

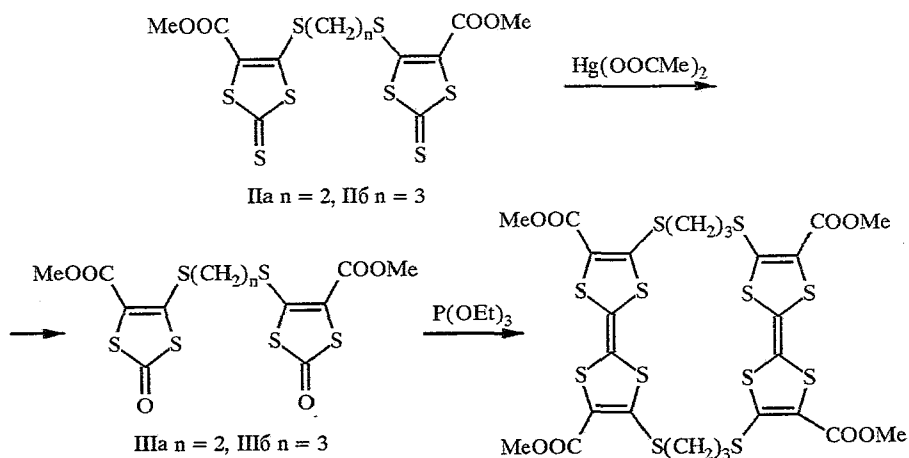
О. Нейланд, В. Ходорковский, М. Утинанс, И. Судмале

**ПОЛУЧЕНИЕ ДВУХ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ИЗОМЕРОВ
МАКРОЦИКЛИЧЕСКОГО ЭЛЕКТРОНОДОНОРА
ТЕТРАМЕТОКСИКАРБОНИЛ[5.5]ТЕТРАТИАФУЛЬВАЛЕНОФАНА
С МОСТИКАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ ДВА АТОМА СЕРЫ**

Получены изомеры макроциклического производного, содержащего две структурные единицы тетраэтиофульвалена, соединенные пропилендитиомостиками. Определены потенциалы электрохимического окисления. Методом АМ1 проанализированы возможные конформации тетраметоксикарбонил[5.5]тетраэтиофульваленофана.

Необычные электронодонорные свойства тетраэтиофульваленов, позволяющие им участвовать в окислительно-восстановительных процессах, стимулировали в течение последних 20 лет ряд исследований, направленных на создание органических проводников и сверхпроводников [1—6]. Интенсивно изучались также электрические свойства комплексов с переносом заряда, полученных из тетраэтиофульваленов и электроноакцепторных компонентов. Изучение макроциклических производных тетраэтиофульваленов [7] началось в 1980 г. после опубликования синтеза первых тетраэтиофульваленопарациклофанов и тетраэтиофульваленофанов [8, 9]. В течение последних лет получен ряд новых производных тетраэтиофульваленопарациклофанов и тетраэтиофульваленофанов, содержащих две и более структурные единицы тетраэтиофульвалена [10—17], а также катенаны [17, 18], производные краунэфиров [19], олигомерные макроциклические производные тетраэтиофульвалена [20] и производные тетраэтиофульвалена клеточного пространственного строения [21, 22].

Мы использовали в качестве исходного легко получаемые производные 1,3-дителиол-2-тиона, а именно 4-меркапто-5-метоксикарбонил-1,3-дителиол-2-тион [23], из которого макроциклические производные тетраэтиофульвалена I образуются по следующей схеме:



4,4'-(Алкилендитио)бис(5-метоксикарбонил-1,3-дителиол-2-тионы) IIa,б кипячением с ацетатом ртути в смеси хлороформ—ледяная уксусная кислота

превращены в 4,4'-(алкилендитио)бис(5-метоксикарбонил-1,3-дитиол-2-оны) Ша,б. Нагревание диона Шб с триэтилфосфитом при 110 °С в толуоле приводит к образованию циклических производных тетрагидрофульвалена I в виде смеси нескольких пространственных изомеров А1, А2, Б и В (рисунок), а также олигомерных производных. Разделение смеси из-за фотохимической активности затруднено. При помощи колоночной хроматографии на силикагеле (элюент хлороформ) мы выделили две фракции с R_f 0,58 и 0,18, содержащие изомеры I с различными физическими и химическими свойствами.

Спектральные характеристики и физические константы полученных соединений приведены в таблице.

