

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. Г.А. РАЗУВАЕВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

на правах рукописи



НОРКОВ СЕРГЕЙ ВЛАДИМИРОВИЧ

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

1.4.3. – Органическая химия

1.4.8. – Химия элементоорганических соединений

(Химические науки)

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научные руководители:

доктор химических наук, профессор,
чл.-корр. РАН В. К. Черкасов
доктор химических наук,
В. А. Куропатов

Нижний Новгород – 2022

Оглавление

Введение	3
Глава 1. Литературный обзор	7
1.1. Методы получение 1,3-дитиол тиокарбонильных и карбонильных соединений	7
1.2. Функционализация 1,3-дитиол-2-тион-4,5-дитиола	20
1.3. Синтез 1,3-дитиол-2-илиденовых производных	29
1.4. Функционализация стерически-экранированных о-хинонов	43
1.4.1. Реакции с C-нуклеофилами	43
1.4.2. Реакции с N-нуклеофилами	44
1.4.3. Реакции с O-нуклеофилами	46
1.4.4. Реакции с S-нуклеофилами	47
1.5. Заключение	51
Глава 2. Обсуждение результатов	52
2.1. Синтез производных о-бензохинона, содержащих 1,3-дитиол-2-илиденовый фрагмент	52
2.2. Получение о-бензохинонов, аннелированных 4,5-дитио-1,3-дитиольным фрагментом	57
2.3. Получение о-бензохинонов на основе алифатических гем-дитиолатов	61
2.4. Получение о-бензохинонов на основе ароматических гем-дитиолатов	76
2.6 Исследование восстановленных комплексов о-бензохинонов методом ЭПР	88
2.7 Получение комплексов на основе синтезированных о-бензохинонов	94
Глава 3. Экспериментальная часть	111
Выводы	126
Список сокращений и условных обозначений	128
Список литературы	132
Благодарности	149
Приложение	150

Введение

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. Тетратиафульвалены (TTF), 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 TTF, а также межмолекулярные контакты S...S имеют значительный потенциал для организации сильных межмолекулярных взаимодействий. Известно, что на системах TTF•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-дитиолатов. 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, Du 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 научным руководителем 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 2019г.
- 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 «структурно-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), РНФ (14-03-01296).

Глава 1. Литературный обзор

Данный литературный обзор включает в себя не только синтез 1,3-дитиол-2-тиокарбонильных, 1,3-дитиол-2-карбонильных, 1,3-дитиол-2-илиденовых производных, о-бензохинонов, но также рассматривает физико-химические свойства и прикладные аспекты полученных соединений.

1.1. Методы получения 1,3-дитиол тиокарбонильных и карбонильных соединений

После открытия уникальных оптических, магнитных и электрических свойств тетратиафульвалена началось активное исследование и синтез новых производных на его основе. Производные 1,3-дитиол-2-тионов и 1,3-дитиол-2-онов являются удобными прекурсорами для синтеза производных тетратиафульваленов при помощи реакций кросс-сочетания, а также для получения дитиоленовых лигандов различных металлов. Сами по себе 1,3-дитиол-2-он и 1,3-дитиол-2-тион производные также используются в координационной химии в качестве лигандов. Потенциальная возможность для межмолекулярных π - π взаимодействий между атомами серы двух 1,3-дитиольных фрагментов позволяет получать соединения с заданной упаковкой молекул, что важно при создании молекулярных магнитов, молекулярных проводников, нелинейной оптике и хемосенсоров. Тио- и кето- группы, находящиеся во 2 положении цикла, также могут осуществлять координацию на переходные атомы металла [1; 2].

Анализ литературных данных показал, что можно выделить несколько основных стратегий синтеза 1,3-дитиольных производных: 1) Внутримолекулярная циклизация пропаргиловых ксантогенатов, дитиокарбаматов и тритиокарбонатов; 2) Реакции диполярного циклоприсоединения к алкинам; 3) Кислотно катализируемые внутримолекулярные перегруппировки β -кето-дитиокарбаматов, ксантогенатов и тритиокарбонатов; 4) Реакция гем-дитиолятов с 1,2-дигалоидными производными.

Для синтеза 1,3-дитиольных производных, аннелированных различными ароматическими фрагментами, чаще всего используют реакции гем-дитиолятов с 1,2-дигалоидными производными, реакции [4+1] присоединения 1,2-дитиолятов с гем-галогенидами. В случае использования фосгена или тиофосгена образуются соответствующие 1,3-дитиол-2-он/-тион производные.

Также одним из простых методов вариантов синтеза 1,3-дитиолов является использование галоген-ацетиленидов в реакции с трет-бутил ксантогенатом (Схема 1.1.1). Данный метод позволяет получать на первой стадии тритиоэфиры кислот с количественным выходом. На второй стадии под действием трифторуксусной кислоты происходит замыкание цикла с образованием 1,3-дитиол-2-он производного, содержащего винильный заместитель.[3] На третьей стадии под действием уксусной кислоты осуществляется элиминирование изобутилена. В случае заместителей R, которые содержат гидроксогруппу, происходит дегидратация с образованием C=C связи.

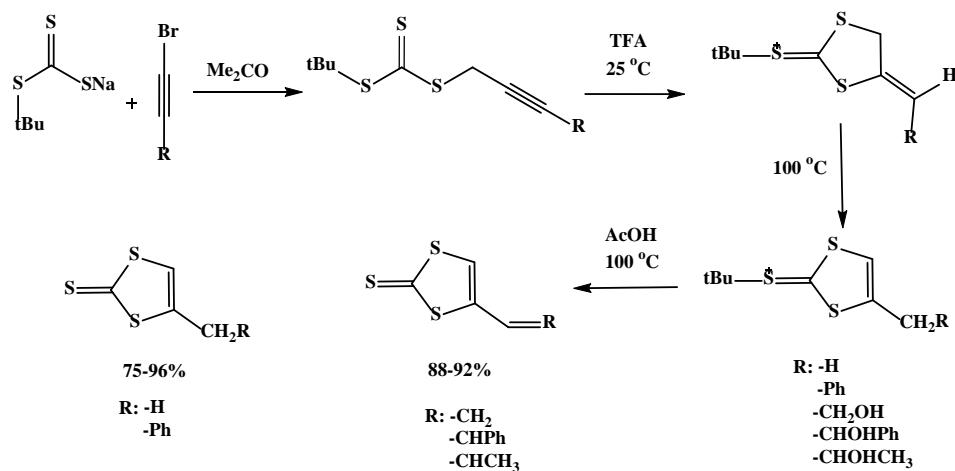


Схема 1.1.1. Взаимодействие галоген ацетиленидов с трет-бутилксантогенатом натрия.

Одним из доступных и часто используемых реагентов в реакциях циклоприсоединения дитиоэфиров к алкинам является диметилацетилендикарбоксилат (DMAD). В случае аллильных и бензильных дитиоэфиров ключевым этапом 1,3-диполярного циклоприсоединения является образование илида A, который в результате 1,2-перегруппировки превращается в конечный продукт B (Схема 1.1.2.).

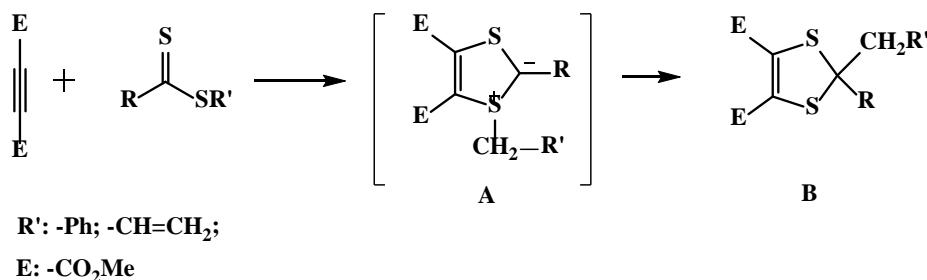
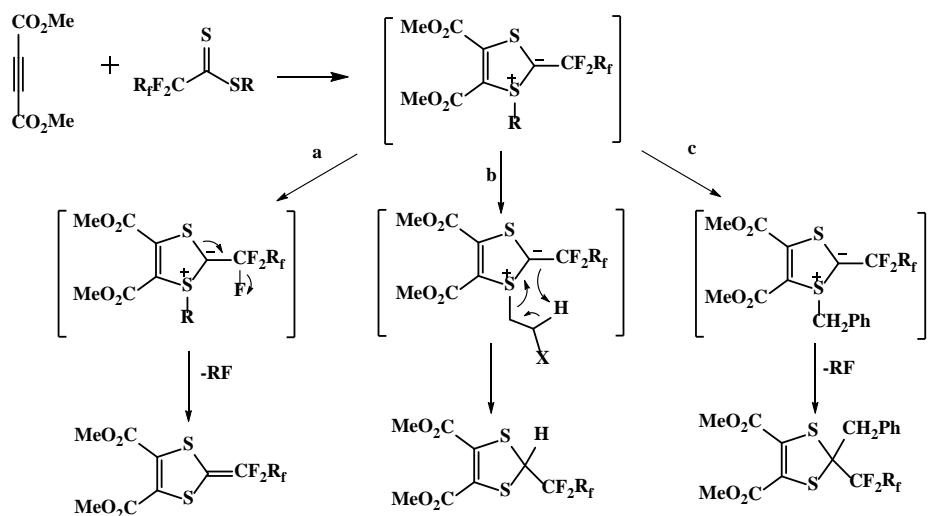


Схема 1.1.2. Взаимодействие DMAD с аллильными и бензильными дитиоэфирами.

Вопрос влияния заместителей R в дитиоэфирах на направление протекания реакции в литературе освещен недостаточно подробно. А.В. Рудниченко и др. исследовали влияние полифторалкильных заместителей дитиокарбоновых эфиров на направление реакции. Ими было обнаружено, что образующийся интермедиат, в зависимости от длины цепи полифторалкильного заместителя, а также его природы претерпевает одно из следующих превращений: а) элиминирование алкилфторида; в) удаление этилена с образованием дитиолов; с) 1,2-миграция бензильного фрагмента (Схема 1.1.3). Было установлено, что стабилизация по направлению **a** становится доминирующей при увеличении длины полифторалкильной цепи. При проведении реакции в избытке HF, реакция протекает преимущественно по направлению **b**. В случае бензилдитиоэфиров реакция сопровождается [1,2]-сигматропным сдвигом, реакция протекает по направлению **c** [4].



Пропаргиловые ксантоценаты при нагревании в хлорбензоле в присутствии бензойной кислоты образуют соответствующий 1,3-дитиол-2-он. Конечный продукт подвержен изомеризации в присутствии трифторуксусной кислоты (Схема 1.1.4). Авторы работы обнаружили, что использование слабой карбоновой кислоты, такой как пропионовая или бензойная, в качестве катализатора замыкания пятичлененного цикла повышает выход реакции, поскольку не приводит к протонированию ацетиленового фрагмента и сигматропной перегруппировке [5].

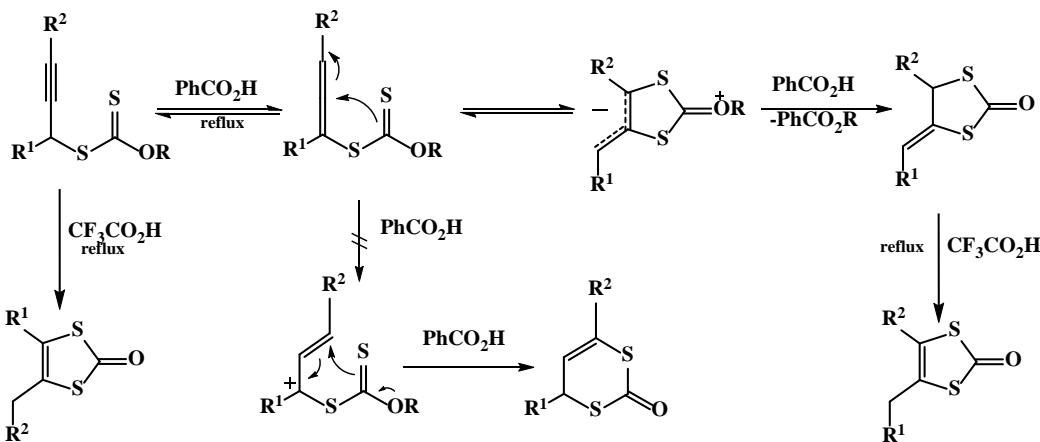


Схема 1.1.4. Внутримолекулярная циклизация пропаргиловых ксантогенатов под действием кислот.

S-пропаргиловые ксантогенаты, содержащие карбоксильный фрагмент на другом конце алкиновой связи в α -положении, представляют собой скрытые реакционноспособные диены, что открывает таким образом многочисленные возможности для синтеза полезных соединений. Группой Ryan M. Harrington под действием микроволнового излучения из S-пропаргиловых ксантогенатов были получены 1,3-дитиол-2-он производные (Схема 1.1.5). На первой стадии происходит [3,3]-сигматропная перегруппировка, с образованием реакционноспособного диена. В ходе перегруппировки идет образование алленовой формы, которая циклизуется с образованием бетаина.

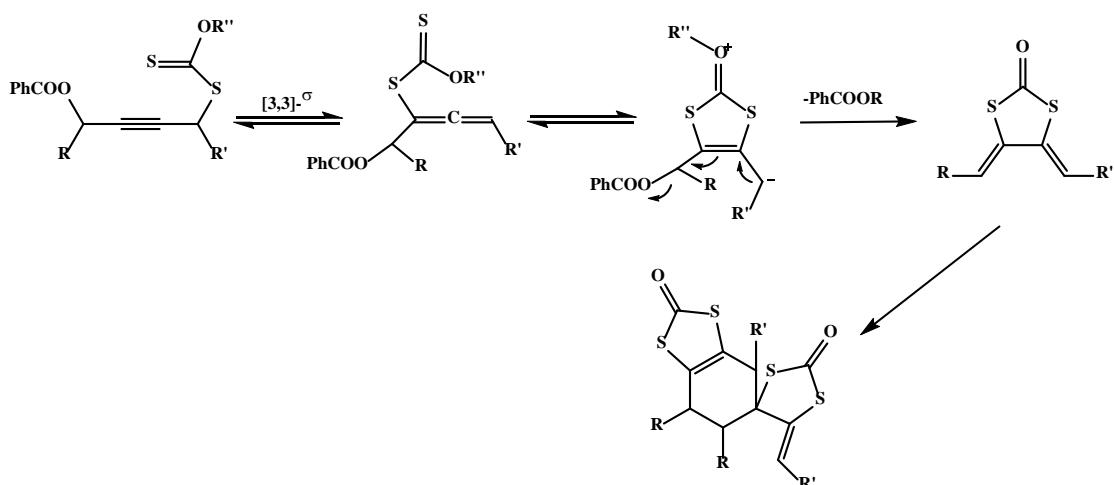


Схема 1.1.5. Внутримолекулярная циклизация пропаргиловых ксантогенатов содержащих карбоксильную группу в α -положении

Поскольку образующийся диен является очень реакционноспособным, авторы предлагают использовать S-пропаргиловые ксантогенаты, функционализированные инактивированной двойной связью, для внутримолекулярной циклизации по Дильсу-Альдеру (Схема 1.1.6) [6].

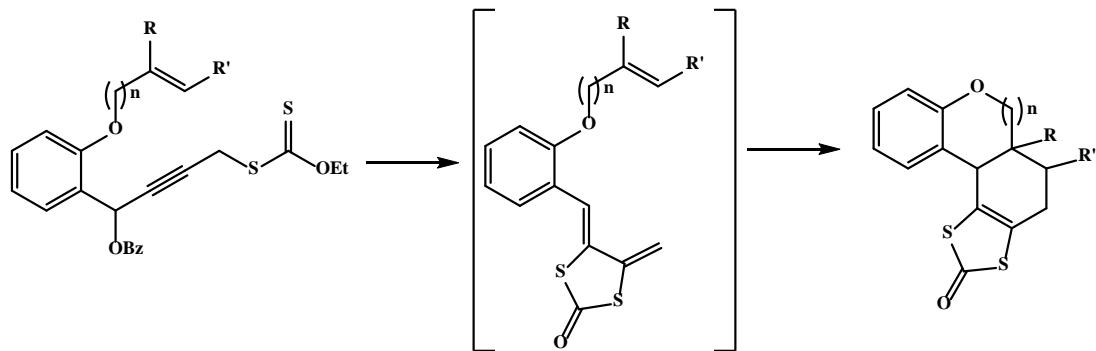


Схема 1.1.6. Внутримолекулярная циклизация пропаргиловых ксантогенатов в случае инактивированной двойной связи в α -положении

Позднее было обнаружено, что в случае S-пропаргиловых ксантогенатов, у которых алкильный заместитель в α -положении содержит метиленовое звено, после образования реакционноспособного диена происходит вторая [1,5]-сигматропная перегруппировка, с образованием менее реакционноспособной формы [7] (Схема 1.1.7).

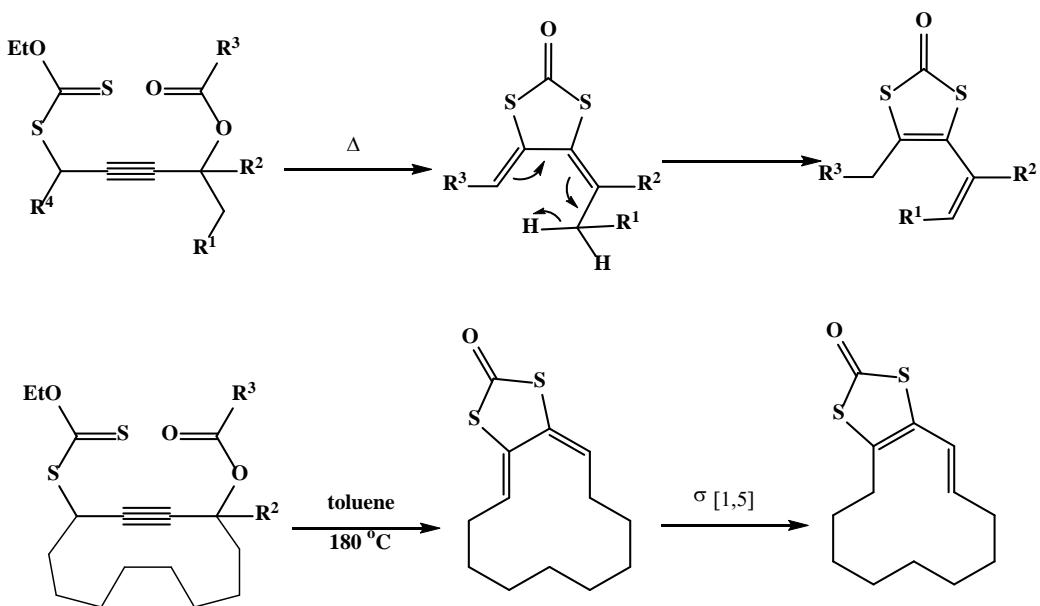


Схема 1.1.7. Внутримолекулярная циклизация пропаргиловых ксантогенатов, содержащих метиленовое звено α -положении

В случае дитиокарбаматов, реакция с алкинами протекает по другому пути и не приводит к образованию 1,3-дитиольных производных [8] (Схема 1.1.8).

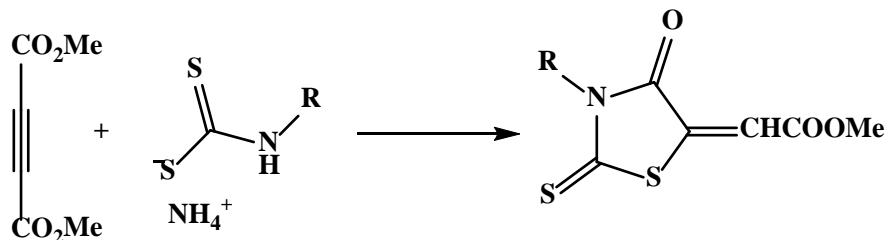


Схема 1.1.8. Взаимодействие дитиокарбаматов с DMAD

1,3-дитиольные производные можно получить и по радикальному механизму в *one-pot* процессе по реакции диизопропилксантогенатдисульфида с алкинами (Схема 1.1.9) [9]. 1,3-дитиольный цикл образуется в ходе радикального присоединения изопропилтиокарбонилсульфида к алкину с последующим замыканием в кольцо винильного заместителя. Данная реакция лучше всего протекает с алкинами, сопряженными с двойной C-C связью.

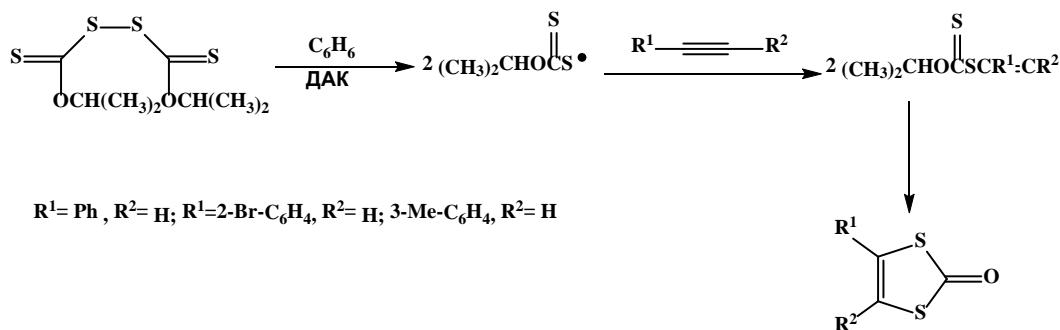


Схема 1.1.9. Взаимодействие алкинов с ди-изопропилксантогенатдисульфидом по радикальному механизму

В случае терминальных алкинов 1,3-дитиол-2-тикарбонильных производные можно получить из соответствующего ацетиленида лития обрабатывая его элементарной серой и сероуглеродом [10] (Схема 1.1.10).

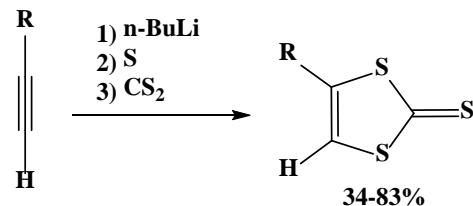


Схема 1.1.10. Взаимодействие алкинов с элементарной серой и сероуглеродом

Также стоит отметить возможность использования доступного этилентритиокарбоната в синтезе 1,3-дитиол-производных по реакции 1,3-диполярного присоединения с алкинами содержащими акцепторные заместители [11] (Схема 1.1.11).

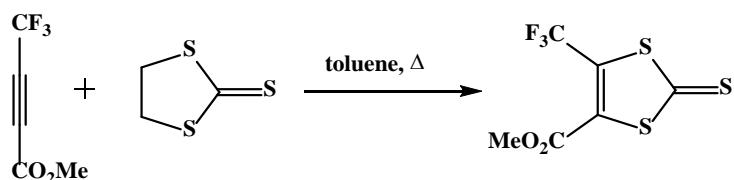


Схема 1.1.11. Взаимодействие алкинов с этилентритиокарбонатом

Установить механизм реакции удалось при использовании в качестве алкина дегидробензола, который в реакции с этилентритиокарбонатом образует устойчивый интермедиат [12] (Схема 1.1.12). В остальных случаях остановить реакцию на промежуточном этапе не удается.

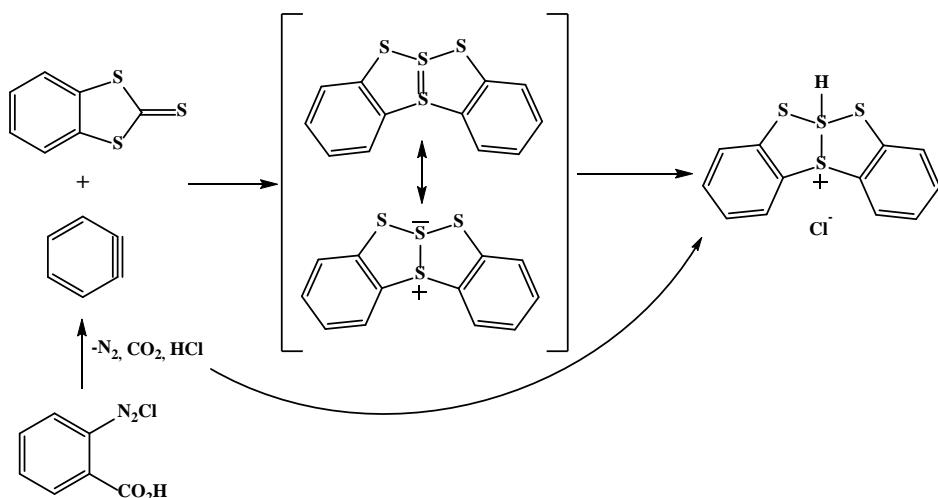


Схема 1.1.12. Механизм реакции взаимодействия алкинов с этилентритиокарбонатом.

1,3-дитиол-2-тион был получен в одну стадию из пиперидиндисульфида, алкина и сероуглерода в инертной атмосфере (Схема 1.1.13). Предположительно, реакция протекает по механизму 1,3-диполярного циклоприсоединения сероуглерода с тиокетокарбеном, образующимся на промежуточной стадии [13].

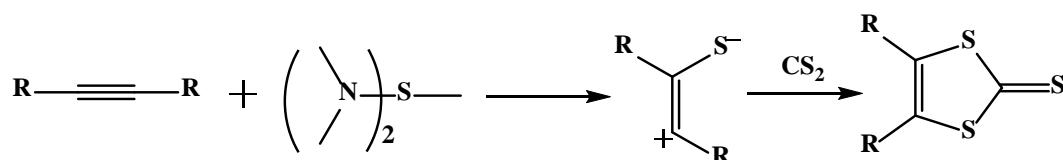


Схема 1.1.13. Взаимодействие алкинов с сульфидами вторичных аминов

Интересный способ получения 1,3-дитиол-2-тион производных был открыт группой Concepcio Rovira. При нагревании тиадиазолы в присутствии сероуглерода разлагаются с выделением азота, присоединением сероуглерода и образованием 1,3-дитиол-2-тиокарбонильного производного (Схема 1.1.14) [14].

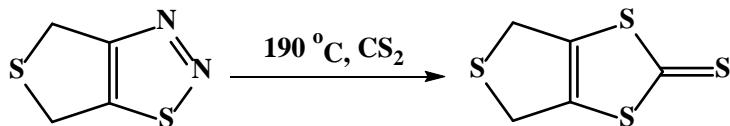


Схема 1.1.14. Взаимодействие 1,2,3-тиадиазола с сероуглеродом

Немного позже были найдены более мягкие условия проведения реакции в присутствии гидрида натрия (Схема 1.1.15) [15]. В отсутствии сероуглерода в реакционной смеси происходит димеризация образующегося алкин-тиолята с образованием 1,3-дитиол-2-илиденовых производных с хорошими выходами.

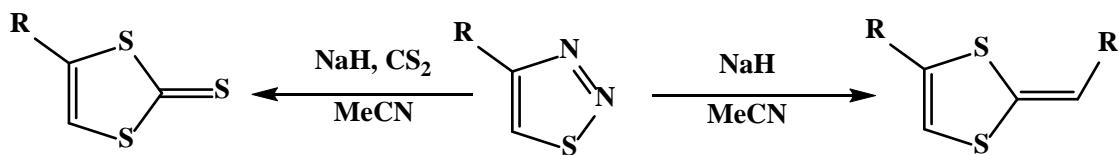


Схема 1.1.15. Взаимодействие 1,2,3-тиадиазолов с сероуглеродом и гидридом натрия

1,3-дитиольный цикл также возможно получить, используя реакцию [4+1] циклоприсоединения. Например, 1,2-дитиол-этилен реагирует с муравьиной кислотой в присутствии хлорной кислоты с образованием соответствующей 1,3-дитиолиевой соли (Схема 1.1.16).

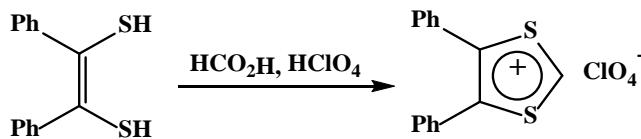


Схема 1.1.16. Взаимодействие 1,2-дитиолов с муравьиной кислотой

В обзорной работе H. Gotthard [16] представлен метод получения бис-1,3-дитиол-2-илиденовых производных по реакции [4+1] циклоприсоединения. При взаимодействии 1,2-дитиолов с винилогами дикарбоновых кислот в присутствии оксохлорида фосфора (V) и хлорной кислоты реакция протекает с образованием соответствующей соли (Схема 1.1.17).

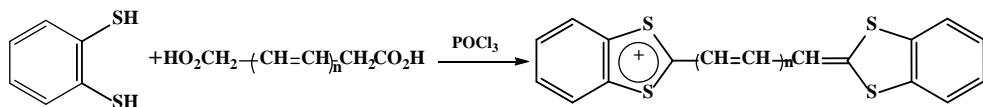


Схема 1.1.17. Взаимодействие 1,2-дитиолов с двухосновными карбоновыми кислотами в присутствии POCl_3

Также одним из возможных способов синтеза 1,3-дитиол-2-тиона является кислотно-катализируемая реакция с закрытием цикла β -кето-трет-бутил-тритиокарбонатов, которые можно получить по реакции α -галогенкетонов с трет-бутилтритиокарбонатом натрия (Схема 1.1.18).

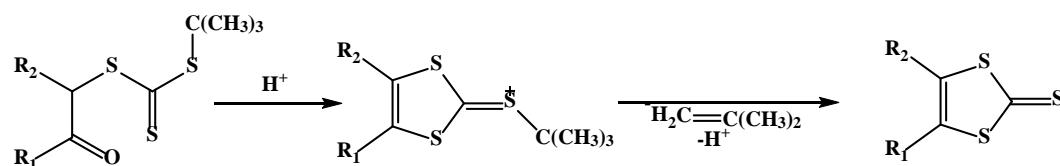


Схема 1.1.18. Кислотно-катализируемая внутримолекулярная циклизация тритиокарбонатов

Эта реакция протекает также хорошо и в случае β -кето-ксантогенатных производных [11]. Для получения тион-производного реакцию проводят с использованием пентасульфида фосфора в декалине [17] (Схема 1.1.19).

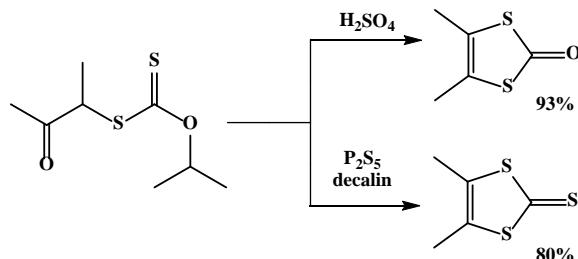


Схема 1.1.19. Кислотно-катализируемая внутримолекулярная циклизация β -кето-ксантогенатных производных

β -кето-карбаматы также подвергаются внутримолекулярной циклизации под действием кислот, с образованием иминиевых солей с хорошими выходами (Схема 1.1.20).

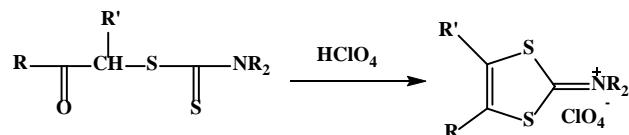


Схема 1.1.20. Кислотно-катализируемая внутримолекулярная циклизация β -кето-дитиокарбаматных производных

Дитиокарбаматы также используются в реакции с 1,2-дигалоидными производными для получения S-вильных производных (Схема 1.1.21), при бромировании которых происходит замыкание цикла с образованием 1,3-дитиоланиминиевых солей. Их дегидробромирование при повышенной температуре и давлении приводит к образованию 1,3-дитиолиминиевых солей с количественным выходом [18]. Данные соединения используются в качестве прекурсоров для получения 1,3-дитиол-2-тиокарбонильных и 1,3-дитиол-2-илиденовых производных. В частности, 1,3-дитиол-2-тиокарбонильные производные можно получить при воздействии гидросульфида натрия.

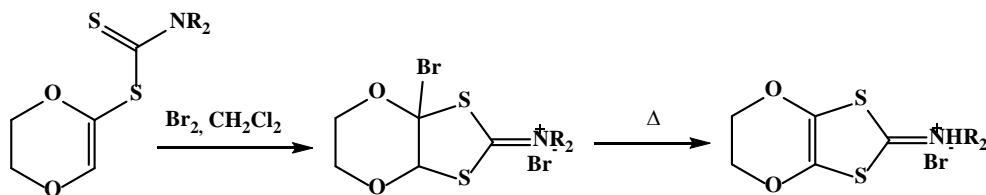


Схема 1.1.21. Получение 1,3-дитиолиминиевых солей из вильных производных дитиокарбаматов.

1,3-Дитиол-2-тиокарбонильные производные также могут быть получены из 1,2-галоидных производных и тритиокарбоната калия (Схема 1.1.22) [19].

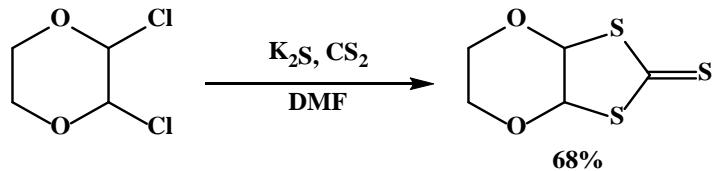


Схема 1.1.22. Взаимодействие алкил 1,2-дигалоген производных с тритиокарбонатом калия

С количественным выходом происходит присоединение по Михаэлю дитиокарбамат-производных к производным п-бензохинона в присутствии ледяной уксусной кислоты в ДМФА (Схема 1.1.23). На первой стадии дитиокарбамат присоединяется по 4-положению о-бензохинонового кольца. Для циклизации дитиокарбаматного фрагмента гидрохинон окисляют при помощи п-бензохинона. Сама циклизация с образованием 1,3-дитиольного цикла осуществляется под действием ледяной уксусной кислоты с выходом 44% [20]. Стоит отметить, что в случае проведения данной реакции с незамещенным п-бензохиноном выходы составляют 96% [21].

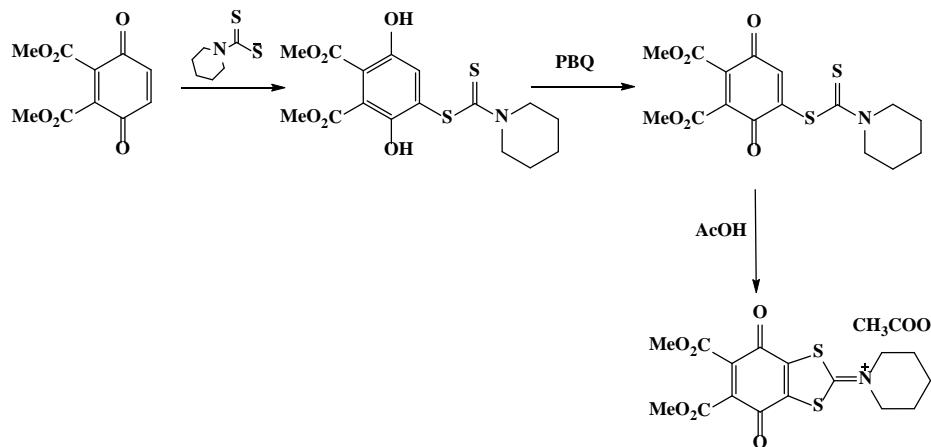


Схема 1.1.23. Аннелирование 1,3-дитиолиминиевого фрагмента к π-хинону

Похожим образом проходит реакция между 2,3-дихлор-нафтохиноном и бисдитиокарбаматом. При этом образуется N,N-этиленбис-2-иминонафто-1,3-дитиол-дион (Схема 1.1.24) [22].

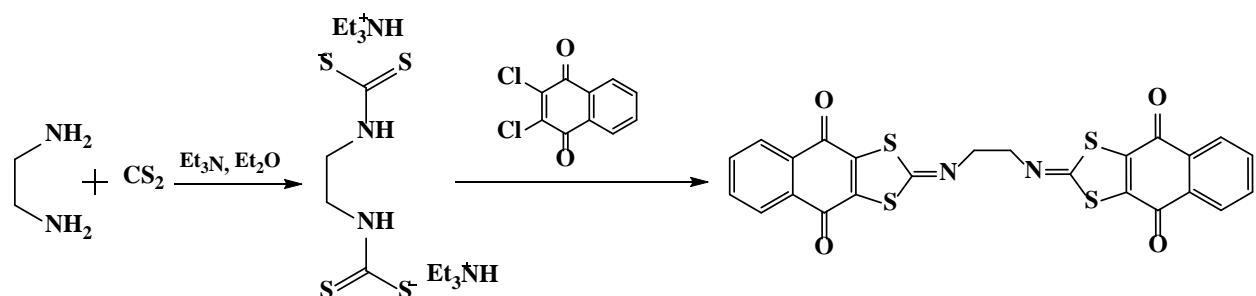


Схема 1.1.24. Получение бис-имино-1,3-дитиолов по реакции бис-дитиокарбаматов с 2,3-дихлорнафтохиноном

В случае хлор- и бром- производных арилгалогенидов тритиокарбонаты реагируют только при наличии в ароматическом кольце акцепторных заместителей в о- и π- положении. Выходы подобных реакций обычно не превышают 40% [23] (Схема 1.1.25).

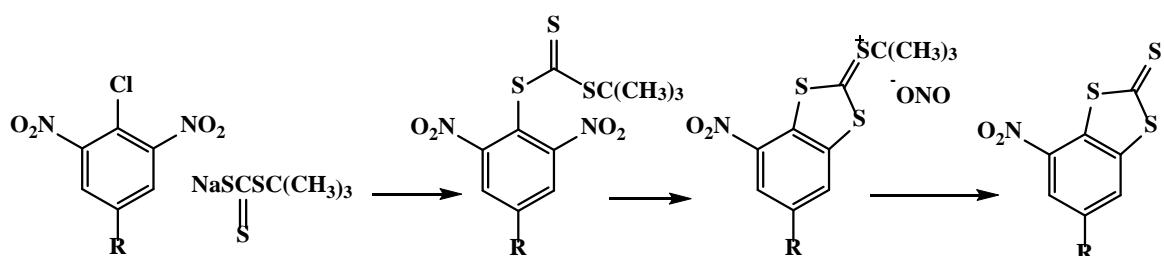


Схема 1.1.25. Взаимодействие арилгалогенидов с тритиокарбонатами

Более высокие выходы в реакции можно получить при использовании арилиодидов, авторы работы сообщают о выходе в 85% [24] (Схема 1.1.26).

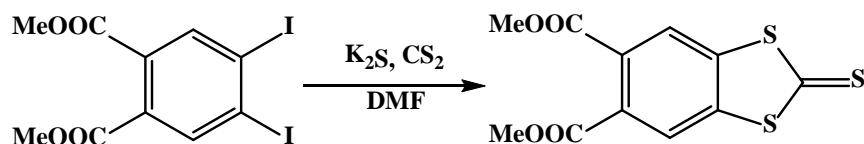


Схема 1.1.26. Взаимодействие тритиокарбоната калия с дийодаренами

В литературе описаны примеры взаимодействия тритиокарбонатов щелочных металлов с 1,2-дигалоген гетероциклическими производными. Так, в реакции 2,3-дихлорпиразина со смесью сероуглерода и сульфида калия в ДМФА с выходом порядка 60% был получен пиразин-1,3-дитиол-2-тион (Схема 1.1.27) [25].

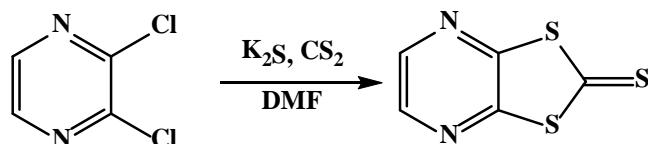


Схема 1.1.27. Взаимодействие тритиокарбоната калия с пиразином

Интересный способ получения 1,3-дитиол производных был показан в ряде работ группы Нейланда О.Я. [26]. Авторам удалось получить пиримидиновые 1,3-дитиол производные с хорошими выходами. Исходную барбитуровую кислоту, превращали в 5-фенилиодоний бетаиновое производное барбитуровой кислоты (Схема 1.1.28). Дальнейшие стадии с использованием дитиокарбаматов схожи с рассмотренными ранее .

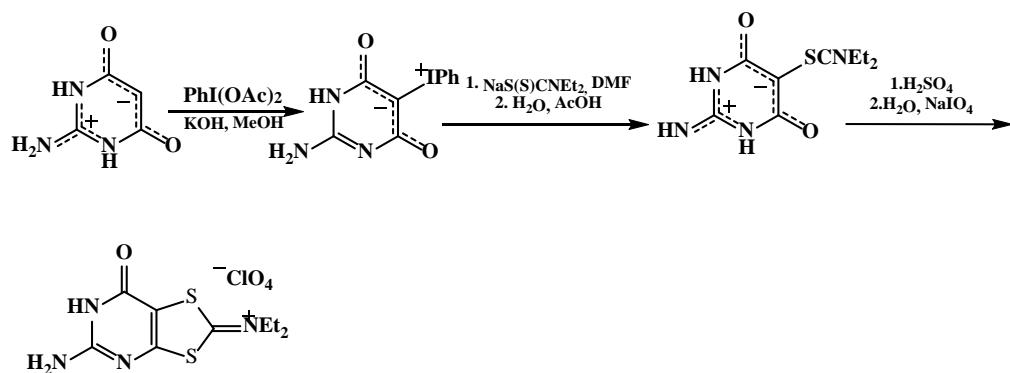


Схема 1.1.28. Получение 1,3-дитиол-2-иминиевых солей из бетаиновых производных

Для получения аннелированных 1,3-дитиол-2-илиденовым фрагментом ароматических соединений используют тиолы. Перспективный ряд 1,3-дитиол-2-тион производных удалось получить группе E Fanghänel (Схема 1.1.29). Из бензогексатиолата натрия, варьируя условия

проведения реакции и реагенты, с хорошими выходами были получены соединения, содержащие до трёх 1,3-дитиол-2-тионовых циклов в своем составе [27].

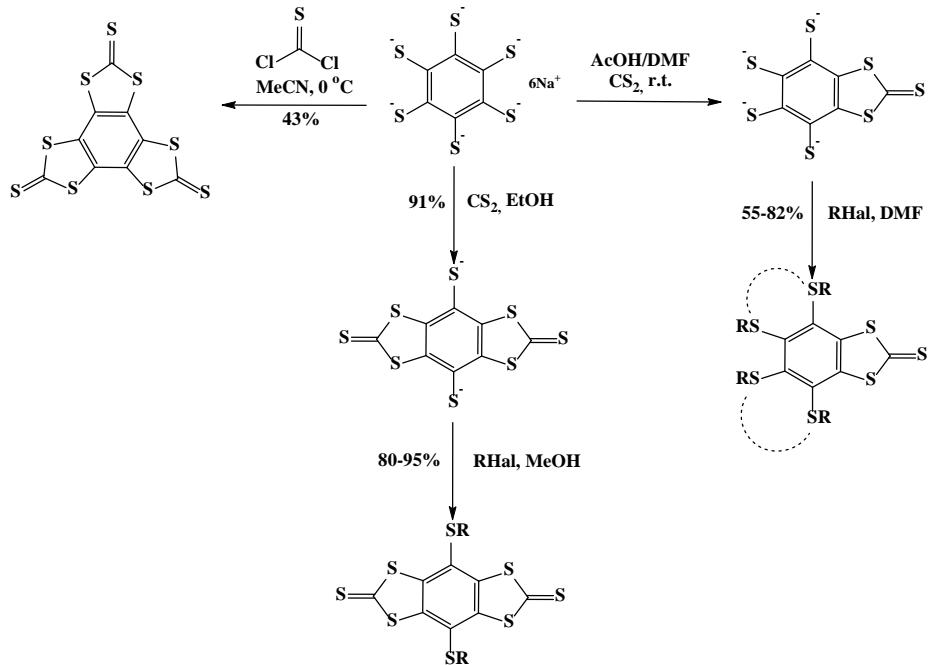


Схема 1.1.29. Получение 1,3-дитиол-2-тион производных из гексатиолбензола

Двухстадийный способ получения 1,3-дитиол-2-илиденовых производных был предложен группой Larry Klein с использованием тиол-производного в качестве исходного материала (Схема 1.1.30). На первом этапе происходит нуклеофильная атака тиола бис-(карбометокси)-тиокетоном, который образуется при элиминировании бис-(2,4-дикарбоэтоксиметилен)-1,3-дитиэтана. Устойчивый дитиоэфир далее обрабатывается серной кислотой, которая служит в этом процессе окислителем. Роль серной кислоты как окислителя авторы подтвердили, заменив её полифосфорной и концентрированной соляной кислотой, конечный продукт при этом не образовывался [28].

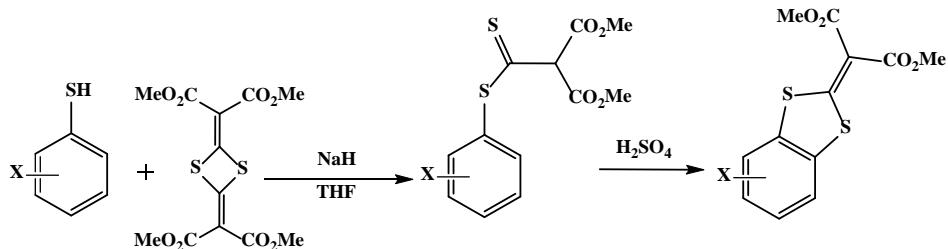


Схема 1.1.30. Получение 1,3-дитиол-2-илиденовых производных при помощи бис-(карбометокси)-тиокетона

Весьма быстрый, простой и эффективный метод получения 1,3-дитиол-2-тионов был предложен несколькими научными группами. При взаимодействии алифатических эпоксидов с ксантогенатами или тритиокарбонатами образуются 1,3-дитиол-2-тикарбонильные производные (Схема 1.1.31). Реакция протекает стерео- и региоселективно [29; 30].

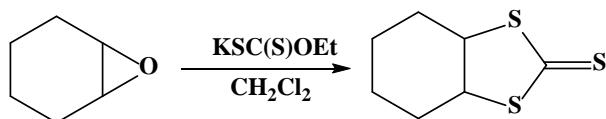


Схема 1.1.31. Использование эпоксидов для получения 1,3-дитиол-2-он производных

Направление реакции дитиокарбаматов с геминальными цианоэпоксидами зависит от окружения атома азота в дитиокарбамате. Взаимодействие с дизамещёнными дитиокарбаматами, приводит к образованию мезо-ионных дитиолов. Однако, в случае использования дитиокарбаматов, атом азота которых содержит атом водорода, реакция идет по другому пути с образованием имино-амино-цианодитиолатов (Схема 1.1.32).

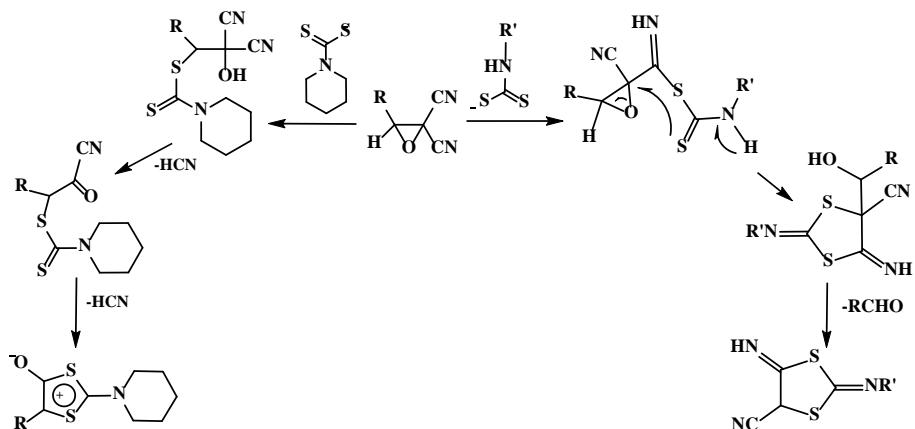


Схема 1.1.32. Влияние заместителей атома азота дитиокарбаматов на направление реакции с эпоксидами

1.2. Функционализация 1,3-дитиол-2-тион-4,5-дитиола

Электрохимическое восстановление сероуглерода на платиновом или ртутном электроде в ДМФА приводит к образованию смеси продуктов тритиокарбоната и 1,3-дитиол-2-тион-4,5-дитиола (dmit) [31; 32]. Как правило, в лабораторной практике для синтеза dmit используют в качестве восстановителя металлический натрий.

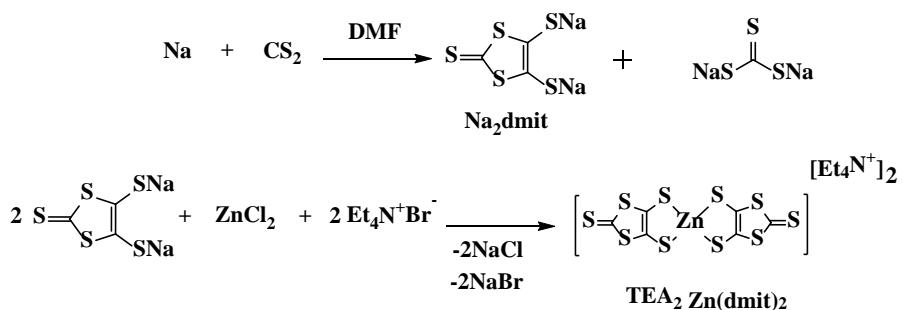


Схема 1.2.1. Взаимодействие натрия с сероуглеродом

Впервые dmit был получен в 1927 году Fetkenheuer в попытке синтезировать тетратиооксалат по аналогии с классическим синтезом щавелевой кислоты по Кольбе, в котором диоксид углерода пропускается над металлическим натрием, образуя динатриевую соль [33]. В настоящее время основной способ получения dmit – восстановление сероуглерода натрием в ДМФА. В ходе реакции сероуглерода с натрием образуется тритиокарбонат натрия Na_2CS_3 и $\text{Na}_2(\text{dmit})$ в эквимолярных количествах. Dmit выделяют из реакционной смеси в виде тетраэтиламмониевой соли хелата цинка $\text{TEA}_2[\text{Zn}(\text{dmit})_2]$. Тритиокарбонат не взаимодействует с цинком в отличие от dmit, который выпадает из реакционной смеси. Полученный цинковый комплекс, в отличие от солей лития, натрия и калия, является устойчивым при комнатной температуре и хорошо хранится в кристаллическом виде.

Механизм восстановления сероуглерода исследовался несколькими группами. Один из наиболее принятых вариантов формирования dmit представлен схемой 1.2.2. На первом этапе происходит образование анион-радикала из сероуглерода, после чего следует димеризация двух анион-радикальных фрагментов с образованием тетратиооксалат-дианиона. Далее он поэтапно реагирует с 2 молекулами сероуглерода с образованием 1,3-дитиол-2,4,5-тритиона, который восстанавливается до динатриевой соли [34].

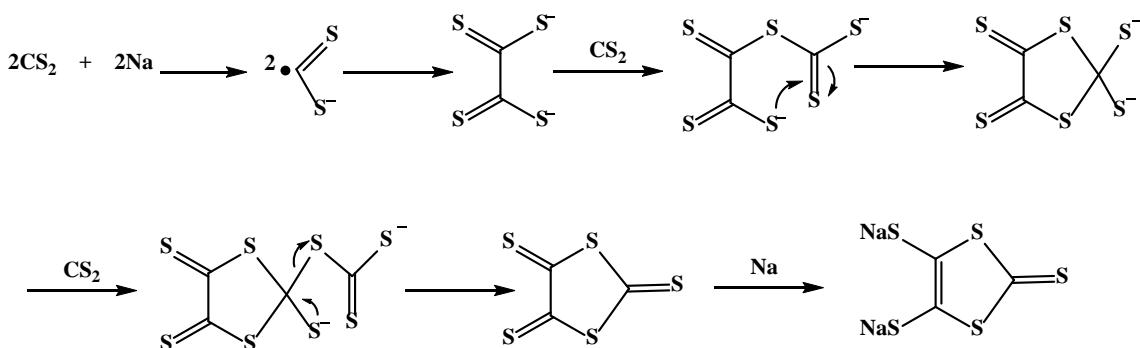


Схема 1.2.2. Механизм образования dmit в реакции натрия с сероуглеродом

По своему строению dmit - плоская π -сопряженная система, склонная к образованию сильных межмолекулярных контактов S...S. Dmit является лигандом переменной валентности, кроме того, он рассматривается как перспективный строительный блок для создания молекулярных магнетиков. На основе dmit был получен ряд комплексов M(dmit)₂ (M=Ni, Pd, Pt, Cu, Au и др.) обладающих уникальными магнитными, электропроводящими и оптическими свойствами [35-41]. Также на основе dmit возможно получение комплексов по типу X[M(dmit)₂], где в качестве X может быть R₃Sb-, R-, нейтральные азотные лиганда. В ходе исследований соединений типа X[M(dmit)₂] стало известно, что они способны демонстрировать фотомагнетизм и фотопроводимость [42], обладают свойствами спиновой жидкости [43-46], а также перспективны для создания молекулярных моторов (рис. 1.2.1.) [47-52]. Сочетание анионного комплекса [Ni(dmit)₂]⁻ с комплексами железа, в которых реализуется спин-кроссовер, открыло новое направление функциональных материалов, в которых изменения молекулярной структуры при температуре спин-кроссовера используются для модуляции проводимости системы [53-57].

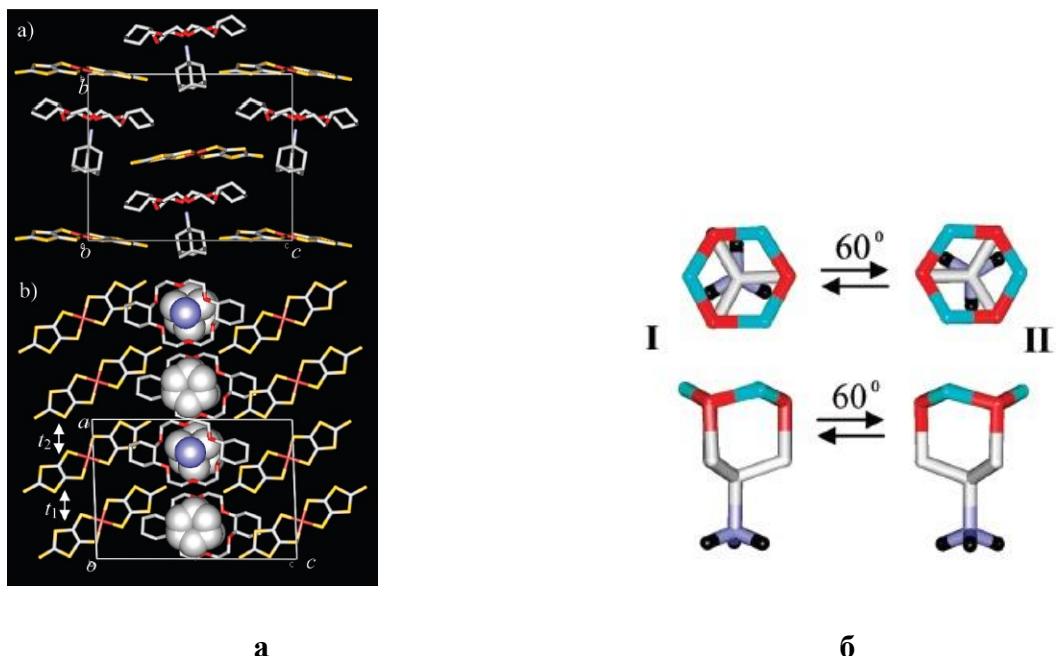


Рисунок 1. а) Кристаллическая структура соли (AD-NH₃⁺)(ДБ[18]краун-6) [Ni(dmit)₂]; б) два варианта ориентации с разницей поворота 60°

Интересные свойства были обнаружены у комплекса Mn(dmit)₂. Авторы работы исследовали проводимость молекулы комплекса в зависимости от конформации, поместив её между двумя золотыми электродами (Рис. 1). Переключение между конформациями осуществляли при помощи лазерного импульса.

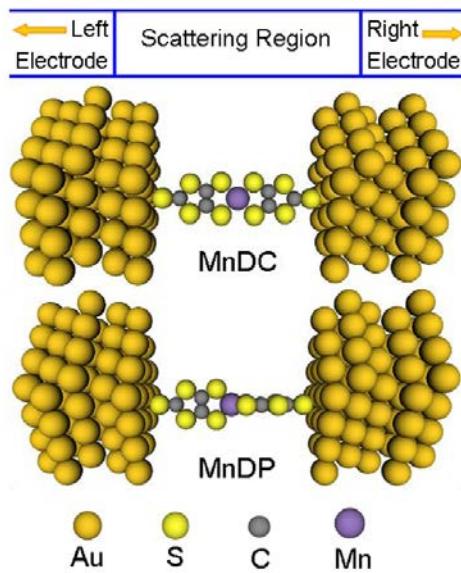


Рисунок 2. Модель молекулы $\text{Mn}(\text{dmit})_2$ соединенной с двумя Au-электродами для копланарной и перпендикулярной конформации

В случае копланарной конформации при повышении силы тока наблюдается возрастание прохождения тока вплоть до 0.6 В с низкими потерями (Рис. 3). В перпендикулярной конформации проводимость существенно уменьшается. В целом, данный комплекс является перспективным кандидатом для использования в качестве молекулярного переключателя [58].

