



НОРКОВ СЕРГЕЙ ВЛАДИМИРОВИЧ

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОЛЕЙ ДИТИОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ГЕМ-ДИТИОЛАТОВ ДЛЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ 3,6-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛ-О-БЕНЗОХИНОНА. НОВЫЕ ХИНОНЫ И ИХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ

Специальности

1.4.3. - Органическая химия (Химические науки)

1.4.8. - Химия элементарорганических соединений (Химические науки)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Нижний Новгород – 2022

Работа выполнена в лаборатории металлокомплексов с редокс-активными лигандами Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук».

Научные руководители: **ЧЕРКАСОВ Владимир Кузьмич** - доктор химических наук, профессор, член-корреспондент РАН, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией металлокомплексов с редокс-активными лигандами Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук»

КУРОПАТОВ Вячеслав Александрович - доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории металлокомплексов с редокс-активными лигандами Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук»

Официальные оппоненты: **БЕЛОГЛАЗКИНА Елена Кимовна** - доктор химических наук, профессор, профессор кафедры «Органическая химия» химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова»

СМОЛЯНИНОВ Иван Владимирович - доктор химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории «Механизмы органических и биохимических процессов» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Астраханский государственный технический университет»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук»

Защита диссертации состоится 16.11.2022 в 14-00 на заседании диссертационного совета 99.0.041.02 на базе ННГУ им. Н.И. Лобачевского и Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН по адресу: 603022, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, к. 2.

С диссертацией можно ознакомиться на сайте <https://diss.unn.ru/1292> и в библиотеке Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Автореферат разослан «__» _____ 2022 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,

Доктор химических наук, профессор



А.В. Гушин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Одним из перспективных направлений повышения эффективности вычислительных процессов в настоящее время представляется их перевод на молекулярный уровень. В связи с этим ведутся активные поиски систем, способных быть использованными в качестве молекулярных устройств. Очевидно, что машинную логику можно реализовать на молекулярных системах, демонстрирующих би(мульти)стабильность. В этом смысле о-хиноны как редокс-активные соединения представляются весьма перспективными объектами для изучения. Введение дополнительных групп в молекулу о-хинонов должно способствовать расширению функционала молекулы, в том числе обеспечить оптимальные параметры изменения и контроля состояний и создать возможности для структурирования (упорядочивания) молекул при конструировании устройств. Управление редокс состоянием молекулы является одним из вариантов контроля электронного и спинового состояния молекулы. Тетратиофульвалены (ТТФ), а также различные производные 1,3-дитиол-2-илиденов известны в качестве донорных фрагментов, в связи с чем востребованы при синтезе различных систем донор-акцептор, донор-акцептор-донор, акцептор-донор-акцептор и т.д. Плоская структура ТТФ, а также межмолекулярные контакты S...S имеют значительный потенциал для организации сильных межмолекулярных взаимодействий. Известно, что на системах ТТФ•TCNQ удалось обнаружить признаки сверхпроводимости. Использование 1,3-дитиол-2-илиденовых производных для функционализации стерически экранированных о-хинонов весьма перспективно с точки зрения создания новых диоксоленовых лигандов, проявляющих свойство би(мульти)стабильности.

Степень разработанности темы. К настоящему времени описано значительное количество 1,3-дитиол-2-илиденовых производных, аннелированных к скелету п-бензо- и п-нафтохинонов. Однако, в случае стерически-экранированных был синтезирован сравнительно небольшой ряд о-бензохинонов аннелированных 1,3-дитиольным циклом.

Цель диссертационной работы заключалась в разработке способов функционализации стерически-экранированных о-бензохинонов группами, способными к координации дополнительных металлоцентров, редокс-активными фрагментами с использованием 1,3-дитиол-2-илиденового спейсера в качестве связующего звена с последующим изучением координационной активности новых соединений как лигандов.

В рамках поставленной цели решались следующие задачи:

- 1) Изучение особенностей взаимодействия хлорированных о-бензохинонов с солями производных дитиокарбоновых кислот и гем-дителиатов. Синтез новых производных о-бензохинонов и поиск оптимальных условий проведения реакций.
- 2) Всестороннее изучение физико-химических свойств полученных соединений с использованием современных методов исследований.
- 3) Синтез и изучение строения и свойств о-диоксоленовых комплексов на основе новых о-бензохинонов.

Научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы заключается в следующем:

-Получен новый ряд редокс-активных лигандов, содержащих в своем составе 1,3-дитиол-2-илиденовый фрагмент, функционализированный различными группами, которые можно рассматривать в качестве дополнительного координационного сайта.

-Разработана и оптимизирована эффективная методика получения стерически экранированных о-бензохинонов, аннелированных 1,3-дитиол-2-илиденовым фрагментом и обладающих жесткой геометрией.

-Впервые получены и структурно охарактеризованы бензотиетные производные, устойчивые в растворе и твердом состоянии при нормальных условиях.

-Получены о-диоксоленовые комплексы Ni, Co, Cu, Dy на основе новых производных о-бензохинонов. По данным РСА продемонстрировано наличие π - π стекинговых взаимодействий между фрагментами 1,3-дитиольных фрагментов в полученных комплексах.

Объекты и методы исследования. Хлорированные производные 3,6-ди-трет-бутил-о-бензохинона, а также производные 3,6-ди-трет-бутил-о-бензохинона, аннелированные 1,3-дитиол-2-илиденовым фрагментом по 4 и 5 положениям. В результате проведенных исследований было получено 24 новых соединения. Синтезировано и охарактеризовано 6 металлокомплексов. Для идентификации соединений и исследования их строения использовались следующие физико-химические методы исследования: ЯМР-, ИК-, УФ- ЭПР-спектроскопия, циклическая вольтамперометрия, измерения статической и динамической магнитной восприимчивости, РСА.

На защиту выносятся следующие положения:

- Синтез стерически-экранированных о-бензохинонов, аннелированных 1,3-дитиол-2-илиденовым и тиетным фрагментами по реакции хлорированных 3,6-ди-трет-бутил-о-бензохинонов с геминальными дитиолатами и солями дитиокарбоновых кислот;
- Результаты исследования электрохимических свойств полученных о-хинонов;
- Оценка распределения спиновой плотности в моновосстановленных парамагнитных производных полученных о-хинонов;
- Синтез и изучение строения диоксоленовых комплексов Ni, Co, Cu, Dy с использованием полученных о-хинонов в качестве лигандов;

Личный вклад автора.