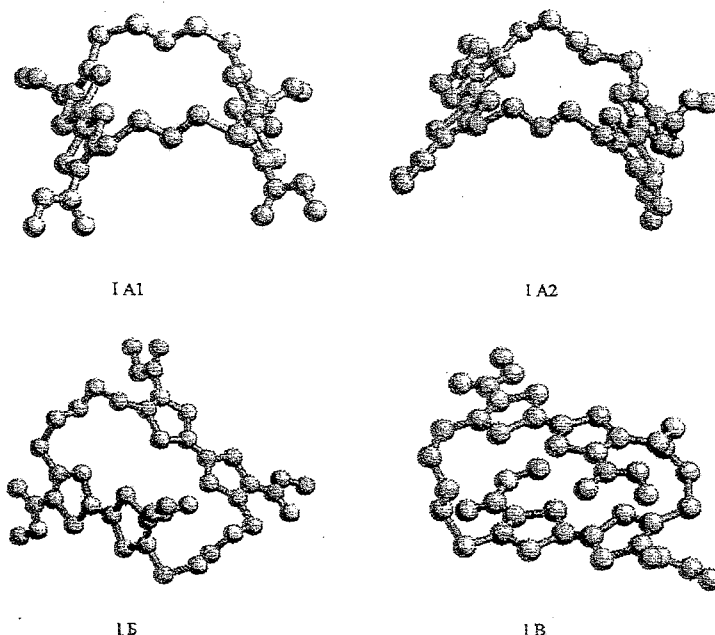
Физико-химические характеристики синтезированных соединений

Соединение	$T_{пл}$, °С	ИК спектр, ν , $см^{-1}$	УФ спектр, λ_{max} , нм (lg ϵ) (CHCl ₃)	Спектр ПМР, δ , м. д. (CDCl ₃)	Выход, %
Ша	105...106	1698, 1650, 1241, 1183, 1097, 1004	280 пл (2,94), 330 (3,23)	3,24 (4H, т, SCH ₂), 3,80 (6H, с, OCH ₃)	57
Шб	100...101	1696, 1658, 1610, 1258, 1090	280 пл (3,00), 323 (3,28)	2,1 (2H, к, CH ₂), 3,08 (4H, т, SCH ₂), 3,80 (6H, с, OCH ₃)	62
I (R_f 0,58)	112...117	1703, 1665, 1487, 1261, 1193, 1089	309 (4,55), 439 (3,58)	2,15 (4H, к, CH ₂), 3,08 (8H, т, SCH ₂), 3,74 (6H, с, OCH ₃), 3,76 (6H, с, OCH ₃)	13,8
I (R_f 0,18)	125...127	1705, 1659, 1489, 1433, 1259, 1089	285 пл (4,24), 323 (4,49), 435 (2,02)	2,15 (4H, к, CH ₂), 3,08 (8H, т, SCH ₂), 3,76 (12H, с, OCH ₃)	24,6

Различия в ИК спектрах изомеров незначительны, но спектры ПМР различаются. В спектрах ПМР изомера с R_f 0,18 имеется один синглетный сигнал протонов метоксикарбонильных групп, а в спектрах изомера с R_f 0,58 — два синглета, соответствующих сигналам протонов различных метоксикарбонильных групп.

Электронные спектры выделенных соединений I сравнительно похожи, но наблюдается значительное различие коэффициентов экстинкции для длинноволновой полосы поглощения. Для изучения природы УФ поглощения методом ZINDO/S проведены квантово-химические расчеты двух *цис-цис*- (А1, А2), *цис-транс*- (Б) и *транс-транс*- (В) изомеров (рисунок). Рассчитанные энергии этих соединений сравнительно близки, но переход одного изомера в другой энергетически маловероятен (за исключением переходов А1 → А2 и А1 ← А2). Рассчитанные УФ спектры хорошо воспроизводят наблюдаемую вторую полосу поглощения при 310...325 нм, которая содержит несколько электронных переходов, в том числе ВЗМО → НСМО. Все участвующие в этих переходах орбитали локализованы в основном на фульваленовых фрагментах молекулы. В экспериментальных спектрах изомеров I наблюдается сравнительно малоинтенсивная полоса поглощения при 435 нм ($\epsilon \sim 3800$). В этих длинноволновых переходах (около 435 нм) принимают участие орбитали, частично локализованные на фрагментах сложноэфирных групп. Такая малоинтенсивная полоса поглощения при ~430 нм характерна для системы тетрагидрофульвален—акцептор (в частности, для алкоксикарбонильных производных тетрагидрофульвалена) [24].

