ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2019, том 55, № 11, с. 1768–1772

УДК 547.46’052

СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИННАМИЛИДЕНПРОИЗВОДНЫХ ТРИМЕРА МАЛОНОНИТРИЛА

© 2019 г. И. Н. Бардасов[a, *], А. Ю. Алексеева[a], Н. П. Дианов[a], А. А. Михайлов[b], О. В. Ершов[a]

[a] *ФГБОУ ВО «Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова», 428015, Россия, г. Чебоксары, Московский пр. 15*

[b] *ФГБУН «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН», 119991, Россия, г. Москва, Ленинский пр. 31*

**e-mail: bardasov.chem@mail.ru*

Поступила в редакцию 08 мая 2019 г.
После доработки 11 сентября 2019 г.
Принята к публикации 13 сентября 2019 г.

Калиевые соли циннамилиденпроизводных тримера малононитрила были получены в результате взаимодействий тримера малононитрила и производных коричного альдегида. Исследование оптических свойств показало, что поглощение полученных солей в зависимости от заместителя находится в диапазоне 358–460 нм. Твердофазная флуоресценция с максимумом эмиссии при 458–460 нм практически не зависит от природы заместителя и обусловлена тетрацианопропенидным фрагментом.

Ключевые слова: тример малононитрила, реакция Кнёвенагеля, полициано-анионы.

DOI: 10.1134/S0514749219110156

Полициано-анионы (рис. 1), от простого трицианометанида $(TCM)^-$ до более сложного 2-дицианометилен-1,1,3,3-тетрацианопропандиида $(TCPD)^{2-}$, демонстрируют уникальные электронные и магнитные свойства, такие как сверхпроводимость и ферромагнетизм [1, 2].

Особый интерес представляют полициано-анионы, содержащие 1,1,3,3-тетрацианопропенидный фрагмент. Их соли могут быть применены для создания материалов с термо- и фотохромными [3], полупроводниковыми [4] и фотомагнитными свойствами [3, 5]. Более того, 1,1,3,3-тетрацианопропениды являются предшественниками для синтеза различных пяти- и шестичленных гетероциклов [6–10].

Цианогруппа часто выступает в качестве акцепторного компонента в донорно-акцепторных

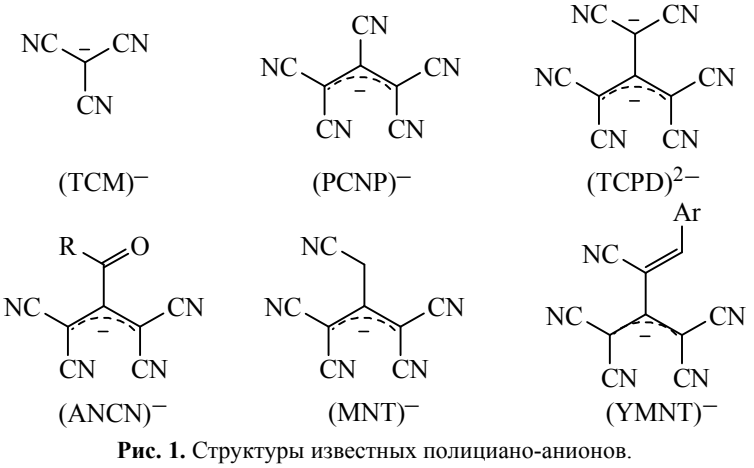
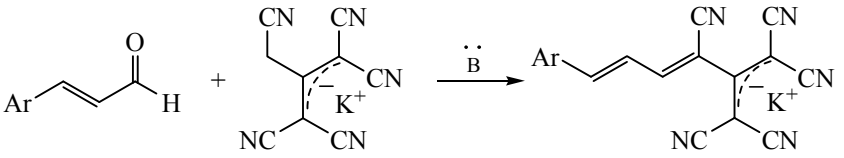


Рис. 1. Структуры известных полициано-анионов.

Схема 1.



2a–e **1** **3a–e**

Ar = Ph (**a**), 2-$MeOC_6H_4$ (**b**), 4-$MeOC_6H_4$ (**c**), 2-$O_2NC_6H_4$ (**d**), 4-$(CH_3)_2NC_6H_4$ (**e**).