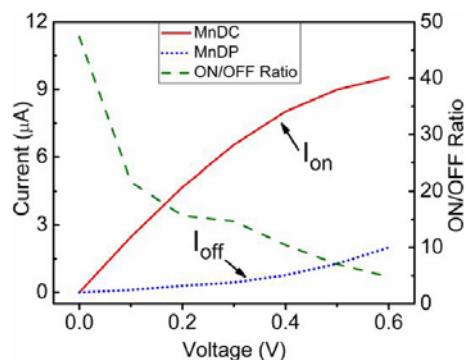


Рисунок 3. Вольт-амперные кривые для компланарной (DC) и перпендикулярной(DP) конформации молекулы $\text{Mn}(\text{dmit})_2$

Фрагмент dmit имеет широкие возможности функционализации при помощи реакций алкилирования. Вторым основным методом функционализации являются реакции кросс-сочетания по тионовому фрагменту с образованием соответствующих производных тетратиафульваленов и 1,3-дитиол-2-илиденовых производных.

Интересный вариант функционализации dmit осуществила группа Katsuya Sako. Авторы провели алкилирование атомов серы в 4 и 5 положении с образованием краун-эфиров и реакцию сочетания с 4,5-диазафлуореноном, получив в итоге новый 4,5-диазафлуореновый лиганд (Схема 1.2.3). Полученное соединение исследовали в реакциях комплексообразования с ионами щелочных металлов и комплексами рутения (II)

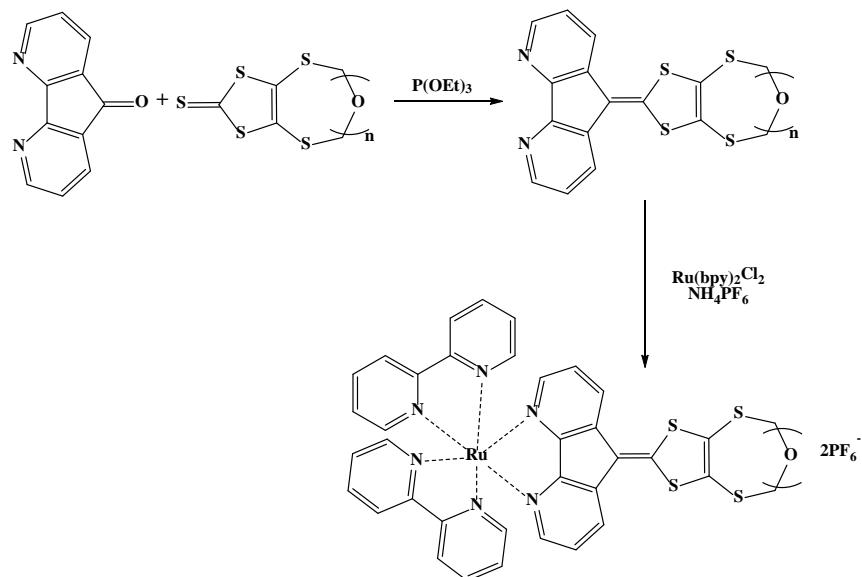


Схема 1.2.3. Получение краун-эфиров, аннелированных 4,5-диаза-9-(1,3-дитиол-2-илиден) флуореном, а также рутениевых комплексов

В ходе электрохимических и спектрофотометрических исследований было обнаружено, что комплексы рутения чувствительны к ионам лития, их добавление в раствор рутениевого аддукта меняет первый потенциал окисления с 0.564 до 0.794 В, а также смещает полосу переноса заряда метал-лиганд с 800 нм до 950 нм [59].

Интересным направлением представляется получение электропроводящих материалов на основе циклогексатрион-1,3-дитиол-2-илиденовых производных. Группой Kilingaru I. Shivakumar был получен ряд таких соединений по реакции 4,5-дитиоалкил-1,3-дитиол-2-тионов с фтороглюцином под действием триэтиламина в качестве основания и нитрата серебра как дегидратирующего агента (Схема 1.2.4). Как отмечают авторы работы, выходы данной реакции не превышают 50% [60].

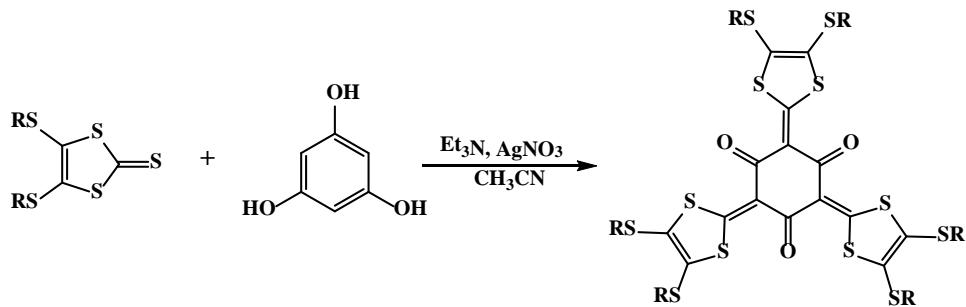


Схема 1.2.4. Взаимодействие производных dmit с флороглюцином в присутствии нитрата серебра.

Величина электрической проводимости, измеренная для продукта, содержащего пропильные заместители, составила 0.15 мСм см^{-1} при 298 K в нелегированном состоянии, что несколько превышает величины, характерные для нелегированных тетратиафульваленовыхnanoструктур.

Реакция 1,3-дитиол-2,4,5-тритиона с дипиридил-ацетиленами протекает с хорошими выходами с образованием 1,3-дитиол[4,5-*b*][1,4]дитиин-2-тион производных в инертной атмосфере при кипячении в толуоле (Схема 1.2.5)[61].

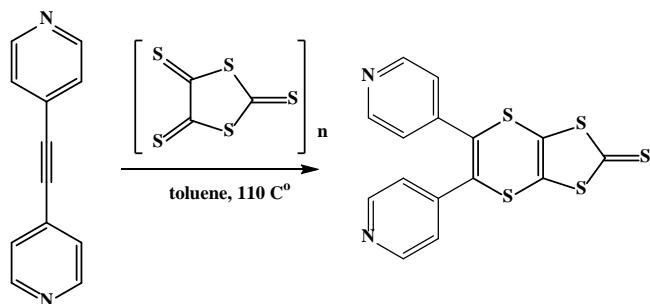


Схема 1.2.5. Реакция Дильса-Альдера между дипиридил-ацетиленом и олиго-1,3-дитиол-2,4,5-тритионом

Весьма эффективный метод получения несимметричных тетратиафульваленов был предложен группой Klaus Simonsen (Схема 1.2.8). На первом этапе осуществляется алкилирование $(\text{TEA})_2[\text{Zn(dmit)}_2]$ с образованием дипропилнитрильного производного. На втором этапе проводят реакцию кросс-сочетания двух фрагментов 1,3-дитиол-2-он и 1,3-дитиол-2-тион производных. Различия в количестве нитрильных групп у продуктов реакции делают колоночную хроматографию весьма эффективным способом разделения смеси продуктов, таким образом, легко удается выделить желаемый несимметричный продукт.

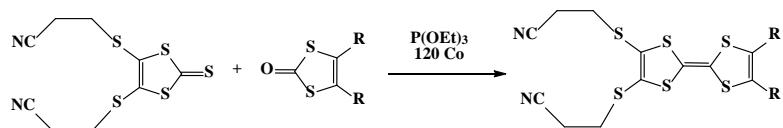
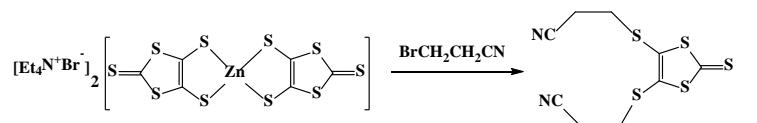


Схема 1.2.6. Получение несимметричных тетратиафульваленов с пропилнитрильными заместителями

Авторы также изучили реакционную способность 1,3-дитиол-2-тион-4,5-дипропилнитрила и 1,3-дитиол-2-он-4,5-дипропилнитрила в реакции кросс-сочетания с триэтилфосфитом. Авторы отмечают более высокие выходы несимметричного тетратиафульвалена в случае проведения реакции между 1,3-дитиол-2-он и 1,3-дитиол-2-тион производными. В случае, когда оба 1,3-дитиола содержат карбонильный или тиокарбонильный фрагмент во 2-положении выходы несимметричного тетратиафульвалена снижаются. [62].

Таблица 1.2.1 Выходы продуктов реакций кросс-сочетания

		48%
	22%	20%

Дипропилнитрильные фрагменты легко подвергаются гидролизу под действием алкоголятов щелочных металлов с образованием соответствующих дитиолатов, которые весьма легко подвергаются алкилированию. Данный метод весьма эффективен и открывает относительно простой путь к получению разнообразных супрамолекулярных систем, включающих в свой состав тетратиафульваленовые фрагменты.

Подобным образом группа Christian Christensen получила ряд тетратиафульваленовых производных циклофанов (Схема 1.2.7)

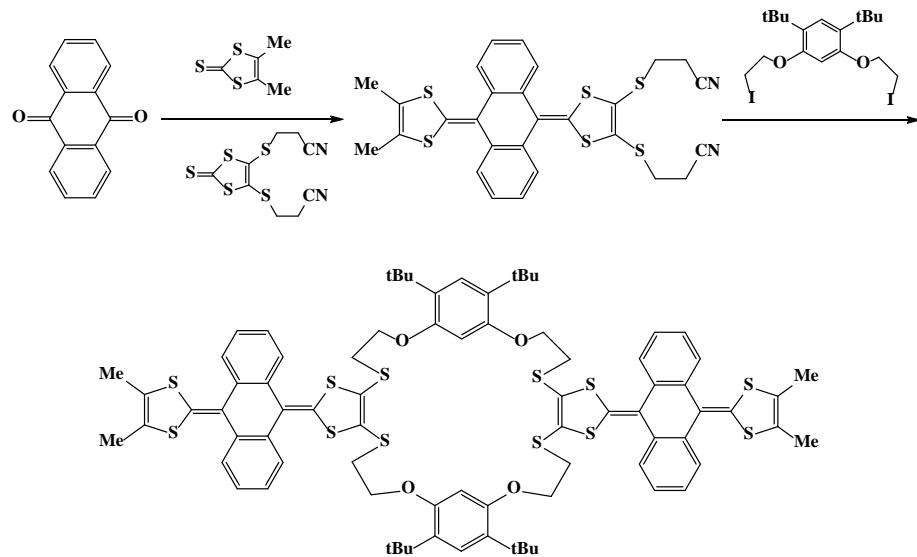


Схема 1.2.7. Получение тетратиафульваленовых производных содержащих циклофановый фрагмент

По данным цикловольтамперометрии, фрагменты тетратиафульваленов в димерной системе ведут себя независимо друг относительно друга и имеют 4 одноэлектронных квазиобратимых волны окисления, которые характерны для расширенных антраценовой вставкой мономерных производных тетратиафульвалена [63].

Еще один пример подобной функционализации координирующими бис-пиридиновым и антраценовым фрагментами был получен группой Wei Liu (Схема 1.2.8). Полученное соединение было использовано для синтеза трикарбонильных комплексов рения (I), демонстрирующих люминесцентные свойства при комнатной температуре[64].

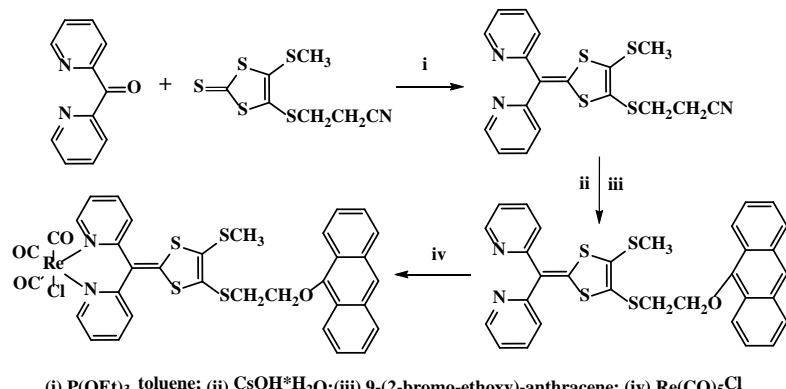


Схема 1.2.8. Синтез комплекса рения, содержащего 1,3-дитиол-2-илиденовый лиганд

Помимо реакций алкилирования и кросс-сочетания, в 1,3-дитиол-2-тионовых производных возможна замена тиокарбонильной группы. Один из таких вариантов - это замена

атома серы на селен посредством превращения соединения на первой стадии в этилсульфанильный катион с последующей обработкой гидроселенидом натрия[65] (Схема 1.2.9).

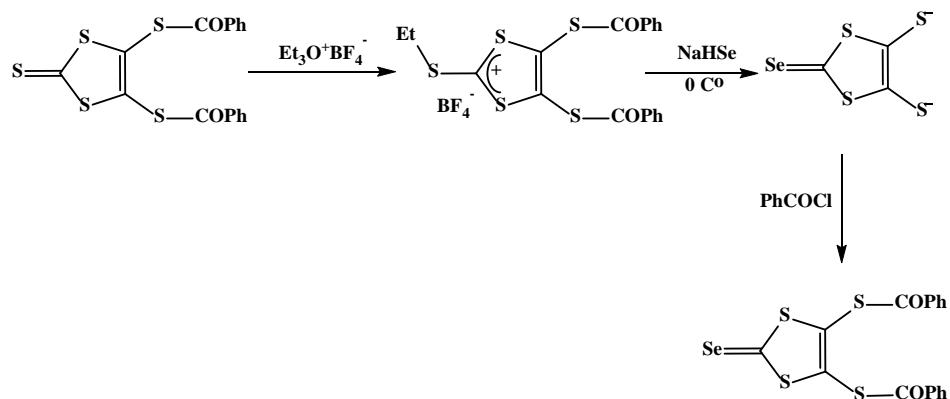


Схема 1.2.9. Функционализация тиокарбонильной группы селеновым аналогом

Чаще всего данным методом получают 1,3-дитиол-2-илиденовые производные. Синтезированные на первой стадии 2-алкилсульфанильные производные являются хорошими электрофильными агентами и реагируют с замещенными ароматическими соединениями по пара-положению с образованием 1,3-дитиол-2-илиденовых производных [66] (Схема 1.2.10).

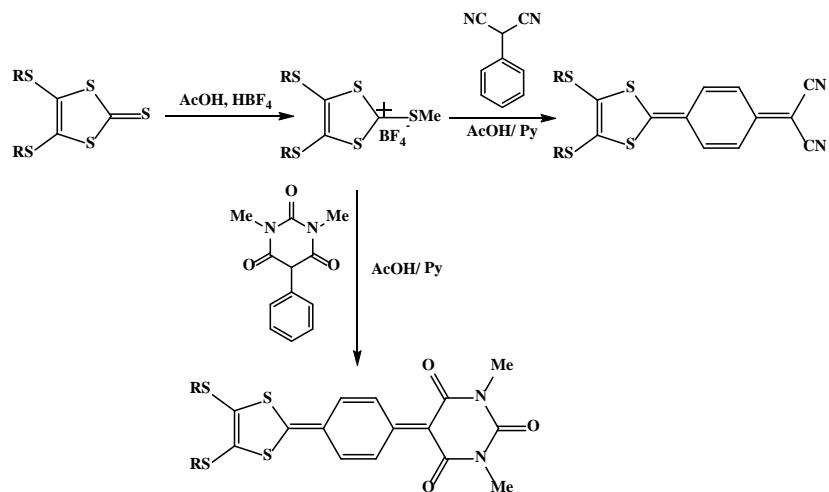


Схема 1.2.10. Получение 1,3-дитиол-2-илиденовых производных на основе dmit

Интересно, что данная реакция не идет в случае малононитрила. Синтез удалось осуществить с использованием оксида тетрацианоэтилена в толуоле при 0°C [67] (Схема 1.2.11).

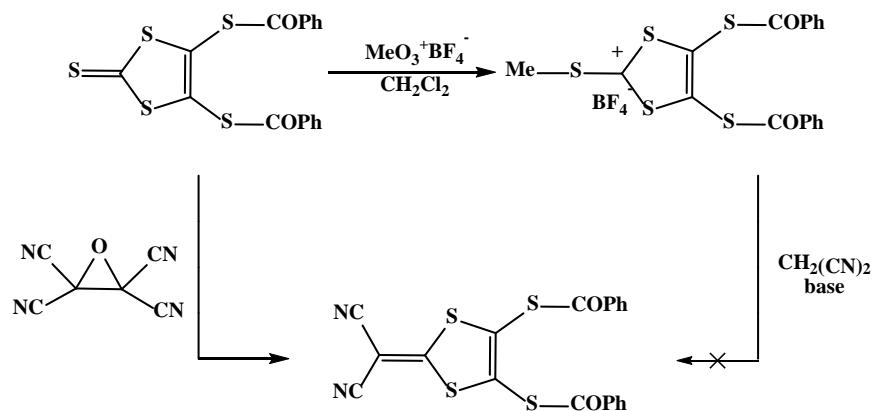


Схема 1.2.11. Взаимодействие dmit производных с оксидом тетрацианоэтилена

1.3. Синтез 1,3-дитиол-2-илиденовых производных

К производным тетратиафульваленов и 1,3-дитиол-2-илиденов с расширенной π -электронной сопряженной системой внимание исследователей приковано уже на протяжении нескольких десятилетий. Изучаются возможности их применения в качестве органических проводников[68-72], материалов нелинейной оптики [73; 74], хемосенсоров [75].

Можно выделить три основных и наиболее часто используемых метода для получения 1,3-дитиол-2-илиденовых производных: 1) использование гем-дитиолатных производных в реакциях с 1,2-дигалогенидами; 2) реакции кросс-сочетания 1,3-дитиол-2-тиокарбонильных и карбонильных соединений; 3) Получение S-алкил-сульфониевых солей 1,3-дитиолов с последующей реакцией с различными нуклеофильными агентами.

Один из наиболее используемых и удобных методов синтеза - использование в реакциях с 1,2-дигалоидными соединениями гем-дитиолатных солей, полученных при действии на СН-кислоты сильным основанием в присутствии сероуглерода (Схема 1.3.1).

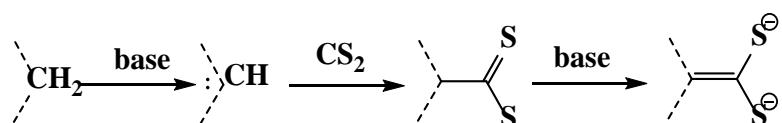


Схема 1.3.1. Общая схема получения гем-дитиолятов из СН-кислот

Одна из первых работ посвященная этому методу была опубликована в 1962 г. группой Рудольфа Гомппера[76]. В качестве СН-кислоты были использованы различные производные малоновой кислоты.

Когда метиленовый фрагмент, у которого уходит атом водорода, является недостаточно кислым, реакция может остановиться на стадии образования дитиокарбоксилата, однако данные случаи являются редкими и второй протон может быть удален под действием основания с образованием 1,1-дитиола.

Реакционная способность метиленового фрагмента очень сильно зависит от природы растворителя. Цианамиды, этилцианоацетаты и малононитрил хорошо реагируют с сероуглеродом и этилатом натрия в спиртовом растворе. Однако, в спиртах эта реакция сопровождается образованием ксантогенатов в качестве побочных продуктов (Схема 1.3.2).

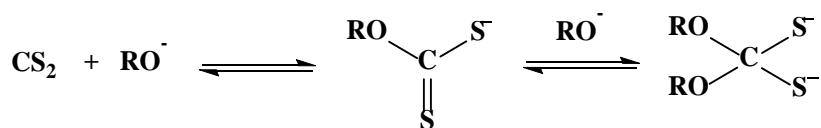


Схема 1.3.2. Образование ксантогенатов и ацеталей при взаимодействии сероуглерода с алкоголятами

В некоторых случаях, как, например, при взаимодействии диэтилмалоната с этилатом натрия в спиртовом растворе геминальные дитиолаты не образуются. В данной реакции удается выделить только ксантогенатные производные. Однако, диэтилмалонат реагирует с сероуглеродом и этилатом натрия в эфирных растворах, также возможно использование гидроксида калия в случае проведения реакции в смеси диэтиловый эфир-диоксан. Данный метод дает низкие выходы в случае очень слабых СН-кислот, однако, в ряде случаев эту проблему удается решить проведением реакции в сильно полярных аprotонных растворителях, таких как ДМФА или ДМСО, а также при использовании в качестве основания трет-бутилата калия. Поскольку из ДМФА и ДМСО выделение гем-дитиолятных солей затруднено, алкилирование полученных солей проводят *in situ*.

Так, из п-хлоранила и 1,1-дицианоэтилен-2,2-дитиолата в ДМФА с выходом около 40% был получен 2,3,5,6-бис-(1,1-дицианоэтилен-2,2-дитиол)-хинон (Схема 1.3.3) [77].

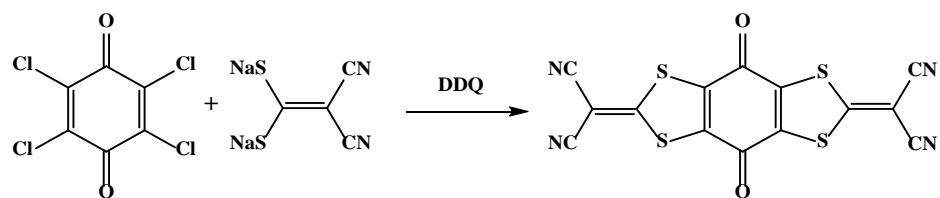


Схема 1.3.3. Взаимодействие 1,1-дицианоэтилен-2,2-дитиолята с п-хлоранилом

Подобным образом также легко получаются гем-дитиоляты из фенолов и сероуглерода в присутствии гидрида натрия в ТГФ[78] (Схема 1.3.4).

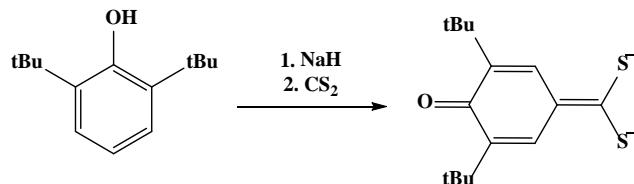


Схема 1.3.4. Получение хинометидных гем-дитиолатов

При взаимодействии сероуглерода с циклопентадиенидом натрия необходимо использование двух эквивалентов циклопентадиенида. Натриевая соль дитиокарбоновой кислоты полученная при взаимодействии с сероуглеродом депротонируется вторым эквивалентом циклопентадиенида натрия с образованием гем-дитиолата, который результате алкилирования дает 1,3-дитиол-2-илиден производное [79; 80] (Схема 1.3.5).

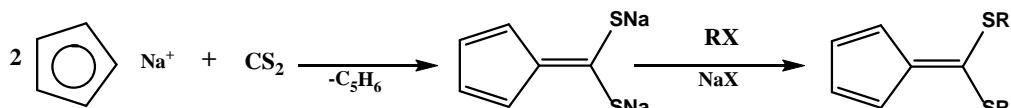


Схема 1.3.5. Получение циклопентадиенильных гем-дитиолов

При присоединении геминальных дитиолятов к арилгалогенидам хорошие выходы 1,3-дитиол-2-илиденов достигаются только при наличии дополнительных электроноакцепторных заместителей в ароматическом кольце [81] (Схема 1.3.6).

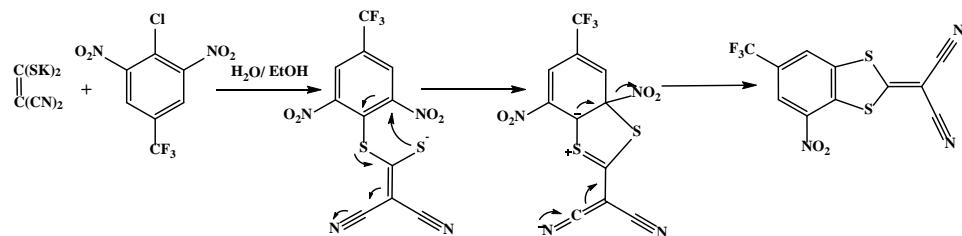


Схема 1.3.6. Взаимодействие 1,1-дицианоэтилен-2,2-дитиолата с арилгалогенидами

С выходами около 50% данным методом были получен новый класс полупроводников n-типа на основе нафталиновых дииимидов с аннелированными 1,3-дитиол-2-илиденовыми фрагментами [82] (Схема 1.3.7).

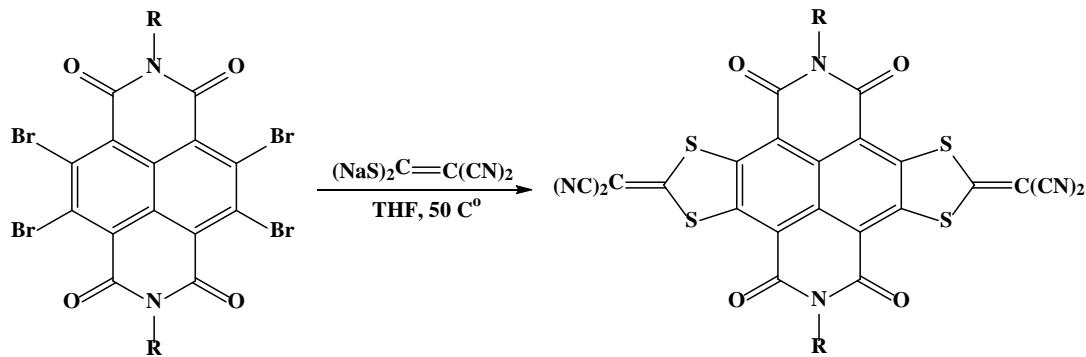


Схема 1.3.7. Аннелирование нафталиндиимида-производных при помощи 1,1-дицианоэтилен-2,2-дитиолата

Интересный строительный блок удалось получить авторам при аннелировании нафталиндиимида (NDI) 1,3-дитиол-2-илиден-ацетонитрильным комплексом (Схема 1.3.8). Полученное соединение эффективно бромируется с хорошими выходами и представляет собой мономер, используемый для получения функциональных полимеров.

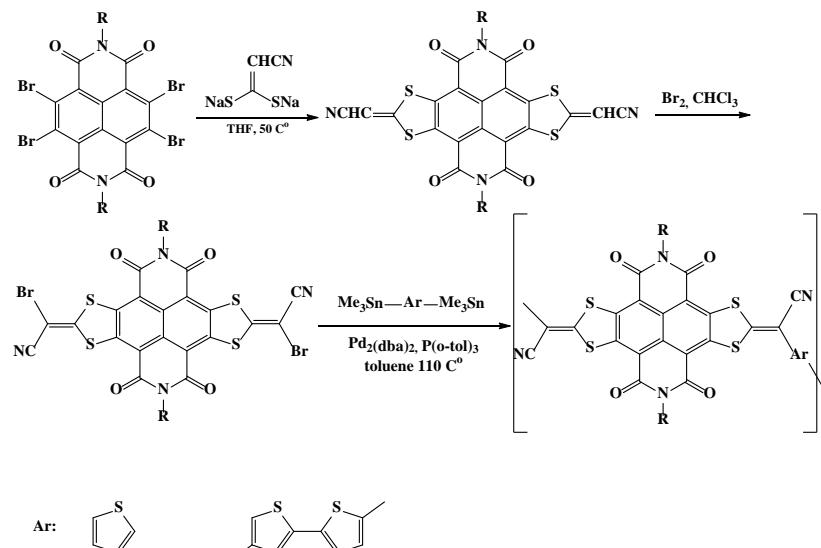


Схема 1.3.8. Получение олигомеров и полимеров на основе нафталиндиимидов, аннелированных 1,3-дитиол-2-илиденовым фрагментом

Данный метод также подходит для получения димеров тетратиафульваленов. Исходный тетрабромнафталиндиимид обрабатывается без промежуточного выделения 1,1-дицианоэтилен-2,2-дитиолатом и цианоэтилен-2,2-дитиолатом с выходом 34%. Бромирование полученного интермедиата происходит с выходами порядка 88%. На следующей стадии реакция сочетания протекает с выходом около 50% (Схема 1.3.9).

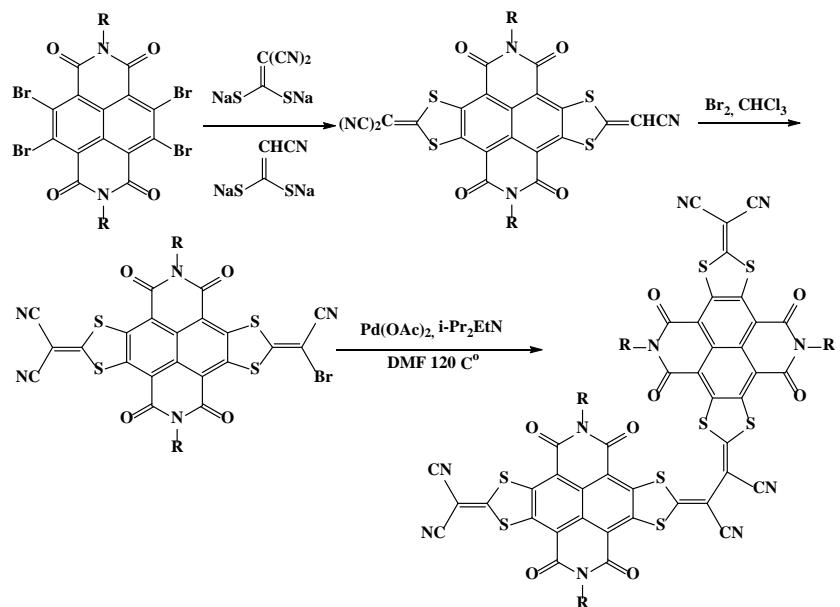


Схема 1.3.9. Получение нафталиндиимидов, аннелированных винильными ТТФ

По результатам цикловольтамперометрических исследований в полученные соединения не окисляются вплоть до потенциала 1.5 В. Данный результат говорит о том, что введенный расширенный винильным фрагментом с нитрильным заместителем тетратиафульвален проявляет себя как акцепторный заместитель. Была определена подвижность носителей заряда в пленках на основе полученных соединений - $0.45 \text{ См}^2 \text{ В}^{-1} \text{ см}^{-1}$.[82].

Известно, что элементарная сера легко взаимодействует с нуклеофильными агентами. Так, под действием метилатов щелочных металлов, сера, реагируя с алкилгалогенидами, образует соли дитиокарбоновых кислот [83]. Данный способ используется, например, для получения тетратиотерефталатов щелочных металлов. Дальнейшую функционализацию 2,6-нафталинтетраиодикарбоновой кислоты можно осуществлять посредством алкилирования с образованием соединения, которое легко подвергается кислотно катализируемой циклизации с образованием 1,3-дитиолиевой соли (Схема 1.3.10).

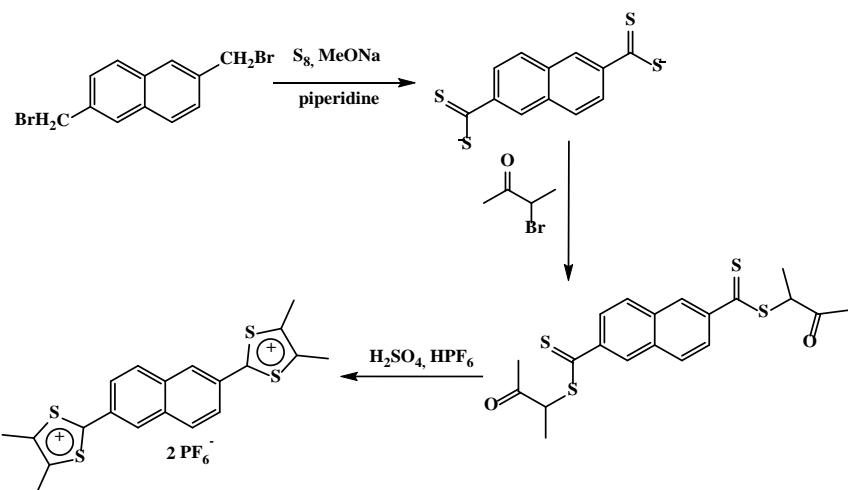


Схема 1.3.10. Получение 1,3-дитиолиевых солей из дитиокарбоновых кислот

Следующим распространенным методом получения 1,3-дитиол-2-илиден производных является получение S-метилсульфониевых солей из 1,3-дитиол-2-тион производных. Алкилирование 1,3-дитиол-2-тион производных при помощи метилтрифторметансульфоната приводит к образованию устойчивых S-метилсульфониевых солей. Данные соединения являются хорошими электрофильными агентами в реакциях с CH-кислотами и карбонильными соединениями с образованием 1,3-дитиол-2-илиден производных (Схема 1.3.11) [84].

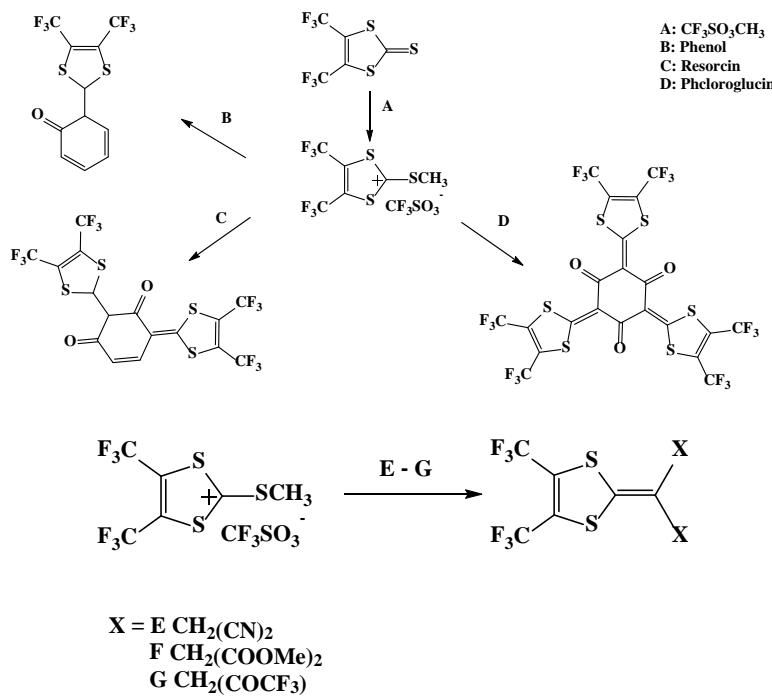


Схема 1.3.11. Способы получения 1,3-дитиол-2-илиден производных из S-метилсульфониевых солей

Примеры получения триад донор-акцептор-донор - производных тетратиафульваленов, расширенных хиноксалиновым фрагментом, были продемонстрированы группой Emad Aqad [85]. Наилучшие выходы в реакции достигаются при использовании трет-бутилата калия в качестве основания и проведения реакции в ДМФА (Схема 1.3.12).

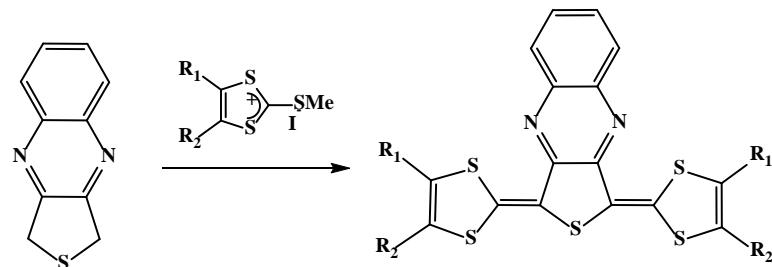


Схема 1.3.12. Получение тетратиафульваленов, расширенных хиноксалиновым фрагментом

По данным электрохимических исследований, окисление протекает в две обратимые одноэлектронные стадии, которые соответствуют превращению 1,3-дитиольных фрагментов в катион-радикал и дикатион, соответственно. В катодной области от 0 до -1.75 V сигналы отсутствуют. Авторы полагают, что это может быть связано со слабой электроноакцепторной способностью хиноксалинового фрагмента [85] (Схема 1.3.13)

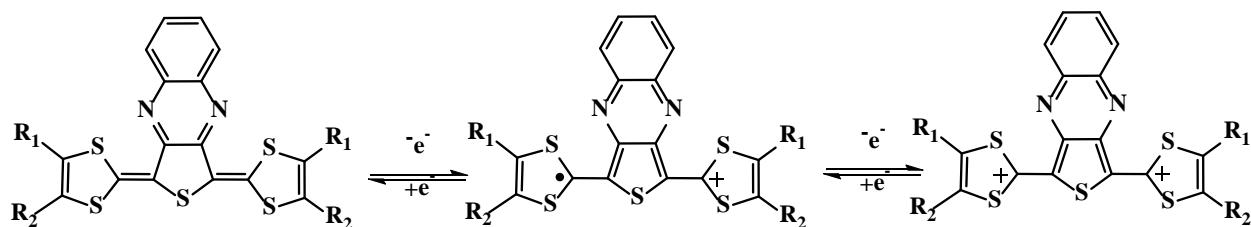


Схема 1.3.13. Редокс-процессы тетратиафульваленов, расширенных хиноксалиновым фрагментом

Функционализация 1,3-дитиольного цикла метиленмалоноальдегидным фрагментом была осуществлена при использовании 3-оксопропенолята натрия и сульфониевой соли с выходом порядка 50% [86] (Схема 1.3.14).

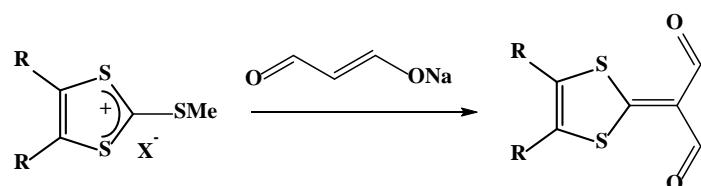
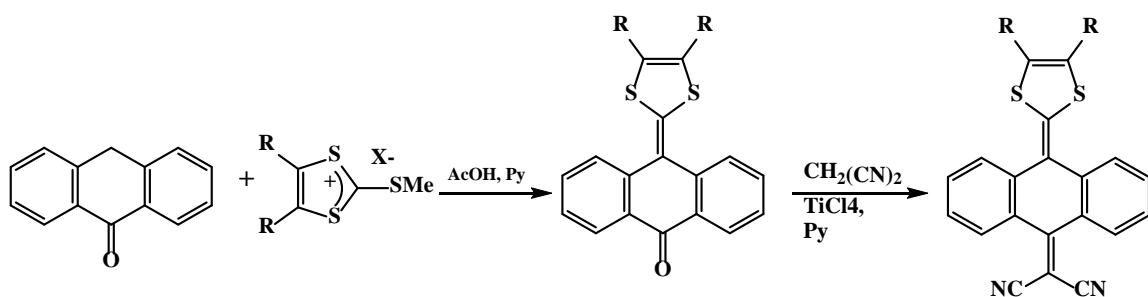


Схема 1.3.14. Взаимодействие 1,3-дитиол S-метилсульфониевых солей с 3-оксопропенолятом натрия

1,3-Дитиол-2-илидены, содержащие антраценовый фрагмент, можно получить в реакции 2-метилсульфониевых солей 1,3-дитиол производных с анtronом. Кето-группа, находящаяся в антраценовом фрагменте, может быть подвергнута функционализации. С целью получения производных тетратиафульваленов используют различные варианты реакции Виттига. Кето-группа может быть заменена и на другие заместители. Так, например, при использовании реагента Лехнера, был получен хинондиметан, содержащий 1,3-дитиол-2-илиденовый и малононитрильный фрагменты [87] (Схема 1.3.15).



Для синтеза 1,3-дитиол-2-илиденовых производных одним из наиболее распространенных способов является реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения алкинов, содержащих электроноакцепторные заместители, с аддуктом сероуглерода и три-н-бутилфосфином [88] (Схема 1.3.16). В ходе реакции образуется 2-три-н-бутилфосфоранилиден-1,3-дитиол, который далее по реакции Виттига с альдегидами превращается 1,3-дитиол-2-илиденовое производное.

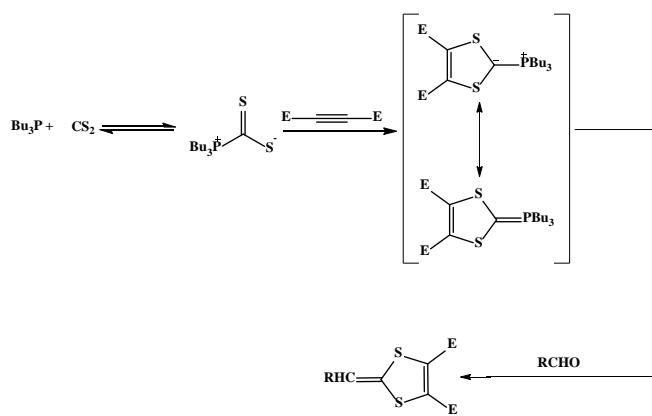


Схема 1.3.16. Использование аддукта алкилфосфинов с сероуглеродом для получения 1,3-дитиол-2-илиденовых производных

В случае проведения данной реакции при комнатной температуре, на первом этапе также образуется 2-три-н-бутилфосфоранилиден-1,3-дитиольное производное, которое далее

реагирует со вторым эквивалентом алкина с образованием аллильного илида через [2+2] циклоприсоединение с дальнейшим раскрытием цикла (Схема 1.3.17).

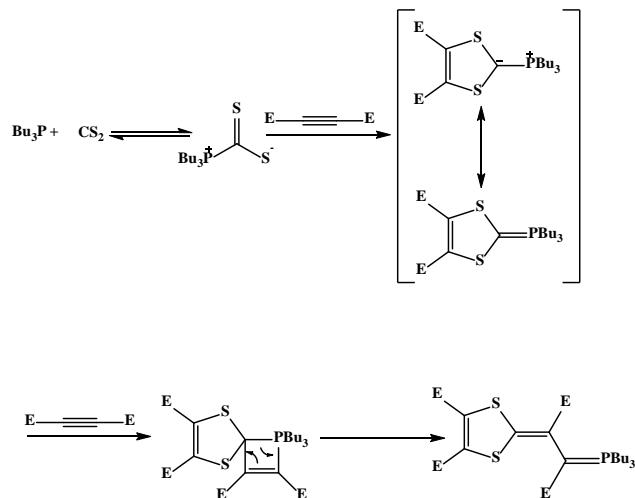


Схема 1.3.17. Побочная реакция при взаимодействии аддукта алкилфосфина с сероуглеродом и алкинами

Данным способом группе S. Ahadi удалось получить с количественными выходами 1,3-дитиол-2-илиденовые производные. Авторы отмечают простоту метода синтеза и высокие выходы [89] (Схема 1.3.18).

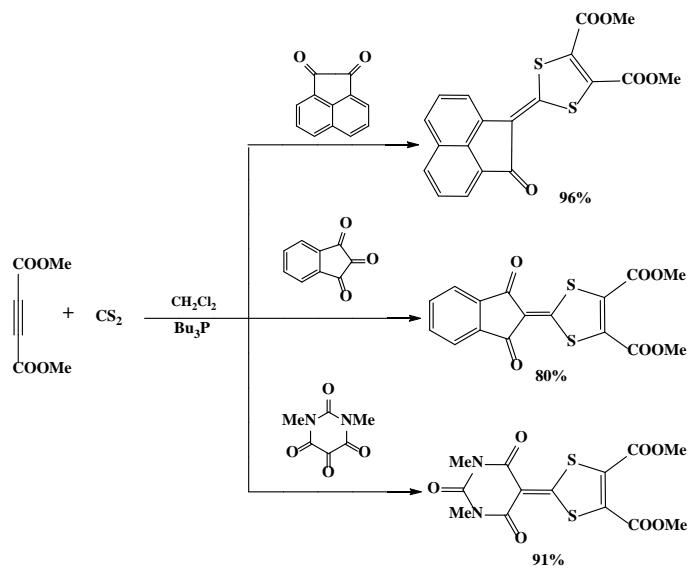


Схема 1.3.18. Взаимодействие 1,3-дитиол-2-илиден фосфорана с кетонами

Получение 1,3-дитиол-2-илиденов, содержащих бис-этинильный фрагмент, является интересным примером функционализации, с возможностью получения плоских сопряженных

систем. В работе группы Tsutomu Kumagai, представлен синтез 1,3-дитиол-2-илиденов, функционализированных бис-этинилпиридильными заместителями [90] (Схема 1.3.19).

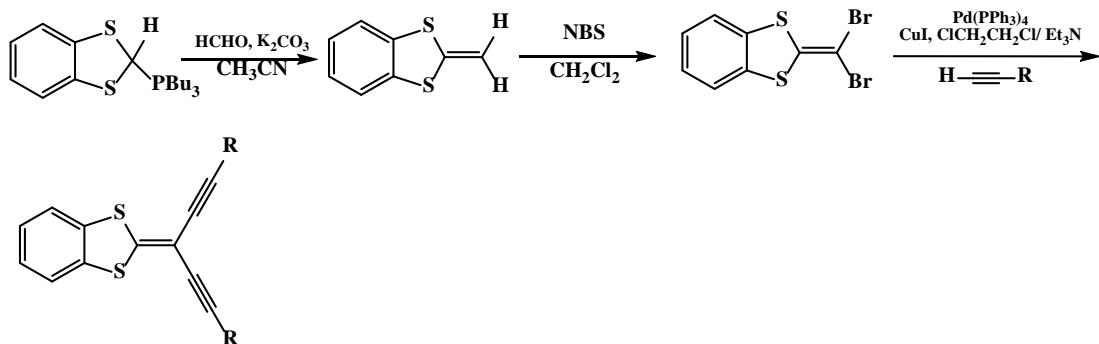


Схема 1.3.19. Получение 1,3-дитиол-2-илиденов содержащих бис-этинильный фрагмент

1,3-Дитиол-2-тион и 1,3-дитиол-2-он производные часто служат в качестве прекурсоров для синтеза тетратиафульваленовых производных. Использование реакции кросс-сочетания при помощи алкильных эфиров фосфористой кислоты является одним из основных способов получения этих производных из 1,3-дитиол-2-тионов.

Возможности данной реакции можно продемонстрировать на ряде интересных примеров. Группа Liang Hu получила ряд расширенных π-электронной вставкой несимметричных тетратиафульваленов с аннелированным фрагментом фенантролина [91] (Схема 1.3.21). Введение координирующих фрагментов дает возможность получения различных тетратиафульвален-содержащих металлокомплексов и материалов.

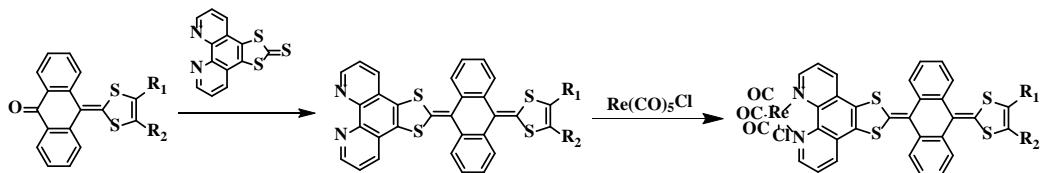


Схема 1.3.20. Получение расширенного тетратиафульвалена, аннелиированного фенантролином

Другой альтернативой использования алкильных эфиров фосфористой кислоты является реакция Виттига-Хорнера. Данный метод позволяет получить синтезируемые соединения с несколько большим выходом. В отличие от реакции двух кето-групп под действием триалкилфосфитов, данный метод подразумевает использование 1,3-дитиол фосфонатов, которые получаются из производных 1,3-дитиолиевых солей под действием триалкилфосфитов (Схема 1.3.21).

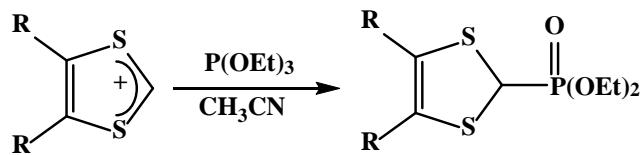


Схема 1.3.21. Взаимодействие 1,3-дитиолиевых солей с триэтилфосфитом

Данный подход удобен при получении бис- и поликонденсированных тетратиафульваленовых систем. Интересный пример синтеза бис-конденсированной системы был продемонстрирован группой Minami Kato [92]. Авторы работы получили соединение, содержащее два тетратиафульваленовых фрагмента, один из которых содержит антрахиноновый спейсер (Схема 1.3.22).

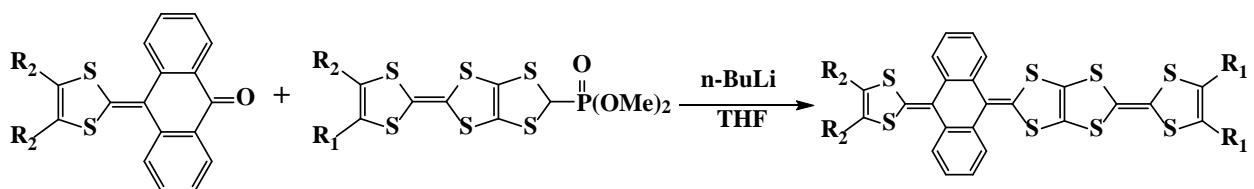


Схема 1.3.22. Взаимодействие 1,3-дитиол фосфонатов с кетонами

По данным электрохимических исследований, полученные соединения проявляют уникальные редокс-свойства, возникающие как следствие конформационных изменений антрахинонового фрагмента. Авторы отмечают, что два различных электрохимических процесса восстановления можно контролировать при помощи температуры, что делает данные соединения перспективными для создания молекулярных переключателей (Схема 1.3.23).

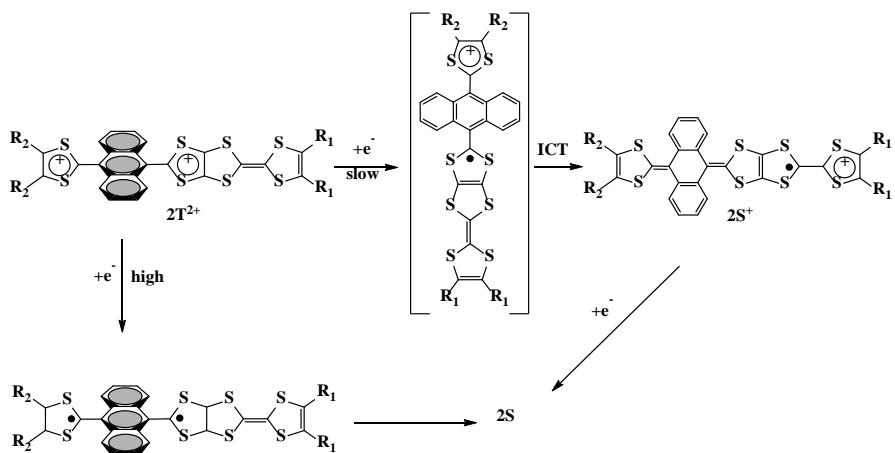


Схема 1.3.23. Возможные окислительно-восстановительные процессы

Подобные соединения активно исследуются, поскольку могут выступать в качестве материалов при создании катодных электродов в аккумуляторах. Часто наивысшие степени

окисления в таких системах труднодостижимы. Один из способов решения этой проблемы это введение электроноакцепторных фрагментов в молекулу. Другая группа исследователей в несколько этапов получила ряд производных [3]дендраленов, содержащих в своем составе донорный 1,3-дитиол-2-илиденовый и акцепторные малононитрильные фрагменты [93] (Рис 1.3.1). Полученные дендралены были исследованы методом цикловольтамперометрии. Сравнивая полученные результаты синтезированных дендраленов, авторы работы пришли к выводу что, в случае дендралена **D-TTF-4** положительный заряд после первого одноэлектронного процесса окисления делокализован в тетратиафульваленовом фрагменте. Второй сигнал окисления является четырехэлектронным с образованием 5-ти зарядной формы дендралена **D-TTF-4** (рисунок 1.3.2).

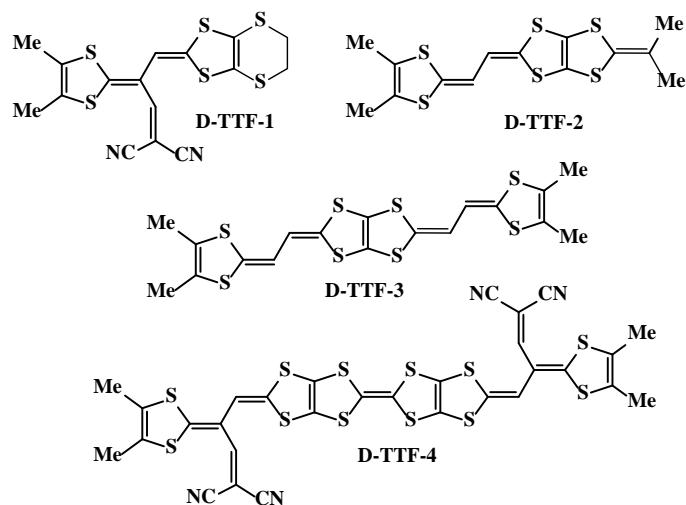


Рисунок 1.3.1. Дендрален функционализированный малононитрильными и тетратиафульваленовым фрагментами

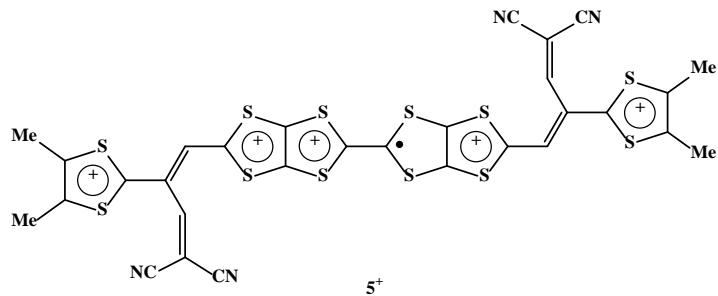


Рисунок 1.3.2. Предполагаемая форма дендрален **D-TTF-4** после пятиэлектронного окисления

Для определения зарядовой ёмкости полученного соединения, был собран гальванический элемент, в котором положительным электродом служит исследуемое

соединение, а отрицательным - металлический литий. Полученный гальванический элемент демонстрирует ёмкость 189 мА*ч (72% от теоретического значения 262 мА*ч) (Рис 1.3.2).

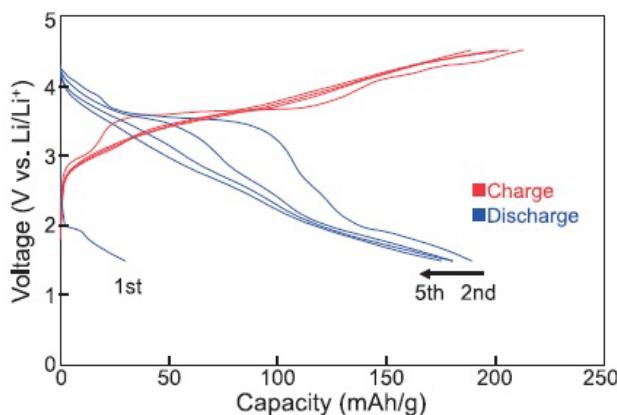


Рисунок 1.3.3. Кривые гальваниостатического заряда-разряда

Однако, в случае антатроновых производных методы кросс-сочетания, указанные выше, не привели к желаемому продукту. В случае реакции Виттига-Хорнера участие литийорганических реагентов приводит к образованию анион-радикала кетиля. Это исключает любую нуклеофильную атаку на карбонильный фрагмент. При использовании менее нуклеофильных агентов на основе трифенилfosфония реакция не идет. Использование реакции олефинирования при помощи триалкилфосфитов приводит к разрушению исходного антатрона (Схема 1.3.24).

