

10. Ксианг Ш., Ю Г., Лианг Е., Вю Л. Экспериментальные свидетельства стереоконтролируемого образования межмолекулярных С-Н...О связей в растворах // Журн. общ. химии, 2007. — Т. 77. — Вып. 1. — С.137–140.
11. Yan C., Su N., Wu S. Structure and spectra of the hydrogen bonding complexes formed by 2-pyridone // Журн. физ. химии, 2007. — Т. 81. — № 12. — С. 2198–2204.
12. Stewart J.J.P. MOPAC manual. <http://www.fujitsu.co.jp/hypertext/>
13. Зайцева В.В., Тюрина Т.Г., Фарафонова А.В., Зайцев С.Ю. Взаимодействие некоторых циклических кетенацеталей с малеиновым ангидридом и акрилонитрилом // Журн. общ. химии, 2007. — Т. 77. — Вып. 6. — С. 961–966.
14. Johnston M.D., Jr., Gasparro F.P., Kuntz I.D., Jr. Nuclear Magnetic Resonance Solvent Effects and molecular interactions. II. A comparison of dipolar, hydrogen-bonding, and charge-transfer effects // J. Amer. Chem. Soc. 1969. — Vol. 91. — № 21. — P. 5715–5724.
15. Гурьянова Е.Н., Гольдштейн И.П., Ромм И.П. Донорно-акцепторная связь. — М.: Химия, 1973. — 400 с.
16. Зубков В.А., Колегов Б.И., Бирштейн Т.М. Современное состояние квантово-химических расчетов межмолекулярного взаимодействия многоатомных молекул // Усп. химии, 1983. — Т. 52. — Вып. 7. — С. 1057–1085.
17. Бови Ф.А. ЯМР высокого разрешения макромолекул. — М.: Химия, 1979. — 456 с.
18. Афонин А.В., Ващенко А.В., Воронов В.К. и др. Конформационные исследования сложных виниловых эфиров на основе пространственных эффектов в мультядерной спектроскопии ЯМР (¹H, ¹³C, ¹⁵N, ¹⁷O) и квантово-химических расчетов // Изв АН СССР. Сер. хим., 1989. — № 4. — С. 865–873.
19. Афонин А.В., Андриянков М.А. Изучение строения арил- и гетероарилвиниловых эфиров на основе регрессионного анализа параметров спектров ЯМР // Журн. орган. химии, 1988. — Т. 24. — Вып 5. — С. 1034–1040.

© Зайцева В. В., Тюрина Т. Г., 2009

Рецензенты д.х.н., профессор ДонНУЭТ Дмитрук А.Ф.,
д.х.н., профессор ДонНТУ Высоцкий Ю.Б.

УДК 547.678.3

Мысык Р.Д. (ИнФОРУ НАНУ), **Мысык Д.Д.** (ДонНТУ)

СИНТЕЗ ФЛУОРЕН-2,7-ДИСУЛЬФОКИСЛОТЫ ПОЛИФТОРАЛКИЛОВЫХ ЭФИРОВ С ФРАГМЕНТАМИ 1,2-ДИТИОЛА И 1,3-СЕЛЕНАТИОЛА

Описано ацилирование 2,2,3,3,4,4,5,5,5-нонафторпентанола 9H-флуорен-2,7-дисульфохлоридом и нитрование 9H-флуорен-2,7-дисульфокислоты бис-(2,2,3,3,4,4,5,5,5-нонафторпентил) эфира. Конденсацией 4,5-динитро-9H-флуорен-2,7-дисульфокислоты бис-(2,2,3,3,4,4,5,5,5-нонафторпентил) эфира с солями 1,2-дитиоля и 1,3-селенатиоля осуществлен синтез эфиров с фрагментами 1,2-дитиола и 1,3-селенатиола — эффективных сенсibilизаторов фотопроводимости органических полупроводников.

Интерес к химии флуорена вызван поиском материалов с особыми фотофизическими свойствами [1]. Среди таких материалов важное место занимают электрофотографические и голографические материалы для записи оптической информации, в которых широко используются флуореновые электроноакцепторы и соединения с внутримолекулярным переносом заряда в качестве сенсibilизаторов фотопроводимости органических полупроводниковых полимерных веществ. Применение разнообразных флуоренов в качестве сенсibilизаторов ограничивается их малой растворимостью в полимерной матрице и кристаллизацией, что резко ухудшает электрофизические характеристики таких материалов [1]. Эти осложнения могут быть преодолены