хромофорах [11–16]. Важным этапом в создании хромофоров является введение в молекулу высококонъюгированной π-связующей системы. Метод синтеза (*Z*)-4-арил-1,1,3-трициано-2-(дицианометилен)бут-3-ен-1-идов ($YMNT^-$) [17] заключался в вовлечении ароматических альдегидов в реакцию Кнёвенагеля с калиевой солью тримера малононитрила (**1**) [18]. Целью настоящей работы было получение соединений с более длинной цепью сопряжения и использование замещенных *транс*-коричных альдегидов **2a–e** в аналогичной реакции (схема 1).

Реакцию проводили при комнатной температуре с добавлением эквимолярного количества пиперидина, в результате (3*Z*,5*E*)-6-арил-2-(дицианометилен)-1,1,3-трицианогекса-3,5-диен-1-иды калия **3a–e** были выделены с выходом 68–85%. Обнаружено, что неперекристаллизованный продукт, по данным ЯМР, представляет собой смесь (3*Z*,5*E*)- и (3*Z*,5*Z*)-изомеров, но после перекристаллизации присутствует лишь (3*Z*,5*E*)-изомер. Предполагаем, что во время перекристаллизации, наравне с очисткой от посторонних примесей, происходит изомеризация в более выгодную структуру (3*Z*,5*E*)-изомера, что объясняет полное отсутствие в дальнейшем (3*Z*,5*Z*)-изомера.

Структуры соединений **3a–e** были подтверждены с помощью ЯМР ^1H, ^{13}C и ИК спектроскопии и масс-спектрометрии. В ИК спектрах присутствуют полосы поглощения из-за сопряженной цианогруппы при 2191–2220 $см^{-1}$ и C=C связей при 1587–1606 $см^{-1}$. В спектрах ЯМР ^1H присутствуют сигналы арильных заместителей и AMX системы протонов CH при 6.92–7.83 м.д. с константой спин-спинового взаимодействия $^3J \approx 11$ Гц, что соответствует *транс*-конфигурации (3*Z*,5*E*).

Синтезированные соединения **3a–e** представляют собой кристаллические вещества, окраска которых, в зависимости от заместителя, варьируется от красной до темно-фиолетовой, хорошо растворимые в ацетонитриле и ДМСО, а также в воде при нагревании. Также было обнаружено, что соединения **3a–e** обладают флуоресценцией в твердом состоянии, но в растворах флуоресценция пропадает. Установлено, что спектры поглощения соединений **3a–e** в воде представлены двумя максимумами (см. таблицу, рис. 2), при этом положение одного остается практически неизменным, а другого – меняется в зависимости от природы заместителя в кольце. Наличие электронодонорных групп приводит к батохромному сдвигу этого максимума, особенно сильное смещение до 460 нм наблюдается в случае соединения **3e**, замещенного диметиламиногруппой. Наличие акцепторной нитрогруппы сдвигает максимум в сторону более коротких волн, так что оба максимума сливаются в один.

Оптические свойства соединений **3**.

Соединение	$\lambda_{абс}$, нм	$A_{макс}$	$\varepsilon_{макс}$	$\lambda_{флуо}$, нм[а]	R.I.[б]
3a	325, 358	0.22941, 0.22894	22941, 22894	459	1
3b	322, 384	0.25005, 0.23367	22806, 21311	459	0.61
3c	321, 389	0.21624, 0.37278	18425, 31765	460	0.56
3d	325	0.18434	18581	459	1
3e	318, 460	0.16352, 0.24801	16396, 24867	458	0.54

[а] Максимум испускания твердофазной флуоресценции.
[б] Интенсивность твердофазной флуоресценции относительно соединения **3a**.

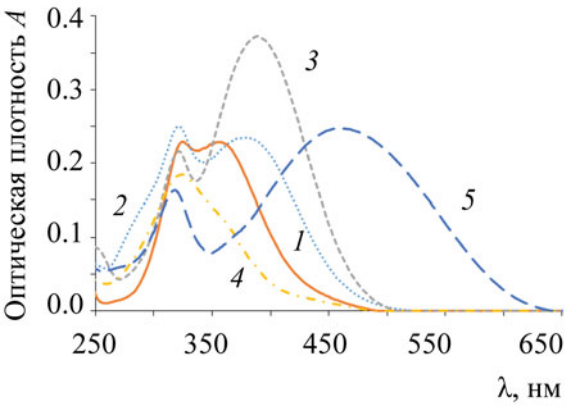


Рис. 2. Спектры поглощения соединений **3**.