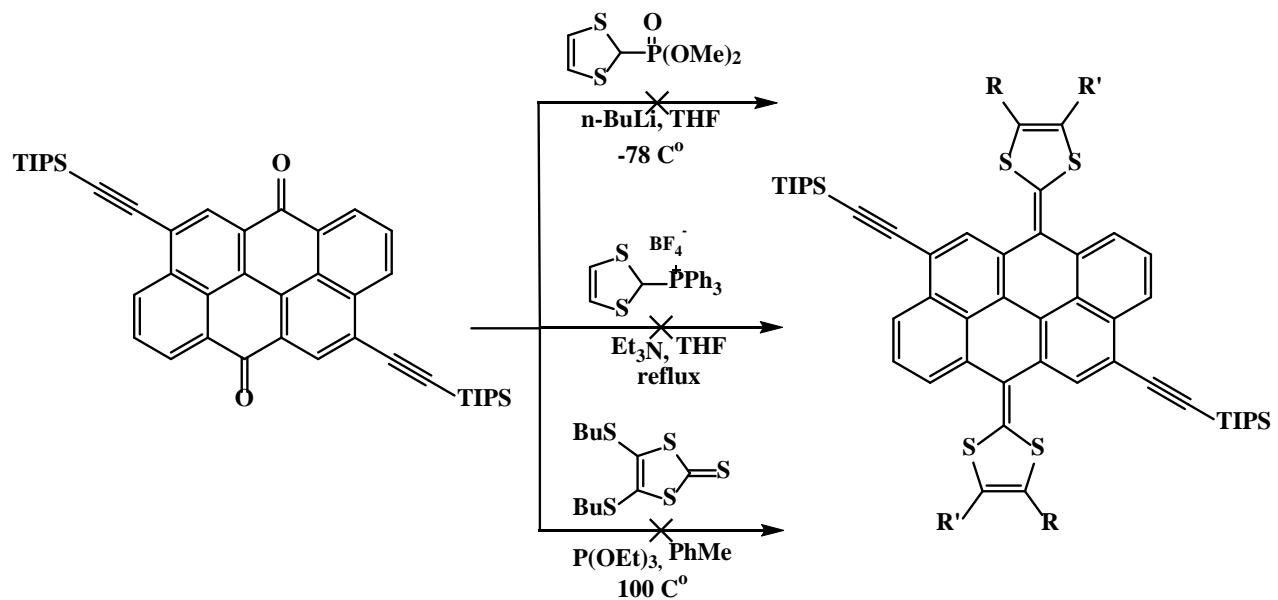


Схема 1.3.24. Антатроны в реакциях кросс-сочетания 1,3-дитиол производными

Использование гем-дихлорвинил-функциональной группы в реакции с 1,2-дитиолбензолом позволило получить желаемый продукт с выходом 90% [94] (Схема 1.3.25).

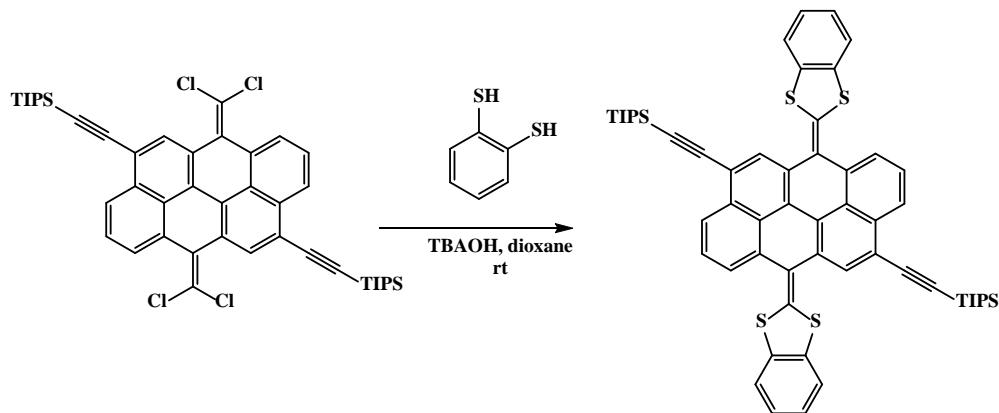


Схема 1.2.25. Функционализация антатроновых производных 1,3-дитиол-2-илиденовым фрагментом при помощи 1,2-дитиолов

Еще один интересный метод был продемонстрирован группой Glenn Kuchenbeiser с использованием различных карбеновых производных (Схема 1.3.26). На первой стадии происходит нуклеофильная атака сероуглерода с образованием бетаиновых производных с количественными выходами. На второй стадии идет циклоприсоединение к алкину, содержащему электроноакцепторные группы [95].

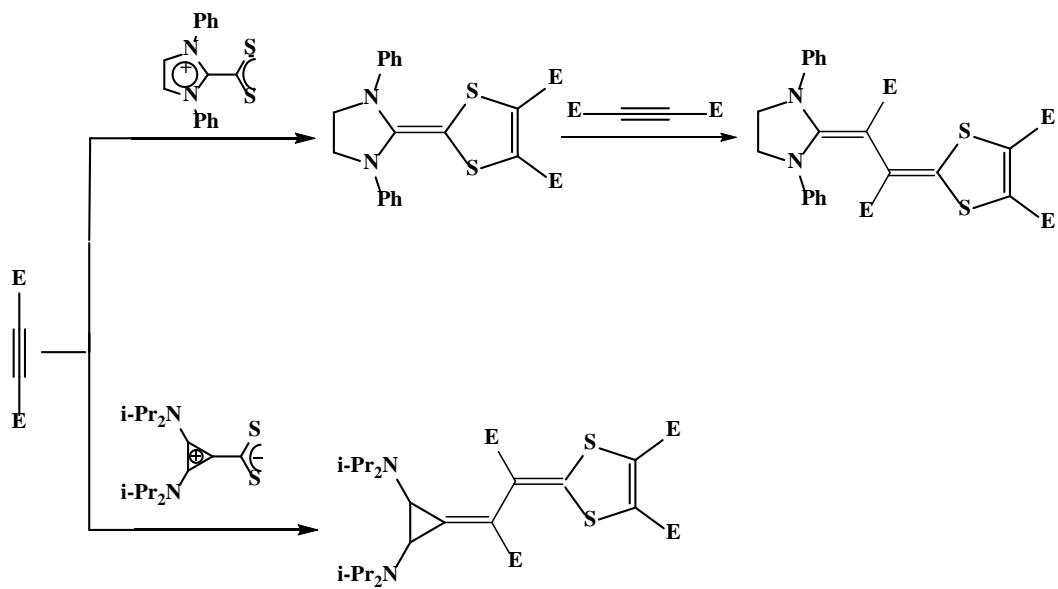


Схема 1.3.26. Взаимодействие алкинов с бетаинами имидазолов с сероуглеродом

1.4. Функционализация стерически-экранированных о-хинонов

Для функционализации стерически-экранированных о-хинонов часто применяются реакции с нуклеофильными агентами. В случае о-бензохинонов нуклеофильное присоединение может осуществляться по двум направлениям: 1,2-присоединение или 1,4-присоединение (Схема 1.4.1). Направление протекания реакции зависит от ряда факторов, в том числе от природы нуклеофильного агента и стерических особенностей.

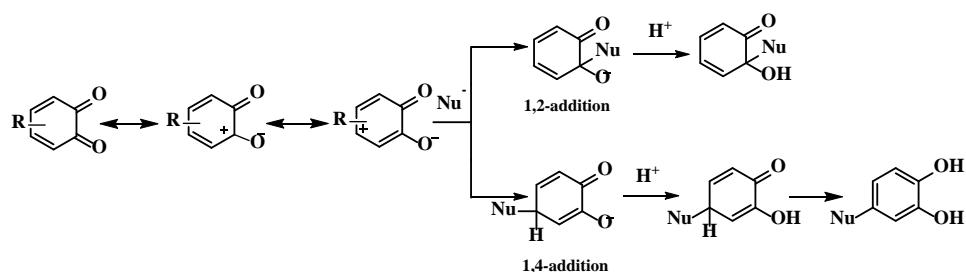


Схема 1.4.1. Взаимодействие о-бензохинонов с нуклеофилами

1.4.1. Реакции с С-нуклеофилами

Взаимодействие 3,6-ди-трет-бутил-о-бензохинона с СН-кислотами протекает селективно по пути 1,4-присоединения ввиду стерических особенностей данного о-бензохинона. Так, реакция малононитрила в MeOH в присутствии катализитических количеств Et₃N проходит с образованием 3,6-ди-трет-бутил-4-дицианометилпирокатехина с выходами порядка 80% (Схема 1.4.1.1.). Дальнейшее окисление продукта приводит к образованию 3,6-ди-трет-бутил-4-дицианометил-о-бензохинона, который перегруппировывается в более устойчивый 3,6-ди-трет-бутил-2-гидрокси-дициано-1,4-хинометид [96].

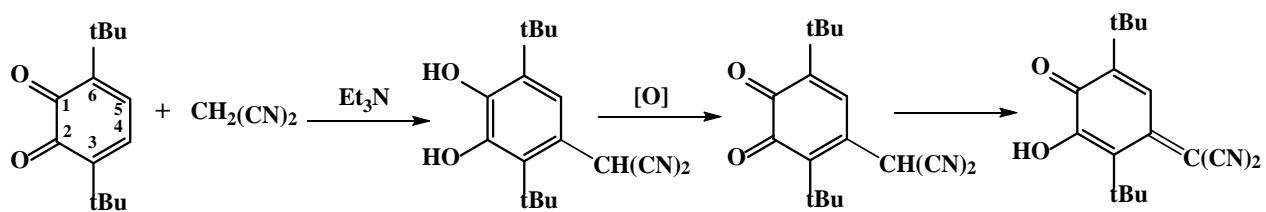


Схема 1.4.1.1. Взаимодействие 36Q с малононитрилом

Аналогичным образом по направлению 1,4-присоединения протекает нуклеофильная реакция с димедоном (Схема 1.4.1.2), однако реакция не останавливается на стадии образования продукта присоединения димедона по 4-положению. После образования аддукта присоединения димедона происходит его окисление исходным о-бензохиноном. При проведении данной реакции в водном растворе MeOH реакцию удается остановить на этом этапе. В случае использования неводного MeOH протекает дальнейшее внутримолекулярное

присоединение гидроксильной группы к двойной связи хинонового фрагмента с образованием соответствующего пирокатехина, который подобно предыдущему соединению под действием исходного о-бензохинона подвергается окислению [97].

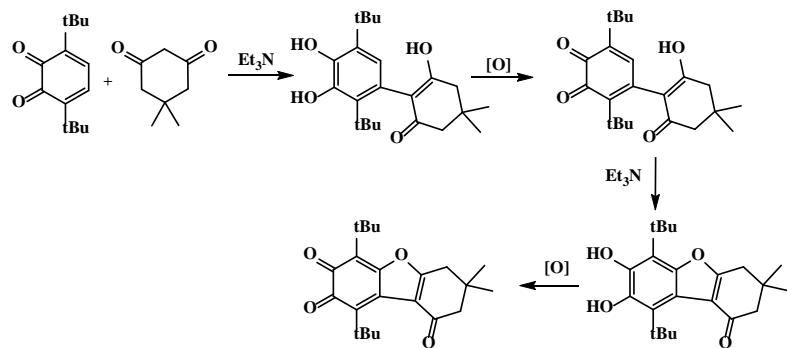
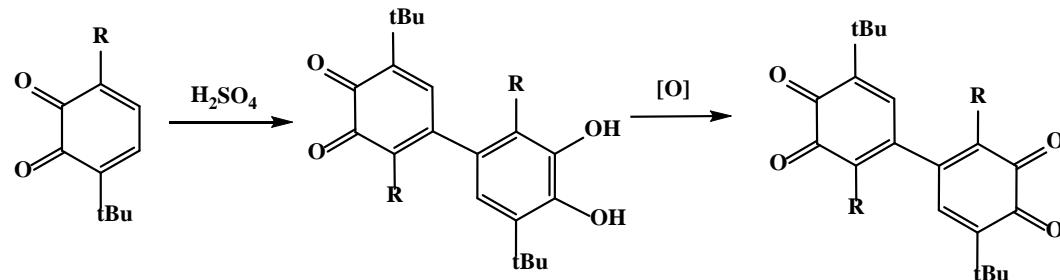


Схема 1.4.1.2. Взаимодействие 36Q с димедоном

В случае менее стерически-экранированных 3-алкил-6-трет-бутил-о-бензохинонов становится возможно протекание кислотно-катализируемой реакции димеризации с образованием соответствующих хинонпирокатехинов (Схема 1.4.1.3). В случае 3,6-ди-трет-бутил-о-бензохинона данная реакция не идет [98].



$R = -Me; -Et; -i-Pr.$

Схема 1.4.1.3. Кислотно-катализируемая димеризация менее стерически-экранированных о-бензохинонов

1.4.2. Реакции с N-нуклеофилами

При взаимодействии первичных ароматических аминов с 3,6-ди-трет-бутил-о-бензохиноном в присутствии каталитических количеств муравьиной кислоты происходит образование N-арил-4-амино-пирокатехинов, что свидетельствует о протекании реакции по механизму 1,4-присоединения. Под действием исходного о-бензохинона N-арил-4-амино-пирокатехины окисляются до соответствующих 2-гидрокси-п-хинониминов (Схема 1.4.2.1). Поскольку часть исходного о-бензохинона расходуется на окисление продукта присоединения, выходы во всех реакциях с аминами не превышают 50%.

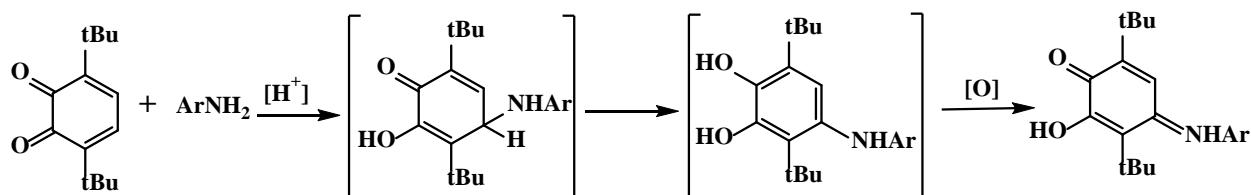


Схема 1.4.2.1. Общая схема получения 2-гидрокси-*p*-хинониминов

В случае взаимодействия о-бензохинона с *p*-фенилендиамином в реакционной смеси сразу наблюдается присутствиеmono- и бис-аддуктов, что говорит о равных скоростях первой и второй стадии. В аналогичных условиях в ходе реакции о-бензохинона с бензидином в реакционной смеси сначала наблюдается аддукт mono- присоединения, после чего происходит атака ещё одной молекулы о-бензохинона по второй аминогруппе.

Реакции с алифатическими первичными аминами протекают быстрее, чем с ароматическими аминами и также приводят к *p*-хинониминовым производным (Схема 1.4.2.2) [99]. Для алифатических аминов наблюдается переход между двумя таутомерными формами *p*-хинониминовой и о-хиноновой. При изучении температурной зависимости ЯМР спектров были определены термодинамические параметры равновесия.

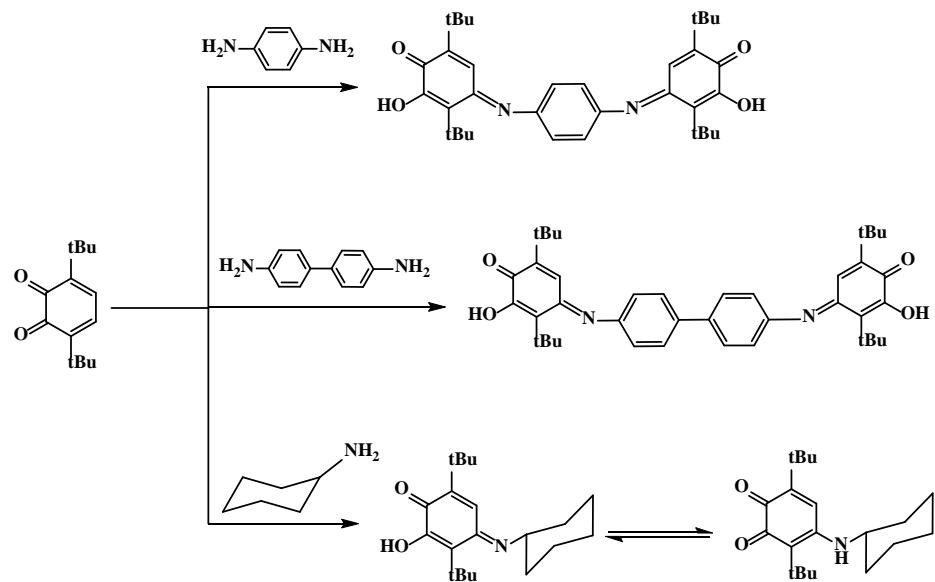


Схема 1.4.2.2. Взаимодействие 36Q с первичными аминами

Стоит отметить интересный результат, полученный в реакции 3,6-ди-терт-бутил-о-бензохинона с пиперазином [100]. При проведении реакции в ацетонитриле в основном образуется продукт внутримолекулярной циклизации (Схема 1.4.2.3). В случае проведения реакции в хлороформе

основным продуктом реакции является 4,4'--(пиперазин-1,4-диил)-бис[3,6-ди(трет-бутил)-1,2-бензохинон].

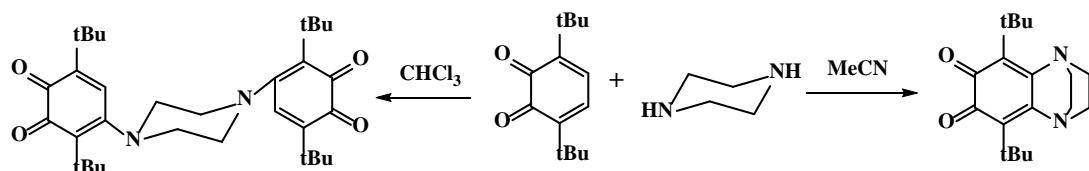


Схема 1.4.2.3. Взаимодействие 36Q с пиперазином

1.4.3. Реакции с О-нуклеофилами

Известно, что реакция бензохинонов со спиртами протекает легко в случае первичных спиртов, в случае вторичных спиртов уже требуются достаточно жесткие условия, для третичных спиртов данная реакция не характерна. Присоединение осуществляется также, как и в случае аминов, по 1,4-положениям с образованием 4-алкокси-пирокатехинов. Последние под действием исходного о-бензохинона окисляются до соответствующих о-бензохинонов с выходами около 50% (Схема 1.4.3.1) [101].

Гликоли с 3,6-ди-трет-бутил-о-бензохиноном образуют на первой стадииmonoалкокси-производные. Для увеличения выхода продуктов используют избыток диола, а для окисления образующегося пирокатехина реакцию проводят на воздухе, который служит окислителем реакционной смеси. На второй стадии реакции атака второй гидроксильной группы может происходить как внутримолекулярно по 5 положению с образованием циклического фрагмента, так и межмолекулярно с образованием бис-4-алкокси-о-бензохинона. Направление протекания реакции зависит от количества метиленовых звеньев между фрагментами гидроксильных групп: с увеличением числа которых вероятность внутримолекулярной нуклеофильной атаки по 5 положению снижается.

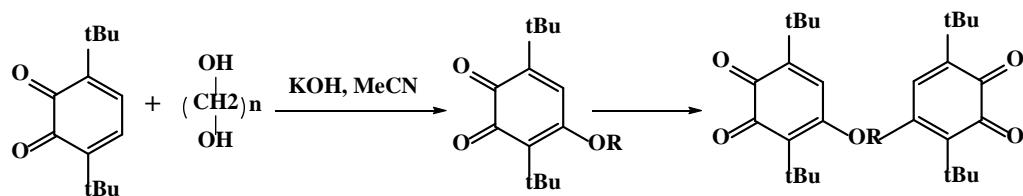


Схема 1.4.3.1. Взаимодействие 36Q со спиртами

Этиленгликоль в реакции с 3,6-ди-трет-бутил-о-бензохиноном преимущественно дает продукт присоединения по 4 и 5 положению с образованием 5,8-ди-трет-бутил-2,3-дигидро 1,4-бензодиоксин-6,7-диона (Схема 1.4.3.2) [102].

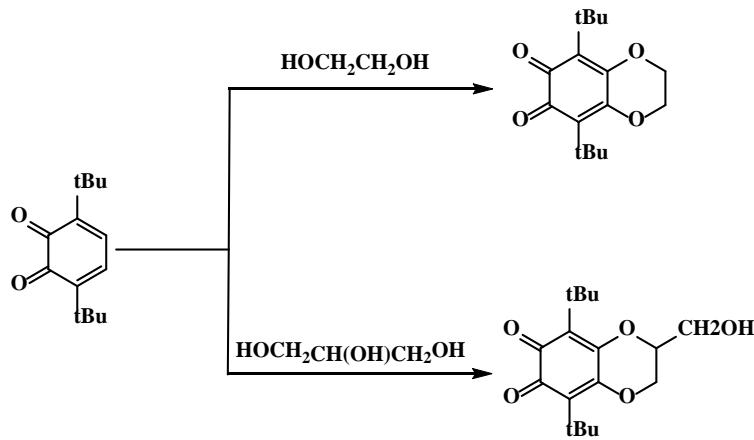


Схема 1.4.3.2. Взаимодействие 36Q с двух и трехатомными спиртами

Стоит упомянуть, что выходы бис-4-алкокси-о-бензохинонов не превышают 35% ввиду протекания щелочного гидролиза моно-4-алкокси-о-бензохинонов с образованием 2-гидрокси-п-бензохинона (Схема 1.4.3.3).

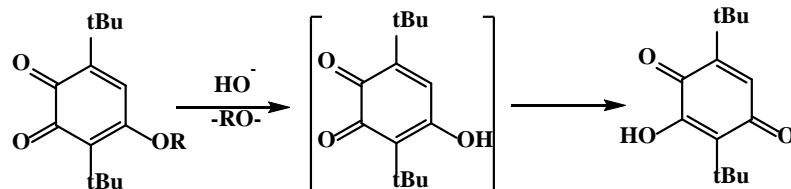


Схема 1.4.3.3. Омыление 4-алкокси-о-бензохинонов

1.4.4. Реакции с S-нуклеофилами

По литературным данным, реакции п-бензохинонов с О- и S- нуклеофилами проходят по пути 1,4-присоединения с образованием соответствующих моно- и ди- замещенных продуктов [103]. (Схема 1.4.4.1).

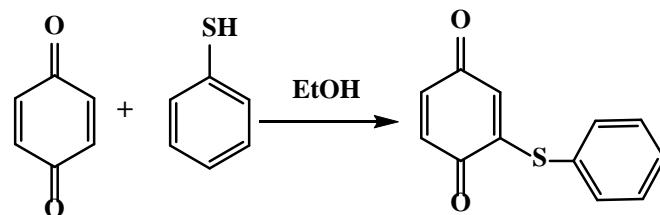


Схема 1.4.4.1. Взаимодействие п-бензохинонов с тиофенолом

Для стерически-экранированных о-бензохинонов известно немного примеров реакций с S-нуклеофилами. Одна из работ посвящена функционализации 3,5-ди-терт-бутил-о-бензохинона по реакции с бензо-1,4-диметантиолом с образованием соответствующего бис-3,5-ди-терт-бутил-о-бензохинонового производного (Схема 1.4.4.2) [104].

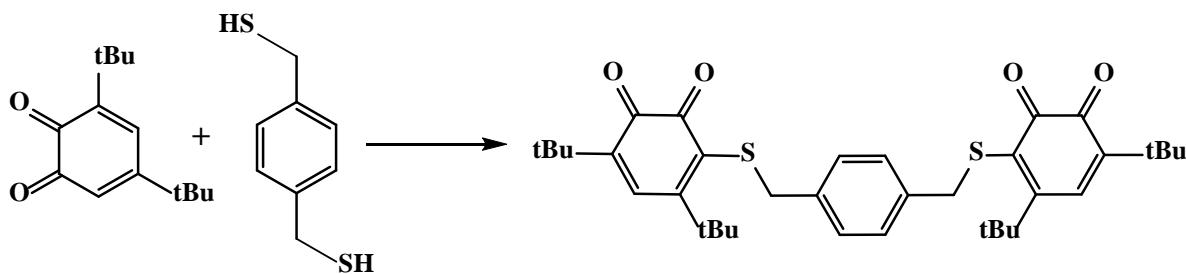


Схема 1.4.4.2. . Взаимодействие 35Q с бензо-1,4-диметандиолом

Во всех известных случаях функционализации 3,6-диалкилзамещённых-о-бензохинонов S-нуклеофилами в качестве исходного соединения используют 4-хлор-3,6-ди-трет-бутил-о-бензохинон.

В ходе реакции с этилксантогенатом калия на первой стадии был получен соответствующий эфир дитиоугольной кислоты. Согласно литературным данным, кислотный гидролиз таких эфиров чаще всего происходит с разрывом C-S связи и образованием тиол-производных. Однако, в случае 3,6-ди-трет-бутил-о-бензохинона производного при подкислении реакционной смеси разбавленной соляной кислотой происходит замыкание цикла с образованием 1,3-дитиол-2-карбонильного фрагмента [105] (Схема 1.4.4.3).

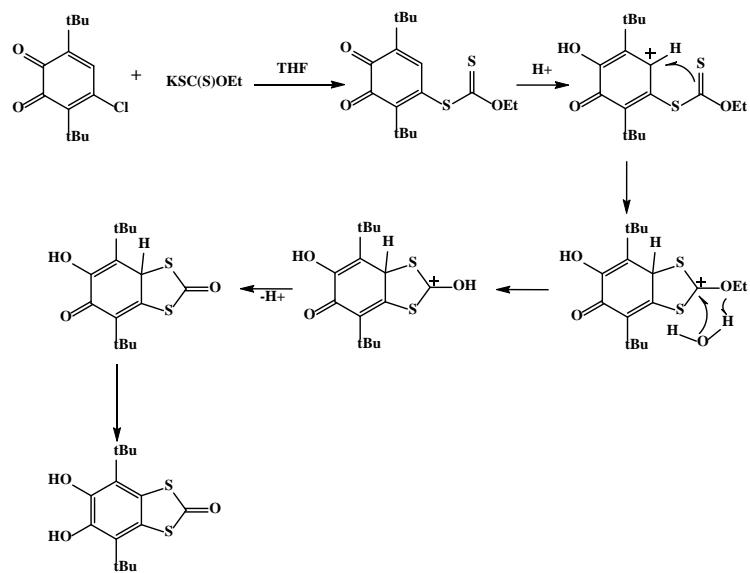


Схема 1.4.4.3. Взаимодействие 4-Cl-36Q с этилксантогенатом калия

Также легко 4-хлор-3,6-ди-трет-бутил-о-бензохинон вступает в реакции с дитиокарбаматами щелочных металлов. В отличие от взаимодействия с ксантогенатами, сразу после замещения атома галогена на дитиокарбаматный фрагмент происходит процесс циклизации тио-группы по 5 положению с образованием 1,3-дитиольного фрагмента [106]

(Схема 1.4.4.4). Вероятнее всего, это связано с образованием устойчивой цвиттер-ионной формы, в которой отрицательный заряд находится на атоме кислорода, а положительный на атоме азота. В случае реакции с ксантогенатами образование цвиттер-ионной формы невозможно.

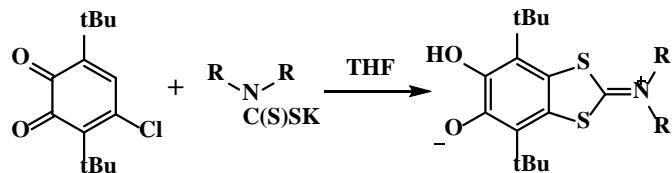


Схема 1.4.4.3. Взаимодействие 4-Cl-36Q с N,N-дизамещенными дитиокарбаматами

Интересно, что в случае использования морфолидитиокарбамата реакция не останавливается на образовании цвиттер-иона, происходит реакция со вторым эквивалентом морфолидитиокарбамата с образованием о-бензохинона, содержащего 1,3-дитиол-2,2'-диморфолильный фрагмент (Схема 1.4.4.5).

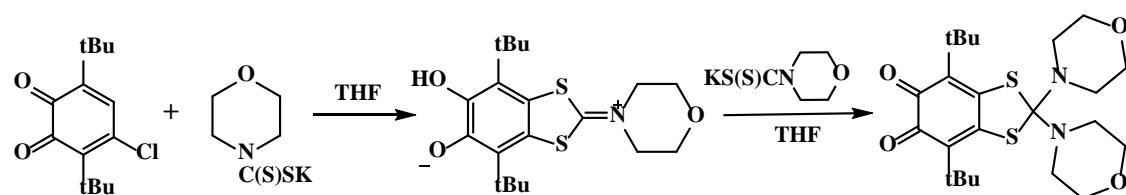


Схема 1.4.4.4. Взаимодействие 4-Cl-36Q с морфолидитиокарбаматом

Также стоит отметить, что реакция протекает в данном направлении только в случае использования вторичных или дизамещенных дитиокарбаматов, которые образуют устойчивую иминиевую форму. В случае использования монозамещенных дитиокарбаматов реакция протекает с образованием дисульфида бис-о-бензохинона (Схема 1.4.4.5.).

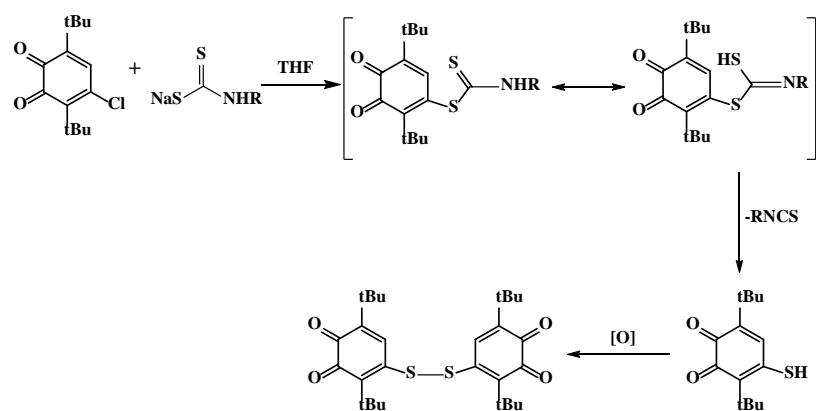


Схема 1.4.4.5. Взаимодействие 4-Cl-36Q N-монозамещенными дитиокарбаматами

Интересным способом функционализации о-бензохинонов является использование тетратиооксалата натрия в реакции с 4-хлор-3,6-ди-трет-бутил-о-бензохиноном. В этом случае образуется триада акцептор-донор-акцептор, представляющая собой бис-о-бензохинон, связанный аннелиированной тетратиафульваленовой вставкой [107] (Схема 1.4.4.6). Также в ходе реакции в качестве побочного продукта образуется бис-о-бензохинон-сульфид.

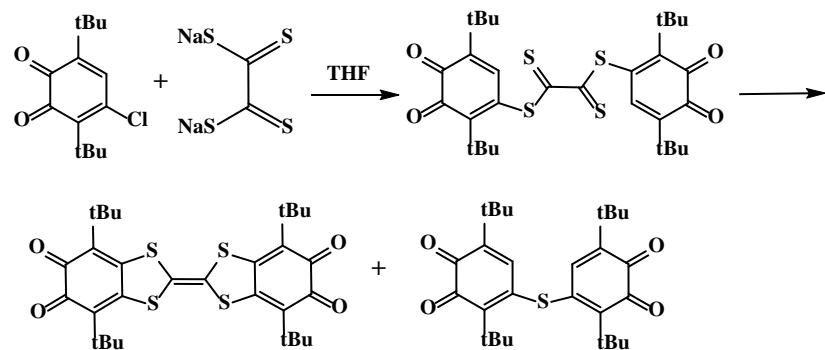


Схема 1.4.4.6. Взаимодействие 4-Cl-36Q с тетратиооксалатом натрия

1.5. Заключение

Подводя итоги, можно сказать, что основные методы получения 1,3-дитиол-2-илиденовых производных были разработаны в конце 20 века. Они получили широкое распространение и являются актуальными и в настоящее время. За последние десятилетия принципиально новых способов получения предложено не было, основное внимание исследователей направлено на синтез и поиск новых материалов при помощи уже известных методик. Несмотря на то, что 1,3-дитиол производные исследуются вот уже 50 лет, интерес к ним не угасает, ведутся активные исследования, цель которых - получение новых материалов, обладающих уникальными электропроводящими, магнитными и люминесцентными свойствами.

Фрагмент dmit является удобным строительным блоком для дальнейших функционализаций, которые возможно осуществлять по двум направлениям. Тиокарбонильная группа служит прекурсором для получения тетратиафульваленовых и 1,3-дитиол-2-илиденовых производных. Тиольные группы по реакции с различными галогенпроизводными позволяют простым методом осуществлять введение самых различных функциональных групп и фрагментов. Кроме получения органических соединений на основе dmit, данный фрагмент исследуется как лиганд в координационной химии, на основе которого возможно получение ферромагнетиков, ферримагнетиков, метамагнетиков.

В настоящее время активно синтезируются различные материалы на основе производных 1,3-дитиол-2-илиденов. Их уникальные редокс-свойства привлекают интерес исследователей в области фото- и хемосенсоров, пленок, обладающих электропроводимостью, молекулярных переключателей и материалов для химических элементов тока.

Глава 2. Обсуждение результатов

1,3-Дитиольный цикл к 3,6-ди-трет-бутил-о-бензохинону (**1**) можно аннелировать, используя в качестве прекурсора моно- и ди- хлорзамещенные производные (**2**) и (**3**), соответственно. Для галогенирования о хинонов ранее были разработаны весьма эффективные методики (Схема 2.1) [108].

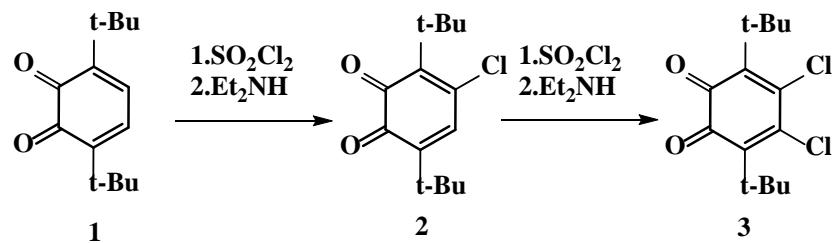


Схема 2.1. Получение исходных о-бензохинонов

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

Для синтеза о-бензохинонов, аннелированных 1,3-дитиол-2-илиденовым фрагментом, в качестве исходного соединения был использован о-бензохинон **3**. Хинон **2** (Схема 2.1.1. направление А) для получения бициклических 1,3-дитиол-2-илиденовых аддуктов использовать также возможно, однако их выход при этом не превышает 20%. Для соединения **3** (путь В) выходы достигают величины порядка 70%.

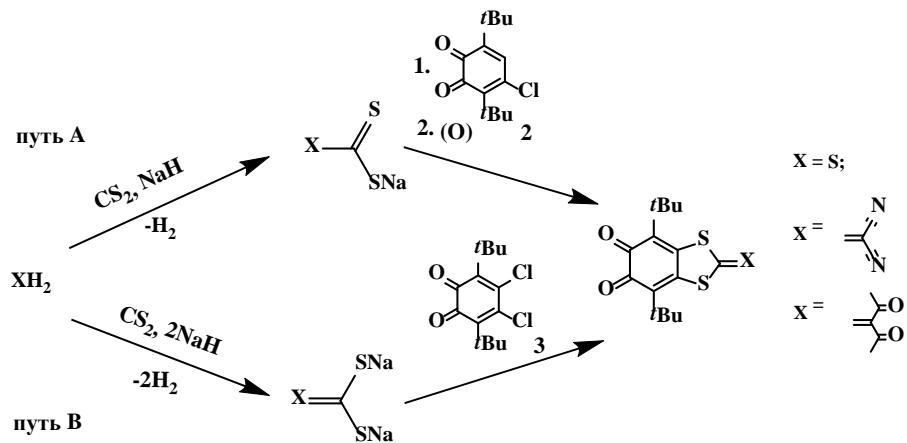


Схема 2.1.1 Методы аннелирования стерически экранированных о-хинонов 1,3-дитиольным циклом

Поиск оптимальных условий реакции для нового метода получения о-бензохинонов, аннелированных 1,3-дитиол-2-илиденовым циклом, был осуществлен на примере тритиокарбоната натрия. Было показано, что скорость реакции образования соединения **4** в

диэтиловом эфире и бензole относительно невелика ввиду ограниченной растворимости тритиокарбоната натрия в данных растворителях. Взаимодействие в ацетонитриле, ТГФ, метаноле протекает заметно быстрее, однако конечный выход соединения **4** был около 20%, другие продукты реакции выделить в чистом виде и идентифицировать не удалось. Наибольшая эффективность процесса была достигнута при проведении реакции в ДМФА (73%) и ДМСО (55%).

Взаимодействие соединения **3** с тритиокарбонатом натрия в ДМФА (Схема 2.1.2.) протекает со скоростью смешивания реагентов, красный цвет реакционной смеси, обусловленный исходным о-хиноном, быстро переходит в коричневый цвет о-хинона **4** [109].

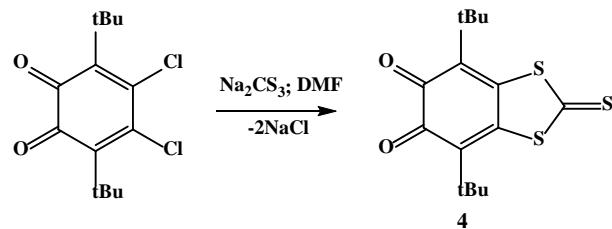


Схема 2.1.2. Взаимодействие соединения **3** с тритиокарбонатом натрия

Соединение **4** было выделено в виде красно-коричневых кристаллов. Продукт **4** устойчив на воздухе, как в твердом состоянии, так и в растворах. В его ИК-спектре имеются характеристические полосы поглощения высокой интенсивности в области 1093 cm^{-1} , которые типичны для тиокарбонильной группы, а также в области 1666 cm^{-1} , соответствующие валентным колебаниям карбонильных групп о-бензохинонового фрагмента.

В спектре ^{13}C -ЯМР хинона **4** для тиокарбонильного атома углерода проявляется характерный сигнал в области 210 м.д.

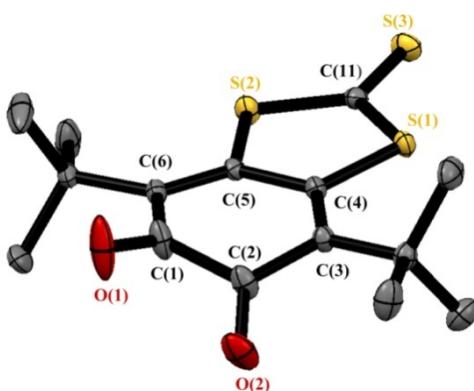


Рис 2.1.1. Молекулярная структура соединения 4. Термовые эллипсоиды приведены с 30% вероятностью. Атомы водорода не приведены. Избранные длины связей, (\AA): C(1)=O(1) 1.213, C(2)=O(2) 1.214, C(1)–C(2) 1.529, C(1)–C(6) 1.473, C(2)–C(3) 1.475, C(3)–C(4) 1.369, C(5)–C(6) 1.359, C(4)–C(5) 1.497, C(4)–S(1) 1.761, C(5)–S(2) 1.760, C(11)–S(1) 1.721, C(11)–S(2) 1.720, C(11)–S(3) 1.633.

Согласно данным PCA, бициклический фрагмент в молекуле о-бензохинона 4 практически плоский, искажение шестичленного о-бензохинонового цикла вызвано стерическими взаимодействиями между трет-бутильными группами, карбонильными атомами кислорода и атомами серы 1,3-дитиольного цикла. Подобное искажение также наблюдается и в других о-бензохинонах, содержащих аннелированный 1,3-дитиольный фрагмент. [110-112].

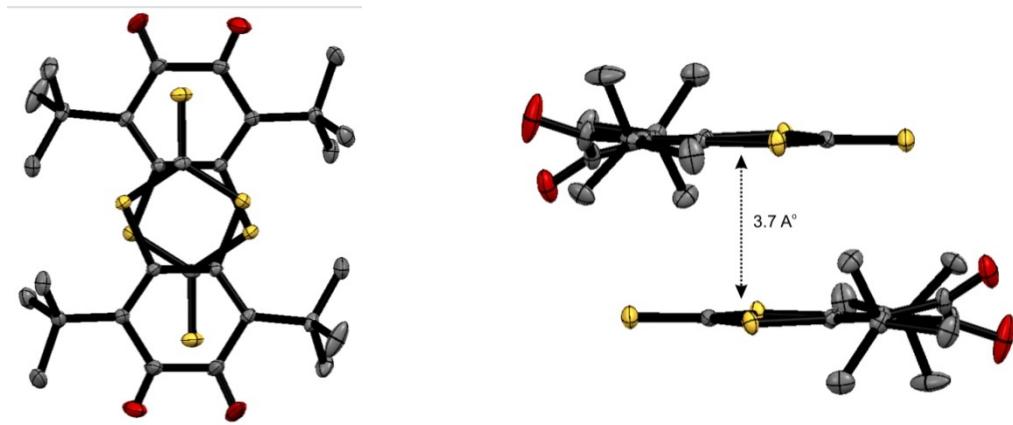


Рис 2.1.2. Фрагмент кристаллической упаковки соединения 4

В кристаллической упаковке соединение 4 образует димеры посредством π - π стекинга между 1,3-дитиол-2-тионовыми фрагментами, межплоскостное расстояние составляет 3.7 \AA .

Тиокарбонильный фрагмент может рассматриваться как дополнительная координационно-способная группа, имеющая потенциал для организации упаковки комплексов в кристаллической фазе по типу координационного полимера. В литературе имеется несколько примеров координации данного фрагмента [1; 2].

Тиокарбонильная группа в соединении 4 устойчива к действию восстанавливающих агентов, таких как дитионит натрия, гидразин гидрат, боргидрид натрия. Во всех случаях при взаимодействии с этими агентами образуется пирокатехин 5. Восстановление в кислых условиях при помощи металлического цинка в уксусной кислоте разрушает бициклическую систему и приводит к образованию 3,6-ди-трет-бутилпирокатехина. (Схема 2.1.3).

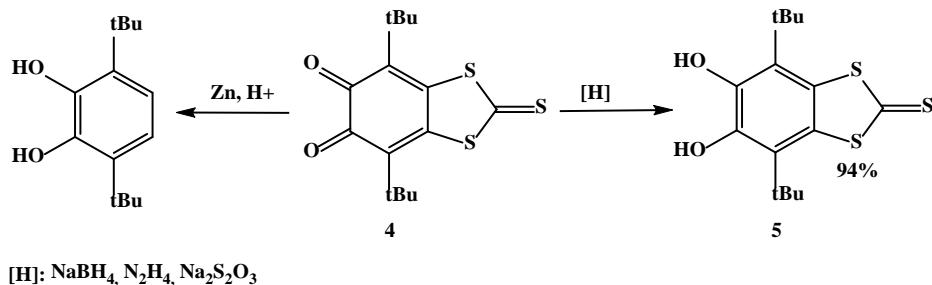


Схема 2.1.3 Взаимодействие соединения **4** с различными восстановителями

Тиокарбонильный фрагмент в соединении **4** подобно другим 1,3-дитиол-2-тион производным под действием ацетата ртути (II) окисляется до 1,3-дитиол-2-он фрагмента (Схема 2.1.4.).

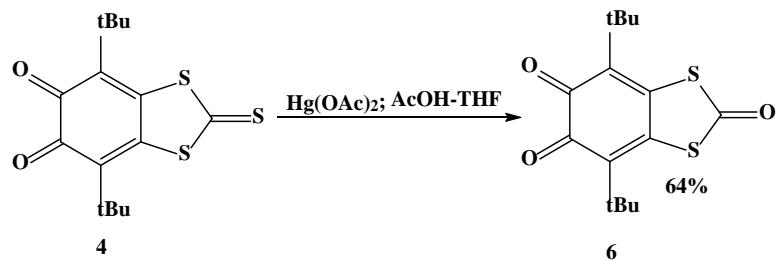


Схема 2.1.4. Реакция соединения **4** с ацетатом ртути (II)

1,3-дитиол-2-тиокарбонильный фрагмент в соединении **4** является потенциальным синтоном в реакциях кросс-сочетания при действии триалкилфосфитов с целью получения тетратиафульваленовых производных. Однако, проведённые эксперименты свидетельствуют об инертности этой группы по отношению к действию триалкилфосфитов. Инертность карбонильной группы аналогичного соединения **6** в подобных условиях ранее уже описывалась. [112]. Соединения **4** и **6** даже в условиях кратного избытка триалкилфосфита реагируют с образованием диоксафосфоланового цикла, оставляя нетронутой периферическую тиокарбонильную (карбонильную) группу. (Схема 2.1.5).

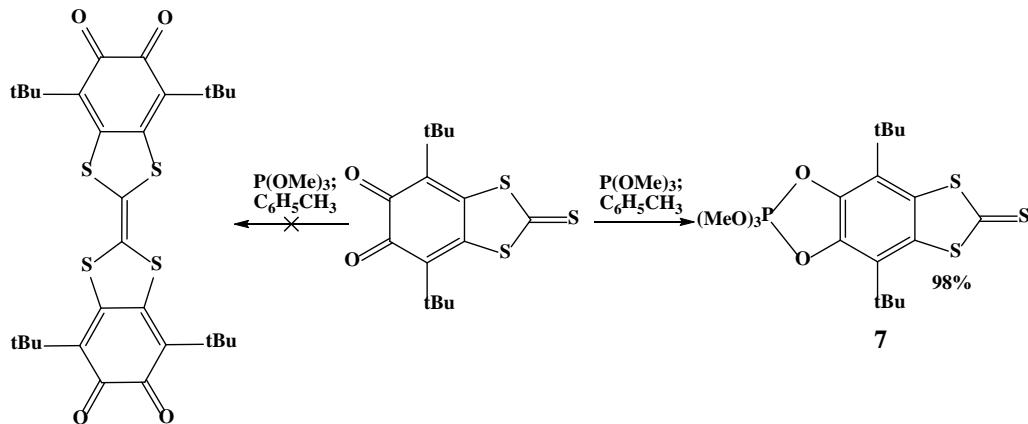


Схема 2.1.5. Реакция соединения 4 с триметилфосфитом

Соединение 7 было выделено и охарактеризовано методами ИК, ЯМР, его структура установлена методом РСА. По данным рентгеноструктурного анализа 1,3-дитиольный цикл в соединении 7 лежит в одной плоскости с шестичленным циклом.

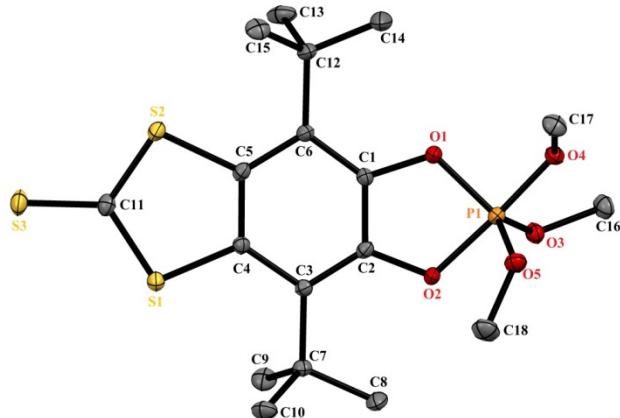


Рисунок 2.1.3. Молекулярная структура соединения 7. Термальные эллипсоиды приведены с 30% вероятностью. Атомы водорода не приведены. Избранные длины связей (\AA): C(1)–O(1) 1.378, C(2)–O(2) 1.347, C(1)–C(2) 1.404, C(1)–C(6) 1.385 C(2)–C(3) 1.388 C(3)–C(4) 1.422, C(5)–C(6) 1.424, C(4)–C(5) 1.407, C(4)–S(1) 1.760 C(5)–S(2) 1.763, C(11)–S(1) 1.712, C(11)–S(2) 1.719, C(11)–S(3) 1.650, P(1)–O(1) 1.644, P(1)–O(2) 1.730, P(1)–O(3) 1.581 P(1)–O(4) 1.621, P(1)–O(5) 1.586.

Взаимодействие о-бензохинона 4 с триметилфосфитом протекает количественно, а диоксафосфолановый цикл можно рассматривать в качестве защитной группировки для предохранения диоксоленового фрагмента при химических манипуляциях с 1,3-дитиольным кольцом.

2.2. Получение о-бензохинонов, аннелированных 4,5-дитио-1,3-дитиольным фрагментом

Интерес к различным производным 1,3-дитиол-2-тион-4,5-дитиолата (dmit) связан с возможностью получения на их основе комплексов с переносом заряда, обладающих электропроводящими свойствами. Методики аннелирования хинонового кольца dmit фрагментом, ранее были известны только для нафтохинона [111; 112].

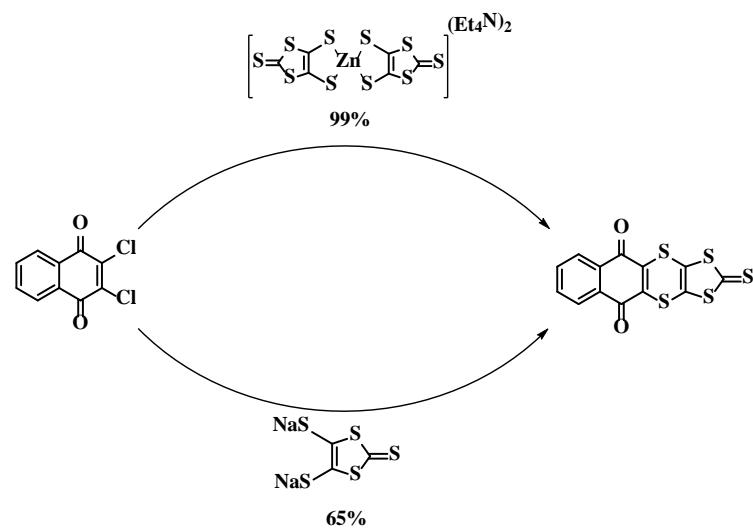


Схема 2.2.1. Взаимодействие 2,3-дихлорнафтохинона с $\text{Na}_2(\text{dmit})$ и $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Zn}(\text{dmit})_2]$

Наши исследования показали, что взаимодействие соединения **3** с $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Zn}(\text{dmit})_2]$ в аналогичных условиях [112] (Схема 2.2.2.) приводит к получению аннелированного продукта **8** с выходом порядка 20%.

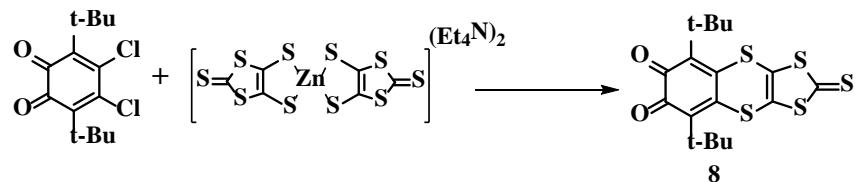
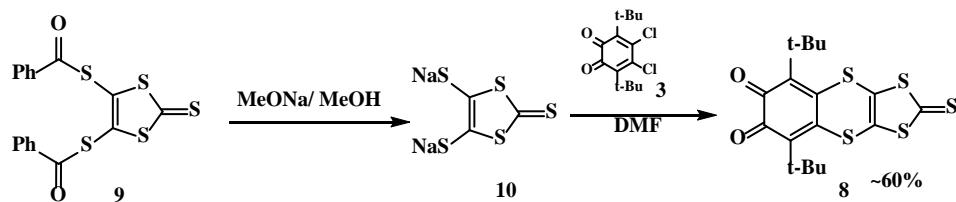
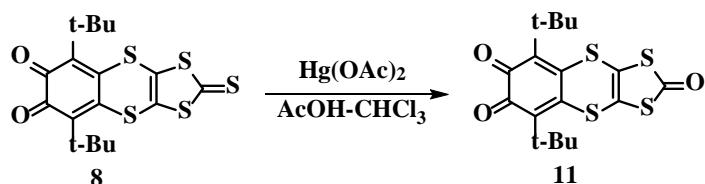


Схема 2.2.2. Взаимодействие соединения **3** с $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Zn}(\text{dmit})_2]$

Более высокий выход хинона **8** был достигнут в случае использования $\text{Na}_2(\text{dmit})$, который был получен обработкой тиоэфира **9** метилатом натрия в метаноле, и сразу использован в реакции с хиноном **3** в ДМФА.

Схема 2.2.3. Взаимодействие хинона 3 с Na_2dmit

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

Схема 2.2.4. Взаимодействие соединения 8 с $\text{Hg}(\text{OAc})_2$

Хиноны 8 и 11 были выделены в виде красно-коричневых кристаллов и охарактеризованы при помощи рентгеноструктурного анализа. Молекулярное строение представлено на рисунке 2.2.1. Длины связи в шестичленном цикле о-хинонового фрагмента хорошо согласуются с уже известным о-бензохинонам. Фрагменты пятичленных циклов в обоих соединениях практически плоские. Угол между плоскостями о-хинонового и дитиольного фрагментов составляет 129.22° и 124.22° для соединений 8 и 11, соответственно. Значительный излом плоскости шестичленного цикла по линии, соединяющей атомы серы, характерен для всех известных соединений, где фрагмент dmit аннелирован с циклическим фрагментом [110; 111; 112].

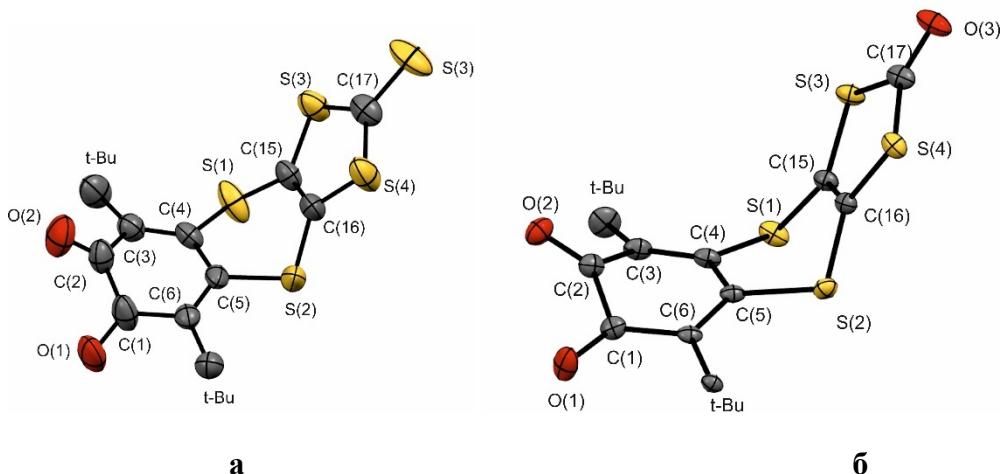


Рисунок 2.2.1. Молекулярное строение соединений 8 (а) и 11 (б). Термальные эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны для наглядности

По данным РСА в структуре соединений **8** и **11** наблюдаются искажения шестичленного хинонового кольца, значительно превосходящие таковые в хиноне **4**. Степень искаженности шестичленного цикла оценили по расстоянию атомов C(1)-C(6) от плоскости S(1)C(4)C(5)S(2) (таблица 2.2.1.). Расстояние между плоскостью и атомами, находящимися вне этой плоскости, приведены в таблице 2.2.1. Для сравнения приведены отклонения соединения **4**, аннелированного пятичленным циклом.

Таблица 2.2.1. Расстояние между атомами и плоскостью S(1)C(4)C(5)S(2) Å

	4	8	11
C(1)	0.146	0.488	0.348
C(2)	0.360	0.228	0.406
C(3)	0.104	0.091	0.195
C(6)	0.102	0.374	0.429

По данным РСА в кристаллической упаковке молекулы соединения **8** образуют параллельные цепочки. Фрагменты dmit соседних молекул расположены параллельно друг другу (Рис. 2.2.2.). Расстояние между центрами дитиольных колец составляет 6.478 Å, это свидетельствует об отсутствии межмолекулярных $\pi\ldots\pi$ взаимодействий в структуре [113]. Атомы кислорода хинонового фрагмента ориентированы на фрагменты dmit соседних молекул. В результате реализуются межмолекулярные контакты O(1)...S(1) 3.369 Å и O(2)...S(2) 3.699 Å, которые незначительно превышают суммы ван-дер-ваальсовых радиусов соответствующих элементов [114].