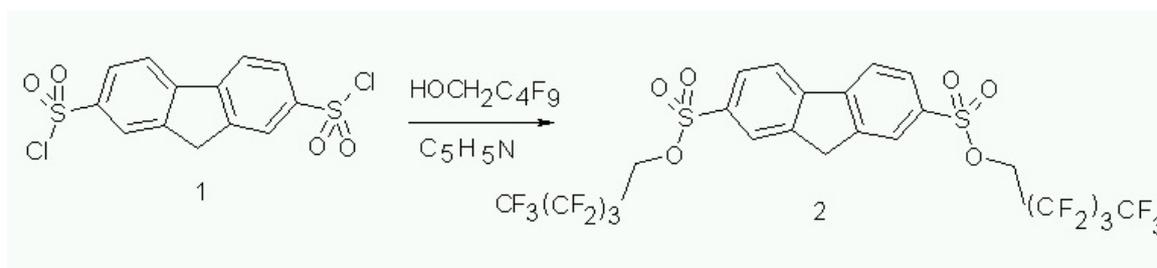
введением в цикл флуорена особых групп, среди которых, на наш взгляд, заслуживают внимания полифторалкоксисульфонильные. Сульфонильные группы имеют сильно выраженный электроноакцепторный характер (CH_3SO_2 , $\sigma=0,66$ [3]). Электроноакцепторное влияние полифторалкоксисульфонильных групп выражено еще сильнее. Их влияние сравнимо с влиянием диформетилсульфонильной группой ($\sigma=0,87$ [2, 3]). Они превосходят по этой способности даже нитрогруппу ($\sigma=0,78$), которая присутствует практически во всех известных флуореновых сенсбилизаторах.

Одним из ключевых соединений в синтезе сульфонильных замещенных флуорена с внутримолекулярным переносом заряда, содержащих фрагменты 1,2-дитиола и 1,3-селенатиола, является 9H-флуорен-2,7-дисульфокислоты бис-(2,2,3,3,4,4,5,5,5-нонафторпентил) эфир (2). Выбор этого соединения, полученного ацилированием 2,2,3,3,4,4,5,5,5-нонафторпентанола 9H-флуорен-2,7-дисульфохлоридом (схема 1), диктовался высокой устойчивостью полифторалкоксисульфонильной группы к нуклеофильным реагентам в отличие от алкоксисульфонильной [2].

Полифторалканола являются слабыми нуклеофильными реагентами и их ацилирование сульфохлоридами без введение веществ основного характера не имеет места. В качестве катализатора реакции (схема 1) нами использован пиридин. Исследованиями влияния соотношения компонентов 2,2,3,3,4,4,5,5,5-нонафторпентанол — 9H-флуорен-2,7-дисульфохлорид — пиридин на выход эфира 2 установлено, что лучшим мольным соотношением этих компонентов является — 4:1:3. Реакция протекает при температуре 80–90°C в среде ацетонитрила.

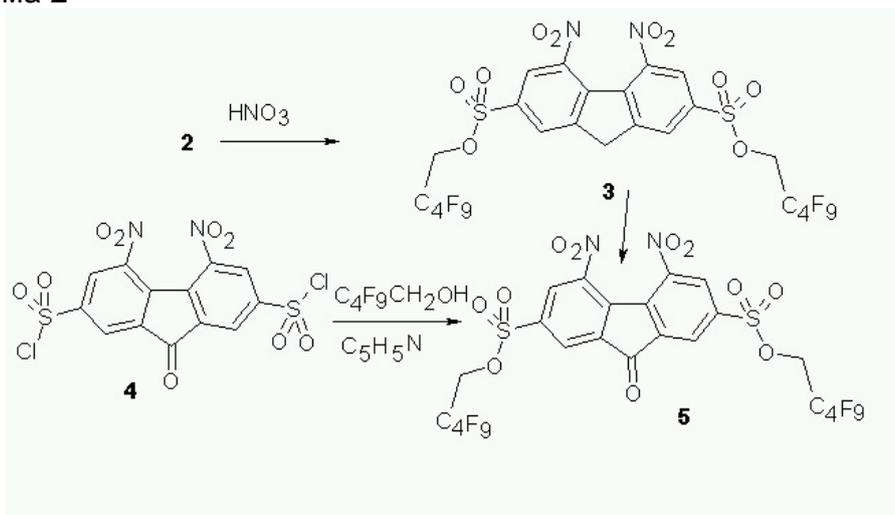
Увеличение электроноакцепторного характера и кислотности фрагмента флуорена достигнуто введением двух нитрогрупп в 9H-флуорен-2,7-дисульфокислоты бис-(2,2,3,3,4,4,5,5,5-нонафторпентил) эфир (2) его нитрованием дымящей азотной кислотой ($d=1,5$) и меланжем при комнатной температуре.

Схема 1



Направление нитрования эфира 2 установлено окислением соединения 3 до 4,5-динитро-9-оксо-9H-флуорен-2,7-дисульфокислоты бис-(2,2,3,3,4,4,5,5,5-нонафторпентил) эфира (5). Выполненные исследования показали, что действительно такое соединение образуется при использовании в качестве окислителя хромового ангидрида (схема 2). Существенным является то, что окисление можно осуществить, исключив стадию выделения эфира 3 в свободном виде. Достаточно после завершения нитрования в реакционную смесь внести окислитель и серную кислоту и окисление уже гладко протекает при комнатной температуре. При этом полифторалкоксильный радикал не затрагивается.

