

А. Ю. Кошечая, В. А. Стародуб, Д. Фенске^а

ПИРИДИЛЗАМЕЩЕННЫЕ [1,3]ДИТИОЛО[4,5-*b*][1,4]ДИТИИН-2-ТИОНЫ

Циклоприсоединением 2-этилпиридина к 4,5-дигидро-1,3-дитиолтриону (изотриондитиолу) впервые получен 5-(2-пиридил)[1,3]дитиоло[4,5-*b*][1,4]дитиин-2-тион. Проведено исследование этого тиона, 5-(2-пиридил)- и 5-(4-пиридил)-5,6-дигидро[1,3]дитиоло[4,5-*b*][1,4]дитиин-2-тионов методами масс-спектрологии, а также при помощи ИК, УФ, ЯМР ¹H и ¹³C спектров. Определена кристаллическая и молекулярная структура 5-(2-пиридил)-5,6-дигидро[1,3]дитиоло[4,5-*b*][1,4]дитиин-2-тиона.

Ключевые слова: 4,5-дигидро-1,3-дитиолтрион (изотриондитиол), 5-(2-пиридил)-[1,3]дитиоло[4,5-*b*][1,4]дитиин-2-тион, 5-(2-пиридил)-5,6-дигидро[1,3]дитиоло[4,5-*b*][1,4]дитиин-2-тион, 5-(4-пиридил)-5,6-дигидро[1,3]дитиоло[4,5-*b*][1,4]дитиин-2-тион, ИК, ЯМР ¹H и ¹³C спектры, РСА.

4,5-Дигидро-1,3-дитиолтрион, или изотриондитиол (dmit), широко используется для получения производных тетрагидрофульвалена – компонентов синтетических металлов и сверхпроводников [1–3], а также многочисленных моно- и полиядерных металлокомплексов [4, 5], на основе которых получены синтетические металлы и сверхпроводники. В последние годы проявляется интерес и к химии комплексов на основе 4,5-этилендитио-1,3-дитиол-2-тиона (C₅H₄S₅) [6–8]. В этой связи интересна работа Бехера с сотрудниками [9] по функционализации dmit алкилпиридилными группами. Метод Бехера дает возможность получить производные dmit, содержащие два алкилпиридилных заместителя в положениях 4 и 5. Так, при реакции комплекса [(H₅C₂)₄N]₂[Zn(dmit)₂] с 2-винилпиридином получен 4,5-бис(2-пиридилэтилсульфанил)-1,3-дитиол-2-тион (**1**).

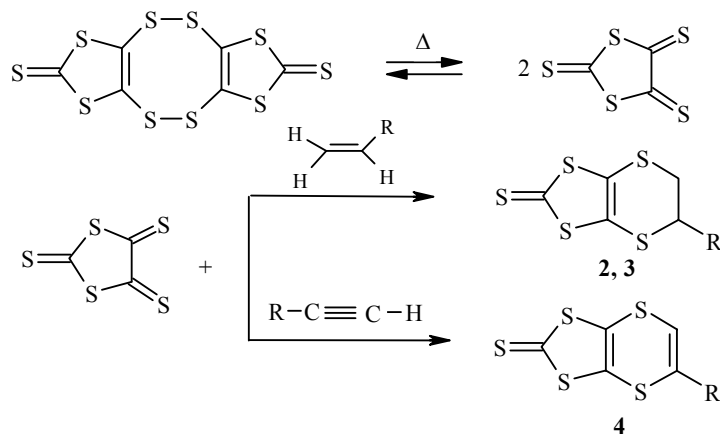
Возможен и другой путь реакции. В работе [10] описаны 4,5-(2-пиридилэтилендитио)-1,3-дитиол-2-тион (**2**) и 4,5-(4-пиридилэтилендитио)-1,3-дитиол-2-тион (**3**) – продукты циклоприсоединения к изотриондитиолу 2- и 4-винилпиридина соответственно. Такие соединения представляют значительный интерес как лиганды в полиядерных комплексах и кластерах.

Описан способ получения замещенных 4,5-этилендитио-1,3-дитиол-2-тионов, основанный на обнаруженной авторами работ [10, 11] реакции изотриондитиола, которому они приписали полимерную структуру (C₃S₅)_x, с алкенами. Как нами установлено [12], изотриондитиол, синтезированный путем окисления раствора изотриондитиолат натрия Na₂C₃S₅ в ДМФА метанольным раствором иода при 0 °С, имеет димерную структуру – C₆S₁₀, что соответствует рентгеноструктурным данным [13] и позволяет предполагать возможность реакции изотриондитиола с алкенами по типу реакции Дильса–Альдера (схема 1).

