

На правах рукописи



ЧАЛКОВ НИКОЛАЙ ОЛЕГОВИЧ

**РЕДОКС-АМФОТЕРНЫЙ ДИ-О-ХИНОН  
С  $\pi$ -РАСШИРЕННЫМ ТЕТРАТИАФУЛЬВАЛЕНОВЫМ  
ФРАГМЕНТОМ.  
СТРОЕНИЕ И РЕДОКС-ПРЕВРАЩЕНИЯ**

02.00.03 – органическая химия  
(химические науки)

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Нижний Новгород – 2016

Работа выполнена на кафедре органической химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

Научный руководитель: доктор химических наук,  
член-корреспондент РАН  
**Черкасов Владимир Кузьмич**

Официальные оппоненты: **Ивахненко Евгений Петрович**  
доктор химических наук,  
ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет», Научно-исследовательский институт физической и органической химии, главный научный сотрудник отдела строения и реакционной способности органических соединений

**Садыков Раис Асхатович**  
доктор химических наук, старший научный сотрудник,  
ФГБУН Институт химии Коми НЦ УрО РАН, заведующий лабораторией физико-химических методов исследования

Ведущая организация: ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

Защита диссертации состоится «25» ноября 2016 г. в 15:00 на заседании диссертационного совета Д 212.165.06 при Нижегородском государственном техническом университете им. Р.Е. Алексеева по адресу: 603950, г. Нижний Новгород, ул. Минина, д. 24.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева и на сайте <http://www.nntu.ru/sites/default/files/file/dissertacij>.

Автореферат разослан «10» октября 2016 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Соколова Т.Н.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Тетрафлуорвален (ТТФ) и его производные широко известны в качестве сильных доноров  $\pi$ -электронов. Обладающий электронодонорными свойствами ТТФ способен образовывать катион-радикальные соли, а также принимать участие в образовании комплексов с переносом заряда при взаимодействии с сильными органическими акцепторами, например, 7,7',8,8'-тетрациано-*n*-хинодиметаном (TCNQ). Подробное изучение солей ТТФ привело к обнаружению высокой электронной проводимости кристаллов данных соединений, а в случае комплекса ТТФ-TCNQ – металлической проводимости. Открытие вышеперечисленных свойств этих соединений положило начало активным исследованиям в области так называемых органических металлов.

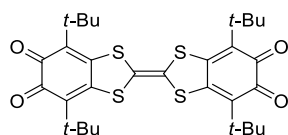
Совокупность свойств ТТФ и его производных в сочетании с различными акцепторами позволяет рассматривать такие аддукты как перспективные строительные блоки для создания молекулярных и супрамолекулярных материалов, органических проводников и сверхпроводников, магнетиков, молекулярных переключателей и датчиков, применения в органической оптоэлектронике.

В настоящее время известно много стратегий ведущих к повышению донорной способности ТТФ. В основе данных стратегий лежит так называемое расширение  $\pi$ -системы исходной молекулы ТТФ. Такое расширение достигается как за счет замены центральной двойной связи в молекуле ТТФ на сопряженные системы, в роли которых могут выступать *n*-фениленовые структуры или поливиниловые звенья, так и путем аннелирования аренов и различного рода гетероциклов к молекуле ТТФ.

Введение в скелет молекулы ТТФ незамещенного *n*-хиноидного фрагмента ведет к образованию структуры, обладающей плоской и линейной геометрией как в нейтральной форме, так и в окисленном состоянии. Кроме того, молекула *n*-фенилен-расширенного ТТФ на текущий момент времени является самым сильным донором среди всех гомологов ряда ТТФ.