Методом циклической вольтамперометрии определены потенциалы электрохимического окисления полученных тетрагидрофульваленов. В циклической вольтамперограмме смеси изомеров с R_f 0,58 наблюдаются две обратимые одноэлектронные ступени окисления при $E^1 = 0,77$ и $E^2 = 1,1$ В, а для изомера с R_f 0,18 — $E^1 = 0,78$ и $E^2 = 1,09$ В. Новые производные



Рассчитанные возможные конформации тетраметоксикарбонил[5.5]тетраиафульваленофана I

тетраиафульвалена I окисляются значительно труднее, чем аналогичные декарбосилированные производные тетраиафульвалена [25].

Различны фотохимические свойства изомеров — при длительном хранении или солнечном освещении красные кристаллы изомера с R_f 0,18 становятся бесцветными. В этих условиях, вероятно, протекают реакции фотодимеризации с образованием соответствующих фотодимеров [26, 27]. Фотохимическим превращениям подвергаются также растворы изомеров I в CHCl_3 .

Получить ион-радикальную соль или комплекс с переносом заряда тетраиафульвалена I (R_f 0,58) с I_2 и тетрацианохинодимертаном не удалось.

На основе различий в спектрах ПМР и электронных спектрах и на основе сравнительного анализа квантово-химических расчетов диметилмеркаптодиметоксикарбонилтетраиафульваленов мы считаем, что изомер I с R_f 0,58 соответствует *цис-транс-* (IB) конформации, а изомер с R_f 0,18, вероятнее всего — *цис-цис-* (IA1, A2) либо *транс-транс-* (IB) конформациям.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры измерены на приборе Specord IR-75 (суспензия в парафиновом масле для области 600...2000 см^{-1} и суспензия в гексахлорбутадиене для области 2000...3600 см^{-1}). Спектры ПМР сняты на приборах Bruker WH-90/DS и Tesla BS-487C с рабочей частотой 80 МГц, внутренний стандарт ТМС. УФ спектры зарегистрированы на спектрофотометре Specord UV-vis. Потенциалы электрохимического окисления определены на потенциостате НИ-50 на стеклографитовом электроде (0,28 см^2) относительно хлорсеребряного электрода в ацетонитриле. Измерения проведены при комнатной температуре. В качестве фоновой электролита использован перхлорат тетрабутил-аммония, концентрация 0,1 моль/л, концентрация деполаризатора 10^{-1} моль/л. Скорость развертки потенциала 200 мВ/с.

Квантово-химические расчеты проведены с использованием пакета программ HYPERCHEM 4.0. Геометрия молекул оптимизирована с использованием метода AM1 [28]. Электронные спектры рассчитаны методом ZINDO/S с учетом КВ (6 занятых и 6 свободных орбиталей).

4,4'-(Алкилендитио)бис(5-метоксикарбонил-1,3-дитиол-2-оны) (Ша,б). К горячему раствору 0,99 ммоль тиона II в 50 мл хлороформа добавляют раствор 2,38 ммоль ацетата ртути в 15 мл ледяной уксусной кислоты и кипятят 5...10 ч. Горячий раствор фильтруют, промывают на фильтре

горячим хлороформом. Хлороформ упаривают и остаток перекристаллизовывают из уксусной кислоты. Получают белые игольчатые кристаллы соединений IIIa, б. IIIa: найдено, %: C 32,45; H 2,24; S 43,39. C₁₂H₁₀O₆S₆. Вычислено, %: C 32,57; H 2,28; S 43,46. IIIб: найдено, %: C 34,31; H 2,58; S 42,25. C₁₃H₁₂O₆S₆. Вычислено, %: C 34,70; H 2,65; S 42,13.

