

两种不对称四硫富瓦烯衍生物的合成、结构及电化学行为研究

张 睿

(扬州职业大学,江苏 扬州 225009)

[摘要] 以 1,3-甲基二硫基-二硫醇-2-硫酮(化合物 1)和 1,3-环戊烯二硫基-二硫醇-2-硫酮(化合物 5)为原料,在 $P(OEt)_3$ 存在下,分别与 1,3-二(氰乙硫基)-二硫醇-2-氧酮(化合物 3)发生不对称偶联,得到了两个新型的不对称四硫富瓦烯衍生物(化合物 6a 和 6b). 对二者进行了熔点、IR、 1H NMR、 ^{13}C NMR、MS、EA 等表征,解析了其晶体结构,并对它们的电化学行为做了初步的研究.

[关键词] 四硫富瓦烯(TTF),不对称偶联,晶体结构,循环伏安

[中图分类号] O6 [文献标志码] A [文章编号] 1001-4616(2013)02-0061-06

Synthesis, Structures and Electrochemical Properties of Two New Asymmetric Tetrathiafulvalene Derivatives

Zhang Rui

(Yangzhou Polytechnic College, Yangzhou 225009, China)

Abstract: We designed and synthesized two new asymmetric tetrathiafulvalene derivatives(compound 6a and 6b) with 1,3-(methylidithio)-dithiole-2-thione(compound 1) and 1,3-(cyclopentodithio)-dithiole-2-thione(compound 5), asymmetricly couples with 1,3-bis(cyanoethylethio)-dithiole-2-one(compound 3) in $P(OEt)_3$ respectively. Also we characterized them by melting points, IR, 1H NMR, ^{13}C NMR, MS, EA and introduced their crystal strcture and electrochemical properties.

Key words: tetrathiafulvalene(TTF), unsymmetrical coupling, crystal structure, cyclic voltammetry

由于电荷转移盐具有良好的导电和超导性能,四硫富瓦烯(TTF)及其许多衍生物被作为强的电子给体分子而进行广泛研究^[1,2]. 对 TTF 单元在分子水平上进行不同的化学修饰可以得到具备多种功能的大分子及超分子化学上的构筑基块. 因为 TTF 体系中电子的离域、极化,使其可以可逆地生成热稳定的 1 价或 2 价阳离子. 因此,TTF 一直被认为是 1 个具有理想的氧化还原性质的优良电子给体^[3]. 但是,绝大多数关于 TTF 衍生物的报道都局限于合成其对称结构的衍生物,最主要的原因就是不对称结构难于分离和提纯^[4-8]. 而本文以 1,3-甲基二硫基-二硫醇-2-硫酮(化合物 1)和 1,3-环戊烯二硫基-二硫醇-2-硫酮(化合物 5)为原料,在 $P(OEt)_3$ 中,分别与 1,3-二(氰乙硫基)-二硫醇-2-氧酮(化合物 3)发生不对称偶联,得到了两个新型的不对称 TTF 衍生物(化合物 6a 和 6b),并成功对二者进行了分离和提纯. 合成路线见图 1.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

使用分析纯的试剂且未经进一步纯化. 在氮气条件下反应操作. 在 Perkin-Elmer 240C 型元素分析仪上进行 C、H、N 元素的分析. 红外光谱则使用 Vector22 Bruker 型红外光谱仪($400 \sim 4\,000\,cm^{-1}$),以 KBr 压

收稿日期:2012-09-10.

基金项目:扬州职业大学“‘应用化工技术’校经教改试点专业”项目.

通讯联系人:张睿,讲师,研究方向:有机合成及化学化工教学. E-mail:z. tulip@163. com

片. 用 Bruker AM 500 型核磁共振仪做核磁共振, 以四甲基硅烷(TMS)作为化学位移的基准. 熔点用 X-4 数字式熔点仪测定且未作校正. ESI 质谱使用的是 Varian MAT 311A 电喷雾质谱仪. 在 CHI660a 型工作站上做循环伏安测试.

$(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Zn}(\text{dmit})_2]$ 参照文献[9]合成.