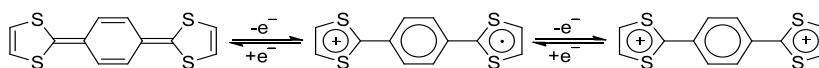
Одной из основных задач при создании донорно-акцепторных систем является получение как можно меньшей величины энергетической щели между высшей занятой молекулярной орбиталью (НОМО) донора и низшей вакантной молекулярной орбиталью (LUMO) акцептора. Подход, позволяющий реализовать поставленную задачу, заключается в создании донорно-акцепторных систем, в которых происходит ковалентное связывание ТТФ и акцепторного фрагмента. Данный путь позволяет относительно независимо друг от друга настраивать положение конкретной граничной орбитали, руководствуясь набором свойств и характеристик отдельного фрагмента системы. Примеров такого рода соединений за последнее время создано немало. Наибольшее внимание заслужили диады и триады, состоящие из последовательно соединенных донорных и акцепторных фрагментов. Установлено, что диады и триады, содержащие аннелированные донорные ТТФ и акцепторные группы хиноидного типа, проявляют редокс-амфотерные свойства. Таким соединениям свойственен внутри- и межмолекулярный перенос заряда, что позволяет использовать их для создания фотопереключаемых устройств.

Аннелирование ТТФ к стерически-экранированному *o*-бензохинону с целью получения триады акцептор-донор-акцептор (A-D-A) дало возможность понизить величину энергетической щели между НОМО и LUMO. Полученное соединение обладает рядом особенностей, в том числе плоской и линейной геометрией и способностью к образованию нескольких стабильных редокс форм. Кроме того, при использовании данной триады в качестве лиганда, получены металлокомплексы, проявляющие свойства, характерные для мономолекулярных магнетиков. В других металлокомплексах редкоземельных элементов триада работает в качестве молекулярной антенны: энергия фотовозбуждения полосы внутрiligандного переноса заряда используется для сенсбилизации люминисценции на атоме редкоземельного металла в комплексе.

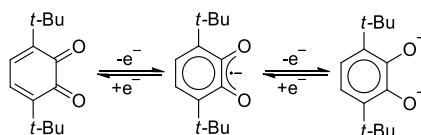


Замена центральной тетрафульваленовой вставки в данной триаде на *n*-фенилен-расширенный ТТФ фрагмент, обладающий повышенной донорной способностью по сравнению с исходной молекулой, дает возможность существенно снизить значение величины энергетической щели НОМО-LUMO.

*n*-Фенилен-расширенный ТТФ представляет собой сопряженную гетероциклическую систему, содержащую 20  $\pi$ -электронов. Известно, что данное соединение способно обратимо одноэлектронно окисляться в две стадии. Исчерпывающее окисление приводит к образованию формы, в которой присутствуют три независимых друг от друга ароматических фрагмента, содержащих по 6  $\pi$ -электронов в каждом.

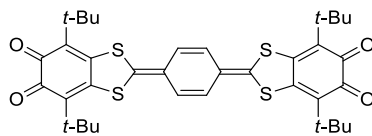


В качестве акцептора в конструируемой триаде был выбран 3,6-ди-*трет.*-бутил-*о*-бензохинон. Обоснованием такого выбора является хорошо изученная препаративная и координационная химия как самого *о*-хинона, так и его производных. 3,6-Ди-*трет.*-бутил-*о*-бензохинон способен существовать в трех редокс-формах и образовывать прочные хелатные металлокомплексы во всех трех состояниях. Окислительно-восстановительные переходы между редокс-формами могут осуществляться непосредственно в координационной сфере металла. Кроме того, по своим характеристикам, 3,6-ди-*трет.*-бутил-*о*-бензохинон является достаточно сильным органическим окислителем.



Сочетание в составе одной молекулы разнородных редокс-активных фрагментов позволяет получить триаду, потенциально имеющую до семи

редокс-состояний, близко расположенные граничные орбитали, а также способную хелатно связывать до двух металлофрагментов.



Потенциальными областями применения для триады являются конструирование нелинейных оптических материалов, молекулярных переключателей и устройств, квантовых компьютеров, исследование механизмов окислительно-восстановительных реакций в биологических процессах.

**Объекты исследования:** бифункциональный *o*-хинон, содержащий  $\pi$ -расширенный тетрагетрафульваленовый фрагмент 2,2'-циклогекса-2,5-диен-1,4-диилиден-бис(4,7-ди-*трет.*-бутил-1,3-бензодитиол-5,6-дион), его дипротонированная форма 1,4-диил-бис(6-гидрокси-4,7-ди-*трет.*-бутил-1,3-бензо-дитиол-2-ил-5-олат)бензол-2,2', а также радикальные и анион-радикальные производные на их основе.