Анализ литературных данных и экспериментальная часть работы выполнены лично автором. Постановка задач, обсуждение результатов и подготовка публикаций проводились совместно с д.х.н. Куропатовым В. А., а также научными руководителями и соавторами работ. Рентгеноструктурные эксперименты проведены Черкасовым А. В., к.х.н. Барановым Е. В. и к.х.н. Румянцевым Р. В., Козловой Е.А. (ИМХ РАН). Регистрация и интерпретация спектров ЭПР проводилась совместно с д.х.н. Куропатовым В. А. (ИМХ РАН). ЯМР-спектры регистрировались к.х.н. Шавыриным А. С. (ИМХ РАН) и лично автором. ИК-спектры записаны д.х.н. Кузнецовой О. В. и к.х.н. Хамалетдиновой Н. М. (ИМХ РАН). УФ-спектры регистрировались к.х.н. Лопатиной Т. И. (ИМХ РАН). Регистрация данных циклической вольтамперометрии проводилась к.х.н. Арсеньевым М. В. и Челноковым Е. А.(ИМХ РАН).

Степень достоверности и апробация результатов. Основное содержание работы опубликовано в 3 статьях и 6 сборниках тезисов. Результаты исследований были представлены на следующих конференциях:

- Открытый конкурс-конференция научно-исследовательских работ по химии элементоорганических соединений и полимеров «ИНЭОС OPEN CUP 2018»;
- 24-я Нижегородская сессия молодых ученых;
- Международная конференция Markovnikov Congress on Organic Chemistry 2019 г.;
- Международная конференция Organometallic Chemistry Around the World 2019 г.;
- Всероссийская научная конференция «Марковниковские чтения 2020»;
- IX Международная конференция "ВЫСОКОСПИНОВЫЕ МОЛЕКУЛЫ И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАГНЕТИКИ" 2021 г.;

Структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и

списка цитируемой литературы из 167 наименований. Работа изложена на 155 страницах машинописного текста и включает 5 таблиц, 127 схем и 58 рисунков.

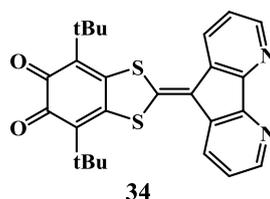
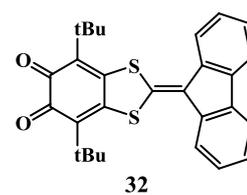
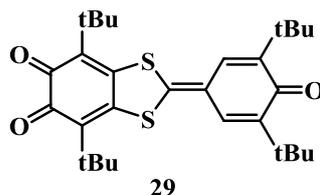
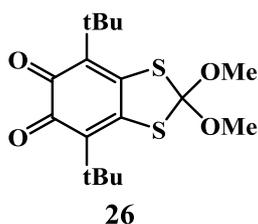
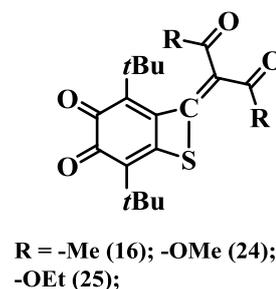
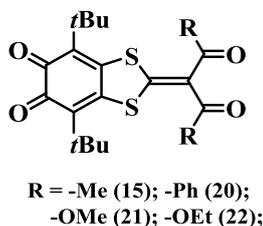
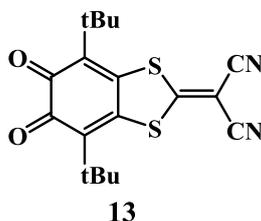
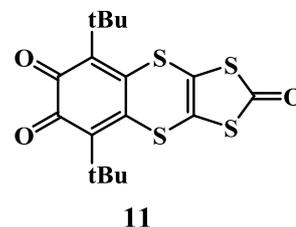
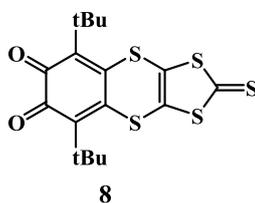
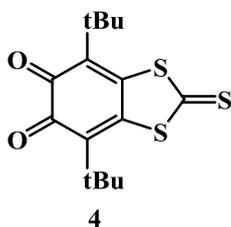
Соответствие диссертации паспорту специальностей. Изложенный материал и полученные результаты соответствуют паспортам специальности 1.4.3 – «органическая химия» в п. 1 «Выделение и очистка новых соединений», в п. 3 «Развитие рациональных путей синтеза сложных молекул», в п. 7 «Выявление закономерностей типа «структура – свойство»». 1.4.8 – «химия элементоорганических соединений» в п. 1 «Синтез, выделение и очистка новых соединений», п. 6 «Выявление закономерностей типа «структура-свойство»

Работа выполнена в рамках государственного задания (Пункт программы ФНИ №44 «Фундаментальные основы химии: природа химической связи, реакционная способность и механизмы реакции основных классов химических соединений»), а также при поддержке грантов РФФИ (19-53-15007 НЦНИ_а, 18-43-520025 р_а, 19-29-08039 мк), РФФ (14-03-01296).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Синтез производных о-бензохинона, содержащих 1,3-дитиол-2-тионовый фрагмент.

о-Бензохиноны, синтезированные в данной работе.



Для аннелирования о-бензохинонового скелета 1,3-дитиол-2-илиденовым фрагментом среди прочих наиболее предпочтительными представляются следующие способы: а) использование 4-хлор-3,6-ди-трет-бутил-о-бензохинона в реакции с солями дитиокарбоновых кислот; б) взаимодействие 4,5-дихлор-3,6-ди-трет-бутил-о-бензохинона с гем-дитиолатами (Схема 1). Оба метода имеют свои особенности и недостатки, связанные с природой субстратов и выбор метода в каждом случае индивидуален. Ранее уже были изучены реакции 4-хлор-3,6-ди-трет-бутил-о-бензохинона с солями дитиокарбоновых кислот, с целью увеличения разнообразия

функциональных групп, находящихся в 2-положении аннелированного дитиольного цикла, мы подробно исследовали возможности второго метода.

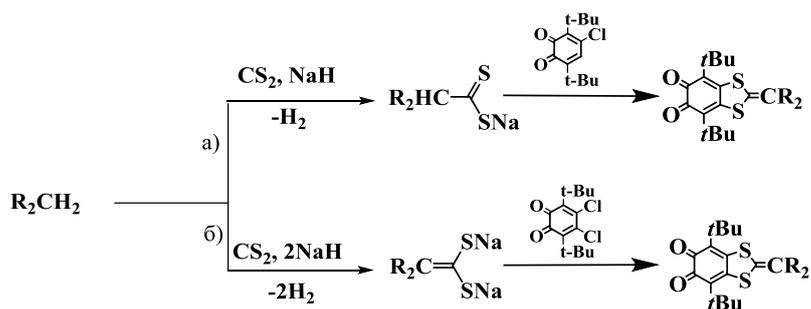


Схема 1

Реакция 4,5-дихлор-3,6-ди-трет-бутил-о-бензохинона с Na_2CS_3 приводит к получению аннелированного 1,3-дитиол-2-тиокарбонильного производного **4**. (Схема 2). Оптимизация условий синтеза, проведённая в ходе выполнения работы на примере соединения **4**, показала, что наибольшая эффективность достигается при использовании ДМФА в качестве растворителя.

