

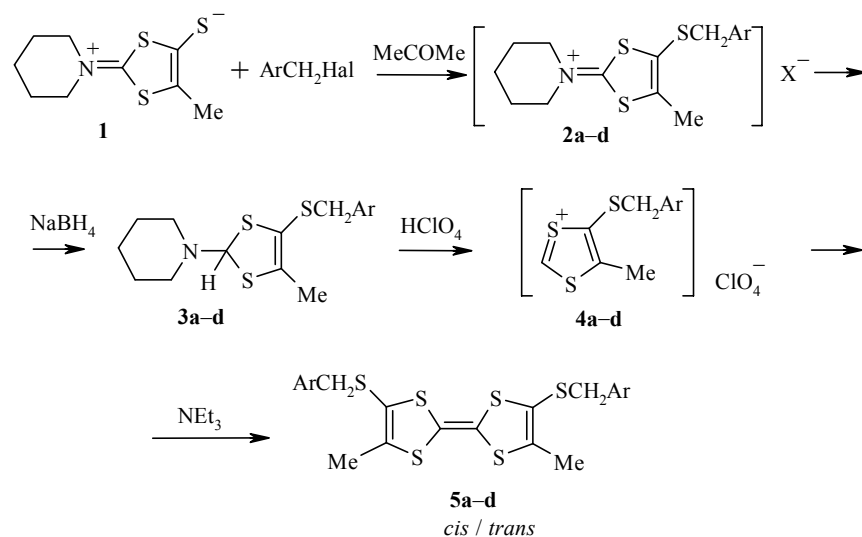
Г. Г. Абашев, Е. В. Шкляева, А. Г. Тенишев, Д. Н. Кориков^а

НОВЫЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ТЕТРАТИАФУЛЬВАЛЕНА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПЛЕНОК ЛЕНГМЮРА–БЛОДЖЕТТ

Для получения пленок Ленгмюра–Блоджетт синтезированы новые фторсодержащие тетрариафульвалены: тетра(2,3,5,6-тетрафторбензилтио)-, диметилди(2,3,4,5,6-пентафторбензилтио)-, диметилди(2,3,5,6-тетрафторбензилтио)-, диметилди[3,5-ди(трифторметил)бензилтио]- и диметилди-(2-фтор-4-бромбензилтио)тетрариафульвалены. Изучены их циклические вольтамперограммы, имеющие две обратимые волны одноэлектронного окисления. Синтезирован ряд новых фторсодержащих бензилтио- и бензоилтио-1,3-дитиол-2-тионов и -2-онов.

Ключевые слова: 1,3-дитиол-2-оны, 1,3-дитиол-2-тионы, фторзамещенные бензилтиотетрариафульвалены, циклическая вольтамперометрия.

В последнее время все большее внимание уделяется изучению электропроводящих свойств органических проводников на основе моно- и мультислоев, полученных по методу Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ-пленок). Такие проводящие ЛБ-пленки ранее получали на основе амфифильных производных 7,7,8,8-тетрацианохинодиметана (TCNQ) и тетрариафульвалена (ТТФ), содержащих длинные алифатические цепочки [1–3]. Однако в последнее время удалось получить пленки на основе производных ТТФ, не содержащих длинных цепей [4], причем их стабилизация осуществлялась добавлением алифатических кислот, таких, например, как арахидоновая [2–4]. В работах [2, 3] для получения проводящих пленок использовался тетра(бензилтио)тетрариафульвален, а в работе [5] – ди(метилтио)ди(бензилтио)тетрариафульвален. Замена водорода на фтор в бензильном радикале и влияние этой замены на стабильность ЛБ-пленок совершенно не исследованы, поэтому нами был получен ряд новых фторзамещенных бензилтиотетрариафульваленов. Синтез последних осуществлялся по схеме 1, исходя из мезоионной соли **1**, полученной по методикам, описанным в работах [6–9]. Алкилирование соли **1** проводилось фторзамещенными бензилхлоридами или бромидами в ацетоне при нагревании до исчезновения ее оранжевой окраски. Как правило, полученные хлориды (**2a,c** – масло, **2b,d** – кристаллы) можно использовать для дальнейших синтезов без очистки. Восстановление этих соединений наиболее эффективно протекает в среде ацетонитрила с использованием небольшого избытка боргидрида натрия. Образующиеся при этом 2-замещенные 1,3-дитиолы **3a–d** – маслообразные продукты, которые также можно использовать без предварительной очистки. Перхлораты 1,3-дитиолия **4a–d** – кристаллические продукты, разлагающиеся при нагревании.