**Цель и задачи исследования:** синтез и исследование свойств бифункционального ди-*o*-хинона с  $\pi$ -расширенным тетрагетрафульваленовым фрагментом.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Разработка методики синтеза, направленной на получение нового бифункционального ди-*o*-хинона с  $\pi$ -расширенным тетрагетрафульваленовым фрагментом 2,2'-циклогекса-2,5-диен-1,4-диилиден-бис(4,7-ди-*трет.*-бутил-1,3-бензодитиол-5,6-диона).
2. Изучение особенностей строения и свойств 2,2'-циклогекса-2,5-диен-1,4-диилиден-бис(4,7-ди-*трет.*-бутил-1,3-бензодитиол-5,6-диона) различными физико-химическими методами анализа а также при помощи квантово-химических расчетов.

3. Исследование свойств 2,2'-циклогекса-2,5-диен-1,4-диилиден-бис(4,7-ди-*трет.*-бутил-1,3-бензодитиол-5,6-диона) как редокс-активного лиганда.

4. Анализ взаимного влияния  $\pi$ -расширенного тетратиафульваленового и *о*-хиноновых фрагментов друг на друга.

#### **Научная новизна и практическая ценность работы:**

1. Разработана оригинальная методика синтеза, получены и подробно охарактеризованы различными физико-химическими методами 2,2'-циклогекса-2,5-диен-1,4-диилиден-бис(4,7-ди-*трет.*-бутил-1,3-бензодитиол-5,6-дион) и его дивосстановленная дипротонированная форма 1,4-диил-бис(6-гидрокси-4,7-ди-*трет.*-бутил-1,3-бензо-дितिол-2-ил-5-олат)бензол-2,2'. Кристаллическая структура дипротонированной формы определена при помощи рентгено-структурного анализа.

2. Для ди-*о*-хинона и его дивосстановленной формы в спектрах электронного поглощения обнаружены характерные для систем с аннелированными акцепторными и донорными частями полосы с максимумами в диапазоне 698-757 нм и 871-885 нм соответственно, свидетельствующие о наличии внутри- и межмолекулярного переноса заряда.

3. Методом ЭПР в растворе изучены редокс превращения 2,2'-циклогекса-2,5-диен-1,4-диилиден-бис(4,7-ди-*трет.*-бутил-1,3-бензодитиол-5,6-дион) при химическом восстановления амальгамами щелочных металлов. Мониторинг процесса восстановления велся при помощи параллельного регистрирования спектров электронного поглощения и ЭПР спектров, в результате которого были идентифицированы все четыре продукта данного процесса.

4. При помощи метода ЭПР в растворе изучены особенности распределения спиновой плотности в парамагнитных металлокомплексах и протонированных формах 2,2'-циклогекса-2,5-диен-1,4-диилиден-бис(4,7-ди-*трет.*-бутил-1,3-бензодитиол-5,6-диона). Для анион-радикальной частицы дивосстановленной формы в спектре ЭПР зарегистрировано сателлитный сигнал, связанный с взаимодействием неспаренного электрона с магнитными

ядрами изотопов серы, что указывает на способность тетратиафульваленового фрагмента выступать в качестве проводящего мостика между двумя координационными центрами.

**Положения, выносящиеся на защиту:** методика синтеза бифункционального ди-*o*-хинона с  $\pi$ -расширенным тетратиафульваленовым фрагментом и его дивосстановленной формы; анализ строения данного бифункционального ди-*o*-хинона различными физико-химическими методами, в том числе при помощи квантовохимических расчетов; оценка окислительно-восстановительных свойств и реакционной способности полученных соединений; продуктов его постадийного одноэлектронного восстановления, строения и свойств биядерного комплекса семихинолята трифенилолова на основе бифункционального ди-*o*-хинона.