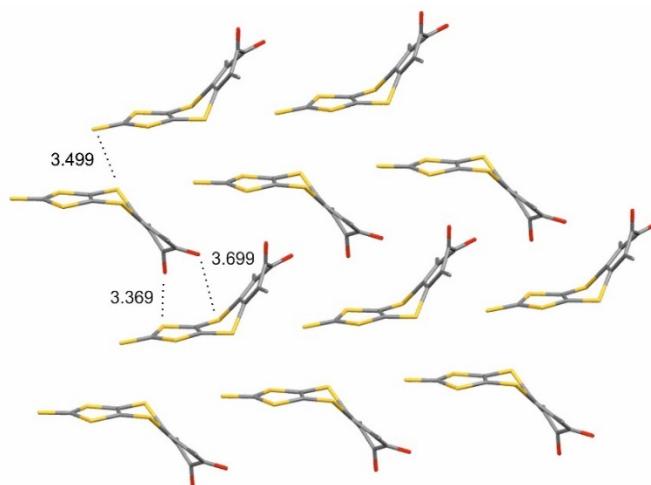


Рисунок 2.2.2. Фрагмент кристаллической упаковки соединения 8. Метильные группы *трем*-бутильных заместителей и атомы водорода не показаны для наглядности

Для соединения 11 в кристаллической упаковке наблюдаются похожие мотивы (Рисунок 2.2.3.). Межплоскостное расстояние между дитиольными циклами составляет 3.847 Å, что немнога превышает геометрический критерий наличия межмолекулярного π...π взаимодействия в кристалле [113]. Как и в хиноне 8, в кристаллической решетке хиона 11 реализуются межмолекулярные контакты за счёт координации атомов кислорода хинонового фрагмента и атомов серы фрагмента dmit соседних молекул. (O(1)...S(2) 3.433 Å, O(2)...S(4) 3.211 Å). Следует отметить, что помимо O...S взаимодействий в кристалле 11 наблюдаются также укороченные межмолекулярные O...C контакты O(1)...C(5) 3.105 Å.

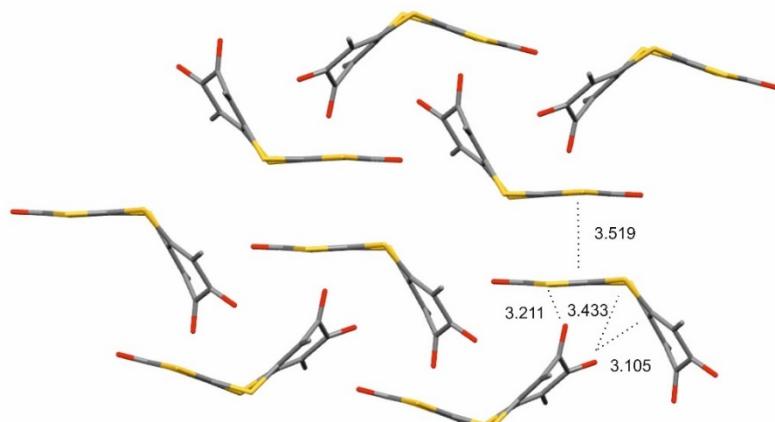


Рисунок 2.2.3. Фрагмент кристаллической упаковки соединения 11. Метильные группы *трем*-бутильных заместителей и атомы водорода не показаны для наглядности

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

Возможные реакции, сопровождающие синтез гем-дитиолатов можно отобразить схемой 2.3.1. Мы полагаем, что на первом этапе (Схема 2.3.1, реакция (а)) происходит депротонирование СН-кислоты с образованием соответствующего аниона **Ia**. На втором этапе (Схема 2.3.1, реакция (б)) происходит нуклеофильная атака сероуглерода по атому углерода с образованием **IIIa**, данная форма может находиться в растворе в виде двух таутомеров: **IIIa** и **IIIb**. Под действием основания или аниона **Ia** **IIIb** может быть депротонирован до дианиона **II** (Схема 2.3.1, реакция (с)). В случае использования алкоголятов щелочных металлов в качестве основания, также высока вероятность протекания побочных реакций образования ксантогенатов (схема 2.3.1 реакция (д)).

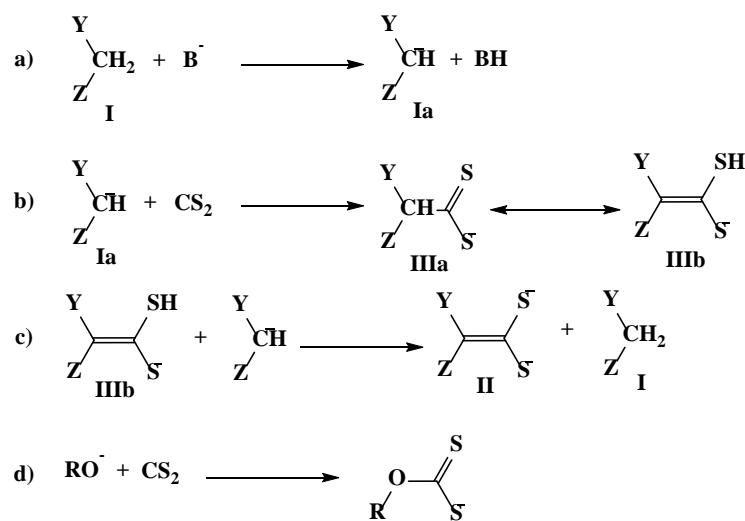


Схема 2.3.1 Общая схема образования гем-дитиолат производных

Из литературных данных также известно, что гем-дитиолаты неустойчивы к действию различных окислителей (Схема 2.3.2.) [115,116]. Поскольку о-бензохиноны являются сильными окислителями и способны окислять тиолы до ди- и полисульфидов по радикальному механизму (Схема 2.3.3) [117] был осуществлен поиск оптимальных условий проведения реакции.

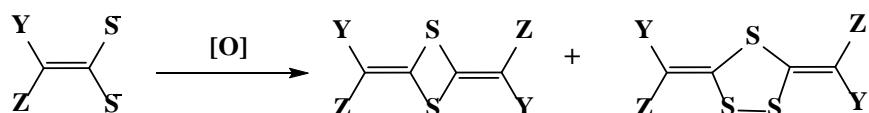
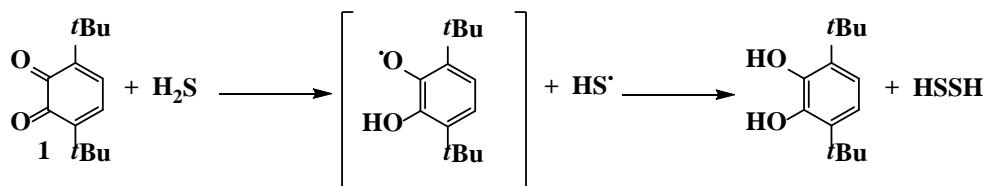


Схема 2.3.2. Общая схема процесса окисления гем-дитиолатов

Схема 2.3.3. Взаимодействие хинона **1** сероводородом

Для о-бензохинона **1** было изучено ранее конкурирование реакций нуклеофильного присоединения и одноэлектронного переноса на примере цинк- и кадмий-органических соединений в интервале температур $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+40\text{ }^{\circ}\text{C}$ [118; 119]. Было обнаружено, что при понижении температуры реакции протекают преимущественно по пути одноэлектронного переноса. В случае проведения реакции при комнатной температуре соотношение сдвигается в сторону протекания нуклеофильного присоединения.

Обобщая вышесказанную информацию, можно сделать следующие рекомендации об условии проведения реакции аннелирования 1,3-дитиол-2-илиденовых циклов к о-хиноновому кольцу с наилучшим выходом: 1. Не использовать в качестве основания алкоголяты щелочных металлов, ввиду протекания побочной реакции образования ксантогенатов. 2. Поскольку уменьшить скорость протекания окислительных процессов о-бензохинонов не представляется возможным, реакцию стоит проводить в интервале температур $20\text{--}50^{\circ}\text{C}$ для увеличения скорости реакции нуклеофильного замещения. 3. Наилучшим способом смешивания хинона **3** с гем-дитиолатами будет проточный метод синтеза, с целью предотвращения взаимодействия конечного продукта с исходным гем-дитиолатом. В случае отсутствия такой возможности, необходимо произвести максимально быстрое смешивание гем-дитиолата и соединения **3**.

Данный подход был использован при получении соединения **12**, которое ранее было получено с 20~50% выходом при проведении реакции в ТГФ [120] (Схема 2.3.5).

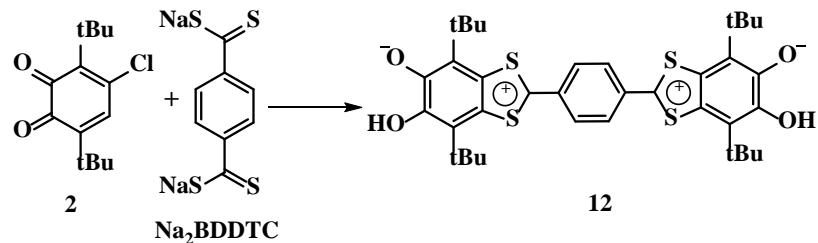


Схема 2.3.4. Взаимодействие 4-Cl-36Q с тетратиатерефталатом

Проведение реакции в предложенных условиях увеличило выход конечного продукта до 70% и позволило сократить общее время проведения реакции с 7 часов до 15 минут.

Соединение **13** (рис. 2.3.1) синтезировали по реакции 2,2-дицианоэтлен-1,1-бис(тиолят)а натрия с о-бензохиноном **3** в ДМФА. Реакция протекает быстро, со скоростью смешивания реагентов. При этом наблюдается изменение окраски раствора с красной на красно-коричневую. В случае использования исходных реагентов в соотношении 1:1 из реакционной смеси был выделен исходный о-бензохинон **3** в количестве 20% от взятого для проведения реакции. При использовании 1.5 кратного избытка гем-дитиолата после проведения реакции исходный продукт **3** отсутствует.

Соединение **13** имеет интенсивную полосу поглощения 2219 cm^{-1} в ИК спектре, характерную для валентных колебаний нитрильной группы (Рисунок 2.3.1).

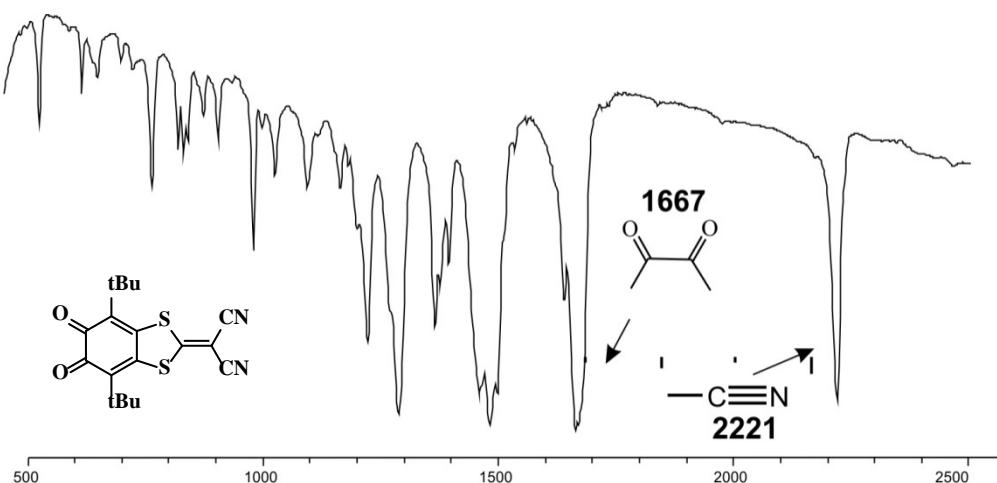


Рисунок 2.3.1. ИК спектр соединения **13**

В отличие от о-хинона **4**, соединение **13** в твердом виде относительно неустойчиво при хранении.

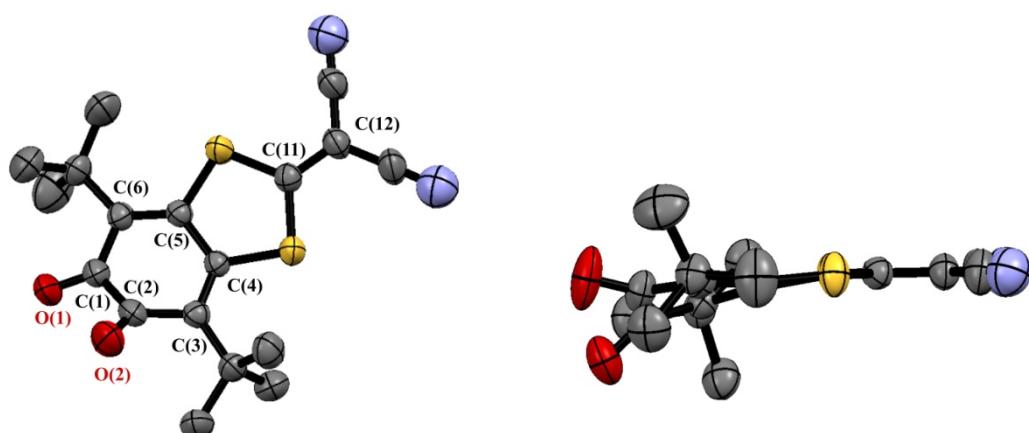


Рисунок 2.3.2. Молекулярная структура соединения **13** Термовые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны для наглядности. Избранные длины связей (\AA):

C(1)=O(1) 1.210, C(2)=O(2) 1.204, C(1)–C(2) 1.530, C(1)–C(6) 1.478, C(2)–C(3) 1.476, C(3)–C(4) 1.358, C(5)–C(6) 1.356, C(4)–C(5) 1.499, C(4)–S(1) 1.759, C(5)–S(2) 1.763, C(11)–S(1) 1.713, C(11)–S(2) 1.717, C(11)–C(12) 1.370.

По данным РСА, соединение **13** имеет искажения шестичленного хинонового цикла. Подобные искажения наблюдались в структуре соединения **4**. Фрагмент, включающий 1,3-дитиольный цикл, а также малононитрильное звено, практически плоский. Угол между плоскостью 1,3-дитиольного фрагмента и малононитрильного составляет 1.54° . (Рисунок 2.3.2.).

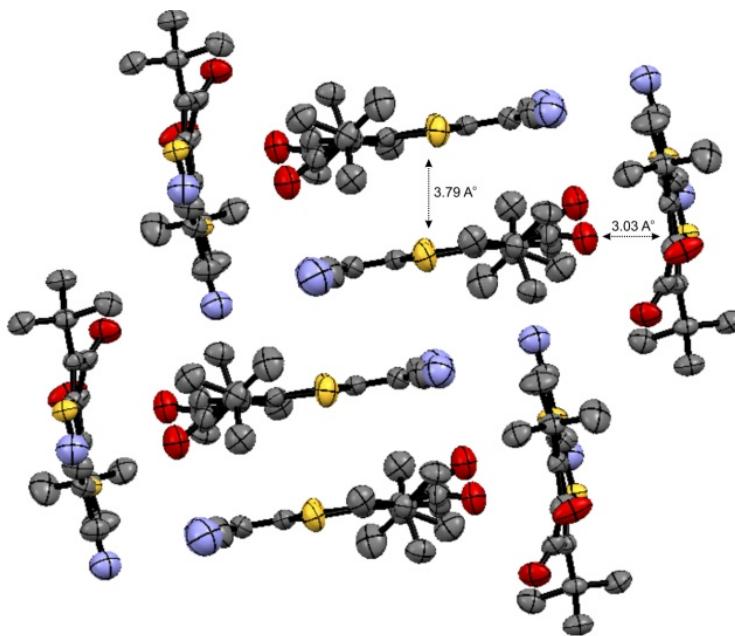


Рис.2.3.3. Фрагмент кристаллической упаковки соединения **13**

В кристаллической упаковке соединения **13** присутствует два типа молекул. Часть молекул упакованы стопками «голова-голова», расстояние между 1,3-дитиольными фрагментами молекул составляет 3.79 \AA . Остальные молекулы расположены в межстпочных полостях, причем донорные фрагменты этих молекул ориентированы на акцепторные (диоксоленовые) фрагменты молекул, образующих соседнюю стопку.

Известно, что как о-хиноны, так и 1,3-дикетонаты способны образовывать стабильные комплексы с различными металлами. Сочетание этих двух хелатных функций в одной молекуле представляет интерес, поскольку дает возможность изучить конкурентоспособность в связывании металлофрагментов 1,3-дикетонатной и о-хиноновой функциями. Гем-дитиолат, необходимый для получения о-хинона **15**, синтезируется аналогично малонитрильному производному. (Схема 2.3.5) Однако, в отличие от реакций с тритиокарбонатом натрия или гем-

дитиолатом малононитрила, взаимодействие о-хинона **3** с гем-дитиолатом ацетилацетона не позволяет получить конечный продукт с хорошим выходом.

Невысокий выход целевого соединения может быть связан с рядом факторов. Чтобы понять, какие из возможных причин понижают выход реакции, был проведен ЯМР-мониторинг процесса получения гем-дитиолатного производного (схема 2.3.5). В качестве исходного реагента был взят свежеприготовленный ацетилацетонат натрия, а в качестве основания для генерирования гем-дитиолатной формы - K_2CO_3 .

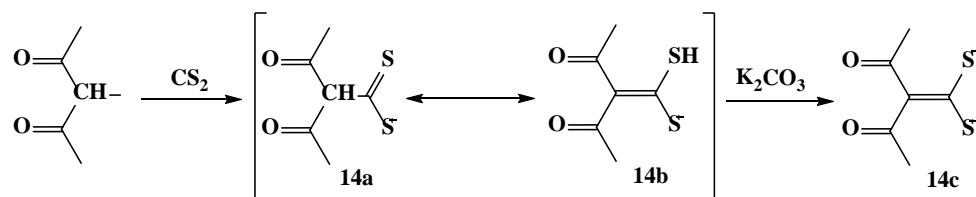


Схема 2.3.5. Взаимодействие ацетилацетоната натрия с сероуглеродом

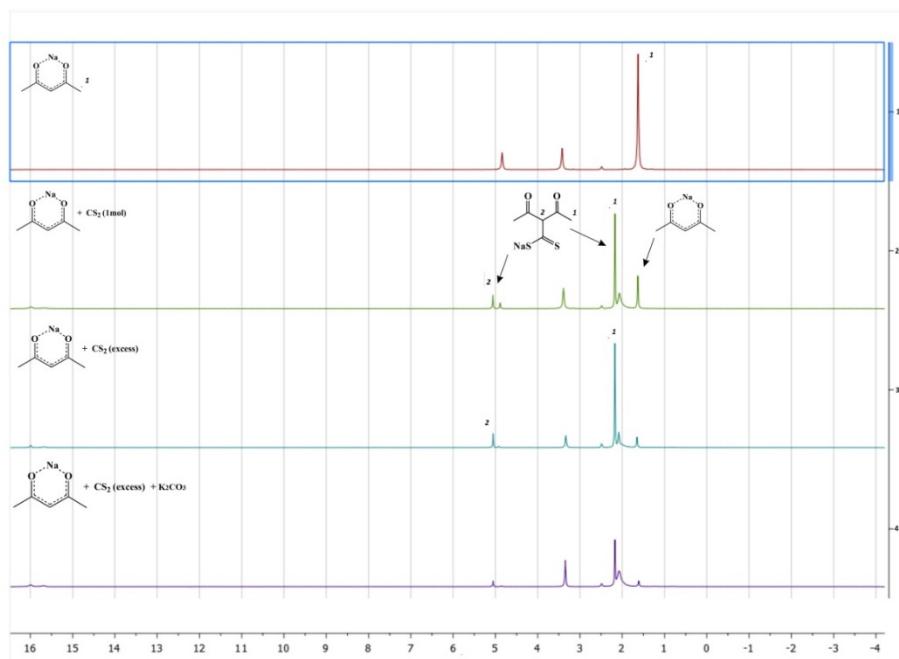


Рисунок 2.3.4. Стек спектров 1H -ЯМР реакции ацетилацетоната натрия с сероуглеродом и K_2CO_3 , 298 К, $DMSO-d_6$.

$Na(acac)$: 1.62 (s, 6H, 2Me); 4.82 (s, 1H, CH)

$Na(acac)+CS_2$: 2.17(s, 6H, 2Me); 5.06 (s, 1H, CH)

Спектры ЯМР свидетельствуют, что в растворе после добавления одного эквивалента сероуглерода к ацетилацетонату натрия образуется соответствующая натриевая соль

дитиокарбоновой кислоты **14a**, имеющая характерный химический сдвиг метильных протонов 2.17 м.д. [121]. Однако, в растворе также присутствует исходный ацетилацетонат натрия (1.62 м.д.), в соотношении с **14a** 1 к 2 (Рисунок 2.3.4. спектр №2). ЯМР мониторинг процесса показал, что выход **14a** можно повысить, если проводить реакцию в условиях избытка сероуглерода. При этом непрореагировавший ацетилацетонат натрия превращается в соль дитиокарбоновой кислоты **14a** (Рисунок 2.3.4. спектр №3). На последней стадии для получения гем-дитиолата **14c** был добавлен K_2CO_3 . Однако, добавление в реакционную смесь основания не привело к образованию гем-дитиолатной формы **14c** (Рисунок 2.3.4. спектр №4).

Был проведен повторный эксперимент с использованием NaH в качестве основания. Количество сероуглерода было увеличено до 1.2 эквивалентов с целью более полного превращения ацетилацетоната в **14b**. По данным ПМР спектра использование 20% избытка сероуглерода уменьшило количество непрореагировавшего ацетилацетоната натрия и не привело к появлению побочного продукта. Использование в качестве основания гидрида натрия способствует образованию гем-дитиолатной формы **14c** (рисунок 2.3.5 спектр №3).

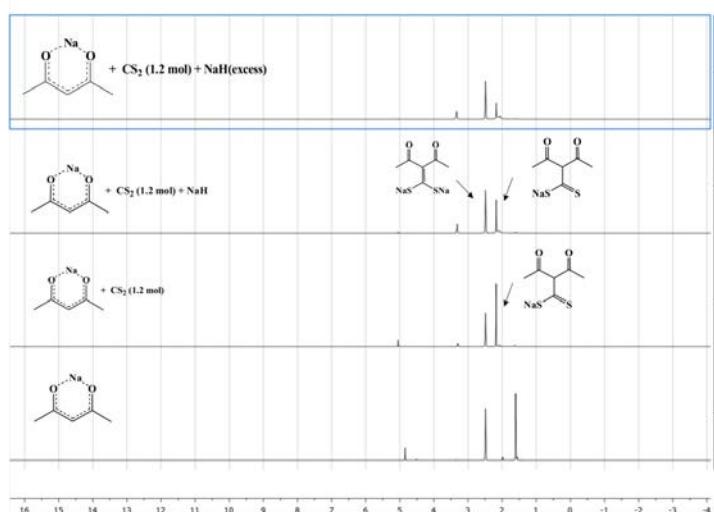


Рисунок 2.3.5. Стек спектров 1H -ЯМР реакции ацетилацетоната натрия с сероуглеродом и NaH , 298 К, $DMSO-d_6$.

$Na(acac)$: 1, 62 (s, 6H, 2Me); 4,82 (s, 1H, CH)

$Na(acac)+CS_2$: 2, 17(s, 6H, 2Me); 5,06 (s, 1H, CH)

$Na(acac)+CS_2+NaH$: 2, 48(s, 6H, 2Me);

На основе проведенных ЯМР экспериментов можно сделать вывод, что полностью сместить равновесие в сторону образования гем-дитиолата не удается. Оптимальными

условиями проведения будет использование 20% избытка сероуглерода и гидрида натрия в качестве основания.

Мы обнаружили, что при проведении реакции о-хинона **3** с гем-дитиолатом, содержащим ацетилацетоновый фрагмент, в указанных условиях, помимо хинона **15**, происходит образование тиетного аддукта **16** (Схема 2.3.6.). С целью установления закономерностей протекания реакций о-хинона **3** с аналогичными гем-дитиолатами, мы синтезировали несколько таких дитиолатов из различных β -дикетонатов. Тиетные производные **24** и **25** удалось выделить только в реакциях **3** с гем-дитиолатами эфиров малоновой кислоты **18** и **19** [122] (Схема 2.3.6.).

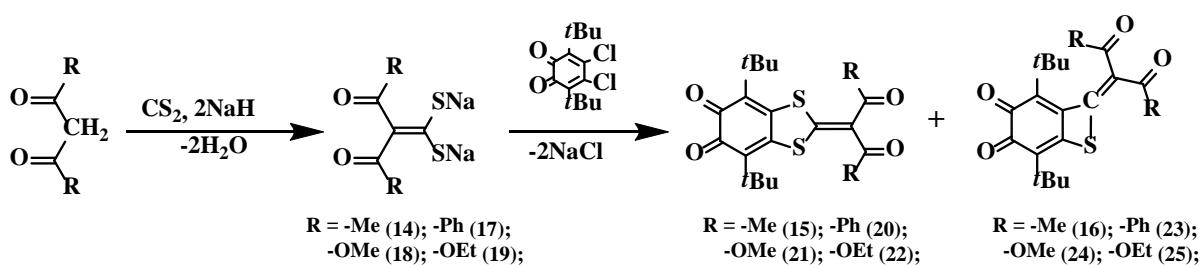


Схема 2.3.6. Взаимодействие о-бензохинона **3** с геминальными дитиолатами

Предположительно, о-хинон **16** образуется по следующему механизму: (Схема 2.3.7) тиетное кольцо формируется в результате гидролиза ксантогенатной функциональной группы по связи C-S с последующей циклизацией. О возможности такого гидролитического разрыва связи C-S в ксантогенатах в аналогичных условиях ранее сообщали несколько исследовательских групп [123-125].

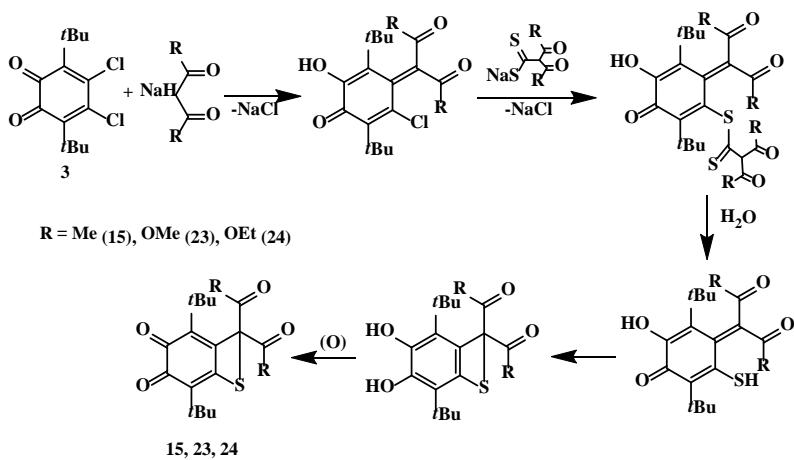


Схема 2.3.7. Предполагаемый механизм образования о-бензохинонов, аннелированных тиетным циклом

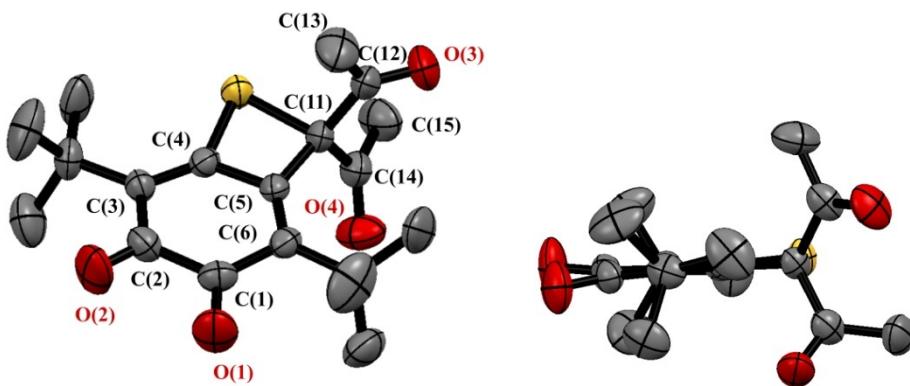


Рисунок 2.3.6. Молекулярная структура соединения **16**. Термовые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны для наглядности. Избранные длины связей (Å): C=O 1.206, 1.208, C(1)-C(2) 1.560, C(1)-C(6) 1.492, C(2)-C(3) 1.450, C(3)-C(4) 1.344, C(5)-C(6) 1.341, C(4)-C(5) 1.471, C(4)-S(1) 1.754, C(11)-S(1) 1.866, C(5)-C(11) 1.531, C(11)-C(12) 1.539, C(11)-C(14) 1.537

Бициклический фрагмент в **16** практически плоский. Из-за деформации четырехчленного кольца межатомное расстояние S (1) - C (11) в тиетном цикле (1.86 Å, рисунок 2.3.6.) увеличено по сравнению со стандартной длиной связи C-S в пятичленных циклах (~ 1.75 Å). Измеренное значение угла C-S-C в этом кольце составляет 77.3°. Из-за напряжения четырехчленного цикла тиетные производные обычно ведут себя как высокореактивные и нестабильные соединения, однако о-хинон **16** показывает высокую стабильность при окислении на воздухе при температуре окружающей среды как в кристаллической форме, так и в растворе. Скорее всего, это результат защитного действия объемных трет-бутильных групп в хиноновом кольце.

Стоит отметить, что при проведении реакции в спирте и использовании алкоголятов щелочных металлов в качестве основания геминальные дитиолаты **17-19** не образуются. Этот факт, вероятно, связан с более высоким значением рKa данных β-дикетонов. Вместо хиона **21** при добавлении раствора о-бензохиона **3** к реакционной смеси в метаноле происходит образование соединения **26** (Схема 2.3.8).

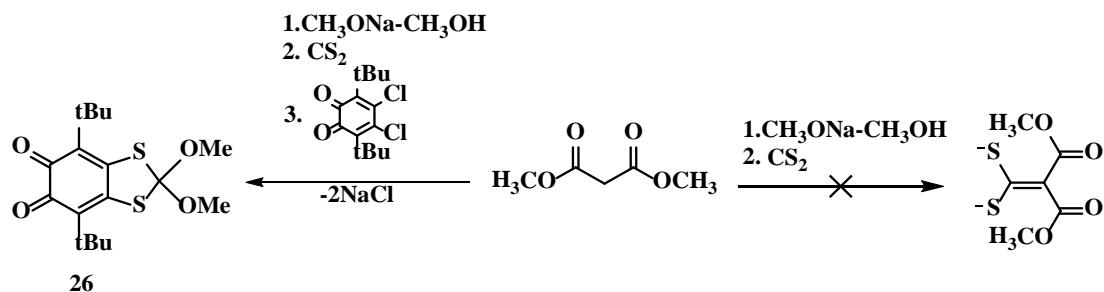


Схема 2.3.8. Депротонирование β-дикетонов метилатом натрия и взаимодействие с **3**

В процессе получения о-бензохинона **22** помимо основного продукта были также выделены бесцветные игольчатые кристаллы **27**. Соединение было охарактеризовано методами ИК, ЯМР-спектроскопии и рентгеноструктурным анализом. По данным РСА соединение **27** является 1,2,4-тритиолан производным. Вероятнее всего, что он получается при окислении гем-дитиола о-бензохиноном (Схема 2.3.9).

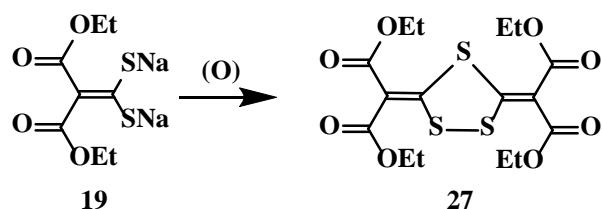


Схема 2.3.9. Окисление гем-дитиолата о-хиноном **3** с образованием тритиолана

Молекулярное строение о-хинонов **20** и **22** представлено на рисунке 2.2.9. Пятичленные 1,3-дитиольные гетероциклы в **20** и **22** практически плоские. Среднее отклонение атомов этих циклов от плоскости составляет 0.051 и 0.029 Å в соединениях **20** и **22**, соответственно. В свою очередь, шестичленные о-хиноновые кольца искажены более существенно. Распределение длин связей в **20** и **22** находится в отличном согласии как между собой (Таблица 2.3.1), так и с ранее опубликованными родственными соединениями [126].

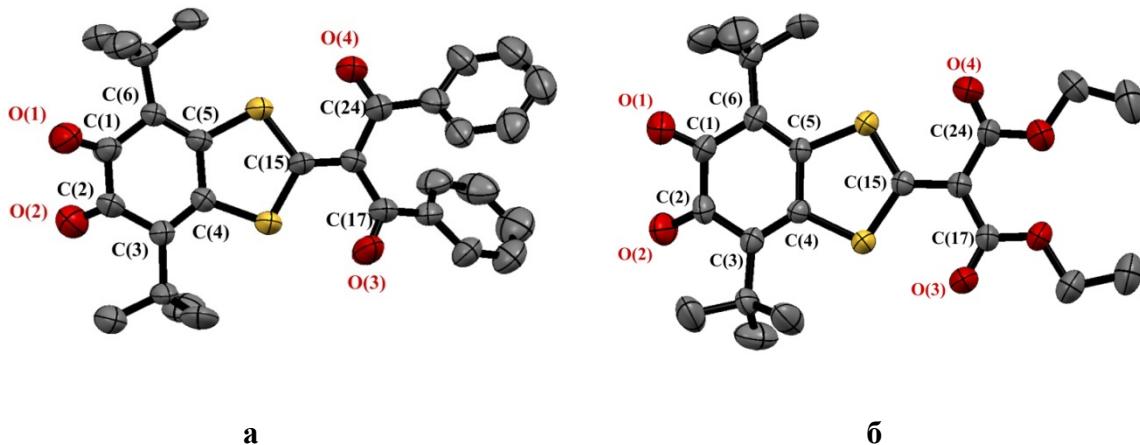


Рисунок 2.3.7. Молекулярное строение соединений **20** (а) и **22** (б). Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны для наглядности

Таблица 2.3.1. Избранные длины связей (Å) и углы (град) в соединениях **20**, **22**, **24** и **25**.

Связь, Å	20	22	24	25
O(1)-C(1)	1.213(5)	1.238(4)	1.205(4)	1.215(3)
O(2)-C(2)	1.218(5)	1.221(4)	1.212(4)	1.219(3)
C(1)-C(2)	1.512(6)	1.494(5)	1.569(5)	1.532(4)
S(1)-C(4)	1.756(4)	1.752(3)	1.767(3)	1.744(2)
S(2)-C(5)	1.753(4)	1.748(3)	-	1.750(2)
S(1)-C(15)	1.746(5)	1.721(3)	1.870(4)	1.818(3)
S(2)-C(15)	1.746(5)	1.726(3)	-	1.822(3)
C(4)-C(5)	1.501(5)	1.495(4)	1.470(4)	1.511(3)
C(5)-C(15)	-	-	1.539(4)	-
C(15)-C(16)	1.334(5)	1.383(4)	1.537(4)	-
O(3)-C(15)	-	-	-	1.383(3)
O(3)-C(16)	-	-	1.186(4)	1.442(3)
O(3)-C(17)	1.220(5)	1.367(7)	-	-
O(3)-C(18)	-	1.444(4)	-	-
O(4)-C(15)	-	-	-	1.386(3)
O(4)-C(16)	-	-	1.305(4)	-
O(4)-C(17)	-	1.191(4)	-	1.444(4)
O(4)-C(24)	1.225(5)	-	-	-
O(5)-C(18)	-	-	1.183(4)	-
O(5)-C(20)	-	1.366(7)	-	-
O(5)-C(21)	-	1.446(4)	-	-
O(6)-C(18)	-	-	1.324(4)	-
O(6)-C(20)	-	1.197(4)	-	-
Угол, град	20	22	24	25
S(2)-C(15)-S(1)	113.2(2)	115.1(2)	-	107.7(2)
C(15)-S(1)-C(4)	99.7(2)	98.6(2)	77.4(2)	98.5(2)
C(15)-S(2)-C(5)	98.9(2)	98.5(2)	-	98.0(2)
C(5)-C(4)-S(1)	112.7(3)	113.6(2)	95.3(2)	113.3(2)
C(4)-C(5)-S(2)	114.0(3)	113.7(2)	-	114.9(2)
C(4)-C(5)-C(15)	-	-	98.3(3)	-
C(5)-C(15)-S(1)	-	-	89.0(2)	-

Карбонильные атомы кислорода β -дикетонатных групп в **20** и **22** направлены в сторону атомов серы 1,3-дитиольных колец. Важно отметить, что внутримолекулярные расстояния S...O (2.614(4) и 2.623(3) Å в **20**; 2.58(3)-2.71(1) Å в **22** существенно меньше суммы ван-дерваальсовых радиусов кислорода и серы (3.35 Å) [114]. Такой тип взаимного расположения карбонильных групп β -дикетонатного фрагмента и атомов серы 1,3-дитиольного цикла ранее уже наблюдался на примере аналогичного ацетилацетонового производного, а также на примере других соединений, содержащих β -дикетонатный фрагмент в 2-положении 1,3-дитиольного цикла [127]. 1,3-Дикетонатный фрагмент в хионах **20-22** имеет очевидный потенциал для использования в качестве координационно-способного сайта при связывании различных металлофрагментов, однако, возможная координация металлических ионов на β -дикетонатный сайт должна осложниться относительно высокой энергией активации процесса из-за необходимости разрыва внутримолекулярной донорно-акцепторной связи S-O.

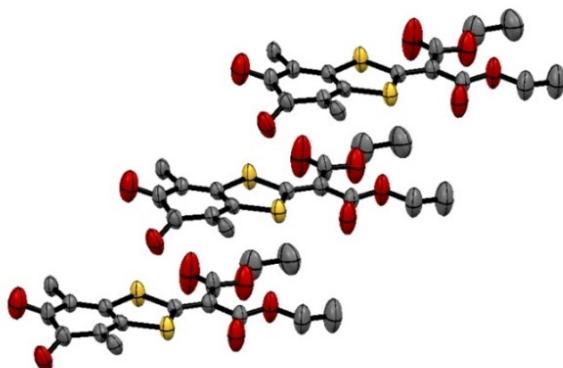


Рисунок 2.2.8. Фрагмент кристаллической упаковки соединения **22**. Метильные группы *трем-бутильных* заместителей и атомы водорода не показаны для наглядности

Соседние молекулы в кристаллической упаковке хиона **22** располагаются параллельно друг другу и немного смещены (Рис. 2.2.8.). Расстояние между плоскостями молекул составляет 4.024 Å, это незначительно превышает геометрический критерий реализации $\pi\ldots\pi$ взаимодействия [113]. Плоскости дитиольных пятичлененных циклов соседних молекул в **20** также параллельны друг другу, однако расстояния между центрами дитиольных колец (4.729 – 4.969 Å) свидетельствуют об отсутствии межмолекулярных $\pi\ldots\pi$ взаимодействий в структуре [113].

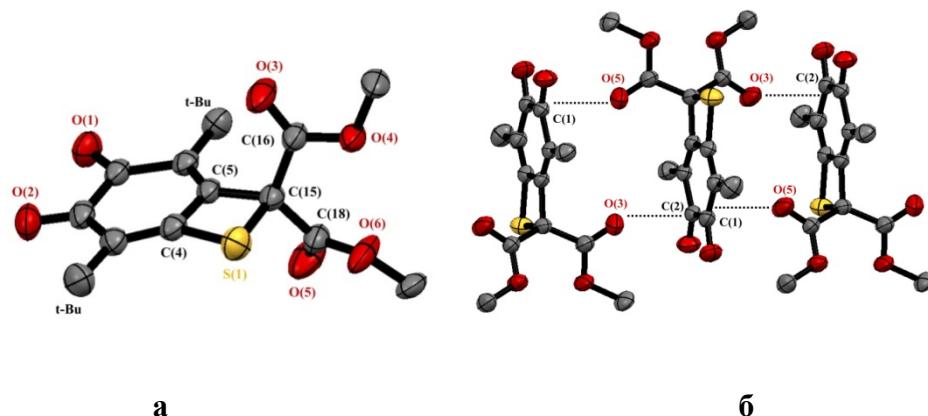


Рисунок 2.3.9. Молекулярное строение (**а**) и фрагмент кристаллической упаковки (**б**) соединения **24**.

Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны для наглядности

В отличие от о-хинонов с аннелированным 1,3-дитиольным циклом, о-хинон **24**, по данным РСА, демонстрирует практически плоское строение бициклического фрагмента (Рисунок 2.3.9.). Среднее отклонение атомов бициклического O₂C₇S-фрагмента от плоскости составляет 0.035 Å. При этом наибольшие отклонения наблюдаются для атомов кислорода (0.070 и 0.052 Å для O(1) и O(2), соответственно) и атома серы (0.054 Å). Аналогичное строение наблюдалось в родственных о-хинонах, содержащих аннелированные четырехчленные гетероциклы CCSC (**16**) и CCSS.

Длины связей в хиноновом фрагменте соединения **24** находятся в хорошем согласии с длинами связей, наблюдаемыми в **16** и **18** (Таблица 2.3.1). Значения валентных углов и длин связей в четырёхчленном тиетном цикле **24** очень близки к тем, которые ранее были обнаружены для аналогичного ацетилацетонового аддукта **16**.

Группы –C(O)OMe в **27** имеют цис-ориентацию, в отличие от –C(O)Me групп в **16**. Также в соединении **27** карбонильные атомы кислорода β-дикетонатных групп развернуты от атома серы, в отличие от **20** и **22**. При этом, внутримолекулярные расстояния S(1)...O(3) и S(1)...O(5) увеличиваются до 3.327(4) и 3.553(3) Å, соответственно. В кристалле соседние молекулы **27** ориентированы таким образом, что расстояния между центром C(1)-C(2) связи одной молекулы и карбонильными атомами кислорода O(3) и O(5) других молекул составляют 3.033 и 2.971 Å, соответственно (Рисунок 2.3.10).

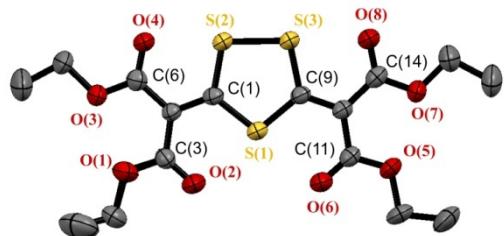


Рис. 2.3.10. Молекулярное строение **27**. Термовые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны для наглядности. Избранные длины связей (\AA) и углы (град) в **7**: S(1)-C(9) 1.750(4), S(1)-C(1) 1.751(4), S(2)-C(1) 1.729(4), S(2)-S(3) 2.0747(15), S(3)-C(9) 1.719(4), O(1)-C(3) 1.311(5), O(1)-C(4) 1.470(6), O(2)-C(3) 1.199(5), O(3)-C(6) 1.329(5), O(3)-C(7) 1.444(6), O(4)-C(6) 1.211(5), O(5)-C(11) 1.326(5), O(5)-C(12) 1.480(6), O(6)-C(11) 1.186(5), O(7)-C(14) 1.326(4), O(7)-C(15) 1.473(5), O(8)-C(14) 1.208(5); C(9)-S(1)-C(1) 101.9(2), C(1)-S(2)-S(3) 100.65(15), C(9)-S(3)-S(2) 100.90(15), C(3)-O(1)-C(4) 116.9(4), C(6)-O(3)-C(7) 115.3(4), C(11)-O(5)-C(12) 106.0(15), C(14)-O(7)-C(15) 115.0(3), O(2)-C(3)-O(1) 122.5(4), O(4)-C(6)-O(3) 120.8(4), O(6)-C(11)-O(5) 117.7(11), O(8)-C(14)-O(7) 121.7(4).

По данным рентгеноструктурного анализа, в соединении **22** и пятичленный гетероцикл, и шестичленное кольцо хинонового фрагмента в значительной степени не плоские (Рисунок 2.3.11). Двугранный угол между плоскостями S(1)C(4)C(5)S(2) и S(1)C(15)S(2) составляет 28.43°. Основные геометрические характеристики хинонового фрагмента в соединении **26** имеют схожие значения с таковыми в соединениях **16** и **18** (Таблица 2.3.1). Все расстояния S-C в **26** хорошо согласуются с ранее опубликованными спиро-1,3-бензодитиольными производными [129-131].

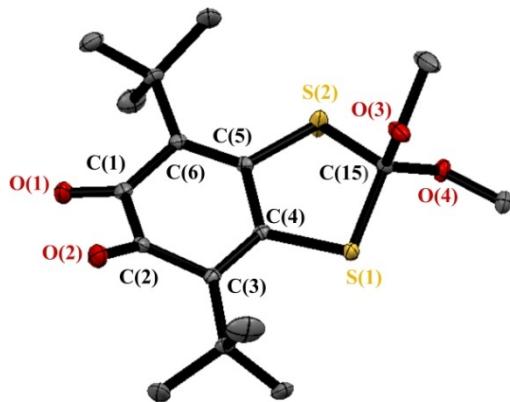


Рисунок 2.2.11. Молекулярная структура соединения **26**. Термовые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны для наглядности. Избранные длины связей (\AA): C(1)=O(1) 1.215, C(2)=O(2) 1.219, O(3)-C(15), 1.383, 1.442, O(4)-C(15) 1.38, 1.444 C(1)-C(6) 1.465 C(1)-

C(2) 1.532, C(2)-C(3) 1.469 C(3)-C(4) 1.362, C(4)-C(5) 1.511, C(5)-C(6) 1.363, S(1)-C(4) 1.744, S(1)-C(15) 1.818, S(2)-C(5) 1.750, S(2)-C(15) 1.822.

Аннелированный к хиноновому кольцу фрагмент в соединении **26** формально можно отнести к классу эфиров тиогликолей. Известно, что гликолевые заместители проявляют донорный эффект [132], понижая акцепторные свойства о-бензохинонов. Для соединения **26** потенциал восстановления заметно отличается от всех остальных о-бензохинонов полученных в данной работе, это подтверждается результатами ЦВА.

Нами была предпринята попытка использовать нашу апробированную методику для получения о-хиона, функционализированного на периферии гексафторацетилацетонатным фрагментом. Предполагалось, что из гексафторацетилацетона будет получен гем-дитиолат, который в последующем будет использован в реакции хиона **3**. (Схема 2.3.11.). Однако, в итоге были получены кристаллы, анализ которых показал, что произошло образование координационного полимера, представляющего собой цепочку из о-хиона **3** и гексафторацетилацетоната натрия. Этот комплекс в растворе легко диссоциируют с образованием исходных соединений.

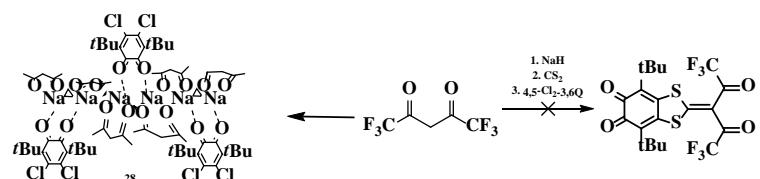


Схема 2.3.11. Взаимодействие hfac с NaH. CS₂ и соединением **3**

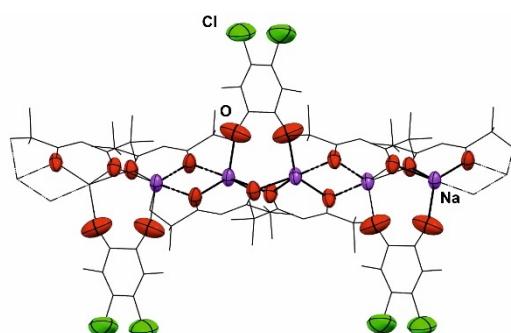


Рисунок 2.3.12. Молекулярная структура соединения **28**. Термовые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода, фтора не показаны для наглядности. Избранные длины связей (Å):

C=O 1.200, 1.208, O–Na 2.320

Стоит отметить, что при проведении реакции в таких растворителях как, ДМФА и ДМСО, даже при использовании сильных оснований, не приводит к образованию гем-дитиолата (Схема 2.3.12).

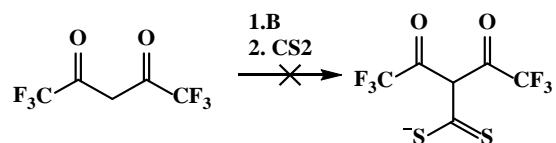


Схема 2.3.12 Взаимодействие hfac с сероуглеродом.

2.4. Получение о-бензохинонов на основе ароматических гем-дитиолатов

Другим интересным направлением по функционализации о-бензохинонов 1,3-дитиольным циклом является получение молекул, обладающих протяженной π -электронной системой. Для подобной функционализации 1,3-дитиольного фрагмента в качестве возможных вариантов можно рассмотреть арильные и конденсированные ароматические соединения.

Фенолы **A** (схема 2.4.1.) благодаря возможности существования таутомерной формы **B** также могут быть рассмотрены как аналоги соединений с активной метиленовой группой, и, соответственно, значит, могут быть использованы как синтоны при получении гем-дииолатов.

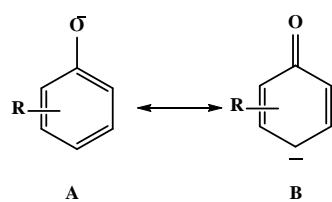


Схема 2.4.1. Резонансные формы фенолов

Соединение **29** было выделено как продукт реакции соединения **3** с гем-дитиолом, полученным из CS_2 и 2,6-ди-трет-бутилфенола. Выход конечного продукта - 45%. Кроме продукта **29** из реакционной смеси также был выделен дифенохинон **30** (Схема 2.4.2). Его образование уже наблюдали ранее в аналогичных условиях [133]. Ещё один продукт реакции возникает в результате окисления гем-дитиолата до тритиолана **31**. Тритиолан был выделен из реакционной смеси при помощи колоночной хроматографии и охарактеризован методом ЯМР, ИК-спектроскопии, а также проведена хромато-масс спектрометрия, по данным которой был найден молекулярный ион с массой 527, соответствующий соединению **31**.

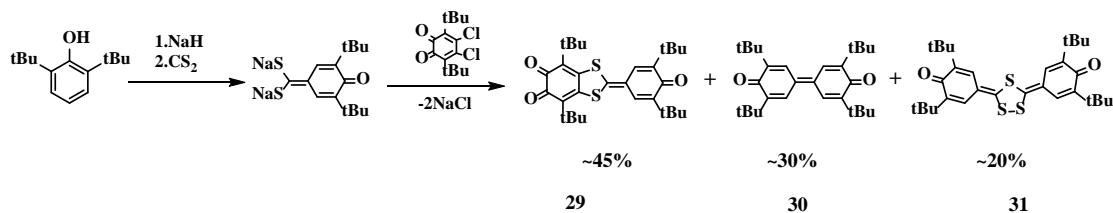


Схема 2.4.2. Получение соединения **29**

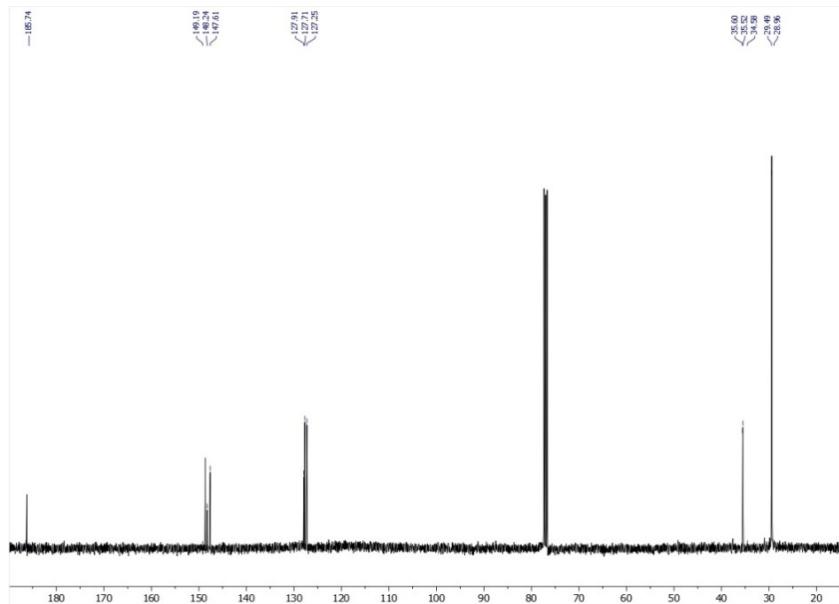


Рисунок 2.4.1. Спектр ^{13}C -ЯМР (6) соединения 31

Продукт 29 содержит п-хиноидный фрагмент на периферии молекулы (Рисунок 2.4.2.). Двойная связь, соединяющая 1,3-дитиол и периферические п-хиноидные кольца, обеспечивает жесткую и почти плоскую структуру для молекулы 29. Очень похожее геометрическое строение молекулы наблюдалось для линейно сопряженной триады о-хинон-п-фенилен расширенный тетратиафульвален-о-хинон [120].

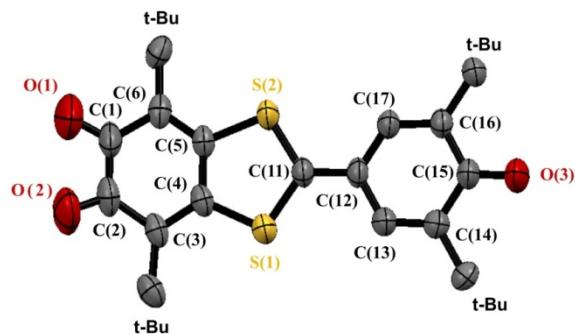


Рисунок 2.4.2. Молекулярная структура соединения 29. Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны для наглядности. Избранные длины связей (\AA): C(1)=O(1) 1.220, C(2)=O(2) 1.224, C(1)-C(2) 1.51, C(1)-C(6) 1.480, C(2)-C(3) 1.487, C(3)-C(4) 1.365, C(5)-C(6) 1.366, C(4)-C(5) 1.488, C(4)-S(1) 1.744, C(5)-S(2) 1.748, C(11)-S(1) 1.730, C(11)-S(2) 1.722, C(11)-C(12) 1.381, C(15)=O(3) 1.229.

Среди ароматических соединений, обладающих активными атомами водорода, можно выделить производные флуорена. Флуорен и его производные перспективны при создании фото-, хемо-сенсоров, а также в нелинейной оптике [134-140].

о-Хинон, содержащий флуореновый фрагмент на периферии, получали, используя синтетическую схему, апробированную ранее на примере 1,3-дикетонатных производных. Сначала синтезировали гем-дитиолат, используя флуорен как СН-кислоту, а затем гем-дитиолат использовали в реакции с о-хиноном **3**. Весь процесс проводили последовательно, без выделения промежуточных продуктов. Выход конечного соединения **32** составляет от 15 до 40% (Схема 2.3.4). Полученный продукт **32** был охарактеризован методами ИК, ЯМР и РСА. Низкий выход связан с рядом причин: гетерогенность второй стадии депротонирования и низкий выход гем-дитиолата, окисление гем-дитиолата до тритиоланового производного. Для депротонирования флуорен кипятили вместе с металлическим калием в диметоксиэтане в течение нескольких часов. После окончания реакции из реакционной смеси был выделен желтый осадок, не растворимый в органических растворителях. В работе Тобиаса Воллграфа описан тритиолан [141], полученный при окислении натриевой соли флуорен дитиокарбоновой кислоты (Схема 2.4.4). Авторы описывают тритиолан как желтые кристаллы. Поскольку образование тритиолановых производных в случае реакции гем-дитиолов с о-хинонами также наблюдается, можно предположить, что желтый порошок — это тритиолановое производное **33**.

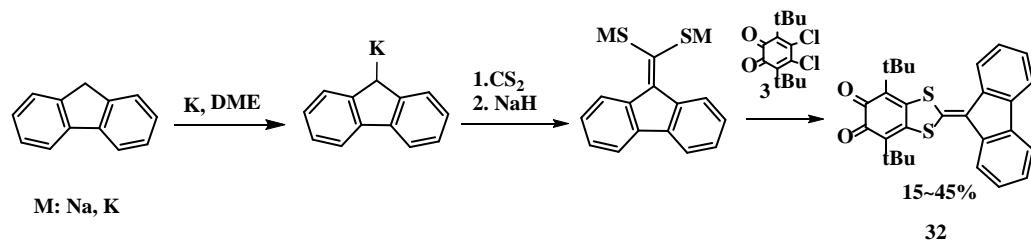


Схема 2.4.3. Получение соединения **32**

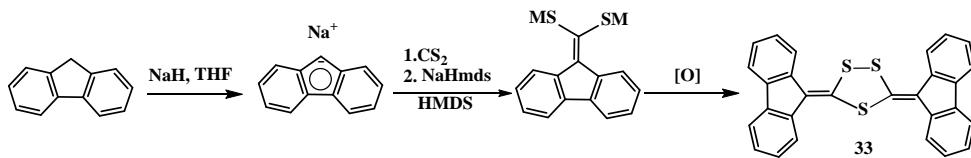


Схема 2.4.4. Образование тритиоланового производного **33**

Увеличить выход целевого продукта удалось, применив иной синтетический подход. На первой стадии в качестве депротонирующего агента был выбран n-BuLi, что способствует гомогенности этой реакции и увеличению выхода (Схема 2.4.4.). На второй стадии взаимодействие с сероуглеродом не привело к выпадению осадка из диэтилового эфира. Образовавшуюся литиевую соль дитиокарбоновой кислоты смешали с 4-хлор-3,6-ди-трет-

бутил-о-бензохиноном (**2**). По окончанию реакции продукт был выделен с помощью колоночной хроматографии с выходом около 70%.