В связи с этим целью данной работы является исследование продуктов конденсации изотриондитиола с 2- и 4-винилпиридинами, полученными

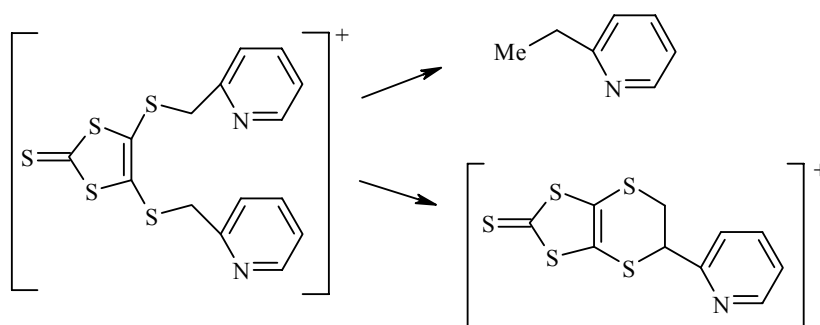
по методу О. Нейланда и Бехера, а также с 2-этилпиридином. В последнем случае образуется бициклическая сопряженная система.

Схема 1



В масс-спектре соединения **1** наблюдается пик молекулярного иона m/z 408 ($I_{\text{отн}}$, 16%) с соответствующим изотопным распределением для ^{32}S , ^{33}S и ^{34}S , пик молекулярного иона соединения **2**, образующегося в результате фрагментации (схема 2), а также пики производных пиридина с m/z : 107 $[\text{C}_7\text{H}_9\text{N}]^+$ (14), 106 $[\text{C}_7\text{H}_8\text{N}]^+$ (98.7) и 105 $[\text{C}_7\text{H}_7\text{N}]^+$ (100). В масс-спектрах соединений **2** и **3** наблюдаются пики молекулярных ионов 301.1 (100); основные осколочные ионы – $[\text{S}_n]^+$, $n = 1-8$ (12–18); $[\text{CS}_2]^+$ (100) и $[\text{CS}]^+$ (20). Масс-спектр сопряженного соединения **4** содержит пик молекулярного иона 299 (100).

Схема 2

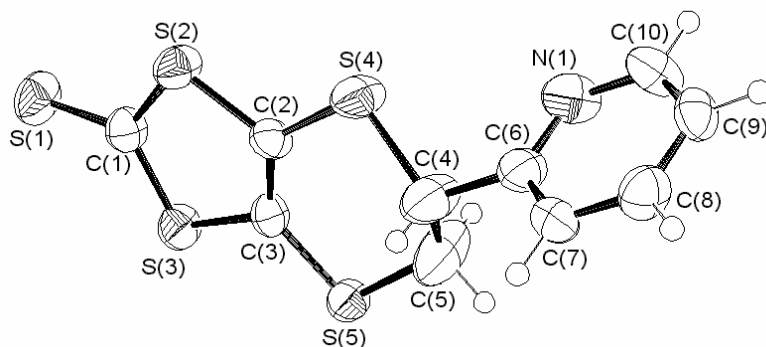


В ИК спектрах соединений **2–4** полосы валентных колебаний $\nu(\text{C}=\text{S})$ наблюдаются, соответственно, при 1059 (**2**), 1065 (**3**) и 1075 cm^{-1} (**4**). Полосу при 1259 cm^{-1} в спектре соединения **4**, отсутствующую в спектрах соединений **2** и **3**, можно отнести к колебаниям связи $\text{HC}=\text{CRu}$. Согласно

[14], полоса ν (C=C) колебаний наблюдается в дитиолатных соединениях в области 1250–1550 см^{-1} . Прочие интенсивные полосы в спектрах соединений **2–4** относятся к валентным колебаниям пиридинового цикла (1420–1600 см^{-1}) и к деформационным колебаниям связей C–H [15].

В электронных спектрах наблюдаются два максимума поглощения в интервалах 392–408 и 255–270 нм, которые можно отнести к фрагменту C_3S_5 (их положение и интенсивности в соединениях **2–4** практически одинаковы) и пиридилному заместителю соответственно [16]. Таким образом, пиридилный и изотритиондитиольный фрагменты слабо взаимодействуют даже в сопряженной системе **4**. Причина этого в случае соединений **2** и **3** очевидна; в соединении **4** это, возможно, объясняется заметным диэдрическим углом между плоскостями этих фрагментов. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C однозначно подтверждают правильность предложенных структур соединений **2–4** (см. экспериментальную часть).