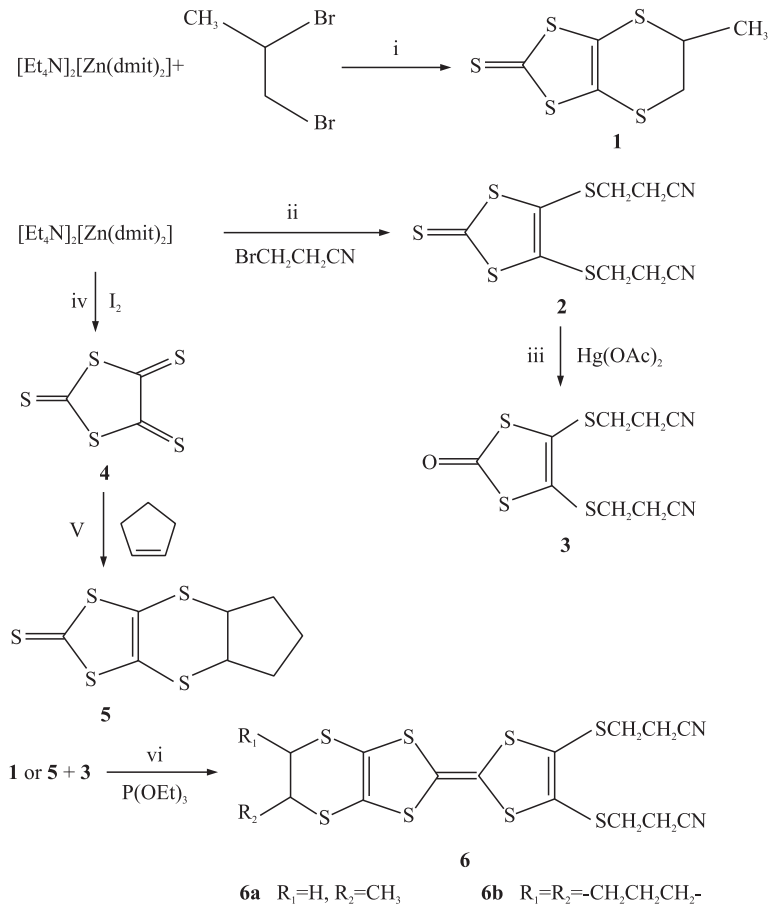


图 1 目标化合物 6a 和 6b 的合成步骤

Fig. 1 Synthetic steps of compounds 6a and 6b

试剂和条件: i) CH_3CN , 回流 1.5 h, 87%; ii) $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CHCl}_3$ (v/v 3:1), 室温, 定量; iii) I_2 , EtOH, 丙酮, $-50\text{ }^\circ\text{C}$, 2 h, 95%; iv) 1,4-环氧乙烷, $75\text{ }^\circ\text{C}$, 2 h, 33%; v) 1,4-二噁烷, $75\text{ }^\circ\text{C}$, 2 h, 33%; vi) $100\text{ }^\circ\text{C}$, 2 h

1.2 合成方法

1.2.1 4,5-二(氰乙硫基)乙二硫撑四硫代富瓦烯(6a)

在 50 mL 三颈烧瓶中依次放入化合物 1 (6 mmol, 1.34 g)、化合物 3 (4 mmol, 1.15 g) 和 35 mL $\text{P}(\text{OEt})_3$, 搅拌, 加热至 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 回流. 反应 1 h 后, 将得到的红色溶液冷却至室温, 加入 50 mL 甲醇, 冷冻. 得到的沉淀物粗产品以二氯甲烷溶解, 柱层析分离 (SiO_2 , 淋洗液: 二氯甲烷), 收集其橙黄色带 (中间带), 浓缩, 加入乙醇, 冷冻后析出橙黄色针状晶体即为化合物 6a, 产率为 35%. 熔点 $128\sim130\text{ }^\circ\text{C}$. ; 红外光谱 (KBr) ($\nu_{\text{max}}, \text{cm}^{-1}$): 1410 (C-S), 1634 (C=C), 2248 (C \equiv N); 质谱 (EI): m/z (%) = 478 (M^+ , 22); 核磁共振氢谱 (500 MHz, CDCl_3): δ 1.50 (d, $J=6.90\text{ Hz}$, 3H, CH_3), 2.74 (t, $J=6.90\text{ Hz}$, 4H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$), 3.05 (dd, $J=12.9\text{ Hz}$, $J=7.60\text{ Hz}$, 1H, SCHHCHCH_3), 3.09 (t, $J=6.90\text{ Hz}$, 4H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$), 3.22 (dd, $J=12.9\text{ Hz}$, $J=2.60\text{ Hz}$, 1H, SCHHCHCH_3), 3.69 (m, $J=2.60\text{ Hz}$, 1H, SCHCH_3); 核磁共振碳谱 (500 MHz, CDCl_3): δ 128.45, 117.80, 39.43, 37.39, 31.76, 21.28, 19.29. 元素分析 $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}_8$: C, 37.65; H, 2.92; N, 5.58. 理论值: C, 37.76; H, 2.95; N, 5.56.