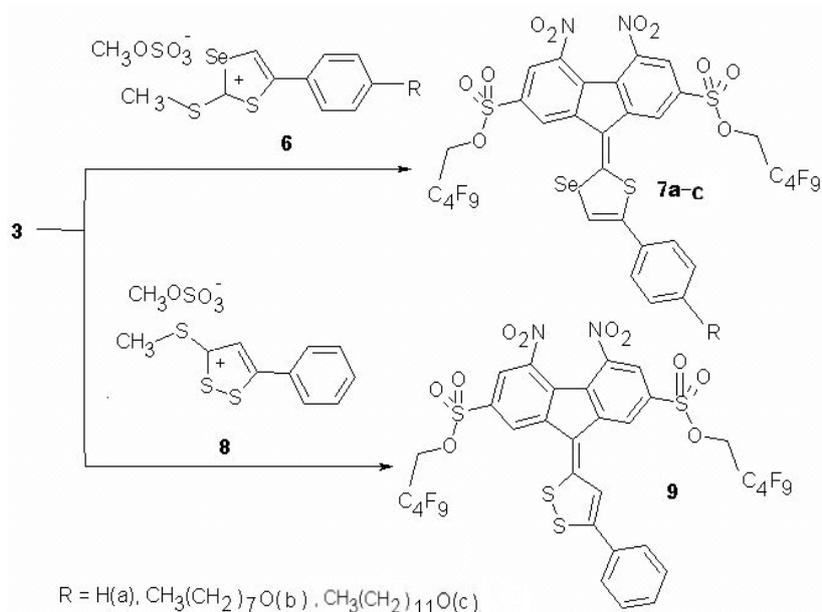
Схема 2



Ацилирование 2,2,3,3,4,4,5,5,5-фторпентанола 4,5-динитро-9-оксо-9Н-флуорен-2,7-дисульфохлоридом [4] привело к тому же соединению 5. Флуоренон 5 реагирует с гидроксиламином в диметилформамиде с образованием 4,5-динитро-9-гидроксиимино-9Н-флуорен-2,7-дисульфокислоты бис-(2,2,3,3,4,4,5,5,5-нонафторпентил) эфира.

Введение нитрогрупп в эфир 2 привело к увеличению активности соединения 3 в реакции конденсации (схема 3). Серия соединений флуорена с внутримолекулярным переносом заряда, содержащих фрагменты 1,3-селенатиола (7а-с) и 1,2-дитиола (9), была получена конденсацией в диметилформамиде эфира 3 с солями 2-метилтио-1,3-селенатиолия (6) и 3-метилтио-1,2-дитиолия (8), синтезированных из 1,3-селенатиол-2-тионов [5-7] и 1,2-дитиол-3-тиона [8, 9].

Схема 3

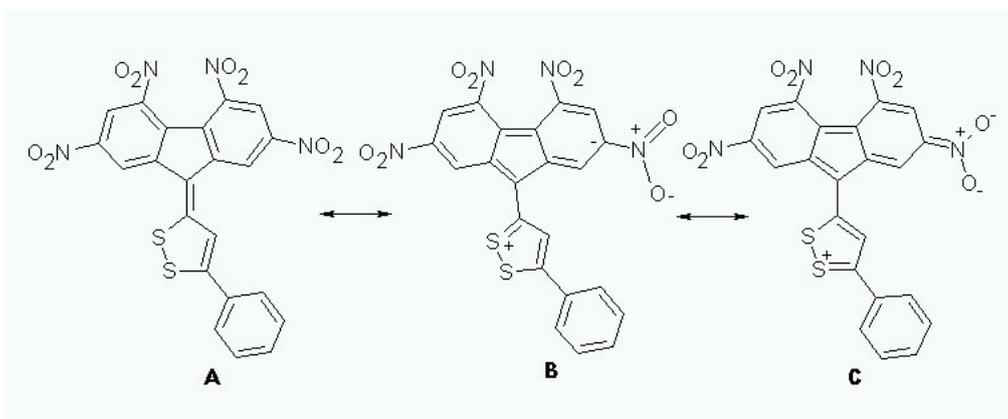


Строение синтезированных флуорен-2,7-дисульфокислоты бис эфиров подтверждено методами спектроскопии ЯМР ^1H и масс-спектроскопии (отнесение сигналов приведено в экспериментальной части). Интегральные кривые спектров ЯМР ^1H соединений подтверждают их строение как бис, а не моно эфиров. В спектрах имеются четко выраженные сигналы радикала нафтафторпентила. Сигнал метиленовых протонов фрагмента $\text{O}-\text{CH}_2$ эфиров 2 и

3 находится в области 4,562-5,132 м.д. и расщепляется в результате спин-спинового взаимодействия с соседней дифторметиленовой группой в триплет. Введение двух нитрогрупп во фрагмент флуорена молекулы вследствие электроноакцепторного влияния вызывает смещение сигнала метиленовой группы в более слабое поле на ~0,53 м.д. Сигнал метиленовой группы фрагмента флуорена находится в более сильном поле, нежели сигнал $\text{OCH}_2\text{-C}_4\text{F}_9$. У не нитрованного эфира 2 ее сигнал находится в районе 4,172 м.д., а у динитроэфира 3 он смещен на 0,6 м.д. в слабое поле, что свидетельствует об увеличении С-Н-кислотности этой группировки. Превращение метиленовой группы фрагмента флуорена в оксогруппу приводит к увеличению электроноакцепторного характера фрагмента флуорена и дальнейшему смещению сигнала группы O-CH_2 в слабое поле примерно на 0,1 м.д. (эфир 5). Сигналы ароматических протонов фрагмента флуорена соединений 3, 5, представленных двумя дуплетами, подтверждают симметричное расположение заместителей в нем.