Сделанные выводы подтверждены с помощью рентгеноструктурного анализа, выполненного для кристаллов соединения **2** (рисунок, табл. 1, 2).



Нумерация атомов и эллипсоиды тепловых колебаний (уровень вероятности 50%) в структуре соединения **2**

Как видно из рисунка, фрагмент C_3S_5 практически плоский, пиридилный радикал повернут по связи C(4)–C(6) на угол $69.12(8)^\circ$. Длины связей C–C и C–S фрагмента C_3S_5 (табл. 1) находятся в интервалах, характерных для изотритиондитиолов [17, 18]. Молекула состоит из двух плоских фрагментов – изотритиондитиолового (атомы S(1)–S(5), C(1)–C(3), среднеквадратическое отклонение 0.04 Å) и пиридинового (C(6)–C(10), N(1), среднеквадратическое отклонение 0.008 Å). Длины связей, валентные углы и ориентация эллипсоидов тепловых колебаний в этиленовой группировке свидетельствуют о разупорядочении атомов C(4) и C(5). При упаковке молекул в кристалле образуются укороченные межмолекулярные контакты S(2)...S(2) $^{-x,3-y,1-z}$ – 3.44 и S(4)...H(7) $^{x,y+1,z}$ – 2.92 Å (ван-дер-ваальсовы радиусы S и H равны 1.84 и 1.16 Å соответственно [19]).

Т а б л и ц а 1

Длины связей (d) в структуре соединения 2

Связь	d , Å	Связь	d , Å
S(1)–C(1)	1.653(3)	S(2)–C(1)	1.708(3)
S(2)–C(2)	1.736(3)	S(3)–C(1)	1.722(3)
S(3)–C(3)	1.747(2)	S(4)–C(2)	1.745(3)
S(4)–C(4)	1.780(4)	S(5)–C(3)	1.739(3)
S(5)–C(5)	1.796(3)	C(2)–C(3)	1.336(4)
C(4)–C(5)	1.376(6)	C(4)–C(6)	1.518(4)
C(6)–N(1)	1.340(4)	C(6)–C(7)	1.370(4)
C(7)–C(8)	1.356(4)	C(8)–C(9)	1.362(4)
C(9)–C(10)	1.370(4)	C(10)–N(1)	1.332(4)

Т а б л и ц а 2

Валентные углы (ω) в структуре соединения 2

Угол	ω , град.	Угол	ω , град.
C(1)–S(2)–C(2)	97.33(13)	C(1)–S(3)–C(3)	97.40(12)
C(2)–S(4)–C(4)	101.32(15)	C(3)–S(5)–C(5)	100.28(16)
S(1)–C(1)–S(2)	123.49(18)	S(1)–C(1)–S(3)	123.35(16)
S(2)–C(1)–S(3)	113.16(15)	C(3)–C(2)–S(2)	116.78(19)
C(3)–C(2)–S(4)	128.7(2)	S(2)–C(2)–S(4)	114.50(15)
C(2)–C(3)–S(5)	128.96(19)	C(2)–C(3)–S(3)	115.2(2)
S(5)–C(3)–S(3)	115.84(14)	C(5)–C(4)–C(6)	116.2(4)
C(5)–C(4)–S(4)	119.2(3)	C(6)–C(4)–S(4)	107.1(2)
C(4)–C(5)–S(5)	122.1(3)	N(1)–C(6)–C(7)	122.8(3)
N(1)–C(6)–C(4)	117.2(3)	C(7)–C(6)–C(4)	120.0(3)
C(8)–C(7)–C(6)	119.2(3)	C(7)–C(8)–C(9)	119.4(3)
C(8)–C(9)–C(10)	118.1(2)	N(1)–C(10)–C(9)	124.0(3)
C(10)–N(1)–C(6)	116.4(3)		

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры регистрировали на спектрометре Specord IR-75 в интервале 400–4000 см^{-1} . Образцы готовили прессованием в виде таблеток KBr. Масс-спектры получали на приборе MAT 8200 при энергии ионизирующих электронов 70 эВ. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C получены на спектрометре фирмы Bruker AC 250 и Avance 400 (рабочие частоты 400 и 100 МГц). Внутренний стандарт TMS. Элементный анализ выполнен на автоматическом приборе Vario EL фирмы Elementar. Электронные спектры поглощения регистрировали на приборе Hitachi U 3210 в интервале 200–750 нм в ацетонитриле.