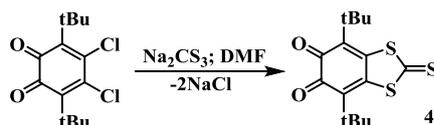


Схема 2

Тиокарбонильная группа в соединении **4** устойчива к действию восстанавливающих агентов, таких, как дитионит натрия, гидразин гидрат, боргидрид натрия. Все они превращают о-хинон **4** в пирокатехин **5**, не затрагивая тиокарбонильной группы (Схема 3). Более жесткое восстановление в кислых условиях при помощи металлического цинка в уксусной кислоте разрушает бициклическую систему и приводит к образованию 3,6-ди-трет-бутилпирокатехина. (Схема 3) Тиокарбонильный фрагмент в соединении **4** можно превратить в соответствующий карбонильный (продукт **6**) действием ацетата ртути (II), подобно другим 1,3-дитиол-2-тион производным (Схема 3).

1,3-дитиол-2-тиокарбонильный фрагмент в соединении **4** представляет интерес как потенциальный синтон в реакциях получения тетрагидрофульваленовых производных при действии триалкилфосфитов. Ранее было установлено, что карбонильный фрагмент в дитиольном цикле соединения **6** обладает низкой реакционной способностью и не вступает в реакцию с триалкилфосфитами. Соединение **4** ведет себя аналогичным

образом: триметилфосфит присоединяется по диоксоленовому сайту с образованием диоксафосфоланового производного **7**, при этом тиокарбонильный фрагмент в реакцию не вступает, несмотря на присутствие большого избытка триметилфосфита в реакционной смеси. (Схема 3)

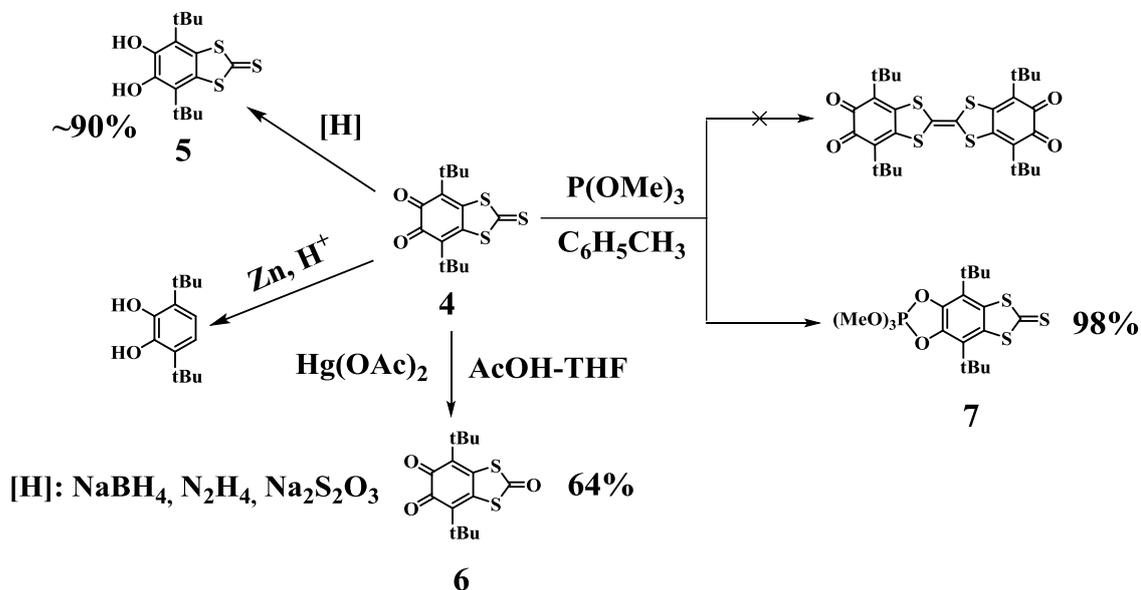


Схема 3

2. Получение о-бензохинонов, аннелированных 4,5-дитио-1,3-дитиольным фрагментом (DMIT)

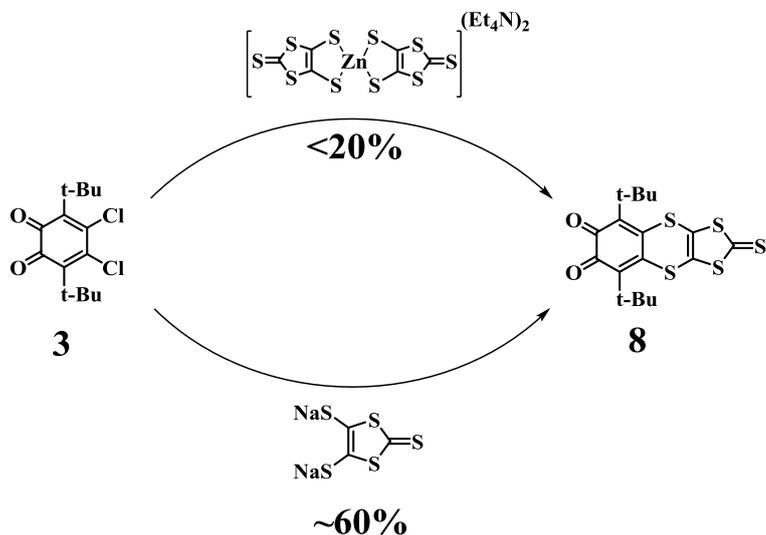


Схема 4

По реакции 4,5-дихлор-3,6-ди-трет-бутил-о-бензохинона с $TEA_2[Zn(dmit)_2]$ осуществлен синтез соединения **8** (Схема 4). По данным РСА, шестичленный углеродный цикл в хиноне **8** имеет сильные внутримолекулярные искажения, что

связано со стерическими взаимодействиями трет-бутильных групп с атомами серы дитиинового кольца и с атомами кислорода карбонильных групп.

Соединение **11** было получено по реакции хинона **8** с $\text{Hg}(\text{OAc})_2$.

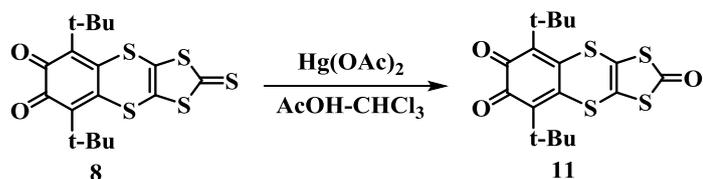


Схема 5

Хиноны **8** и **11** были выделены в виде красно-коричневых кристаллов (Рисунок 1). Фрагменты пятичленных циклов в обоих соединениях практически плоские. Значительный излом плоскости шестичленного цикла по линии, соединяющей атомы серы, характерен для всех известных соединений, где фрагмент dmit аннелирован с циклическим фрагментом.

