

На правах рукописи

Куропатов Вячеслав Александрович

Стерически экранированные *o*-хиноны с азот- и серосодержащими гетероциклами и металлокомплексы на их основе. Методы получения и свойства

02.00.03 – Органическая химия

02.00.08 – Химия элементоорганических соединений

(химические науки)

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Нижний Новгород – 2018

Работа выполнена в лаборатории химии элементоорганических соединений Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук.

Научный консультант:

Действительный член РАН, доктор химических наук

Глеб Арсентьевич Абакумов

Официальные оппоненты:

Заведующий кафедрой физической органической химии Санкт-Петербургского государственного университета, член-корреспондент РАН, профессор, доктор химических наук

Вадим Юрьевич Кукушкин

Руководитель Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», заведующий лабораторией фосфорорганических лигандов, главный научный сотрудник, профессор, доктор химических наук

Андрей Анатольевич Карасик

Заведующий лабораторией химии полиядерных металл-органических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, профессор, доктор химических наук

Сергей Николаевич Конченко

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганической химии им. А.Н. Несмеянова РАН

Защита диссертации состоится " _____ " _____ 2019 г. в _____ час на заседании Диссертационного Совета Д 999.130.02 в Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского по адресу: г. Нижний Новгород, 603600, ГСП-20, пр. Гагарина 23, корп. 2.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Автореферат разослан " _____ " _____ 2018 г.

Учёный секретарь
Диссертационного Совета Д 999.130.02, д.х.н.

А.В. Гушин

Общая характеристика работы

Актуальность проблемы. С течением времени человеческая цивилизация постоянно увеличивает объёмы хранимой и обрабатываемой информации. В 1965 году Гордоном Муром (Gordon Moore) было сделано наблюдение, согласно которому вычислительные мощности устройств удваиваются каждые 24 месяца. Уточнённая более поздняя формулировка закона Мура гласит, что в течение 24 месяцев происходит удвоение количества транзисторов, размещаемых на кристалле интегральной схемы. До настоящего момента этот закон, в общем, выполняется, однако, ясно, что он имеет очевидные пределы, связанные с атомарной природой вещества и ограничением скорости света. На данный момент предельной целью миниатюризации средств обработки данных представляется молекулярный уровень. В связи с этим актуальна проблема поиска систем, способных выполнять функции так называемых молекулярных устройств, в т. ч. молекулярных переключателей, проводников, диодов и т.д. Молекулярные системы, обладающие электронным и (или) ядерным спиновым магнетизмом, помимо этого, рассматриваются в качестве структурных элементов для квантовых вычислительных систем на основе кубитов (qubit \equiv quantum bit).

o-Хиноны как лиганды обладают набором уникальных свойств. Сочетание этих качеств позволяет считать *o*-хиноновые лиганды перспективными объектами при конструировании молекулярных устройств, люминесцентных материалов, молекулярных магнетиков и т.д. Имеющиеся примеры редокс-изомерных превращений в *o*-семихиноновых комплексах в растворе и в твердой фазе, а также явления фото-термомеханического эффекта в кристаллах семихиноновых комплексов родия и кобальта являются ярким подтверждением этих перспектив.

Синтетическая химия *o*-хинонов весьма обширна и богата, но, несмотря на это, сохраняется интерес к созданию *o*-хиноновых систем, имеющих в своем составе дополнительные координационно-способные центры, редокс-активные элементы, а также устойчивые свободно-радикальные фрагменты. Актуальной задачей в синтетической химии *o*-хинонов является разработка способов введения в *o*-хиноновое кольцо дополнительных функциональных заместителей, а также группировок, позволяющих варьировать редокс-потенциал и управлять состоянием связи диоксоленового центра *o*-хинона с металлом.

Также имеется интерес к созданию *o*-хиноновых систем, обладающих способностью к формированию координационных полимеров как потенциальных строительных блоков при построении магнето-упорядоченных структур, молекулярных устройств и люминесцирующих материалов. Прежде всего, в этом качестве рассматриваются ди-*o*-хиноны, в которых координационно-способные фрагменты связаны различными мостиками.

Химия функционализированных *o*-хинонов как лигандов, вследствие внедрения координационно-способных и редокс-активных группировок, может иметь существенные отличия от классической координационной химии *o*-хинонов. В связи с этим, имеется необходимость изучения особенностей координации металлов на диоксоленовые и другие координационно-способные сайты в таких системах. Также актуальной задачей является изучение взаимного влияния функциональных фрагментов в сложных сопряженных системах, содержащих *o*-хиноны. Это необходимо с целью понимания, насколько сохраняются индивидуальные характеристики таких фрагментов в этих системах.

Важным моментом является поиск возможного применения систем на основе комплексов функционализированных *o*-хинонов. Прежде всего, выявление систем, демонстрирующих свойства молекулярного магнетизма и люминесцентную активность.

Целью диссертационной работы является разработка методов синтеза *o*-хиноновых систем, содержащих аннелированные гетероциклы. Исследование окислительно-восстановительных свойств данных соединений, их координационной способности с перспективой использования в качестве редокс-активных диоксоленовых лигандов. Разработка методов синтеза и изучение свойств редокс-амфотерных триад акцептор-донор-акцептор на базе стерически экранированных *o*-хинонов, связанных посредством тетратиафульваленового и *n*-фенилен-расширенного тетратиафульваленового мостиков. Изучение координационных способностей триад акцептор-донор-акцептор в реакциях с различными переходными и непереходными металлами и поиск магнетоактивных систем, а также аддуктов, проявляющих люминесцентную активность.

В соответствии с поставленной целью в процессе работы решались **следующие задачи**:

- Изучение реакций 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинона с нуклеофилами, содержащими гетероатомные функции: тиомочевинами, гуанидинами и амидинами. Исследование строения и физико-химических свойств продуктов взаимодействия.
- Исследование реакций замещения галогена в 3,6-ди-*трет*-бутил-4-хлор-*o*-бензохиноне на соли дитиокарбоновых кислот. Изучение строения и физико-химических свойств (в т.ч. координационной способности и особенностей распределения спиновой плотности в парамагнитных производных) продуктов взаимодействия.
- Поиск оригинальных подходов к синтезу аннелированных триад акцептор-донор-акцептор на основе ди-*o*-хинонов, связанных тетратиафульваленовым мостиком.
- Установление особенностей координационной активности редокс-амфотерных триад в различных степенях окисления. Поиск магнетоактивных производных и люминесцирующих аддуктов среди металлокомплексов триад с лантаноидами.

Научная новизна работы заключается в следующем:

демонстрирующие свойства мономолекулярного магнетизма (SMM), а также люминесценцию. В последнем случае триада работает в качестве “антенны”, сенсibiliзирующей излучение на ядре лантаноида.

Практическая значимость исследований, представленных в настоящей работе, состоит в том, что описанные новые методы синтеза *o*-хиноновых производных, содержащих 1,3-тиазольные и 1,3-имидазольные гетероциклы, могут быть использованы для получения как новых лигандов, так и соединений, обладающих биологической активностью, в том числе потенциально имеющих фармакологическое применение. Разработанный новый эффективный одностадийный метод синтеза тетратиафульваленов и их расширенных производных, аннелированных *o*-хинонами, может быть распространён и на получение других функционализированных производных тетратиафульваленов. Проведённые исследования составляют фундаментальную основу для дальнейшего изучения функциональных возможностей аннелированных сборок донор-акцептор. Синтезированные триады *o*-хинон-тетратиафульвален-*o*-хинон и *o*-хинон-*n*-фенилен-расширенный-тетратиафульвален-*o*-хинон стали новым классом триад акцептор-донор-акцептор, сочетающим в себе низкое значение энергетической щели между граничными орбиталями, редокс-амфотерность и возможность координации двух металлофрагментов на диоксоленовые сайты триады. Этот набор делает такие триады весьма перспективными с точки зрения создания молекулярных устройств, поскольку низкая величина энергетической щели HOMO-LUMO и редокс-амфотерность обеспечивают функциональность устройства, а координационные способности отвечают за встраивание его в упорядоченные структуры. Доказанные примеры проявления мономолекулярного магнетизма и люминесцентных свойств комплексов триад в нейтральной форме с Dy(III) и Yb(III) подтверждают возможности применения этих систем как строительных элементов при конструировании молекулярных устройств.

Представленные в работе результаты развивают новое научное направление – синтез стерически экранированных *o*-хинонов, функционализированных дополнительными редокс-активными фрагментами, а также дополнительными координационно-способными сайтами.

Объекты и методы исследования. Производные стерически экранированного 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинона, содержащие аннелированные 1,3-дителиольные, 1,3-бензотиазольные, 1,3-имидазольные и дитиетный гетероциклы. Редокс-амфотерные триады акцептор-донор-акцептор, состоящие из аннелированных друг к другу фрагментов *o*-хинон-тетратиафульвален-*o*-хинон и *o*-хинон-*n*-фенилен-расширенный-тетратиафульвален-*o*-хинон, а также металлокомплексы этих *o*-хиноновых производных в различных степенях окисления с переходными, непереходными металлами и лантаноидами. Список синтезированных соединений превышает 110 наименований. Идентификация вновь полученных соединений

проводилась в кристаллическом состоянии и в растворе с использованием каскада современных физико-химических методов: ИК спектроскопия, магниторезонансные методы (ЯМР и ЭПР спектроскопия), спектроскопия поглощения в видимом и УФ диапазоне, MALDI-TOF масс-спектрометрия, циклическая вольтамперометрия, магнетометрия в постоянном и переменном магнитном поле, элементный анализ и др. Молекулярное строение 32 новых соединений в кристаллическом состоянии установлено методом рентгеноструктурного анализа.

На защиту выносятся следующие положения:

- Новые способы синтеза и получение 1,3-дитиольных, 1,3-тиазольных, 1,3-имидазольных и 1,2-дителиетных аннелированных производных стерически экранированных *o*-хинонов.

- Результаты исследования строения новых *o*-хиноновых производных, а также данные об особенностях делокализации спиновой плотности в моновосстановленных производных *o*-хинонов, аннелированных гетероциклами.

- Новый эффективный способ синтеза тетраафульваленов и расширенных тетраафульваленов, основанный на реакции солей двухосновных дитиокарбоновых кислот с хлор-производными *o*-хинонов.

- Результаты исследования строения, физико-химических особенностей и координационных возможностей триад акцептор-донор-акцептор, состоящих из двух *o*-хиноновых (акцептор), а также тетраафульваленового или *p*-фенилен-расширенного тетраафульваленового (донор) фрагментов.

- Данные о строении, магнитных и люминесцентных характеристиках комплексов координационно-способных триад акцептор-донор-акцептор в нейтральной форме с β -дикетонатами лантаноидов (III).

Обоснованность и достоверность полученных результатов. При проведении работы использованы актуальные синтетические методики, применялись различные современные физико-химические методы исследований, подтверждающие достоверность полученных данных.

Апробация работы. Материалы диссертационной работы были представлены на XXIII Международной Чугаевской конференции по координационной химии, сентябрь, 2007, Одесса, Украина; International Conference on Organometallic and Coordination Chemistry, Nizhny Novgorod, Russia, 2008; IV International Conference «High-Spin Molecules and Molecular Magnets» Yekaterinburg. Russia. September. 2008; XXIV Международной Чугаевской конференции по координационной химии, сентябрь, 2009, Санкт-Петербург, Россия; The Fifth Japanese-Russian Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices, Awaji Island, Hyogo, Japan, November 18-21, 2009; V International Conference «High-Spin Molecules and Molecular Magnets» Nizhny Novgorod. Russia. September 4-8. 2010; International conference «Topical Problems of

Organometallic and Coordination Chemistry» V Razuvaev lectures: Book of Abstracts. Nizhny Novgorod. Russia. September 3-9, 2010; XXV Международной Чугаевской конференции по координационной химии, 6-11 июня, 2011, Суздаль, Россия; The Fifth Japanese-Russian Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices, Awaji Island, Hyogo, Japan, November 14-16, 2011; International Congress on Organic Chemistry dedicated to the 150-th anniversary of the Butlerov's Theory of Chemical Structure of Organic Compounds, September 18-23, 2011, Kazan, Russia; Симпозиуме «Теоретическая, синтетическая, биологическая и прикладная химия элементоорганических соединений», посвященном 90-летию академика М. Г. Воронкова, Санкт-Петербург, 2011; VI Russian-Japanese Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices, Rostov on Don, September, 8-13, 2012; International conference "Organometallic and Coordination Chemistry: Fundamental and Applied Aspects», September 1-7, 2013, N. Novgorod, Russia; The 14th International Conference on Molecule-Based Magnets, July 5-10, 2014, Saint Petersburg, Russia; VIII Российско-Японском семинаре по молекулярным устройствам и системам с открытой оболочкой. 29 сентября-2 октября 2014 года, Казань, Россия. (The VIII Russian-Japanese Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices, Kazan, September, 29 – October, 2, 2014); XXVI Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Казань, 2014 г.); The 9th Japanese- Russian International Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices, Awaji Island, Hyogo, Japan, November 8-11, 2015; International conference "Organometallic and Coordination Chemistry: Achievements and Challenges." September 18-23, 2015, N. Novgorod, Russia; The 42th International Conference on Coordination Chemistry. (42th ICC) Brest, France, July 3-8, 2016; X Russian-Japanese workshop "Open shell compounds and molecular spin devices", September, 19-23, 2016, Novosibirsk, Russia; 27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry, October 2-6, 2017, Nizhny Novgorod, Russia; XI Japanese-Russian workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices. Awaji Island, Hyogo, Japan, November 12-15, 2017; VIII Всероссийской конференции "Высокоспиновые молекулы и молекулярные магнетики", 17-21 сентября 2018, Астрахань, Россия.

Публикации по теме диссертации. Основное содержание работы опубликовано в 16 статьях (из них 15 статей и 1 обзор опубликованы в рецензируемых российских и международных журналах) и 29 тезисах докладов.

Личный вклад автора. Автор самостоятельно определился с постановкой задач и с подбором способов их решения. Автором непосредственно проведены обработка экспериментальных данных, интерпретация и обобщение накопленных результатов в виде статей в научных журналах. Экспериментальная часть выполнены лично автором, или под его руководством в лаборатории химии элементоорганических соединений ИМХ РАН.

Регистрация спектров ЯМР осуществлена к.х.н. А.С. Шавыриным и д.х.н. Ю.А. Курским, интерпретация спектров ЯМР проведена лично автором или совместно с к.х.н. А.С. Шавыриным. Эксперименты, связанные со спектроскопией ЭПР, выполнены лично автором. Регистрация ИК-спектров проводилась к.х.н. Н.М. Хамалетдиновой, д.х.н. О.В. Кузнецовой, к.х.н. Л.Г. Абакумовой в ИМХ РАН. Регистрация спектров поглощения в видимом и УФ-диапазонах производилась лично автором, а также к.х.н. С.В. Клементьевой, к.х.н. Н.О. Чалковым, к.х.н. М.А. Лопатиным и Т.И. Лопатиной. Интерпретация спектров поглощения в видимом и УФ-диапазонах проведена лично автором. Рентгеноструктурные эксперименты осуществлены и обработаны д.х.н. Г.К. Фукиным, к.х.н. Е.В. Барановым, А.В. Черкасовым, к.х.н. М.А. Самсоновым (ИМХ РАН), Н.В. Сомовым (ННГУ им. Н.И. Лобачевского), д.х.н. Г.В. Романенко (Международный Томографический Центр СО РАН) и Olivier Cadot (Университет г. Ренн II, Франция). Электрохимические эксперименты осуществлены д.х.н. Ю.Г. Будниковой (ИОФХ им. А.Е. Арбузова КНЦ РАН) и к.х.н. И.В. Смоляниновым (АГТУ). Эксперименты MALDI TOF сделаны д.х.н. И.Д. Гришиным (НИИХ при ННГУ им. Н.И. Лобачевского). Квантовохимические расчеты выполнены д.х.н. А.Г. Стариковым, к.х.н. А.А. Стариковой (ЮФУ, Ростов-на-Дону) и д.х.н. С.Ю. Кетковым (ИМХ РАН). Измерение и обработка данных магнитной восприимчивости проведены к.х.н. А.С. Богомяковым (МТЦ СО РАН), Dr. Fabrice Pointillart (Университет г. Ренн II, Франция).

Объём и структура диссертации. Диссертация изложена на 300 страницах, состоит из введения, 3 глав, выводов и списка литературы. Она содержит 90 схем, 38 таблиц, 143 рисунка. Библиографический список насчитывает 269 наименований..

Соответствие паспорту специальности. Изложенный материал и полученные результаты по своим целям, задачам, научной новизне, содержанию и методам исследований соответствуют п.1 «Синтез, выделение и очистка новых соединений», п.2 «Разработка новых и модификация существующих методов синтеза органических соединений», п.6 «Выявление закономерностей типа “структура-свойство”» и п. 7 «Выявление практически важных свойств органических соединений» паспорта специальности 02.00.03 – органическая химия и решает одну из основных задач органической химии – направленный синтез соединений с новыми структурами и свойствами, кроме того, соответствуют п.1 «Синтез, выделение и очистка новых соединений», п.2 «Разработка новых и модификация существующих методов синтеза элементоорганических соединений», п.6 «Выявление закономерностей типа “структура-свойство”» и п. 7 «Выявление практически важных свойств элементоорганических соединений» паспорта специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений и решает одну из основных задач элементоорганической химии – направленный синтез соединений с новыми структурами и свойствами.