2–5 **a** Ar = C₆F₅, **b** Ar = 2,3,5,6-F₄C₆H, **c** Ar = 3,5-(CF₃)₂C₆H₃, **d** Ar = 2-F,4-Br-C₆H₃;
2 a, b, d X = Cl, **c** X = Br

Синтезированные тетратиафульвалены **5a–d** выделены в виде смеси *цис*- и *транс*-форм и представляют собой оранжевые кристаллические вещества.

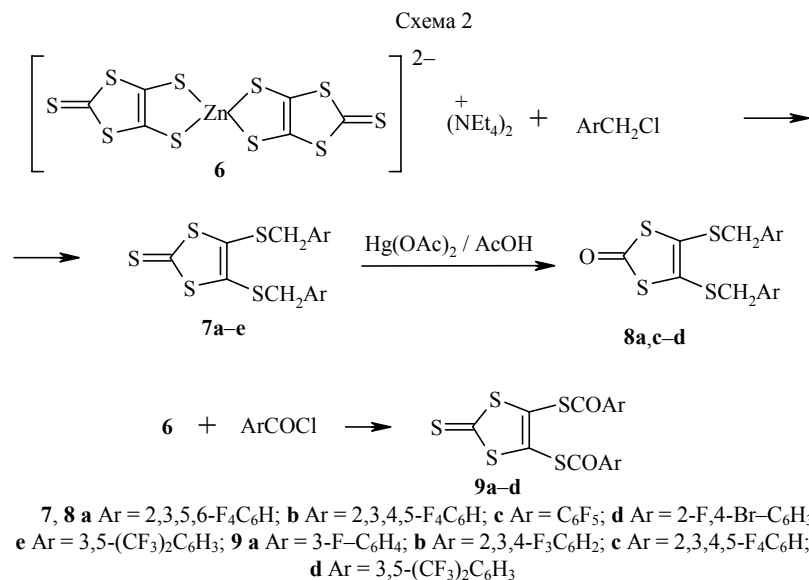
Алкилированием бис(1,3-дителиол-2-тион-4,5-дителиolato)цинката бис-тетраэтиламмония (**6**), полученного по методу работы [10], в ацетоне различными фторзамещенными бензилхлоридами синтезированы 4,5-ди(2,3,5,6-тетрафторбензилтио)-(**7a**), 4,5-ди(2,3,4,5-тетрафторбензилтио)-(**7b**), 4,5-ди(2,3,4,5,6-пентафторбензилтио)-(**7c**), 4,5-ди(2-фтор-4-бромбензилтио)-(**7d**) и 4,5-ди[3,5-ди(трифторметил)бензилтио]-1,3-дителиол-2-тион (**7e**) (см. схему 2). При нагревании с ацетатом ртути в течение 5–10 мин в уксусной кислоте они превращаются в 4,5-ди(2,3,5,6-тетрафторбензилтио)- (**8a**), 4,5-ди(2,3,4,5,6-пентафторбензилтио)- (**8c**), 4,5-ди(2-фтор-4-бромбензилтио)- (**8d**) и 4,5-ди[3,5-ди(трифторметил)бензилтио]-1,3-дителиол-2-он (**8e**) соответственно. Полученные кислородные производные при нагревании в триэтилфосфите не образуют соответствующих тетратиафульваленов.