Интенсивность твердофазной флуоресценции и положение максимумов соединений **3a–e**, напротив, не зависят от природы заместителей (см. таблицу) и, скорее всего, обусловлены 1,1,3,3-тетрацианопропенидным фрагментом, который не находится в сопряжении с остальной частью молекулы.

Таким образом, синтезирован ряд полицианоанионов, содержащих 1,1,3,3-тетрацианопропенидный фрагмент. В дальнейшем планируется использовать их в качестве исходных соединений для каскадных реакций гетероциклизации, а также изучить возможность применения данных анионов в качестве хемосенсоров на ионы различных металлов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры зарегистрированы на Фурье-спектрометре ФСМ-1202 в тонком слое (суспензия в вазелиновом масле). Спектры ЯМР ^{1}H зарегистрированы на спектрометре Bruker DRX-500 (США) в ДМСО-d_6, внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры записаны на приборе Finnigan MATINCOS-50 (ионизация ЭУ, 70 эВ) (США). Элементный анализ выполнен на CHN-анализаторе vario Micro cube (Германия). Спектры поглощения сняты на спектрофотометре СФ-56 (Россия). Спектры флуоресценции сняты на приборе Флюорат®-02-Панорама (Россия). Температуры плавления определены на автоматическом приборе OptiMelt MPA100 (США). Контроль за ходом реакций и чистотой синтезированных соединений осуществлён методом ТСХ на пластинах Sorbfil ПТСХ-АФ-А-УФ (элюент EtOAc, проявление УФ-облучением, парами иода и термическим разложением). Тример малононитрила (**1**) был синтезирован из малононитрила по известной методике [18]. *транс*-Коричные альдегиды (99%), малононитрил (99%), пиперидин (осч) и изопропиловый спирт (абс.) являются коммерческими продуктами.

(3*Z*,5*E*)-6-Фенил-2-(дицианометилен)-1,1,3-трицианогекса-3,5-диен-1-ид калия (3a). Смесь 0.219 г (1 ммоль) калиевой соли тримера малононитрила (**1**), 0.132 г (1 ммоль) *транс*-коричного альдегида (**2a**) и 0.085 г (1 ммоль) пиперидина перемешивали в 10 мл изопропилового спирта при 50°C в течение 6 ч. После окончания реакции (ТСХ) реакционную массу охлаждали, осадок отфильтровывали, промывали небольшим количеством изопропилового спирта и дистиллированной воды. Перекристаллизовывали из дистиллированной воды. Выход 0.283 г (85%), т.пл. 291–292°C (разл.). ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 2193 (C≡N); 1601 (C=C). Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО-d_6), δ, м.д.: 7.19 д.д (1H, CH, *J* 15.3, 11.2 Гц), 7.42–7.47 м (4H, CH, C_6H_5), 7.66–7.72 м (3H, CH, C_6H_5). Масс-спектр, *m/z* ($I_{отн}$, %): 333 $[M]^+$ (7), 91 $[M – 242]^+$ (100). Найдено, %: C 64.76; H 2.49; N 21.10. $C_{18}H_8KN_5$. Вычислено, %: C 64.85; H 2.42; N 21.01. *M* 333.40.

Соединения **3b–e** получали аналогично.

(3*Z*,5*E*)-6-(2-Метоксифенил)-2-(дицианометилен)-1,1,3-трицианогекса-3,5-диен-1-ид калия (3b). Выход 78%, т.пл. 255–256°C (разл.). ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 2220, 2194 (C≡N); 1589 (C=C). Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО-d_6), δ, м.д.: 3.89 с (3H, OCH_3), 7.02 т (1H, C_6H_4, *J* 7.2 Гц), 7.12 д (1H, C_6H_4, *J* 8.1 Гц), 7.29 д.д (1H, CH, *J* 15.4, 11.3 Гц), 7.41–7.46 м (1H, C_6H_4), 7.60 д (1H, CH, *J* 15.4 Гц), 7.69 д.д (1H, C_6H_4, *J* 7.7, 1.6 Гц), 7.72 д (1H, CH, *J* 11.2 Гц). Масс-спектр, *m/z* ($I_{отн}$, %): 131 $[M – 232]^+$ (100), 119 $[M – 244]^+$ (32). Найдено, %: C 62.68; H 2.68; N 19.19. $C_{19}H_{10}KN_5O$. Вычислено, %: C 62.79; H 2.77; N 19.27. *M* 363.42.