Структура соединений 7 и 9 согласуется с ЯМР ^1H спектрами их растворов в дейтероацетоне. В спектрах соединений имеются сигналы протонов радикала фенила в районе 7,8-7,5 м.д., фрагмента флуорена в районе 9,2 и 8,4 м.д. Химический сдвиг протона гетероцикла 1,3-селенатиола равен 8,521 м.д., гетероцикла 1,2-дитиола — 8,771 м.д., т.е. протон последнего менее экранирован.

Наличие фрагментов селенатиола и дитиола (соединения 7 а-с, 9) приводит к появлению в видимой области электронных спектров соединений двух полос переноса заряда [6, 7]. Положение максимумов полос переноса заряда зависит как от природы заместителей во фрагменте флуорена, так и природы гетероцикла. Замена двух нитрогрупп во фрагменте флуорена (структуры А-С) на полифторалкоксисульфонильные приводит к гипсохромному сдвигу максимума длинноволновой полосы эфиров 7–9 на 30-40 нм по сравнению с тетранитросоединениями и уменьшению их степени расщепления (см. таблицу 1 и рисунок 1). Эти изменения могут быть объяснены более сильным проявлением прямого полярного эффекта сопряжения плоской нитрогруппы (резонансная структура С) и меньшим вкладом его тетрагональной сульфонильной группы (соединения 7, 9).



Электронное строение тетранитросоединения в основном состоянии отвечает нейтральной граничной структуре А, а возбужденное, как отмечалось в работе [10], — мезомерным биполярным В и С, отражающим перенос заряда в результате электронного возбуждения с гетероцикла на фрагмент флуорена и нитрогруппу.

Различная электронодонорная способность гетероциклов следует из спектров, представленных на рис. 1.

Замена фрагмента 1,3-селенатиола на фрагмент 1,2-дитиола приводит к батохромному смещению длинноволновой полосы поглощения на 40 нм и увеличению ее интенсивности по сравнению с коротковолновой (ср. кривые 1, 2 с 3 рисунка 1).

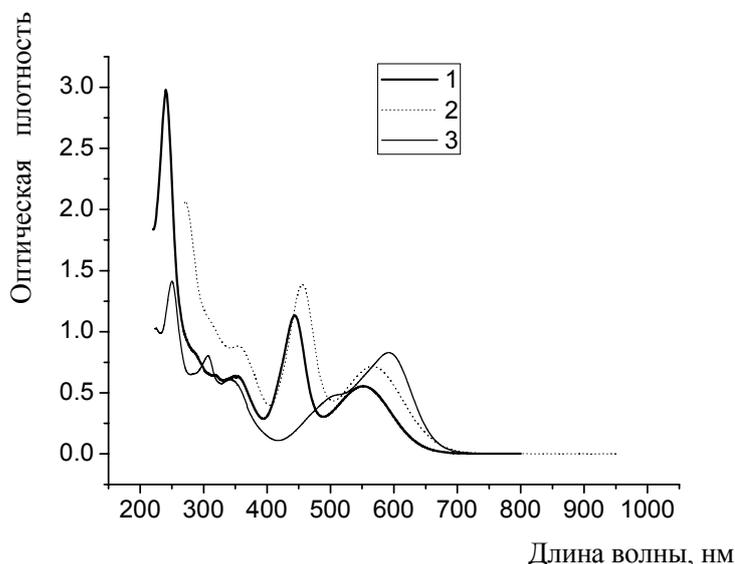


Рис. 1. Электронные спектры поглощения в дихлорметане:

- 1 — 4,5-динитро-9-(4-фенил-[1,3]селенатиол-2-илиден)-9Н-флуорен-2,7-дисульфокислоты бис-(2,2,3,3,4,4,5,5,5-нонафторпентил) эфир (7а);
 2 — 4,5-динитро-9-[5-(4-октилокси-фенил)-[1,3]селенатиол-2-илиден]-9Н-флуорен-2,7-дисульфокислоты бис-(2,2,3,3,4,4,5,5,5-нонафторпентил) эфир (7b);
 3 — 4,5-динитро-9-(4-фенил-[1,2]дитиол-3-илиден)-9Н-флуорен-2,7-дисульфокислоты бис-(2,2,3,3,4,4,5,5,5-нонафторпентил) эфир (9).

Это указывает на большую донорную способность фрагмента 1,2-дитиола. Введение в радикал фенила октилокси группы (соединение 7b) незначительно сказывается на виде спектра, вызывая небольшой батохромный эффект (ср. кривые 1–2 рис. 1).