Работа выполнена как часть плановых научно-исследовательских работ, проводимых в Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН (Тема 44.1, регистрационный номер 0094-2017-0009), а также в рамках проектов № 15-43-02350 р-поволжье-а, 13-03-01000 р-а, 18-43-520025 р-а Российского фонда фундаментальных исследований.

Основное содержание работы

o-Хиноны как объект исследования интересны с различных сторон. Среди их особенностей есть некоторые ключевые моменты, которые позволяют удерживать исследовательский интерес на протяжении нескольких десятилетий. Во-первых, *o*-хинон – уникальный лиганд, для всех изученных металлов известны комплексы с *o*-хиноновыми лигандами в той, или иной степени окисления. С точки зрения классической органической химии *o*-хиноновый скелет – привлекательный объект для функционализации: разработана масса стратегий и препаративных способов введения различных заместителей в *o*-хиноновый цикл, получены сотни различных функционализированных *o*-хинонов. Третий аспект – биологический и фармакологический: многие физиологически активные вещества (катехоламины (в т.ч. адреналин), некоторые оксидазы и т.п.) содержат *o*-хиноновые или пирокатехиновые (катехолатные) фрагменты.

Стерически экранированные *o*-хиноны начали широко исследовать в 70-х годах XX века. В это время появилось множество работ, в которых *o*-хиноны использовались в качестве лигандов в координационной сфере металлов. Объёмные лиганды обеспечивают защиту *o*-хинонового скелета от возможных реакций конденсации, что становится особенно актуальным в случае нахождения лиганда в промежуточных степенях окисления.

Основные способы аннелирования гетероциклов к 4 и 5 положениям 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-хинона

Для получения производных *o*-хинонов с аннелированными гетероциклическими фрагментами в работе использованы два основных способа: атака нуклеофильным агентом периферического положения кольца 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинона с последующим замыканием гетероцикла и реакция нуклеофильного замещения атома галогена в 4-хлор-3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохиноне, также сопровождаемая последующим замыканием присоединённого заместителя на хиноновое кольцо с образованием гетероцикла.

Присоединение нуклеофильных агентов к 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинону

Особенности распределения электронной плотности в молекуле *o*-хинона создают предпосылки для нуклеофильной атаки 4 и 5 положений *o*-хинонового кольца. Показано, что в результате взаимодействия 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинона с тиомочевинной и с её N-замещёнными производными образуются *o*-хиноновые продукты, содержащие аннелированный 1,3-тиазольный цикл. В аналогичных реакциях с гуанидином, формамидином и их

алкилированными производными получают *o*-хиноновые аддукты, содержащие аннелированный к *o*-хиноновому кольцу 1,3-имидазольный цикл. (Рисунок 1) При использовании в качестве исходных соединений замещённых гуанидинов было показано, что при наличии выбора между замещённым и незамещённым атомами азота, в имидазольный цикл включается замещённый атом азота, в то время как незамещённый оказывается на периферии (*o*-хинон 5).

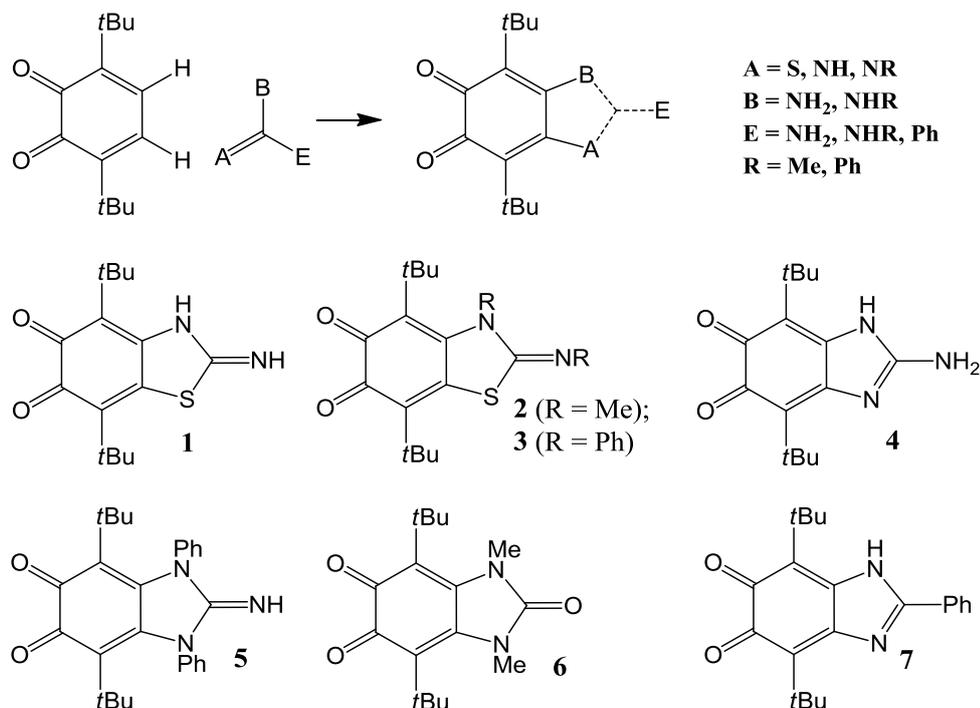


Рисунок 1. Взаимодействие 3,6-ди-трет-бутил-*o*-бензохинона с тиомочевинами, гуанидинами и амидинами. Новые *o*-хиноновые аддукты с аннелированными 1,3-тиазольными и 1,3-имидазольными гетероциклами.

Исследование химических свойств синтезированных *o*-хиноновых производных с аннелированными 1,3-тиазольными и 1,3-имидазольными циклами показало, что они способны восстанавливаться металлами до соответствующих *o*-семихиноновых и катехолатных производных. Различные варианты расположения атомов азота и кратных связей в исследованных аддуктах дали возможность изучить особенности делокализации спиновой плотности в моновосстановленных производных *o*-хинонов с аннелированными гетероциклами и позволили создать базу данных, обеспечивающую корректное соотнесение значений констант СТВ на магнитных ядрах с конкретными атомами в молекуле.

Синтезы на основе 3,6-ди-*трет*-бутил-4-хлор-*о*-хинона.

Реакция с этилксантогенатом калия.

Весьма эффективным методом аннелирования гетероциклов к 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинону является реакция 3,6-ди-*трет*-бутил-4-хлор-*о*-бензохинона с солями различных дитиокарбоновых кислот. Атом хлора в 4-положении *о*-хинона способен эффективно обмениваться на кислотный остаток органической кислоты в относительно мягких условиях.

Так, было установлено, что 3,6-ди-*трет*-бутил-4-хлор-*о*-бензохинон легко реагирует с этилксантогенатом калия в полярных растворителях на воздухе при комнатной температуре, образуя соответствующий 4-замещённый продукт **8**, в котором хлор в 4-положении хинонового кольца заменен на этилксантогенатную группу. (Схема 1)

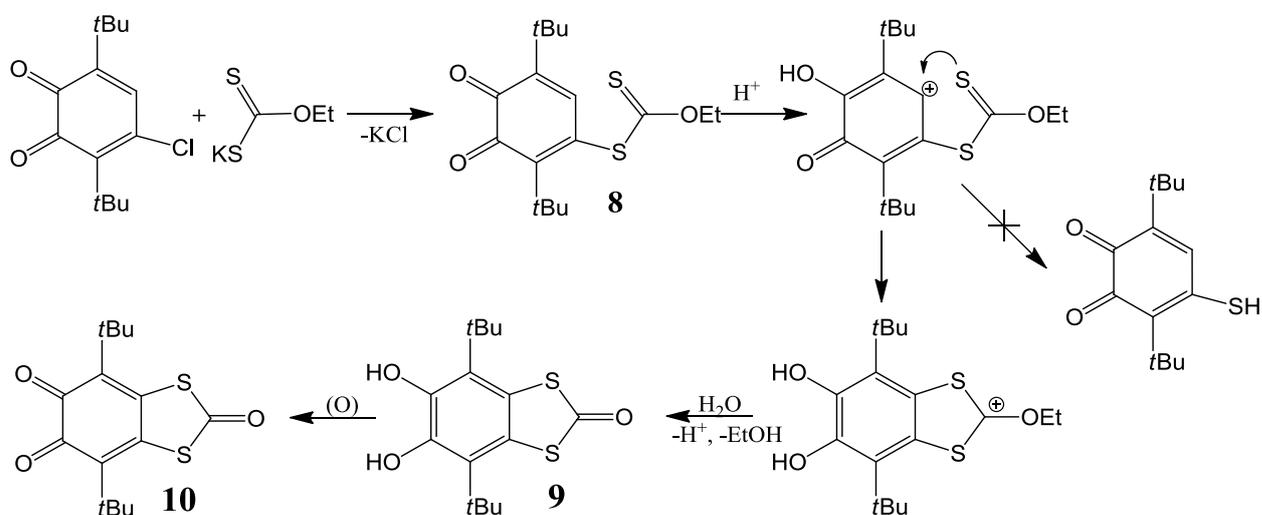


Схема 1. Реакция 3,6-ди-*трет*-бутил-4-хлор-*о*-бензохинона с этилксантогенатом калия.

Легко заметить, что **10** не содержит магнитных ядер, способных взаимодействовать с неспаренным электроном, делокализованным в π -системе лиганда. Использование такого лиганда может способствовать упрощению сверхтонкой структуры спектров семихиноновых комплексов, содержащих несколько магнитных ядер, в результате чего облегчается интерпретация сложных спектров. Другой особенностью хинона **10** является относительно малая величина ширины линии в спектрах ЭПР его парамагнитных производных. Так, в спектре ЭПР моновосстановленного калиевого производного **10** ширина линии не превышает 0.1 Э, что сравнимо с разрешающей способностью большинства используемых ЭПР спектрометров X-диапазона.

Практически для всех *о*-хинонов характерна реакция фотоактивируемого декарбонилирования шестичленного цикла с образованием 1,3-диен-2-он производного **11** (схема 2). В случае хинона **10** декарбонилирование шестичленного цикла протекает практически количественно при облучении раствора в видимом диапазоне за 3 часа.

Более интересной и перспективной является возможность декарбонилирования 1,3-дитиольного фрагмента **10**. Оказалось, что **10** при перемешивании в растворе ТГФ при комнатной температуре в присутствии кислорода воздуха, KOH (или K₂CO₃) и дибензо-18-краун-6 претерпевает превращение, в результате которого из пятичленного цикла исключается карбонильная группа, а сам цикл превращается в четырехчленный дитиетный (схема 2). Дитиеты, как правило, являются высоколабильными соединениями, ранее был описан лишь один пример существования стабильного бензодитиетного производного. Особенностью *o*-хинона **12** является его устойчивость на воздухе, как в кристаллическом виде, так и в растворах.

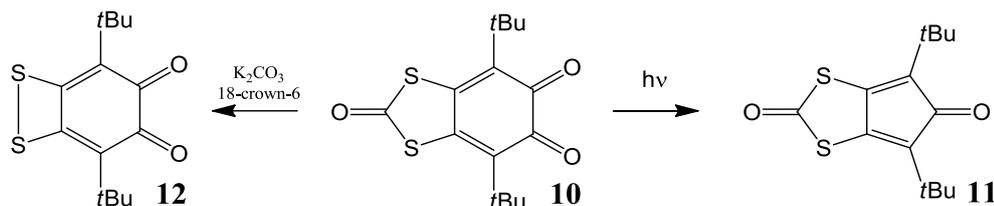


Схема 2. Возможные направления декарбонилирования *o*-хинона **10**.

Оба продукта декарбонилирования выделены и охарактеризованы различными физико-химическими методами. *o*-Хинон **12** представляет собой бифункциональный лиганд, имеющий два координационно-способных хелатных сайта халькогеновой природы, способных к окислительному присоединению металлофрагментов.

Реакции с N,N-дитиокарбаматами щелочных металлов.

3,6-ди-*tert*-бутил-4-хлор-*o*-бензохинон легко реагирует с N,N-дизамещёнными дитиокарбаматами калия или натрия, в результате этого взаимодействия из реакционной смеси были выделены 1,3-дитиольные производные. В отличие от примера реакции с этилксантогенатом калия, продукт первичного замещения атома галогена на дитиокарбаматный фрагмент выделить не удалось, образование пятичленного цикла происходит непосредственно в реакционной смеси. Предполагаемый механизм аннелирования 1,3-дитиольного цикла приведен на схеме 3.

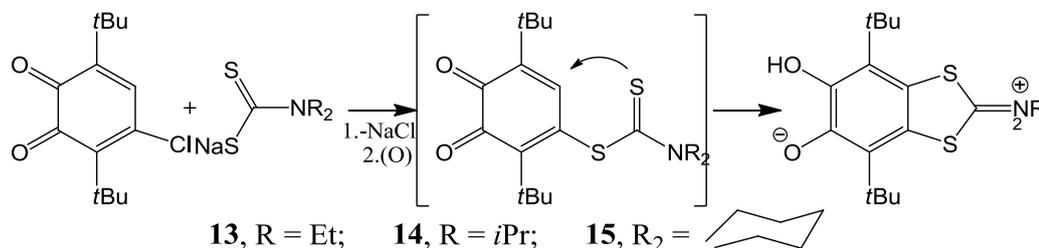


Схема 3. Реакция 3,6-ди-*tert*-бутил-4-хлор-*o*-бензохинона с N,N'-дизамещёнными дитиокарбаматами натрия.

Полученные соединения **13-15** представляют собой цвиттер-ионные структуры с большим дипольным моментом. Положительный заряд в молекуле локализован на иминиевом атоме

азота, в то время как отрицательный сосредоточен на одном из атомов кислорода диоксоленового сайта.

Цвиттер-ионная природа **13** проявляется в способности присоединять ионные соединения. Оно реагирует с кислотами, образуя соответствующие соли, при этом окраска раствора изменяется с оранжевой на бесцветную (схема 4). Взаимодействие соли **16** с основаниями приводит к регенерации **13**.

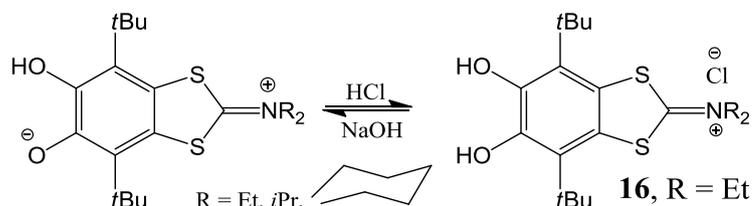


Схема 4. Взаимодействие цвиттер-ионных производных **13-15** с хлористым водородом.

Соединение **16** уже не имеет цвиттер-ионной структуры, кроме того, его можно рассматривать как пирокатехин, вследствие чего оно может быть использовано в синтезе семихиноновых и катехолатных комплексов. Так, в реакции **16** с хлоридом меди (II) в присутствии двух эквивалентов трифенилфосфина, образуется соответствующий семихиноновый комплекс меди (I).

Синтез и изучение триады *o*-хинон-тетратиафульвален-*o*-хинон.

Использование описанных в данной работе синтетических подходов позволило разработать методику получения соединения, объединяющего в своей структуре один из самых мощных органических окислителей – *o*-хинон и один из наиболее сильных органических восстановителей – тетратиафульвален.

В последнее время появилось большое количество работ, посвященных изучению молекул, объединяющих в себе фрагменты с кардинально различными редокс характеристиками. Интерес к таким производным обусловлен исследованием природы бистабильности и процессов переноса электрона между донорными и акцепторными фрагментами таких диад и триад. Такие соединения рассматриваются как потенциальные строительные блоки для конструирования молекулярных устройств.

Принимая во внимание механизм взаимодействия солей дитиоокислот с 4-хлор-3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохиноном, можно рассматривать тетратиооксалаты щелочных металлов как источник тетратиафульваленовой донорной “вставки”, которая может быть помещена между двух акцепторных фрагментов *o*-хинона.

Нами была разработана методика синтеза безводного тетратиооксалата натрия в граммовых количествах. За основу был взят способ синтеза, предложенный Takata, который модифицировали и адаптировали в соответствии с необходимыми нам количеством и качеству

продукта. На первой стадии синтезировали безводный дисульфид натрия непосредственно из серы и металлического натрия, взятых в стехиометрических соотношениях 1:1. Далее приготовленный дисульфид натрия обрабатывали тетрахлорэтиленом, после чего полученный тетратиооксалат натрия немедленно использовали в синтезе триады *o*-хинон-тетратиофульвален-*o*-хинон.

Схему синтеза триады можно представить следующим образом: в результате обменной реакции между тетратиооксалатом натрия и 4-хлор-3,6-ди-*tert*-бутил-*o*-бензохиноном на первой стадии образуется ациклический продукт **17**, который в условиях проведения процесса перегруппировывается в циклический продукт **18**, после окисления которого получается ди-*o*-хинон **19**. (Схема 5) Целевой хинон **19** был выделен в виде темно-фиолетовых кристаллов с желтоватым металлическим блеском.

