняется в течение нескольких часов. В растворе этанола наблюдаются более быстрые и глубокие превращения: первоначально также появляются две полосы при 360 и 440 нм, но через 1.5-2 ч интенсивность длинноволнового поглощения уменьшается и появляется полоса с λ_{max} при 280 нм, отвечающая поглощению динитродисеновой системы продукта (23). Препаративно из спиртовых реакционных растворов после суточной выдержки кроме исходного амина (выход 80-95%) выделяется масло, содержащее по данным спектров ПМР и тонкослойной хроматографии 2,4-динитро-3-метил-1-этокси-1,3-бутадиев (23), синтез которого является результатом нуклеофильного присоединения этанола к динитродисеновой системе аддукта (1а) с последующим раскрытием цикла [11].

Полученные данные свидетельствуют о том, что входящие во вторую группу доноры X^2 вызывают трансформацию тринитротииолен-1,1-диоксида (1) по двум направлениям А и Б и образуют в растворе неустойчивые комплексы (16-22), диссоциация которых в спиртовом растворе сопровождается процессами нуклеофильного присоединения и элиминирования SO_2 .

К третьей группе исследованных доноров относятся соли никотиновой кислоты. УФ спектры растворов, полученных при смешении продукта (1) с никотинатом калия или натрия в этаноле, содержат полосу при 370 нм, соответствующую поглощению аниона 3-метил-2,4-динитротииолен-1,1-диоксида [12] в его калиевой и натриевой солях (24,25). Нитронаты (24,25) выделяли из реакционных растворов и препаративно. Полученный результат свидетельствует о том, что в щелочной среде, способствующей альтернативной трансформации тринитротииолен-1,1-диоксида (1) по пути Б [11], образование целевых комплексов невозможно.

В целом, проведенные исследования показали, что взаимодействие тринитротииолен-1,1-диоксидов с производными пиридина и пиримидина приводит к синтезу молекулярных комплексов, в которых роль акцептора выполняет электронодефицитный цикл динитротииолен-1,1-диоксида. Пространственное строение доноров существенно сказывается на эффективности внутримолекулярных донорно-акцепторных взаимодействий и стабильности комплексов: стерическая перегруженность способствует их легкой диссоциации, высвобождаясь при этом молекула динитротииолен-1,1-диоксида является активным субстратом в реакции присоединения спирта как О-нуклеофила.

Библиография

1. Miller R.E., Wynne-Jones F.K. // J. Chem. Soc. 1959. N 7-8. P.2375-2384.
2. Hidaway A.M., Nassar A.M.G., Issa R.M. // Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 1977. Vol. 92, N 3. P. 263-270.
3. Issa R.M., El-Essaway M.M. // J. Phys. Chem. (Leipzig). 1973. Vol. 253. N 1-2. P. 96-104.
4. Clapp L.B., Brown J.F., Zetfel L. // J. Org. Chem. 1950. Vol. 15. N 5. P. 1043-1047.
5. Poradowska H., Czuba W., Lorenz K., Chyla A. // Roszniki Chemii. 1976. Vol.50, N 5. P.833-843.
6. Milliken R.S. // J. Am. Chem. Soc. 1952. Vol.74. N 4. P.811-815.
7. Ghosh B., Basu S. // J. Chim. Phys. Physiochim.Biol. 1968. Vol 65. N 4. P.676-678.
8. Берестовицкая В.М., Ефремова И.Е., Хлыгин А.Л., Беркова Г.А., Поздняков В.П., Гамазин Д.А. // ЖОрХ. 1996. Т. 32. Вып. 1. С. 152-153.
9. Ефремова И.Е., Берестовицкая В.М., Лапшина Л.В., Фельгендлер А.В., Непомнящая Н.Б. // ЖОрХ. 1998. Т. 34. Вып. 7. С. 1117-1118.
10. Берестовицкая В.М., Ефремова И.Е., Пивоваров А.Б., Лапшина Л.В., Непомнящая Н.Б. // ЖОрХ. 1998. Т. 34. Вып. 7. С. 1119-1120.
11. Хлыгин А.Л. Поведение 3-метил-2,2,4-тринитро-3-тиолен-1,1-диоксида в реакциях с O- и N-нуклеофилами: Дис. ... канд.хим. наук: 02.00.03. СПб., 1997. 134 с.
12. Ефремова И.Е., Хлыгин А.Л., Беркова Г.А., Берестовицкая В.М. // ЖОрХ. 1996. Т.32. Вып. 1. С. 150-151.