Рентгеноструктурное исследование кристаллов проведено на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker P4 (MoK α , графитовый монохроматор). Измерение интенсивностей выполнено методом ω -сканирования в интервале углов $4^\circ \leq 2\theta \leq 64^\circ$. Всего измерено 8800 отражений, из которых 2769 независимых ($R_{\text{int}} = 0.078$) и 2053 наблюдаемых с $I > 2\sigma(I)$. Кристаллографические данные: $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NS}_5$, $M_r = 301.47$, $T = 293$ К, моноклинный, $P2_1/c$, $a = 11.600(2)$, $b = 6.0010(12)$, $c = 17.964(4)$ Å, $\beta = 108.27(3)^\circ$, $V = 1187.5(4)$ Å 3 , $Z = 4$, $d_{\text{выч}} = 1.686$ г/см 3 , $F(000) = 616$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.943$ мм $^{-1}$ · Å.

Структура решена прямым методом и уточнена полноматричным методом наименьших квадратов по F^2 в анизотропном приближении. Атомы водорода введены геометрически и уточнялись по модели *наездника* с $U_{\text{изо}} = 1.2 U_{\text{экв}}$ соответствующего углеродного атома. Окончательные показатели достоверности: $R = 0.080$, $wR = 0.243$ по наблюдаемым и $R = 0.102$, $wR = 0.276$ по всем независимым отражениям, $S = 1.00$.

Длины связей и валентные углы даны в табл. 1, 2. На рисунке показаны нумерация атомов, используемая при обсуждении рентгеноструктурных данных, и эллипсоиды тепловых колебаний в молекуле. Для выполнения расчетов и изготовления иллюстраций использованы программы SHELX-97 и Ortep-3 [20, 21].

4,5-Бис(2-пиридилэтилсульфанил)-1,3-дитиол-2-тион (1) получен по [9], ИК и ЯМР ^1H и ^{13}C спектры согласуются с данными работы [9].

5-(2-Пиридил)-5,6-дигидро[1,3]дитиоло[4,5-*b*][1,4]дитиин-2-тион (4,5-(2-пиридил-этилендитио)-1,3-дитиол-2-тион) (2). Получен по методу, описанному в [10], однако выход составил не 20, а 32%. Т. пл. 126 °С. УФ спектр (MeCN), λ_{max} , нм (lg ϵ): 408 (3.65), плечо 327, 308 (3.61), 257 (3.69). Спектр ЯМР ^{13}C (CD_2Cl_2), δ , м. д.: 35.30 (SCH $_2$); 49.74 (CHPy); 123.03 ($\text{C}_{(3)\text{пирид}}$); 123.75 ($\text{C}_{(5)\text{пирид}}$); 124.24 (C=C); 137.50 ($\text{C}_{(4)\text{пирид}}$); 150.25 ($\text{C}_{(6)\text{пирид}}$); 156.91 ($\text{C}_{(2)\text{пирид}}$); 208.88 (C=S).

5-(4-Пиридил)-5,6-дигидро[1,3]дитиоло[4,5-*b*][1,4]дитиин-2-тион (4,5-(4-пиридил-этилендитио)-1,3-дитиол-2-тиол) (3). Получен по методу, описанному в работе [10], однако, выход составил не 15, а 41%. Т. пл. 138 °С. УФ спектр (MeCN), λ_{max} , нм (lg ϵ): 406 (3.56), 268 (3.42). Спектр ЯМР ^{13}C (бензол- d_6), δ , м. д.: 34.98 (SCH $_2$); 47.16 (CHPy); 122.54 (C=C); 122.83 ($\text{C}_{(3)\text{пирид}}$, $\text{C}_{(5)\text{пирид}}$); 124.00 (C=C); 146.69 ($\text{C}_{(4)\text{пирид}}$); 151.92 ($\text{C}_{(2)\text{пирид}}$, $\text{C}_{(6)\text{пирид}}$); 207.87 (C=S).