**Апробация работы.** Основные результаты проведенных исследований были представлены на XVII и XVIII Нижегородских сессиях молодых ученых (с. Морозовка, Нижегородская обл. 2012 и 2013 гг.), VI International Conference «High-Spin Molecules and Molecular Magnets» (Ростов-на-Дону, 2012 г.), International conference «Organometallic and Coordination Chemistry: Fundamental and Applied Aspects» International Youth School-Conference on Organometallic and Coordination Chemistry (Нижний Новгород, 2013 г.), The 14<sup>th</sup> International Conference on Molecule-Based Magnets (Санкт-Петербург 2014 г.), XXVI Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Казань, 2014 г.), The 8th Russian-Japanese Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices (Казань, 2014 г.), International Conference «Organometallic and Coordination Chemistry: Achievements and Challenges» (Нижний Новгород, 2015 г.), а также на семинарах Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 10-03-00788-а, 12-03-31087 мол\_а, 13-03-01000 А и 13-03-97103 р\_поволжье\_а; Программ Президента РФ по поддержке ведущих научных школ НШ-7065.2010.3., НШ-1113.2013.3. и НШ-271.2014.3.; ФЦП «Научные и научно-



педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы»  
Госконтракт П839 от 25.05.2010.

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 2 статьи и тезисы 9 докладов на конференциях, 1 статья находится в печати.

**Личный вклад автора.** Автор провел анализ и систематизацию литературных данных, представленных в литературном обзоре, выполнил основную часть экспериментов, связанных с синтезом и определением строения новых соединений, принимал непосредственное участие в постановке целей и задач работы, проведении экспериментов и обсуждении полученных результатов, а также подготовке материалов статей и тезисов докладов и представлении результатов проведенной работы по теме диссертации на научных конференциях различного уровня.

Автор выражает благодарность за участие и содействие в проведении экспериментов к.х.н. Куропатову В.А. (ИМХ РАН) – ЭПР спектроскопия, к.х.н. Шавырину А.С. (ИМХ РАН) – ЯМР спектроскопия, к.х.н. Хамалетдиновой Н.М. (ИМХ РАН) – ИК спектроскопия, к.х.н. Лопатину М.А. и Лопатиной Т.И. (оба ИМХ РАН) – электронная спектрофотометрия, к.х.н. Смолянинову И.В. (ЮНЦ РАН) – вольтамперометрия, к.х.н. Гришину И.Д. (НИИ Химии при ННГУ им. Н.И. Лобачевского) – масс-спектрометрия MALDI-TOF, д.х.н. Кеткову С.Ю. (ИМХ РАН) и д.х.н. Старикову А.Г. (ЮНЦ РАН) – квантово-химические расчеты, д.х.н. Романенко Г.В. (ИНХ СО РАН) – рентгеноструктурный анализ.

Отдельная благодарность выражается член-корр., д.х.н. Черкасову В.К. и к.х.н. Куропатову В.А. за оказанную помощь и консультации при постановке цели данной работы, формулировке задач исследования и обсуждении ее результатов, а также приобретенные навыки, умения и знания во время выполнения данной работы.

**Соответствие паспорту специальности.** Диссертационная работа по своей актуальности, целям, решаемым задачам и полученным результатам

соответствует пунктам. 1, 3, 7 паспорта специальности 02.00.03 – органическая химия.

**Объем и структура диссертации.** Диссертационная работа изложена на 117 страницах машинописного текста и включает в себя введение, литературный обзор, обсуждение результатов, экспериментальную часть, выводы и список литературы, состоящий из 178 ссылок. Работа содержит 30 рисунков, 19 схем и 8 таблиц.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Введение.** Во введении обоснована актуальность выбранной темы, поставлены цели и задачи исследования, научная новизна и практическая ценность работы, а также положения, выносящиеся на защиту.