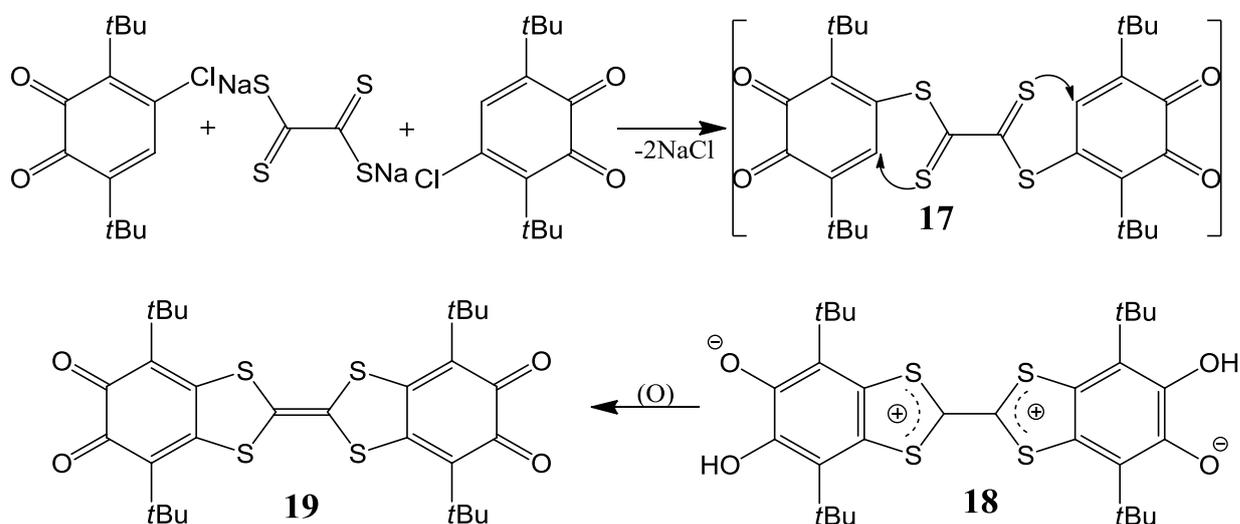


Схема 5. Механизм взаимодействия тетратиооксалата натрия с 4-хлор-3,6-ди-*tert*-бутил-*o*-бензохиноном при синтезе ди-*o*-хинона **19**.

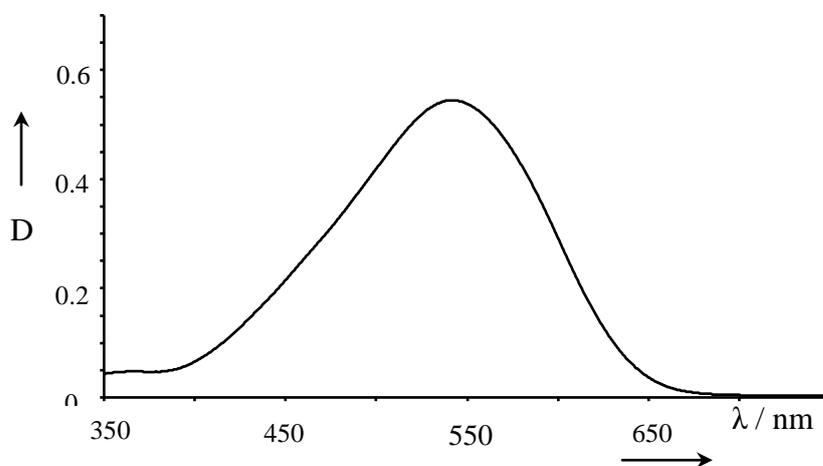


Рисунок 2. Электронный спектр ди-*o*-хинона **19** в ТГФ.

Хинон **19** стабилен на воздухе, как в кристаллической фазе, так и в растворе. Он охарактеризован различными спектральными методами (ИК, ЯМР спектроскопия), а также рентгеноструктурно. Молекула **19** является представителем класса триад акцептор-донор-акцептор, в которой фрагменты различной природы аннелированы друг к другу. При такой комбинации возникает возможность для осуществления внутримолекулярного переноса заряда. Интенсивная и широкая полоса, соответствующая этому переносу, согласно данным спектроскопии поглощения в видимом диапазоне, имеет максимум в зеленой области видимого спектра при 564 нм (CH_2Cl_2 , $\epsilon = 31000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). (Рисунок 2)

Исследование процесса восстановления ди-*o*-хинона **19** методом циклической вольтамперометрии в диметилформамиде показало наличие четырех одноэлектронных волн ($E_{\text{red}/2} = -0.40, -0.61, -1.04, -2.56 \text{ V}$; ДМФА, $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$) (Рисунок 3). Две первых волны являются обратимыми, последующие – квазиобратимыми. Первая волна окисления в ДМФА наблюдается при 1.40 V (Рисунок 3). Эта волна необратима.

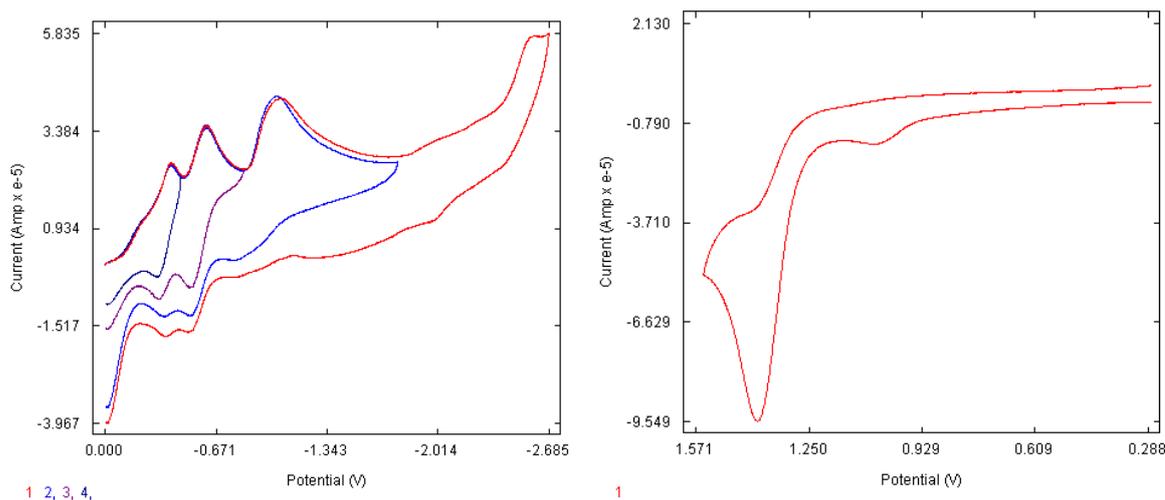


Рисунок 3. Кривая ЦВА ди-*o*-хинона **19** в ДМФА в области восстановления (слева) и окисления (справа). Концентрация **19** $5 \times 10^{-3} \text{ M}$. Фоновая соль: 0.1M перфторборат тетрабутиламмония; рабочий электрод: стеклографитовый; электрод сравнения: насыщенный каломельный.

Особенности строения триады *o*-хинон-тетратифульвален-*o*-хинон.

Методом РСА проведено изучение двух полиморфных форм ди-*o*-хинона **19**, отличающихся присутствием в кристаллической решётке молекул растворителя (CH_2Cl_2 и ацетон, соответственно). Топология молекулы, при которой оба хиноновых фрагмента аннелированы к тетратифульвалену с разных сторон, определяет практически плоскую, жесткую структуру. Плоский скелет в сочетании с полностью сопряженной π -электронной системой создает предпосылки для образования стопок в кристаллической фазе, удерживаемых за счет перекрывания π -систем соседних молекул.

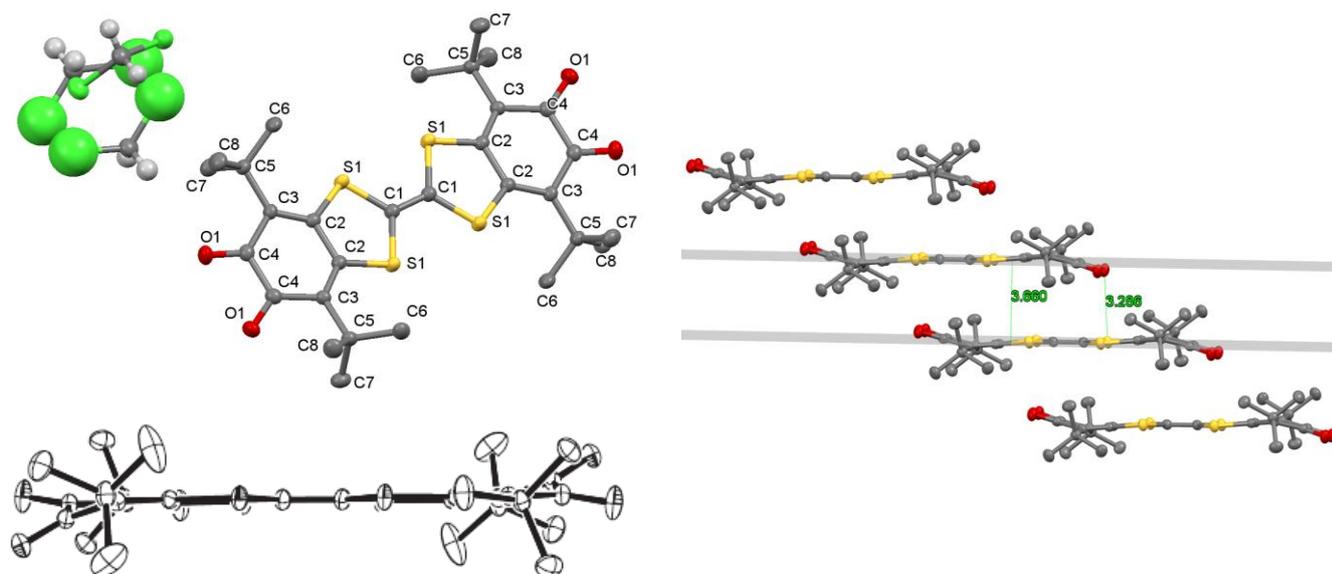


Рисунок 4. Молекулярное строение соединения $19a \cdot CH_2Cl_2$. Фронтальный вид молекулы (слева сверху); вид молекулы сбоку (слева внизу). Упаковка соединения $19a$ в кристаллической решетке. (справа) Межплоскостное расстояние в стопке - 3.66 Å.

В кристаллической фазе в $19a$ молекулы ди-*o*-хинона упакованы в стопки, в которых плоскости ТТФ соседних (в рамках одной стопки) фрагментов параллельны друг другу (Рисунок 4). Образующая стопки перпендикулярна плоскости молекул. Непосредственно в стопке каждая молекула расположена со сдвигом относительно предыдущей таким образом, чтобы карбонильные группы текущей молекулы расположились непосредственно над дитиольными атомами серы нижележащей молекулы. Величина межплоскостного расстояния в стопках (3.66 Å) свидетельствует о возможном перекрытии π -электронных облаков соседних молекул. Кратчайшее расстояние в стопке наблюдается между атомом O1 текущей молекулы и атомом S5 соседней молекулы (3.29 Å). Этот близкий межмолекулярный контакт может возникать за счет диполь-дипольного взаимодействия между акцепторным карбонильным атомом кислорода и донорным атомом серы дитиольного цикла.

Сборка сложных систем методом аннелирования предполагает, что целевая молекула будет иметь общую электронную систему, делокализованную по всем частям молекулы. Из этого следует, что части молекулы разной природы обязательно должны взаимно влиять друг на друга. В связи с этим, для сопряженных аннелированных систем акцептор-донор-акцептор, подобных 19 , всегда существует вопрос: можно ли их составные части рассматривать как самостоятельные элементы. Иначе говоря, является ли хинон, к которому аннелирован тетрагидрофульвален, в реальности по совокупности своих физических и химических свойств *o*-хиноном, и наоборот: насколько свойства тетрагидрофульвалена были изменены в результате присоединения к нему двух *o*-хиноновых фрагментов, т.е. можно ли его, после аннелирования к нему *o*-хиноновых фрагментов, все ещё рассматривать как тетрагидрофульвален? В поисках

ответа на этот вопрос был осуществлен DFT расчет для молекулы **19** с использованием функционала B3LYP/6-31G*. Согласно данным расчетов, НОМО в **19** расположена преимущественно на тетрагидрофульваленовом фрагменте, в то время как LUMO локализована в большей степени на хиноновых кольцах.

Количественная оценка пространственного разделения граничных орбиталей в **19** по данным квантовохимических расчетов показала, что 74.4% электронной плотности НОМО сосредоточены на тетрагидрофульваленовом фрагменте, остальная часть распределена по хиноновым. В то же время LUMO на 92.4% локализована на *o*-хиноновых фрагментах. Этот факт свидетельствует о том, что аннелирование двух *o*-хиноновых фрагментов существенным образом повлияло на донорные свойства тетрагидрофульвалена, в то время как свойства *o*-хинона, определяемые состоянием LUMO, оказались значительно менее подверженными влиянию в результате присоединения тетрагидрофульвалена.

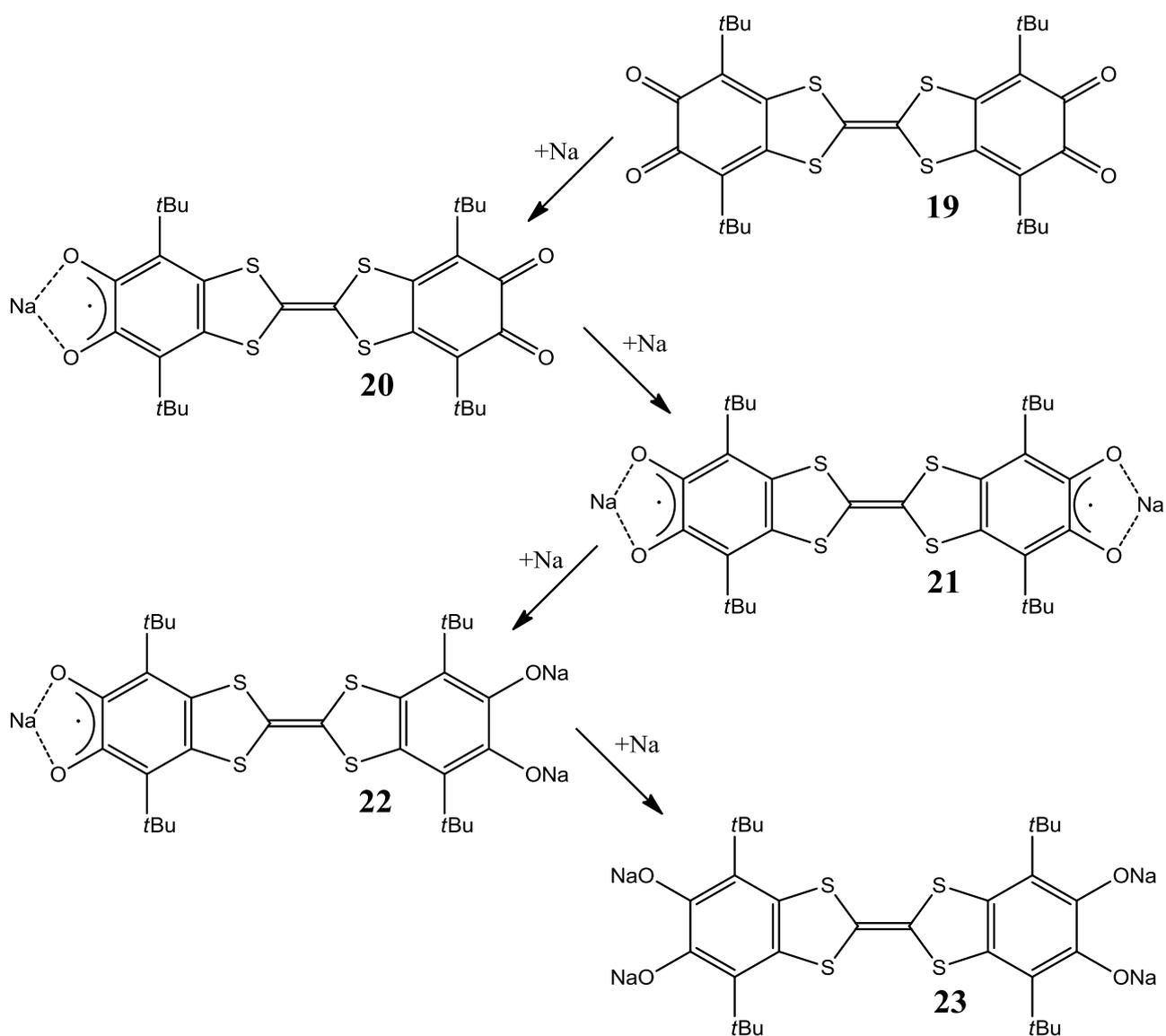


Схема 6. Восстановление ди-*o*-хинона **19** металлическим натрием в растворе ТГФ.

Этот вывод хорошо согласуется с электрохимическими характеристиками **19**: первый потенциал восстановления **19** находится в пределах значений, зарегистрированных для других стерически экранированных ди-*o*-хинонов в аналогичных условиях (-0.40 V для **19**; -0.31 V для 4,4'-бис-(3-метил-6-*трет*-бутил-*o*-бензохинона)), в то время как потенциал окисления тетраафульваленового фрагмента в **19** оказался смещённым на значительную величину порядка ~1.3 V относительно свободного тетраафульвалена.

Как и большинство стерически экранированных *o*-хинонов, **19** способен восстанавливаться щелочными металлами. (схема 6) Особенности восстановления диктуются свойствами металлов. В соответствии с данными вольтамперометрии, электрохимическое восстановление протекает в четыре одноэлектронные стадии. Для случая химического восстановления, четырехстадийность реакции была подтверждена при мониторинге процесса восстановления металлическим натрием методом спектроскопии ЭПР. Показано, что моно- и тривосстановленные формы лиганда являются парамагнитными. Дивосстановленная форма лиганда **21** не имеет спектра ЭПР при регистрации методом CW-EPR спектроскопии. Исследование показало, что дивосстановленная форма **21** частично диспропорционирует в растворе на парамагнитные моно- и тривосстановленную формы (Схема 7), что в спектре ЭПР проявляется как суперпозиция двух сигналов с различными параметрами, но с равной интенсивностью.