1.2.2 2,3-二(氰乙硫基)-6,7-(环戊烯基二硫代)四硫富瓦烯(6b)

与 6a 以相似方法合成, 得到的 6b 也是橙黄色针状晶体, 产率为 40%. 熔点 $133\sim134\text{ }^\circ\text{C}$; 红外光谱 (KBr) ($\nu_{\text{max}}, \text{cm}^{-1}$): 1404 (C-S), 1627 (C=C), 2249 (C \equiv N); 质谱 (EI): m/z (%) = 504 (M^+ , 18); 核磁共振

氢谱(500 MHz, CDCl₃): δ 1.82 (dd, J = 14.0 Hz, J = 6.0 Hz, 2H, CH₂CH₂CH₂), 1.98 (q, J = 4 Hz, 2H, SCHCHHCH₂), 2.21 (q, J = 5.5 Hz, 2H, SCHCHHCH₂), 2.75 (t, J = 6 Hz, 4H, SCH₂CH₂CN), 3.10 (t, J = 6 Hz, 4H, SCH₂CH₂CN), 3.81 (dd, J = 5.5 Hz, J = 6 Hz, 2H, SCHCH₂); 核磁共振碳谱(500 MHz, CDCl₃): δ 128.44, 125.75, 117.88, 54.36, 33.33, 31.85, 25.29, 19.38. 元素分析 C₁₇H₁₆N₂S₈: C, 40.47; H, 3.17; N, 5.55. 理论值: C, 40.42; H, 3.22; N, 5.57.

1.3 晶体结构测定

经二氯甲烷/乙醚重结晶得到化合物 6a 的单晶, 二氯甲烷/甲醇重结晶得到化合物 6b 的单晶. 在 Bruker Smart Apex CCD 衍射仪上使用经石墨单色器单色化的 Mo-K α (λ = 0.710 73 Å) 射线收集衍射强度数据. 在 20 °C 时用 $\omega/2\theta$ 的扫描模式进行测试. 用 SHELXL-97 程序包直接法解出了分子结构. 金属原子及其周围相连原子的位置用直接 E -maps 的方法测出, 其他非氢原子通过傅立叶变换、最小二乘法修正逐步确定其精细结构. 氢原子则最后确定于计算所得的位置, 并有统一的 U_{iso} 值. 晶体数据和精修参数列于表 1.

表 1 化合物 6a 和 6b 的晶胞参数以及精细结构

Table 1 Crystal data and structure refinement for compounds 6a and 6b

项目	6a	6b
化学式	C ₁₅ H ₁₄ N ₂ S ₈	C ₁₇ H ₁₆ N ₂ S ₈
式量	478.76	504.80
测试温度(K)	293(2)	293(2)
测试波长(Å)	0.710 73	0.710 73
晶系名称	三斜晶系	单斜晶系
空间群名称	$P\bar{1}$	$P2_1/c$
a (Å)	7.814 2(17)	20.159(3)
b (Å)	11.479(3)	8.320 0(11)
c (Å)	12.683(3)	12.918 1(17)
α (°)	64.206(4)	90
β (°)	82.428(4)	99.359(3)
γ (°)	79.266(4)	90
晶胞体积(Å ³)	1 004.7(4)	2 137.8(5)
晶胞中含有的分子个数	2	4
被测单晶的测量密度(g/cm ³)	1.583	1.568
线性吸收系数(mm ⁻¹)	0.891	0.842
单胞中电子数	492	1 040
被测单晶的外观尺寸(mm ³)	0.23×0.20×0.15	0.30×0.20×0.20
θ 角范围(°)	1.99 ~ 25.25	2.05 ~ 25.25
衍射指标范围	-9 ≤ h ≤ 8 -13 ≤ k ≤ 13 -15 ≤ l ≤ 7	-24 ≤ h ≤ 23 -9 ≤ k ≤ 9 -15 ≤ l ≤ 10
总衍射点数	5 087	10 465
独立衍射点数	3 559	3 869
等效点平均标准误差	0.032 2	0.023 5
衍射点数/几何限制数目/参数数目	3 559/0/227	3 869/0/244
基于 F^2 的结构精修	1.031	0.916
[$I > 2(I)$] 范围内数据的 R 值	$R_1 = 0.064\ 5, wR_2 = 0.133\ 3$	$R_1 = 0.051\ 2, wR_2 = 0.137\ 4$
差值傅立叶图中最大残余电子密度峰值和谷值(e/Å ³)	0.350/-0.408	0.589/-0.510