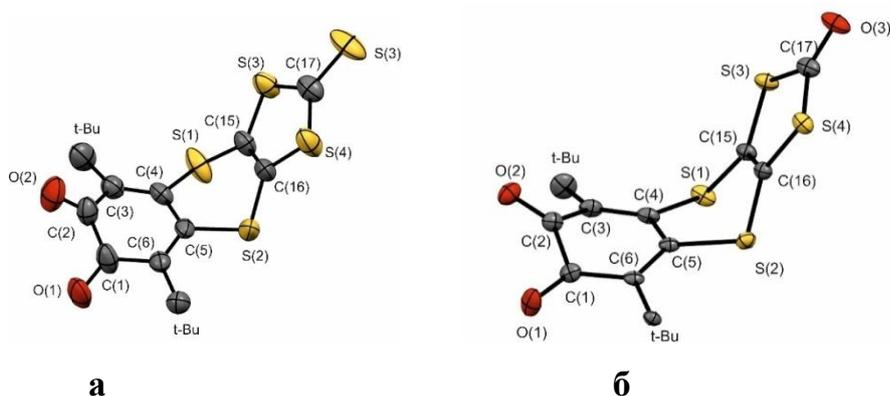


Рисунок 1. Молекулярное строение соединений **8** (а) и **11** (б).

3. Получение о-бензохинонов на основе алифатических гем-дитиолатов

Одной из целей проведения данной работы было получение о-хинонов, функционализированных дополнительными координационно-способными сайтами. В частности, рассматривалась возможность введения β -дикетонатной функции в молекулу о-хинона.

В ходе проведения работы нами были подобраны оптимальные условия синтеза геминальных дитиолатов щелочных металлов из β -дикетонатов, что позволило увеличить выходы целевых аннелированных продуктов.

При проведении реакции 4,5-дихлор-3,6-ди-трет-бутил-о-бензохинона с гем-дитиолатом, содержащим ацетилацетоновый фрагмент, помимо хинона **15**, происходит

образование тиетного аддукта **16** (Схема 6). С целью установления закономерностей протекания реакций с другими гем-дителиатами, мы синтезировали несколько таких дителиатов из различных β -дикетонатов. Тиетные производные **24** и **25** удалось выделить только в реакциях с гем-дителиатами эфиров малоновой кислоты **18** и **19** (Схема 6).

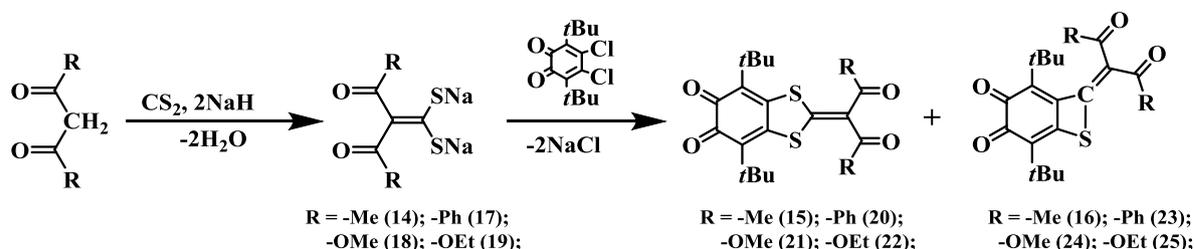


Схема 6

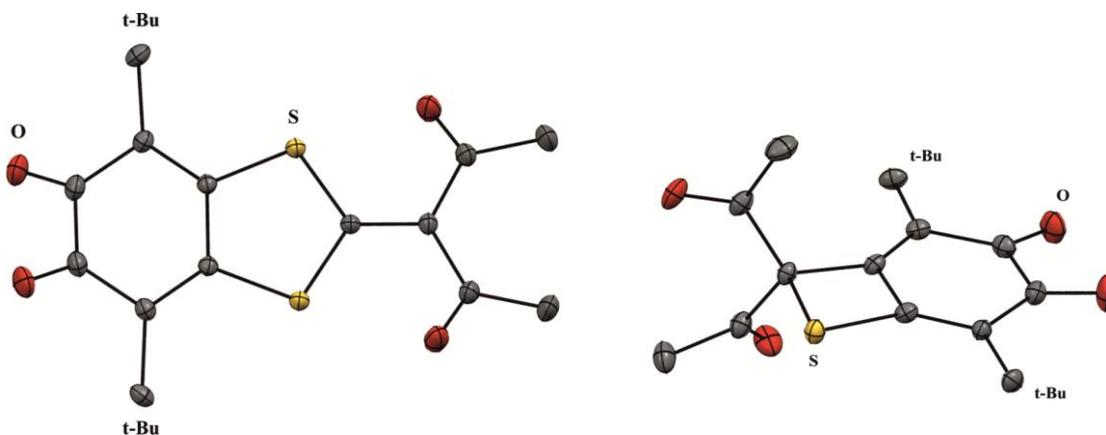


Рисунок. 2. Молекулярное строение соединений **15** (слева) и **16** (справа)

4. Получение о-бензохинонов на основе ароматических гем-дителиатов

о-Хинон **29** получен по реакции 4,5-дихлор-3,6-ди-трет-бутил-о-бензохинона с гем-дителиатным производным, которое синтезировано из 2,6-ди-трет-бутил-фенола (Схема 7). Кроме продукта **29** из реакционной смеси также были выделены дифенохинон **30** и тритиолан **31**.

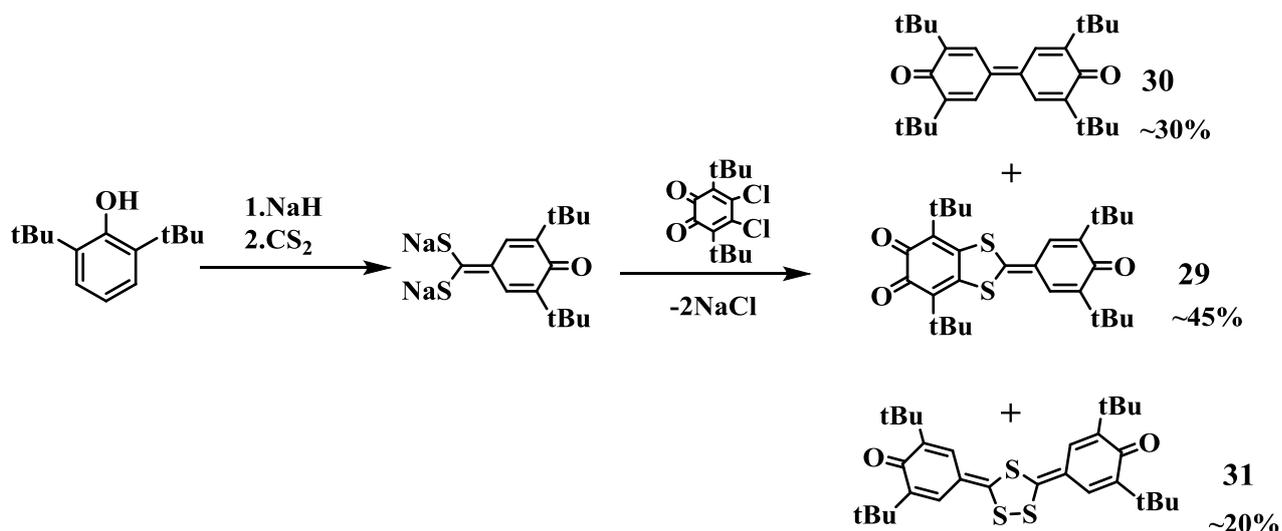


Схема 7

Наличие активной метиленовой группы у флуорена позволило использовать его в качестве синтона при получении соответствующего дитиолата. Из этого дитиолата был синтезирован о-хинон **32**, содержащий флуореновый фрагмент на периферии. (Схема 8). Увеличить выход целевого продукта удалось, применив иную синтетическую схему: на первой стадии в качестве депротонирующего агента был выбран *n*-BuLi, после добавления сероуглерода образовавшуюся литиевую соль дитиокарбоновой кислоты смешали с 4-хлор-3,6-ди-трет-бутил-о-бензохиноном (Схема 8).