Тетраметоксикарбонил[5.5]тетрагидрофульваленофаны (I). Нагревают при 110 °C 0,7 г (1,5 ммоль) дитиолона IIIб с 3 мл триэтилфосфита 30 мин, охлаждают, добавляют 20 мл метанола, осадок отфильтровывают. Получают 0,35 г (54%) смеси изомеров I, которую разделяют на колонке с силикагелем (элюент СНСl₃). Собирают фракции с R_f 0,58 и 0,18. После упаривания и перекристаллизации из ацетонитрила получают 0,09 г оранжевого мелкокристаллического вещества (R_f 0,58) и 0,16 г красно-оранжевых игольчатых кристаллов (R_f 0,18). Соединение с R_f 0,58 найдено, %: S 45,22. C₂₆H₂₄O₈S₁₂. Вычислено, %: S 45,30. Соединение с R_f 0,18: найдено, %: S 45,20. C₂₆H₂₄O₈S₁₂. Вычислено, %: S 45,30.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Narita M., Pittman C. U. // *Synthesis*. — 1976. — N 6. — P. 489.
2. Krief A. // *Tetrahedron*. — 1986. — Vol. 42. — P. 1209.
3. Schukat G., Richter A. M., Fanghanel E. // *Sulfur Reports*. — 1987. — Vol. 7. — P. 155
4. Ходорковский В. Ю., Нейланд О. Я. // *Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим.* — 1985. — № 6. — С. 645.
5. Bryce M. R. // *Chem. Soc. Rev.* — 1991. — Vol. 20. — P. 355.
6. Schukat G., Fanghanel E. // *Sulfur Reports*. — 1993. — Vol. 14. — P. 245.
7. Nielsen M. B., Becher J. // *Ann. Recueil*. — 1997. — P. 2177.
8. Staab H. A., Ippen J., Tao-pen C., Krieger C., Starker B. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* — 1980. — Vol. 19. — P. 66.
9. Ippen J., Tao-pen C., Starker B., Schweitzer D., Staab H. A. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* — 1980. — Vol. 19. — P. 67.
10. Bertho-Thorawal F., Robert A., Soceizi A., Boubekeur K., Batail P. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* — 1991. — P. 843.
11. Tanabe J., Kudo T., Okamoto M., Kawada Y., Ono G., Izuoka A., Sugawara T. // *Chem. Lett.* — 1995. — N7. — P. 579.
12. Takimiya K., Aso Y., Ogura F., Otsubo T. // *Chem. Lett.* — 1995. — N 8. — P. 735.
13. Takimiya K., Shibata Y., Imamura K., Kashihara A., Aso Y., Otsubo T., Ogura F. // *Tetrah. Lett.* — 1995. — Vol. 36. — P. 5045.
14. Blanchart P., Svenstrup N., Becher J. // *Chem. Commun.* — 1996. — P. 615.
15. Lau J., Blanchard P., Riou A., Jubault M., Cava M. P., Becher J. // *J. Org. Chem.* — 1997. — Vol. 62. — P. 4936.
16. Simonsen K. B., Thorup N., Becher J. // *Synthesis*. — 1997. — N12. — P. 1399.
17. Nielsen M. B., Li Zhan-Ting, Becher J. // *J. Mater. Chem.* — 1997. — N7. — P. 1175.
18. Li Zhan-Ting, Becher J. // *Chem. Commun.* — 1996. — P. 639.
19. Otsubo T., Ogura F. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* — 1985. — Vol. 58. — P. 1343.
20. Lau J., Becher J. // *Synthesis*. — 1997. — N9. — P. 1015.
21. Matsuo K., Takimiya K., Aso Y., Otsubo T., Ogura F. // *Chem. Lett.* — 1995. — N7. — P. 523.
22. Adam M., Enkelmann V., Räder H.-J., Röhrich J., Müllen K. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* — 1992. — Vol. 31. — P. 309.
23. Sudmale I. V., Tormos G. V., Khodorkovsky V. Yu., Edzina A. S., Neilands O. J., Cava M. P. // *J. Org. Chem.* — 1993. — Vol. 58. — P. 1355.
24. Green D. // *J. Org. Chem.* — 1979. — Vol. 44. — P. 1476.
25. Tachikawa T., Izuoka A., Kumai R., Sugawara T. // *Solid State Commun.* — 1992. — Vol. 82. — P. 19.
26. Крейцберга Я. Н., Лиепиньш Э. Э., Мажейка И. Б., Нейланд О. Я. // *ЖОрХ.* — 1986. — Т. 22. — С. 416.
27. Venugopalan P., Venuatesan K. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* — 1990. — Vol. 63. — P. 2368.
28. Dewar M. J. S., Zoebisch E. G., Healy E. F., Stewart J. J. P. // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1985. — Vol. 107. — P. 3902.

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

Поступило в редакцию 20.05.98

Department of Chemistry,
Ben Gurion University of Negev, 84105 Israel