Таблица 1. Электронные спектры поглощения флуоренов с фрагментами селенатиола и дитиола

Соединение	Растворитель	$\lambda_{\text{макс.}}$, нм
2,4,5,7-Тетранитро-9-(4-фенил-[1,3]селенатиол-2-илиден)-9Н-флуорен	Хлорбензол	443,4, 596,9 [7]
2,4,5,7-Тетранитро-9-(4-фенил-[1,3]дитиол-2-илиден)-9Н-флуорен	Хлорбензол	444,2, 596,9 [7]
2,4,5,7-Тетранитро-9-(4-фенил-[1,2]дитиол-3-илиден)-9Н-флуорен	Хлорбензол	502,4, 621,1 [7]
4,5-Динитро-9-(4-фенил-[1,3]селенатиол-2-илиден)-9Н-флуорен-2,7-дисульфокислоты бис-(2,2,3,3,4,4,5,5,5-нонафторпентил) эфир (7а)	Дихлорметан	444, 552
4,5-Динитро-9-[5-(4-октилокси-фенил)-[1,3]селенатиол-2-илиден]-9Н-флуорен-2,7-дисульфокислоты бис-(2,2,3,3,4,4,5,5,5-нонафторпентил) эфир (7b)	Дихлорметан	450, 559
4,5-Динитро-9-(4-фенил-[1,2]дитиол-3-илиден)-9Н-флуорен-2,7-дисульфокислоты бис-(2,2,3,3,4,4,5,5,5-нонафторпентил) эфир (9)	Дихлорметан	~508 пл., 593

Таким образом, на основании изложенного можно сделать вывод, что увеличение электроноакцепторного характера фрагмента флуорена и увеличение электронодонорного характера фрагмента гетероцикла приводит к батохромному смещению полос переноса заряда.

Соединения 7–9 хорошо растворимы в растворителях, применяемых для полива голографических регистрируемых сред, и могут быть использованы в качестве сенсбилизаторов. Эфир 7b сенсбилизует фотопроводимость полимерных композиций на основе поливинилбутираля с наночастицами неорганических полупроводников [11].

Соединения 7a, 9 проявили активность в голографических регистрирующих средах на основе поли-N-эпоксипропилкарбазола [10, 12]. Наилучшие результаты для голографической интерферометрии и неразрушающего контроля качества металлических конструкций и деталей машин показали фототермопластические пленки, содержащие соединение с фрагментом 1,2-дитиола (9) [12].

Экспериментальная часть

9Н-Флуорен-2,7-дисульфокислоты бис-(2,2,3,3,4,4,5,5,-нонафторпентил) эфир (2). Суспензию 3,63 г (0,01 моль) флуорен-2,7-дисульфохлорида в растворе 10 г (0,04 моль) свежеперегнанного 2,2,3,3,4,4,5,5,5-нонафторпентанола, 2,4 г (0,03 моль) свежеперегнанного пиридина и 5 мл абсолютного ацетонитрила нагревают 40 минут при 80–90°C и перемешивании. Растворение сульфохлорида сопровождается образованием нового осадка. По завершению реакции к массе добавляют 35 мл 2-пропанола, тщательно размешивают. Осадок фильтруют, промывают трижды по 5 мл 2-пропанола. Затем эфир 2 размешивают с 50 мл кипящей воды и отфильтровывают. Его выход составляет 6,45 г (81,6%). Т. пл. 187–188°C. Эфир растворяют в 30 мл кипящего диоксана и горячим разбавляют 10 мл воды. Из раствора эфир кристаллизуется в виде бесцветных пластинок. Выход 5,9 г (93% на стадии перекристаллизации). Т.пл. 193–194°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 8,199 (2H, C 1,8 -H, C $_{13}$ H $_8$), 8,117-8,021 м (4H, C $_{13}$ H $_8$), 4,562 т(4H, O-CH $_2$), 4,172 с (2H, C 9 -H, C $_{13}$ H $_8$). Масс-спектр, m/z (%): 790,8980 (10,70), 789,9145 [M $^+$] (40,7), 540,9368 (11,31), 477,9781 (19,03), 476,9709 (89,65), 164,0225 (24,65), 163,0171 (17,52).

4,5-Динитрофлуорен-2,7-дисульфокислоты бис-(2,2,3,3,4,4,5,5,-нонафторпентил) эфир (3). К 40 мл азотной кислоты (d=1.51) при комнатной температуре отдельными порциями вносят 4 г 9Н-флуорен-2,7-дисульфокислоты бис-(2,2,3,3,4,4,5,5,5-нонафторпентил) эфира (2). Раствор выдерживают в течение суток и выливают в 400 мл ледяной воды. Высадившийся в виде бесцветной творожистой массы продукт отфильтровывают, тщательно отмывают водой до нейтральной реакции промывных вод. Выход нитросоединения 3 составляет 4,43 г (почти количественный). Чистоту вещества контролируют хроматографированием на пластинке «Silufol» с использованием в качестве элюента смеси толуол–диоксан (8:3 по объему) и проявлением парами диэтиламина. Эфир проявляется в виде интенсивного пятна фиолетового цвета меньшей подвижности, нежели следы примеси сине-коричневого цвета. Вещество в количестве 4,43 г кристаллизуют из 70 мл диоксана. Кристаллизуется в виде бесцветных пластинок с выходом 3,9 г (86,5%), не содержащих следов

исходных примесей. Т. пл. 228–230°C (с разложением). Найдено, %: N – 3,21. $C_{23}H_{10}F_{18}N_2O_{10}S_2$. Вычислено, %: N – 3,18.