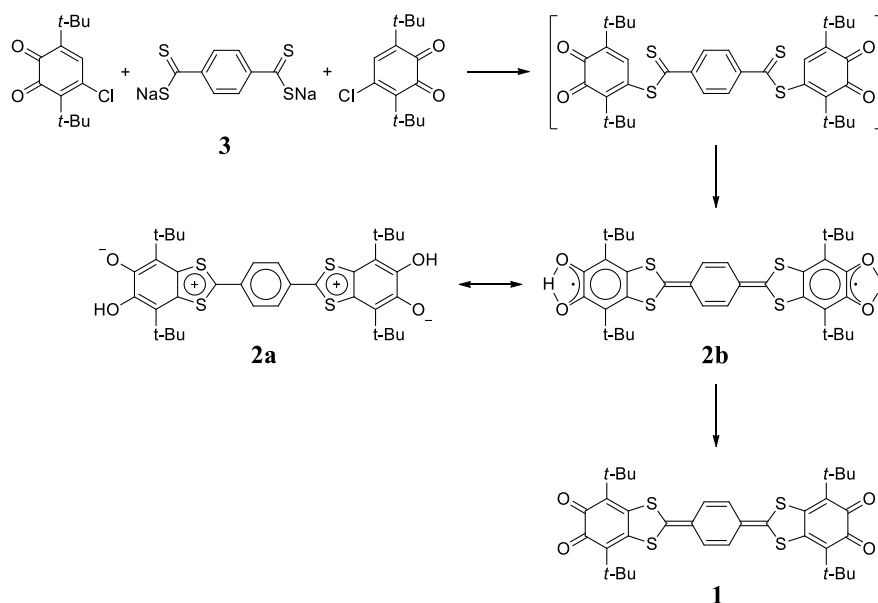
**Глава I. Литературный обзор.** В данной главе представлен обзор литературы по тематике исследования, в котором описаны способы получения и изученные свойства тетрагидрофульвалена и его производных (гомологи винилового и *n*-хиноидного рядов и соединения с аннелированными ароматическими системами), *o*-хиноны как лиганды переменной валентности, а также донорно-акцепторные системы на основе данных соединений.

### Глава II. Обсуждение результатов.

**Первая часть** второй главы посвящена способу получения, строению и свойствам 2,2'-циклогекса-2,5-диен-1,4-дилиден-бис(4,7-ди-*трет.*-бутил-1,3-бензодитиол-5,6-диола) и 1,4-диил-бис(6-гидрокси-4,7-ди-*трет.*-бутил-1,3-бензо-дितिол-2-ил-5-олат)бензола-2,2'.

Методика получения 2,2'-циклогекса-2,5-диен-1,4-дилиден-бис(4,7-ди-*трет.*-бутил-1,3-бензодитиол-5,6-диола) **1** (схема 1) основана на взаимодействии стехиометрических количеств тетрагидротерефталата натрия **3** и 4-хлор-3,6-ди-*трет.*-бутил-*o*-бензохинона с последующим окислением образующейся дипротонированной дивосстановленной формы ди-*o*-хинона 1,4-диил-бис(6-гидрокси-4,7-ди-*трет.*-бутил-1,3-бензо-дितिол-2-ил-5-олат)-

бензола-2,2' 2. Предложенный способ синтеза является эффективной методикой получения целевого продукта.