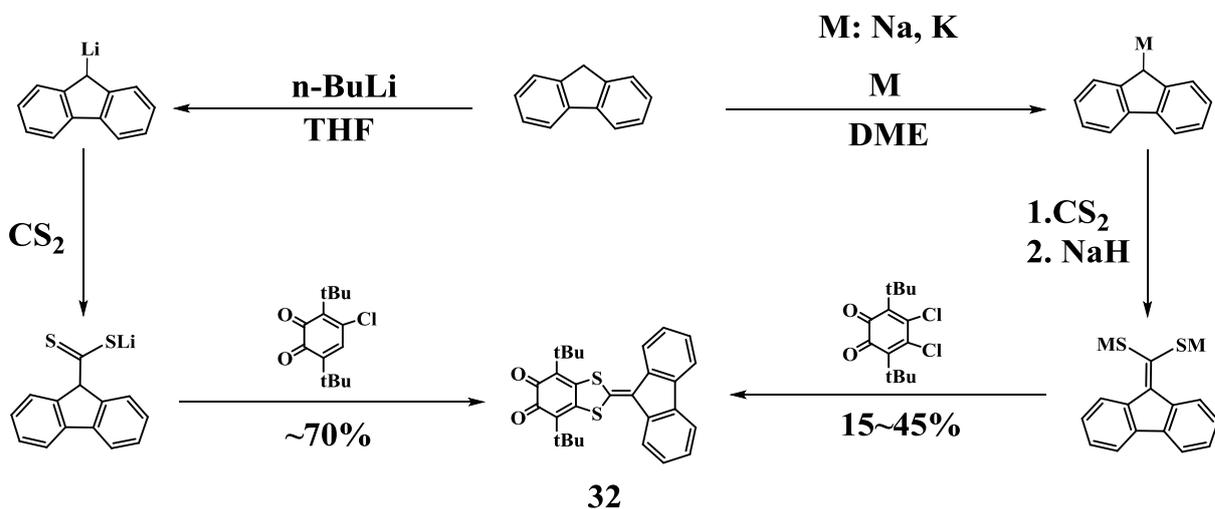


Схема 8

Аналогичным способом удалось синтезировать и соединение **34**, содержащее координационно-способный диазафлуореновый фрагмент на периферии. (Схема 9).

Получение соответствующей соли дитиокарбоновой кислоты проведено в ТГФ, ввиду низкой растворимости исходного 4,5-диазафлуорена в диэтиловом эфире. По окончании реакции продукт **34** был выделен при помощи колоночной хроматографии с выходом порядка 50%.

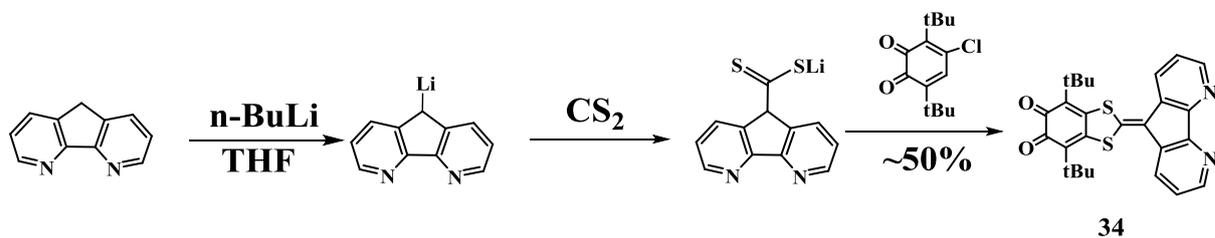


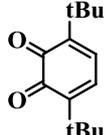
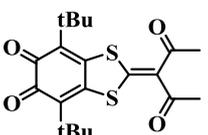
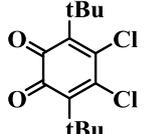
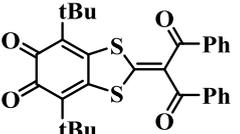
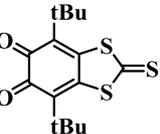
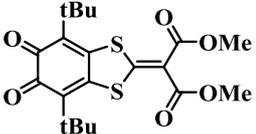
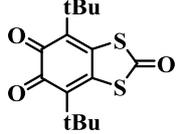
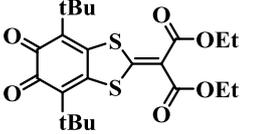
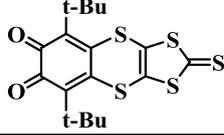
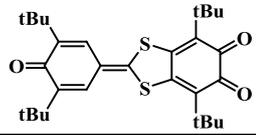
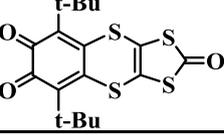
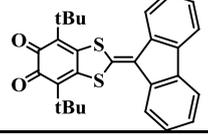
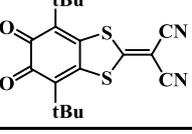
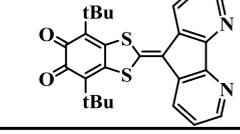
Схема 9

5. Исследование новых о-бензохинонов методами электронной спектроскопии и ЦВА

Оценку электрохимических свойств полученных о-хинонов проводили методом ЦВА в ацетонитриле, с использованием хлорсеребряного электрода сравнения. Первый потенциал восстановления для всех полученных соединений может быть соотнесен с одноэлектронным переходом Q/SQ⁻. По данным ЦВА (Таблица 1), все полученные соединения являются более сильными акцепторами по сравнению с 3,6-ди-трет-бутил-о-бензохиноном (**1**). Наиболее электроноакцепторными соединениями являются **13** ($E_1 = -0.17$ В) и **29** ($E_1 = -0.16$ В).

Таблица 1. Данные ЦВА для о-хинонов. (5×10^{-3} M), растворитель - CH_3CN , $V = 0.1$ V/s, 0.1 M NBu_4ClO_4 , Ag/AgCl/KCl.

* растворитель CH_2Cl_2 $V = 0.1$ V/s, 0.1 M NBu_4ClO_4 , Ag/AgCl/KCl.