Спектр ЯМР 1H (дейтероацетон), δ , м.д.: 8,838 д (2H, $C^{1,8}$ -H, $C_{13}H_8$), 8,635 д (2H, $C^{3,6}$ -H), 5,196–5,057 м (4H, O-CH₂), 4,773 с (2H, C^9 -H, $C_{13}H_6$). Масс-спектр: 880,0172 [M⁺] (6,15), 834,7921 (11,95), 834,0213 (28,04), 631,0377 (8,66), 490,9976 (18,12), 140,0003 (14,24), 148,9885 (14,57).

4,5-Динитрофлуорен-9-оксо-9H-флуорен-2,7-дисульфокислоты бис-(2,2,3,3,4,4,5,5,5-нонафторпентил) эфир (5). А. К 20 мл азотной кислоты ($d=1,51$) добавляют 2 г (0,00253 моль) 9H-флуорен-2,7-дисульфокислоты бис-(2,2,3,3,4,4,5,5,5-нонафторпентил) эфира (2). Раствор выдерживают сутки при комнатной температуре. К светло-желтому раствору добавляют 0,7 г хромового ангидрида при перемешивании. Через два часа к перемешиваемому раствору приливают 1 мл концентрированной серной кислоты. Периодическое перемешивание реакционной массы продолжают в течение двух дней. По завершению окисления реакционную массу выливают в 200 мл ледяной воды. Выпавший светло-желтый осадок отфильтровывают, промывают водой. Выход эфира **5** составляет 2,17 г (97%). Т. пл. 198–199°C. Вещество кристаллизуют из раствора 3 мл воды в 12 мл диоксана. Получают светло-желтые иголочки с выходом 1,95 г. Т. пл. 201°C. Найдено, %: N – 3,07. $C_{23}H_8F_{18}N_2O_{11}S_2$. Вычислено, %: N – 3,14. ЯМР 1H спектр (дейтероацетон), δ , м.д.: 8,846 д (2H, $C^{1,8}$ -H, $C_{13}H_4$), 8,703 д (2H $C^{3,6}$ -H, $C_{13}H_4$), 5,210 т (4H, O-CH₂).

Б. К раствору 1 мл пиридина в 10 мл 2,2,3,3,4,4,5,5,5-нонафторпентанола добавляют 2,3 г (0,005 моль) 4,5-динитрофлуорен-9-оксо-9H-флуорен-2,7-дисульфохлорида (4) [4]. Массу нагревают 35 минут при 100°C, затем разбавляют 50 мл 2-пропанола. После отстаивания осадок отфильтровывают, промывают 10 мл 2-пропанола. Осадок перемешивают в 50 мл кипящей воды, подкисленной соляной кислотой, отфильтровывают, промывают водой и 10 мл 2-пропанола. Получают 3,03 г (68,8%) эфира **5** с т. пл. 190–192°C. После перекристаллизации из толуола его выход составляет 2,43 г (55,2% от теоретического) с температурой плавления 199–201°C.

4,5-Динитро-9-гидроксиимино-9H-флуорен-2,7-дисульфокислоты бис-(2,2,3,3,4,4,5,5,5-нонафторпентил) эфир. К раствору 0,07 мл пиридина в 5°мл диметилформаида добавляют 0,43 г (0,0005 моль) 4,5-динитро-9-оксо-9H-флуорен-2,7-дисульфокислоты бис-(2,2,3,3,4,4,5,5,5-нонафторпентил) эфира (**5**) и 0,14 г (0,0015 моль) солянокислого гидроксиламина. Массу размешивают при слабом нагревании до полного растворения осадка и оставляют на ночь. Раствор подкисляют 0,5 мл уксусной кислоты, разбавляют 50 мл воды и отфильтровывают выпавший осадок 4,5-динитро-9-гидроксиимино-9H-флуорен-2,7-дисульфокислоты бис-(2,2,3,3,4,4,5,5,5-нонафторпентил) эфира. Выход оксима составляет 0,38 г. Т. пл. 208–211°C. Найдено, %: N – 4,53. $C_{23}H_9F_{18}N_3O_{11}S_2$. Вычислено, %: N – 4,63. Спектр ЯМР 1H (дейтероацетон), δ , м.д.: 9,441 д, 8,770 д, 8,736 д, 8,678 д ($C_{13}H_4$); 5,182 т (4H, O-CH₂).