**Схема 1.**

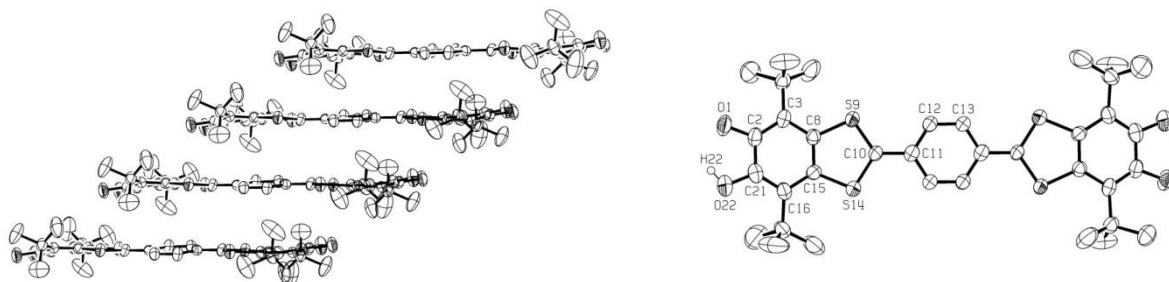
Основным затруднением при установлении структуры соединения 2 является доказательство присутствия атомов водорода на диоксоленовых координационных узлах. Единственным методом, напрямую подтверждающим предложенное строение, является MALDI TOF. В зафиксированном масс-спектре наблюдается пик молекулярного иона со значением  $m/z$  равным 666, что согласуется с величиной молекулярной массы дипротонированной формы 2. Для описания строения молекулы 2 можно использовать несколько резонансных структур. Предполагается, что наиболее существенный вклад вносят цвиттер-ионная 2a и бирадикальная 2b формы. Совокупность данных различных физико-химических методов анализа позволяет оценить вклад этих форм в строение молекулы. Наблюдаемые методом ИК спектроскопии полосы колебаний полуторной связи углерод-кислород ( $\nu = 1357, 1411 \text{ см}^{-1}$ ), а также отсутствие характеристических полос колебаний O–H и двойной C=O группы более характерны для бирадикальной резонансной структуры 2b. Методом  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии было зафиксировано два типа сигналов, принадлежащих протонам *трет*-бутильной группы и центрального *п*-фениленового кольца

тетрагидрофульваленового мостика. Значение химического сдвига четырех эквивалентных протонов *n*-фениленового кольца  $\delta = 7.8$  м.д. находится в ароматической области (6.5-8.5 м.д.). В  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектре сигналу углерода, связанному с атомом кислорода в хиноновом фрагменте, соответствует значение химического сдвига, равное 159.7 м.д. Эти данные также могут свидетельствовать о вкладе бирадикальной формы **2b**. В то же время ЯМР спектры соединения **2** имеют хорошо разрешенные узкие линии, кроме того, отсутствуют аномальные значения химических сдвигов, что возможно только при отсутствии парамагнитных возмущений ядерной спиновой системы. Отсутствие уширения линий при варьировании температуры, эквивалентность сигналов от протонов *трет.*-бутильных групп, обусловленная прототропной таутомерией. Это является признаком существенного вклада цвиттер-ионной формы **2a**. Другим подтверждением вклада цвиттер-ионной формы **2a** является отсутствие сигналов в ЭПР спектре в широком диапазоне температур (120-340 К) как для растворов, так и для твердофазного образца, а также характерный для диамагнитных веществ вид кривой зависимости магнитной восприимчивости от температуры. Кристаллы соединения **2**, выделенные непосредственно из реакционной смеси, были проанализированы методом РСА. Обнаружено, что **2** упаковывается в стопки, в которых молекулы находятся параллельно друг другу с межпланарным расстоянием 3.82 Å (**рисунок 1, слева**).

Упаковка реализована таким образом, что атомы кислорода вышележащей молекулы оказываются в непосредственной близости от атомов серы 1,3-дитиольного кольца нижележащей молекулы. В стопке акцепторный фрагмент одной молекулы максимально приближен к донорному фрагменту соседней молекулы. Расстояния S–O (3.32 Å и 3.39 Å) примерно равны сумме Ван-дер-Ваальсовых радиусов ( $1.85 + 1.40 = 3.25$  Å), что создает условия для осуществления межмолекулярного переноса заряда.

В целом, молекула **2** обладает практически плоской геометрией. Центральное *n*-фениленовое кольцо тетрагидрофульваленовой вставки

развернуто относительно плоскости молекулы на угол 9.3°. Кроме того, стерические затруднения, вызванные близким расположением атомов кислорода, серы и *трет.*-бутильных групп приводят к искажению геометрии хинонового кольца вдоль оси, проходящей через атомы углерода, содержащие данные *трет.*-бутильные группы.