№	Соединение	$E^1_{1/2 \text{ Red}}$	№	Соединение	$E^1_{1/2 \text{ Red}}$
1		-0.50	15		-0.31
3		-0.43	20		-0.32
4		-0.27	21		-0.39
6		-0.32	22		-0.39
8		-0.38	29		-0.16
11		-0.38	32		-0.48*
13		-0.17	34		-0.40*

Известно, что о-хиноны восстанавливаются в две одноэлектронные стадии. Соединение **29** демонстрирует четыре одноэлектронных квазиобратимых волны восстановления (Рисунок 3). Дополнительные две волны восстановления связаны с наличием редокс-активного фрагмента 2,6-ди-трет-бутил-п-хинонметида. Соотнести наблюдаемые редокс-процессы с восстановлением конкретных фрагментов молекулы оказалось весьма проблематично, поскольку молекула **29** имеет единую сопряженную π -

систему, а, согласно литературным данным, п-хинометидный и о-хиноновый фрагменты по отдельности имеют очень близкие редокс-характеристики.

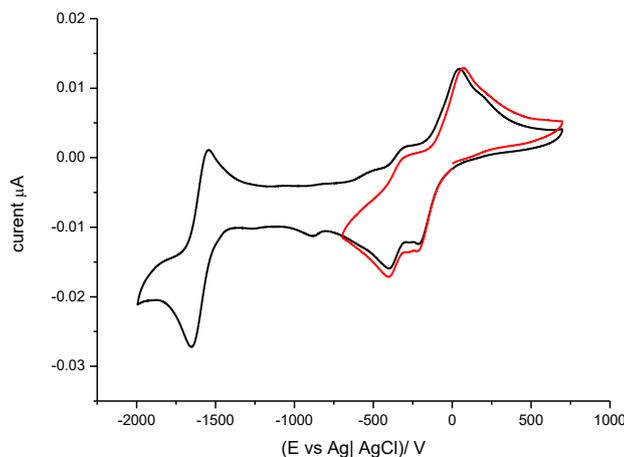


Рисунок 3. ЦВА соединения **29**

(2×10^{-3} M), CH_3CN $v = 0.1$ V/s, 0.1 M NBu_4ClO_4 , Ag/AgCl/KCl (sat.).

6 Исследование восстановленных комплексов о-бензохинонов методом спектроскопии ЭПР

Подобно другим стерически экранированным о-хинонам, хиноны, синтезированные в ходе выполнения данной работы, могут претерпевать два последовательных одноэлектронных восстановления в растворе, превращаясь в семихиноны и катехолаты, соответственно. Показательной оценкой координационной способности о-хинонов как диоксоленовых лигандов являются реакции с одноэлектронными восстановителями, в роли которых могут выступать щелочные металлы, таллий и декакарбонилдимарганца.

При изучении парамагнитных производных моновосстановленных аддуктов синтезированных в ходе выполнения данной работы о-хинонов был обнаружен необычный для диоксоленовых лигандов тип изомерии. Известно, что семихиноновые комплексы $\text{SQMn}(\text{CO})_4$ могут взаимодействовать с фосфинами. Мы обнаружили, что при добавлении PPh_3 к растворам карбонильных марганцевых комплексов **35** и **36** (Схема 9), спектр ЭПР конечной смеси представляет собой суперпозицию двух сигналов (Рисунок 4). Характер СТВ обоих сигналов типичен для семихиноновых аддуктов, содержащих в координационной сфере одно ядро марганца ^{55}Mn и одно ядро фосфора ^{31}P . Мы полагаем, что причина возникновения двух различных сигналов связана с

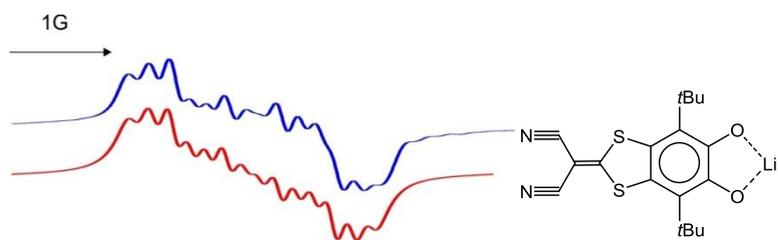
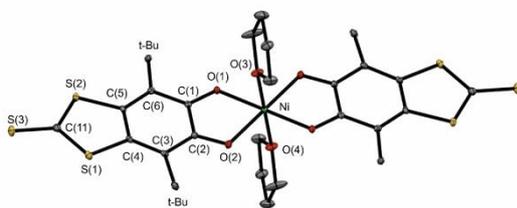


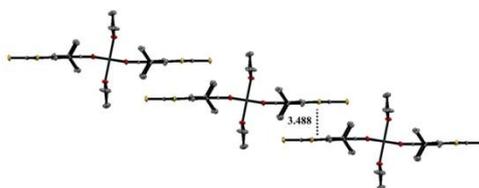
Рисунок 5. ЭПР спектр семихинолята лития соединения **13**. ТГФ, 293К (синий); симулированный (красный). $g=2.0041$, $a(N)=0.17$ [Гс], $a(^7Li/^6Li) = 0.47/0.18$ [Гс]

7 Получение комплексов на основе синтезированных о-бензохинонов

Многие из синтезированных о-хинонов обладают протяжённой π -электронной системой. Для оценки особенностей кристаллической упаковки таких аддуктов нами был синтезирован ряд металлокомплексов. Бис(о-семихиноновый) шестикоординационный комплекс никеля (II) (**37**) был получен по реакции окислительного присоединения карбонила никеля к хинону **4** в тетрагидрофуране. Молекулы в кристалле упорядочены таким образом, что между лигандами соседних молекул реализуется $\pi \dots \pi$ взаимодействие. Расстояние между плоскостями и центрами 1,3-дитиольных фрагментов составляет 3.488 Å и 3.573 Å, соответственно, таким образом, в кристалле **1** формируются бесконечные молекулярные цепочки (Рисунок 6 (**б**)).



а



б

Рисунок 6. Кристаллическая структура комплекса Ni соединения **37**

Синтез бис-семихинонового комплекса кобальта **40** с нейтральным азотным лигандом проводили путем добавления толуольного раствора карбонила кобальта к толуольному раствору, содержащему соединение **4** и 2,2'-бипиридил (Схема 10).

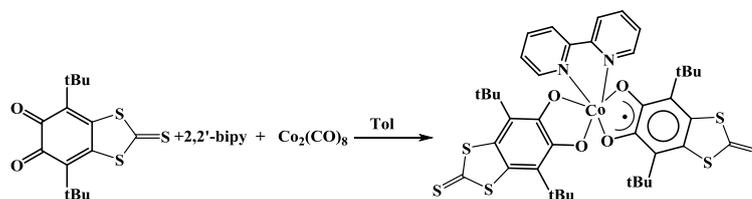


Схема 10. Взаимодействие **4** с 2,2-бипиридилом и карбонилем кобальта.