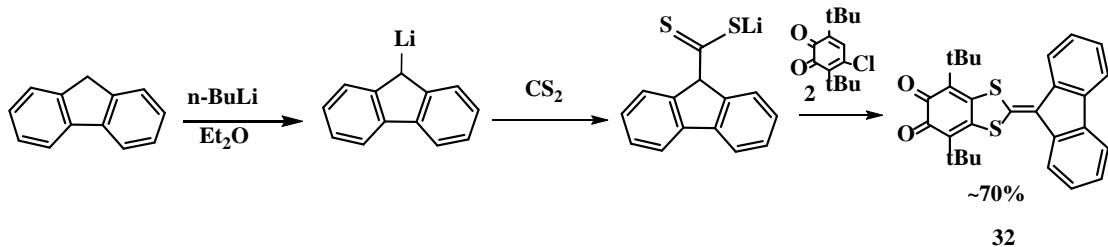


Схема 2.4.4. Получение соединения **32** с использованием n-BuLi

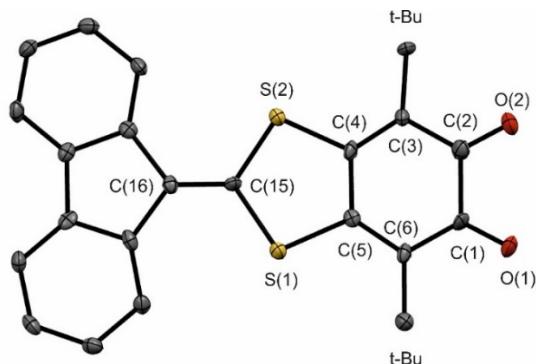


Рисунок 2.4.3. Молекулярная структура соединения **32**. Термовые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны для наглядности. Избранные длины связей (Å): C(1)=O(1) 1.213, C(2)=O(2) 1.214, C(1)-C(2) 1.529, C(2)-C(3) 1.473, C(1)-C(6) 1.475, C(3)-C(4) 1.369, C(5)-C(6) 1.359, C(4)-C(5) 1.497, C(4)-S(1) 1.75, C(5)-S(2) 1.75, C(15)-S(1) 1.737, C(15)-S(2) 1.746, C(15)-C(16) 1.35.

По данным PCA, (Рисунок 2.4.3) о-бензохиноновый фрагмент в молекуле соединения **32** имеет искажения в кольце, типичные для пространственно-затрудненных о-бензохинонов. Двугранный угол между плоскостью флуоренового фрагмента и плоскостью о-бензохинона оставляет 12.4° .

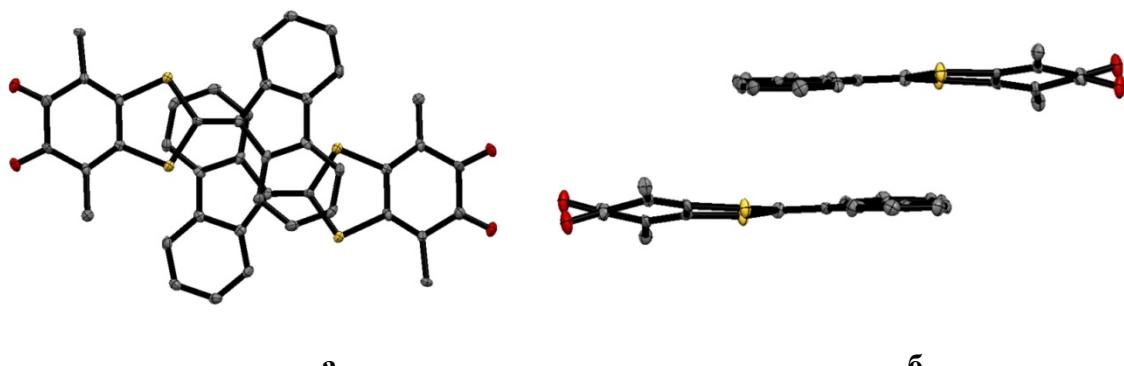


Рисунок 2.4.4. Фрагмент кристаллической упаковки соединения **32**. Термовые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны для наглядности. Атомы водорода не показаны для наглядности.

Соседние молекулы в кристалле **32** располагаются параллельно друг другу и немножко смещены по длинной оси молекулы (Рис.2.4.4. б). Расстояние между плоскостями молекул составляет 3.498 Å, однако расстояние между центрами флуореновых фрагментов равно 4.436 Å, расстояние между 1,3-дитиольными циклами 5.739 Å, что говорит об отсутствии π—π стекинга между соседними молекулами.

4,5-диазафлуорен (DAFH₂) используется в координационной химии в качестве лиганда для получения комплексов, обладающих люминесцентными свойствами [142; 143]. Попытка объединения в одной молекуле о-хиноновой и диазафлуореновой координационных функций нам представляется представляется весьма перспективной. Метод, описанный на схеме 2.4.4, был использован для получения о-хинона, аннелированного диазафлуореновым фрагментом (схема 2.4.5). Ввиду низкой растворимости DAFH₂ в диэтиловом эфире, в качестве растворителя был использован THF. По окончанию реакции продукт **34** был выделен при помощи колоночной хроматографии с выходом порядка 50%. Хинон **34** был охарактеризован методами ИК, УФ, ЭПР и ЯМР спектроскопии.

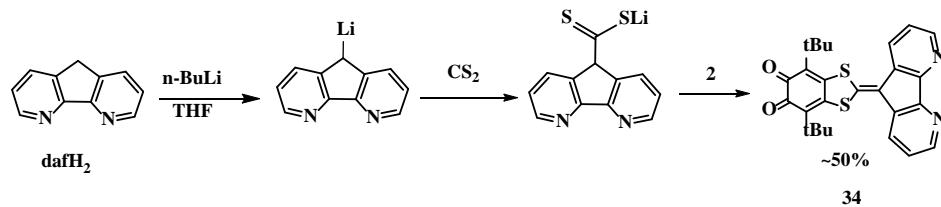


Схема 2.4.5. Получение о-хинона, аннелированного диазафлуореновым фрагментом

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

Поскольку о-хиноны являются лигандами переменной валентности, электрохимические свойства являются одной из важнейших характеристик этого класса соединений. Функционализация о-хинона **1** 1,3-дитиол-2-илиденовым фрагментом отражается на его редокс-свойствах. Электрохимические характеристики интересны при получении и изучении свойств комплексов переходных металлов, включающих эти о-хиноновые лиганды. Очевидно, что варьирование функциональных групп во втором положении 1,3-дитиольного цикла способно изменять редокс-свойства молекулы. Оценку электрохимических свойств полученных о-хинонов проводили методом ЦВА в ацетонитриле, с использованием хлорсеребряного электрода сравнения.

Первый потенциал восстановления для всех полученных соединений является обратимым одноэлектронным переходом Q/SQ^- . По данным ЦВА (таблица 2.5.1) все полученные соединения являются более сильными акцепторами по сравнению с 3,6-ди-трет-бутил-о-бензохиноном **1**. Наиболее электроноакцепторными соединениями являются **31** ($E_1 = -0.16$ В) и **13** ($E_1 = -0.17$ В), такое высокое значение окислительного потенциала проявляется в пониженной устойчивости о-бензохинона **13**: при хранении наблюдается его медленное восстановление до соответствующего пирокатехина. Остальные о-бензохиноны, обсуждаемые в данной работе, проявляют достаточную стабильность при хранении как в твёрдой фазе, так и в растворе.

Таблица 2.5.1. Данные ЦВА для о-хинонов. (5×10^{-3} М), растворитель - CH₃CN, В = 0.1 V/s, 0.1 M NBu₄ClO₄, Ag/AgCl/KCl .

* растворитель CH₂Cl₂ В = 0.1 V/s, 0.1 M NBu₄ClO₄, Ag/AgCl/KCl .

№	Соединение	$E^{1/2}$ Red	№	Соединение	$E^{1/2}$ 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*

Введение в молекулу о-хинона фрагмента dmit (о-хинон 8) смещает первый потенциал восстановления в анодную область относительно соединения 1 на 0.12 В. Стоит отметить, что замена тиокарбонильной группы в 1,3-дитиольном цикле на карбонильную не оказывает

влияния на редокс-свойства диоксоленового фрагмента. Так, первый потенциал ионизации для соединений **8** и **11** составляет -0.38 В, соответственно (Рисунок 2.5.1).

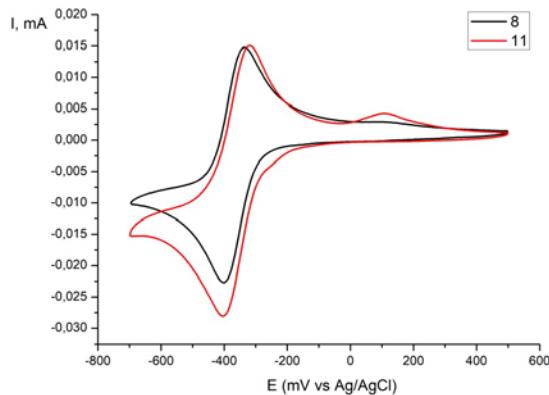


Рисунок 2.5.1. Кривые ЦВА соединений **8** и **11**. $C=5 \times 10^{-3}$ М, растворитель CH_3CN $V=0.1$ В/с, 0.1 М NBu_4ClO_4 , $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$

Для нескольких синтезированных о-хинонов наряду с редокс-процессами, локализованными на диоксоленовой части молекулы, наблюдаются дополнительные процессы, связанные с изменением редокс-состояния присоединённого фрагмента. Так, для соединения **13** помимо двух квазиобратимых волн при -0.17 В и -0.89 В, характерных для переходов Q/SQ^- и $\text{SQ}^-/\text{Cat}^{2-}$ наблюдается дополнительная волна с потенциалом $E= -1.85$ В, которая, предположительно, относится к восстановлению малононитрильного фрагмента (Рисунок 2.5.2. (а)). Для соединения **15** -0.31 В и -0.92 В в катодной области мы также наблюдаем дополнительный потенциал восстановления при $E= -1.92$ В (Рисунок 2.5.2. (б)).

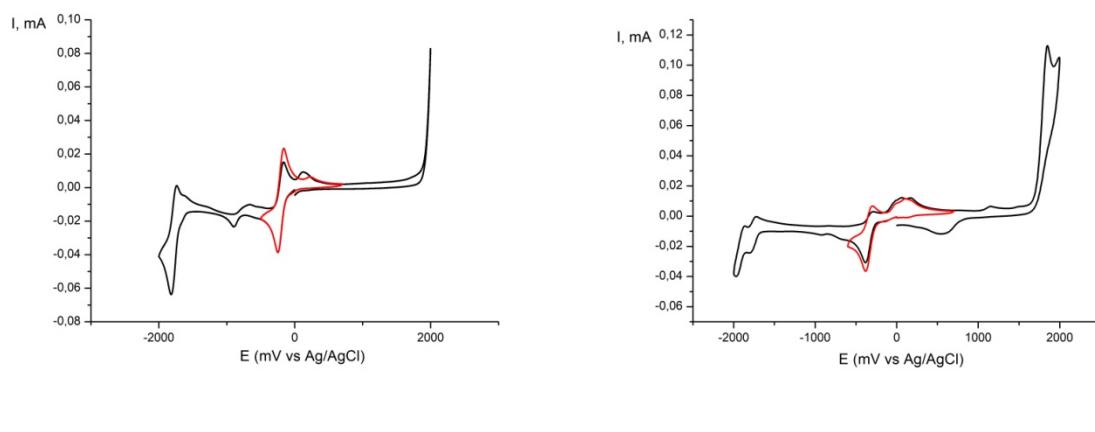


Рисунок 2.5.2. кривые ЦВА соединений **13** (а) и **15** (б) $C=5 \times 10^{-3}$ М, растворитель CH_3CN $V=0.1$ В/с, 0.1 М NBu_4ClO_4 , $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$

В случае β -дикетонатных производных значение первого потенциала восстановления зависит от заместителя в β -дикетонатном фрагменте. По данным ЦВА, замена $-\text{CH}_3$ группы на $-\text{Ph}$ сдвинула первый потенциал восстановления в анодную область на 0.01 В (Рисунок 2.5.3.). При замене $-\text{CH}_3$ фрагмента на $-\text{OAlk}$ потенциал Q/SQ^- смещается в катодную область почти на 0.1 В, что свидетельствует о снижении акцепторных свойств о-бензохинона. Стоит отметить, что замена $-\text{OMe}$ группы на $-\text{OEt}$ не оказывает существенного влияния на потенциал Q/SQ^- , оба соединения **22** и **23** восстанавливаются при $E = -0.39$ В.

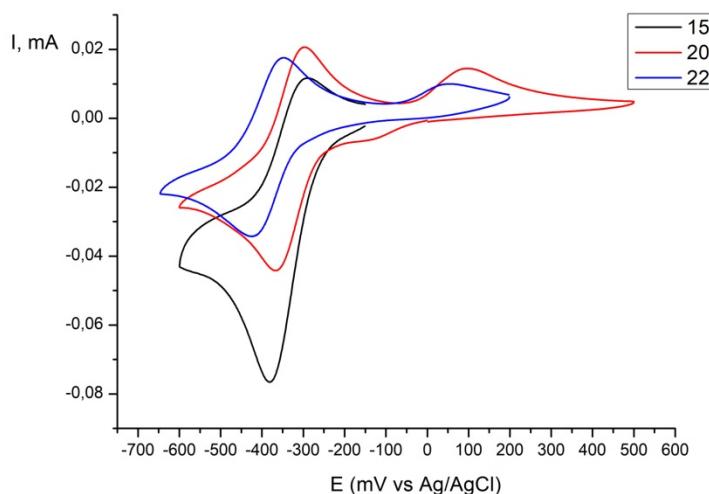


Рисунок 2.5.3. кривые ЦВА соединений **15**, **20**, и **22**. $C=5 \times 10^{-3}$ М, растворитель CH_3CN $V=0.1$ В/с, 0.1 М NBu_4ClO_4 , $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$

Поскольку **29** имеет единую сопряженную π -систему, при восстановлении о-бензохинона до семихинолята возможно существование молекулы в двух граничных резонансных формах (схема 2.5.1), поэтому отнести значения потенциалов к восстановлению конкретного фрагмента представляется затруднительным.

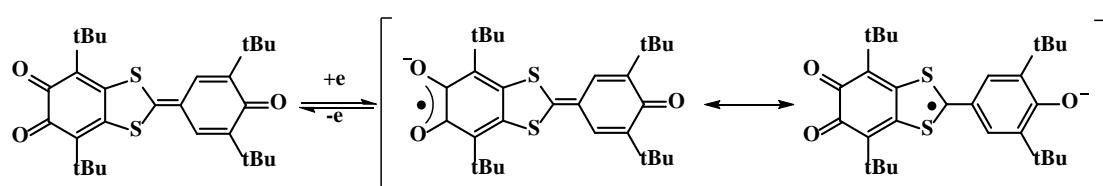


Схема 2.5.1. Одноэлектронное восстановление соединения **29**

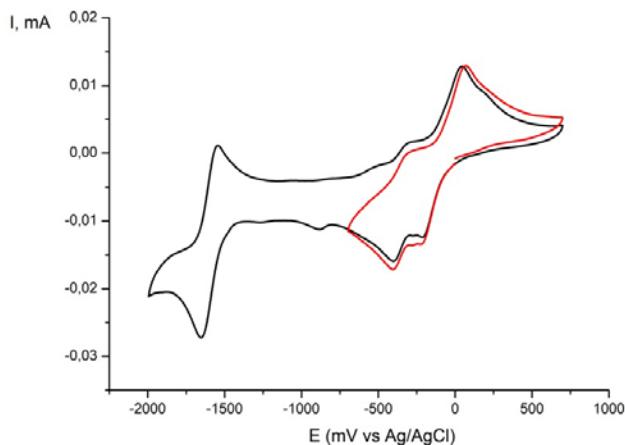


Рисунок 2.5.4. кривые ЦВА соединения **29**. $C=5 \times 10^{-3}$ М, растворитель CH_3CN В =0.1 V/s, 0.1 М NBu_4ClO_4 , $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$

Разница между первым и вторым потенциалом (0.21 В) существенно меньше, чем разница между первым и вторым потенциалом о-бензохинонов, не содержащих дополнительных редокс-групп. Объяснение этому факту является, то, что, в процессе восстановления участвует сразу вся сопряжённая π -система, содержащая о-хиноновое и п-хиноидное кольца. Аргументом в пользу этой гипотезы является тот факт, что редокс-активность о-хинонов и п-хинометидных структур проявляется в одном и том же диапазоне электрохимических величин [144].

Интересно отметить, что для соединения **26**, которое содержит четвертичный атом углерода в 1,3-дитиольном кольце потенциал восстановления Q/SQ^- оказался ниже, чем у соединения **1**. По своему значению он близок к алкокси производным о-бензохинона [132].

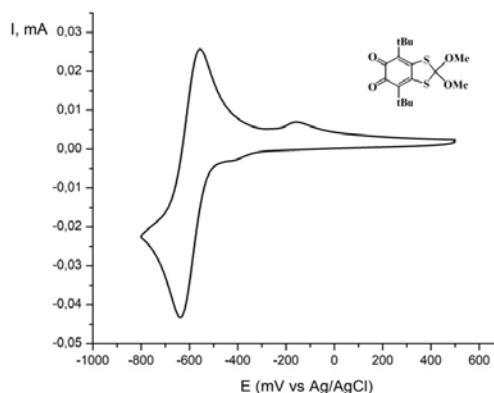


Рисунок 2.5.5. кривые ЦВА соединения **26**. $C=5 \times 10^{-3}$ М, растворитель CH_3CN В =0.1 V/s, 0.1 М NBu_4ClO_4 , $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$

Соединение **16** по данным ЦВА имеет две обратимых волны восстановления, типичных для стерически экранированных о-бензохинонов. Тиетный фрагмент, аннелированный к о-бензохинону практически не изменил акцепторность молекулы по сравнению с хиноном **1**. Дополнительных пиков восстановления, локализованных на 1,3-дикетонатном фрагменте, как в случае **15**, обнаружено не было. Возможно, они находятся за пределами электрохимического окна.

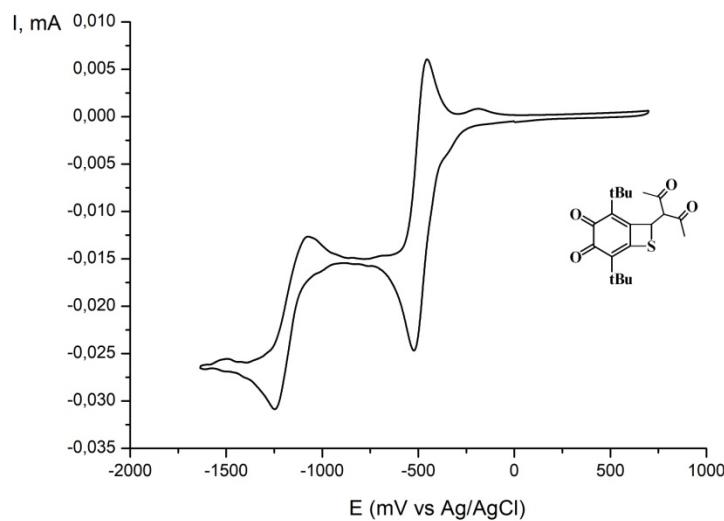


Рисунок 2.5.6. кривые ЦВА соединения **16**. C=5 × 10⁻³ M, растворитель CH₃CN B =0.1 V/s, 0.1 M NBu₄ClO₄,. Ag/AgCl/KCl

По данным таблицы 2.5.1. видно, что введение 1,3-дитиольного фрагмента в молекулу о-хинона **1** смещает потенциал восстановления в анодную область. Исключение составляет соединение **26**, у которого атом углерода в 1,3-дитиольном цикле имеет sp³ гибридизацию. Потенциал восстановления о-бензохинонов зависит от заместителя во втором положении 1,3-дитиольного фрагмента. Фрагменты dmit и dmio также смещают потенциал восстановления в анодную область.

Полученные о-бензохиноны были исследованы методом спектроскопии поглощения в видимом и УФ диапазоне. В видимой области для всех этих о-бензохинонов наблюдаются две широкие интенсивные полосы поглощения в диапазонах 380-400 нм и 520-600 нм, относящиеся к π→π* и n→π* переходам, соответственно (таблица 2.5.2). Значения коэффициентов экстинкции (ε, таблица 2.5.2) в 5-7 раз, а в некоторых случаях на порядок выше значений, наблюдавшихся для ранее полученных о-бензохинонов [145]. Так, например, полосы поглощения с λ_{max} = 410 и 598

нм в 3,6-ди-трет-бутил-о-бензохиноне (**1**) характеризуются значениями $\varepsilon = 2200$ и $50 \text{ моль}^{-1} \text{ л см}^{-1}$.

Таблица 2.5.2. Полосы поглощения соединений **1-34** в ацетонитриле.

Соединение	λ_{\max} , нм (ε , моль $^{-1}$ л см $^{-1}$)		
1		415(2500)	584(100)
3		395(11200)	600(320)
4		445(2000)	585(570)
8		388(14100)	
11		430 (4800)	
13	305(9300)/ 320(9400)	400(10300)	567(600)
15	318(8600)	425(13400)	588(500)
16	306(6400)	447(3400)	564(400)
20	335 (21100)	425 (22500)	602 (100)
21	296 (15200)	409 (14400)	600 (40)
22	300 (18800)	412 (15900)	590 (190)
29	390 (22200)	404 (23000)	512 (15400)
32	352 (15400)	355 (16500)	505(10400)
34	340 (12180)	358 (10300)	480(6000)

По данным электронной спектроскопии большинство полученных соединений имеют высокие значения ε для полос поглощения в УФ области. В видимом диапазоне длин волн высокие значения ε имеют соединения, которые содержат циклические ароматические заместители (**29-34**) во втором положении 1,3-дитиольного цикла.

2.6 Исследование восстановленных комплексов о-бензохинонов методом ЭПР

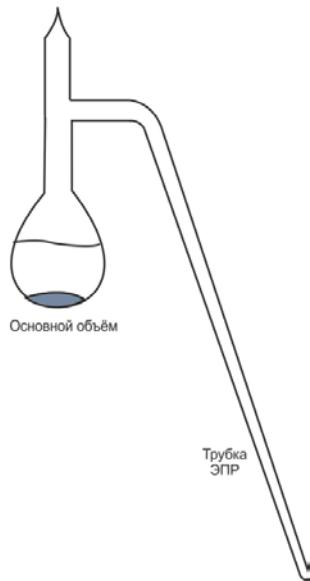


Рисунок 2.6.1. Ампула регистрации спектров ЭПР.

Подобно другим стерически затрудненным о-хинонам, хиноны, синтезированные в ходе выполнения данной работы, могут претерпевать два последовательных одноэлектронных восстановления в растворе. Своеобразным стандартом при оценке свойств новых хинонов как лигандов является получение семихинолятов щелочных металлов, таллия и карбонила марганца. (Схема 2.6.1.).

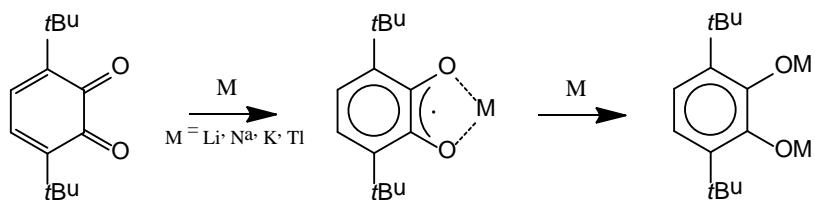


Схема 2.6.1 Восстановление о-бензохинонов щелочными металлами и таллием.

Парамагнитные семихиновые производные изучены в растворе методом ЭПР-спектроскопии; параметры их изотропных спектров ЭПР приведены в таблице (Приложение 2). Измеренные значения констант СТВ скорректированы после построения модельных спектров ЭПР.

Поскольку в о-хиноне **4** отсутствуют магнитные ядра, находящиеся во взаимодействии с π -электронной системой, в спектрах ЭПР его парамагнитных комплексах характерные константы СТВ можно наблюдать только на ядрах металлов. Так, продукт взаимодействия **4** с

$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ имеет спектр, состоящий из шести линий равной интенсивности, что соответствует расщеплению неспаренного электрона на ядре марганца ^{55}Mn ($S = 5/2$) (Рисунок 2.6.2).



Рисунок 2.6.2. спектр семихинолята лития соединения **4**. Толуол, 293К (синий); симулированный (красный). $g=2.0052$, $a(\text{Mn})=7.3[\text{Гc}]$

Моновосстановленные марганцевые производные о-хинонов **8** и **11** имеют спектры ЭПР, аналогичные спектру комплекса о-хинона **4** с $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$. Параметры спектров ЭПР: $g=2.0030$ $a_m=7.97$ [Гc] для о-семихинонового комплекса **35**; $g=2.0037$ $a_m=8.00$ [Гc] для о-семихинонового комплекса **36**.

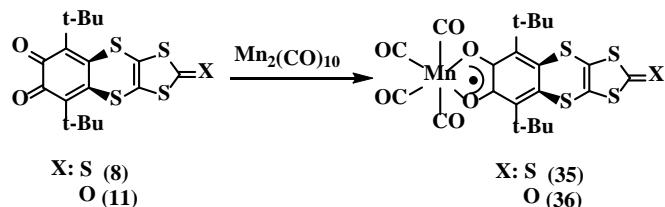


Схема 2.6.2. Восстановление хинонов **8** и **11** карбонилом марганца

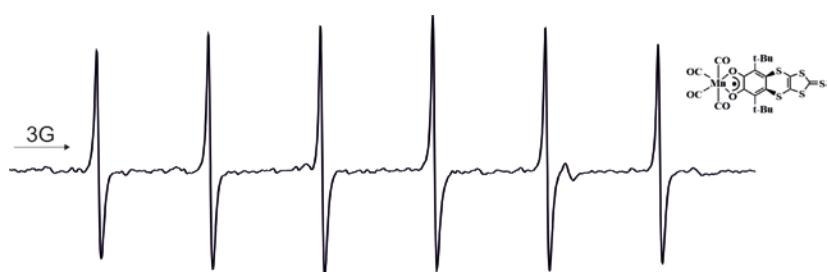


Рисунок 2.6.3. ЭПР спектр комплекса **35**. в Толуол, 293К. $g=2.0030$, $a(\text{Mn})=7.97$ [Гc]



Рисунок 2.6.3. ЭПР спектр комплекса **36**. Толуол, 293К. $g=2.0037$, $a(\text{Mn})=8.00$ [Гc]

Известно, что комплексы $\text{SQMn}(\text{CO})_4$ могут взаимодействовать с фосфинами. Фосфин легко замещает одну из карбонильных групп в координационной сфере комплекса, занимая апикальное положение относительно плоскости семихинонового лиганда [146]. После добавления PPh_3 к растворам карбонильных марганцевых комплексов **35** и **36** мы увидели, что спектр ЭПР представляет собой суперпозицию двух сигналов. Характер СТВ обоих сигналов соответствовал семихиноновому аддукту, содержащему в координационной сфере одно ядро марганца ^{55}Mn и одно ядро фосфора ^{31}P . Мы полагаем, что причина возникновения двух различных сигналов связана с особенностями геометрического строения о-хинонов **8** и **11**. Дело в том, что из-за излома плоскости шестичленного дитиольного цикла по линии, соединяющей атомы серы, эти хиноны обладают существенной асимметрией относительно плоскости диоксоленового сайта молекулы. При апикальном расположении фосфинового лиганда в комплексе с марганцем возможны две ориентации семихинонового лиганда: с цис- и транс-изгибом периферического серосодержащего фрагмента относительно фосфинового лиганда (схема 2.6.3), что, в свою очередь, должно отражаться на величинах констант СТВ в спектре ЭПР.

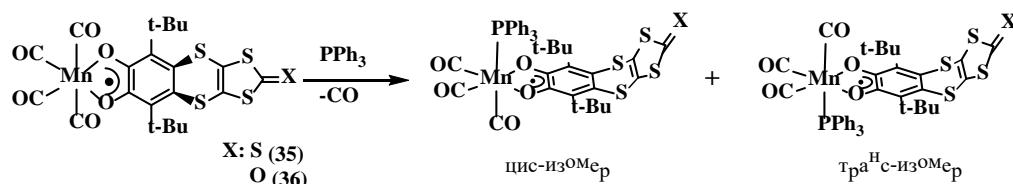


Схема 2.6.3. Взаимодействие комплексов **35** и **36** с PPh_3

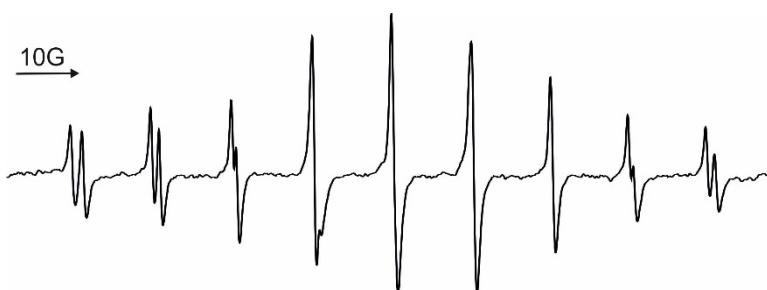


Рисунок 2.6.4. ЭПР спектр семихинолята $\text{Mn}(\text{CO})_3\text{PPh}_3$ соединения **8**. Толуол, 293 К. $g=2.0028, 2.0037$, $a(\text{Mn})=12.1, 12.5 \text{ [Гс]}$, $a(\text{P})=37.15, 38.88$.

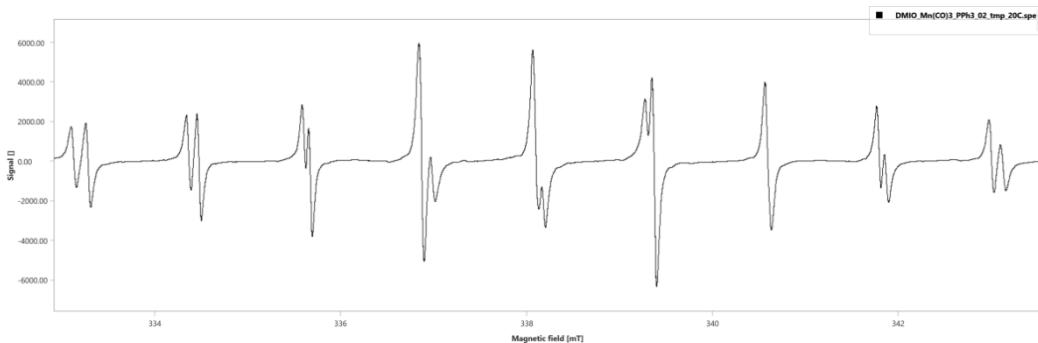


Рисунок 2.6.5. ЭПР спектр семихинолята $\text{Mn}(\text{CO})_3\text{PPh}_3$ соединения **11**. Толуол, 293 К. $g=2.0028, 2.0037$, $a(\text{Mn})= 11.86, 12.38$ [Гс], $a(\text{P})=36.83, 39.16$.

Примечательно, что для о-семихинолятов 1,3-дитиол-2-илиденовых производных о-хинонов наблюдается расщепление спиновой плотности за счет расщепления неспаренного электрона на магнитных ядрах ^1H и ^{14}N функциональных групп, находящихся во втором положении 1,3-дитиольного цикла, как например, в случае литиевых о-семихинолятов соединений **13**, **15** и **31** (Рисунки 2.5.2, 2.5.3., 2.5.5).

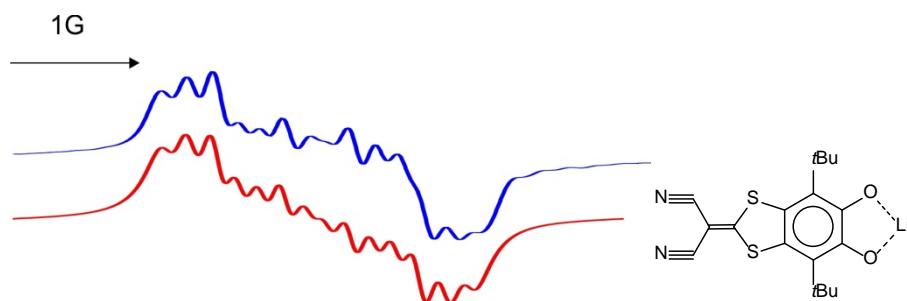


Рисунок 2.6.6. ЭПР спектр семихинолята лития соединения **13**. ТГФ, 293К (синий); симулированный (красный). $g=2.0041$, $a(\text{N})= 0.17$ [Гс], $a(^7\text{Li}/^6\text{Li}) = 0.47/0.18$ [Гс]

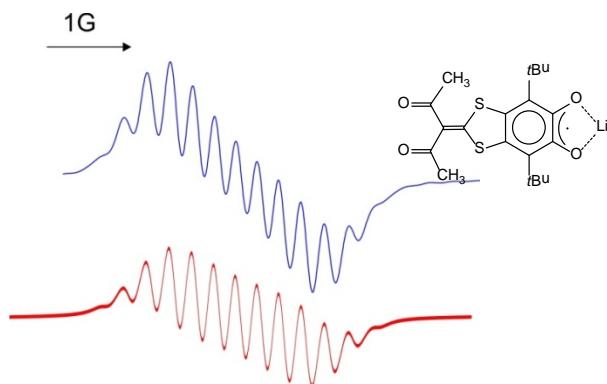


Рисунок 2.6.7. ЭПР спектр семихинолята лития соединения **15**. ТГФ, 293К (синий); симулированный (красный). $g=2.0040$, $a(2x\text{CH}_3)= 0.28$ [Гс], $a(^7\text{Li}/^6\text{Li}) = 0.52/0.20$ [Гс]

В случае моновосстановленных производных о-семихинона **16**, их спектры ЭПР по мультиплетности аналогичны спектрам моновосстановленных производных о-хинона **15**, но

значение констант сверхтонкого расщепления на протонах метильных групп ацетилацетонатного фрагмента (0.17 Гс для семихинолята калия) меньше чем в **15** (0.31 Гс для семихинолята калия). Это можно объяснить тем фактом, что в отличие от **15**, ацетилацетонатный фрагмент в **16** практически перпендикулярен плоскости семихинонового кольца, что не способствует делокализации спиновой плотности на метильных группах.

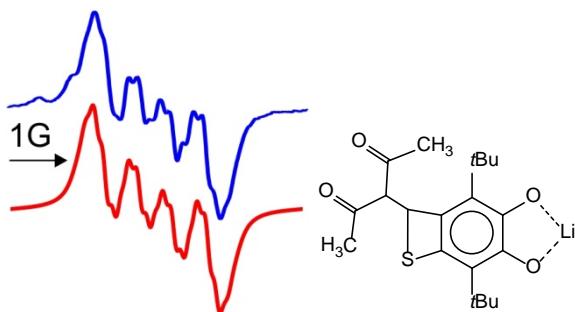


Рисунок 2.6.8. ЭПР спектр семихинолята лития соединения **16**. ТГФ, 293К (синий); симулированный (красный). $g=2.0041$, $a(2x\text{CH}_3)=0.15\text{ [Гс]}$, $a(^7\text{Li} / ^6\text{Li})=0.58/0.23\text{ [Гс]}$

Исследование методом ЭПР моновосстановленных производных о-хиона **29** также подтверждает делокализацию спиновой плотности на периферию лиганда. В спектрах ЭПР в растворе наблюдаются константы сверхтонкого взаимодействия с протонами п-фениленового цикла. Значения констант весьма чувствительны к природе металлофрагмента в хелатирующем диоксоленовом сайте. Для металлов, склонных к высокой ионности связи, наблюдаются меньшие величины констант СТВ (Приложение 2).

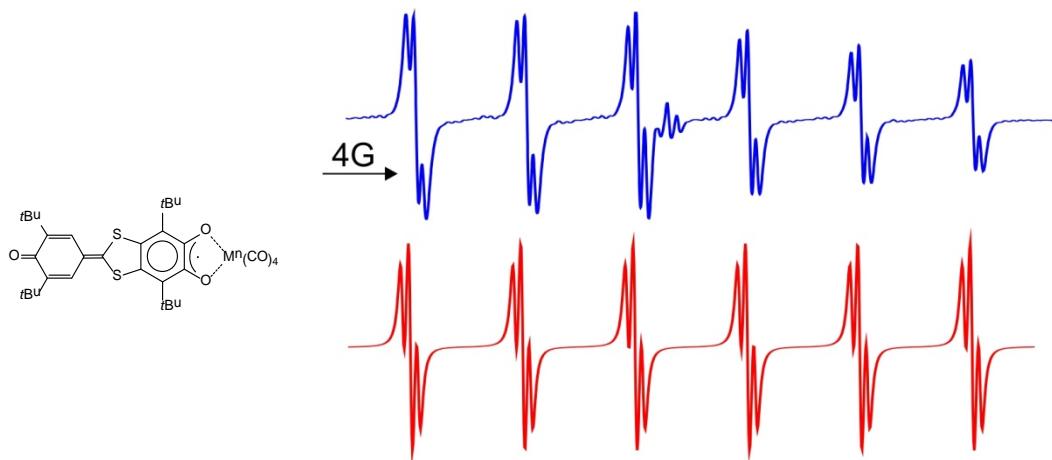


Рисунок 2.6.9. ЭПР спектр семихинолята $\text{Mn}(\text{CO})_4$ соединения **29**. Толуол, 293К (синий); симулированный (красный). $g=2.0048$, $a(2x\text{H})=0.44\text{ [Гс]}$, $a(\text{Mn})=6.02\text{ [Гс]}$

Для моновосстановленных производных о-хиона **32** должно наблюдаться СТВ неспаренного электрона с четырьмя парами разных типов протонов флуоренового фрагмента. По литературным данным, у флуорена и его производных величины констант СТВ на атомах

водорода флуореновой группы в анион-радикальном состоянии не превышают 0.2 Гс [147-149]. Теоретически ЭПР спектр о-семихинолята калия соединения **32** должен представлять собой триплет тройников тройников тройников (81 линия). Однако, из-за того, что электрон преимущественно локализован не во флуореновом фрагменте, значения констант СТВ для некоторых атомов водорода не превышают ширины линии, поэтому экспериментальный спектр разрешается не полностью (Рисунок 2.6.8).

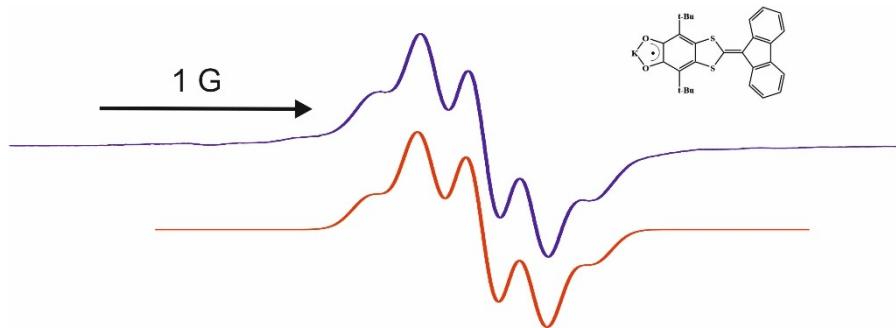


Рисунок 2.6.10. ЭПР спектр семихинолята калия соединения **32**. ТГФ, 293К (синий); симулированный (красный). $a(H)=0.3$ [Гс], $a(H)=0.08$ [Гс], $a(H)=0.31$ [Гс], и $a(H)=0.06$ [Гс]

В ЭПР спектре о-семихинолята калия соединения **34** (рисунок 2.6.11.) величины констант СТВ для атомов водорода и азота диазафлуоренового фрагмента также не превышают ширины линии. Наблюданная ширина линии на половине высоты составляет 0.9 Гс

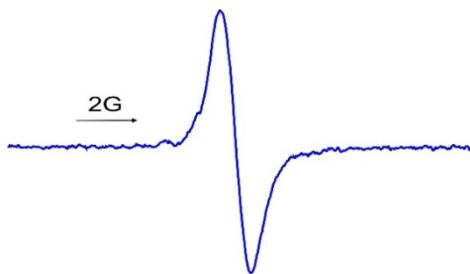


Рисунок 2.6.11. ЭПР спектр семихинолята калия соединения **34** в растворе ТГФ при 293К

В заключение можно сказать, что данные ЭПР спектроскопии согласуются с результатами электрохимических исследований и данных РСА. При восстановлении о-хинонов до SQ формы наблюдается СТВ неспаренного электрона с магнитными ядрами, находящимися на периферии молекулы. Это подтверждает возможность делокализации спиновой плотности по всему скелету сопряженного лиганда.

2.7 Получение комплексов на основе синтезированных о-бензохионов

В рамках изучения координационных способностей о-хинонов, аннелированных 1,3-дитиольным циклом, нами был синтезирован ряд металлокомплексов, содержащих эти хиноны в качестве лигандов. В данной главе представлены металлокомплексы для которых был проведен рентгеноструктурный анализ.

Бис(о-семихиноновый) шестикоординационный комплекс никеля (II) (**37**) был получен по реакции окислительного присоединения карбонила никеля к хинону **4** в тетрагидрофуране. Препаративно реакцию проводили путём медленной диффузии $\text{Ni}(\text{CO})_4$ в насыщенный раствор соединения **4** в ТГФ. По окончанию реакции продукт выпал в виде коричнево-зеленых монокристаллов пригодные для РСА.

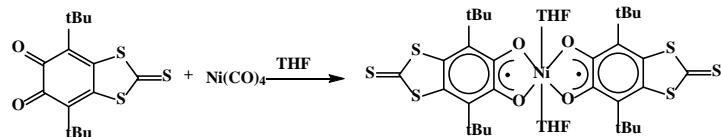
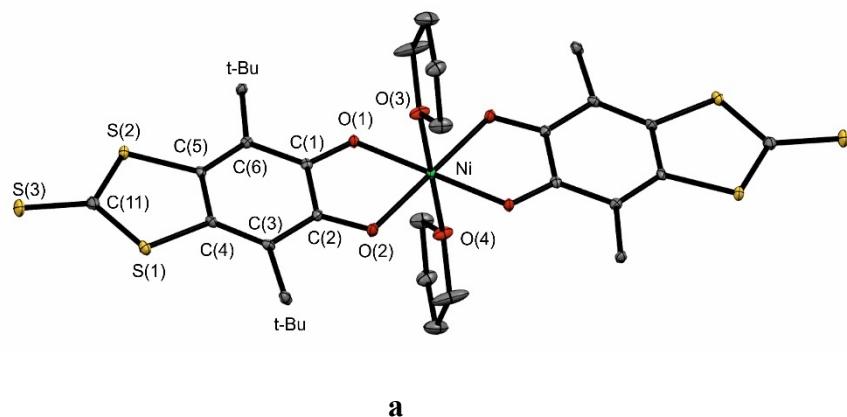
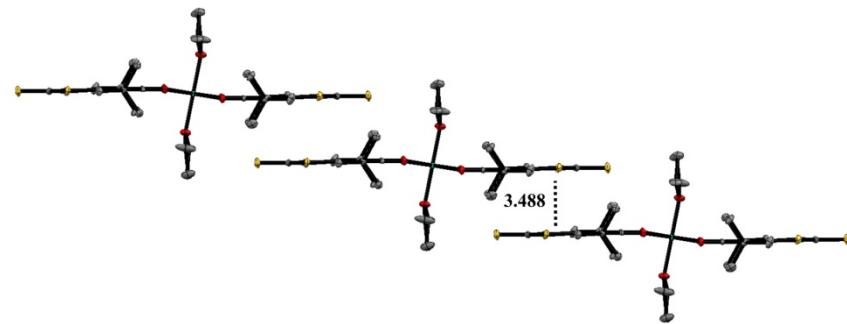


Схема 2.7.1. Взаимодействие о-хинона **4** с карбонилом никеля

Согласно полученным данным, атом никеля в молекуле комплекса находится в искаженном октаэдрическом окружении. Межатомные расстояния Ni-O составляют 2.00 Å, а длины связи C-O диоксоленового фрагмента 1.274 Å, что характерно для анион-радикальной формы лиганда [150] (Рисунок 2.7.1. (а)).





6

Рисунок 2.7.1 Молекулярное строение (а) и фрагмент кристаллической упаковки (б) соединение 36. Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны для наглядности. Избранные длины связей (Å): Ni(1)-O(1) 2.0101(16), Ni(1)-O(2) 2.0011(15), Ni(1)-O(3) 2.0948(17), Ni(1)-O(4) 2.0948(17), C(1)-O(1) 1.275(3), C(2)-O(2) 1.274(3), C(1)-C(2) 1.480(3), C(1)-C(6) 1.444 (3), C(2)-C(3) 1.438 (3), C(3)-C(4) 1.388 (3), C(4)-C(5) 1.463 (3), C(4)-S(1) 1.762 (2), C(5)-C(6) 1.385 (3), C(5)-S(2) 1.768(2), S(1)-C(11) 1.708(2), S(2)-C(11) 1.715 (2), C(11)-S(3) 1.651 (2)

Молекулы в кристалле упорядочены таким образом, что между лигандами соседних молекул реализуется $\pi\ldots\pi$ 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 2.7.1. (б)).

Мы обнаружили, что непосредственная реакция о-хинона 4 с металлической медью в ТГФ затруднена, поскольку на поверхности медных пластинок происходит образование тонкой нерастворимой пленки комплекса, которая препятствует дальнейшему взаимодействию о-хинона с металлической медью. Альтернативный способ получения семихинолятных металлокомплексов - реакция обмена лигандов в семихинолятном комплексе металла одного о-хинона на более акцепторный о-хинон. Синтез бис(о-семихинонового) комплекса меди (II) был осуществлен по обменной реакции между бис-семихинолятом меди о-хинона 2 и о-хиноном 4, путем смешивания двух растворов в диффузионном режиме. (Схема 2.7.2)

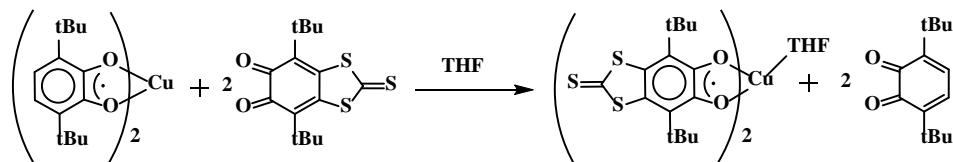


Схема 2.7.2. Взаимодействие о-хинона 4 с бис-семихинолятом меди(II)

По данным РСА соединение 38 представляет собой пятикоординационный комплекс меди (II) (Рисунок 2.7.2. (а)). Геометрия координационного узла собой тетрагональную пирамиду, в

вершине которой находится атом кислорода молекулы ТГФ. Длины связей Cu-O и C(1)-O(1) составляют 1.927 Å и 1.283 Å соответственно. Данные значения хорошо согласуются с геометрическими характеристиками ранее опубликованных бис-семихинолятных комплексов меди (II). Угол между плоскостями диоксоленовых фрагментов составляет 153.62°.

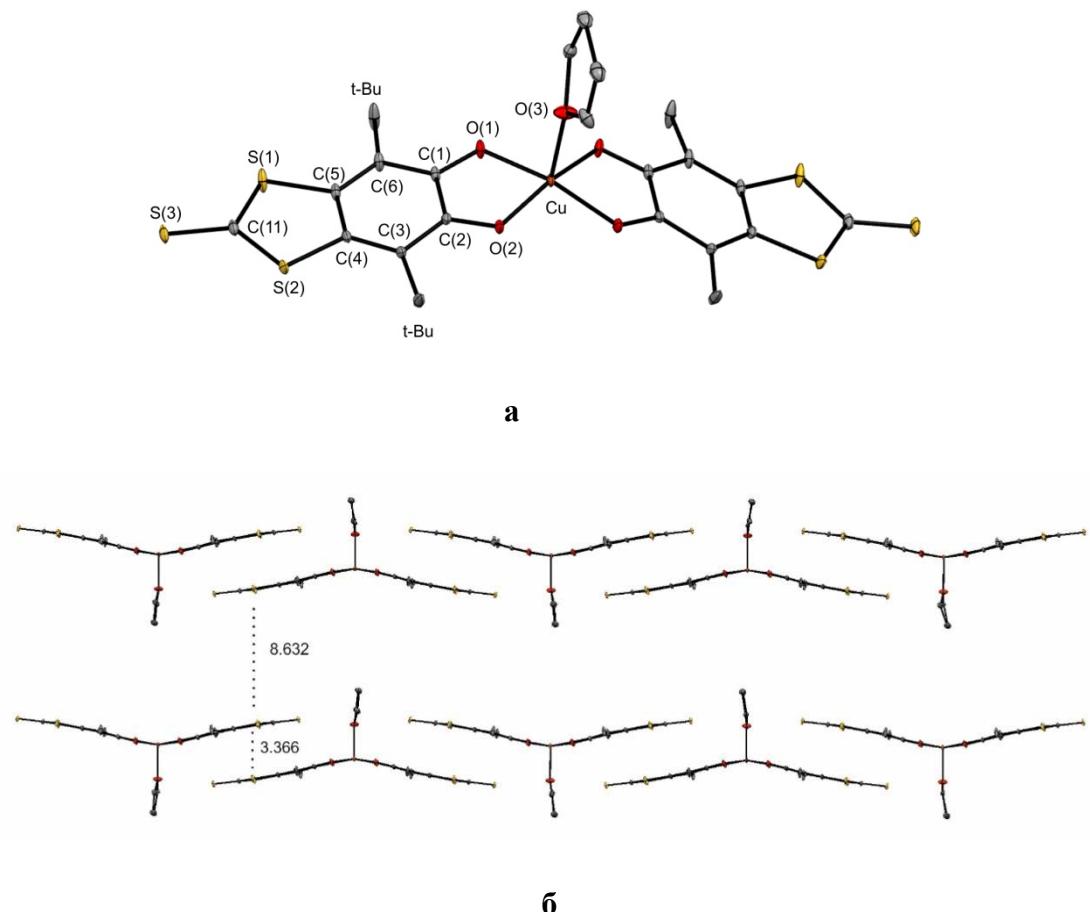


Рисунок 2.7.2 Молекулярное строение (а) и фрагмент кристаллической упаковки (б) соединения 38. Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны для наглядности. Избранные длины связей (Å): Cu(1)-O(1) 1.9271(10), Cu(1)-O(2) 1.9271(10), Cu(1)-O(3) 2.200(2), O(1)-C(1) 1.2827(15), O(2)-C(2) 1.2827(15), C(1)-C(2) 1.468(3), C(2)-C(3) 1.4282(17), C(3)-C(4) 1.3896(18), C(5)-C(6) 1.3896(18), C(1)-C(6) 1.4282(17), C(4)-S(1) 1.7531(13), C(5)-S(2) 1.7531(13), S(1)-C(11) 1.7095(11), S(2)-C(11) 1.7095(11), C(11)-S(3) 1.6462(19).

Как и в комплексе 37, между лигандами соседних молекул реализуется $\pi\ldots\pi$ взаимодействие (Рис. 2.7.2. (б)). Расстояние между плоскостями и центрами 1,3-дитиольных циклов составляет 3.366 Å и 3.477 Å, что меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов серы. Расстояние между двумя плоскостями 1,3-дитиольных циклов разных цепочек составляет 8.632 Å.

С целью изучения характера взаимодействий между парамагнитными центрами молекул, были проведены измерения статической магнитной восприимчивости (Рисунок 2.6.3). Высокотемпературное значение (300 К) эффективного магнитного момента комплекса **37** превышает чисто спиновое значение для системы, состоящей из атома никеля (II) в высокоспиновом состоянии и двух о-семихиноновых анион-радикалов ($3.74 \mu\text{B}$). При этом, уменьшение температуры приводит к уменьшению значения эффективного магнитного момента, что свидетельствует о реализации антиферромагнитного обмена в молекулах. В отличие от комплекса **37**, высокотемпературное (300 К) значение эффективного магнитного момента для комплекса **38** находится ниже чисто спинового значения ($3 \mu\text{B}$), что может быть связано наличием антиферромагнитных взаимодействий. Аналогично комплексу **37** уменьшение температуры приводит к снижению значения эффективного магнитного момента. Резкое падение эффективного магнитного момента при температуре ниже 50 К в комплексах **37** и **38** может быть связано с наличием межмолекулярных обменных взаимодействий антиферромагнитного характера.

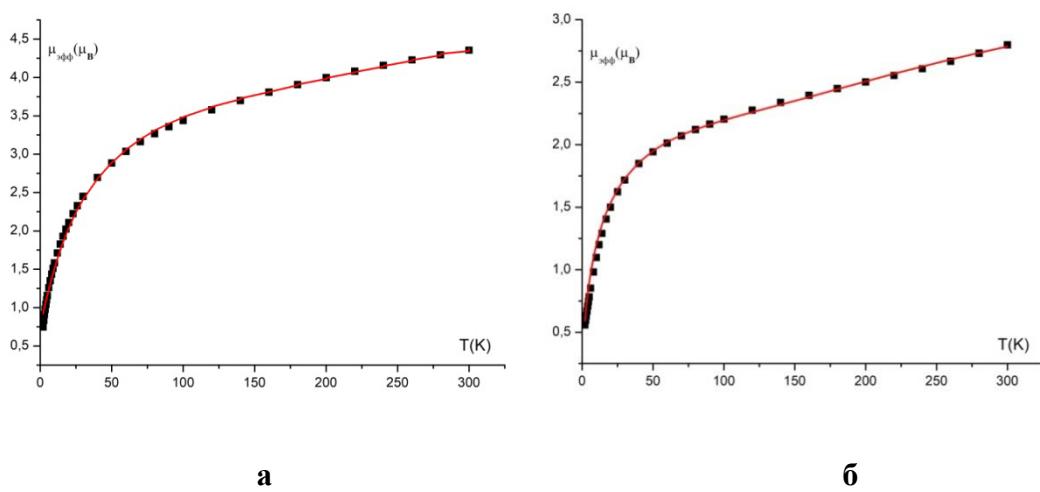


Рисунок 2.7.3. Температурные зависимости эффективного магнитного момента комплекса **36** (а) и **37** (б). Сплошные линии представляют расчетные кривые (Таблица 2.7.1)

Для количественной интерпретации магнитных свойств было проведено компьютерное моделирование магнитных свойств с помощью программы Mjollnir [151]. Поскольку по данным РСА в системе присутствуют межмолекулярные взаимодействия, для расчета была предложена димерная модель, в которой учитываются межмолекулярные взаимодействия внутри димера, а также между молекулами димеров. Предложенная модель содержит шесть обменно-связанных спиновых центров с использованием Гамильтониана:

$$\hat{H} = -2J_{\text{Ni-SQ}}(\hat{S}_1\hat{S}_3 + \hat{S}_1\hat{S}_4 + \hat{S}_2\hat{S}_5 + \hat{S}_2\hat{S}_6) - 2J_{\text{SQ-SQ}}(\hat{S}_3\hat{S}_4 + \hat{S}_5\hat{S}_6) - 2J_{\text{SQ4-SQ5}}\hat{S}_4\hat{S}_5$$

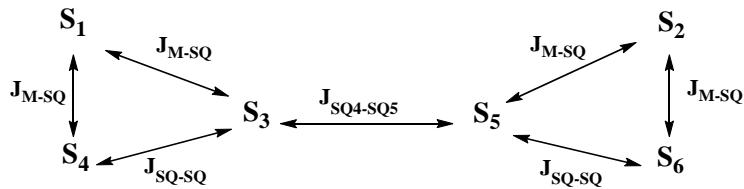


Схема 2.7.3

где $S_1=S_2=1$ – спины высокоспиновых ионов Ni(II), $S_3 = S_4 = S_5 = S_6 = 1/2$ – спины осемихиноновых лигантов, с учетом межмолекулярного обменного взаимодействия (zJ') и межмолекулярного взаимодействия между двумя молекулами комплексов ($J_{\text{SQ4-SQ5}}$). Наилучшее воспроизведение экспериментальных данных $\mu_{\text{эф}}(T)$ было получено при параметрах, приведенных в таблице 2.7.1. Соответствующие параметрам теоретические кривые показаны на рисунке 2.7.3 (сплошные линии).