2 结果与讨论

2.1 合成与表征

目标产物 6a 和 6b 的合成源自 (Et₄N)₂[Zn(dmit)₂] (dmit = 1,3-二硫-2-硫酮-4,5-二硫醇盐), 具体步骤示于图 1. (Et₄N)₂[Zn(dmit)₂] 的烷基化通常需要在乙腈、丙酮和四氢呋喃中进行. 化合物 4 是一个很好的 4 π 电子体系, 它和环戊烯在加热条件下能发生 Diels-Alder 反应, 得到化合物 5 的收率在 30%. 化合物 2 可以在常规方法下高产率转化为化合物 3. 在多条利用两种不同的 1,3-二硫醇杂环合成不对称 TTF 衍生物的合成路线中, 本文所用的方法是反应速率最快、最为常见且产率最高的. 由于用硫酮自身偶联效果不佳, 所以我们改进了这个反应: 选用 1,3-二硫醇-2-硫酮和 1,3-二硫醇-2-氧酮来进行交叉偶联. 这种交叉偶联产物一旦生成就可以在反应体系中被观察到(因为它有特征的橙黄色), 随后可以用柱

层析分离. 当然, 不可避免的是, 在反应过程中, 硫酮和氧酮自身也会分别会发生偶联, 但是它们自身偶联的产物色谱比移值(R_f)分别接近于 0 和 1, 因此在使用色谱柱进行分离时收集到的中间橙黄色带才是所要的不对称偶联产物.

2.2 电化学行为

利用 CHI660a 型工作站, 测定了化合物 6a 和 6b 的循环伏安数据. 以玻碳电极为工作电极, 铂盘电极为辅助电极, Ag/AgCl 电极为参比电极, 测量在二氯甲烷/乙腈溶液中进行, 其中含有 0.1 M 的高氯酸四丁基铵作为支持电解质, 扫速 100 mV/s. 分别观察到两对可逆的单电子氧化还原峰. 对 6a 来说, 第一对单电子氧化还原峰($E_{1/2}^1=0.685$ V)对应于 $6a/6a^+$, 第二对可逆峰($E_{1/2}^2=0.915$ V)则对应于 $6a^+/6a^{2+}$. 而 6b 的这两对峰分别出现在 $E_{1/2}^1=0.678$ V 和 $E_{1/2}^2=0.916$ V (表 2 和图 2). 这两种化合物的循环伏安值非常接近, 说明这二者的氧化还原性质非常类似, 说明了 6a 和 6b 上两个不同的取代基对 TTF 中心具有相似的电子效应.

2.3 化合物 6a 和 6b 的晶体结构

化合物 6a 的分子结构椭球图示于图 3, 晶胞堆积图示于图 4. 由图 3 中可见, S(1), S(4), S(5), S(6), C(1), C(6)这几个原子几乎是共平面的, 其他的 S 原子偏向这个平面的同一侧约 0.70–0.92 Å. 由 S(1), S(4), C(2), C(5)和 S(5), S(6), C(7), C(8)构成的两个平面与中心的 TTF 平面夹角分别为 20.4° 和 21.0°. S...S 之间的最短距离是 S(2)⋯S(4′) (3.629(2) Å) 和 S(2)⋯S(5′) (3.680(2) Å), 比范德华半径 (3.70 Å) 要小. 从图 4 看来, 沿 a 轴观察, 分子整齐排列呈柱状. C(1)–H⋯S(8′) 之间的最短距离是 3.599(7) Å (对称性: $1+x, -1+y, 1+z$).