По данным РСА, полученный комплекс кобальта **40** при 100 К представляет собой аддукт, в котором один лиганд находится в анион-радикальной форме, а второй в катехолатной форме (Рисунок 7). Для лиганда, находящегося в анион-радикальной форме, длины связей С-О составляют 1.295 и 1.300 Å. В случае катехолатной формы длины связи С-О составляют 1.338 и 1.341 Å, соответственно. Также в кристалле комплекса **40** наблюдаются межмолекулярные $\pi \dots \pi$ взаимодействия между SQ лигандами соседних молекул. Расстояние между плоскостями 1,3-дителиол-2-тионовых циклов составляет 3.497 Å.

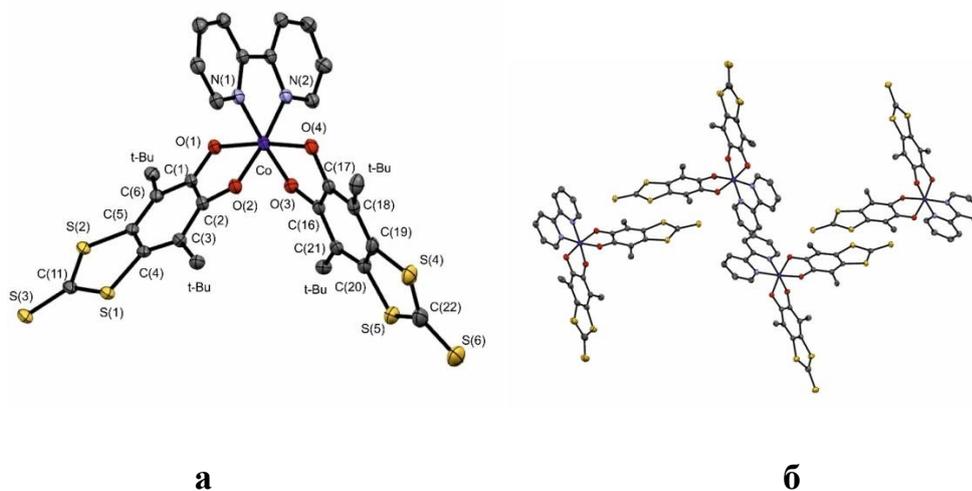


Рисунок 7. Молекулярное строение соединения **40**.

Высокотемпературное значение μ_{eff} комплекса **40** при 300 К составляет 3.42 μ_{B} (Рисунок 8). Такое значение значительно превышает μ_{eff} для чисто спиновой системы низкоспиновой формы комплекса, в которой трехвалентный атом кобальта связан с одним о-семихиноновым и одним катехолатным лигандом (1.73 μ_{B}). Наблюдаемое магнитное поведение комплекса **40** объясняется протеканием редокс-изомерного

перехода в широком температурном диапазоне. При этом полная конверсия низкотемпературной формы в высокотемпературную при 300 К не достигается, о чем свидетельствует низкое значение эффективного магнитного момента системы (4.58 μ_B).

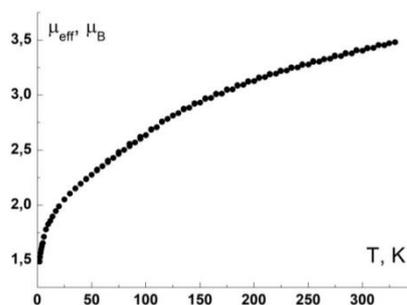


Рисунок 8. Температурная зависимость эффективного магнитного момента соединения **40**.

По реакции 3 эквивалентов соединения **13** с 1 эквивалентом комплекса трис-семихинонового кобальта (Схема 11) по данным РСА образуется бис-семихиноновый комплекс кобальта **41**, содержащий в координационной сфере металла две молекулы ТГФ, находящиеся в *цис*-положении друг к другу. Данный комплекс является на данный момент первым примером подобного бис-семихинонового комплекса (Рисунок 12)

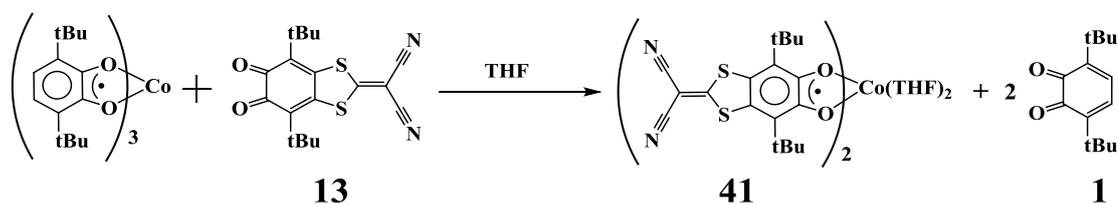


Схема 11. Взаимодействие **13** с трис-семихинолятом кобальта.

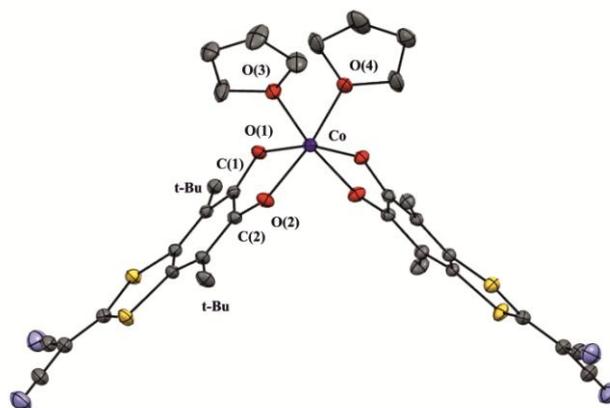


Рисунок 12. Молекулярное строение соединения **41**.

Синтез соединения **43** осуществляли при смешивании трис-(1,1,1,5,5,5-гексафторацетилацетоната)(H₂O)₂Dy(III) с о-хиноном **29** в CH₂Cl₂ (Схема 2.6.8).

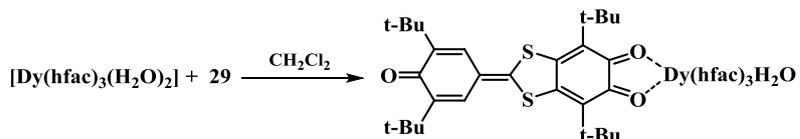


Схема 12. Взаимодействие Dy(hfac)₃ с **29**.

Полученный комплекс **43** был охарактеризован методом РСА. Диоксоленовый лиганд, по данным распределения длин связей в о-хиноновом цикле, находится в нейтральной форме и координирована на металлический центр Dy(III).

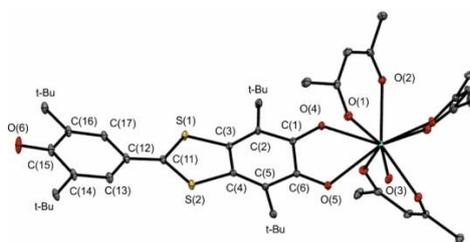


Рисунок 13. Молекулярное строение соединения **43**.