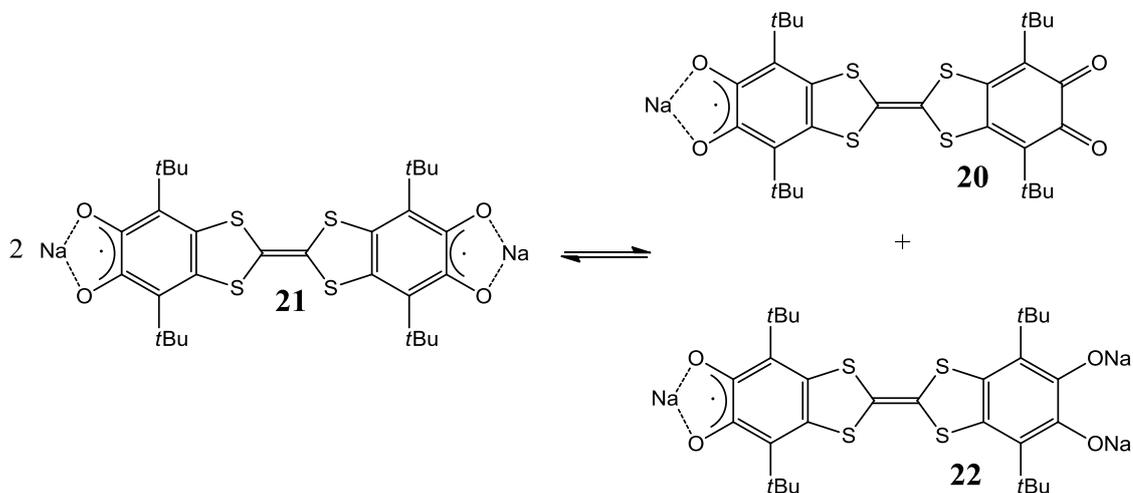


Схема 7. Диспропорционирование динатриевого производного **21** в растворе.

Синтез и изучение триады *o*-хинон-*n*-фенилен расширенный тетраафульвален-*o*-хинон.

Одной из задач, преследуемых при синтезе агломератов акцептор-донор, является получение как можно меньшего энергетического зазора между граничными орбиталями молекулы НОМО и LUMO. Значение величины энергетической щели в **19** (2.41 eV) оказалось достаточно велико. Добиться его уменьшения можно, снизив уровень LUMO, для чего необходимо использовать более акцепторный хиноновый фрагмент, либо приподнять уровень

НОМО за счет применения более донорной тетраафульваленовой вставки. Несмотря на богатую синтетическую химию стерически экранированных *o*-хинонов, возможности изменения акцепторной способности хинонового фрагмента в триаде *o*-хинон-тетраафульвален-*o*-хинон (Q-TTF-Q) сильно ограничены тем, что в нашей ситуации все положения хинонового кольца уже задействованы экранирующими алкильными группами и аннелированными тетраафульваленовыми кольцами.

Что же касается тетраафульваленов, известно, что их донорная способность увеличивается при применении π -расширяющих вставок между 1,3-дитиольными кольцами. Одной из наиболее эффективных в этом отношении вставок является *n*-хиноидная (*n*-фениленовая). Её введение приводит к смещению окислительного потенциала незамещенного тетраафульвалена на 0.36 V.

Для синтеза триады акцептор-донор-акцептор, состоящей из двух *o*-хинонов, связанных *n*-фенилен-расширенной тетраафульваленовой вставкой, была выбрана та же стратегия, которая применялась при получении **19**.

Для синтеза тетраотиотерефталата натрия, являющегося прекурсором центральной части триады *o*-хинон-*n*-фенилен-расширенный тетраафульвален-*o*-хинон, была проведена адаптация и оптимизация описанных в литературе препаративных методов к условиям получения больших количеств целевых продуктов. (Схема 8)

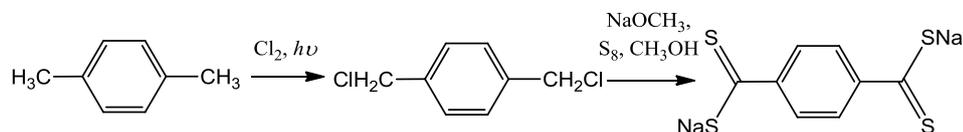


Схема 8. Получение тетраотиотерефталата натрия из *n*-ксилола.

Тетраотиотерефталат натрия взаимодействует с хлор-3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохиноном в отсутствие кислорода при комнатной температуре в тетрагидрофуране. В результате реакции образуется тёмно-синий, практически черный кристаллический продукт **24**, выпадающий в виде тонких расщепляющихся игл. (Схема 9)

Дивосстановленная дипротонированная форма Q-*ex*TTF-Q. Особенности строения.

По данным проведенных исследований **24** является дважды протонированной дивосстановленной формой ди-*o*-хинона **25** (схема 9). Аддукт **24** стабилен на воздухе, как в кристаллической форме, так и в растворе. Следует отметить, что среди *n*-фенилен-расширенных тетраафульваленов с незамещенной центральной *n*-фениленовой вставкой до этого момента не было известно соединений, которые были бы устойчивы при комнатной температуре на воздухе. Рентгеноструктурные исследования **24** показали, что молекула практически плоская. Заметны лишь традиционные для стерически экранированных *o*-хинонов переломы шестичленных колец по линии, соединяющей *трет*-бутильные заместители. При этом в

молекуле отсутствуют седловидные искажения *n*-фенилен-расширенной тетраиафульваленовой вставки, характерные для расширенных тетраиафульваленов с замещенной *n*-фениленовой вставкой.

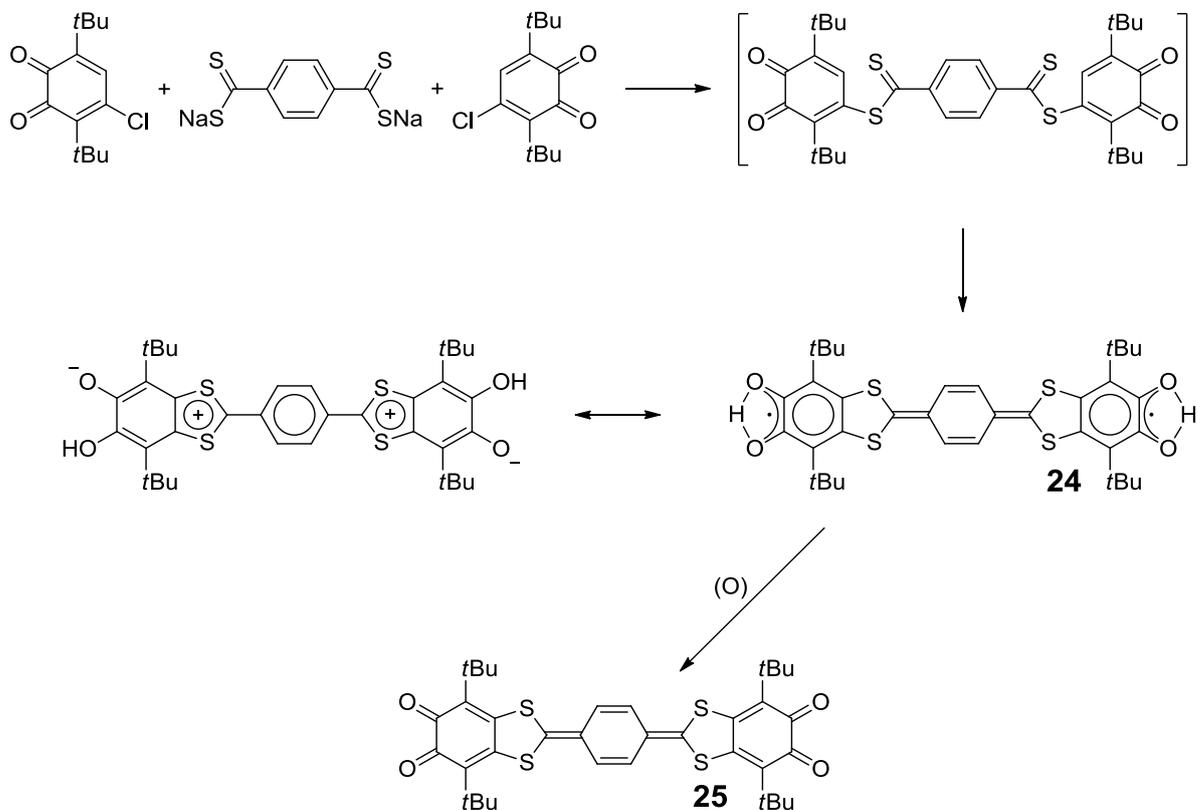


Схема 9. Взаимодействие 3,6-ди-*трет*-бутил-4-хлор-*о*-бензохинона с тетраиотерефталатом натрия в растворе ТГФ.

Совокупность накопленных экспериментальных данных ставит вопрос о корректном графическом отображении для соединения **24**. Существует множество вариантов, из которых наиболее приближенными к действительности представляются цвиттер-ионная форма **24a** и бис-семихиноновая форма **24б**. (схема 10) Анализ данных о пространственном строении молекулы свидетельствует, что реальная структура содержит вклады от обеих резонансных форм **24a** и **24б**. Об этом же свидетельствуют и результаты спектральных методов исследований. Так, например, в центральном *n*-фениленовом кольце наблюдается заметное альтернирование длин связей, которое должно быть характерно для бис-семихиноновой формы, в то же время эти длины связи нельзя назвать четко выраженными двойными и одинарными. Кроме того, длина связи C10-C11, соединяющей дитиольный цикл с центральным *n*-фениленовым кольцом, равна 1.45 Å, что является промежуточным между двойной и одинарной связями.

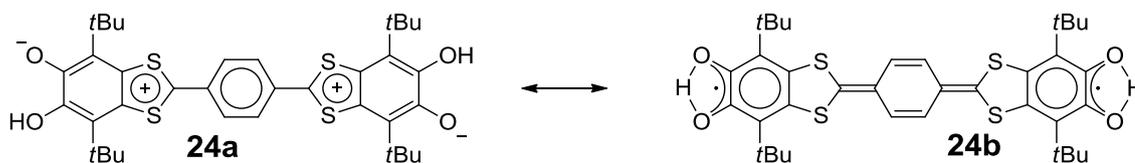


Схема 10. Цвиттер-ионная и бис-семихиноновая резонансные формы соединения **24**.

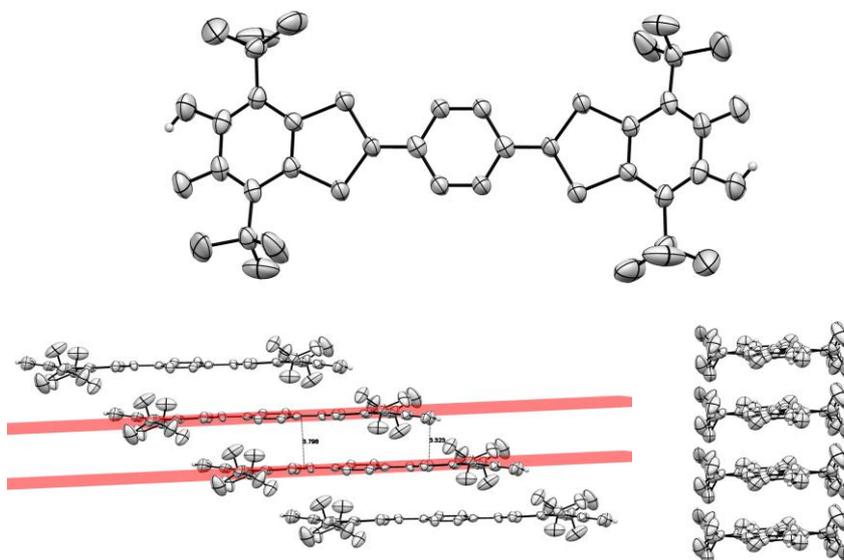


Рисунок 5. Фрагмент кристаллической упаковки **24**·2ТГФ: вид отдельной молекулы (вверху), образование стопки в кристаллической решетке, вид сбоку, показаны плоскости молекул; межплоскостное расстояние между соседними молекулами в стопке – 3.798Å, кратчайшее межатомное расстояние между соседними молекулами в стопке – 3.323Å (внизу слева), стопка в кристаллической решетке, вид с торца (внизу справа).

В кристаллической фазе **24** упаковывается в стопки, аналогичные тем, что наблюдали в кристаллической решетке **19**. (Рисунок 5) Соседние молекулы в стопке сдвинуты относительно друг друга по длинной оси молекулы таким образом, чтобы акцепторные (кислородные) атомы С-О групп оказались в непосредственной близости от 1,3-дитиольных атомов серы соседней молекулы. За счет более протяженного перекрытия π -электронных облаков по сравнению с **19**, межмолекулярное межплоскостное расстояние в стопке снижается до величины 3.80 Å. Минимальные расстояния в стопке наблюдаются для пар атомов сера-кислород соседних молекул: расстояния S–O (3.32 Å и 3.39 Å) в **24** примерно равны сумме Ван-дер-Ваальсовых радиусов ($1.85 + 1.40 = 3.25$ Å). При таком близком расположении молекул нельзя исключать возможности межмолекулярного переноса заряда в кристаллической фазе.

Получение Q-exTTF-Q. Особенности его строения и свойства.

Соединение **24** может быть окислено до ди-*o*-хинона **25** действием MnO_2 в хлористом метиле или хлороформе. (Схема 11) При этом цвет раствора меняется от тёмно-синего до тёмно-зелёного. Ди-хинон **25** достаточно стабилен в разбавленных растворах.

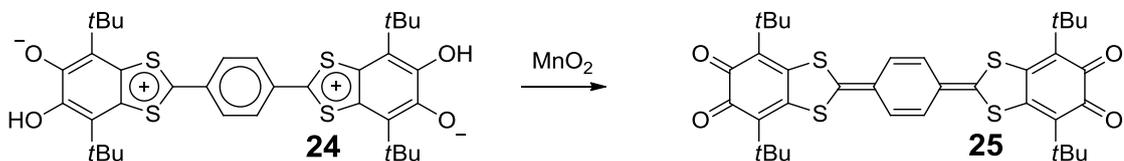


Схема 11. Получение ди-*o*-хинона **25**.

К сожалению, выделить ди-*o*-хинон **25** в кристаллическом виде не удастся. При концентрировании его растворов наблюдается частичное преобразование в дивосстановленную дипротонированную форму **24**, другая часть распадается на более низкомолекулярные продукты. Можно предположить, что из-за недостаточной экранировки центральное *p*-фениленовое кольцо может являться мишенью для атаки окислителя, которым в случае увеличения концентрации может стать другая молекула хинона.

Сравнение электронных спектров ди-*o*-хинонов **19** и **25** свидетельствует о том, что за счет введения более донорной *p*-фенилен-расширенной тетрагетрафульваленовой функции удалось снизить величину энергетической щели между граничными орбиталями триады акцептор – донор – акцептор. Так, в диэтиловом эфире максимум полосы внутримолекулярного переноса заряда наблюдается при 698 нм для ди-*o*-хинона **25** и 527 нм для ди-*o*-хинона **19**. (рисунки 2 и 6)

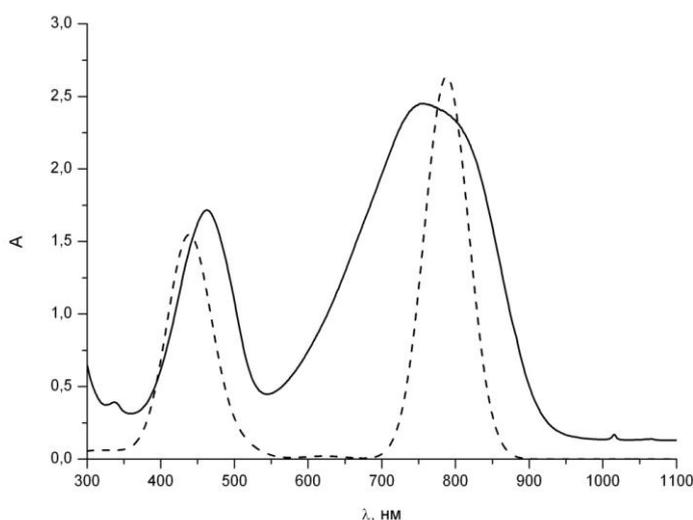


Рисунок 6. Экспериментальный (сплошная линия) и рассчитанный (пунктирная линия) спектры ди-*o*-хинона **19** в хлороформе в видимой, ближней УФ и ИК областях.

Помимо интенсивной широкой полосы внутримолекулярного переноса заряда спектр ди-*o*-хинона **25** в видимом и ультрафиолетовом диапазоне содержит узкую полосу с максимумом поглощения 454 см^{-1} . (Рисунок 6) По данным квантовохимических расчетов данная полоса принадлежит переходу HOMO–LUMO+2. Интенсивная полоса поглощения в этой области характерна для *n*-фенилен-расширенных тетрагидрофульваленов.

Исследование особенностей восстановления триады *o*-хинон-*n*-фенилен расширенный тетрагидрофульвален-*o*-хинон **25**.