Реакцией цинката **6** с фторзамещенными бензоилхлоридами (см. схему 2) получены также 4,5-ди(3-фторбензоилтио)- (**9a**), 4,5-ди(2,3,4-трифторбензоилтио)- (**9b**), 4,5-ди(2,3,4,5-тетрафторбензоилтио)- (**9c**) и 4,5-ди[3,5-ди(трифторметил)бензоилтио]-1,3-дителиол-2-тион (**9d**), которые не удалось перевести обычными методами в соответствующие тетратиафульвалены.

Характеристики синтезированных соединений

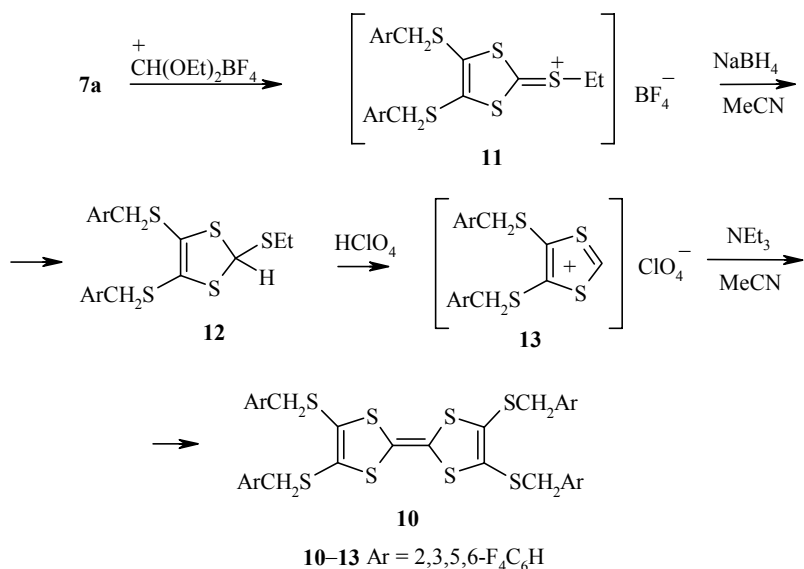
Соединение	Брутто-формула	Найдено S, % Вычислено S, %	Т. пл., °C	ИК спектр, ν , cm^{-1}	Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.
2b	$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{ClF}_4\text{NS}_3$	22.30 22.37	111–112		1.65 (6H, м, 3CH_2); 1.67 (3H, д, CH_3); 3.50 (2H, с, SCH_2); 4.53 (4H, м, 2NCH_2); 7.03 (1H, м, H_{Ar})
2d	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{BrFNS}_3$	21.07 21.14	162–163		1.84 (2H, с, CH_2); 1.96 (4H, м, 2CH_2); 2.02 (3H, с, CH_3); 4.00 (6H, м, 2NCH_2 , SCH_2); 7.30 (3H, м, H_{Ar})
3b	$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{F}_4\text{NS}_3$	24.25 24.32	88–89		1.45 (2H, м, CH_2); 1.57 (4H, м, 2CH_2); 2.52 (4H, м, 2CH_2); 2.02 (3H, с, CH_3); 3.97 (2H, с, SCH_2); 5.95 (1H, с, CH); 6.99 (1H, м, H_{Ar})
5a	$\text{C}_{22}\text{H}_{10}\text{F}_{10}\text{S}_6$	29.15 29.29	165–167		2.00 (6H, с, 2CH_3); 3.95 (4H, с, 2CH_2)
5b	$\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{F}_8\text{S}_6$	30.85 30.99	181–182		2.00 (6H, с, 2CH_3); 3.99 (4H, с, 2CH_2); 7.01 (2H, м, H_{Ar})
5c	$\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{F}_{12}\text{S}_6$	25.53 25.69	135–136		1.73 (6H, с, 2CH_3); 3.95 (4H, с, 2CH_2); 7.79 (2H, с, H_{Ar}); 7.70 (4H, с, H_{Ar})
5d	$\text{C}_{30}\text{H}_{12}\text{BrF}_2\text{S}_6$	28.55 28.69	157–159		1.75 (6H, м, 2CH_3); 3.85 (4H, с, 2SCH_2); 7.07 (2H, с, H_{Ar}); 7.23 (4H, м, H_{Ar})
7a	$\text{C}_{17}\text{H}_6\text{F}_8\text{S}_5$	30.58 30.68	101–102	1065 (C=S)	4.07 (4H, с, 2CH_2); 7.05 (2H, м, H_{Ar})
7b	$\text{C}_{17}\text{H}_6\text{F}_8\text{S}_5$	30.51 30.68	61–63	1063 (C=S)	4.01 (4H, с, 2CH_2); 7.00 (2H, м, H_{Ar})
7c	$\text{C}_{17}\text{H}_4\text{F}_{10}\text{S}_5$	28.62 28.70	78.5–79.5	1063 (C=S)	4.06 (4H, с, 2CH_2)