4,5-Динитро-9-(4-фенил-[1,3]селенатиол-2-илиден)-9H-флуорен-2,7-дисульфокислоты бис-(2,2,3,3,4,4,5,5,5-нонафторпентил) эфир (7a). Смесь 0,56 г 5-фенил-1,3-селенатиол-2-тиона [7], 5 мл бутилацетата и 2,5 мл свежеперегнанного диметилсульфата нагревают при 100–110°C в течение 20 минут. Затем добавляют 1,5 г эфира **3** и 5 мл диметилформаида. Раствор нагревают при 50–60°C 30 минут. В этот период раствор окрашивается в

интенсивный красно-фиолетовый цвет. По завершению реакции охлажденную массу разбавляют 30 мл метанола. Сформировавшийся за ночь кристаллический осадок вещества **7a** отфильтровывают. Промывают метанолом до появления почти бесцветного фильтрата. Выход продукта составляет 1,87 г (82,3%). Кристаллизацией из толуола получают 1,77 г темно-фиолетовых кристаллов. Т. пл. 256–257°C. Найдено, %: N – 2,61. $C_{32}H_{14}F_{18}N_2O_{10}S_3Se$. Вычислено, %: N – 2,55. Спектр ЯМР 1H (дейтероацетон), δ , м.д.: 9,04 (2H, $C^{1,8}$ -H, $C_{13}H_4$), 8,543, 8,538 (2H, $C^{3,6}$ -H, $C_{13}H_4$), 8,521с (1H, C_3HSeS), 7,844–7,813 м (2H, $C^{2,6}$ -H, C_6H_5), 7,611–7,557 м (3H, C_6H_5), 5,134 т (4H, O-CH₂).

4,5-Динитро-9-[5-(4-октилокси-фенил)-[1,3]селенатиол-2-илиден]-9H-флуорен-2,7-дисульфокислоты бис-(2,2,3,3,4,4,5,5,5-нонафторпентил) эфир (7b). Смесь 2 мл бутилацетата, 1,2 мл свежеперегнанного диметилсульфата и 0,4 г 4-п-октилоксифенил-1,3-селенатиол-2-тиона [5] нагревают 20 минут при температуре 100–120°C. Затем добавляют 0,79 г эфира **3** и 10 мл диметилформамида. Нагревают массу 30 минут при 50–60°C, разбавляют 20 мл метанола и после отстаивания отфильтровывают осадок. Его промывают метанолом до появления бесцветного фильтрата. Выход соединения (7b) составляет 1,05 г (92%). Кристаллизацией из 40 мл толуола получают 1,02 г. Т. пл. 275–277 °C. Найдено, %: N – 2,21. $C_{40}H_{30}F_{18}N_2O_{11}S_3Se$. Вычислено, %: N – 2,27. Спектр ЯМР 1H (DMCO-d₆), δ , м.д.: 9,04 (1H, $C_{13}H_4$), 8,74 (1H, $C_{13}H_4$), 8,49 (2H, $C_{13}H_4$), 8,30 (1H, C_3HSeS), 7,65 д (2H, C_6H_4), 7,03 д (2H, C_6H_4), 5,12 (4H, O-CH₂CF₂), 4,02 (2H, O-CH₂), 1,64–1,25 (12H, CH₂), 0,87 (3H, CH₃).

4,5-Динитро-9-[5-(4-додецилокси-фенил)-[1,3]селенатиол-2-илиден]-9H-флуорен-2,7-дисульфокислоты бис-(2,2,3,3,4,4,5,5,5-нонафторпентил) эфир (7c). Смесь 1,2 мл бутилацетата, 0,6 мл диметилсульфата и 0,25 г 4-п-додецилокси-1,3-селенатиол-2-тиона [5] нагревают при 100–120 °C 20 минут. Затем добавляют 0,36 г эфира **3**, 3 мл диметилформамида и продолжают нагревание 30 минут при температуре 50–60°C. Реакционную массу разбавляют 10 мл 2-пропанола. Сформировавшийся черный мелко кристаллический осадок отфильтровывают, промывают 20 мл 2-пропанола. Выход соединения (7c) составляет 0,5 г (86% теоретического). Кристаллизацией из 25 мл толуола получают 0,45 г вещества. Т. пл. 246–248°C. Найдено, %: N – 2,05. $C_{44}H_{38}F_{18}N_2O_{11}S_3Se$. Вычислено, %: N – 2,17. Спектр ЯМР 1H (DMCO-d₆), δ , м.д.: 9,04 (1H, $C_{13}H_4$), 8,74 (1H, $C_{13}H_4$), 8,49 (2H, $C_{13}H_4$), 8,30 (1H, C_3HSeS), 7,65 д (2H, C_6H_4), 7,03 д (2H, C_6H_4), 5,12 (4H, O-CH₂CF₂), 4,02 (2H, O-CH₂), 1,64–1,25 (20H, CH₂), 0,87 (3H, CH₃).

4,5-Динитро-9-(4-фенил-[1,2]дитиол-3-илиден)-9H-флуорен-2,7-дисульфокислоты бис-(2,2,3,3,4,4,5,5,5-нонафторпентил) эфир (9). Смесь 2 мл бутилацетата, 1,2 мл диметилсульфата и 0,25 г 5-фенил-1,2-дитиол-3-тиона [8, 9] нагревают при 100–110°C в течение 20 минут. После охлаждения добавляют 10 мл диметилформамида и 0,79 г эфира **3**. Реакционную массу нагревают 30 минут при температуре 50–60°C, разбавляют 30 мл 2-пропанола и сформировавшийся осадок отфильтровывают. Выход вещества составляет 0,77 г. Кристаллизацией из 35 мл толуола получают 0,68 г фиолетовых кристаллов. Найдено, %: N — 2,69. $C_{32}H_{14}F_{18}N_2O_{10}S_4$. Вычислено, %: N – 2,62. Спектр ЯМР 1H (дейтероацетон), δ , м.д.: 9,228, 9,223 (2H, $C^{1,8}$ -H, $C_{13}H_4$),

8,771 с (1Н, C₃HS₂), 8,429, 8,424 (2Н, C₁₃H₄), 8,051-8,019 м (2Н, C₆H₅), 7,737-7,677 м (3Н, C₆H₅), 5,126 т (4Н, O-CH₂).