Процесс восстановления **25** изучали методом ЭПР спектроскопии. Ди-*o*-хинон **25** восстанавливали металлическим калием в растворе ТГФ. Как и в случае **19**, восстановление **25** протекает в четыре одноэлектронные стадии (схема 12). Продукт одноэлектронного восстановления **25** представляет собой анион-радикал, в спектре ЭПР которого наблюдается взаимодействие неспаренного электрона с протонами центрального *n*-фениленового кольца лиганда. Возможность наблюдения СТВ с этими протонами выгодно отличает триаду **25** от гомологичной триады **19**, не имеющей в своем составе магнитных ядер, контактирующих с π -электронной системой.

Спектр (Рисунок 7) моновосстановленного калиевого аддукта **26** в ТГФ при 290К представляет собой триплет триплетов с константами 0.56 Э (2xH) и 0.96 Э (2xH), $g = 2.0042$. При дальнейшем восстановлении моно-анион-радикальных производных ди-*o*-хинона **25**, также, как и в случае **19**, наблюдается постепенное снижение интенсивности сигнала моновосстановленного производного с одновременным появлением и накоплением другого сигнала с аналогичной первому характером распределения спиновой плотности. Второй сигнал смещён в область более сильных полей по сравнению с первым. В случае калиевого производного, этот спектр представляет собой триплет триплетов с биномиальным распределением интенсивностей линий (0.62 Э (2xH) и 1.00 Э (2xH), $g = 2.0048$). Мы полагаем, что сигнал принадлежит тривосстановленному производному **28**. Ди-*o*-хинон **25** демонстрирует аналогичное поведение и при восстановлении другими щелочными металлами.

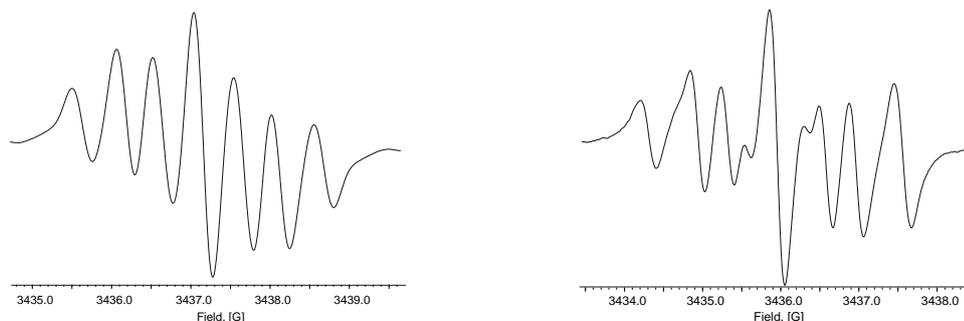


Рисунок 7. Спектр ЭПР моновосстановленного **26** (слева) и тривосстановленного **28** (справа) калиевого производного ди-*o*-хинона **25** в ТГФ, 298 К.

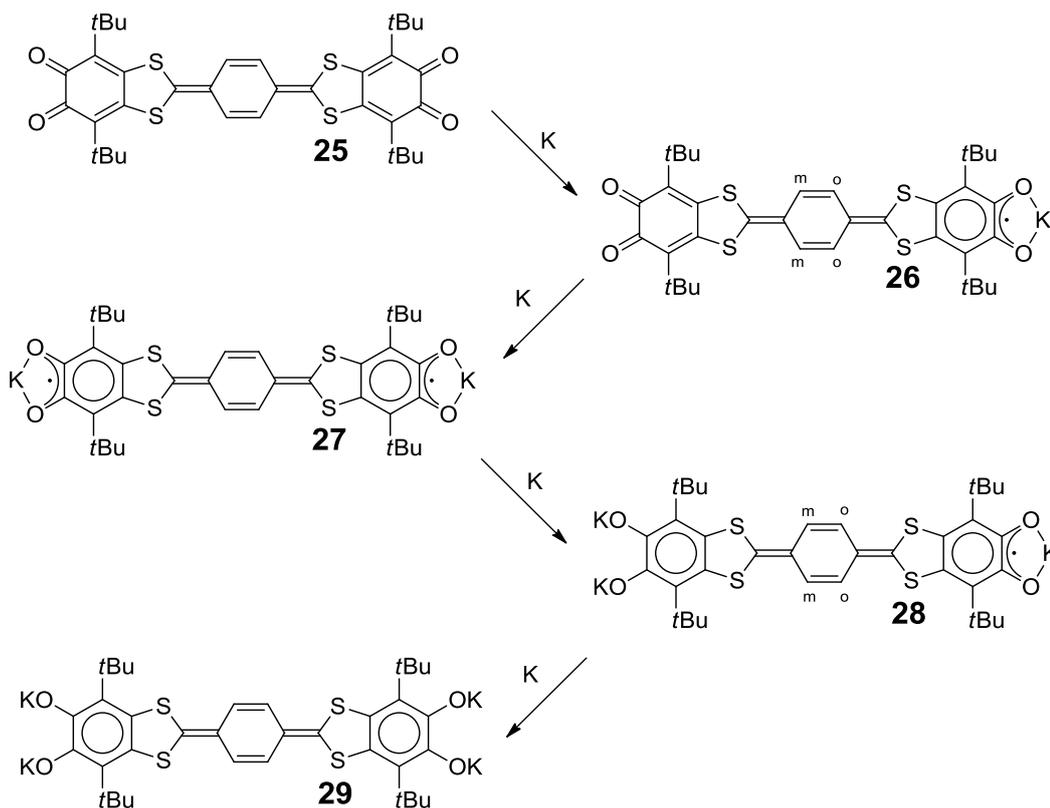


Схема 12. Восстановление ди-*o*-хинона **25** металлическим калием.

Протонированная форма Q-exTTF-Q, протонированные семихиноны, проблемы существования

В отличие от достаточно стабильных семихинолятов металлов, семихиноны с протоном в качестве противоиона, как правило, неустойчивы. Имеется достаточное количество наблюдений парамагнитных протонированных семихинонов, полученных при смешивании эквивалентных количеств соответствующих *o*-хинона и пирокатехина, методом ЭПР спектроскопии, однако во всех случаях интегральная интенсивность наблюдаемого сигнала ЭПР не велика. Величина константы СТВ на протоне, локализованном на диоксоленовом узле семихинона, варьируется, в зависимости от растворителя, в пределах 0.8-1.2 Э.

Соединение **24** с некоторой долей условности можно рассматривать в качестве протонированного семихинона. При этом, как уже отмечалось, оно стабильно, диамагнитно и не подвержено диспропорционированию ни в растворе, ни в кристаллической фазе. Наиболее вероятным представляется тот факт, что подобное поведение является следствием измененных под влиянием аннелированного расширенного тетраиэфульваленового фрагмента свойств *o*-хиноновой функции. При окислении или восстановлении **24** можно получить парамагнитные формы протонированных семихинонов. Протонированный семихинон **30** удалось наблюдать при мониторинге процесса окисления дивосстановленной дипротонированной формы **24** диоксидом марганца в хлороформе методом ЭПР спектроскопии. (Схема 13) Обнаруженный сигнал ЭПР представляет собой триплет триплетов дублетов. Два триплетных расщепления

возникают благодаря взаимодействию неспаренного электрона с двумя парами протонов центрального фениленового кольца, находящимися, соответственно, в *орто*- и *мета*-положениях по отношению к семихиноновому кольцу. Дублетная константа в ЭПР спектре **30** возникает в результате расщепления неспаренного электрона на протоне, локализованном на диоксоленовой функции семихинонового кольца. Этот протон легко обменивается на дейтерий в присутствии D₂O, в результате чего изменяется характер сверхтонкого расщепления в спектре ЭПР.

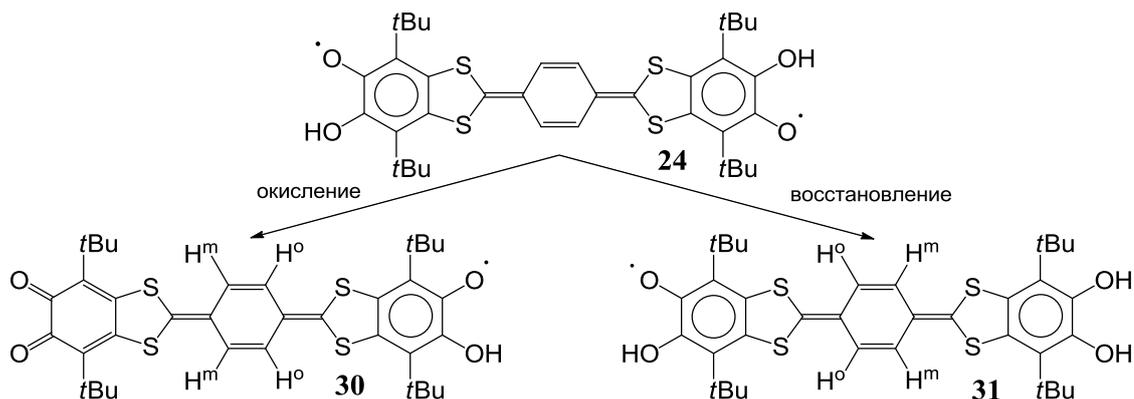


Схема 13. Получение протонированных семихинонов **30** и **31**.

Для получения аналогичного **30** тривосстановленного протонированного производного **31** было осуществлено восстановление **24** до дипирокатехина. При смешивании эквивалентных количеств дипирокатехина и **24** образуется парамагнитное тривосстановленное производное **31**. Его спектр ЭПР по характеру делокализации спиновой плотности по лиганду аналогичен случаю, наблюдавшемуся на примере **30**.

Восстановление дипротонированной формы Q-exTTF-Q металлической медью.

Соединение **24** обладает потенциалом, достаточным для восстановления металлической меди в растворе в присутствии фосфиновых лигандов. При этом, если использовать бидентатные хелатирующие фосфины в избытке, то создаются условия для существования в растворе сольватно-разделенной ионной пары анион-радикал **24** – Cu(I).

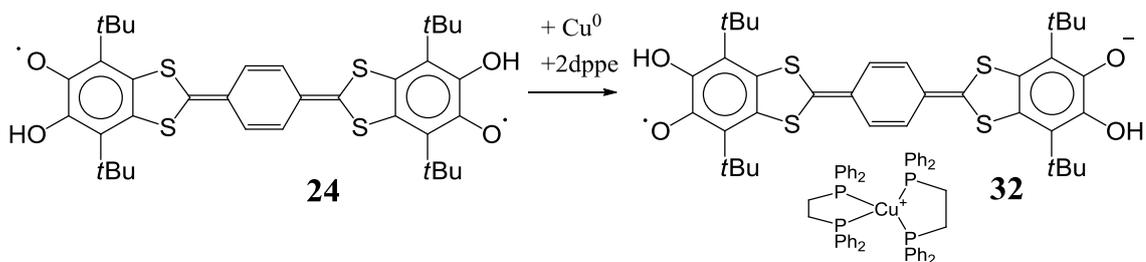


Схема 14. Восстановление **24** металлической медью в растворе ТГФ в присутствии бис-(дифенилфосфино)-этана.

Процесс восстановления соединения **24** металлической медью в растворе ТГФ в присутствии бис-(дифенилфосфино)-этана (Схема 14) контролировали с помощью спектроскопии ЭПР (Рисунок 8). Практически сразу после смешивания реагентов наблюдается появление и постепенное накопление сигнала ЭПР, который интерпретируется как квинтет (1:4:6:4:1) триплетов (1:2:1) с константами 0.69 и 0.19 Э, соответственно. При добавлении D₂O этот сигнал трансформируется в уширенный квинтет с биномиальным распределением интенсивностей линий. Эти факты дают нам основания полагать, что наблюдаемый спектр принадлежит анион-радикальной частице **32**.

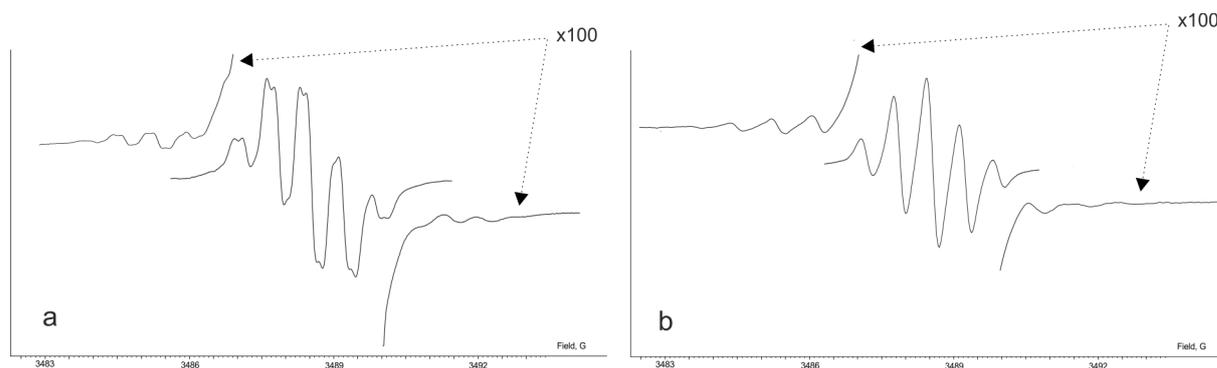


Рисунок 8. Спектр ЭПР аддукта **32** в ТГФ, 293 К, при увеличении показан сателлитный сигнал на ядрах ³³S (а), Спектр ЭПР аддукта **32** в ТГФ в присутствии D₂O, 293 К, при увеличении показан сателлитный сигнал на ядрах ³³S (b)

Усреднение констант СТВ, принадлежащих протонам центрального *n*-фениленового кольца тетратиафульваленовой вставки, а также равенство величин расщепления неспаренного электрона на протонах, локализованных на диоксоленовых сайтах **32**, свидетельствует о симметричной делокализации неспаренного электрона по всему скелету молекулы. Характер распределения спиновой плотности по лиганду заметно не меняется в интервале температур 160-330К и не зависит от полярности растворителя. Это свидетельствует о том, что *n*-фенилен-расширенный тетратиафульваленовый мостик является эффективным каналом коммуникации между аннелированными к нему *o*-хиноновыми фрагментами. Это позволяет отнести ди-*o*-хинон с *n*-фенилен-расширенным тетратиафульваленовым мостиком к классу III согласно классификацией Robin-Day для смешанно-валентных систем.

Описывая анион-радикал **32**, нельзя не остановиться на особенности, которую удалось наблюдать методом спектроскопии ЭПР. В литературных данных имеются лишь единичные примеры наблюдения расщепления неспаренного электрона на сере в условиях природного соотношения её магнитных и немагнитных изотопов. Низкое природное содержание магнитного изотопа ³³S (0.75%) в сочетании с его спином $S = 3/2$, как правило, выводят

интенсивность спутных линий серы за рамки чувствительности большинства ЭПР спектрометров. В случае **32** реализуется ситуация, когда сразу четыре атома серы в молекуле становятся эквивалентными, что существенно увеличивает шансы наблюдения спутного расщепления на сере. Две крайних компоненты спутного квартета на сере в спектре ЭПР свободны от перекрывания с основным сигналом. Высокопольная компонента квартета уширена относительно низкопольной. Это уширение является характерной особенностью спектров ЭПР на сере ^{33}S . Зарегистрированная величина константы СТВ на сере равна 2.36 Э. На спутных линиях серного изотопа ^{33}S отчетливо проявляются особенности основного сигнала: расщепление на протонах центрального *n*-фениленового кольца и протонах диоксоленовых сайтов. (Рисунок 8)

Комплексы с хиноном **19** в качестве лиганда.

Комплексы с лигандом **19**, находящимся в степени окисления -1.

Ди-*o*-хинон **19** является довольно сильным окислителем, и, как следствие, способен взаимодействовать с различными металлами. Для получения большинства комплексов с лигандом **19** в моновосстановленной форме использовали реакцию окислительного присоединения металла к лиганду. Все эти аддукты парамагнитны, неспаренный электрон локализован на лиганде. Большинство из этих комплексов ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{CoCp}_2, \text{Tl}, \text{TlMe}_2, \text{SnMe}_3, \text{Cu}(\text{PPh}_3)_2, \text{Mn}(\text{CO})_4, \text{Mn}(\text{CO})_3\text{PPh}_3$) охарактеризованы методом спектроскопии ЭПР в растворе и в твердой фазе. Для моноядерного комплекса с TlMe_2 **33** установлена молекулярная структура.

В кристаллической фазе комплекс **33** образует одномерные цепочки за счет координации карбонильных групп хинонового фрагмента одной молекулы на атом таллия соседней молекулы комплекса. При этом атом таллия существует в октаэдрическом окружении. Апоикальные положения октаэдра оказываются занятыми метильными группами, в то время как в экваториальной плоскости координируются семихиноновые атомы кислорода с одной стороны, и карбонильные атомы кислорода соседней молекулы с другой стороны. (Рисунки 9 и 10) В результате такой координации все лигандные фрагменты в одной цепочке оказываются ориентированными в одной плоскости. (Рисунок 10) В кристаллической фазе плоскости лигандов двух соседних параллельных цепочек ориентированы перпендикулярно друг другу.