7d	$C_{17}H_{10}Br_2F_2S_5$	27.83 28.01	102-103	1069 (C=S)	3.93 (4H, c, 2CH ₂); 7.95 (4H, m, H _{Ar}); 7.09 (2H, m, H _{Ar})
7e	$C_{21}H_{10}F_{12}S_5$	24.53 24.64	172-173	1060 (C=S)	4.38 (4H, c, 2CH ₂); 7.99 (4H, c, H _{Ar}); 7.97 (2H, c, H _{Ar})
8a	$C_{17}H_6F_8OS_4$	25.28 25.32	86-87	1660 (C=O)	4.05 (4H, c, 2CH ₂); 7.05 (2H, m, H _{Ar});
8c	$C_{17}H_4F_{10}OS_4$	23.53 23.64	46-50	1663 (C=O)	4.03 (4H, c, 2CH ₂)
8d	$C_{17}H_{10}Br_2F_2OS_4$	22.97 23.05	Масло	1665 (C=O)	3.90 (4H, c, 2CH ₂); 7.91 (4H, m, H _{Ar}); 7.0 (2H, m, H _{Ar})
8e	$C_{21}H_{10}F_{12}OS_4$	20.10 20.21	79-80	1670 (C=O)	4.35 (4H, c, 2CH ₂); 8.37 (4H, c, H _{Ar}); 8.16 (2H, c, H _{Ar})
9a	$C_{17}H_8F_2O_2S_5$	36.10 36.22	131-132	1682 (C=O) 1085 (C=S)	7.50 (8H, m, H _{Ar})
9b	$C_{17}H_4F_6O_2S_5$	31.09 31.16	123-124	1685 (C=O) 1065 (C=S)	7.69 (2H, m, H _{Ar}); 7.16 (2H, m, H _{Ar})
9c	$C_{17}H_2F_8O_2S_5$	29.01 29.12	115-117	1675 (C=O) 1060 (C=S)	7.08 (2H, m, H _{Ar})
9d	$C_{21}H_6F_{12}O_2S_5$	23.50 23.62	153-155	1670 (C=O) 1065 (C=S)	8.16 (2H, c, H _{Ar}); 8.37 (4H, c, H _{Ar})
10	$C_{34}H_{12}F_{16}S_8$	26.02 26.15	159-161		2.05 (8H, c, 4CH ₂); 7.49 (4H, m, H _{Ar})



Из тиона **7a** по схеме 3 [11] был синтезирован тетра(2,3,5,6-тетрафторбензилио)тетрафульвален (**10**). Взаимодействием соединения **7a** с борфторидом диэтоксикарбения в хлористом метиле получен борфторид 2-этилтио-4,5-ди(2,3,5,6-тетрафторбензилио)-1,3-дитиоля (**11**). Последний был восстановлен боргидридом натрия в ацетонитриле до 2-этилтио-4,5-ди(2,3,5,6-тетрафторбензилио)-1,3-дитиоля (**12**), который при реакции с хлорной кислотой в эфире был превращен в перхлорат 4,5-ди(2,3,5,6-тетрафторбензилио)-1,3-дитиоля (**13**). Взаимодействием перхлората **12** с триэтиламином в ацетонитриле получен тетрафульвален (**10**), представляющий собой темно-красные иголки.