Также для данного комплекса были проведены исследования магнетохимических свойств. По данным изучения динамической магнитной восприимчивости комплекс продемонстрировал незначительную активность как SMM-система.

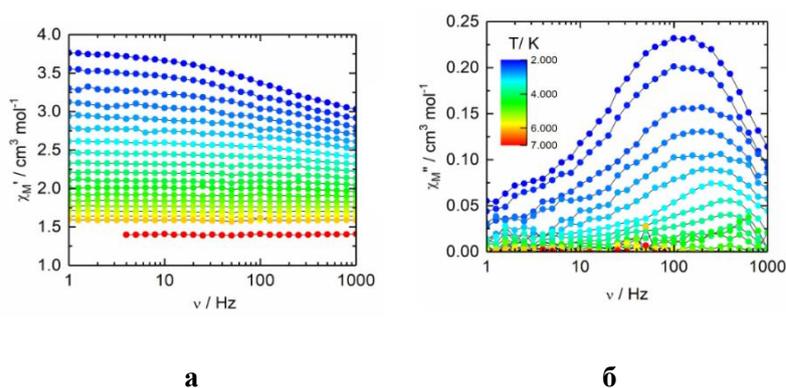


Рисунок 14. Частотная зависимость магнитной восприимчивости $\chi M'$ (а) и $\chi M''$ (б) между 2 и 7 К при 1600 Ое.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны удобные и эффективные синтетические подходы для получения о-бензохинонов, содержащих аннелированный 1,3-дитиольный цикл, связанный с различными функциональными группировками, в том числе редокс-активными, потенциально координационно-способными и т.п.
2. Синтезирован широкий ряд о-бензохинонов, содержащих аннелированный 1,3-дитиольный фрагмент, имеющий на периферии динитрильную, п-хинометидную и 1,3-дикетонатные группы (всего 13 соединений, все получены впервые). Особенностью полученных о-хинонов является практически плоская и жесткая геометрия скелета молекулы, при этом молекула обладает сопряженной π -электронной системой, делокализованной по всему скелету.
3. Изучены физико-химические свойства новых хинонов, в том числе продемонстрирована возможность использования этих соединений в качестве диоксоленовых лигандов. Присутствие спиновой плотности на периферических (1,3-дикетонатных и динитрильном) фрагментах лиганда свидетельствует о потенциальной возможности электронной коммуникации между металлофрагментами, связанными на разных сайтах бифункционального лиганда.
4. Синтезирован и охарактеризован ряд металлокомплексов кобальта, никеля, марганца, диспрозия с использованием новых о-хинонов как лигандов. Для марганцевых фосфино-карбонильных комплексов, содержащих семихиноновый лиганд, аннелированный фрагментом DMIT, обнаружен необычный для диоксоленовых лигандов тип изомерии, связанный с асимметрией лиганда относительно плоскости диоксоленового сайта.
5. Показано, что функционализация о-бензохинонов 1,3-дитиол-2-илиденовым фрагментом с различными заместителями в 2-положении 1,3-дитиольного цикла увеличивает акцепторность о-хинона. Полученный в данной работе 2-(4,7-ди-трет-бутил-5,6-диоксо-5,6-дигидробензо[d][1,3]дитиол-2-илиден)малононитрил является наиболее сильным окислителем среди известных 3,6-ди-трет-бутил-о-бензохинонов.
6. Впервые синтезированы и охарактеризованы о-хиноновые производные, содержащие аннелированный тиетный цикл. Эти соединения являются первым примером устойчивых тиетных аддуктов.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Norkov, S.V. Annulation of a 1,3-dithiole ring to a sterically hindered o-quinone core. Novel ditopic redox-active ligands / **Norkov, S.V.**, Cherkasov, A.V., Shavyrin, A.S., Arsenyev, M.V., Kuropatov, V.A., Cherkasov, V.K. // *Beilstein journal of organic chemistry*. – 2021. – Т. 17. – №. 1. – С. 273-282.
2. Норков С. В. Особенности замещения атомов хлора в 3,6-ди-*трет*-бутил-4,5-дихлор-*о*-бензохиноне в реакциях с *гем*-дителитатами щелочных металлов. Новые *о*-хиноны и их свойства / **Норков С.В.**, Шурыгина М.П., Шавырин А.С., Румянцев Р.В., Куропатов В.А., Черкасов В.К. // *Известия академии наук. Серия химическая*. –2022. – №. 1. – С. 114-125.
3. Martyanov K. Field-induced single-molecule magnets of dysprosium involving quinone derivatives / Martyanov, K., Flores Gonzalez, J., **Norkov, S.**, Lefeuvre, B., Dorcet, V., Cherkasov, V., Cador, O., Kuropatov, V., Pointillart, F. // *Magnetochemistry*. – 2021. – Т. 7. – №. 2. – С. 24.
4. С. В. Норков, В. А. Куропатов, В. К. Черкасов синтез 4,7-ди-*трет*-бутил-2-тиоксобензо[d][1,3]дителиол-5,6-диона и изучение его семихинолятных И катехолатных комплексов.// Конференция-конкурс научных работ молодых ученых по химии элементоорганических соединений и полимеров, 21 ноября 2018. – ИНЭОС, Москва. – с. 271.
5. С.В. Норков, В.А. Куропатов, В.К. Черкасов «Синтез новых 4,7-ди-*трет*-бутил-2-илиденбензо[d][1,3]дителиол-5,6- дионов» // XXIV Нижегородская сессия молодых ученых, Естественные и математические науки, 17-20 мая 2016. – Нижний Новгород. – с. 159-160.
6. Norkov S.V., Reactions of 3,6-di(*tert*-butyl)-4,5-dichloro-1,2-benzoquinone with different 1,1-dithiolates. Synthesis new bifunctional O-quinones. // *Marcovnicov congress on organic chemistry 21-28 july 2019.*— P. 171.
7. Norkov S.V., Kuropatov V.A., Cherkasov V.K .Reactions of 3,6-di(*tert*-butyl)-4,5-dichloro-1,2-benzoquinone with different 1,1-dithiolates. Synthesis Ni, Co, Fe complexes with new o-Benzoquinone ligand. / Norkov S.V., Kuropatov V.A., Cherkasov V.K // *International conference “Organometallic Chemistry Around the World” (7th Razuvaev Lectures), 16–21 September, 2019 Nizhny Novgorod, Russia* —P. 50
8. С. В. Норков, В. А. Куропатов, В. К. Черкасов Синтез новых 1,3-дителиол-2-илиден производных 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона. Всероссийская научная конференция Марковниковские чтения: Органическая химия от Марковника до наших дней. 17-20 января 2020—Москва, Россия—с. 143.

9. Norkov S.V. Annulation of 1,3-dithiol ring: pathway for versatile functionalization of o-quinones. / Norkov S.V., Kuropatov V.A., Cherkasov V.K.

IX International conference "HIGH-SPIN MOLECULES AND MOLECULAR MAGNETS", 16-20 August 2021, Nizhny Novgorod, Russia —P. 64.