**Рисунок 1.** Фрагмент кристаллической упаковки **2·2ТГФ** (слева) и молекулярная структура **2** (справа)

Избранные длины связей, Å: C2–O1 1.323(6), C21–O22 1.320(7), C2–C3 1.379(7), C3–C8 1.408(6), C2–C21 1.470(), C16–C21 1.366(8), C15–C16 1.413(8), C8–C15 1.445(6), C8–S9 1.728(5), C10–S9 1.680(5), C15–S14 1.730(5), S14–C10 1.696(6), C10–C11 1.451(6), C11–C12 1.403(7), C12–C13 1.339(6)

Характер распределения длин связей в **2** свидетельствует о существенном вкладе состояния с внутримолекулярным переносом заряда в строение молекулы. Появление частичного отрицательного заряда на хиноновом фрагменте приводит к удлинению связей C–O, значения которых становятся близкими к значениям классических полуторных связей углерод-кислород в *o*-семихиноновом фрагменте. В связи этим в хиноновых кольцах наблюдается альтернирование связей отличное от хинонового. Величины длин связей S9–C10 и S14–C10 в *n*-фенилен-расширенной тетрагидрофульваленовой вставке в **2** сопоставимы со значениями в дикатионных формах тетрагидрофульваленов, варьирующимися в интервале 1.67-1.69 Å. В нейтральной форме эти величины изменяются в диапазоне 1.73-1.76 Å. Кроме того, как и в дикатионной форме тетрагидрофульвалена, связи C8–S9 и C15–S14 в **2** незначительно укорочены относительно связей в нейтральной молекуле. При поляризации молекулы **2**, 1,3-дитиольные кольца

несут на себе положительный заряд, что влечет за собой приобретение ароматического характера центральным *n*-фениленовым кольцом за счет выравнивания длин связей в нем и удлинение связи C10–C11.

Оценка ароматичности каждого из фрагментов велась при помощи индексов НОМА (Harmonic Oscillator Model of Aromaticity), с применением модели гармонического осциллятора к ароматичности. НОМА индекс для конкретного цикла рассчитывается по формуле (1), где *N* – количество атомов в цикле;  $\alpha$  – эмпирическая величина, получаемая исходя из значения НОМА индекса равного 0;  $R_{opt}$  – значение величин оптимизированной длины связи *i*;  $R_i$  – значение экспериментальной величины длины связи *i*. Индекс НОМА может изменять значения в диапазоне от 0 (кекулевская структура с альтернированием связей) до 1 (полностью ароматическая система).

$$\text{НОМА} = 1 - \frac{\alpha}{N} \sum (R_{opt} - R_i)^2 \quad (1)$$

Полученные значения индексов свидетельствуют о том, что центральное *n*-фениленовое и 1,3-дитиольные кольца являются ароматическими (0.749 и 0.845 соответственно). Значение НОМА индекса (0.502) для шестичленного цикла, содержащее *трет.*-бутильные группы, указывает на отсутствие ароматического характера, что согласуется с наличием альтернированных связей в данном кольце. Принимая во внимание данные РСА и индексы НОМА, можно сделать вывод о том, что представленная кристаллическая структура соединения **2** в большей степени определяется вкладом цвиттер-ионной резонансной структурной формулы **2a**.

Спектры электронного поглощения дивосстановленной формы **2** содержат характерные полосы в длинноволновой области, отвечающие за наличие процессов внутри- и межмолекулярного переноса заряда с донорного фрагмента на акцепторные части. Для соединения **2** наблюдается отрицательный сольватохромный эффект, то есть гипсохромный сдвиг полосы поглощения растворов **2** с ростом полярности растворителя.

Окислительно-восстановительные свойства дивосстановленной дипротонированной формы **2** были изучены методом циклической вольтамперометрии. Восстановление **2** в анодной области протекает в три последовательных стадии. Две первых очень близких обратимых одноэлектронных полуволны восстановления  $E_1 = -0.43$  В и  $E_2 = -0.57$  В (Ag/AgCl/KCl), обнаруженных при низкой скорости развертки потенциала, отвечают последовательному восстановлению *o*-семихиноновых фрагментов. В молекуле **2** донорный  $\pi$ -расширенный тетрагидрофульваленовый фрагмент способен выступать в роли мостика, обеспечивающего электронное взаимодействие между акцепторными группами. Принимая во внимание достаточно малое значение разности первого и второго потенциалов (0.14 В), можно сделать вывод о том, энергия данного взаимодействия низка. При этом полученная величина хорошо сопоставляется с расчетной величиной обменного взаимодействия ( $1090 \text{ см}^{-1}$  или 0.135 эВ). Третья двухэлектронная волна восстановления ( $E_3 = -0.89$  В) свидетельствует о редокс-процессе, протекающем в центральном *n*-фениленовом кольце. При электрохимическом окислении **2** в катодной области наблюдается две последовательные одноэлектронные волны  $E_1 = +0.88$  В и  $E_2 = +1.10$  В соответствующие образованию катион-радикала и дикатиона. Необратимость представленных редокс-процессов свидетельствует о нестабильности окисленных форм соединения **2**.