(3*Z*,5*E*)-6-(4-Метоксифенил)-2-(дицианометилен)-1,1,3-трицианогекса-3,5-диен-1-ид калия (3c). Выход 83%, т.пл. 301–302°C (разл.). ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 2220, 2191 (C≡N); 1592 (C=C). Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО-d_6), δ, м.д.: 3.82 с (3H, OCH_3), 7.02 д (2H, C_6H_4, *J* 8.7 Гц), 7.06 д.д (1H, CH, *J* 15.2, 11.3 Гц), 7.40 д (1H, CH, *J* 15.2 Гц), 7.63 д (1H, CH, *J* 11.3 Гц), 7.67 д (1H, C_6H_4, *J* 8.7 Гц). Масс-спектр, *m/z* ($I_{отн}$, %): 131 $[M – 232]^+$ (34), 119 $[M – 244]^+$ (18). Найдено, %: C 62.67; H 2.86; N 19.16. $C_{19}H_{10}KN_5O$. Вычислено, %: C 62.79; H 2.77; N 19.27. *M* 363.42.

(3*Z*,5*E*)-6-(2-Нитрофенил)-2-(дицианометилен)-1,1,3-трицианогекса-3,5-диен-1-ид калия (3d). Выход 72%, т.пл. 237–238°C (разл.). ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 2196 (C≡N); 1606 (C=C). Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО-d_6), δ, м.д.: 7.21 д.д (1H, CH, *J* 15.1, 11.2 Гц), 7.65–7.73 м (2H, CH, C_6H_4), 7.79 т (1H, C_6H_4, *J* 7.7 Гц), 7.83 д (1H, CH, *J* 11.2 Гц), 8.05–8.09 м (2H, C_6H_4). Масс-спектр, *m/z* ($I_{отн}$, %): 161 $[M - 217]^+$ (12), 133 $[M - 245]^+$ (38), 122 $[M - 256]^+$ (27). Найдено, %: C 57.26; H 1.92; N 22.09. $C_{18}H_7KN_6O_2$. Вычислено, %: C 57.14; H 1.86; N 22.21. *M* 378.39.