化合物 6b 的分子结构椭球图示于图 5, 晶胞堆积图示于图 6. 它也非常具有非常类似的中心平面, 最大的不同就是两个氰乙硫基偏向于该平面的另一侧, 这可能是形成分子间氢键的原因. 没有观察到 S⋯S 之间有最短距离的相互作用, C(12)–H(12A)⋯N(2′) (3.360(5) Å, 对称性: $:x, 1/2-y, -1/2+z$); C(12)–H(12B)⋯N(2′) (3.413(6) Å, 对称性: $x, -1+y, z$) 和 C(15)–H(15B)⋯N(2′) (3.361(5) Å, 对称性: $x, 3/2-y, 1/2+z$) 被观察到了.

表 2 化合物 6a, 6b 的循环伏安数据
Table 2 CV data for compounds 6a and 6b

化合物	$E_{1/2}^1/V$	$E_{1/2}^2/V$
6a	0.685	0.915
6b	0.678	0.916

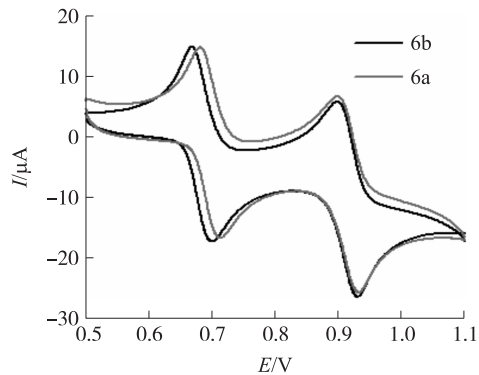


图 2 化合物 6a 和 6b 的循环伏安图 (扫速 100 mV/s)
Fig. 2 Cyclic voltammograms of compounds 6a and 6b (at a scan rate of 100 mv/s)

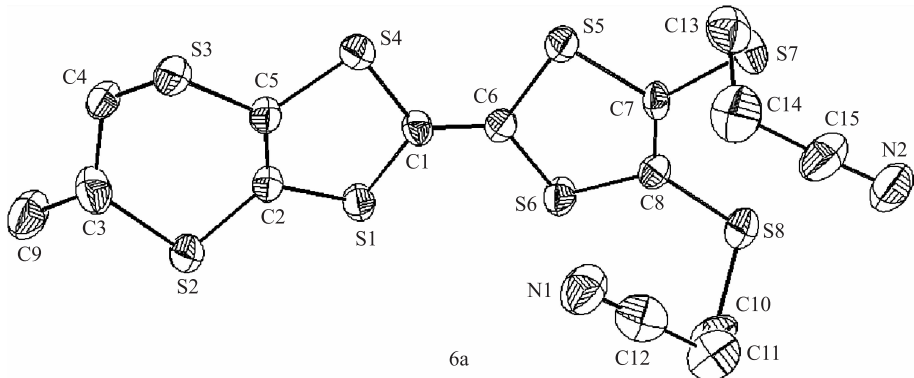


图 3 化合物 6a 的分子结构椭球图: 略去了氢原子, 椭球率 50%
Fig. 3 ORTEP view of 6a with an atom numbering scheme hydrogen atoms are omitted for clarity.
Ellipsoids are drawn at the 50% probability level