Схема 3



Данные циклической вольтамперометрии *

Соединение	$E_{1/2}^1$, В	$E_{1/2}^2$, В	Соединение	$E_{1/2}^1$, В	$E_{1/2}^2$, В
5a	0.55	0.89	Тетрафлуорэтилен	0.41	0.82 [12]
5b	0.53	0.89	Тетра(бензилтио)-		
5c	0.51	0.84	тетрафлуорэтилен	0.57	0.85 [3]
5d	0.48	0.82	Триметил(бензилтио)-		
10	0.69	0.94	тетрафлуорэтилен	0.27	0.81 [8]

*Вольтамперограммы получены в бензонитрильном растворе; электролит – перхлорат тетраэтиламмония ($c = 0.1$ моль/л); рабочий электрод – Pt; электрод сравнения – AgCl/Cl; скорость сканирования – 50 мВ/с; концентрация тетрафлуорэтиленов – 0.1 моль/л.

Характеристики синтезированных соединений представлены в табл. 1.

Поскольку соединения **2a,c**, **3a,c,d**, **4a-d**, **12**, **13** использовались в дальнейших синтезах без очистки, их характеристики в табл. 1 не приводятся.

Для оценки электронодонорных свойств синтезированных фторсодержащих тетрафлуорэтиленов получены циклические вольтамперограммы, на которых наблюдаются две обратимые волны одноэлектронного окисления. Их потенциалы представлены в табл. 2. Сравнение с незамещенным тетрафлуорэтиленом показывает, что окисление фторзамещенных бензилтиотетрафлуорэтиленов протекает при более высоких потенциалах. Еще более высокое значение $E_{1/2}^1$ у соединения **10** можно объяснить наличием четырех объемных тетрафторбензильных заместителей вокруг центрального тетрафлуорэтиленового фрагмента, которые затрудняют процесс окисления последнего.

Полученные соединения могут быть использованы для синтеза проводящих катион-радикальных солей и создания ЛБ-пленок.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фторзамещенные бензил- и бензоилхлориды предоставлены ООО "Окта", г. Пермь. Спектры ЯМР ^1H снимались на спектрометре DRX-400 (400 МГц), ИК спектры – на спектрометре UR-20 в вазелиновом масле; циклические вольтамперограммы получены на потенциостате ПИ-50-1 в трехэлектродной ячейке на платиновом электроде в растворе бензонитрила, электролит – $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$.

Цинкат 6 синтезирован по методике работы [10].

Бромид 1-{4-[3,5-ди(трифторметил)бензилтио]-5-метил-1,3-дитиол-2-илиден}пиперидиния (2c). К раствору 2.33 г (10 ммоль) мезоинной соли **1** в 100 мл ацетона добавляют 10 ммоль 3,5-ди(трифторметил)бензилбромида, смесь нагревают до ее обесцвечивания. После упаривания ацетона получают бесцветный кристаллический продукт, который используют в дальнейшем без очистки. Аналогично получают соединения **2a,b,d**, которые представляют собой маслообразные гигроскопичные вещества. Выходы продуктов близки к количественным.

5-Метил-2-пиперидино-4-(2,3,5,6-тетрафторбензилтио)-1,3-дитиол (3b). К раствору 10 ммоль соединения **2b** в 50 мл ацетонитрила добавляют порциями 12 ммоль боргидрида натрия, затем реакционную смесь разбавляют водой, выделившееся масло экстрагируют эфиром. Эфирные вытяжки сушат сульфатом натрия, удаляют эфир и продукт **3b** перекристаллизовывают из спирта, получают бесцветные мелкие иголки. Выход 85%.