5-(2-Пиридил)[1,3]дитиоло[4,5-*b*][1,4]дитиин-2-тион (4,5-(2-пиридилвинилендитио)-1,3-дитиол-2-тион) (4). К 0.5 г (1.27 ммоль) изотритиондитиола в 25 мл бензола добавляли 0.5 мл (5.14 ммоль) 2-этинилпиридина. Кипятят с обратным холодильником 17 ч. После охлаждения раствор фильтруют, растворитель упаривают на роторном испарителе. Выпавший порошкообразный осадок промывают ацетоном. Выход 0.57 г (75%). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1075 (C=S), 1427–1581 – пиридинный фрагмент. УФ спектр (MeCN), λ_{max} , нм (lg ϵ): 392 (2.94), 288 (2.98), 256 (3.12). Спектр ЯМР ^1H (бензол- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 6.84 (1H, с, HCS); 7.28 (1H, д. д. д., $J = 7.5$, $J = 4.8$, $J = 1$, $\text{H}_{(5)\text{пирид}}$); 7.30 (1H, д. д., $J = 7.5$, $J = 1$, $\text{H}_{(3)\text{пирид}}$); 7.60 (1H, д. т., $J = 8$ и $J = 1$, $\text{H}_{(4)\text{пирид}}$); 8.60 (1H, д. д., $J = 4.8$ и $J = 1$, $\text{H}_{(6)\text{пирид}}$). Спектр ЯМР ^{13}C (бензол- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 120.05 ($\text{C}_{(3)\text{пирид}}$); 121.5 ($\text{C}_{(6)}$); 122.67 ($\text{C}_{(5)\text{пирид}}$); 123.89 ($\text{C}_{(3a)}$ или $\text{C}_{(7a)}$); 137.18 ($\text{C}_{(4)\text{пирид}}$); 142.2 ($\text{C}_{(5)}$); 149.84 ($\text{C}_{(6)\text{пирид}}$); 156.6 ($\text{C}_{(2)\text{пирид}}$); из-за низкого соотношения сигнал/шум сигналы C=S и $\text{C}_{(7a)}$ или $\text{C}_{(3a)}$ идентифицировать не удалось. Найдено, %: C 39.42; H 1.92; N 4.57. $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{NS}_5$. Вычислено, %: C 40.13; H 1.67; N 4.68.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A. Krief, *Tetrahedron*, **42**, 1209 (1986).
2. M. B. Nielsen, J. Becher, *Liebigs Ann./Recueil*, 2177 (1997).
3. N. Terkia-Derdra, R. Andreu, M. Salle, E. Levillain, J. Orduna, J. Garin, E. Orti, R. Viruela, R. Pou-Amerigo, *Chem. Eur. J.*, **6**, 1199 (2000).
4. A. E. Pullen, R. M. Olk, *Coord. Chem. Rev.*, **188**, 211 (1999).
5. N. Robertson, L. Cronin, *Coord. Chem. Rev.*, **227**, 93 (2002).
6. J. Dai, M. Munakata, L. P. Wu, T. Kuroda-Sowa, Y. Suenaga, *Inorg. Chim. Acta*, **258**, 65 (1997).
7. M. Munakata, L. P. Wu, T. Kuroda-Sowa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **70**, 1727 (1997).
8. Q. H. Wang, D. L. Long, J. S. Huang, *Polyhedron*, **17**, 3665 (1998).
9. J. Becher, A. Hazell, C. J. McKenzie, C. Vestergaard, *Polyhedron*, **19**, 665 (2000).
10. Wei Xu, Deqing Zhang, Hongxiang Li, Daoben Zhu, *J. Mater. Chem.*, **9**, 1245 (1999).
11. О. Я. Нейланд, Я. Я. Каценс, Я. Н. Крейцберга, *ЖОрХ*, **25**, 658 (1989).
12. В. А. Стародуб, В. П. Батулин, М. А. Оболенский, *Координац. химия*, **20**, 677 (1994).
13. C. P. Galloway, D. D. Doxsee, D. Fenske, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, X. Yang, *Inorg. Chem.*, **33**, 4537 (1994).
14. R. M. Olk, A. Roehr, J. Sieler, K. Koehler, W. Dietzsch, E. Hoyer, B. Olk, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **577**, 206 (1989).
15. Л. Беллами, *Инфракрасные спектры сложных молекул*, под ред. Ю. А. Пентина, Изд-во иностр. лит., Москва, 1963, 590 с.
16. Э. Штерн, К. Тиммонс, *Электронная абсорбционная спектроскопия в органической химии*, под ред. Ю. А. Пентина, Мир, Москва, 1974, 295 с.
17. Ph. J. Cox, S. M. S. V. Doidge-Harrison, *Acta Crystallogr.*, **C52**, 720 (1996).
18. Jie Dai, M. Munakata, Guo-qing Bian, Qing-feng Xu, T. Kuroda-Sowa, M. Maekawa, *Polyhedron*, **17**, 2267 (1998).
19. Ю. В. Зефилов, *Кристаллография*, **39**, 1025 (1994).
20. L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.*, **30**, 565 (1997).
21. G. M. Sheldrick, *SHELX-97. A program for crystal structure solving and refinement*. University of Göttingen, Germany, 1997. Release 97-2.

Харьковский национальный
университет им. В. Н. Каразина,
Харьков 61077, Украина
e-mail: vladimir.a.starodub@univer.kharkov.ua

Поступило в редакцию 11.02.2003
После доработки 22.11.2004

^aInstitut für Anorganische Chemie
der Universität Karlsruhe (TH),
Karlsruhe, Germany