Авторы выражают благодарность профессору Высоцкому Ю.Б. за участие в обсуждении электронных спектров синтезированных соединений.

Литература

1. **Давиденко Н.А., Ищенко А.А., Кувшинский Н.Г.** Фотоника молекулярных полупроводниковых композитов на основе органических красителей. — Киев: Наукова думка, 2005. — 295 с.
2. **Попов В.И., Скрипкина В.Т., Процьк С.П., Скрынникова А.А., Красовицкий Б.М., Ягупольский Л.М.** Электронная природа полифторалкоксисульфонильных групп и их влияние на спектральные характеристики азо- и триарилпиразолиновых красителей// Украинский химический журнал, 1991. — Т. 57. — С. 843–849.
3. **Ягупольский Л.М.** Ароматические и гетероциклические соединения с фторсодержащими заместителями. — Киев: Наукова думка, 1988. — С. 245.
4. **Mysyk D.D., Perepichka I.F., Sokolov N.I.** Electron acceptors of the fluorene series. Part 6. Synthesis 4,5-dinitro-9-X-fluorene-2,7-disulfonic acid derivatives, their charge transfer complexes with anthracene and sensitization of photoconductivity of poly-N-(2,3-epoxypropyl)carbazole// Journal of the Chemical Society. Perkin Transactions, 1997. — V. 2. — P. 537–545.
5. **Мысык Д.Д., Костенко Л.И., Белоножко А.М., Кувшинский Н.Г., Давиденко Н.А.** Производные 9-(1,3-тиаселенол-2-илиден)флуорена в качестве сенсibilизаторов фотопроводимости карбазолсодержащих полимеров и 5-п-алкоксифенил-1,3-тиаселенол-2-тионы как промежуточные продукты в синтезе производных 9-(1,3-тиаселенол-2-илиден)флуорена в качестве сенсibilизатора фотопроводимости карбазолсодержащих полимеров. Авторское свидетельство СССР, №1822147. — 1992.
6. **Mysyk D.D., Perepichka I.F.** Fluorene Compounds with Intramolecular Charge Transfer Containing Dithiolylidene and Selenathiolylidene Substituents // Phosphorus, Sulfur, and Silicon, 1994. — V. 95–96. — P. 527–529.
7. **Mysyk Dmitrii D., Perepichka Igor F., Perepichka Dmitrii F., Bryce Martin R., Popov Anatolii F., Goldenberg Leonid M., and Moore Adrian J.** Electron Acceptors of the Fluorene Series. 9.1 Derivatives of 9-(1,2-Dithiol-3-ylidene)-, 9-(1,3-Dithiol-2-ylidene)-, and 9-(1,3-Selenathiol-2-ylidene)fluorenes: Synthesis, Intramolecular Charge Transfer, and Redox Properties // The Journal of Organic Chemistry, 1999. — V. 64. — P. 6937–6949.
8. **Brown J.P., Thompson M.** Thiathions with Sulphur in Dimethylformamide//Journal of the Chemical Society. Perkin Transactions 1,1974. — № 8. — P. 863–866.
9. **Klingsberg E.** The 1,2-Dithiolium Cation. A New Pseudoaromatic System. 1. Preparation and Properties of 3-Phenyl- and Phenyl-1,2-dithiolium Salts// Journal of the American Chemical Society, 1961. — V. 83. — N 13. — P. 2934–2937.
10. **Давиденко Н.А., Ищенко А.А., Костенко Л.И., Кувшинский Н.Г., Кулинич А.В., Меленевский Д.А., Мысык Д.Д., Мысык Р.Д., Павлов В.А., Чуприна Н.Г.** Голографические регистрирующие среды на основе систем с внутри- и межмолекулярным переносом заряда // Химия высоких энергий, 2005. — Т. 39. — С. 297–306.
11. **Гетьманчук Ю.П., Давиденко И.И., Мокринская Е.В., Мысык Д.Д., Мысык Р.Д.** Сенсibilизация фотопроводимости полимерных композиций с наночастицами Fe₂O₃ и CdS органическим соединением с внутримолекулярным переносом заряда // Теоретическая и экспериментальная химия, 2004. — Т. 40. — С. 7–11.
12. **Давиденко Н.А., Костенко Л.И., Кувшинский Н.Г., Мысык Д.Д., Мысык Р.Д., Павлов В.А., Чуприна Н.Г.** Информационные характеристики голографических регистрирующих сред, содержащих комплексы с переносом заряда или соединения с внутримолекулярным переносом заряда в качестве центров фотогенерации // Оптический журнал, 2005. — № 10. — С. 25–32.

© Мысык Р.Д., Мысык Д.Д., 2009

Рецензент д.х.н., профессор ДонНУ Гетьман Е.И.