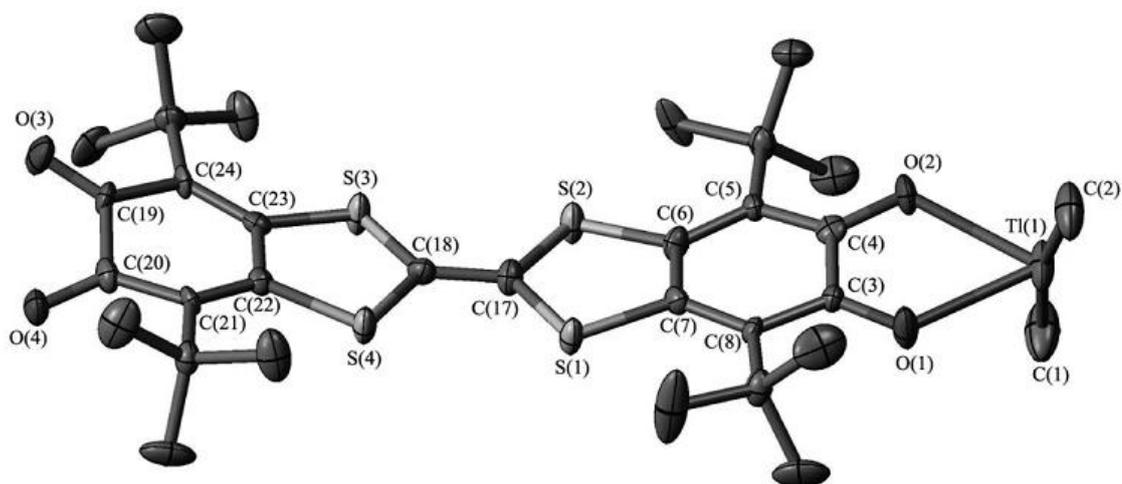


Рисунок 9. Молекулярная структура комплекса **33**.

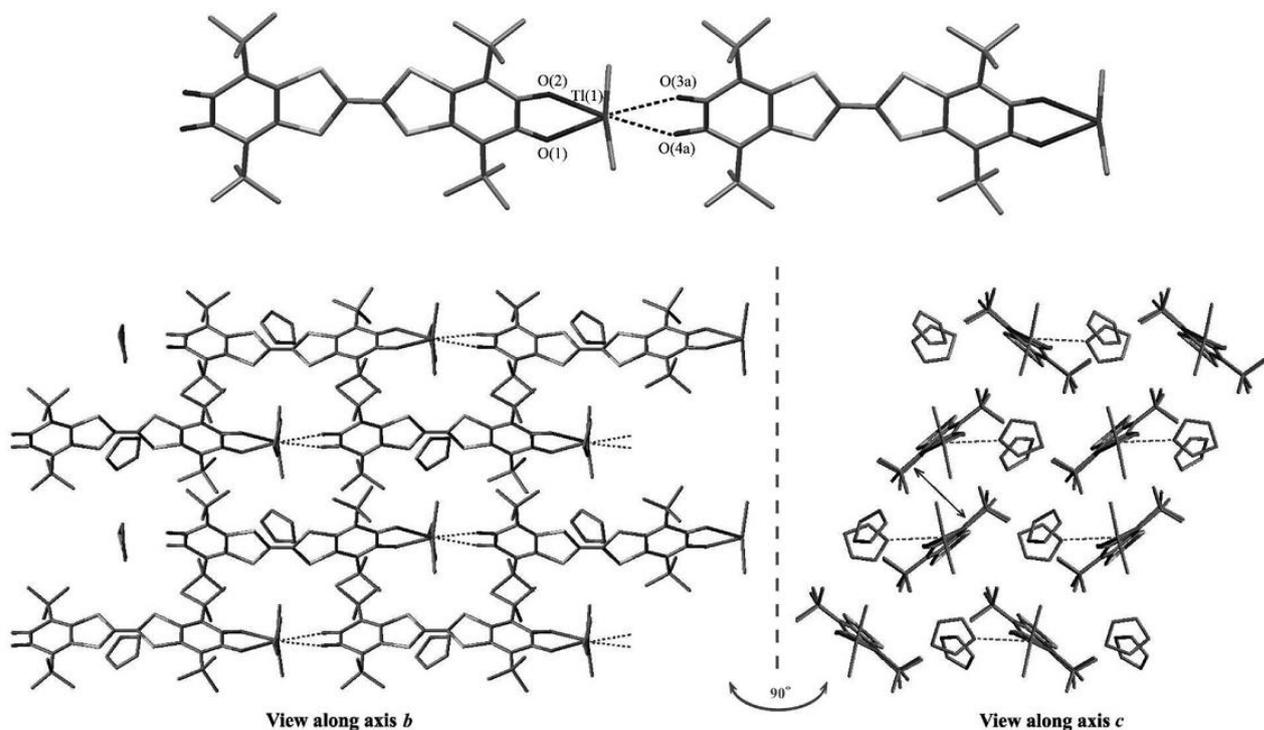


Рисунок 10. Фрагмент упаковки комплекса **33** в кристалле.

На примере комплекса **33** удалось показать возможность использования жестких линейных триад акцептор-донор-акцептор, обладающих хелатными координационными сайтами по концам молекулы, для создания линейно упорядоченных структур.

Комплексы с дивосстановленной формой ди-*o*-хинона **19**

Лиганд **19** в дивосстановленной форме может выступать как мостиковый, в виде ди-*o*-семихинона, так и в качестве терминального в варианте хинон-катехолата (Рисунок 11).

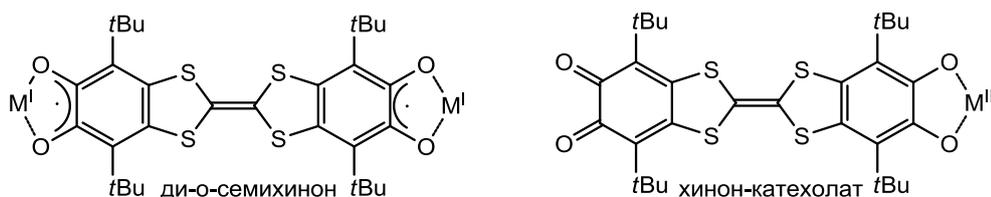


Рисунок 11. Формы существования дивосстановленной формы лиганда **19** в комплексах с металлами.

Мостиковая форма для дивосстановленного состояния лиганда характерна, прежде всего, в случае координации монокатионных металлофрагментов. Эта форма должна быть более предпочтительна для дикатионных производных дивосстановленной формы ди-*o*-хинона **19** со щелочными металлами и таллием. В случае диметилталлиевого производного удалось выделить и структурно охарактеризовать аддукт, содержащий триаду хинон-тетратиафульвален-хинон **19** в дивосстановленном состоянии в мостиковой форме с двумя координированными монокатионами (**34**). (Рисунок 12)

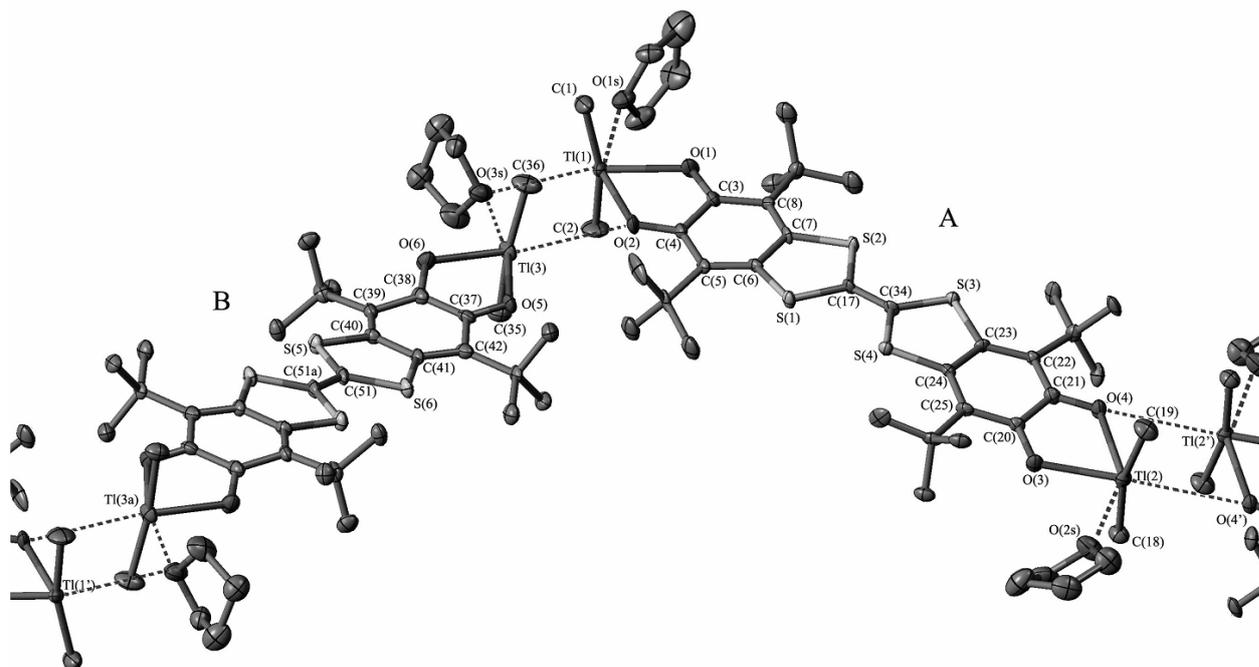


Рисунок 12. Элементарная ячейка кристаллической упаковки комплекса **34**

Примером существования дивосстановленной формы лиганда *o*-хинон-тетратиафульвален-*o*-хинон в хинон-катехолатной форме является моноядерный комплекс трифенилсурьмы **35**. Этот комплекс был получен в результате окислительного присоединения трифенилсурьмы к ди-*o*-хинону **19** в соотношении 1:1. (Схема 15, Рисунок 13)

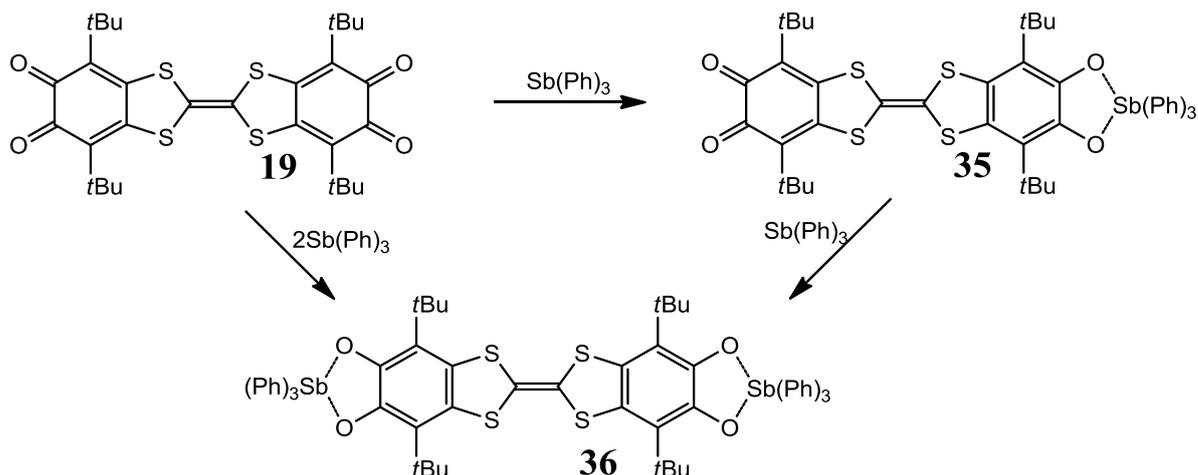


Схема 15. Получение катехолатных комплексов Sb(V) **35** и **36**.

Поскольку в моноядерном катехолате сурьмы **35** присутствует *o*-хиноновая функция, оно должно проявлять типичные свойства стерически экранированных *o*-хинонов. Нами было показано, что хиноновая функция может быть вовлечена в реакции окислительного присоединения с щелочными металлами, таллием и другими восстановителями, в результате чего могут быть синтезированы различные гетеробиядерные комплексы.

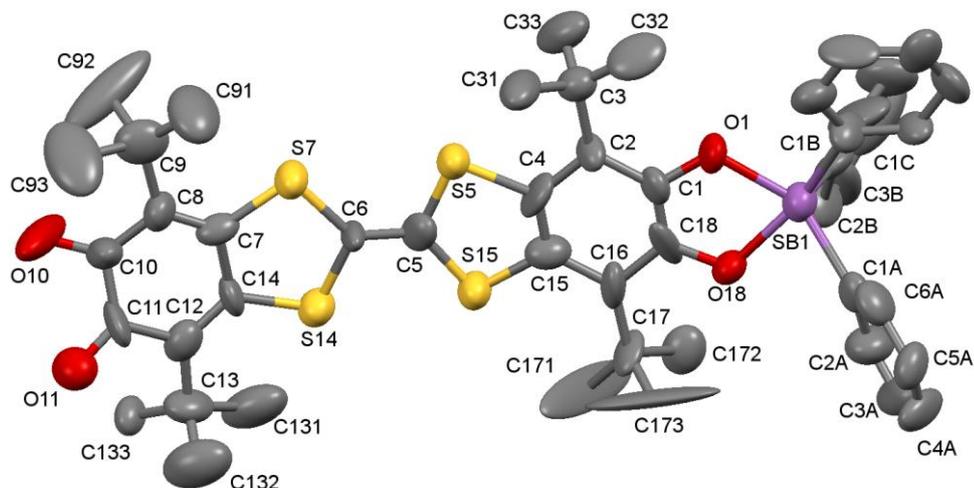


Рисунок 13. Молекулярное строение соединения **35**.

Комплексы с тривосстановленной формой лиганда **19**

Как и в случае с моновосстановленной формой, аддукты с тривосстановленной формой содержат неспаренный электрон на лиганде. Благодаря этому, удобным методом их исследования является ЭПР спектроскопия. Удалось генерировать в растворе и охарактеризовать при помощи спектроскопии ЭПР ряд парамагнитных комплексов, полученных в результате восстановления моноядерного катехолат сурьмы **35** различными металлами. Во всех этих процессах аддукт **35** выступает в роли *o*-хинона: в реакции идет

восстановление его свободного хинонового сайта и не затрагивается катехолатный фрагмент, на котором координирована сурьма(V). (Схема 16) Во всех случаях не удалось зарегистрировать сверхтонкого взаимодействия неспаренного электрона с магнитным ядром сурьмы.

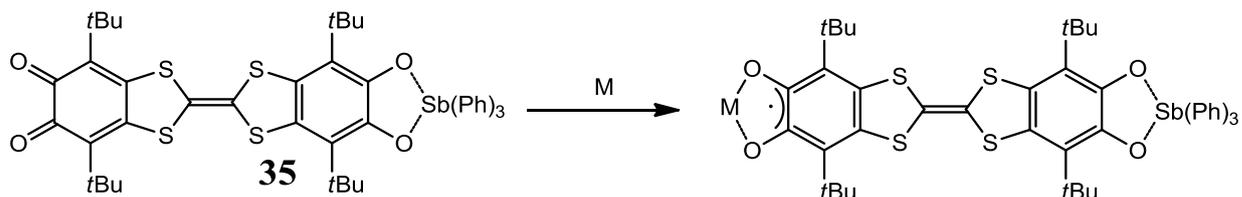


Схема 16. Получение семихиноновых комплексов при восстановлении **35**.

Тетравосстановленная форма лиганда **19**

Комплексы с четырехжды восстановленной формой ди-*o*-хинона **19** представляют собой малоокрашенные, чувствительные к окислению соединения. Так, четырехъядерное натриевое производное образуется в виде мелкокристаллического порошка желтого цвета в реакции ди-*o*-хинона **19** с амальгамой натрия. Биядерная форма дикатехолата **19** была получена при окислительном присоединении трифенилсурьмы к ди-*o*-хинону **19** в соотношении 2:1 (Схема 15). Кристаллическая структура дикатехолата **36** определена при помощи метода РСА (рисунок 14).

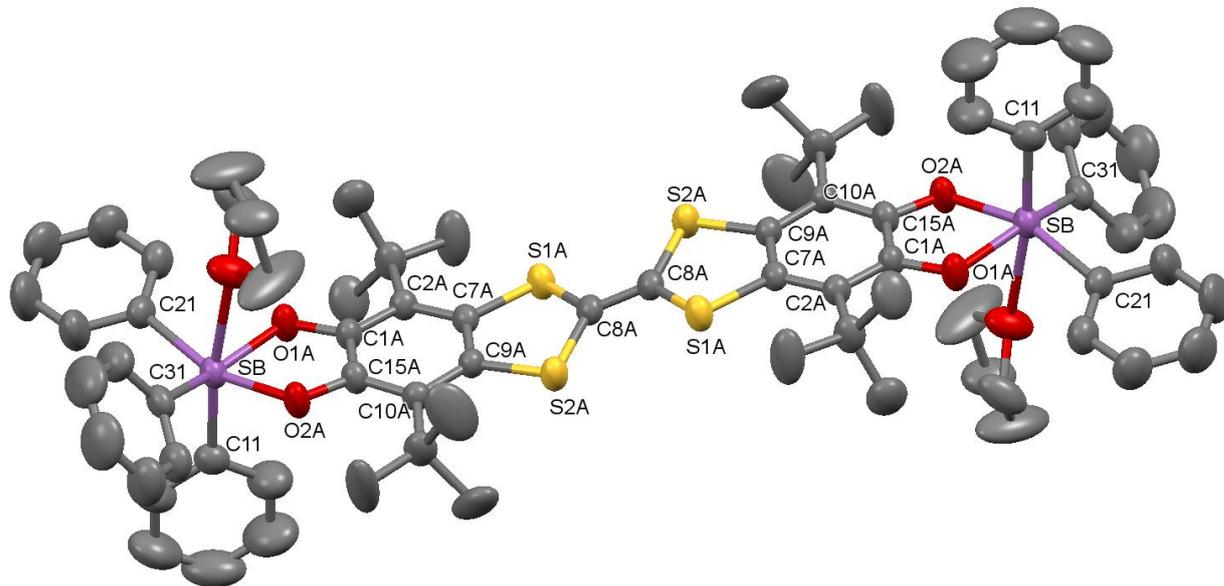


Рисунок 14. Молекулярное строение соединения **36**.