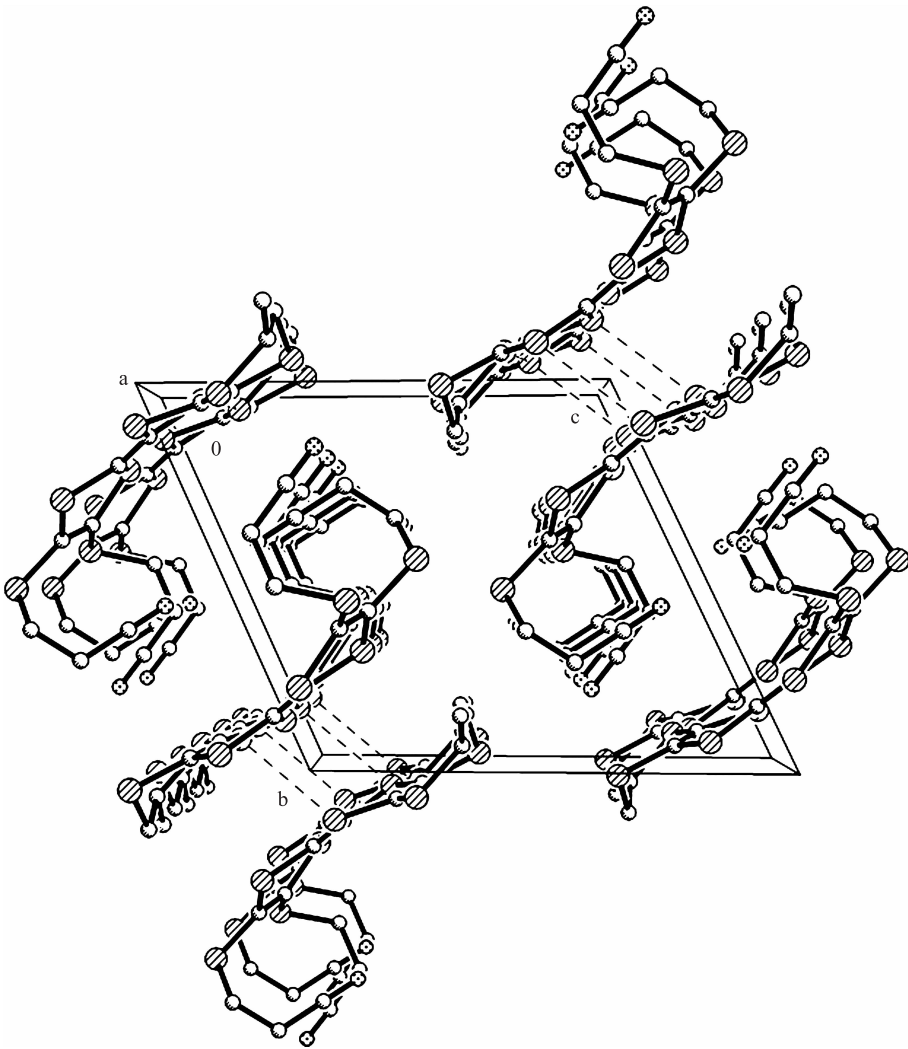


图 4 化合物 6a 沿 a 轴观察的晶胞堆积图(图中虚线表示 S...S 之间的 π - π 堆积作用)

Fig.4 The packing diagram of compound 6a view along the *a* axis (the dotted line representing S...S π - π packing contacts)

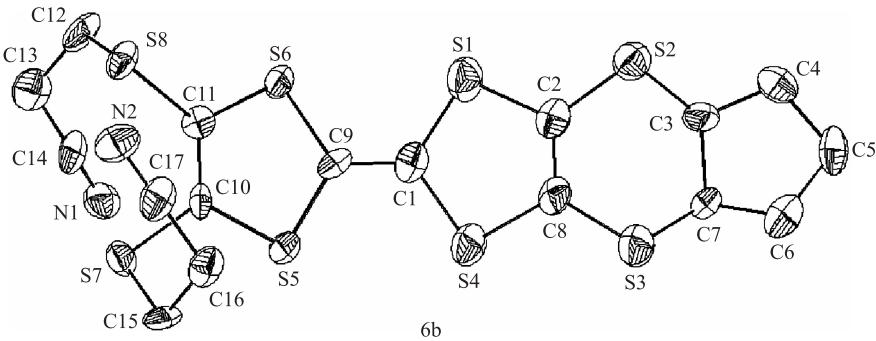


图 5 化合物 6b 的分子结构椭球图:略去了氢原子,椭球率 50 %

Fig.5 ORTEP view of complex 6b with an atom-numbering scheme. Hydrogen atoms are omitted for clarity. Ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

3 结论

合成了两个不对称的四硫富瓦烯衍生物,并利用红外、质谱及核磁共振谱等对它们进行了表征.测定了二者的晶体结构,通过循环伏安法研究了二者的氧化还原性质,这两种化合物的循环伏安值非常接近,说明两个不同的取代基对 TTF 中心具有相似的电子效应.为四硫富瓦烯等多硫功能配合物的化学修饰研究提供了进一步的思路.