(3*Z*,5*E*)-6-(4-Диметиламинофенил)-2-(дицианометилен)-1,1,3-трицианогекса-3,5-диен-1-ид калия (3e). Выход 68%, т.пл. 262–263°C (разл.). ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 2220, 2191 (C≡N); 1587 (C=C). Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО-d_6), δ, м.д.: 3.02 с [6H, $N(CH_3)_2$], 6.75 д (2H, C_6H_5, *J* 8.9 Гц), 6.92 д.д (1H, CH, *J* 15.0, 11.5 Гц), 7.34 д (1H, CH, *J* 15.0 Гц), 7.53 д (2H, C_6H_5, *J* 8.9 Гц), 8.58 д (1H, CH, *J* 11.5 Гц). Масс-спектр, *m/z* ($I_{отн}$, %): 145 $[M - 231]^+$ (38). Найдено, %: C 63.67; H 3.58; N 22.20. $C_{20}H_{13}KN_6$. Вычислено, %: C 63.81; H 3.48; N 22.32. *M* 376.46.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование проведено в рамках гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых МК-2166.2019.3 (соглашение № 075-15-2019-383).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ishiguro T., Yamaji K., Saito G. *Organic Superconductors*. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, **1998**. doi 10.1007/978-3-642-58262-2
2. Boča R., Gembický M., Herchel R., Haase W., Jäger L., Wagner C., Ehrenberg H., Fuess H. *Inorg. Chem*. **2003**, *42*, 6965. doi 10.1021/ic034725q
3. Dupouy G., Triki S., Marchivie M., Cosquer N., Gómez-García C.J., Pillet S., Bendeif E.-E., Lecomte C., Asthana S., Létard J.-F. *Inorg. Chem*. **2010**, *49*, 9358. doi 10.1021/ic101038z
4. Sekizaki S., Tada C., Yamochi H., Saito G. *J. Mater. Chem*. **2001**, *11*, 2293. doi 10.1039/b105340j
5. Dupouy G., Marchivie M., Triki S., Sala-Pala J., Gómez-García C.-J., Pillet S., Lecomte C., Létard J.-F. *Chem. Comm*. **2009**, 3404. doi 10.1039/b902339a
6. Grigor'ev A.A., Karpov S.V., Kayukov Ya.S., Belikov M.Yu., Nasakin O.E. *Tetrahedron Lett*. **2015**, *56*, 6279. doi 10.1016/j.tetlet.2015.09.130
7. Khil A.M., Kaminskii V.A., Slabko O.Yu., Kachanov A.V., Gerasimenko A.V. *J. Heterocycl. Chem*. **2014**, *52*, 688. doi 10.1002/jhet.2157
8. Карпов С.В, Каюков Я.С., Бардасов И.Н., Каюкова О.В., Ершов О.В., Насакин О.Е. *ЖОрХ*. **2011**, *47*, 412. [Karpov S.V., Kayukov Y.S., Bardasov I.N., Kayukova O.V., Ershov O.V., Nasakin O.E. *Russ. J. Org. Chem*. **2011**, *47*, 405.] doi 10.1134/s1070428011030134
9. Карпов С.В, Каюков Я.С., Бардасов И.Н., Ершов О.В., Насакин О.Е., Каюкова О.В. *ЖОрХ*. **2011**, *47*, 1144. [Karpov S.V., Kayukov Y.S., Bardasov I.N., Ershov O.V., Nasakin O.E., Kayukova O.V. *Russ. J. Org. Chem*. **2011**, *47*, 1161.] doi 10.1134/s1070428011080070
10. Карпов С.В, Каюков Я.С., Бардасов И.Н., Каюкова О.В., Липин К.В., Насакин О.Е. *ЖОрХ*. **2011**, *47*, 1467. [Karpov S.V., Kayukov Y.S., Bardasov I.N., Kayukova O.V., Lipin K.V., Nasakin O.E. *Russ. J. Org. Chem*. **2011**, *47*, 1492.] doi 10.1134/s107042801110006x
11. Kato S., Diederich F. *Chem. Comm*. **2010**, *46*, 1994. doi 10.1039/b926601a
12. Jeux V., Segut O., Demeter D., Alévêque O., Leriche Ph., Roncali J. *ChemPlusChem*. **2015**, *80*, 697. doi 10.1002/cplu.201402386
13. Ershov O.V., Ievlev M.Yu., Belikov M.Yu., Naidenova A.I., Maksimova V.N., Tafeenko V.A. *RSC Adv*. **2017**, *7*, 34886. doi 10.1039/c7ra06217f
14. Chunikhin S.S., Ershov O.V., Ievlev M.Yu., Belikov M.Yu., Tafeenko V.A. *Dyes Pigments*. **2018**, *156*, 357. doi 10.1016/j.dyepig.2018.04.024
15. Bardasov I.N., Alekseeva A.U., Chunikhin S.S., Tafeenko V.A., Ershov O.V. *Tetrahedron Lett*. **2017**, *58*, 3919. doi 10.1016/j.tetlet.2017.08.076
16. Bardasov I.N., Alekseeva A.U., Chunikhin S.S., Shishlikova M.A., Ershov O.V. *Tetrahedron Lett*. **2019**, *60*, 1170. doi 10.1016/j.tetlet.2019.03.054
17. Bardasov I.N., Alekseeva A.U., Tafeenko V.A., Ershov O.V. *Tetrahedron Lett*. **2017**, *58*, 4003. doi 10.1016/j.tetlet.2017.09.012
18. Kelly R.B., Slomp G., Caron E.L. *J. Org. Chem*. **1965**, *30*, 1036. doi 10.1021/jo01015a020

Synthesis and Optical Properties of Cinnamylidene Derivatives of the Malononitrile Trimer

I. N. Bardasov[a, *], A. U. Alekseeva[a], N. P. Dianov[a], A. A. Mikhaylov[b], and O. V. Ershov[a]

[a] *I.N. Ul'yanov Chuvash State University, 428015, Russia, Cheboksary, Moskovskii pr. 15*

[b] *Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, 119991, Russia, Moscow, Leninsky pr. 31*

**e-mail: bardasov.chem@mail.ru*

Received May 8, 2019; revised September 11, 2019; accepted September 13, 2019

The potassium salts of cinnamylidene derivatives of the malononitrile trimer were obtained as a result of reactions of the malononitrile trimer and derivatives of cinnamaldehyde. The study of optical properties showed that the absorption of the obtained salts, depending on the substituent, is in the range of 358–460 nm. Solid-state fluorescence with an emission maximum at 458–460 nm is practically independent of the nature of the substituent and is due to the tetracyanopropene fragment.

Keywords: malononitrile trimer, Knoevenagel reaction, polycyano-anions