Таблица 2.7.1. Данные моделирования магнитных свойств комплексов 37 и 38

	g_{SQ}	g_m	$J_{\text{M-SQ}} (\text{см}^{-1})$	$J_{\text{SQ-SQ}} (\text{см}^{-1})$	$J_{\text{SQ4-SQ5}} (\text{см}^{-1})$	zJ	R^2
Комплекс 37	2.0	2.22	2	-215	-150	-29.2	0.0002787
Комплекс 38	2.0	2.09	0	-269	-270	-45	0.0004579

По данным расчетов, комплексы 37 и 38 характеризуются высокими значениями антиферромагнитного обмена «лиганд-лиганд», а также межмолекулярными антиферромагнитными взаимодействиями. Для комплексов двухвалентного никеля и меди характерны ферромагнитные взаимодействия «металл-лиганд» [152; 153]. По результатам расчета комплекс 37 обладает слабым ферромагнитным обменом «металл-лиганд» $J_{\text{Ni-SQ}} = 2 \text{ см}^{-1}$. Для сравнения, обмен «металл-лиганд» у бис-семихинолятного комплекса никеля $\text{Ni}(\text{ditSQ})_2(\text{THF})_2$ имеющего похожее строение составляет $J_{\text{M-SQ}} = 56.3 \text{ см}^{-1}$ [154]. Для комплекса 38 по результатам расчетов данные взаимодействия отсутствуют. Это может быть связано с отклонением в комплексе от плоской геометрии, что должно способствовать возможности прямого перекрывания магнитных орбиталей атома меди (dx^2-y^2) и лигантов (πSQ^*), тем самым приводя к значительному возрастанию вклада антиферромагнитной составляющей в обменное взаимодействие «металл-лиганд». Также, антиферромагнитные взаимодействия между πSQ^* орбиталями могут осуществляться при участии заполненных d_{xy} и d_{yz} орбиталей и вакантной p_z

орбитали атома меди, имеющей ту же симметрию, что и групповые MO, составленные из π_{SQ}^* орбиталей SQ лигандов.

При взаимодействии соединения **4** с $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ в любых соотношениях удается выделить только трислигандный комплекс **39**. Кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа, были получены при проведении реакции в толуоле.

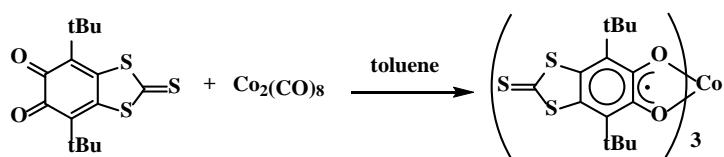


Схема 2.7.4. Взаимодействие о-хинона **4** с карбонилом кобальта.

По данным РСА, комплекс **4** представляет собой трис-семихинолят кобальта (Рисунок 2.7.4. (а)). Длины связей C-O в комплексе **38** равны 1.294 Å, что соответствует анион-радикальному состоянию о-хинонового лиганда [150]. Расстояние Co-O составляет 1.873 Å, указанная величина характерна для трис-семихиноновых комплексов трехвалентного кобальта [155].

1,3-дитиольные циклы соседних молекул упакованы в стопки, расстояние между двумя 1,3-дитиольными циклами составляет 7.668 Å. Между двумя 1,3-дитиольными циклами двух соседних молекул расположена молекула толуола (Рисунок 2.7.4. (б)). Расстояние между центрами 1,3-дитиольного цикла одной молекулы комплекса **39** и молекулы толуола составляет 3.620 Å. Центр дитиольного цикла второй молекулы немного смещен относительно центра молекулы толуола, а расстояние составляет 3.772 Å.

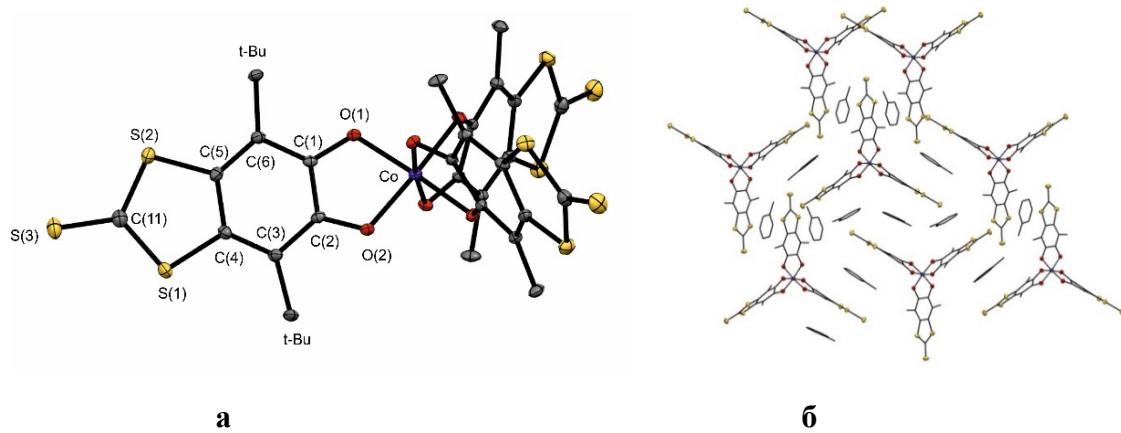


Рисунок 2.7.4 Молекулярное строение (**а**) и фрагмент кристаллической упаковки (**б**) соединения **38**.

Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны для наглядности. Избранные длины связей (Å): C(1)-O(1) 1.294; Co(1)-O(1) 1.8728(12), Co(1)-O(2) 1.8728(12), O(1)-C(1) 1.294(2), O(2)-C(2) 1.294(2), C(1)-C(2) 1.448(3), C(2)-C(3) 1.420(2), C(1)-C(6) 1.420(2), C(3)-C(4) 1.385(3), C(4)-C(5) 1.462(4), C(5)-C(6) 1.385(3), C(4)-S(1) 1.7551(19), C(5)-S(2) 1.7551(19), C(11)-S(1) 1.7123(16), C(11)-S(2) 1.7122(16), C(11)-S(3) 1.641(3).

Для полученного комплекса были проведены измерения статической магнитной восприимчивости (Рисунок 2.7.5). Высокотемпературное значение μ_{eff} комплекса **39** при 300 К составляет 3.01 μB , что соответствует чисто спиновому значению μ_{eff} низкоспиновой формы комплекса, в которой атом кобальта связан с тремя о-семихиноновыми лигандами. При понижении температуры значение магнитного момента уменьшается, что может быть связано с наличием внутримолекулярных обменных взаимодействий антиферромагнитного характера. В области низких температур (ниже 100 К) наблюдается резкое снижение значения магнитной восприимчивости до 1.62 μB , что может быть связано с наличием межмолекулярных антиферромагнитных обменных взаимодействий.

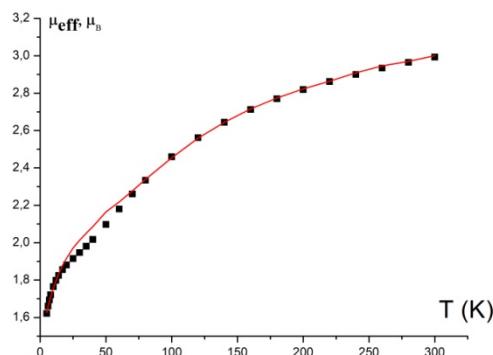


Рисунок 2.7.5. Температурная зависимость эффективного магнитного момента соединения **39**.

Поскольку по данным РСА в комплексе **39** отсутствуют $\pi \dots \pi$ взаимодействия между двумя молекулами комплекса, для расчета магнитных свойств была предложена модель, которая содержит три обменно-связанных спиновых центра с использованием Гамильтониана:

$$\hat{H} = -2J_{SQ-SQ}(\hat{S}_1\hat{S}_2 + \hat{S}_1\hat{S}_3 + \hat{S}_2\hat{S}_3)$$

Теоретическая кривая, наилучшим образом воспроизводящая экспериментальные данные, была получена при следующих параметрах: $g_{SQ} = 2$ (фиксированное), $J = -34 \text{ см}^{-1}$, $zJ' = -15 \text{ см}^{-1}$, $p = 7 \text{ мол. \%}$ (содержание диамагнитной примеси), $R^2 = 4.63 \cdot 10^{-4}$.

Синтез бис-семихинолятного комплекса кобальта с нейтральным азотным лигандом 2,2'-бипиридилом проводили путем добавления толуольного раствора карбонила кобальта к толуольному раствору, содержащему соединение **4** и 2,2'-бипиридил (Схема 2.7.5.). Основное количество продукта было получено в виде порошка.

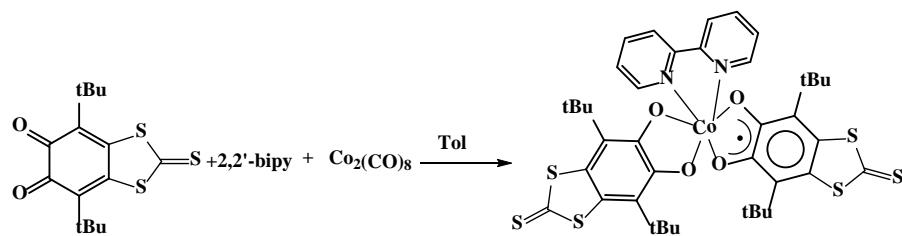
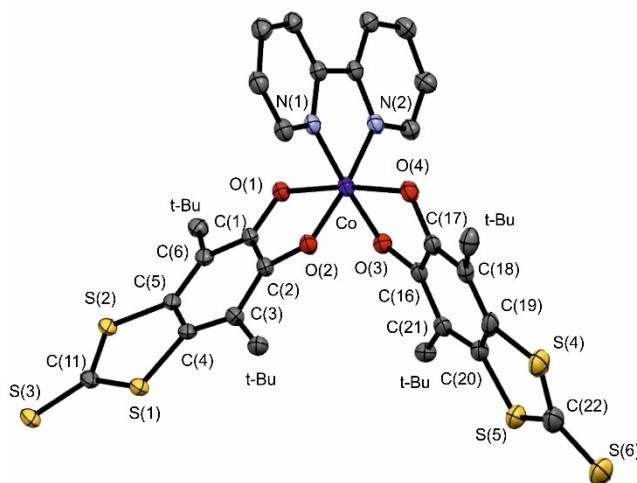
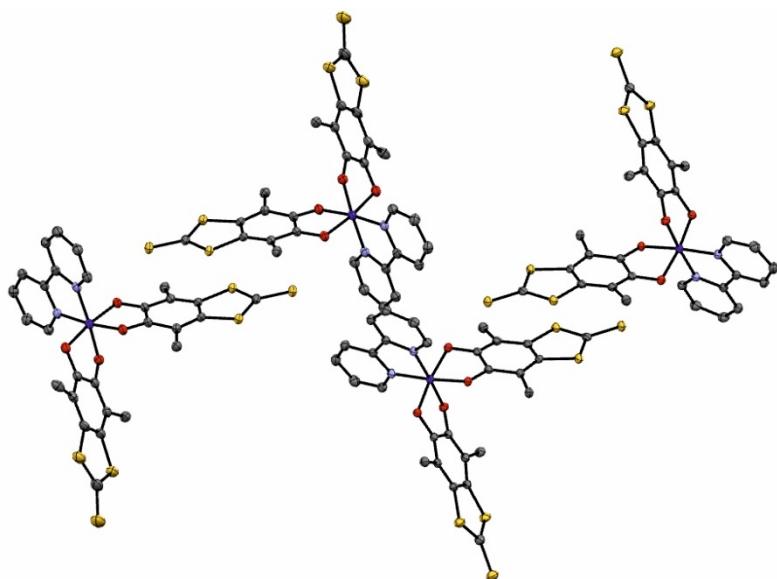


Схема 2.7.5. Взаимодействие **4** с 2,2'-бипиридилом и карбонилом кобальта.

Кристаллы, пригодные для проведения рентгеноструктурного анализа, были выращены из маточного раствора после фильтрования от продукта, выпавшего из раствора в виде порошка.



a



6

Рисунок 2.7.6. Молекулярное строение соединения **40**. Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны для наглядности. Избранные длины связей (\AA): Co(1)-O(1) 1.862(3), Co(1)-O(2) 1.865(3), Co(1)-O(3) 1.879(3), Co(1)-O(4) 1.896(3), Co(1)-N(1) 1.919(4), Co(1)-N(2) 1.924(4), S(1)-C(15) 1.708(7), S(1)-C(4) 1.769(5), S(2)-C(11) 1.693(6), S(2)-C(5) 1.761(5), S(3)-C(11) 1.663(6), S(4)-C(22) 1.729(5), S(4)-C(19) 1.756(4), S(5)-C(22) 1.694(5), S(5)-C(20) 1.756(4), S(6)-C(22) 1.642(4), O(1)-C(1) 1.338(5), O(2)-C(2) 1.341(5), O(3)-C(16) 1.295(5), O(4)-C(17) 1.300(5), C(1)-C(6) 1.402(6), C(1)-C(2) 1.417(7), C(2)-C(3) 1.407(6), C(3)-C(4) 1.412(7), C(4)-C(5) 1.410(8), C(5)-C(6) 1.407(6), C(16)-C(21) 1.420(6), C(16)-C(17) 1.455(6), C(17)-C(18) 1.426(6), C(18)-C(19) 1.396(6), C(19)-C(20) 1.458(6), C(20)-C(21) 1.380(6)

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. Для лиганда, находящегося в анион-радикальной форме, длины связей С-О составляют 1.295 и 1.300 \AA . В случае катехолатной формы длины связи С-О составляют 1.338 и 1.341 \AA , соответственно. Также в кристалле комплекса **40** наблюдаются межмолекулярные $\pi\ldots\pi$ взаимодействия между SQ лигандами соседних молекул. Расстояние между плоскостями 1,3-дитиол-2-тионовых циклов составляет 3.497 \AA .

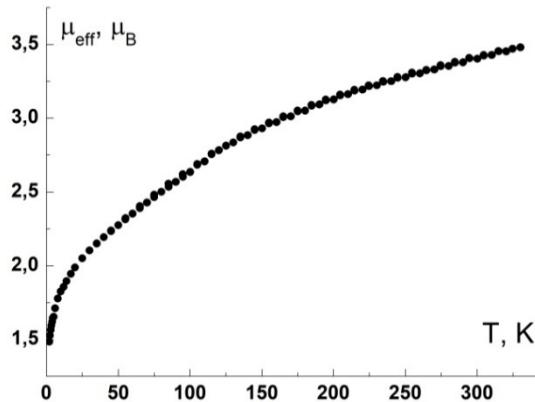


Рисунок 2.7.7. Температурная зависимость эффективного магнитного момента соединения **40**.

Высокотемпературное значение μ_{eff} комплекса **40** при 300 К составляет 3.42 μ_{B} . 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}). Наблюданное 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}). Наличие широкой полосы переноса заряда Cat – SQ в районе 3400 cm^{-1} также подтверждает, что комплекс остается смешанно-валентным соединением Co(III) при комнатной температуре (Рис. 2.7.8)

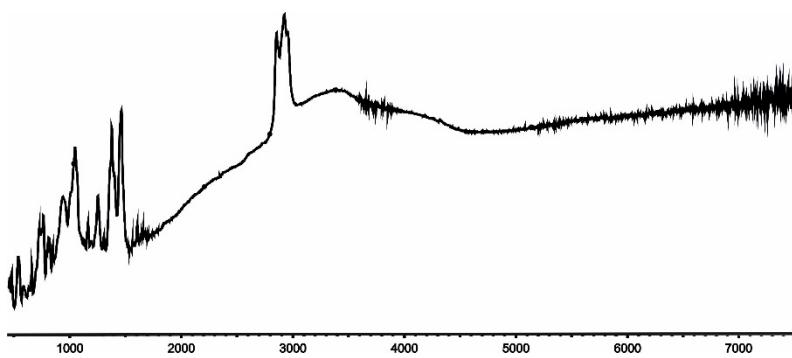


Рисунок 2.7.8. ИК-спектр соединения **39**.

Охлаждение образца приводит к снижению значения μ_{eff} до 1.80 μ_{B} при 10 К. В пределе низких температур (ниже 25 К) наблюдается резкое уменьшение μ_{eff} (Рис. 2.7.7). Такое поведение, вероятно, обусловлено межмолекулярными обменными взаимодействиями.

При синтезе комплексов с использованием о-хинона **13** в качестве лиганда, как правило, образуются продукты в виде порошков, практически нерастворимые в органических растворителях. Нами была осуществлена реакция соединения **13** с комплексом трис-семихинолятного кобальта (Схема 2.7.6). Реакцию проводили в ТГФ, она протекает со скоростью смешивания и сопровождается изменением окраски с синего на зеленый. По данным РСА образуется бис-семихинолятный комплекс кобальта **41**, содержащий в координационной сфере металла две молекулы ТГФ, находящиеся в *cis*-положении друг к другу. Данный комплекс является на данный момент первым примером подобного бис-семихинолятного комплекса (Рисунок 2.7.9)

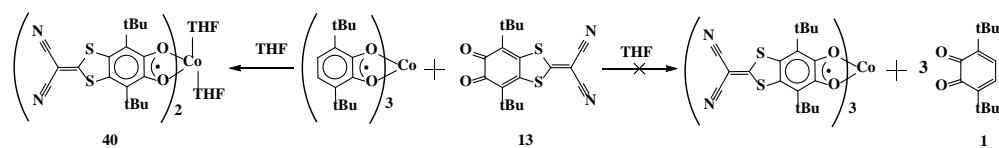
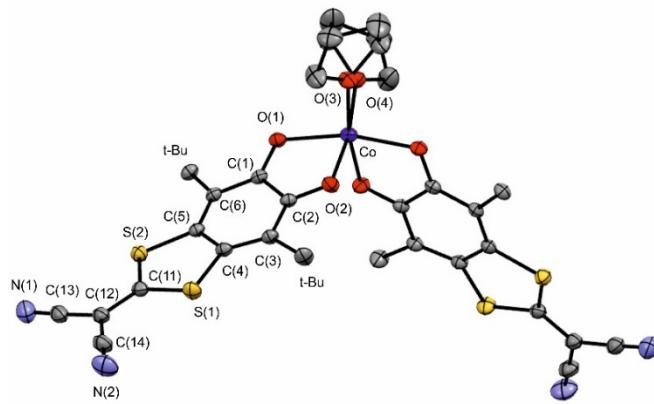
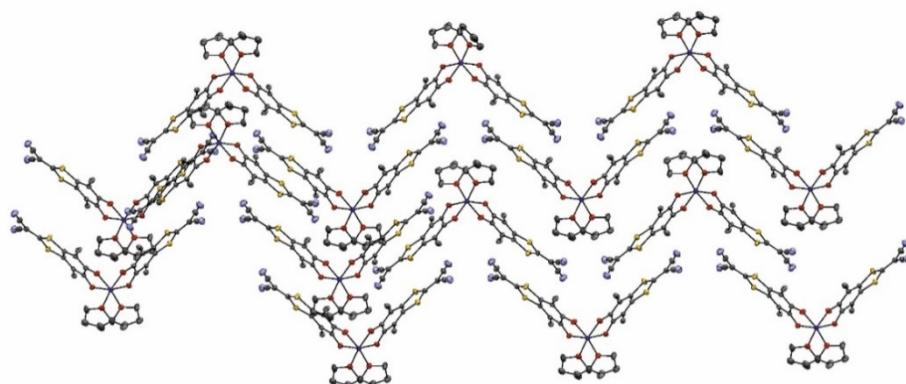


Схема 2.7.6. Взаимодействие **13** с трис-семихинолятом кобальта.



a



6

Рисунок 2.7.9 Молекулярное строение (а) и фрагмент кристаллической упаковки (б) соединения 41. Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны для наглядности. Избранные длины связей (Å): Co(1)-O(1) 2.0303(13), Co(1)-O(2) 2.0487(13), Co(1)-O(3) 2.092(4), Co(1)-O(4) 2.07(3), S(1)-C(11) 1.700(2), S(1)-C(4) 1.7661(18), S(2)-C(11) 1.708(2), S(2)-C(5) 1.7635(18), O(1)-C(1) 1.284(2), O(2)-C(2) 1.271(2), N(1)-C(13) 1.137(3), N(2)-C(14) 1.146(3), C(1)-C(6) 1.422(2), C(1)-C(2) 1.472(2), C(2)-C(3) 1.420(2), C(3)-C(4) 1.378(3), C(4)-C(5) 1.458(2), C(5)-C(6) 1.387(2), C(11)-C(12) 1.385(3), C(12)-C(13) 1.424(3), C(12)-C(14) 1.414(4).

По данным РСА комплекс **41** представляет из себя шестикоординационный комплекс кобальта (II). Атом кобальта (II) связан с двумя семихиноновыми лигандами и двумя молекулами ТГФ, которые находятся в цис-положении. Длины связи С-О в семихинолятных лигандах составляют 1.284 и 1.271, что соответствует анион-радикальной форме. В кристаллической упаковке молекулы комплекса **40** образуют цепочки, состоящие из А-образных триммеров (Рис. 2.7.9. (б)). Расстояние между плоскостями 1,3-дитиол-2-илиденовых фрагментов соседних молекул составляет 3.612 Å, расстояние между центрами фрагментов 3.79 Å, что свидетельствует о наличии π - π взаимодействий в структуре.

Бис-семихинолятный комплекс меди был получен по реакции о-хинона **29** с металлической медью в растворе толуола, с выходом порядка 55% (Схема 2.7.7). Полученный комплекс представляет собой кристаллы темно-зеленого цвета.

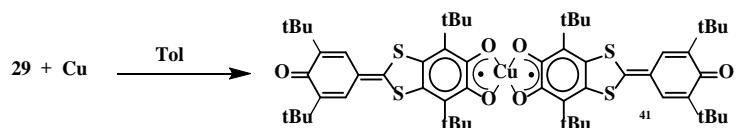
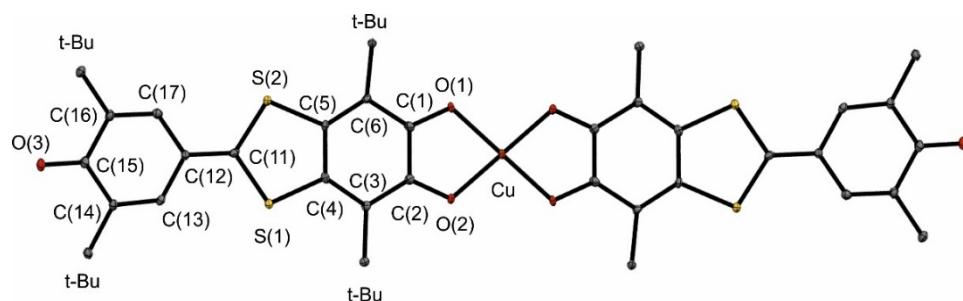
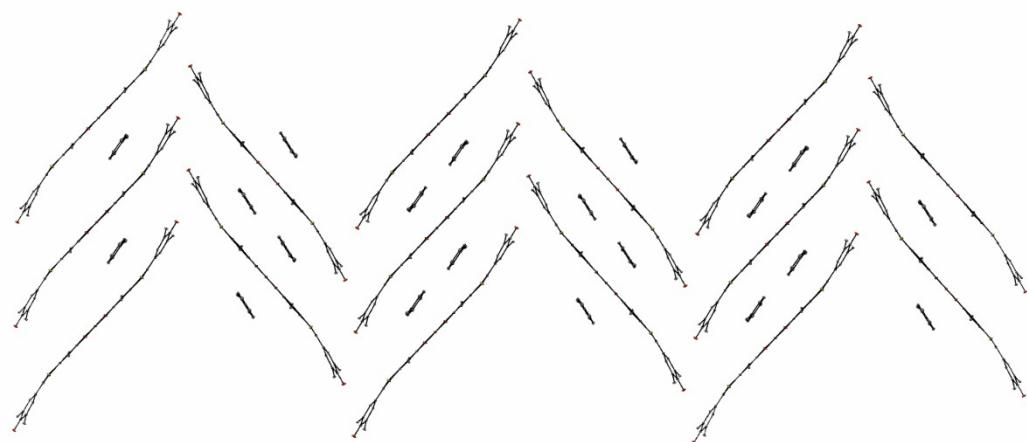


Схема 2.7.7. Взаимодействие **29** с металлической медью.

По данным РСА комплекс **42** представляет собой бис-семихинолятный плоскоквадратный комплекс меди (II). Плоскости хинометидного фрагмента и 1,3-дитиольного цикла в лиганде не параллельны, угол между плоскостями составляет 15.63°. Значения длин связей С-О (1.281 и 1.292 Å) и С-С (1.47 Å) в CuOCCO-металлоциклах подтверждают анион-радикальное состояние лигандов.



а



б

Рисунок 2.7.10. Молекулярное строение (а) и фрагмент кристаллической упаковки (б) комплекса **41**.

Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны для наглядности. Избранные длины связей (Å): Cu(1)-O(1) 1.928(3), Cu(1)-O(2) 1.902(3), O(1)-C(1) 1.292(5), O(2)-C(2) 1.281(5), O(3)-C(15) 1.238(5), S(1)-C(11) 1.724(4), S(1)-C(4) 1.749(4), S(2)-C(11) 1.719(4), S(2)-C(5) 1.761(4), C(1)-C(6) 1.427(5), C(1)-C(2) 1.474(6), C(2)-C(3) 1.423(5), C(3)-C(4) 1.392(5), C(4)-C(5) 1.456(6), C(5)-C(6) 1.387(5), C(11)-C(12) 1.383(5), C(12)-C(17) 1.433(6), C(12)-C(13) 1.436(5), C(13)-C(14) 1.350(5), C(14)-C(15) 1.477(6), C(15)-C(16) 1.486(6), C(16)-C(17) 1.350(5)

По данным PCA, молекулы в комплексе **42** упакованы в стопки, в которых одна молекула комплекса смешена относительно другой. Минимальное расстояние между двумя молекулами комплекса составляет 5.662 Å. Имеются короткие контакты между атомами кислорода карбонильной функциональной группы, которые обращены к центру хинометидного фрагмента другой молекулы комплекса **42**, расстояние составляет 3.369 Å. Внутри стопок между молекулами комплекса **42** находятся две молекулы толуола, разделяющие параллельные молекулы комплекса и исключающие непосредственные межмолекулярные π...π взаимодействия.

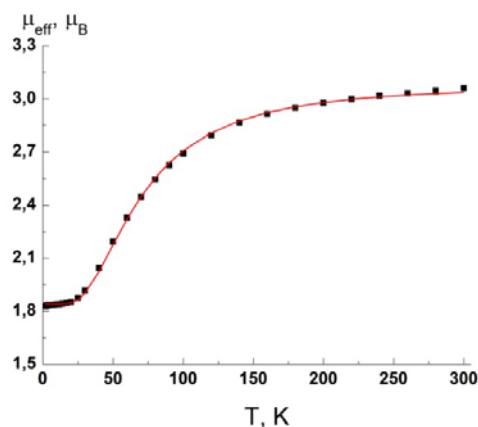


Рисунок 2.7.11. Температурная зависимость эффективного магнитного момента соединения **42**.

Значение $\mu_{\text{эфф}}$ при 300 К составляет 3.06 μ_B и при понижении температуры сначала постепенно, а ниже 150 К более резко уменьшается, выходя на плато $\sim 1.84 \mu_B$ ниже 25 К. Высокотемпературное значение $\mu_{\text{эфф}}$ хорошо согласуется с теоретической чисто спиновой величиной 3.00 μ_B для трёх парамагнитных центров со спинами $S = 1/2$ – одного иона Cu(II) и двух радикалов SQ. Уменьшение $\mu_{\text{эфф}}$ при понижении температуры указывает на наличие антиферромагнитных обменных взаимодействий между спинами парамагнитных центров. Значение $\mu_{\text{эфф}}$ ниже 25 К хорошо согласуется с теоретическим значением 1.73 μ_B для дублетного основного состояния.

Поскольку в комплексе **42** отсутствуют близкие контакты между двумя молекулами, для расчета магнитных свойств была предложена модель, которая содержит три обменно-связанных спиновых центра с использованием Гамильтониана:

$$\hat{H} = -2J_{\text{Cu-SQ}}(\hat{S}_1\hat{S}_2 + S_1\hat{S}_3) - 2J_{\text{SQ-SQ}}(S_2\hat{S}_3)$$

Теоретическая кривая, наилучшим образом воспроизводящая экспериментальные данные, была получена при следующих параметрах: $g_{\text{Cu}}=2.12$, $g_{\text{SQ}}=2$ (фиксированное), $J_{\text{CuSQ}}=57.9 \pm 2 \text{ см}^{-1}$, $J_{\text{SQSQ}}=98.5 \pm 1 \text{ см}^{-1}$, $R^2=0.99952$. Результаты расчетов подтверждают преобладание антиферромагнитных взаимодействий в комплексе **42**.

На основе о-хинонов, содержащих 1,3-дитиольный фрагмент в 4 и 5 положении, ранее уже были получены комплексы диспрозия (III), иттрия, эрбия и лантана, которые обладают свойствами SMM и люминесцентными свойствами [156-158]. Среди синтезированных в данной работе о-хинонов, соединение **29** обладает одной из самых расширенных π -систем и представляет интерес для получения комплексов, обладающих SMM, а также люминесцентными свойствами.

Синтез соединения **43** осуществляли при смешивании трис-(1,1,1,5,5,5-гексафторацетилацетоната)(H₂O)₂Dy(III) с о-хиноном **29** в CH₂Cl₂ [159] (Схема 2.6.8).

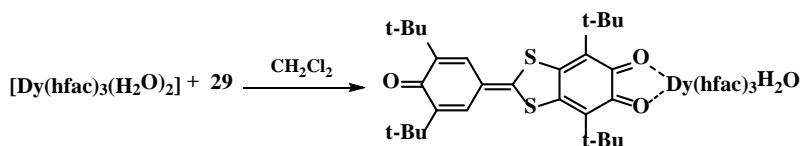
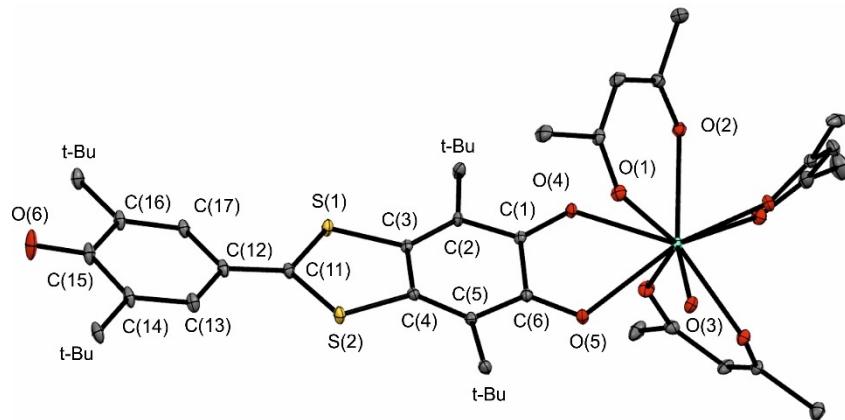


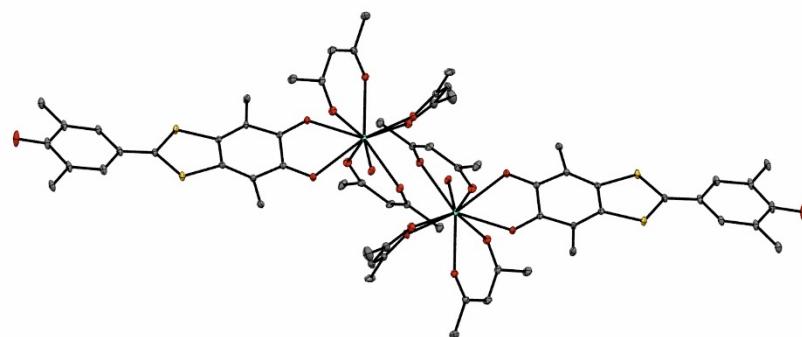
Схема 2.7.8. Взаимодействие Dy(hfac)₃ с **29**.

Полученный комплекс **43** был охарактеризован методом РСА. Также для данного комплекса были проведены исследования магнетохимических свойств. По данным РСА комплексе **43** относится к моноклинной пространственной группе C2/c. Молекула о-хинона **29**

по данным распределения длин связей в о-хиноном цикле находится в нейтральном состоянии и координирована на металлический центр Dy(III) диоксоленовым фрагментом. Помимо хинонового лиганда, координационная сфера Dy(III) заполнена тремя хелатными hfac-анионами и одной молекулой воды (Рис. 2.6.12. (а)). Расположение лиганда **29**, трех hfac-анионов и координированной молекулы воды сформировало у центрального иона металла многогранник, имеющий геометрию одношапочной тетрагональной антипризмы.



а



6

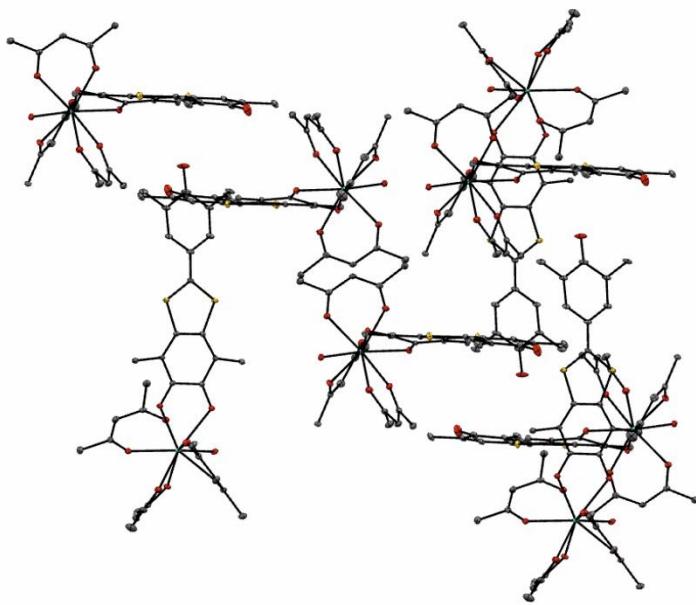


Рисунок 2.7.12. Молекулярное строение (а) и фрагмент кристаллической упаковки (б, в) соединения 43.

Тепловые эллипсоиды приведены с 30%-ной вероятностью. Атомы водорода не показаны для наглядности. Избранные длины связей (\AA): Dy-O(1) 2.382(3), Dy-O(2) 2.386(3), Dy-O(3) 2.406(3), Dy-O(4) 2.422(3), Dy-O(5) 2.535(3), S(1)-C(11) 1.722(5), S(1)-C(3) 1.745(4), S(2)-C(11) 1.727(5), S(2)-C(4) 1.733(4), O(7)-C(1) 1.239(5), O(8)-C(6) 1.235(5), O(6)-C(15) 1.242(6), C(1)-C(2) 1.459(6), C(1)-C(6) 1.524(6), C(2)-C(3) 1.370(6), C(4)-C(5) 1.369(6), C(5)-C(6) 1.442(6), C(11)-C(12) 1.365(6), C(12)-C(13) 1.437(7), C(13)-C(14) 1.356(6), C(14)-C(15) 1.484(8), C(15)-C(16) 1.498(7), C(16)-C(17) 1.353(6).

За счет водородных связей координированной молекулы воды в кристаллической упаковке наблюдается образование димерной структуры (Рисунок 2.7.12.(б)). Межмолекулярное расстояние $\text{Dy}^{\bullet\bullet\bullet}\text{Dy}$ равно 5.981 \AA .

Магнитная восприимчивость (χ_M) была измерена в диапазоне температур 2–300 К, температурная зависимость комплекса 43 $\chi_M T$ изображена на (рис. 2.7.13.). Экспериментальное значение при 298К для комплекса 43 составляет $13.62 \text{ см}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{моль}^{-1}$, что согласуется с ожидаемым значением с учетом одного изолированного иона Dy(III) (мультиплет основного состояния $^6\text{H}_{15/2}$) ($14.17 \text{ см}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{моль}^{-1}$) [160]. При понижении температуры $\chi_M T$ монотонно уменьшается до $8.61 \text{ см}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{моль}^{-1}$. Такое магнитное поведение объясняется термическим заселением состояний M_J и антиферромагнитными дипольными взаимодействиями. Ранее для некоторых образцов было установлено, что в кристаллической фазе в димерных структурах через водородные связи реализуются антиферромагнитные обменные взаимодействия между двумя ионами Dy(III) с величиной до -0.65 см^{-1}) [161]. Учитывая, то, что дипольное взаимодействие пропорционально $1/r^3$ (где r —расстояние между двумя локализациями спина), разумно считать, что дипольное взаимодействие между молекулами комплекса 42 пренебрежимо мало по сравнению с внутридимерным дипольным взаимодействием.

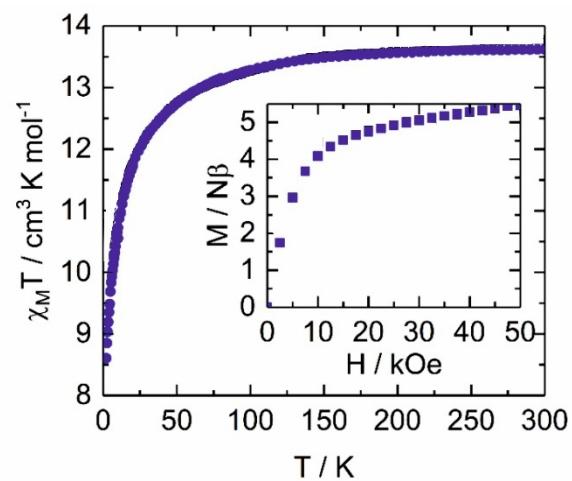


Рисунок 2.7.13. Температурная зависимость эффективного магнитного момента комплекса **43**

Глава 3. Экспериментальная часть

Синтез о-бензохинонов и комплексов на их основе проводились в вакуумированных ампулах. Органические растворители, используемые в работе (ТГФ, ацетон, ацетонитрил, диэтиловый эфир, толуол, гексан, пентан, метанол, ДМФА, ДМЕ), очищали по стандартным методикам [162].

ИК спектры получены на спектрометре «ФСМ-1201». Для регистрации ИК-спектров готовили суспензии соединений в вазелиновом масле. Положения полос приведены в обратных сантиметрах, см^{-1} .

Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре Bruker AvanceNeo 300 (300 МГц) или Bruker Advance III 400 (400 МГц). Химические сдвиги даны в м.д. и отнесены к сигналам остаточных протонов дейтерированных растворителей.

Спектры ЭПР получены на спектрометре Bruker-EMX (рабочая частота ~ 9.7 ГГц). При определении g-фактора использовали встроенный ЯМР-датчик магнитного поля. Построение модельных спектров ЭПР выполнено с помощью ПО WinEPR SimFonia (Bruker) или пакета Easyspin [163].

Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрометре PerkinElmer Lambda 25 при 20°C в 5 мм кварцевой кювете из стекла марки Pyrex.

Коммерчески доступные реактивы (BuLi , $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, 2,2'-bpy, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, 3,6-ди-трет-бутил-1,2-бензохинон, малононитрил, ацетилацетон, диметиловый эфир малоновой кислоты, диэтиловый эфир малоновой кислоты, 1,3-дифенил-1,3-пропандион, 2,6-ди-трет-бутил-фенол, циклопентадиен, флуорен, хлористый бензоил, сероуглерод) использовали без дополнительной очистки.

Соединения **2**, **3** [108], $\text{TEA}_2[\text{Zn}(\text{dmit})_2]$, **9** [164], Na_2BDDTC [165], 4,5-диазафлуорен [166], 2,2-дицианоэтилен-1,1-бис(тиолят) натрия [167] были синтезированы по известным методикам.

Соединения **17-19** были получены и использованы в синтезе без предварительного выделения.

Электрохимические исследования проводили в трехэлектродной ячейке с помощью потенциостата "Elins P-45X" в среде аргона. Рабочий электрод — стационарный

стеклоуглеродный (СУ) электрод с диаметром 2 мм, вспомогательный электрод — платиновая проволока. Электрод сравнения Ag/AgCl/KCl с водонепроницаемой диафрагмой. Скорость развертки потенциала 0.1 В×с⁻¹. Фоновый электролит 0.1 М Bu₄NClO₄ (99%, «Acros») дважды перекристаллизованный из водного EtOH и высушенный в вакууме (48 ч) при 50 °C. Концентрация о-бензохинона составляла 5 ммол[·]л⁻¹. ИК-спектры регистрировали в вазелиновом масле в кюветах из КBr на ИК-Фурье-спектрометре ФСМ-1201 (диапазон 4000–450 см⁻¹).

Получение 36QSSCS (4)

Тритиокарбонат натрия (462 мг, 3 ммол) и 4,5-Cl₂-36Q (867 мг, 3 ммол) смешали в ампуле до однородной смеси в атмосфере аргона. К твердой смеси при активном перемешивании добавили 10 мл ДМФА. Реакция сопровождается выделением тепла и цвет раствора меняется до красно-коричневого. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 15 минут. После этого к раствору добавили 30 мл диэтилового эфира, промыли водой от остатков ДМФА и окислили щелочным водным раствором гексацианоферрата (III) калия. Органический слой отделили, промыли водой и сушили над Na₂SO₄. Эфирный раствор промыли водой (5 * 20 мл) и затем упарили растворитель при пониженном давлении. Продукт перекристаллизовали из смеси ацетон-диэтиловый эфир (1:3) при -18°C. В результате были выделены красно-коричневые кристаллы. Выход: 697 мг, 73%. Т. пл. 140°C; Вычислено (%) C₁₅H₁₈O₂S₃: C, 55.18; H, 5.56; S, 29.46. Найдено (%): C, 55.94; H, 5.40; S, 30.21; ¹H ЯМР (CDCl₃, 400 МГц, δ, м.д.): 1.40(c, 18H; 2tBu); ¹³C ЯМР (CDCl₃, 100 МГц, δ, м.д.): 30.1 (C (CH₃)₃); 37.9 (C(CH₃)₃); 141.6, 153.1 (C=C); 184.6 (C=O); 210.3 (C=S); ИК (вазелиновое масло, ν/см⁻¹): 1665, 1634, 1395, 1365, 1290, 1267, 1218, 1164, 1094, 1082, 1026, 989, 914, 835, 816, 764, 692, 627, 592, 528

Получение 36CatSSCS (5)

К раствору 36QSSCS (326 мг, 1 ммол) в 15 мл метанола был добавлен порциями NaBH₄ (0.116 мг, 3 ммол) в 15 мл метанола. Цвет раствора сразу становится светло-желтым. Реакционная смесь перемешивается в течение 30 минут. Растворитель удалили при пониженном давлении, и полученный осадок промыли диэтиловым эфиром и удалили растворитель при пониженном давлении. Продукт представляет из себя светло-желтый порошок. Выход 308 мг, 94%. Вычислено (%) C₁₅H₂₀O₂S₃: C, 54.84; H, 6.14; S, 29.28. Найдено (%): C, 55.12; H, 6.22; S, 29.55; ¹H NMR (CDCl₃, 400 МГц, δ, м.д.): ¹H ЯМР 1.50(c, 18H; 2tBu);

¹³C ЯМР (CDCl₃, 100 МГц, δ, м.д.): 30.96 (C (CH₃)₃); 37.2 (C(CH₃)₃); 121.7, 127.6 (C=C); 154 (SC=CS); 207.6 (C=S); ИК (вазелиновое масло, ν/см⁻¹): 3500, 1705, 1615, 1543, 1415, 1392, 1379, 1366, 1266, 1198, 1162, 1047, 950, 855, 840, 816, 796, 744, 725, 664, 603, 510

Получение 36QSSCO (6)

К раствору 36QSSCS (326 мг, 1 ммоль) в 30 мл смеси метанол-уксусная кислота (1:1) был добавлен Hg(OAc)₂ (795 мг, 2.5 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 4 ч при комнатной температуре. Далее реакционную смесь отфильтровали, маточный раствор был удален при пониженном давлении. Продукт был перекристаллизован из диэтилового эфира при -18°C. В результате были получены темно-красные кристаллы. Выход 198 мг, 64%. ¹H ЯМР (CDCl₃, 400 МГц, δ, м.д.): 1.37 (s, 18H; 2tBu); ¹³C ЯМР (CDCl₃, 100 МГц, δ, м.д.): 30.1 (C (CH₃)₃); 37.65 (C(CH₃)₃); 144.7, 146.1 (C=C); 186.3 (C=O); 210.3 (C=O); ИК (вазелиновое масло, ν/см⁻¹): 1832, 1755, 1734, 1652, 1600, 1507, 1393, 1360, 1285, 1222, 1083, 1028, 928, 832, 685, 648, 575

Получение (P(OMe)₃)36CatSSCS (7)

К раствору 36QSSCS в 10 мл толуола был добавлен trimetilfosfit (124 мг, 1 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч, затем растворитель был удален при пониженном давлении. Продукт представляет из себя желтые кристаллы. Выход 440 мг, 98 %; Вычислено (%): C₁₈H₂₇O₅PS₃: C, 47.98; H, 6.04; P, 6.87; S, 21.35. Найдено (%): C, 47.57; H, 5.87; S, 20.90; ¹H ЯМР (CDCl₃, 400 МГц, δ, м.д.): 1.57(c, 18H; 2tBu); 3.53 (9H; 3OCH₃); ¹³C ЯМР (CDCl₃, 100 МГц, δ, м.д.): 30.86 (C (CH₃)₃); 37.79 (C(CH₃)₃); 128.2, 136.1 (C=C); 143.2 (SC=CS); 209.7 (C=S); ³¹P ЯМР (400 MHz, CDCl₃; ppm)): δ = 11.6 (P(OCH₃)₃). ИК (вазелиновое масло, ν/см⁻¹): 1675, 1463, 1403, 1373, 1270, 1244, 1215, 1164, 1065, 1030, 980, 926, 904, 896, 836, 761, 723, 667, 635, 585, 534, 506, 468

Получение 36Qdmit (8)

Метод №1

К раствору 4,5-Cl₂-36Q (578 мг, 2 ммоль) в 15 мл ацетона медленно был добавлен раствор TEA₂[Zn(dmit)₂] (359 мг, 1 ммоль) в 10 мл ацетона. По мере добавления TEA₂[Zn(dmit)₂], цвет раствора меняется с красного на фиолетовый, после добавления всего количества реакционная смесь окрашивается в красно-коричневый цвет. Ацетон удалили при пониженном давлении и полученную смесь добавили толуол. Реакционную смесь отфильтровали и растворитель из маточного раствора удалили при пониженном давлении.

Смесь разделили при помощи колоночной хроматографии из смеси гексан-толуол (4:1). Продукт перекристаллизовали из смеси диэтиловый эфир ацетон (2:1). Выделенный продукт представляет из себя красно-коричневые кристаллы. Выход 165 мг, 20%.

Метод №2

1,3-дитиол-2-тион-4,5-дитиолат натрия (Na_2dmit) был получен *in situ* по реакции 4,5-бис-(бензоилтио)-1,3-дитиол-2-тиона (1.22 г, 3.0 ммоль) и метилата натрия (0.351 г, 6.5 ммоль) в метаноле в инертной атмосфере. Спустя 1 ч метанол был удален при пониженном давлении. К (Na_2dmit) быстро был добавлен 4,5-Cl₂-36Q (867 мг, 3 ммоль) в 10 мл ДМФА. Реакционную смесь перемешивали 20 минут при комнатной температуре. По окончанию реакции ДМФА был удален из реакционной смеси при пониженном давлении. Смесь разделили при помощи колоночной хроматографии из смеси гексан-толуол (4:1). Продукт перекристаллизовали из смеси диэтиловый эфир ацетон (2:1). Выход составил 740 мг, 59%. Т. пл. 144°C. ¹H ЯМР (400 MHz, CDCl₃; ppm): δ = 1.45 (s, 18H; 2tBu); ¹³C ЯМР (100 MHz, CDCl₃; ppm): δ = 30.6 (C(CH₃)₃); 37.5 (C(CH₃)₃); 143.9, 150.2, 131.26 (C=C); 190.3 (C=O); 208.3 (C=S). ИК (вазелиновое масло, ν/cm⁻¹): 1681 (c), 1459 (c), 1378 (c), 1283 (c), 1217 (c), 1059 (c), 1054 (c), 922 (cp), 883 (сл), 839 (сл), 815 (сл), 786 (сл), 722 (сл), 622 (сл), 505 (cp).

Получение 36Qdmio (11)

В плоскодонную колбу, снабженную магнитной мешалкой, поместили раствор 36Qdmit (828 мг, 2 ммоль) в 30 мл смеси хлороформ-уксусная кислота (1:1) и добавили Hg(OAc)₂ (1.6 г, 5 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 4 ч при комнатной температуре. Далее реакционную смесь отфильтровали, маточный раствор промыли водой (5×10мл), добавили Na₂SO₄ и оставили на ночь при 6°C. Реакционную смесь отфильтровали от Na₂SO₄, растворитель был удален при пониженном давлении. Продукт был перекристаллизован из смеси гексан-диэтиловый эфир при -18°C. В результате были получены темно-красные кристаллы. Выход 509 мг, 64%. Т.пл. 150-151°C. Вычислено (%): C, 51.23; H, 4.55; O, 12.04; S, 32.18. C₁₇H₁₈O₃S₄. Найдено (%): C, 51.37; H, 4.62; S, 32.48. ¹H ЯМР (CDCl₃, 400 МГц, δ, м.д.): 1.45(c, 18H; 2tBu); ¹³C ЯМР (CDCl₃, 100 МГц, δ, м.д.): 31.02 (C(CH₃)₃); 38.04 (C(CH₃)₃); 124.82, 144.72, 150.82 (C=C); 187.95, 190.52 (C=O). ИК (вазелиновое масло, ν/cm⁻¹): 1678, 1669, 1619, 1510, 1458, 1393, 1377, 1362, 1280, 1213, 1157, 1073, 1024, 966, 930, 879, 841, 826, 815, 774, 752, 637, 544.

Получение 36QexTTF (12)

В вакуумированную ампулу поместили тетратиотерефталата натрия (300 мг, 1.1 ммоль) и 4,5-Cl₂-36Q (578 мг, 2 ммоль) и быстро добавили 10 мл ДМФА при активном перемешивании. Раствор перемешивали в течение 30 минут, после чего растворитель был удален при пониженном давлении. К реакционной смеси добавили 20 мл диэтилового эфира и перемешивали в течение 1 ч. Реакционную смесь отфильтровали, осадок промыли водой (5×10мл) и холодным диэтиловым эфиром (3×5мл). Выход 462 мг, 70%. ¹Н ЯМР (CDCl₃, 400 МГц, δ, м.д.): 1.75(с, 36H; 4tBu); 7.86 (с, 4H).

Получение 36QSSCC(CN)₂ (14)

2,2-дицианоэтилен-1,1-бис(тиолат) натрия (465 мг, 2.5 ммоль) и 4,5-Cl₂-36Q (578 мг, 2 ммоль) смешали в ампуле до однородной смеси в атмосфере аргона. Реакция сопровождается выделением тепла и цвет раствора меняется до красно-коричневого. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 15 минут. Растворитель удалили при пониженном давлении. Полученный продукт растворили 20 мл хлористого метилена и окислили щелочным водным раствором гексацианоферрата (III) калия. Органический слой отделили, промыли водой и сушили над Na₂SO₄. К раствору добавили 15 мл гексана и кристаллизовали при -18⁰C. Полученный продукт представляет из себя красно-коричневые кристаллы. Выход 307 мг, 43%; Т.пл. 151 °C; Вычислено (%): C₁₈H₁₈N₂O₂S₂: C, 60.31; H, 5.06; N, 7.81; S, 17.89. Найдено (%): C, 60.01; H, 4.95; N, 7.66; S, 17.44; ¹Н ЯМР (CDCl₃, 400 МГц, δ, м.д.): 1.44 (с, 18H; 2tBu); ¹³С ЯМР (CDCl₃, 100 МГц, δ, м.д.): 30.1(C (CH₃)₃); 38.1 (C(CH₃)₃); 71.0 (C(CN)₂); 111.1 (CN); 144.9, 146.3 (C=C); 173.1 (SCS); 183.7 (C=O). ИК (вазелиновое масло, ν/см⁻¹): 2220, 1666, 1641, 1395, 1365, 1288, 1222, 1161, 1094, 1026, 982, 905, 762, 615, 526.

Получение 36QSSCacac (15) и 36QSacac(16)

Суспензию 60% NaH (160 мг, 4 mmol) промыли сухим диэтиловым эфиром и полученную твердь суспендировали в 15 мл сухого ТГФ. К суспензии был добавлен раствор ацетилацетона (200 мг, 2 ммоль) в 10 мл сухого ТГФ и реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч. Раствор сероуглерода (152 мг, 2 ммоль) в 10 мл ТГФ добавили небольшими порциями при 0°C, а затем перемешивали реакционную смесь в течение 30 минут. Растворитель удалили при пониженном давлении. Раствор 4,5-Cl₂-36Q (578 мг, 2 ммоль) в 10 мл ДМФА быстро добавили одной порцией при активном перемешивании и перемешивали реакционную смесь в течение 1 ч. Затем растворитель удалили при пониженном давлении. Полученный

продукт растворили 20 мл хлористого метиlena и окислили водным раствором гексацианоферрата (III) калия. Органический слой отделили, промыли водой и сушили над Na_2SO_4 . Растворитель удалили при пониженном давлении. Продукты разделили методом колоночной хроматографии в смеси гексан-ацетон (10:1).

Соединение 15

Красно-коричневые кристаллы. Выход: 102 мг, 13%; Т.пл. 159 °C; Вычислено (%): $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{S}$: С, 61.20; Н, 6.16; S, 16.34. Найдено (%): С, 60.92; Н, 5.92; S, 16.66; ^1H ЯМР (CDCl_3 , 400 МГц, δ, м.д.): 1.45 (с, 18Н; 2tBu); 2.53 (с, 6Н; 2-CH₃CO); ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , 100 МГц, δ, м.д.): 30.2 (C(CH₃)₃); 30.6 (CH₃CO); 37.5 (C(CH₃)₃); 128.4 (C(C(O))₂); 143.0, 150.2 (C=C); 160.9 (SCS); 183.7 (C=O); 195.4 (CH₃CO); ИК (вазелиновое масло, ν/см⁻¹): 1696, 1664, 1627, 1449, 1386, 1304, 1278, 1211, 1171, 1113, 1021, 998, 902, 816, 762, 606

Соединение 16

Красные кристаллы. Выход: 55 мг, 8%; Т.пл. 165 °C; Вычислено (%) $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{S}$: С, 65.49; Н, 6.94; S, 9.20. Найдено (%): С, 65.33; Н, 7.04; S, 9.80; ^1H ЯМР (CDCl_3 , 400 МГц, δ, м.д.): 1.27, 1.19 (с, 18Н; 2tBu); 2.53 (с, 6Н; 2-CH₃CO); ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , 100 МГц, δ, м.д.): 28.7, 29.0 (C(CH₃)₃); 26.7 (CH₃CO); 36.1, 36.6 (C(CH₃)₃); 74.5 (C(C(O)CH₃)₂); 138.7, 144.1, 148.4, 151.0 (C=C); 160.9 (SCS); 177.3, 180.8 (C=O); 198.7 (CH₃CO); ИК (вазелиновое масло, ν/см⁻¹): 1708, 1687, 1665, 1648, 1598, 1535, 1482, 1358, 1294, 1208, 1174, 1069, 1023, 988, 949, 845, 824, 787, 770, 721, 647, 617, 565.

Получение 36QSSCC(C(O)Ph)₂ (20)

60 % NaH (68 мг, 1.7 ммоль) промыли сухим диэтиловым эфиром (10 мл) и затем растворили в 10 мл сухого ДМФА. К полученному раствору при 0°C добавили 380 мг 1,3-дифенил-1,3-пропандиона в 5 мл ДМФА. По окончанию выделения водорода в реакционную смесь добавили сероуглерода (130 мг, 1.7 ммоль), при добавлении сероуглерода раствор окрасился в оранжевый цвет. Реакционную смесь перемешивали в течение 5 минут, затем добавили суспензию NaH (68 мг, 1.7 ммоль) в 5 мл сухого ДМФА и перемешивали 30 мин. Далее в реакционную смесь добавили 500 мг (1.7 ммоль) 4,5-Cl₂-36Q, растворенного в 5 мл ДМФА, раствор окрасился в красно-коричневый цвет и реакционную смесь перемешивали 30 мин. После этого растворитель удалили вакуумной перегонкой, растворили в диэтиловом эфире и окислили водным раствором гексацианоферрата (III) калия. Органический слой отделили, промыли водой и сушили над Na_2SO_4 . Растворитель удалили вакуумной перегонкой и поделили

колоночной хроматографией гексан-толуол (4:1). Красно-коричневые кристаллы. Выход 270 мг, 31%. Т. пл. 154 °C; Найдено (%): C, 69.96; H, 5.75; S, 12.88. C₃₀H₂₈O₄S₂. Вычислено (%): C, 69.74; H, 5.46; S, 12.41; O, 12.39. УФ (толуол): 335 (21100), 425 (22500), 602 (100). ¹H ЯМР (CDCl₃, 400 МГц, δ, м.д.): 1.47(с, 18H; 2tBu) 7.21 (т, 2H; 2CH), 7.32(т, 2H; 2CH), 7.55(д, 4H; 4CH). ¹³C ЯМР (CDCl₃, 400 МГц, δ, м.д.): 30.23(C (CH₃)₃), 37.75 (C(CH₃)₃), 125,2 (C(C(O))₂), 128.3, 128.5, 132.8, 138.4, (Ar), 142.7, 150.3 (C=C), 162.33 (SCS), 164.2 (C(C(O))₂) 184.6, 192.1 (C=O)). ИК (вазелиновое масло, ν/см⁻¹): 1662, 1615, 1598, 1574, 1459, 1429, 1377, 1293, 1254, 1221, 1176, 1155, 1102, 1074, 1042, 1018, 1000, 933, 854, 808, 730, 695, 661, 615, 551.