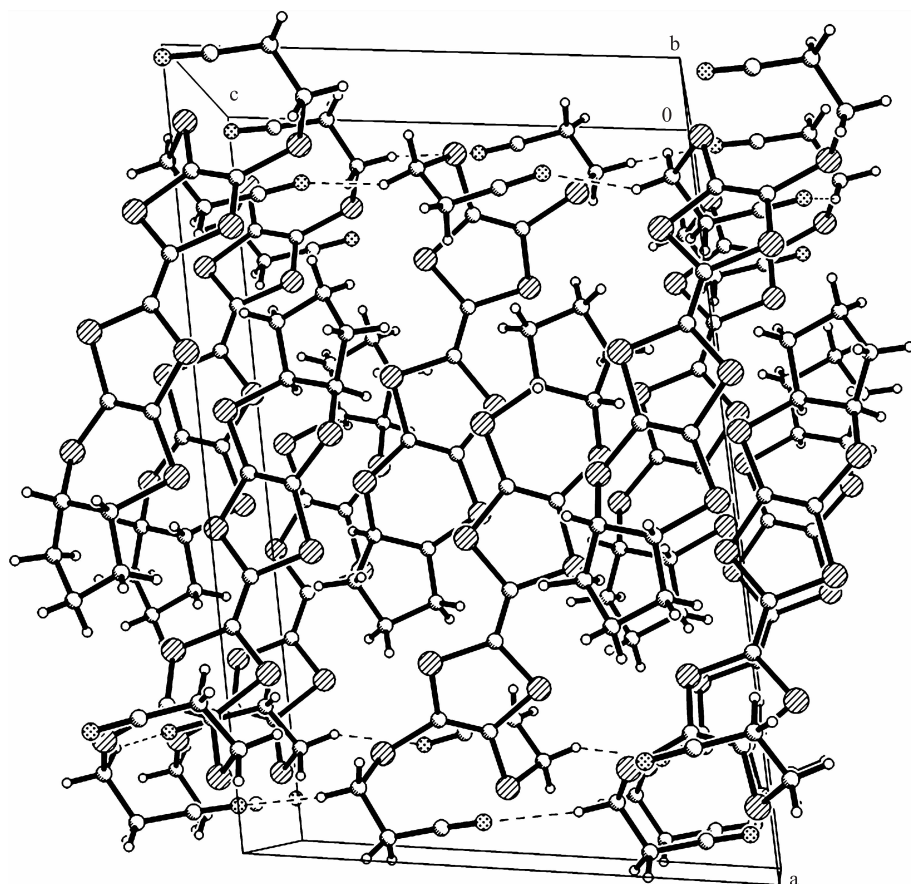


图 6 化合物 6b 沿 b 轴观察的晶胞堆积图(图中虚线表示 C-H...N 的相互作用)

Fig. 6 The packing diagram of compound 6b view along the b axis(the dotted line representing C-H...N mutual contacts)

[参考文献]

- [1] Adam M, Mullen K. Oligomeric tetrathiafulvalenes; extended donors for increasing the dimensionality of electrical conduction [J]. Adv Mater, 1994, 6: 439-459.
- [2] Bryce M R. Current trends in tetrathiafulvalene chemistry; towards increased dimensionality [J]. J Mater Chem, 1995, 5: 1 481-1 496.
- [3] Otsubo T, Sao Y, Takimiya K. Dimeric tetrathiafulvalenes; new electron donors [J]. Adv Mater, 1996, 8: 203-211.
- [4] Misaki Y, Fujiwara H, Yamabe T. Novel bis-fused e-electron donors for organic metals; 2-(1,3-dithiol-2-ylidene)-5-(thiopyran-4-ylidene)-1,3,4,6-tetra-thiapentalene [J]. J Org Chem, 1996, 61: 3 650-3 656.
- [5] Kaboub L, Legros J P, Donnadiou B. Structural study and electrical conductivity of salts based on functionalized TTF containing peripheral selenium atoms [J]. J Mater Chem, 2004, 14: 351-356.
- [6] Hasegawa M, Takano J I, Enozawa H. Aggregation of star-shaped tris(tetrathiafulvalenylethynyl) benzene in solution and in the solid state [J]. Tetrahedron Lett, 2004, 45: 4 109-4 112.
- [7] Nielsen K A, Cho W S, Jeppesen J O. Tetra-TTF calix[4]pyrrole; a rationally designed receptor for electron-deficient neutral guests [J]. J Am Chem Soc, 2004, 126: 16 296-16 297.
- [8] Avarvari N, Fournigues M. 1,4-dihydro-1,4-diphosphinine fused with two tetrathiafulvalenes [J]. Chem Commun, 2004 (24): 2 794-2 795.
- [9] Svenstrup N, Becher J. The organic chemistry of 1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolate (DMIT) [J]. Synthesis, 1995 (3): 215-235.

[责任编辑:顾晓天]