Соединения 3a,c,d получают аналогично в виде маслообразных жидкостей.

Перхлораты 1,3-дитиолия (4a–d) (общая методика). Эфирный раствор 1 ммоль соединения **3a–d** перемешивают с 70% хлорной кислотой. Затем эфир упаривают, остаток охлаждают в холодильнике и отфильтровывают блестящие чешуйки перхлората, который далее используют без очистки. Выходы продуктов составляют 60–70%.

Диметилди(арилметилтио)тетрафлуоралены (5a–d) (общая методика). К раствору 1 ммоль соединения **6a–d** в 3 мл сухого ацетонитрила по каплям добавляют триэтиламин до окончания выпадения продукта **5a–d**, который перекристаллизовывают из ацетонитрила. Соединения образуются в виде оранжевых или красных иголок.

1,3-Дитиол-2-тионы (7a–e) и (9a–d) (общая методика). К 3.6 г (50 ммоль) цинката **6**, растворенного в 100 мл ацетона, добавляют 200 ммоль соответствующего фторзамещенного хлористого бензила или бензоила, смесь перемешивают при комнатной температуре 1.5 ч, разбавляют водой, продукт в виде желтых кристаллов отфильтровывают и перекристаллизовывают из спирта или уксусной кислоты. Выходы тионов – 85–95%.

1,3-Дитиол-2-оны (8a,c–e) (общая методика). В течение 15 мин нагревают 10 ммоль **7a–e** в уксусной кислоте с небольшим избытком ацетата ртути, выпавший черный осадок сульфида ртути отфильтровывают. Светло-желтый фильтрат разбавляют водой, выдерживают при комнатной температуре ~16 ч и отделяют светло-желтый кристаллический продукт **8a,c–e**, который очищают перекристаллизацией из спирта.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 99-03-32872a.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. T. Nakamura, in *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, Ed. H. C. Nalva, John Wiley & Sons Ltd., 1997, **1**, 727.
2. Y. Xiao, Z. Yao, D. Jin, *Langmuir*, **10**, 1848 (1994).
3. Y. Xiao, Z. Yao, D. Jin, *Thin Solid Films*, **249**, 210 (1994).
4. R. P. Parg, J. D. Kilburn, M. C. Petty, C. Pearson, T. G. Ryan, *J. Mater. Chem.*, **5**, 1609 (1995).
5. H. Li, Z. Yao, D. Liu, G. Tan, X. Yu, *Synth. Met.*, **92**, 265 (1998).
6. A. Souizi, A. Robert, *Synthesis*, No. 12, 1059 (1982).
7. R. Bertho, A. Robert, P. Batail, P. Robin, *Tetrahedron*, **46**, 433 (1990).
8. M. Jorgensen, K. A. Lerstrup, K. Bechgaard, *J. Org. Chem.*, **56**, 5684 (1991).
9. G. G. Abashev, E. V. Shklyayeva, V. S. Russkikh, S. Krol, *Mendeleev Commun.*, 155 (1997).
10. G. Steimecke, H. I. Sieler, R. Kirmse, E. Hoyer, *Phosphorus and Sulfur*, **7**, No. 1, 49 (1979).
11. Г. Г. Абашев, В. С. Русских, *ЖОрХ*, **23**, 1569 (1987).
12. C. Wang, J. Y. Becker, J. Bernstein, A. Ellern, V. Khodorkovsky, *J. Mater. Chem.*, **5**, 1559 (1995).

*Естественно-научный институт
при Пермском государственном
университете, Пермь 614600, Россия
e-mail: gabashev@psu.ru*

*Поступило в редакцию 04.06.2000
После доработки 29.05.2001*

*^aООО Научно-внедренческая фирма
"ОКТА", Пермь 614000, Россия*