Комплексы с нульвалентной формой лиганда **19**

Как соединение, обладающее возможностью координации двух металлофрагментов, а также малой разницей в энергии граничных орбиталей, ди-*o*-хинон **19** представляет интерес как лиганд при конструировании систем, потенциально способных обладать свойствами

молекулярных магнетиков, а также люминесцирующих систем. Работа по изучению особенностей координации ди-*o*-хинона **19** на ионы трехвалентных лантаноидов проводилась в рамках совместных исследований с группой проф. Л. Оуахаба (L. Ouahab) из университета города Ренн, Франция.

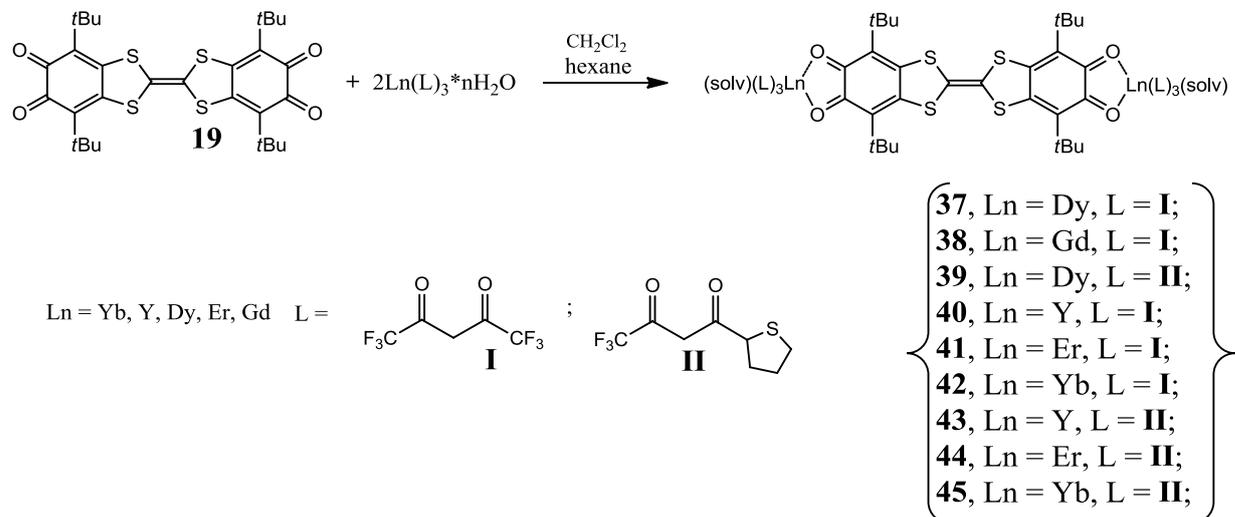


Схема 17. Способ получения комплексов Dy, Er, Y, Gd, Yb с лигандом **19** в нульвалентной форме.

С целью поиска новых магнетоактивных систем был осуществлен синтез комплекса гомобиядерного диспрозиевого комплекса **37**, а также других комплексов лантаноидов, в котором ди-*o*-хиноновый лиганд координируется на ядра диспрозия, не изменяя своего валентного состояния. (Схема 17) Выбор диспрозия для получения комплекса, потенциально обладающего свойствами молекулярного магнетика, обусловлен аксиальной магнитной анизотропией ядра в ионе Dy(III).

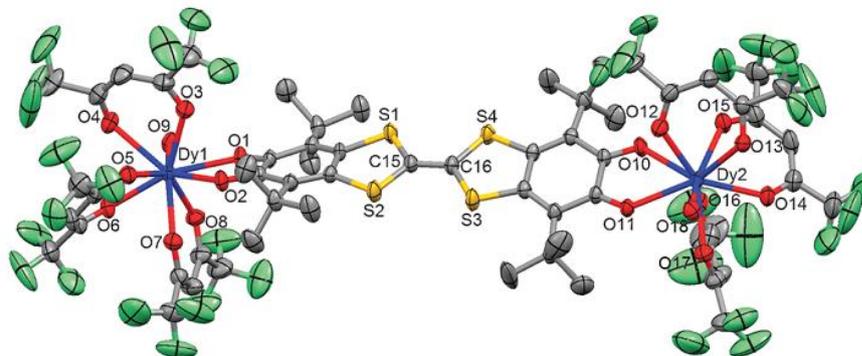


Рисунок 15. Молекулярное строение соединения **37**.

Во всех комплексах **37-45** в геометрии шестичленного цикла ди-*o*-хинонового лиганда прослеживается характерное для *o*-хинонов альтернирование длин связей: две из шести С-С связей являются двойными. Конфигурация 1,3-дитиольных циклов и длины центральных С-С связей в тетрафульваленовом фрагменте лигандов в комплексах **37-39** практически

идентичны таковым в исходном ди-*o*-хиноне **19**. Отклонение от плоской структуры лиганда, вызванное небольшим поворотом вокруг оси центральной С-С связи тетраафульваленового лиганда в комплексах **37** и **38**, по всей видимости, вызваны особенностями кристаллической упаковки. Геометрия ди-*o*-хинонового лиганда в аддуктах **37-45** близка к таковой в исходном ди-*o*-хиноне **19**. О том, что состояние лиганда **19** составе комплексов **37-45** мало изменилось относительно свободного ди-*o*-хинона, свидетельствуют данные электронной спектроскопии. В спектрах сохраняется основной набор полос поглощения, характерных для свободного лиганда, в то же время, в результате присоединения металлофрагмента лантаноида к ди-*o*-хинону, его полоса переноса заряда сдвигается в длинноволновую область.

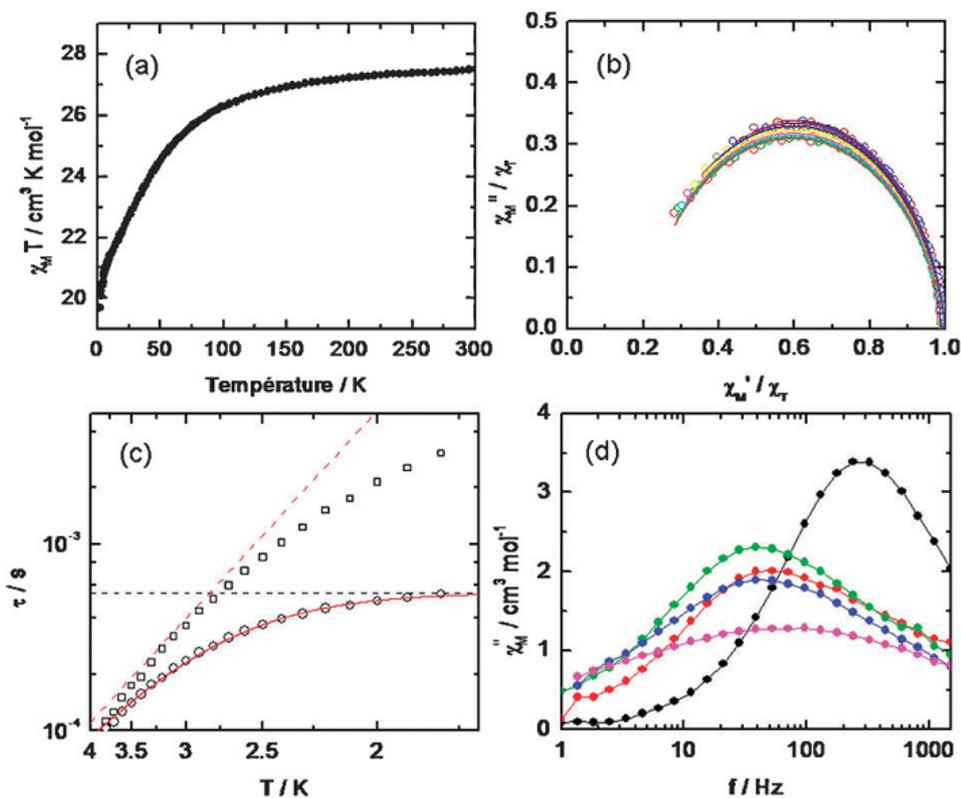


Рисунок 16. Данные магнитных измерений для комплекса **37**. а) температурная зависимость χ_{MT} ; б) изотермически нормализованные зависимости Cole-Cole в постоянном магнитном поле в интервале температур 1.8-3.8 К; в) температурная зависимости времени релаксации в нулевом магнитном поле (круги) и при 1400 Э (квадраты); д) частотная зависимость мнимой компоненты магнитной восприимчивости χ_{MT}'' в переменном магнитном поле при 1.8 К и значениях приложенного постоянного магнитного поля от 0 до 1400 Э.

По данным магнитных измерений для комплекса **37**, χ_{MT} монотонно уменьшается в интервале температур 300 - 2 К от 27.75 до 19.70 $\text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$. Экспериментальное значение χ_{MT} для **37** при комнатной температуре хорошо согласуется с величиной 28.34 $\text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$, полученной в результате теоретических расчетов для двух магнитно изолированных ядер диспрозия (III). Кроме того, соединение **37** не обнаруживает гистерезиса на кривой

намагничивания (Рисунок 16), с учетом этого аддукт **37** следует рассматривать как систему, содержащую два магнитно не взаимодействующих иона лантаноида.

Благодаря наличию узкой щели между граничными орбиталями, триады акцептор-донор-акцептор могут быть применены в качестве составных элементов люминесцирующих систем, включающих в себя ионы лантаноидов. При этом предполагается, что эта триада должна будет играть роль своеобразной антенны, выполняющей роль накачки возбужденных уровней лантаноида, с которого будет осуществляться люминесценция. Для поглощения энергии лигандом предполагается задействовать полосу переноса заряда между акцепторными и донорными частями лиганда. Особенностью систем с узкой щелью НОМО-LUMO является возможность способствовать люминесценции на лантаноидах в ближней ИК области.

С целью изучения возможности применения триады **19** в люминесцирующих системах, совместно с группой проф. Л. Оуахаба (L. Ouahab) из университета г. Ренн, Франция, был осуществлен синтез шести гомобиядерных комплексов лантаноидов (Y(III), Er(III), Yb(III)) с β -дикетонатными лигандами (гексафторацетилацетонат, теноилтрифторацетонат), содержащих ди-*o*-хиноновый лиганд в нульвалентном состоянии (Схема 17).

Исследование фотофизических свойств биядерных комплексов лантаноидов с ди-*o*-хиноновым лигандом **19** и данных квантовохимических расчетов для иттриевых комплексов показало, что координация иона лантаноида к лиганду **19** в нейтральной форме вызывает энергетическую стабилизацию электронных уровней лиганда, причем уровни акцепторных и донорных частей триады смещаются неодинаково, в результате чего энергетическая щель НОМО-LUMO для орбиталей, локализованных на лиганде, становится меньше, чем в свободном ди-*o*-хиноне **19**.

В свободном ди-*o*-хиноне **62** и в иттриевых комплексах **40** и **43** при возбуждении полосы переноса заряда донор-акцептор на триаде наблюдается слабая лиганд-центрированная полоса эмиссии. В случае биядерного комплекса **42** при возбуждении полосы переноса заряда лиганда наблюдается полоса эмиссии, относящаяся к переходу $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ на ядре иттербия (III). Положительное значение параметра фотоиндуцированного переноса электрона (ΔG_{ET}) предполагает, что процесс сенсбилизации излучения посредством антенны разрешен и протекает через перенос электрона с синглетного возбужденного состояния ди-*o*-хинонового хромофора. В случае комплекса **42** практически достигнут низкоэнергетический предел полосы переноса заряда в хромофоре, используемом для сенсбилизации люминесценции с лантаноидов, излучающих ближней ИК области, поскольку возбуждение при 14285-13335 cm^{-1} является низшим ограничительным пределом.

Комплексы с ди-*o*-хиноном 25

Получение комплексов с ди-*o*-хиноном **25** сильно осложнено вследствие нестабильности самого ди-*o*-хинона. Для редокс-состояний ди-*o*-хинона от -1 до -4 генерированы в растворе и описаны при помощи ЭПР спектроскопии, а также спектроскопии поглощения в видимом и УФ диапазоне аддукты с Li, Na и K. Кроме того, был синтезирован и структурно охарактеризован биядерный комплекс трифенилолова **46**. (Схема 18) Последний был получен в результате обменной реакции дивосстановленной дипротонированной формы **24** с двумя эквивалентами гидроксида трифенилолова.

Соединение **46** является первым примером структурно охарактеризованного комплекса трифенилолова с формально однозарядным диоксоленовым лигандом. Можно полагать, что причиной неожиданной для семихинолятов трифенилолова стабильности в случае **46** является необычное электронное состояние диоксоленового фрагмента в нем вследствие присутствия аннелированного расширенного тетрагидрофульваленового фрагмента. Из-за донорного влияния тетрагидрофульваленового мостика окислительный потенциал диоксоленового фрагмента снижен, в результате чего снижается вероятность перехода семихинонового пятикоординационного комплекса трифенилолова в тетраэдрический аддукт катехолатного дифенилолова.

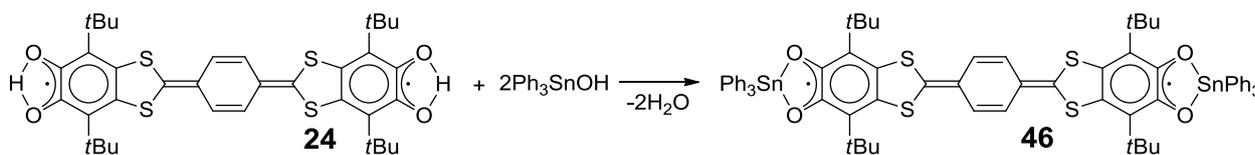


Схема 18. Получение биядерного комплекса олова **46**.

Комплексы лантаноидов с лигандами **24** и **25** и редокс-превращения лиганда в координационной сфере комплекса.

С целью поиска новых соединений, способных проявлять свойства молекулярных магнетиков и люминесцирующих аддуктов был осуществлен синтез ряда комплексов диспрозия (III) с ди-*o*-хиноновым лигандом **25**, находящимся в нейтральной и дивосстановленной дипротонированной форме **24**.

Комплексы с дивосстановленной дипротонированной формой лиганда **24**.

Общая методика синтеза комплексов диспрозия с ди-*o*-хиноновым лигандом с *n*-фенилен-расширенным тетрагидрофульваленовым мостиком основана на способе получения аналогичных комплексов с ди-*o*-хиноном **19**. Для приготовления гомобиядерного комплекса **47** смешивали раствор лиганда в виде дивосстановленной дипротонированной формы **24** с двумя эквивалентами раствора гексафторацетилацетоната диспрозия (III) в хлористом метиле. (Схема 19) Тёмно-синие, практически черные кристаллы продукта **47** образуются в режиме

диффузионного смешивания при добавлении гексана. Структура комплекса **47** было подтверждено при помощи рентгеноструктурного анализа.

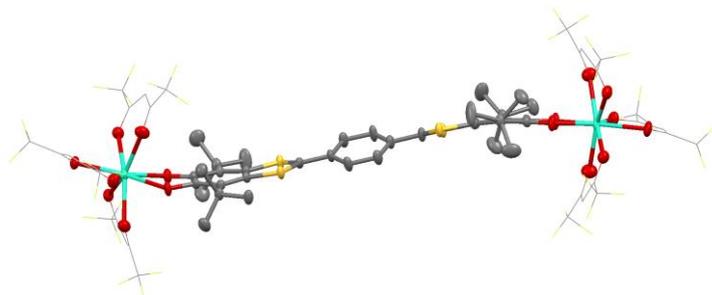


Рисунок 17. Молекулярная структура биядерного комплекса **47**

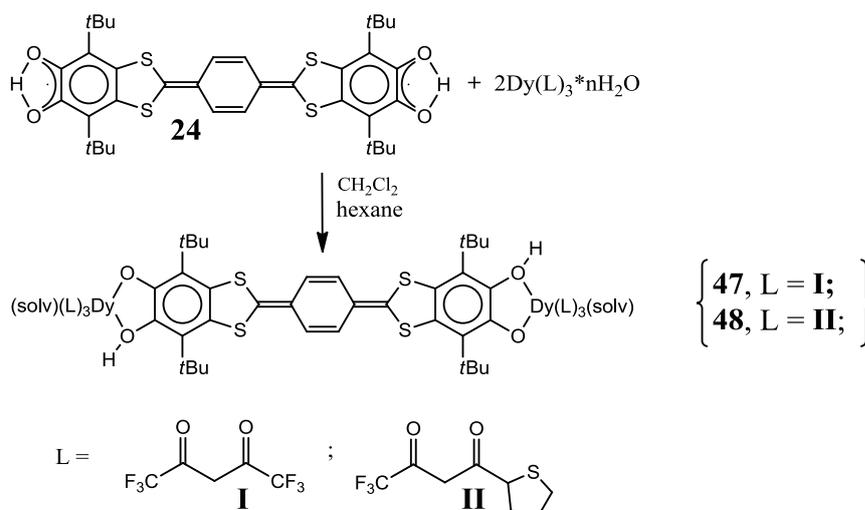


Схема 19. Синтез комплексов **47** и **48**.