Получение 36QSSCC(C(O)OMe)₂ (21) и 36QSCC(C(O)OMe)₂ (24)

60% NaH (сuspензия в масле) (68 мг, 1.7 ммоль) промыли сухим диэтиловым эфиром (10 мл) и затем суспендировали в 15 мл сухого ТГФ. К полученной суспензии при 0°C добавили 224 мг диметилового эфира малоновой кислоты в 10 мл ТГФ. По окончанию выделения водорода в реакционную смесь добавили 1.55 мг (2.04 ммоль) сероуглерода, при добавлении сероуглерода раствор окрасился в желто-оранжевый цвет. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 часа, затем добавили суспензию NaH (68 мг, 1.7 ммоль) в 15 мл сухого ТГФ и перемешивали 2 ч. Растворитель удалили при пониженном давлении. Раствор 4,5-Cl₂-36Q (500 мг, 1.7 ммоль) в 10 мл ДМФА быстро добавили одной порцией при активном перемешивании и перемешивали реакционную смесь в течение 1 ч. После этого растворитель удалили вакуумной перегонкой, растворили в диэтиловом эфире и окислили водным раствором гексацианоферрата (III) калия. Органический слой отделили, промыли водой и сушили над Na₂SO₄. Растворитель удалили вакуумной перегонкой и поделили колоночной хроматографией гексан-толуол (4:1).

Соединение 21

Коричневый порошок. Выход 345 мг, 48%. Т.пл. 184°C. Найдено (%): C, 56.95; H, 5.83; S, 15.96. C₂₀H₂₄O₆S₂. Вычислено (%): C, 56.58; H, 5.70; S, 15.11; O, 22.61. ¹H ЯМР (CDCl₃, 400 МГц, δ, м.д.): 1.45 (с, 18H; 2tBu); 3.88 (с, 6H; 2-CH₃OCO); ¹³C ЯМР (CDCl₃, 100 МГц, δ, м.д.): 30.2 (C(CH₃)₃); 30.6 (CH₃CO); 37.5 (C(CH₃)₃); 111.1 (C(C(O)CH₃)₂); 143.0, 150.2 (C=C); 160.9 (SCS); 183.7 (C=O); 195.4 (CH₃CO); ИК (вазелиновое масло, ν/см⁻¹): 1742, 1670, 1468, 1377, 1280, 1228, 1112, 1016, 987, 793, 773, 632

Соединение 24

Красные кристаллы. Выход 38 мг, 6%. Т. пл. 145 °C. Найдено (%): C, 56.95; H, 5.83; S, 15.96. C₁₉H₂₄O₆S. Вычислено (%): C, 59.98; H, 6.36; S, 8.43; O, 25.23. ¹H ЯМР (CDCl₃, 400 МГц, δ, м.д.):

1.23, 1.26, (с, 18H; 2tBu); 3.92 (с, 6H; 2-CH₃OCO); ¹³C ЯМР (CDCl₃, 100 МГц, δ, м.д.): 28.4, 28.8 (C(CH₃)₃); 35.9, 36.6 (C(CH₃)₃); 54.1 (CCS); 63 (C(C(O)OCH₃)₂); 136.9, 144.1, 146.8, 153.4 (C=C); 166.9(CH₃OCO); 177.4, 181.67 (C=O);

Получение 36QSSCC(C(O)OEt)₂ (22), 36QSCC(C(O)OEt)₂ (25) и 27

60 % NaH (сuspензия в масле) (68 мг, 1.7 ммоль) промыли сухим диэтиловым эфиром (10 мл) и затем суспендировали в 15 мл сухого ТГФ. К полученной суспензии при 0°C добавили 272 мг диэтилового эфира малоновой кислоты в 10 мл ТГФ. По окончанию выделения водорода в реакционную смесь добавили 1.55 мг (2.04 ммоль) сероуглерода, при добавлении сероуглерода раствор окрасился в желто-оранжевый цвет. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 часа, затем добавили суспензию NaH (68 мг, 1.7 ммоль) в 15 мл сухого ТГФ и перемешивали 2 ч. Растворитель удалили при пониженном давлении. Раствор 4,5-Cl₂-36Q (500 мг, 1.7 ммоль) в 10 мл ДМФА быстро добавили одной порцией при активном перемешивании и перемешивали реакционную смесь в течение 1 ч. После этого растворитель удалили вакуумной перегонкой, растворили в диэтиловом эфире и окислили водным раствором гексацианоферрата (III) калия. Органический слой отделили, промыли водой и сушили над Na₂SO₄.

Соединение 22

Красно-коричневые кристаллы. Красные кристаллы. Выход 38 мг, 6%. Найдено (%): C, 56.95; H, 5.83; S, 15.96. C₁₉H₂₄O₆S. Вычислено (%): C, 59.98; H, 6.36; S, 8.43; O, 25.23. ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃; δ, м.д.): 1.34 (т, 6H; 2CH₃, J= 6.6 Гц); 1.44 (с, 18H; 2t-Bu); 4.31 (к, 4H; 2CH₂, J= 7.2 Гц). ¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃; δ, м.д.): 14.1 (CH₂CH₃); 30.15(C (CH₃)₃); 37.4 (C(CH₃)₃); 62.0 (CH₂CH₃); 112.2 (C(C(O))₂); 141.9, 150.1 (C = C); 161.0 (SCS); 164.2 (C(C(O))₂) 184.6 (C=O). ИК (вазелиновое масло, ν/см⁻¹): 1681 (с), 1665 (с), 1519 (сл), 1453 (с), 1395 (cp), 1365 (с), 1271 (с), 1223 (с), 1170 (cp), 1103 (cp), 1026 (cp), 954 (сл), 934 (cp), 862 (сл), 843 (сл), 818 (cp), 796 (cp), 757 (cp), 632 (сл).

Соединение 25

Красные кристаллы. Выход 21 мг, 3%. Т. пл. 145 °C. Найдено (%): C, 62.03; H, 6.78; S, 8.15. C₂₁H₂₈O₆S. Вычислено (%): C, 61.74; H, 6.91; S, 7.85; O, 23.50. ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃; δ, м.д.): 1.25, 1.27 (с, 18H; 2t-Bu); 1.36 (т, 6H; 2CH₃, J= 7.2 Гц); 4.38 (к, 4H; 2CH₂, J= 7.0 Гц). ¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃; δ, м.д.): 13.8 (CH₂CH₃); 28.2, 28.8 (C(CH₃)₃); 35.9, 36.4 (C(CH₃)₃); 61.2

(C(C(O))₂); 63.5 (CH₂CH₃); 137.0, 144.5, 146.7, 153.1 (C = C); 164.4 (C(C(O))₂); 177.8, 181.6 (C=O).

Соединение 27

Бесцветные кристаллы. Выход 168 мг, 31%. Т. пл. 102 °C. Найдено (%): C, 45.02; H, 4.91; S, 23.00. C₁₆H₂₀O₈S₃. Вычислено (%): C, 44.02; H, 4.62; S, 22.04; O, 29.32. ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃; δ, м.д.): 1.35 (m, 12H; CH₃); 4.32 (q, 4H; 2-CH₃CH₂); ¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃; δ, м.д.): 14.0 (CH₃), 62.1 (CH₃CH₂), 111.5 (C=C), 143.0, 164.1 (CS₂), 165.7 (C=O); ИК (вазелиновое масло, ν/см⁻¹): 1736 (cp), 1696 (c), 1667 (c), 1635 (c), 1519 (c), 1369 (c), 1288 (c), 1142 (cp), 1106 (cp), 1033 (c), 1022 (c), 969 (сл), 931 (cp), 865 (cp), 795 (c), 772 (сл), 762 (сл), 726 (cp), 542 (cp).

Получение 36QSSC(OMe)₂ (26)

В круглодонной колбе на 250 мл снабженной магнитной мешалкой в 50 мл метанола небольшими порциями добавили 92 мг (4ммоль) металлического натрия и перемешивали 10 минут. В реакционную смесь по каплям добавили 152 мг (2ммоль) сероуглерода и перемешивали 30 минут. При добавлении наблюдалось появление желтой окраски раствора. Затем в реакционную смесь небольшими порциями добавили 578 мг (2ммоль) 4,5-Cl₂-36Q растворенного в 10 мл метанола, после раствор окрасился в красно-коричневый цвет и реакционную смесь перемешивали 10 минут. По окончанию реакционную смесь охладили до -5 градусов. Из раствора выпали кристаллы красного цвета. Осадок отфильтровали и высушили на воздухе. Выход 450 мг (64%). Т. пл. 158-159 °C. Найдено (%): C, 58.01; H, 6.93; S, 18.17. C₁₇H₂₄O₄S₂. Вычислено (%): C, 57.27; H, 6.79; S, 17.99, O, 17.95. ¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃; δ, м.д.): 1.39 (c, 18H; 2tBu); 3.63 (c, 6H; 2-CH₃O). ¹³C ЯМР (100 МГц, CDCl₃; δ, м.д.): 29.7 (C(CH₃)₃); 36.8 (C(CH₃)₃); 55.1 (CH₃CO); 129.1 (SCS); 141.2, 150.2 (C=C); 186 (C=O). ИК (вазелиновое масло, ν/см⁻¹): 1653 (c), 1494 (cp), 1459 (cp), 1394 (сл), 1378 (cp), 1365 (cp), 1303 (c), 1270 (cp), 1222 (cp), 1196 (cp), 1081 (c), 1046 (c), 1025 (c), 972 (c), 933 (cp), 897 (сл), 846 (cp), 818 (cp), 765 (cp), 723 (сл), 696 (сл), 635 (сл);

Получение 4,5-Cl₂-36Q*(Nahfac)2 (28)

60 % NaH (сuspензия в масле) (68 мг, 1.7 ммоль) промыли сухим диэтиловым эфиром (10 мл) и затем суспендировали в 15 мл сухого ТГФ. К полученной суспензии при 10°C добавили небольшими порциями раствор hfac (353 мг, 1.7 ммоль) в 10 мл сухого ТГФ. По окончанию выделения водорода в реакционную смесь добавили раствор сероуглерода (130 мг, 1.7 ммоль) в

5 мл ТГФ. Смесь перемешивали в течение 1 ч при комнатной температуре. Далее в реакционную смесь добавили 500 мг (1.7 ммоль) 4,5-Cl₂-36Q растворенного в 5 мл ТГФ, по окончанию добавления 4,5-Cl₂-36Q, реакционную смесь перемешивали в течение 2 ч. После этого растворитель удалили вакуумной перегонкой, растворили в пентане и оставили для кристаллизации. Из реакционной смеси были выделены красные кристаллы. Выход 379 мг, 47%. Т. пл. 164°C; Вычислено (%): C₁₉H₁₉Cl₂F₆O₄Na: C, 43.95; H, 3.69. Найдено (%): C, 43.15; H, 3.70; ¹H ЯМР (CDCl₃, 400 МГц, δ, м.д.): 1.41 (c, 18H; 2tBu); ¹³C ЯМР (CDCl₃, 100 МГц, δ, м.д.): 28.7 (C(CH₃)₃); 37.1 (C(CH₃)₃); 84.4 (C(CO)₂) 116.3, 119 (CF₃) 143.3, 147.7 (C=C); 174.5 (CF₃C=O), 190.04 (C=O); ИК (вазелиновое масло, ν/см-1): 1675, 1549, 1514, 1464, 1402, 1372, 1302, 1258, 1204, 1188, 1150, 1090, 1030, 843, 822, 796, 764, 663, 578, 528.

Получение 36QSSCQmet (29), 30 и 31

Суспензию 60% NaH (136 мг, 3.4 ммоль) промыли сухим диэтиловым эфиром и суспендировали в 15 мл сухого ТГФ. Далее был добавлен раствор 2,6-ди-трет-бутил-фенола в 10 мл сухого ТГФ. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 10 ч. После перемешивания раствор окрасился в желто-зеленый цвет. Раствор сероуглерода (131 мг, 1.7 ммоль) в 10 мл ТГФ, добавили небольшими порциями при 0°C, а затем перемешивали реакционную смесь в течение 2 ч. Раствор 4,5-Cl₂-36Q (500 мг, 1.7 ммоль) в 10 мл ТГФ добавили порциями и реакционную смесь перемешивали в течение 2 ч. Затем растворитель удалили при пониженном давлении и добавили толуол. Раствор отфильтровали и разделили методом колоночной хроматографии в смеси гексан-толуол (4:1). Полученный продукт представляет фиолетовые кристаллы, выход составил 46%

Соединение 29

Фиолетовые кристаллы. Выход 389 мг, 46%. Т.пл. 229 °C (разложение); Вычислено (%): C₂₉H₃₈O₃S₂: C, 69.84; H, 7.68; S, 12.86. Найдено (%): C, 69.99; H, 7.57; S, 12.44; ¹H ЯМР (CDCl₃, 400 МГц, δ, м.д.): 1.34 (c, 18H; 2tBu); 1.49 (c, 18H; 2tBu); 7.15 (c, 2H; C-H); ¹³C ЯМР (CDCl₃, 100 МГц, δ, м.д.): 29.4 (C(CH₃)₃); 35.5, 35.6 (C(CH₃)₃); 123.0 (CHCCH); 126.0 (SCS); 141.1, 144.4, 147.8, 148.8 (C=C); 183.3, 185.7 (C=O). ИК (вазелиновое масло, ν/см-1): 1648, 1629, 1605, 1377, 1364, 1331, 1294, 1253, 1221, 1100, 1085, 1029, 978, 891, 881, 838, 818, 766, 722, 674, 534.

Соединение 30

Красные кристаллы. Выход 102 мг, 29%. Вычислено (%): C, 82.30; H, 9.87. Найдено (%): C, 82.30; H, 9.77. ^1H ЯМР (CDCl_3 , 400 МГц, δ , м.д.): 1.34 (с, 36H; 4tBu); 7.71 (с, 4H; C-H); ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , 100 МГц, δ , м.д.): 29.4 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 35.8 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$); 125.5, 136.1, 150.3 (C=C); 186.5 (C=O).

Соединение 31

Красные порошок. Выход 88 мг, 20%. Вычислено (%): C, 68.14; H, 7.62; S, 18.19. Найдено (%): C, 68.23; H, 7.71; S, 18.02. ^1H ЯМР (CDCl_3 , 400 МГц, δ , м.д.): 1.33 (с, 18H; 2tBu); 1.34 (с, 18H; 2tBu); 7.15 (с, 2H; C-H); 7.38 (с, 2H; C-H). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , 100 МГц, δ , м.д.): 29.4, 30.2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 35.6, 37.9 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$); 127.2, 127.6, 127.9; 147.6, 148.3 148.6 (C=C); 186.1 (C=O). ИК (вазелиновое масло, $\nu/\text{см}^{-1}$): 1608, 1593, 1528, 1484, 1459, 1387, 1378, 1361, 1325, 1255, 1203, 1087, 1027, 972, 915, 893, 873, 833, 818, 801, 745, 724, 701, 664, 532.

Получение 36QSSCflu (32)

Метод №1.

К избытку металлического калия в 15 мл ДМЕ был добавлен раствор флуорена (332 мг, 2 ммоль) в 20 мл ДМЕ. Реакционную смесь кипятили в течение 12 ч. Полученный оранжевый раствор отфильтровали от непрореагировавшего калия и охладили до 0°C. В реакционную смесь добавили сероуглерод (152 мг, 2ммоль) и перемешивали 1 ч. В ходе реакции наблюдается выпадение желто-оранжевого осадка. В реакционную смесь добавили 4,5-Cl₂-36Q (578 мг, 2 ммоль) в 5 мл сухого ТГФ. По мере добавления всего количества о-хинона раствор окрасился фиолетовый цвет. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч, затем растворитель удалили при пониженном давлении и добавили 15 мл ацетона. Раствор отфильтровали и растворитель удалили при пониженном давлении. Полученную смесь разделили при помощи колоночной хроматографии в смеси гексан-толуол (4:1). Полученный продукт перекристаллизовали из смеси хлористый метилен-гептан (2:1). Красно-фиолетовые кристаллы. Выход составил 403 мг, 44%.

Метод №2.

К раствору флуорена (332 мг, 2 ммоль) в 20 мл диэтилового эфира добавили небольшими порциями 2.2 ммоль n-BuLi при активном перемешивании. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч. По прошествию времени реакционную смесь охладили до -30 С, добавили 152 мг (2 ммоль) сероуглерода при перемешивании и оставили перемешиваться в течение 1ч.

Растворитель удалили при пониженном давлении. Раствор 4-Cl-36Q (509 мг, 2 ммоль) в 10 мл ДМФА быстро добавили одной порцией при активном перемешивании и перемешивали реакционную смесь в течение 1 ч. Полученную смесь разделили при помощи колоночной хроматографии в смеси гексан-толуол (4:1). Полученный продукт перекристаллизовали из смеси хлористый метилен-гептан (2:1). Красно-фиолетовые кристаллы. Выход 632 мг, 69 %. Вычислено (%): C₂₈H₂₆O₂S₂. С, 73.33; Н, 5.71; S, 13.98. Найдено (%): С, 73.31; Н, 5.77; S, 13.91. ¹H NMR (CDCl₃, 400 МГц, δ, м.д.): 1.56(c, 18H; 2tBu) 7.37-7.39 (дд, 4H; 4CH; J= , 5.71 Гц), 7.75-7.77(dd, 2H; 2CH; J=5.72 Гц), 7.9-7.92 (дд, 2H; 2CH; J=5.54 Гц). ¹³C NMR (CDCl₃, 100 МГц, δ, м.д.): 30.1 (C (CH₃)₃); 37.5 (C(CH₃)₃); 120.1, 124.4, 127.2, 127.5, 128.12, 130.8, 136.6, 139.6, 139.8 (C=C), 149.2(SCS); 183.1 (C=O); ИК (вазелиновое масло, ν/см-1): 1650, 1541, 1499, 1479, 1443, 1391, 1443, 1363, 1296, 1218, 1098, 1026, 991, 908, 841, 816, 771, 723, 661, 628, 541

Получение 36QSSCfluNN (34)

Раствор BuLi в гексане (0.9 мл, 2 М) прибавили небольшими порциями при -78 °С к растворенному в 20 мл ТГФ 9Н-4,5-диазафлуорена (430мг, 2.5 ммоль) и перемешивали в течение 1 ч. К полученному пурпурному раствору добавили при -78 °С сероуглерод (194 мг, 2.5 ммоль) и перемешивали 1ч. Полученный оранжевый раствор нагрели до комнатной температуры и добавили небольшими порциями к 4-Cl-36-Q (0.651 мг, 2.5 ммоль), растворенному в 15 мл ТГФ, и перемешивали в течение 3ч. К полученному раствору красно-фиолетового цвета добавили 1г MnO₂ и перемешивали в течение 2ч. Реакционную смесь отфильтровали от осадка, осадок промыли 5мл×4 ТГФ, и растворитель удалили при пониженном давлении. Полученную смесь разделили при помощи колоночной хроматографии в смеси гексан-тетрагидрофуран (2:3). Полученный продукт перекристаллизовали из смеси хлористый метилен-гептан (2:1). Соединение представляет из себя красно-фиолетовые кристаллы. Выход составил 423 мг, 46%. Вычислено (%):C₂₆H₂₄N₂O₂S₂. С, 67.80; Н, 5.25; N, 6.08; S, 13.92. Найдено (%):C, 67.80; Н, 5.19; N, 6.13; S, 13.90. ¹H NMR (CDCl₃, 400 МГц, δ, м.д.): 1.55(c, 18H; 2tBu) 7.38-7.42 (дд, 2H; 2CH; J=7.98), 8.21 (д, 2H; 2CH; J=7.94 Гц), 8.71 (д, 2H; 2CH; J 4.26 Гц).¹³C NMR (CDCl₃, 100 МГц, δ, м.д.): 30.2 (C (CH₃)₃); 38.1 (C(CH₃)₃); 120.6, 123,130.9 ,131.4 ,136, 141.1, 148,149.5, 156.4 (C=C); 183.4 (C=O); ИК (вазелиновое масло, ν/см-1): 1666, 1658, 1636,1595, 1560, 1548, 1499,1461, 1396, , 1376, 1292, 1220, 1171, 1093, 1027, 991, 856, 842, 818, 804, 744, 722, 666, 630, 538

Комплекс (SQSSCS)₂Ni(THF)₂ (37)

К раствору лиганда 36QSSCS (100мг, 0.3 ммоль) в ТГФ (10 мл) в вакуумированной ампуле конденсировали Ni(CO)₄ (25мг, 0.15 ммоль). Реакционную смесь выдерживали в течение 2 часов в отсутствие света. По окончании реакции раствор принял темно-коричневую окраску, а из реакционной смеси были выделены монокристаллы. Препаративный выход 74 мг (58%). Вычислено (%):C₃₈H₅₂NiO₆S₆. C, 53.33; H, 6.12; Ni, 6.86; S, 22.48. Найдено (%):C, 53.28; H, 6.11; Ni, 6.93; S, 22.47. ИК (вазелиновое масло, ν/см-1): 1378, 1358, 1203, 1112, 1065, 1011, 933, 890, 843, 772, 723, 663, 568, 546, 527, 458

Комплекс (SQSSCS)₂Cu(THF) (38)

К раствору лиганда 36QSSCS (100мг, 0.3 ммоль) в ТГФ (10 мл) в вакуумированной ампуле добавили (SQ)₂Cu(THF)₂ (97 мг, 0.15 ммоль). Реакционную смесь выдерживали в течение 2 часов в отсутствие света. По окончании реакции раствор принял темно-коричневую окраску, а из реакционной смеси были выделены кристаллы. Препаративный выход 91 мг, 77%. Вычислено (%): C₃₄H₄₄CuO₅S₆. C, 51.78; H, 5.62; Cu, 8.06; S, 24.39. Найдено (%):C, 51.76; H, 5.64; Cu, 8.01; S, 24.43. ИК (вазелиновое масло, ν/см-1): 1464, 1438, 1400, 1378, 1295, 1217, 1206, 1159, 1128, 1062, 963, 937, 845, 774, 721, 664, 623, 587, 554, 470.

Комплекс (SQSSCS)₃Co (39)

К раствору лиганда 36QSSCS (145мг, 0.45 ммоль) в толуоле (15 мл) в вакуумированной ампуле прилили раствор Co₂(CO)₈ (25,5 мг, 0.075 ммоль). Реакционную смесь выдерживали в течение 1 часа. Для выращивания кристаллов реакционную смесь отфильтровали и маточный раствор поставили кристаллизоваться при комнатной температуре. Препаративный выход 98мг (63%). Вычислено (%): C₄₅H₅₄CoO₆S₉. C, 52.05; H, 5.24; Co, 5.68; O, 9.24; S, 27.79. Найдено (%):C, 52.07; H, 5.21; Co, 5.69; S, 27.74. ИК (вазелиновое масло, ν/см-1): 1665, 1493, 1417, 1407, 1390, 1376, 1361, 1332, 1208, 1130, 1071, 1026, 971, 951, 930, 849, 790, 776, 728, 693, 604, 564, 529, 462.

Комплекс (SQSSCS)₂Co(bp) (40)

К раствору лиганда 36QSSCS (100мг, 0.3 ммоль) 2,2'-bipy (23 мг, 0.15 ммоль) в толуоле (15 мл) в вакуумированной ампуле прилили раствор Co₂(CO)₈ (25,5 мг, 0.075 ммоль). Реакционную смесь выдерживали в течение 1 часа. Для выращивания кристаллов реакционную смесь отфильтровали и маточный раствор поставили кристаллизоваться при комнатной

температуре. Препартивный выход 98мг, 76%. Вычислено (%): C₄₀H₄₄CuN₂O₄S₆. C, 55.05; H, 5.08; Cu, 7.28; N, 3.21; S, 22.04. Найдено (%):C, 55.02; H, 5.11; Cu, 7.26; N, 3.17; S, 22.09. ИК (вазелиновое масло, ν/см-1): 1463, 1378, 1252, 1204, 1164, 1157, 1125, 1063, 931, 841, 813, 766, 729, 661, 585, 546, 537, 477, 459.

Комплекс (SQSSCC(CN)₂)₂Co(THF)₂ (41)

К раствору лиганда (SQ)₃Co (71 мг, 0,1 ммоль) в 5 мл сухого ТГФ в вакуумированной ампуле, добавили раствор 36QSSCC(CN)₂ (107 мг, 0,3 ммоль) в 10 мл сухого ТГФ. После добавления всего количества 36QSSCC(CN)₂ раствор окрасился в зеленый цвет. В реакционную смесь аккуратно, не смешивая с раствором ТГФ добавили 15 мл сухого гексана и поставили кристаллизоваться. Через 48 ч из реакционной смеси были выделены зеленые кристаллы в количестве 52 мг, 38%. Вычислено (%): C₄₄H₅₀CoN₄O₆S₄. C, 57.56; H, 5.49; Co, 6.42; N, 6.10; S, 13.97. Найдено (%): C, 57.51; H, 5.46; Co, 6.51; N, 6.12; S, 13.94. ИК (вазелиновое масло, ν/см-1): 2212, 1476, 1441, 1392, 1377, 1362, 1301, 1255, 1203, 1111, 1081, 1042, 991, 964, 914, 870, 843, 772, 722, 666, 612, 596, 533, 460.

Комплекс (SQSSCQmet)₂Cu (42)

К очищенной от оксидов металлической меди в вакуумированной ампуле был добавлен раствор лиганда 36QSSCQmet (120 мг, 0,24 ммоль) в 20 мл толуола. Ампулу запаяли, и оставили при комнатной температуре на 148 ч. По окончанию окраска раствора изменилась с фиолето-красной на изумрудную, а из реакционной смеси выпали кристаллы зеленого цвета. Препартивный выход 59 мг (46%). Вычислено (%):C₅₈H₇₆CuO₆S₄. C, 65.72; H, 7.18; Cu, 5.98; S, 12.06. ИК (вазелиновое масло, ν/см-1): 1631, 1588, 1448, 1415, 1388, 1358, 1325, 1304, 1258, 1202, 1142, 1089, 1028, 989, 930, 888, 855, 841, 816, 801, 776, 726, 693, 680, 661, 605, 535, 488, 474, 464.

Комплекс [Dy(hfac)₃(36QSSCQmet)] (43)

В вакуумированной ампуле растворили 36QSSCQmet (10.0 мг, 0,02 ммоль) в 10 мл CH₂Cl₂, к розово-фиолетовому раствору добавили [Dy(hfac)₃(H₂O)₂] (16.4 мг, 0.02 ммоль) в 10 мл CH₂Cl₂. Полученный раствор изменил цвет с фиолетового до зеленого при добавлении соли Dy(III). После 20 мин перемешивания добавили 20 мл н-гексана. Темно-зеленые монокристаллы, подходящие для PCA, получили методом медленной диффузии с последующим медленным испарением в темноте. Выход (определен по выделенным

моноокристаллам) 21,8 мг, 84%. Вычислено (%): C₄₄H₄₃DyF₁₈O₁₀S₂: C 40.65, H 3.31; Найдено (%): C 40.29, H 3.43

Выводы

- 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.
- 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.
- 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.
- Синтезирован и охарактеризован ряд металлокомплексов кобальта, никеля, марганца, диспрозия с использованием новых о-хинонов как лигандов. Для марганцевых фосфинокарбонильных комплексов, содержащих семихиноновый лиганд, аннелированный фрагментом DMIT, обнаружен необычный для диоксоленовых лигандов тип изомерии, связанный с асимметрией лиганда относительно плоскости диоксоленового сайта.
- 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-

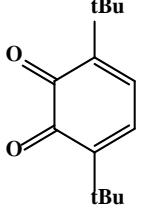
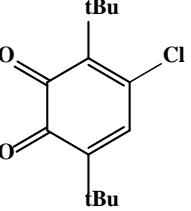
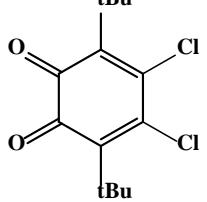
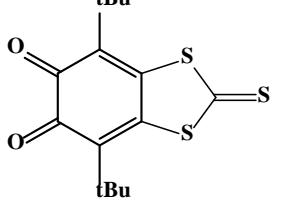
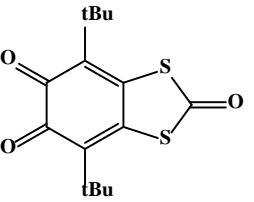
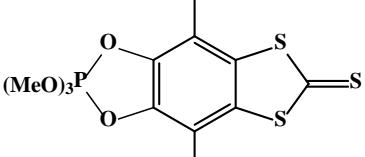
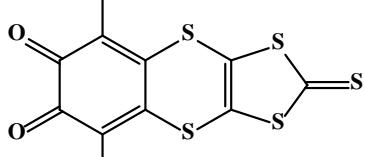
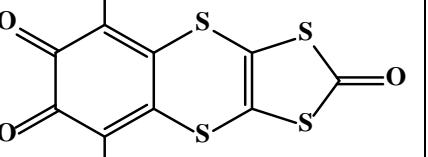
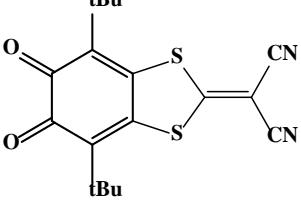
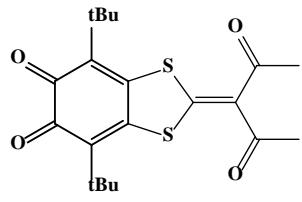
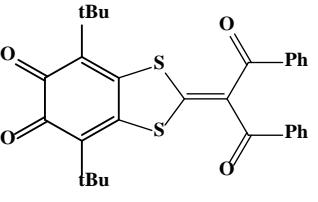
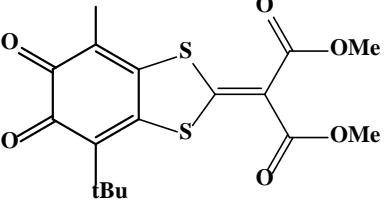
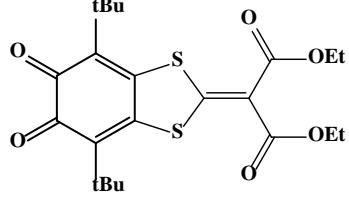
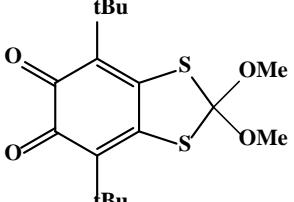
дигидробензо[*d*][1,3]дитиол-2-илиден)малононитрил является наиболее сильным окислителем среди известных 3,6-ди-трет-бутил-*o*-бензохинонов.

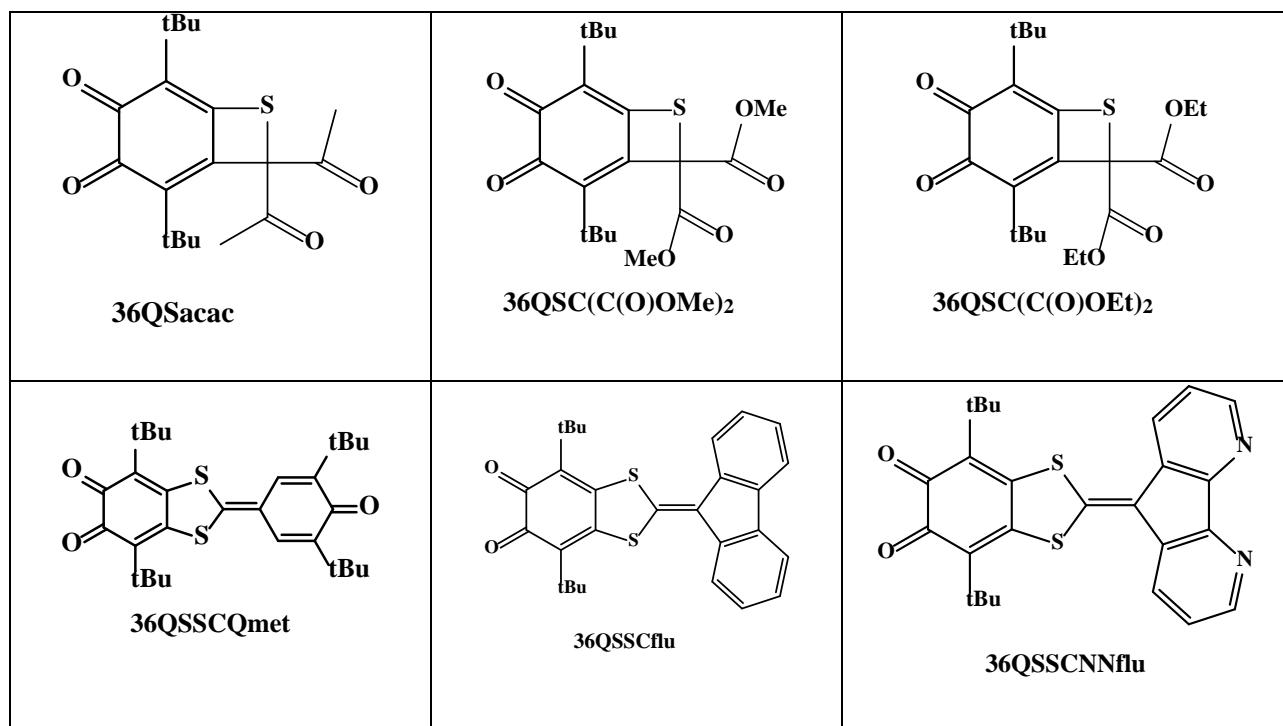
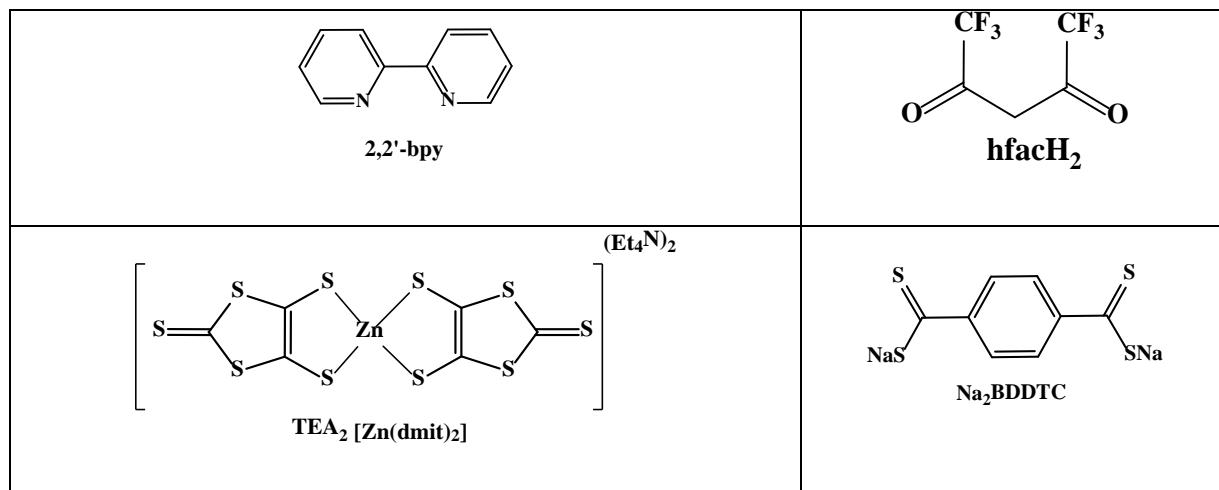
- Впервые синтезированы и охарактеризованы *o*-хиноновые производные, содержащие аннелированный тиетный цикл. Эти соединения являются первым примером устойчивых тиетных аддуктов.

Список сокращений и условных обозначений

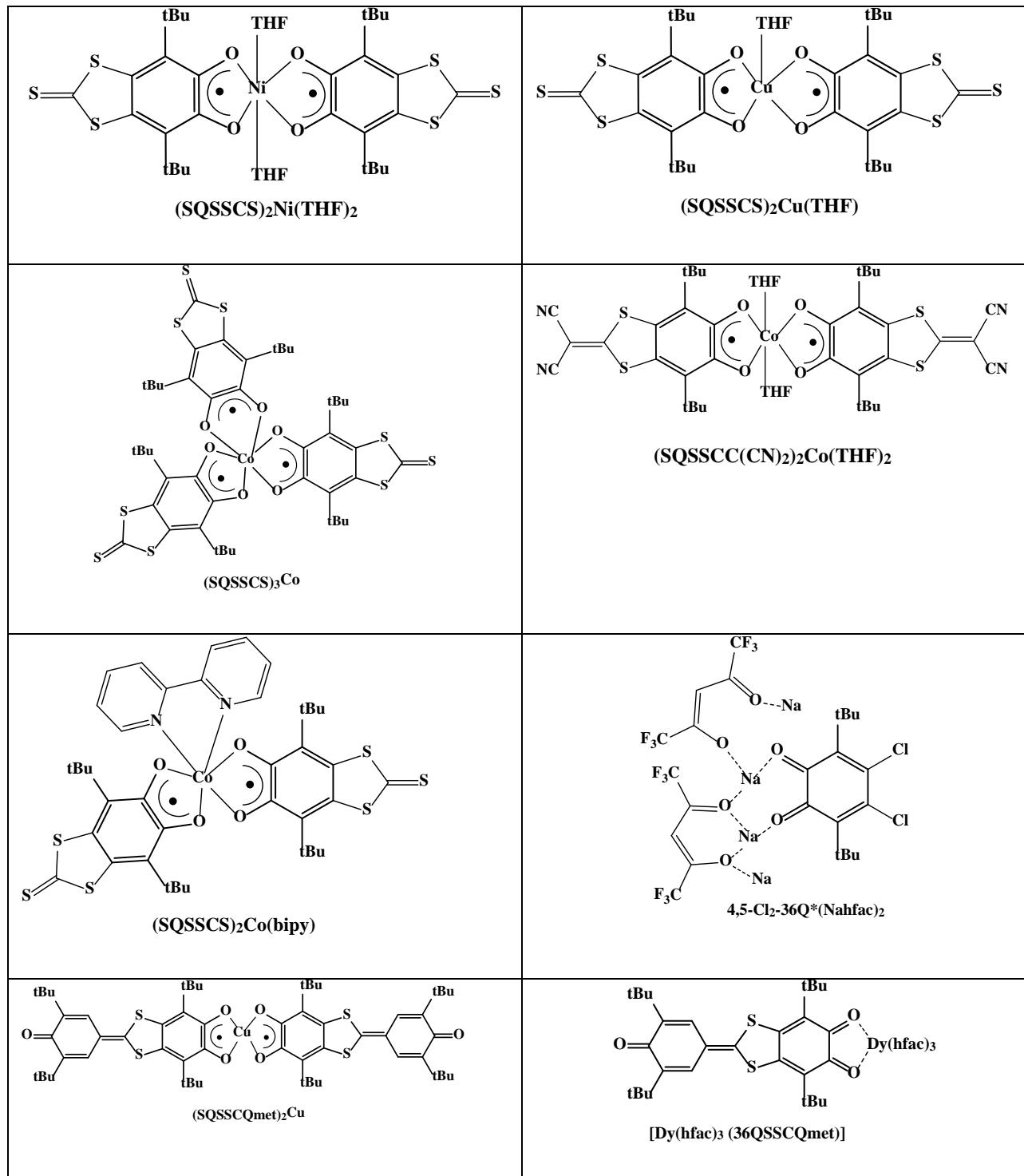
РСА – рентгеноструктурный анализ
ЦВА – циклическая вольтамперометрия
ЭПР – электронный парамагнитный резонанс
СТВ – сверхтонкое взаимодействие
ЯМР – ядерный магнитный резонанс
ДМЕ – 1,2-диметоксиэтан
ДМСО – диметилсульфоксид
ДМФА, DMF – диметилформамид
ТГФ – тетрагидрофуран
TTF – тетратиафульвален
TEA – тетраэтиламмоний
ДАК – динитрилазоизомасляной кислоты
DMAD – диметилацетилендикарбоксилат
bpy – 2,2-бипиридин
DAFH₂ – 4,5-диазафлуорен
TFA – трифтормукусная кислота
DMIT – 1,3-дитиол-2-тион-4,5-дитиолат
DMIO – 1,3-дитиол-2-он-4,5-дитиолат
TCNQ – тетрацианохинондиметан

O-бензохиноны и их производные:

 36Q	 4-Cl-36Q	
 4,5-Cl ₂ -36Q	 36QSSCS	 36QSSCO
 P(OMe) ₃ -36CatSSCS	 36Qdmit	 36Qdmio
 36QSSCC(CN) ₂	 36QSSCCacac	 36QSSCC(C(O)Ph) ₂
 36QSSCC(C(O)OMe) ₂	 36QSSCC(C(O)OEt) ₂	 36QSSC(OMe) ₂

*Прочие соединения*

Комплексы



Список литературы

1. Hiraga, H. [M^{III}(dmit)₂]—Coordinated Mn^{III} Salen-Type Dimers (M^{III}= Ni^{III}, Au^{III}; dmit₂= 1, 3-Dithiol-2-thione-4,5-dithiolate): Design of Single-Component Conducting Single-Molecule Magnet-Based Materials/ Hiraga H., Miyasaka H., Clérac R., Fourmigué M., Yamashita M. //Inorganic chemistry. – 2009. – Т. 48. – №. 7. – С. 2887-2898.
2. Le Gal, Y. C [double bond, length as m-dash] S··· I halogen bonding interactions in crystalline iodinated dithiole-2-thiones and thiazole-2-thiones/ Le Gal Y., Lorcy D., Jeannin O., Barrière F., Dorcet V., Lieffrig J., Fourmigué M // CrystEngComm. – 2016. – Т. 18. – №. 29. – С. 5474-5481.
3. Haley, N. F. Efficient and general synthesis of 1, 3-dithiole-2-thiones / Haley, N. F., Fichtner, M. W. //The Journal of Organic Chemistry. – 1980. – Т. 45. – №. 1. – С. 175-177.
4. Rudnichenko, A. V. Cycloaddition reactions of polyfluoroalkylthioncarboxylic acid derivatives with dimethyl acetylenedicarboxylate (DMAD) / Rudnichenko A.V., Timoshenko V.M., Shermolovich Y.G. // Journal of fluorine chemistry. – 2004. – Т. 125. – №. 3. – С. 439-444.
5. Boivin, J., A novel synthesis of 13-dithiol-2-ones from S-propargyl dithiocarbonates / Boivin, J., Henriet, E., Tailhan, C., Zard, S. Z. // Tetrahedron letters. – 1993. – Т. 34. – №. 17. – С. 2763-2766.
6. Harrington, R. M. Rapid assembly of polycyclic structures via sigmatropic rearrangement of s-propargyl xanthates / Harrington R. M., Wright D., Zard S.// Heterocycles. – 2012. – Т. 86. – №. 2. – С. 965-971.
7. Ostrovskis, P. Sigmatropic Rearrangement-Based Synthesis of 4-Alkenyl-1, 3-dithiol-2-ones / Ostrovskis P., Mikhaylov A. A., Zard S. Z. // Organic letters. – 2019. – Т. 21. – №. 10. – С. 3726-3729.
8. Дрозд, В. Н. Реакции присоединения дитиокислот к непредельным соединениям / Дрозд, В. Н., Петров, М. Л., Кузьмина, Н. Я., Вязгин, А. С. //Успехи химии. – 1988. – Т. 57. – №. 1. – С. 94-113.
9. Gareau, Y. Free Radical Reaction of Diisopropyl Xanthogen Disulfide with Unsaturated Systems / Gareau Y., Beauchemin A. // ChemInform. – 1999. – Т. 30. – №. 7. – С. 7920–7930.
10. Takimiya K. Morikami A., Otsubo T. A convenient preparation of 1, 3-dithiole-2-thione and 1, 3-diselenole-2-selone derivatives / Takimiya K., Morikami A., Otsubo T. // Synlett. – 1997. – Т. 1997. – №. 3. – С. 319-321.
11. Jeannin, O. Fluorine Segregation in Crystalline Materials: Structural Control and Solid-State [2+ 2] Cycloaddition in CF₃-Substituted Tetrathiafulvalene Derivatives / Jeannin O., Fourmigué M. // Chemistry–A European Journal. – 2006. – Т. 12. – №. 11. – С. 2994-3005.

12. Nakayama, J. Reactions of 1, 3-benzodithiole-2-thione and ethylene trithiocarbonate with benzyne generated from 2-carboxybenzenediazonium chloride: preparation of novel bicyclic sulfonium salts by trapping 1, 3-dipolar cycloaddition intermediates / Nakayama J., Kimata, A., Taniguchi, H., & Takahashi, F. // Chemical Communications. – 1996. – №. 2. – C. 205-206.
13. Benitez, F. M. New synthesis of 1,3-dithiole-2-thiones / Benitez F. M., Grunwell J. R. // The Journal of Organic Chemistry. – 1978. – T. 43. – №. 14. – C. 2917-2918.
14. Rovira, C. Synthesis of several isomeric tetrathiafulvalene. pi.-electron donors with peripheral sulfur atoms. A study of their radical cations / Rovira C., Veciana J., Santalo N., Tarres J., Cirujeda J., Molins E., Espinosa E. // The Journal of Organic Chemistry. – 1994. – T. 59. – №. 12. – C. 3307-3313.
15. Clausen, R. P. The 1,2,3-thiadiazole route to new vinylogue tetrathiafulvalenes / Clausen R. P., Becher J. // Tetrahedron. – 1996. – T. 52. – №. 9. – C. 3171-3188.
16. Katritzky, A. R. Rees C. W. Comprehensive heterocyclic chemistry. – Pergamon Press, 1984.
17. Ferraris, J. P. Synthesis of the highly conducting organic salt: Tetramethyltetrathiofulvalenium-tetracyano-p-quinodimethanide / Ferraris, J. P., Poehler, T. O., Bloch, A. N., & Cowan, D. O. // Tetrahedron Letters. – 1973. – T. 14. – №. 27. – C. 2553-2556.
18. Iyoda, M. Syntheses, structure and conducting properties of halogenated ethylenedioxotetrathiafulvalenes / Iyoda, M., Kuwatani, Y., Ogura, E., Hara, K., Suzuki, H., Takano, T., Takeda, K., Takano,, Ugawa, K., Yoshida, M., Matsuyama, H., Nishikawa, H., Ikemoto, I., Kato, T., Yoneyama, N., Nishijo, J-I., Miyazaki, A., Enoki, T. // Heterocycles. – 2001. – T. 54. – №. 2. – C. 833-848.
19. Hartke, K. 1,4-Dioxane-2,3-dithione, the first cyclic dithioxooxalate / Hartke, K., Lindenblatt, T. // Synthesis. – 1990. – T. 1990. – №. 04. – C. 281-284.
20. Dumur, F. Approaches to fused tetrathiafulvalene/tetracyanoquinodimethane systems Guegano, X., Gautier, N., Liu, S-X., Neels, A., Decurtins, S., Hudhomme, P. //European Journal of Organic Chemistry, – 2009. – T. 36. – C. 6341-6354
21. Dumur, F. Novel fused D– A dyad and A– D– A triad incorporating tetrathiafulvalene and p-benzoquinone / Dumur, F., Gautier, N., Gallego-Planas, N., Şahin, Y., Levillain, E., Mercier, N., Hudhomme, P., Masino, M., Girlando, A., Lloveras, V., Vidal-Gancedo, J., Vecian, J., Rovira, C. //The Journal of Organic Chemistry. – 2004. – T. 69. – №. 6. – C. 2164-2177.
22. Aly, A. A. NMR study of the naphtho-1, 3-dithioles formed from carbamodithioates and 2,3-dichloro-1,4-naphthoquinone / Aly, A. A., Brown, A. B., El-Shaieb, K. M., Hassan, A. A., Bedair, T. M. // Journal of Chemical Research. – 2009. – T. 2009. – №. 11. – C. 689-691.

23. Rasheed, K. Cyclization of dinitrophenyl tert-butyl trithiocarbonates. A novel synthesis of nitro-1, 3-benzodithiole-2-thiones / Rasheed K., Warkentin J.D. // The Journal of Organic Chemistry. – 1980. – Т. 45. – №. 20. – С. 4041-4044.
24. Lv, Z. P. Charge-Transfer Supra-Amphiphiles Built by Water-Soluble Tetrathiafulvalenes and Viologen-Containing Amphiphiles: Supramolecular Nanoassemblies with Modifiable Dimensions / Lv, Z. P., Chen, B., Wang, H. Y., Wu, Y., Zuo, J. L. // Small. – 2015. – Т. 11. – №. 29. – С. 3597-3605.
25. Rabaça, S. Extended TTF-type donors fused with pyrazine units; synthesis and characterization / Rabaça, S., Oliveira, S., Santos, I. C., Almeida, M. // Tetrahedron Letters. – 2013. – Т. 54. – №. 48. – С. 6635-6639.
26. Neiland, O. Y. Synthesis of derivatives of new heterocyclic system 5,7-dioxo (4h,6h)-1,3-dithiolo [4,5-d] pyrimidine on the basis of barbituric acid / .Neiland O. Y., Khodorkovskii V. Y., Tilika V. Z. // Chemistry of Heterocyclic Compounds. – 1992. – Т. 28. – №. 12. – С. 1432-1438.
27. Richter, A. M. Organic Electronic Conductors and Precursors; 1 Reaction of Hexasodium Benzene-hexathiolate and Benzenehexathiol with Carbon Disulfide / Richter A. M., Beye N., Fanghänel E. // Synthesis. – 1990. – Т. 1990. – №. 12. – С. 1149-1151.
28. Yeung, C. M. Cyclization of aromatic dithioic esters: Synthesis of 1, 3-benzodithioles // Tetrahedron letters. – 1990. – Т. 31. – №. 15. – С. 2121-2124.
29. Dotsenko, I. A. Convenient synthesis of 1, 3-dithiolane-2-thiones: cyclic trithiocarbonates as conformational locks / Dotsenko, I. A., Zhao, Q., Franz, A. H., Batoon, P., Samoshina, N. M., Samoshin, V. V. // Arkivoc. – 2014. – Т. 2014. – №. 5. – С. 16.
30. Saeed, M. A convenient method for the synthesis of cyclic trithiocarbonates on carbohydrate scaffolds / Saeed, M., Abbas, M., Abdel-Jalil, R. J., Zahid, M., Voelter, W. // Tetrahedron letters. – 2003. – Т. 44. – №. 2. – С. 315-317.
31. Hurley, M. F. Electrochemical reduction of carbon disulfide. Synthesis of carbon sulfide heterocycles / Hurley, M. F., Chambers, J. Q. // The Journal of Organic Chemistry. – 1981. – Т. 46. – №. 4. – С. 775-778.
32. Papavassiliou, G. C. The Tetrabutylammonium Salt of 2-Thioxo-1, 3-dithiol-4, 5-dithiolate as a Starting Material for Preparation of Organometallic Conductors // Zeitschrift für Naturforschung B. – 1981. – Т. 36. – №. 9. – С. 1200-1201.
33. Fetkenheuer, B. Über die Einwirkung von Natriumamalgam auf Schwefelkohlenstoff / Fetkenheuer, B., Fetkenheuer, H., Lecus, H. // Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series). – 1927. – Т. 60. – №. 11. – С. 2528-2537.

34. Jeroschewski, P. Investigation on the mechanism of the electrochemical reduction of CS₂ in aprotic solvents / Jeroschewski, P., Pragst, F. // Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry. – 1983. – T. 149. – №. 1-2. – C. 131-137.
35. Bousseau, M. Highly conducting charge-transfer compounds of tetrathiafulvalene and transition metal- "dmit" complexes / Bousseau, M., Valade, L., Legros, J. P., Cassoux, P., Garbauskas, M., Interrante, L. V. // Journal of the American Chemical Society. – 1986. – T. 108. – №. 8. – C. 1908-1916.
36. Valade, L. Molecular structure and solid-state properties of the two-dimensional conducting mixed-valence complex [NBu₄]_{0.29}[Ni(dmit)₂] and the neutral [Ni(dmit)₂](H₂dmit= 4,5-dimercapto-1,3-dithiole-2-thione); members of an electron-transfer series / Valade, L., Legros, J. P., Bousseau, M., Cassoux, P., Garbauskas, M., Interrante, L. V. // Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions. – 1985. – №. 4. – C. 783-794.
37. Pomarede, B. Synthesis, Crystal Structure, Electrical Properties and Electronic Band Structure of (NH_yMe_{4-y})_x [M (dmit)₂] Complexes (M= Ni, Pd, Pt; dmit₂= 2-Thioxo-1,3-dithiole-4,5-dithiolato) / Pomarede, B., Garreau, B., Malfant, I., Valade, L., Cassoux, P., Legros, J. P., Audouard, A., Brossard, L., Ulmet, J. P., Doublet, M.L., Canadell, E. // Inorganic Chemistry. – 1994. – T. 33. – №. 15. – C. 3401-3414.
38. Mukai, K. Magnetic semiconductor: structural, magnetic, and conducting properties of the salts of the 6-oxoverdazyl radical cation with M (dmit) 2 anions (M= Ni, Zn, Pd, and Pt, dmit= 1, 3-dithiol-2-thione-4, 5-dithiolate) / Mukai, K., Hatanaka, T., Senba, N., Nakayashiki, T., Misaki, Y., Tanaka, K., Ueda, K., Sugimoto, T., Azuma, N. // Inorganic chemistry. – 2002. – T. 41. – №. 20. – C. 5066-5074.
39. Wang, S. Third-order nonlinear optical properties of didodecyldimethylammonium-Au (dmit)₂ / Wang, S., Huang, W., Zhang, T., Yang, H., Gong, Q., Okuma, Y., Horikiri, M., Miura, Y. F. // Applied physics letters. – 1999. – T. 75. – №. 13. – C. 1845-1847.
40. Imai, H. M (dmit)₂ Salts with Nitronyl Nitroxide Radical Cations (M= Ni and Au, dmit= 1, 3-Dithiol-2-thione-4, 5-dithiolate). Nonmagnetic Single-Chain Formation vs Antiferromagnetic Spin-Ladder-Chain Formation of M (dmit)₂ / Imai, H., Otsuka, T., Naito, T., Awaga, K., Inabe, T. // Journal of the American Chemical Society. – 1999. – T. 121. – №. 35. – C. 8098-8103.
41. Sun, X. B., Third-order nonlinear optical properties of bis (tetrabutylammonium) bis (4, 5-dithiolato-1, 3-dithiole-2-thione) copper / Sun, X. B., Wang, X. Q., Ren, Q., Zhang, G. H., Yang, H. L., Feng, L. // Materials research bulletin. – 2006. – T. 41. – №. 1. – C. 177-182.

42. Zapata-Rivera, J. Theoretical study of the photoconduction and photomagnetism of the BPY [Ni(dmit)₂]₂ molecular crystal / Zapata-Rivera, J., Sánchez-de-Armas, R., Calzado, C. J. // Dalton Transactions. – 2019. – T. 48. – №. 36. – C. 13789-13798.
43. Nakamura, K. Ab initio two-dimensional multiband low-energy models of EtMe₃Sb[Pd (dmit)₂]₂ and κ-(BEDT-TTF)₂ Cu(NCS)₂ with comparisons to single-band models / Nakamura K., Yoshimoto Y., Imada M. // Physical Review B. – 2012. – T. 86. – №. 20. – C. 205117.
44. Itou, T. Quantum spin liquid in the spin-1/2 triangular antiferromagnet EtMe₃Sb[Pd(dmit)₂]₂ / Itou, T., Oyamada, A., Maegawa, S., Tamura, M., Kato, R // Physical Review B. – 2008. – T. 77. – №. 10. – C. 104413.
45. Ni, J. M. Absence of magnetic thermal conductivity in the quantum spin liquid candidate EtMe₃Sb[Pd(dmit)₂]₂ / Ni, J. M., Pan, B. L., Song, B. Q., Huang, Y. Y., Zeng, J. Y., Yu, Y. J., Cheng, E. J., Wang, L. S., Dai, D. Z., Kato, R., Li, S. Y. // Physical Review Letters. – 2019. – T. 123. – №. 24. – C. 247204.
46. Bourgeois-Hope, P. Thermal conductivity of the quantum spin liquid candidate EtMe₃Sb[Pd (dmit)₂]₂ : No evidence of mobile gapless excitations / Bourgeois-Hope, P., Laliberté, F., Lefrançois, E., Grissonnanche, G., de Cotret, S. R., Gordon, R., Kitou, S., Sawa, H., Cui, H., Kato, L., Taillefer, L., Doiron-Leyraud, N. // Physical Review X. – 2019. – T. 9. – №. 4. – C. 041051.
47. Akutagawa, T. Structural phase transition of magnetic [Ni(dmit)₂]-salts induced by supramolecular cation structures of (M+)([12] crown-4)₂ / Akutagawa, T., Motokizawa, T., Matsuura, K., Nishihara, S., Noro, S. I., Nakamura, T.// The Journal of Physical Chemistry B. – 2006. – T. 110. – №. 12. – C. 5897-5904.
48. Akutagawa, T. Molecular Rotor of Cs₂([18] crown-6)₃ in the Solid State Coupled with the Magnetism of [Ni(dmit)₂] / Akutagawa, T., Shitagami, K., Nishihara, S., Takeda, S., Hasegawa, T., Nakamura, T., Hosokoshi, Y., Inoue, K., Ikeuchi, S., Miyazaki, Y., Saito, K. // Journal of the American Chemical Society. – 2005. – T. 127. – №. 12. – C. 4397-4402.
49. Hoshino, N. Supramolecular rotators of (aniliniums)([18] crown-6) in electrically conducting [Ni(dmit)₂] crystals / Hoshino, N., Yoshii, Y., Aonuma, M., Kubo, K., Nakamura, T., Akutagawa, T. // Inorganic chemistry. – 2012. – T. 51. – №. 23. – C. 12968-12975.
50. Hoshino, N. Crystal structures and magnetic properties of (4, 4'-phenylazophenyl) diammonium (crown ethers)[Ni (dmit)₂]₂ crystals / Hoshino, N., Kubo, K., Nakamura, T., Akutagawa, T. // Dalton Transactions. – 2012. – T. 41. – №. 31. – C. 9297-9303.

51. Liu, Z. Molecular motion in pyridazinium/crown ether supramolecular cation salts of a nickel dithiolene complex / Liu, Z. Q., Kubo, K., Lin, L., Hoshino, N., Noro, S. I., Akutagawa, T., Nakamura, T. // Dalton Transactions. – 2013. – Т. 42. – №. 8. – С. 2930-2939.
52. Nishihara, S. Crystal structures and magnetic properties of [Ni (dmit)₂]⁻ salts including (4-fluoroanilinium)([18] crown-6) and (4-methylanilinium)([18] crown-6) supramolecular cations / Nishihara, S., Ren, X. M., Akutagawa, T., Nakamura, T. // Polyhedron. – 2005. – Т. 24. – №. 16-17. – С. 2844-2848.
53. Dorbes, S. [Fe(sal₂-trien)][Ni(dmit)₂]: towards switchable spin crossover molecular conductors / Dorbes, S., Valade, L., Real, J. A., Faulmann, C. // Chemical Communications. – 2005. – №. 1. – С. 69-71.
54. Takahashi, K. Electrical Conductivity Modulation Coupled to a High-Spin– Low-Spin Conversion in the Molecular System [Fe^{III}(qsal)₂][Ni(dmit)₂]₃• CH₃CN•H₂O / Takahashi, K., Cui, H. B., Okano, Y., Kobayashi, H., Einaga, Y., Sato, O. // Inorganic chemistry. – 2006. – Т. 45. – №. 15. – С. 5739-5741.
55. Faulmann, C. Electrical conductivity and spin crossover: A new achievement with a metal bis dithiolene complex / Faulmann, C., Jacob, K., Dorbes, S., Lampert, S., Malfant, I., Doublet, M. L., Valade, L., Real, J. A. // Inorganic chemistry. – 2007. – Т. 46. – №. 21. – С. 8548-8559.
56. Takahashi, K. Evidence of the chemical uniaxial strain effect on electrical conductivity in the spin-crossover conducting molecular system: [Fe^{III}(qnal)₂][Pd(dmit)₂]₅·acetone / Takahashi, K., Cui, H. B., Okano, Y., Kobayashi, H., Mori, H., Tajima, H., Einaga, Y., Sato, O. // Journal of the American Chemical Society. – 2008. – Т. 130. – №. 21. – С. 6688-6689.
57. Faulmann, C. Towards Molecular Conductors with a Spin-Crossover Phenomenon: Crystal Structures, Magnetic Properties and Mössbauer Spectra of [Fe(salten)Mepepy][M(dmit)₂] Complexes. / Faulmann, C., Dorbes, S., Garreau de Bonneval, B., Molnár, G., Bousseksou, A., Gomez-Garcia, C. J., Coronado, E., Valade, L. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2005. – Т. 2005. – №. 16. – С. 3261.
58. An, Y. Spin-filtering and switching effects of a single-molecule magnet Mn(dmit)₂ / An Y., Yang Z. // Journal of Applied Physics. – 2012. – Т. 111. – №. 4. – С. 043713.
59. Sako, K. Synthesis and properties of novel crown ether-annelated 4',5'-diaza-9'-(1,3-dithiole-2-ylidene)-fluorenes and their ruthenium (II) complexes / Sako, K., Kakehi, T., Nakano, S., Oku, H., Shen, X. F., Iwanaga, T., Yoshikawa, M., Sugahara, K., Toyota, S., Takemura, H., Shinmyozu, T., Shiotsuka, M., Tatemitsu, H. // Tetrahedron Letters. – 2014. – Т. 55. – №. 3. – С. 749-752.

60. Shivakumar, K. I. Conducting nanofibres of solvatofluorochromic cyclohexanetrione-dithiolylidene-based C₃ symmetric molecule / Shivakumar, K. I., Gonnade, R. G., Babu, S. S., Sanjayan, G. J. // Chemical Communications. – 2017. – T. 54. – №. 2. – C. 212-215.
61. Brooks, A. C. Pyridine-Functionalised (Vinylenedithio) tetrathiafulvalene (VDT-TTF) Derivatives and Their Dithiolene Analogues / Brooks, A. C., Day, P., Dias, S. I., Rabaça, S., Santos, I. C., Henriques, R. T., Wallis, J.D., Almeida, M.. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2009. – T. 2009. – №. 21. – C. 3084-3093.
62. Simonsen, K. B. Sequential functionalisation of bis-protected tetrathiafulvalene-dithiolates / Simonsen, K. B., Svenstrup, N., Lau, J., Simonsen, O., Mørk, P., Kristensen, G. J., Becher, J. // Synthesis. – 1996. – T. 1996. – №. 3. – C. 407-418.
63. Christensen, C. A. Thiolated π -extended tetrathiafulvalenes: Versatile multifunctional π -systems / Christensen C. A., Batsanov A. S., Bryce M. R. // The Journal of organic chemistry. – 2007. – T. 72. – №. 4. – C. 1301-1308.
64. Liu, W. Rhenium (I) tricarbonyl complexes with new pyridine ligands containing crown ether-annelated or anthracene-functionalized 1, 3-dithiole-2-ylidene //Organometallics. – 2008. – T. 27. – №. 13. – C. 2990-2997.
65. Hansen, T. K. 2-(Triphenylphosphonio)-4,5-bis(thiobenzoyl)-1,3-dithiole Tetrafluoroborate: A Versatile Wittig Reagent for the Synthesis of Unsymmetrical Tetrathiafulvalenes and 1,3-Dithiol-2-ylidene Derivatives / Liu, W., Chen, Y., Wang, R., Zhou, X. H., Zuo, J. L., You, X. Z. // The Journal of Organic Chemistry. – 1994. – T. 59. – №. 18. – C. 5324-5327.
66. Sato, N. A molecular design towards a highly amphoteric and polar molecule (HAPM) to assemble novel organic solid-state structures / Sato, N., Kawamoto, I., Sakuma, T., Silinsh, E. A., Jurgis, A. J. // Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals. – 1999. – T. 333. – №. 1. – C. 243-258.
67. Gompper, R. 2-Dicyanomethylene-1,3-Dithiole-4,5-Dithiolate-A New Dithiolene Ligand and Its Metal Complexes / Gompper, R., Hansel, J. G., Hock, J., Polborn, K., Dormann, E., Winter, H. // Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals. – 1995. – T. 273. – №. 1. – C. 1-18.
68. Cai, S. L. Tunable electrical conductivity in oriented thin films of tetrathiafulvalene-based covalent organic framework / Cai, S. L., Zhang, Y. B., Pun, A. B., He, B., Yang, J., Toma, F. M., Sharp, I.D., Yagshi, O.M., Fan, J., Zhang, W.G., Liu, Y. // Chemical Science. – 2014. – T. 5. – №. 12. – C. 4693-4700.

69. Naraso, High-performance organic field-effect transistors based on π -extended tetrathiafulvalene derivatives / Naraso, Nishida, J. I., Ando, S., Yamaguchi, J., Itaka, K., Koinuma, H., Tada, H., Tokito, S., Yamashita, Y. // Journal of the American Chemical Society. – 2005. – T. 127. – №. 29. – C. 10142-10143.
70. Park, S. S. Cation-dependent intrinsic electrical conductivity in isostructural tetrathiafulvalene-based microporous metal–organic frameworks / Park, S. S., Hontz, E. R., Sun, L., Hendon, C. H., Walsh, A., Van Voorhis, T., Dincă, M. // Journal of the American Chemical Society. – 2015. – T. 137. – №. 5. – C. 1774-1777.
71. Gao, X. Core-expanded naphthalene diimides fused with 2-(1,3-dithiol-2-ylidene) malonitrile groups for high-performance, ambient-stable, solution-processed n-channel organic thin film transistors / Gao, X., Di, C. A., Hu, Y., Yang, X., Fan, H., Zhang, F., Liu, Y., Li, H., Zhu, D. // Journal of the American Chemical Society. – 2010. – T. 132. – №. 11. – C. 3697-3699.
72. Díaz, M. C. Electronic Interactions in a New π -Extended Tetrathiafulvalene Dimer / Díaz, M. C., Illescas, B. M., Martín, N., Perepichka, I. F., Bryce, M. R., Levillain, E., Viruela, R., Ortí, E. // Chemistry—A European Journal. – 2006. – T. 12. – №. 10. – C. 2709-2721.
73. Andreu, R. Tuning first molecular hyperpolarizabilities through the use of proaromatic spacers / Andreu, R., Blesa, M. J., Carrasquer, L., Garín, J., Orduna, J., Villacampa, B., Alcala, R., Casado, J., Delgado, Mari Carmen R., Navarrete Juan T.L., Allain, M. // Journal of the American Chemical Society. – 2005. – T. 127. – №. 24. – C. 8835-8845.
74. Molina-Ontoria, A. Self-Association and Electron Transfer in Donor– Acceptor Dyads Connected by meta-Substituted Oligomers / Molina-Ontoria, A., Fernandez, G., Wielopolski, M., Atienza, C., Sanchez, L., Gouloumis, A., Clark, T., Martin, N., Guldi, D. M. // Journal of the American Chemical Society. – 2009. – T. 131. – №. 34. – C. 12218-12229.
75. Shao, M. Biscrown-annulated TTFAQ– dianthracene hybrid: Synthesis, structure, and metal ion sensing / Shao, M., Dongare, P., Dawe, L. N., Thompson, D. W., Zhao, Y // Organic Letters. – 2010. – T. 12. – №. 13. – C. 3050-3053.
76. Gompper, R. Carbonsäurederivate, V. Substituierte Dithiocarbonsäuren und Ketenmercaptale / Gompper R., Töpfl W. // Chemische Berichte. – 1962. – T. 95. – №. 12. – C. 2861-2870.
77. Xiao, J. Synthesis, structure, physical properties, and displacement current measurement of an n-type organic semiconductor: 2:3,5:6-Bis (1,1-dicyanoethylene-2,2-dithiolate)-quinone / Xiao, J., Azuma, Y., Liu, Y., Li, G., Wei, F., Tan, K. J., Zhang, H., Majima, Y., Zhang, Q // Australian Journal of Chemistry. – 2012. – T. 65. – №. 12. – C. 1674-1678.

78. Dahrensbourg, D. J. Synthesis, characterization and crystal structure of a zinc bis-dithiocarboxylate derivative / Dahrensbourg, D. J., Adams, M. J., Yarbrough, J. C. // Inorganic Chemistry Communications. – 2002. – T. 5. – №. 1. – C. 38-41.
79. Bereman, R. D. Nickel (II), palladium (II), platinum (II), and platinum (IV) complexes of the dithiolate ligand, $C_5H_4CS_{22-}$. Crystal structure and molecular geometry of bis (tetraethylammonium) bis (cyclopentadienedithiocarboxylato) nickelate (II) / Bereman, R. D., & Nalewajek, D. // Inorganic Chemistry. – 1976. – T. 15. – №. 12. – C. 2981-2984.
80. Gompper, R. Ketenderivate, X: 6,6-Bis-alkylmercapto-fulvene und 1,4-Dithia-fulvalene / Gompper R., Kutter E. // Chemische Berichte. – 1965. – T. 98. – №. 9. – C. 2825-2830.
81. Ruminski, P. G. Synthesis of heterocyclic compounds and new routes for the preparation of certain dithiocarbonates and sulfides from potassium cyanodithioimidocarbonate 1,2 / Ruminski, P. G., Suba, L. A., D'amico, J. J. // Phosphorus and sulfur and the related elements. – 1984. – T. 19. – №. 3. – C. 335-344.
82. Hu, Y. A class of electron-transporting vinylogous tetrathiafulvalenes constructed by the dimerization of core-expanded naphthalenediimides / Hu, Y., Wang, Z., Zhang, X., Yang, X., Ge, C., Fu, L., Gao, X. // Organic letters. – 2017. – T. 19. – №. 3. – C. 468-471.
83. Ueno, Y. Tetrathioquinodimethane chemistry. A new approach to the preparation of charge-transfer complex by lithium iodide reduction / Ueno, Y., Bahry, M., & Okawara, M. // Tetrahedron Letters. – 1977. – T. 18. – №. 52. – C. 4607-4610.
84. Mono, S. Halogen—Kohlenstoff—Schwefel-Verbindungen: Synthesen mit 2-Methylthio-4, 5-bis-(trifluormethyl)-1,3-dithiolium-trifluormethansulfonat / Mono S., Pritzkow H., Sundermeyer W. // Chemische Berichte. – 1993. – T. 126. – №. 9. – C. 2111-2118.
85. Aqad, E. Intramolecular charge-transfer interactions in π -extended tetrathiafulvalene derivatives / Aqad, E., Lakshmikantham, M. V., Cava, M. P., Metzger, R. M., Khodorkovsky, V. // The Journal of Organic Chemistry. – 2005. – T. 70. – №. 3. – C. 768-775.
86. Adams, F. Y-aromatic dications and stabilized trimethylenemethanes / Adams, F., Gompper, R., Hohenester, A., Wagner, H. U. // Tetrahedron letters. – 1988. – T. 29. – №. 52. – C. 6921-6924.
87. Bryce, M. R. Synthesis of mixed p-quinodimethane analogues of tetrathiafulvalene (TTF) and Tetracyano-p-Quinodimethane (TCNQ) exhibiting photoinduced electron transfer properties / Bryce, M. R., Chinarro, E., Green, A., Martín, N., Moore, A. J., Sánchez, L., Seoane, C. // Synthetic metals. – 1997. – T. 86. – №. 1-3. – C. 1857-1858.

88. Aitken, R. A. Cycloaddition of $\text{Bun}_3\text{P}\bullet\text{CS}_2$: Direct one-pot conversion of strained double bonds to 2-alkylidene-1, 3-dithiolanes / Aitken, R. A., Carcas, K., Hill, L., Massil, T., & Raut, S. V. // Tetrahedron. – 1997. – Т. 53. – №. 6. – С. 2261-2270.
89. Ahadi, S. Synthesis of oxoindolin-3-ylidene-1, 3-dithioles / Ahadi, S., Hosseini, G., & Bazgir, A. // Journal of the Iranian Chemical Society. – 2012. – Т. 9. – №. 3. – С. 333-338.
90. Kumagai, T. Preparation, structure and properties of novel 1,3-dithiol-2-ylidene derivatives containing bis(ethynylpyridine) units / Kumagai, T., Tomura, M., Nishida, J. I., Yamashita, Y. // Tetrahedron letters. – 2003. – Т. 44. – №. 36. – С. 6845-6848.
91. Hu, L. Syntheses, Characterization, and Properties of Functionalized 9,10-Bis (1,3-dithiol-2-ylidene)-9,10-dihydroanthracene Derivatives and Tricarbonylrhenium (I) Complexes / Hu, L., Qin, J., Zhu, R. M., Li, Y. Z., Zuo, J. L., You, X. Z. // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2012. – Т. 2012. – №. 15. – С. 2494-2501.
92. Kato, M. Redox-Switchable Bis-fused Tetraphiafulvalene Analogue: Observation and Control of Two Different Reduction Processes from Dication to Neutral State / Kato, M., Fujita, Y., Yamauchi, T., Mori, S., Shirahata, T., Misaki, Y. // Organic letters. – 2018. – Т. 20. – №. 17. – С. 5121-5125.
93. Yamauchi, T. Synthesis and Properties of [3] Dendralenes with Redox-active 1,3-Dithiol-2-ylidene and Dicyanomethylidene and Application to Rechargeable Batteries / Yamauchi, T., Shibata, Y., Aki, T., Yoshimura, A., Yao, M., Misaki, Y. // Chemistry Letters. – 2018. – Т. 47. – №. 9. – С. 1176-1179.
94. Giguere, J. B. Super extended Tetraphiafulvalene: Synthesis, Optoelectronic Properties, Fullerenes Complexation, and Photooxidation Study . Giguere J. B., Morin J. F. // The Journal of Organic Chemistry. – 2015. – Т. 80. – №. 13. – С. 6767-6775.
95. Kuchenbeiser, G. Reactivity of Cyclic (Alkyl)(amino) carbenes (CAACs) and Bis (amino) cyclopropenylidenes (BACs) with Heteroallenes: Comparisons with their N-Heterocyclic Carbene (NHCs) Counterparts / Kuchenbeiser, G., Soleilhavoup, M., Donnadieu, B., Bertrand, G. // Chemistry–An Asian Journal. – 2009. – Т. 4. – №. 11. – С. 1745-1750.
96. Абакумов, Г. А. Функционализированные производные пространственно-затрудненных о-хинонов и пирокатехинов. 3,6-ди-трет-бутил-4-дицианометил-1,2-бензохинон и его изомеры / Г. А .Абакумов, В. И. Неводчиков, Н. В. Зайтова, Н. О. Дружков, , Л. Г. Абакумова, Ю. А. Курский , В. К. Черкасов // Известия Академии наук. Серия химическая. – 1997. – №. 2. – С. 351-353.
97. Абакумов, Г. А. Взаимодействие 3,6-ди-трет-убтил-о-бензохинона с димедоном. Функционализированные производные пространственно-затрудненных о-хинонов и

- пирокатехинов / Г. А .Абакумов, В. И. Неводчиков, Н. В. Заитова, Н. О. Дружков, , Л. Г. Абакумова, Ю. А. Курский , В. К. Черкасов // Известия Академии наук. Серия химическая. – 1997. – №. 12. – С. 2206-2208.
98. Абакумов, Г. А. Новые пространственно-экранированные ди-о-хиноны ряда бифенила / Г. А. Абакумов, В. И. Неводчиков, Н. О. Дружков, Л. Н. Захаров, Л. Г. Абакумова, Ю. А. Курский , В. К. Черкасов // Известия Академии наук. Серия химическая. – 1997. – №. 4. – С. 804-808.
99. Абакумов, Г.А. Хинонимины и аминохиноны – продукты взаимодействия 3,6-ди-трет-бутил-о-бензохинона с первичными и вторичными аминами. / Г. А. Абакумов, В. К. Черкасов, Т. Н. Кочерова, Н. О. Дружков, Ю. А. Курский, Л. Г. Абакумова. // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2006. – №. 7. – С. 1151-1155.
100. Абакумов, Г. А. Функционализация пространственно-экранированных о-бензохинонов: аминозамещенные 3,6-ди (трет-бутил)-о-бензохиноны. / Г. А. Абакумов, В. К. Черкасов, Т. Н. Кочерова, Н. О. Дружков, Ю. А. Курский, М. П. Бубнов, Г. К. Фукин, Л. Г. Абакумова. // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2007. – №. 9. – С. 1786-1793.
101. Шурыгина, М. П. Алcoxилирование 3, 6-ди-трет-бутил-о-бензохинона. Новые бис-о-бензохиноны / М. П. Шурыгина, Н. О. Дружков, М. В. Арсеньев, М. П. Бубнов, Г. К. Фукин, С. А. Чесноков, В. К. Черкасов // Журнал органической химии. – 2011. – №. 4. – С. 490-498.
102. Prokof'eva, T. I. Synthesis of heterocyclic derivatives of 3, 6-di-tert-butyl-o-benzoquinone by catalytic dehydrocondensation with ethylene glycol, glycerol, and diethanolamine / Prokof'eva, T. I., Prokof'ev, A. I., Belostotskaya, S., Komissarov, N. L., Ershov, V. V. // Chemistry of Heterocyclic Compounds. – 2000. – Т. 36. – №. 8. – С. 923-930.
103. Snell, J. M. Weissberger A. The reaction of thiol compounds with quinones // Journal of the American Chemical Society. – 1939. – Т. 61. – №. 2. – С. 450-453.
104. Poneti, G. Magnetic and spectroscopic investigation of thermally and optically driven valence tautomerism in thioether-bridged dinuclear cobalt–dioxolene complexes / Poneti, G., Mannini, M., Cortigiani, B., Poggini, L., Sorace, L., Otero, E., Sainctavit, P., Sessoli, R., Dei, A. // Inorganic Chemistry. – 2013. – Т. 52. – №. 20. – С. 11798-11805.
105. 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.

106. Куропатов, В. А. Взаимодействие 3,6-ди(трет-бутил)-4-хлор-1,2-бензохинона с N,N-дизамещенными дитиокарбаматами / В. А. Куропатов, В. К. Черкасов, Г. К. Фукин, Г. А. Абакумов // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2011. – №. 11. – С. 2248-2252.
107. Kuropatov, V. Novel method for the synthesis of functionalized tetrathiafulvalenes, an acceptor-donor-acceptor molecule comprising of two o-quinone moieties linked by a TTF bridge / Kuropatov, V., Klementieva, S., Fukin, G., Mitin, A., Ketkov, S., Budnikova, Y., Cherkasov, V., Abakumov, G. // Tetrahedron. – 2010. – Т. 66. – №. 38. – С. 7605-7611.
108. Гарнов, В.А. Хлорирование 3,6-ди-трет-бутил-о-бензохинона хлористым сульфурилом. / В.А. Гарнов, В.И. Неводчиков, Г.А. Абакумов, В.К. Черкасов, Л.Г. Абакумова, Ю.А. Курский. // Известия АН СССР, Серия химическая. – 1985. – №. 12. – С. 2793-2794
109. 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.
110. Mendez-Rojas, M. A. Structures and properties of 1, 4-dithiins and related molecules / Mendez-Rojas, M. A., Bodige, S. G., Ejsmont, K., & Watson, W. H. // Journal of chemical crystallography. – 2001. – Т. 31. – №. 1. – С. 17-28.
111. Knieß, T. Synthese und Redoxverhalten schwefelsubstituierter Naphthochinone-1, 4/Synthesis and Redox Behaviour of Sulfur Substituted Naphthoquinones-1,4 / Knieß, T., Mayer R. // Zeitschrift für Naturforschung B. – 1996. – Т. 51. – №. 6. – С. 901-904.
112. Sun, J. Straightforward access to aryl-substituted/fused 1, 3-dithiole-2-chalcogenones by Cu-catalyzed C–S coupling between aryl iodides and zinc–thiolate complex (TBA)₂[Zn (DMIT)₂] / Sun, J., Lu, X., Shao, J., Cui, Z., Shao, Y., Jiang, G., Yu, W., Shao, X. // RSC advances. – 2013. – Т. 3. – №. 26. – С. 10193-10196.
113. Christoph, J. A critical account on π - π stacking in metal complexes with aromatic nitrogen-containing ligands // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 2000.. – №. 21. – С. 3885-3896.
114. Batsanov, S.S. Van der Waals Radii of Elements // *Inorganic Materials*, – 2001. – Т. 37. – № 9. – С.871-885.
115. Takeshima, T. Oxidation and bimolecular condensation reactions of 2-alkyliminocyclopentanedithiocarboxylic acids, 2-oxocyclopentanedithiocarboxylic acids, and 3-methyl-5-oxo-1-phenyl- Δ 2-pyrazoline-4-dithiocarboxylic acid / Takeshima, T., Fukada, N., Ishii, T., & Muraoka, M. // Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1. – 1976. – №. 16. – С. 1706-1708.

116. Gompper, R. Ketenderivate, V ω . ω -Bis-alkylmercapto-chinonmethide . Gompper R., Schmidt R.R., Kutter E. // Justus Liebigs Annalen der Chemie. – 1965. – Т. 684. – №. 1. – С. 37-57.
117. Берберова, Н.Т. Катион-радикал сероводорода и реакции циклизации 1,5-дикетонов с его участием. / Берберова Н.Т., Шинкарь Е.В., Летичевская Н.Н., Фоменко А.И., Милаева Е.Р., Белевский В.Н., Прокофьев А.И. // Электрохимия. – 2000. – Т. 36. – №. 10. – С. 203-209.
118. Абакумов, Г. А. Реакции присоединения метильных производных Al, Cd и Zn к 3, 6-ди-трет-бутил-*o*-бензохинону. Новые гидроксидаеноны и *o*-хиноны / Г. А. Абакумов, В. К. Черкасов, Л. Г. Абакумова, Н. О. Дружков, В. И. Неводчиков, Ю. А. Курский, Н. И. Макаренка // Металлорг. Хим. – 1991. – Т. 4. – №. 4. – С. 925-931.
119. Abakumov, G. A. Reaction on the addition of some organometallic compounds to 3, 6-di-tert-butyl-*o*-benzoquinone: new *o*-quinones . Abakumov, G. A., Cherkasov, V. K., Abakumova, L. G., Nevodchikov, V. I., Druzhkov, N. O., Makarenko, N. P., Kursky, J. A. // Journal of organometallic chemistry. – 1995. – Т. 491. – №. 1-2. – С. 127-133.
120. Chalkov, N. O. Compactly Fused *o*-Quinone-Extended Tetrathiafulvalene-*o*-Quinone Triad—a Redox-Amphoteric Ligand / Chalkov, N. O., Cherkasov, V. K., Abakumov, G. A., Romanenko, G. V., Ketkov, S. Y., Smolyaninov, I. V., Starikov, A. G., Kuropatov, V. A. // European Journal of Organic Chemistry. – 2014. – Т. 2014. – №. 21. – С. 4571-4576.
121. Oliva, A., A New Application of Dimethyl Trithiocarbonate. Methylthiothiocarbonylation of 2, 4-Pentanedione and Some β -Oxoesters / Oliva A., Molinari A., Sanchez L. // Synthetic communications. – 1998. – Т. 28. – №. 18. – С. 3381-3386.
122. Норков С. В. Особенности замещения атомов хлора в 3,6-ди-*трет*-бутил-4,5-дихлор-*o*-бензохиноне в реакциях с *гем*-дитиолатами щелочных металлов. Новые *o*-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.
123. Emori, E. A catalytic Michael addition of thiols to α , β -unsaturated carbonyl compounds: asymmetric Michael additions and asymmetric protonations / Emori, E., Arai, T., Sasai, H., Shibasaki, M. // Journal of the American Chemical Society. – 1998. – Т. 120. – №. 16. – С. 4043-4044.
124. Cherkauskas J. P., Cohen T. Carbonyl-protected. beta.-lithio aldehydes and ketones via reductive lithiation. A general preparative method for remarkably versatile homoenolate equivalents // The Journal of Organic Chemistry. – 1992. – Т. 57. – №. 1. – С. 6-8.

125. Firouzabadi H. $H_3PW_{12}O_{40}$ as a useful recyclable heterogeneous catalyst for the facile and highly efficient michael addition reaction of thiols to α , β -unsaturated ketones / Firouzabadi, H., Iranpoor, N., Jafari, A. A. // *Synlett.* – 2005. – Т. 2005. – №. 02. – С. 299-303.
126. Fukin G. K. Geometrical and energetical aspects of structure of 3, 6-di-tert-butyl-o-benzoquinones / Fukin, G. K., Cherkasov, A. V., Shurygina, M. P., Druzhkov, N. O., Kuropatov, V. A., Chesnokov, S. A., Abakumov, G. A. // *Structural Chemistry.* – 2010. – Т. 21. – №. 3. – С. 607-611.
127. S. Bubbly, S. Gudennavar, B. Verghese, D. Viswam, C. Sudarsanakumar, Anal. Sci.: X-ray Struct. Anal. Online, 2007, 23, x221-x222
128. Cherkasov, V. K. Sterically Hindered o-Quinone Annulated with Dithiete: A Molecule Comprising Diolate and Dithiolate Coordination Sites / Cherkasov, V. K., Abakumov, G. A., Fukin, G. K., Klementyeva, S. V., Kuropatov, V. A. // *Chemistry—A European Journal.* – 2012. – Т. 18. – №. 43. – С. 13821-13827.
129. Li, Y. Synthesis of Central Chirality-Containing Triarylmethanols and Triarylmethyl Radicals with Extraordinarily Stable Configurations / Li, Y., Zhai, W., Liao, Y., Nie, J., Han, G., Song, Y., Li, S., Hou, J., Liu, Y. // *The Journal of Organic Chemistry.* – 2019. – Т. 84. – №. 18. – С. 11774-11782.
130. Sutton, L. Tris(thioacetals) from benzene hexathiol: towards covalent self-assembly / Sutton, L., Donaubauer, W., Hampel, F., Hirsch, A. // *Chem. Commun.* – 2004. – №. 17. – С. 1758-1759.
131. Ueda, K. 2,20-Spirobi(1,3-benzodithiole) / Ueda, K., Iwamatsu, M., Sugimoto, T., Tada, T., Nishimura, K. // *Acta Crystallogr., Sect.C: Cryst. Struct. Commun.* – 2000. – Т. 56. – e160-e161.
132. Смоляников, И. В. Электрохимические превращения и анти/прооксидантная активность пространственно-затрудненных o-бензохинонов / И. В. Смоляников, В. В. Кузьмин, М. В. Арсеньев, С. А. Смоляникова, А. И. Поддельский, Н. Т. Берберова *Известия Академии наук. Серия химическая.* – 2017. – №. 7. – С. 1217-1229.
133. Kraus G. A., Woo S. H. Total synthesis of 11-deoxydaunomycinone and analogs by a tandem Claisen-Diels-Alder strategy // *The Journal of Organic Chemistry.* – 1987. – Т. 52. – №. 22. – С. 4841-4846.
134. Srivastava, S. $\{Cu^{2+}-Co^{3+}-Cu^{2+}\}$ and $\{Cu^{2+}-Fe^{3+}-Cu^{2+}\}$ Heterobimetallic Complexes and Their Catalytic Properties / Srivastava, S., Ali, A., Tyagi, A., & Gupta, R. // *European Journal of Inorganic Chemistry.* – 2014. – Т. 2014. – №. 12. – С. 2113-2123.
135. Chase, D. T. Indeno [1,2-b] fluorenes: fully conjugated antiaromatic analogues of acenes / Chase, D. T., Rose, B. D., McClintock, S. P., Zakharov, L. N., & Haley, M. M. // *Angewandte Chemie International Edition.* – 2011. – Т. 50. – №. 5. – С. 1127-1130.

136. Chase ,D. T. Electron-accepting 6, 12-diethynylindeno [1, 2-b] fluorenes: Synthesis, crystal structures, and photophysical properties / Chase, D. T., Fix, A. G., Rose, B. D., Weber, C. D., Nobusue, S., Stockwell, C. E., Zakharov, L. N., Lonergan, M. C., Haley, M. M. // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2011. – Т. 50. – №. 47. – С. 11103-11106.
137. Fix, A. G. Indeno [2,1-c] fluorene: a new electron-accepting scaffold for organic electronics / Fix, A. G., Deal, P. E., Vonnegut, C. L., Rose, B. D., Zakharov, L. N., & Haley, M. M. // *Organic letters*. – 2013. – Т. 15. – №. 6. – С. 1362-1365.
138. Shimizu, A. Tobe Y. Indeno [2, 1-a] fluorene: An Air-Stable ortho-Quinodimethane Derivative // *Angewandte Chemie*. – 2011. – Т. 123. – №. 30. – С. 7038-7042.
139. Shimizu, A. Indeno [2, 1-b] fluorene: A 20- π -Electron Hydrocarbon with Very Low-Energy Light Absorption / Shimizu, A., Kishi, R., Nakano, M., Shiomi, D., Sato, K., Takui, T., Hisaki, I., Miyata, M., Tobe, Y. // *Angewandte Chemie*. – 2013. – Т. 125. – №. 23. – С. 6192-6195.
140. Wang, J. C-9 fluorenyl substituted anthracenes: a promising new family of blue luminescent materials / Wang, J., Wan, W., Jiang, H., Gao, Y., Jiang, X., Lin, H., Zhao, W., Hao, J. // *Organic Letters*. – 2010. – Т. 12. – №. 17. – С. 3874-3877.
141. Vollgraff, T. Cyclopentadienylidene-and Fluoren-9-ylidene-methane-1,1-dithiolato Metalates of Tin, Indium and Bismuth / Vollgraff T., Michel N., Sundermeyer J. // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2021. – Т. 2021. – №. 37. – С. 3852-3860.
142. Su, H. C. Solid-state white light-emitting electrochemical cells using iridium-based cationic transition metal complexes / Su, H. C., Chen, H. F., Fang, F. C., Liu, C. C., Wu, C. C., Wong, K. T., Liu, Y. H., Peng, S. M // *Journal of the American Chemical Society*. – 2008. – Т. 130. – №. 11. – С. 3413-3419.
143. Liu, Y. Recent advances in copper complexes for electrical/light energy conversion / Liu, Y., Yiu, S. C., Ho, C. L., Wong, W. Y. // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2018. – Т. 375. – С. 514-557.
144. Mitsuoka, M.Tetrathiafulvalene-Inserted Diphenoquinone: Synthesis, Structure, and Dynamic Redox Property / Mitsuoka, M., Sakamaki, D., Fujiwara, H. // *Chemistry—A European Journal*. – 2020. – Т. 26. – №. 62. – С. 14144-14151.
145. Чесноков, С. А. Фотовосстановление орто-бензохинонов в присутствии пара-замещенных N,N-диметиланилинов / С. А. Чесноков, В. К. Черкасов, Ю. В. Чечет, Н. И. Неводчиков, Г. А. Абакумов, О. Н. Мамышева // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 2000.– №. 9. – С. 1515-1520.
146. Abakumov, G. A. o-Semiquinolate complexes of manganese and rhenium formed by interaction of decacarbonyls of these elements with hindered o-quinones / Abakumov, G. A., Cherkasov, V. K.,

- Shalnova, K. G., Teplova, I. A., Razuvayev, G. A. // Journal of Organometallic Chemistry. – 1982. – Т. 236. – №. 3. – С. 333-341.
147. Dalton, D. R. Electron spin resonance studies on neutral aromatic hydrocarbon radicals / Dalton D. R., Liebman S. A. // Journal of the American Chemical Society. – 1969. – Т. 91. – №. 5. – С. 1194-1199.
148. Murata, S. Reactivities of rotameric ap-and sp-3, 5-dimethyl-2-(9-fluorenyl) phenylnitrenes / Murata S., Sugawara T., Iwamura H. // Journal of the American Chemical Society. – 1985. – Т. 107. – №. 22. – С. 6317-6329.
149. Tian, Y. Design and synthesis of new stable fluorenyl-based radicals / Tian, Y., Uchida, K., Kurata, H., Hirao, Y., Nishiuchi, T., Kubo, T. // Journal of the American Chemical Society. – 2014. – Т. 136. – №. 36. – С. 12784-12793.
150. Pierpont, C. G., Buchanan R. M. Transition metal complexes of o-benzoquinone, o-semiquinone, and catecholate ligands // Coordination chemistry reviews. – 1981. – Т. 38. – №. 1. – С. 45-87.
151. Litvinenko, A. S. Effect of spin-orbit coupling on the magnetic susceptibility of polynuclear complexes of 3d metals containing a Co^{2+} ion / Litvinenko, A. S., Mikhaleva, E. A., Kolotilov, S. V., Pavlishchuk, V. V. // Theoretical and experimental chemistry. – 2011. – Т. 46. – №. 6. – С. 422-428.
152. Dei, A. Magnetic and spectral properties of paramagnetic metal-ion polyoxolene radical complexes / Dei, A., Gatteschi, D. // Inorg. Chim. Acta. – 1992. – Т. 198. – С. 813-822.
153. Ovcharenko, V. I. Ligand effects on the ferro-to antiferromagnetic exchange ratio in bis(o-semiquinonato) copper(II) / Ovcharenko, V. I., Gorelik, E. V., Fokin, S. V., Romanenko, G. V., Ilkorskii, V. N., Krashilina, A. V., Cherkasov, V. K., Abakumov, G. A. // Journal of the American Chemical Society. – 2007. – Т. 129. – №. 34. – С. 10512-10521.
154. Martyanov, K. A. Regioselective interaction of bifunctional o-quinone, annulated with dithiete cycle, and $\text{Ni}(\text{CO})_4$. New heterospin bis (o-semiquinonato) nickel complexes / Martyanov, K. A., Kuropatov, V. A., Baranov, E. V., Arsenyev, M. V., Bogomyakov, A. S., Cherkasov, V. K. // Polyhedron. – 2021. – Т. 210. – С. 115512.
155. Bertrand, J. A. Structure of tetranuclear cobalt (II)-Cobalt (III) complex of bis (2-hydroxyethyl) amine, $[\text{Co}_4\{\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2\}_2 \{\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2\}_4](\text{ClO}_4)_2$ / Bertrand J. A., Fujita E., VanDerveer D. G. // Inorganic Chemistry. – 1979. – Т. 18. – №. 2. – С. 230-233.
156. Pointillart, F. Lanthanide-Based Dinuclear Complexes Involving an o-Quinone-Tetrathiafulvalene-o-Quinone Bridging Ligand: X-ray Structures, Magnetic and Photophysical Properties / Pointillart, F., Kuropatov, V., Mitin, A., Maury, O., Le Gal, Y., Golhen, S., Cador, O.,

- Cherkasov, V., Ouahab, L. // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2012. – T. 2012. – №. 29. – C. 4708-4718.
157. Flores, Gonzalez J. Field-induced dysprosium single-molecule magnet involving a fused o-semiquinone-extended-tetrathiafulvalene-o-semiquinone bridging triad / Flores Gonzalez, J., Cador, O., Ouahab, L., Norkov, S., Kuropatov, V., Pointillart, F. // Inorganics. – 2018. – T. 6. – №. 2. – C. 45.
158. Pointillart, F. A single molecule magnet behaviour in a D_{3h} symmetry Dy(III) complex involving a quinone–tetrathiafulvalene–quinone bridge / Pointillart, F., Klementieva, S., Kuropatov, V., Le Gal, Y., Golhen, S., Cador, O., Cherkasov, V., Ouahab, L. // Chemical Communications. – 2012. – T. 48. – №. 5. – C. 714-716.
159. Martyanov K. Field-induced single-molecule magnets of dysprosium involving quinone derivatives / Martyanov, K., Flores Gonzalez, J., **Norkov, S.**, Lefevre, B., Dorcet, V., Cherkasov, V., Cador, O., Kuropatov, V., Pointillart, F. // Magnetochemistry. – 2021. – T. 7. – №. 2. – C. 24.
160. Pointillart, F. Redox-and solvato-magnetic switching in a tetrathiafulvalene-based triad single-molecule magnet / Pointillart, F., Gonzalez, J. F., Montigaud, V., Tesi, L., Cherkasov, V., Le Guennic, B., Cador, O., Ouahab, L., Sessoli, R., Kuropatov, V. // Inorganic Chemistry Frontiers. – 2020. – T. 7. – №. 12. – C. 2322-2334.
161. Kahn, O. Molecule Magnetism; VCH: Weinheim, Germany, 1993.
162. Гордон, А. Спутник химика / А. Гордон, Р. Форд. - М.: Мир, 1976. - С. 437-444.
163. Stoll, S. EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR/ S. Stoll, A. Schweiger // Journal of Magnetic Resonance. – 2006. – Т. 178, No 1. – С. 42-55.
164. Hansen, T. K. 4, 5-Dibenzoyl-1, 3-Dithiole-2-Thione: Benzenecarbothioic acid, S, S'-(2-thioxo-1, 3-dithiole-4, 5-diyl) ester / Hansen, T. K., Becher, J., Jørgensen, T., Varma, K. S., Khedekar, R., Cava, M. P. //Organic syntheses. – 2003. – Т. 73. – С. 270-270.
165. Zhao, H. Organic Thiocarboxylate Electrodes for a Room-Temperature Sodium-Ion Battery Delivering an Ultrahigh Capacity / Zhao, H., Wang, J., Zheng, Y., Li, J., Han, X., He, G., Du, Y. // Angewandte Chemie. – 2017. – Т. 129. – №. 48. – С. 15536-15540.
166. Plater, M. J., Kemp S., Lattmann E. Heterocyclic free radicals. Part 1. 4,5-Diazafluorene derivatives of Koelsch's free radical: an EPR and metal-ion complexation study //Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1. – 2000. – №. 6. – С. 971-979.
167. Hatchard, W. R. The Synthesis of Isothiazoles. I. 3,5-Dichloro-4-isothiazolecarbonitrile and Its Derivatives // The Journal of Organic Chemistry. – 1964. – Т. 29. – №. 3. – С. 660-665.

Благодарности

Выражаю огромную благодарность заведующему лабораторией МРАЛ, моему научному руководителюм **Черкасову Владимиру Кузьмичу и Куропатову Вячеславу Александровичу** за неоценимую помощь в проведении диссертационного исследования, а также плодотворное обсуждение результатов.

Также благодарю за помощь в проведении экспериментов:

Синтез металлокомплекса Черкасова А.В. (ИМХ РАН)

ИК-спектроскопия Кузнецова О.В. (ИМХ РАН), Хамалетдинова Н.М. (ИМХ РАН)

ЭПР-спектроскопия Куропатов В.А. (ИМХ РАН)

Рентгеноструктурный анализ Черкасов А.В. (ИМХ РАН), Баранов Е.В. (ИМХ РАН),

Румянцев Р.В. (ИМХ РАН), Козлова Е.А. (ИМХ РАН)

ЯМР-спектроскопия Шавырин А.С. (ИМХ РАН)

Циклическая вольтамперометрия Арсеньев М.В. и Челноков Е.А. (ИМХ РАН)

Приложение. Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурного анализа соединений

Соединение	4	7	8	11	13
Формула	C ₁₅ H ₁₈ O ₂ S ₃	C ₁₈ H ₂₇ O ₅ PS ₃	C ₁₇ H ₁₈ O ₂ S ₅	C ₁₇ H ₁₈ O ₃ S ₄	C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₂ S ₂
Молекулярная масса	326.47	450.54	414.61	398.55	358.46
Температура, К	100	120	298	100	293
Сингония	Ромбическая <i>Pbcn</i>	Триклинная <i>P-1</i>	Моноклинная <i>P2(1)/c</i>	Моноклинная <i>P2₁/n</i>	Моноклинная <i>C2/c</i>
Пространственная группа					
<i>a</i> , Å	16.0608	10.0514(3)	11.7905(4)	13.2188(6)	19.7539(10)
<i>b</i> , Å	9.0336	11.4433(3)	9.6364(2)	9.4556(4)	8.8316(5)
<i>c</i> , Å	21.3669	11.4729(3)	17.8517(5)	14.1658(6)	42.501(2)
α , °	90	110.139(2)	90	90(2)	90
β , °	90	112.187(3)	108.621(4)	92.101(2)	101.516(5)
γ , °	90	102.860(2)	90	90	90
Объем, Å ³	3100.06	1048.62(6)	1922.10(10)	1769.42(13)	7265.3(7)
<i>Z</i> ,	8	2	4	4	16
ρвых., г·см ⁻³	1.399	1.427	1.433	1.496	1.311
Коэффициент адсорбции, мм ⁻¹	0.476	0.456	0.610	0.550	0.305
F(000)	1376	476	864	832	3008
Размер кристалла, мм	0.48x0.35x0.18	0.830x0.300x0.090	0.426x0.220x 0.075	0.437x0.320x0.202	0.380x 0.240x0.120
2θ range, °	2.290–37.784	3.141–30.034	3.205–26.372	2.59 – 28.00	3.147–26.000
Общее число отражений	66947	20323	25451	22883	15190
Отражения с I>2σ(I)	8330	6113	3892	4265 (0.0200)	7090
R ₁ / wR ₂ (по всем данным)	0.0756/ 0.1243	0.0426/0.0803	0.1134/0.1788	0.0273/0.0638	0.1070/0.1902
R ₁ / wR ₂ [I>2σ(I)]	0.0482/0.1116	0.0329/0.0764	0.0684/0.1614	0.0248 /0.0624	0.0665/0.1704
GOF (F2)	1.017	1.043	1.041	1.054	1.069
Остаточная электронная плотность, е·Å ⁻³	0.833 /-0.640	0.513 /-0.399	0.681 /-0.469	0.398 / – 0.313	0.610 /-0.394

Приложение. Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурного анализа соединений

Соединение	15	16	20	22	24
Формула	C ₂₀ H ₂₄ O ₄ S ₂	C ₁₉ H ₂₄ O ₄ S	C ₃₀ H ₂₈ O ₄ S ₂	C ₂₂ H ₂₈ O ₆ S ₂	C ₁₉ H ₂₄ O ₆ S
Молекулярная масса	392.51	348.44	516.64	452.56	380.44
Температура, К	298	298	298	298	298
Сингония	Моноклинная	Триклинная	Моноклинная	Моноклинная	Триклинная
Пространственная группа	C2/c	P-1	P2(1)/n	P2(1)/c	P-1
a, Å	18.9124(6)	10.7397(5)	9.6737(16)	6.0756(6)	9.4809(5)
b, Å	12.4062(3)	11.5285(6)	29.309(4)	19.0799(15)	10.5373(5)
c, Å	8.6601(2)	15.2929(9)	10.3419(11)	19.893(3)	10.7554(7)
α, °	90	91.288(4)	90	90	90.522(5)
β, °	98.817(3)	97.502(5)	113.278(15)	98.533(9)	108.672(5)
γ, °	90	90.912(5)	90	90	105.745(5)
Объем, Å ³	2007.92(9)	1876.43(17)	2693.5(7)	2280.6(4)	974.30(10)
Z,	4	4	4	4	2
ρ _{выч.} , г·см ⁻³	1.298	1.233	1.274	1.318	1.297
Коэффициент адсорбции, мм ⁻¹	0.287	0.191	0.231	0.268	0.197
F(000)	832	744	1088	960	404
Размер кристалла, мм	0.520x0.270x0.260	0.460x0.240x0.150	0.340x0.200x0.030	0.480x0.340x0.042	0.260x0.140x0.080
2θ range, °	2.959–26.017	3.003–25.077	2.991–24.998	3.106–26.999	2.937–26.999
Общее число отражений	15014	23401	9835	32390	13608
Отражения с I>2σ(I)	1984	23401	4724	5011	4186
R ₁ / wR ₂ (по всем данным)	0.0512/0.1259	0.1284/0.1595	0.2371/0.1020	0.1400/0.1300	0.1297/0.2232
R ₁ / wR ₂ [I>2σ(I)]	0.0432/0.1186	0.0629/0.1228	0.0728/0.1447	0.0701/0.0793	0.0771/0.2011
GOF (F ²)	1.066	1.040	0.980	1.002	1.069
Остаточная электронная плотность, е·Å ⁻³	0.498 /-0.204	0.406 /-0.232	0.336 /-0.265	0.249 /-0.222	0.547 /-0.356

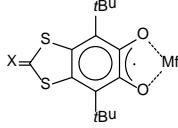
Приложение. Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурного анализа соединений

Соединение	26	31	32	37	38
Формула	C ₁₇ H ₂₄ O ₄ S ₂	C ₂₉ H ₃₈ O ₃ S	C ₂₈ H ₂₆ O ₂ S ₂	C ₄₆ H ₆₈ NiO ₈ S ₆	C ₃₄ H ₄₄ CuO ₅ S ₆
Молекулярная масса	356.48	498.71	458.61	1000.07	932.80
Температура, К					
Сингония	Орторомбическая	Тетрагональная	Триклинная	Моноклинная	Орторомбическая
Пространственная группа	<i>Pna2(1)</i>	<i>P-4</i>	<i>P-1</i>	<i>P2(1)/n</i>	<i>Cmcm</i>
a, Å	11.6916(5)	21.2299(3)	9.3179(5)	13.1879(5)	14.9229(2)
b, Å	8.8655(4)	21.2299(3)	10.2426(6)	11.8302(4)	12.15000(10)
c, Å	17.0996(8)	6.12083(15)	12.2484(9)	16.1284(7)	25.1422(3)
α, °	90	90	104.917(6)	90	90
β, °	90	90	90.204(5)	103.593(4)	90
γ, °	90	90	98.118(4)	90	90
Объем, Å ³	1772.41(14)	2758.70(11)	1117.29(12)	2445.80(17)	4558.61(9)
Z,	4	4	2	2	4
ρ _{выч.} , г·см ⁻³	1.336	1.201	1.363	1.358	1.359
Коэффициент адсорбции, мм ⁻¹	0.317	0.220	0.263	0.703	0.800
F(000)	760	1072	484	1064	1972
Размер кристалла, мм	0.380x0.350x0.030	0.41x0.17x0.16	0.370x0.220x0.090	0.510 x 0.160 x 0.100	0.53 x 0.44 x 0.29
2θ range, °	2.382–30.032	3.03–30.03	3.027–27.997	3.118–26.021	3.175–30.032
Общее число отражений	27775	53100	9318	31485	43757
Отражения с I>2σ(I)	5209	7947	9318	4813	3522
R ₁ / wR ₂ (по всем данным)	0.0512/0.0882	0.0888 / 0.1556	0.1002/0.0768	0.0540/0.0855	0.0353/0.0857
R ₁ / wR ₂ [I>2σ(I)]	0.0408/0.0841	0.0543 / 0.1358	0.0474/0.0744	0.0373/0.0798	0.0329/0.0840
GOF (F2)	1.033	1.020	1.051	1.012	1.039
Остаточная электронная плотность, е·Å ⁻³	0.336 /-0.314	0.31 / -0.19	0.897 /-0.604	0.541 / -0.433	0.839/ -0.580

Приложение. Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурного анализа соединений

Соединение	39	40	41	42	43
Формула	C ₆₆ H ₇₈ CoO ₆ S ₉	C ₅₂ H ₆₈ CoN ₂ O ₇ S ₆	C ₄₄ H ₅₂ CoN ₄ O ₆ S ₄	C ₅₈ H ₇₆ CuO ₆ S ₄	C ₄₄ H ₄₃ DyF ₁₈ O ₁₀ S ₂
Молекулярная масса	1314.75	1084.37	920.06	1245.23	1084.08
Температура, К	100	100	298	100	150
Сингония	Тригональная	Триклинная	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	R-3c	P-1	C2/c	P2(1)/c	C2/c
a, Å	23.3937(7)	11.3519(5)	19.6152(10)	10.9474(12)	36.383(3)
b, Å	23.3937(7)	13.3964(6)	11.8238(6)	33.212(3)	11.5164(9)
c, Å	20.3444(6)	17.5340(8)	20.9809(12)	10.2140(11)	25.372(2)
α, °	90	97.040(4)	90	90	90
β, °	90	96.198(3)	103.022(6)	117.241(3)	104.059(3)
γ, °	120	92.241(4)	90	90	90
Объем, Å ³	9642.1(6)	2627.2(2)	4740.9(4)	3301.8(6)	10312.3(15)
Z,	6	2	4	2	8
ρ _{выч.} , г·см ⁻³	1.359	1.371	1.289	1.253	1.673
Коэффициент адсорбции, мм ⁻¹	0.610	0.617	0.586	0.508	
F(000)	4158	1146	1932	1330	
Размер кристалла, мм	0.220 x 0.100 x 0.050	0.520 x 0.250 x 0.120	0.430 x 0.270 x 0.190	0.400 x 0.300 x 0.020	
2θ range, °	2.838–26.051	2.971–27.000	3.006–29.999	2.092–26.067	5.98 –54.97
Общее число отражений	41617	40212	24561	39015	11766
Отражения с I>2σ(I)	2119	11335	6718	6424	11766
R ₁ / wR ₂ (по всем данным)	0.0421/0.0922	0.1392/0.2390	0.0777/0.1170	0.0991/0.1429	
R ₁ / wR ₂ [I>2σ(I)]	0.0347/0.0867	0.0857/0.2086	0.0421/0.1059	0.0743/0.1316	0.0526/0.1151
GOF (F2)	0.999	1.045	1.053	1.027	
Остаточная электронная плотность, е·Å ⁻³	0.469 /-0.303	1.998 / -0.623	0.301 /-0.272	0.563 / -0.660	

Приложение. Параметры изотропных ЭПР-спектров о-бензохионов

		Металлофрагмент (Mf), растворитель					
		$^7\text{Li}/^6\text{Li}$, THF	Tl, THF	K; THF	Mn(CO) ₄ ; толуол	H; толуол	Mn(CO) ₃ Ph ₃ P; толуол
4	<i>g</i>	2.0055	2.0007	2.0053	2.0052	—	2.0073
	$a_M [\Gamma c]$	0.50/0.19	61.82	—	7.30	—	11.20
	$a_P [\Gamma c]$	—	—	—	—	—	35.14
8	<i>g</i>	—	1.9989	2.0038	2.0030	—	2.0037, 2.0028
	$a_M [\Gamma c]$	—	63.01	—	7.97	—	12.1, 12.5
	$a_P [\Gamma c]$	—	—	—	—	—	37.15, 38.88
11	<i>g</i>	—	—	—	2.0037	—	2.0037, 2.0028
	$a_M [\Gamma c]$	—	—	—	8	—	11.86, 12.38
	$a_P [\Gamma c]$	—	—	—	—	—	36.83, 39.16
14	<i>g</i>	2.0041	1.9996	2.0043	2.0052	—	—
	$a_N(2x\text{CN}) [\Gamma c]$	0.17	—	0.18	0.22	—	—
	$a_M [\Gamma c]$	0.47/0.18	66.14	—	7.80	—	—
15	<i>g</i>	2.0040	1.9990	2.0048	2.0030	2.0045	2.0024
	$a_M [\Gamma c]$	0.52/0.20	60.00	—	7.10	1.18	11.10
	$a_H(2x\text{CH}_3) [\Gamma c]$	0.28	—	0.31	0.25	0.25	0.18
	$a_P [\Gamma c]$	—	—	—	—	—	34.28
16	<i>g</i>	2.0045	1.9980	2.0046	2.0033	—	2.0029
	$a_H(2x\text{CH}_3) [\Gamma c]$	0.15	—	0.16	—	—	—
	$a_M [\Gamma c]$	0.58/0.23	57.50	—	6.80	—	9.60
	$a_P [\Gamma c]$	—	—	—	—	—	34.30
20	<i>g</i>	—	—	2.0043	2.0031	—	2.0026

	$a_M [\Gamma c]$	—	—	—	7.0	—	10.9
	$a_P [\Gamma c]$	—	—	—	—	—	34.7
22	g	—	—	2.0044	2.0032	—	2.0023
	$a_M [\Gamma c]$	—	—	—	6.80	—	10.4
	$a_P [\Gamma c]$	—	—	—	—	—	34.2
24	g	—	—	2.0045	—	—	—
	$a_M [\Gamma c]$	—	—	—	—	—	—
	$a_P [\Gamma c]$	—	—	—	—	—	—
29	g	2.0044	1.9996	2.0044	2.0036	2.0048	2.0024
	$a_M [\Gamma c]$	0.50/0.19	59.17	—	6.02	1.16	9.34
	$a_H(2xH) [\Gamma c]$	0.206	—	0.18	0.44	0.50	0.34
	$a_P [\Gamma c]$	—	—	—	—	—	31.15
32	g	—	—	2.0044	2.0036	—	2.0029
	$a_M [\Gamma c]$	—	—	—	5.78	—	8.80
	$a_P [\Gamma c]$	—	—	—	—	—	30.77
34	g		1.9996	2.0043	2.0043		2.0032
	$a_M [\Gamma c]$		56.28		4.02		9.6
	$a_P [\Gamma c]$						32.86