Структурные особенности строения ди-*o*-хинонового лиганда в гомобиядерном комплексе **47** свидетельствуют о том, что его координация на ион диспротония осуществлена непосредственно в дивосстановленной дипротонированной форме. В отличие от свободной формы **24**, в которой протон располагался симметрично относительно атомов кислорода диоксоленового сайта, в случае **48** более устойчивой стала форма, в которой протон локализуется непосредственно у одного из атомов кислорода диоксоленового сайта. Кроме того, комплекс **48** стал первым примером структурно охарактеризованного протонированного семихинона, координированного на металлоцентр.

Комплексы диспротония (III) с ди-*o*-хиноном **25**.

Гомобиядерный комплекс **49** был получен при смешивании раствора ди-*o*-хинона **25** с раствором Dy(hfac)₃·2H₂O в гексане. Соотношение реагентов – 1:2. (Схема 20) Ди-*o*-хинон **25** был генерирован в растворе непосредственно перед проведением взаимодействия путём окисления **24** диоксидом марганца с последующим фильтрованием от оксида марганца.

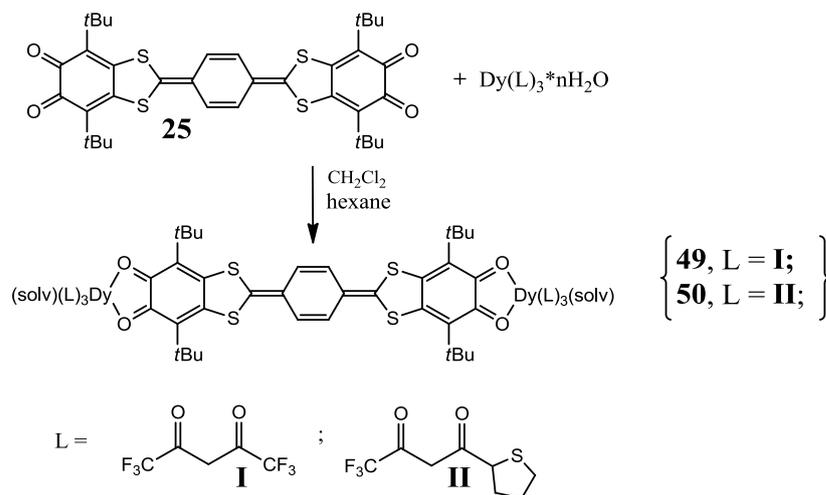


Схема 20. Синтез комплексов **49** и **50**.

Строение ди-*o*-хинонового лиганда в комплексе **49**, изученное методом РСА, полностью подтверждает, что лиганд координирован на ядра Dy(III) в нейтральной форме. Аддукт **49** стал первым примером, в котором триада *o*-хинон-*p*-фенилен-расширенный тетрагидрофульвален-*o*-хинон структурно охарактеризована в ди-*o*-хиноновой форме. (Рисунок 18)

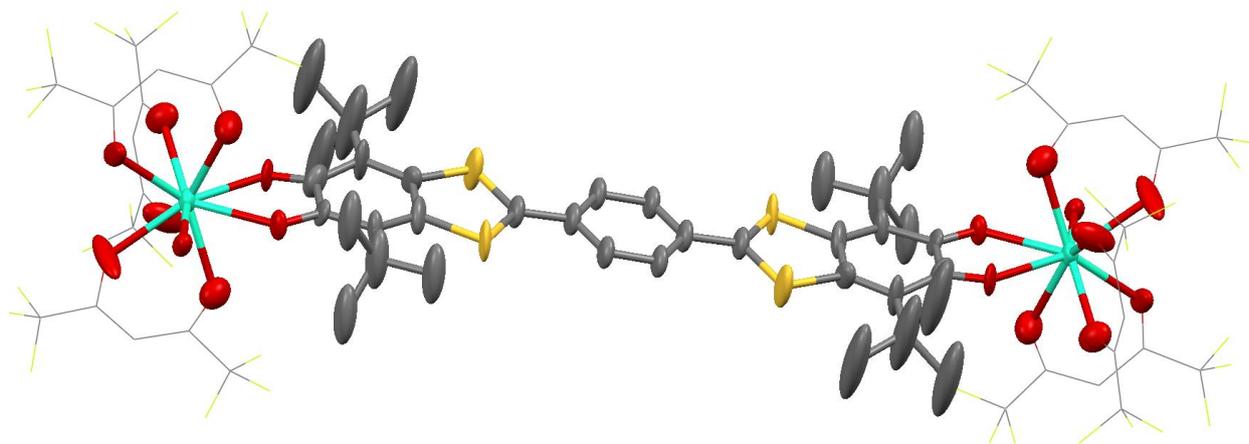


Рисунок 18. Молекулярная структура **49**

Таким образом, варьируя стерические и донорно-акцепторные характеристики β -дикетонатных лигандов у атома лантаноида, а также исходное состояние окисления ди-*o*-хинонового фрагмента можно синтезировать комплексы с различной симметрией координационного окружения атома металла и варьировать координационное число в пределах от 7 до 9.

Проведенные предварительные эксперименты показали, что можно изменять валентное состояние ди-*o*-хинонового лиганда непосредственно в координационной сфере лантаноида путём химического или электрохимического воздействия. Мониторинг методом видимой и УФ спектроскопии в растворе показал, что воздействие диоксида марганца на раствор комплекса **47** с дивосстановленной дипротонированной формой ди-*o*-хинонового лиганда в хлористом

метилена приводит к практически количественному превращению последнего в комплекс **49** с ди-*o*-хиноновой формой лиганда. Электрохимическое окисление комплекса **47** приводит к тем же результатам.

Аналогичный эксперимент удалось воспроизвести и на примере комплекса **48**, в котором протонированная форма ди-*o*-хинонового лиганда также была успешно окислена в ди-*o*-хиноновую в растворе хлористого метилена диоксидом марганца, в результате чего был получен комплекс **50** (Схема 21).

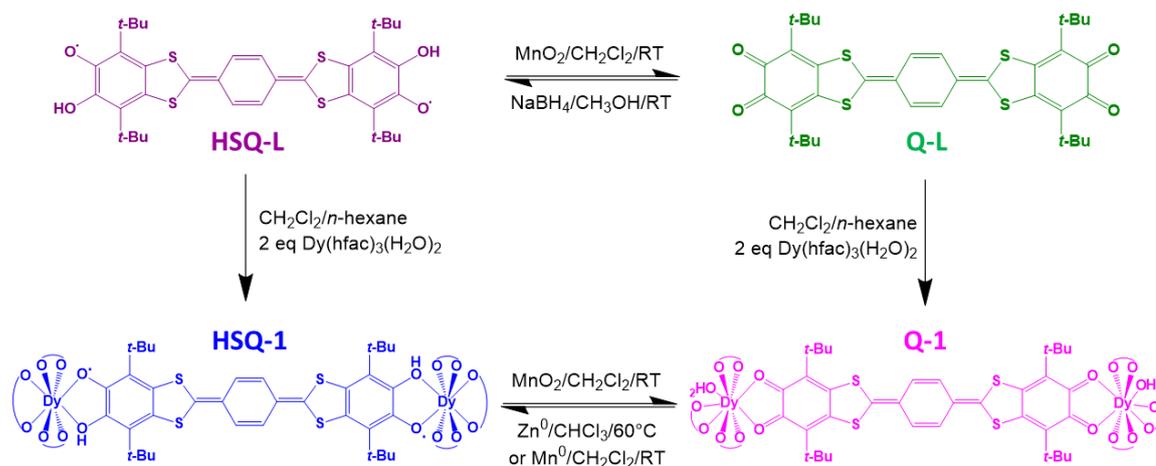


Схема 21. Окислительно-восстановительные трансформации ди-*o*-хинонового лиганда при синтезе диспрозиевых комплексов.

Результаты по химическому и электрохимическому переключению состояний лиганда непосредственно в составе комплекса могут иметь важный смысл с той точки зрения, что магнитное состояние центрального атома лантаноида, а также его способность к люминесценции в существенной степени зависят от симметрии и свойств координационного окружения.

Выводы

1. Разработаны методы аннелирования 1,3-имидазольного и 1,3-тиазольного циклов и 1,3-дитиольных циклов к периферической стороне 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона, позволяющие получать данные соединения в мягких условиях с высокими выходами.
2. Впервые предложен одностадийный метод синтеза редокс-амфотерных триад акцептор-донор-акцептор, состоящих из двух *о*-хиноновых фрагментов, связанных посредством тетратиафульваленового мостика. В основе методики лежит реакция солей двухосновных дитиокарбоновых кислот с 3,6-ди-*трет*-бутил-4-хлор-*о*-бензохиноном.
3. Методом спектроскопии ЭПР установлен характер распределения спиновой плотности и произведено отнесение констант сверхтонкого взаимодействия в моновосстановленных производных *о*-хинонов, содержащих аннелированные 1,3-тиазольные и 1,3-имидазольные циклы.
4. Установлены и охарактеризованы продукты, образующиеся в реакциях 3,6-ди-*трет*-бутил-4-хлор-*о*-бензохинона с этилксантогенатом и дитиокарбаматами щелочных металлов. Показано цвиттер-ионное строение продуктов взаимодействия 3,6-ди-*трет*-бутил-4-хлор-*о*-бензохинона с N,N-диалкилдитиокарбаматами щелочных металлов. Продемонстрирована возможность использования этих производных в качестве лигандов *о*-хинонового типа. Установлен механизм аннелирования дитиольного цикла к *о*-хиноновому кольцу в реакциях 3,6-ди-*трет*-бутил-4-хлор-*о*-бензохинона с солями дитиокарбоновых кислот.
5. На примере синтезированных редокс-амфотерных триад *о*-хинон-тетратиафульвален-*о*-хинон и *о*-хинон-*п*-фенилен-расширенный тетратиафульвален-*о*-хинон удалось показать, что фрагменты аннелированной триады сохраняют типичные свойства, характерные для аналогичных изолированных соединений. У данных соединений отмечена небольшая величина зазора между граничными орбиталями 2.41 и 1.33 эВ, соответственно. НОМО сосредоточена на донорном тетратиафульваленовом фрагменте, LUMO преимущественно распределена по *о*-хиноновым фрагментам.
6. Показано, что синтезированные триады обладают четырьмя последовательными одноэлектронными степенями восстановления. Благодаря наличию двух хелатных диоксоленовых центров координации, они могут быть использованы для создания линейно-упорядоченных структур в кристаллической фазе, что продемонстрировано на примере комплекса с $Tl(Me)_2$.
7. Установлено, что донорные мостики в триадах *о*-хинон-тетратиафульвален-*о*-хинон и *о*-хинон-*п*-фенилен-расширенный тетратиафульвален-*о*-хинон являются эффективными каналами коммуникации между парамагнитными центрами, локализованными на

диоксоленовых частях молекулы. В соответствии с принятой классификацией Робина-Дэи, данные лиганды относятся к III типу.

8. Показана возможность координации триад *o*-хинон-тетратиафульвален-*o*-хинон и *o*-хинон-*n*-фенилен-расширенный тетратиафульвален-*o*-хинон на ионы Ln(III) в нейтральной (нульвалентной) форме. На примере полученных биядерных комплексов диспрозия и иттербия с указанными триадами обнаружены проявления мономолекулярного магнетизма и люминесценции на ядре лантаноида, стимулированной возбуждением полосы переноса заряда на триаде.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

Обзоры:

1. **Kuropatov, V.A.** Functionalized o-Quinones: Concepts, Achievements and Prospects/ K.A. Martyanov, **V.A. Kuropatov** // *Inorganics* – 2018. – V.6 – №48 – P 1-28

Статьи:

1. **Kuropatov, V.A.** Field-Induced Dysprosium Single-Molecule Magnet Involving a Fused o-Semiquinone-Extended-Tetrathiafulvalene-o-Semiquinone Bridging Triad/ J. F. Gonzalez, O. Cador, L. Ouahab, S. Norkov, **V. Kuropatov**, F. Pointillart// *Inorganics* – 2018. – V.6 – №48 – P 1-9
2. **Kuropatov, V.A.** Regioisomerism in coordination chemistry: oxidative addition of a bifunctional ligand to palladium, stabilized with 1,2-bis (diphenylphosphino)ethane/ K. A. Martyanov, V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov, E. V. Baranov, A. S. Shavyrin, **V.A. Kuropatov**,// *Dalton Transactions* – 2017– №46 – P 16783-16786
3. **Kuropatov, V.A.** New sterically-hindered o-quinones annelated with metal-dithiolates: regioselectivity in oxidative addition reactions of a bifacial ligand to the Pd and Pt complexes/ K. A. Martyanov, V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov, M. A. Samsonov, V. V. Khrizanforova, Y. H. Budnikova, **V.A. Kuropatov**,// *Dalton Transactions* – 2016– №45 – P 7400-7405
4. **Kuropatov, V.A.** Protonated paramagnetic redox forms of di-o-quinone bridged with p-phenylene-extended TTF: A EPR spectroscopy study/ N. O. Chalkov, V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov, A. G. Starikov, **V.A. Kuropatov**// *Beilstein Journal of Organic Chemistry* – 2016. – №12 – P 2450-2456
5. **Kuropatov, V.A.** EPR spectroscopy study of di-o-quinone bridged by π -extended TTF: redox behavior and binding modes as a ligand/ N. O. Chalkov, V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov, A. G. Starikov, **V.A. Kuropatov** // *New Journal of Chemistry* – 2016. – №40 – P 1244-1249
6. **Kuropatov, V.A.** Compactly Fused o-Quinone-Extended Tetrathiafulvalene-o-Quinone Triad – a Redox-Amphoteric Ligand/ N. O. Chalkov, V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov, G. V. Romanenko, S. Yu. Ketkov, I. V. Smolyaninov, A. G. Starikov, **V. A. Kuropatov**// *European Journal of Organic Chemistry* – 2014. – P 4571-4576
7. **Kuropatov, V.A.** Lanthanide-Based Dinuclear Complexes Involving an o-Quinone–Tetrathiafulvalene–o-Quinone Bridging Ligand: X-ray Structures, Magnetic and Photophysical Properties / F. Pointillart, **V. Kuropatov**, A. Mitin, O. Maury, Y. Le Gal, S. Golhen, O. Cador, V. Cherkasov, L. Ouahab// *European Journal of Inorganic Chemistry* – 2012. – P 4708-4718
8. **Kuropatov, V.A.** Sterically Hindered o-Quinone Annulated with Dithiete: A Molecule Comprising Diolate and Dithiolate Coordination Sites/ V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov, G. K. Fukin, S. V. Klementyeva, **V.A. Kuropatov** // *Chemistry - a European Journal* – 2012.– №18 – P 13821-13827
9. **Kuropatov, V.A.** A single molecule magnet behaviour in a D_{3h} symmetry Dy(III) complex involving a quinone–tetrathiafulvalene–quinone bridge/ F. Pointillart, S. Klementieva, **V. Kuropatov**, Y. Le Gal, S. Golhen, O. Cador, V. Cherkasov, L. Ouahab// *Chemical Communications* – 2012.– №48 – P 714-716
10. **Куропатов, В.А.** Взаимодействие 3,6-ди(трет-бутил)-4-хлор-1,2-бензохинона с N,N-дизамещёнными дитиокарбаматами/ **В. А. Куропатов**, В.К. Черкасов, Г.К. Фукин, Г.А. Абакумов // *Известия Академии наук. Серия химическая* – 2011.– №11 – С 2248-2252
11. **Kuropatov, V.A.** Mono- and Binuclear Dimethylthallium(III) Complexes with o- Benzoquinone-TTF-o-Benzoquinone Ligand; Synthesis, Spectroscopy and X-ray Study/ S.V. Klementieva, **V.A. Kuropatov**, G. K. Fukin, G. V. Romanenko, A. S. Bogomyakov, V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov// *Zeitschrift fur anorganische und allgemeine Chemie* – 2011. – №637 – P 232-241

12. **Куропатов, В.А.** Изучение парамагнитных производных стерически экранированного ди-о-хинона с тетрагифульваленовым мостиком методом ЭПР спектроскопии/ **В. А. Куропатов, С.В. Клементьева, А.И. Поддельский, В.К. Черкасов, Г.А. Абакумов** // Известия Академии наук. Серия химическая – 2010.– №9 – С 1652-1660
13. **Kuropatov, V.A.** Novel method for the synthesis of functionalized tetrathiafulvalenes, an acceptor-donor-acceptor molecule comprising of two o-quinone moieties linked by a TTF bridge/ **V. Kuropatov, S. Klementieva, G. Fukin, A. Mitin, S. Ketkov, Yu. Budnikova, V. Cherkasov, G. Abakumov**// Tetrahedron – 2010.– №66 – P 7605-7611
14. **Kuropatov, V.A.** Geometrical and energetical aspects of structure of 3,6-di-tert-butyl-o-benzoquinones/ **G.K. Fukin, A.V. Cherkasov, M.P. Shurygina, N.O. Druzhkov, V. A. Kuropatov, S.A. Chesnokov, G.A. Abakumov** // Structural Chemistry – 2010. – №21 – P 607-611
15. **Куропатов, В.А.** Взаимодействие 3,6-ди(трет-бутил)-4-хлор-1,2-бензохинона с этилксантогенатом калия. Новые серосодержащие о-хиноны/ **В. А. Куропатов, В.К. Черкасов, Ю.А. Курский, Г.К. Фукин, Л.Г. Абакумова, Г.А. Абакумов** // Известия Академии наук. Серия химическая – 2006.– №4 – С 683-686