Результаты квантово-химических расчетов для **1** и **2** в сравнении с данными РСА стали важным аргументом в пользу того, что при взаимодействии 3,6-ди-*трет.*-бутил-4-хлор-*o*-бензохинона с тетрагидротерефталатом натрия **3** (схема **1**) образуется именно дивосстановленная дипротонированная форма хинона **2**. Принимая во внимание данные расчетов DFT в системе базисов B3LYP/6-311++G(d,p) для **2** как соединения с открытой оболочкой, можно сделать вывод о том, что основным состоянием является синглетный бирадикал с величиной антиферромагнитного взаимодействия равной  $1090 \text{ см}^{-1}$ . Данный результат

является дополнительным свидетельством вклада бирадикальной резонансной формы **2a** в структуру соединения **2**. При сравнении данных РСА с параметрами расчетной оптимизированной структуры для молекулы **2** наблюдается хорошая корреляция. Согласно расчетным данным, наполовину заполненная молекулярная орбиталь SOMO преимущественно расположена на электронодонорном  $\pi$ -расширенном тетрагидрофульваленовом фрагменте, а LUMO в большей степени сосредоточена на акцепторных *o*-семихиноновых группах. Расчеты TD DFT позволили получить теоретический спектр электронного поглощения раствора **2** в хлороформе, совпадающий с экспериментально полученным спектром. Согласно полученным расчетным данным, максимум поглощения при 881 нм относится к переходу SOMO–LUMO, которому в теоретическом спектре принадлежит полоса поглощения при 931 нм. Энергетическая щель как разница между энергиями орбиталей SOMO и LUMO равна 1.33 эВ. Эта величина достаточно хорошо согласуется энергией полосы переноса заряда, наблюдаемой в электронном спектре (881 нм или 1.41 эВ). Менее интенсивная полоса поглощения на теоретическом спектре при 525 нм соответствует переходу  $\alpha+\beta$  SOMO–LUMO+1.

Полученный путем окисления двуокисью марганца дивосстановленной формы **2** в соответствии со схемой **1** ди-*o*-хинон **1** выделить в индивидуальном виде не удалось. Все измерения, характеризующие его строение и свойства, были проведены в разбавленных растворах. Исследование проведенной непосредственно в дейтерохлороформе реакции окисления **2** двуокисью марганца методами  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектроскопии позволило установить, что соединение **1** является единственным продуктом в данном процессе. Значение химического сдвига для атомов водорода центрального *n*-фениленового кольца  $\delta = 6.8$  м.д. находится в области двойных связей (5-7.5 м.д.). Величина химического сдвига атома углерода, связанного с атомом кислорода в хиноновом фрагменте, лежит в диапазоне значений, характерных для карбонильных атомов углеродов в *o*-хинонах ( $\delta = 182$  м.д.). При исследовании раствора **1** в хлороформе методом ИК



спектроскопии были обнаружены характеристические полосы колебаний карбонильных групп  $1626$  и  $1643\text{ см}^{-1}$ , что является признаком хиноновой природы исследуемого соединения. В спектрах электронного поглощения ди-*o*-хинона **1** максимум полосы поглощения находится в диапазоне  $698\text{--}757\text{ нм}$ . Для растворов ди-*o*-хинона **1** наблюдается положительный сольватохромный эффект – батохромный сдвиг полосы с ростом полярности растворителя.

Проведенные DFT расчеты для бифункционального ди-*o*-хинона **1** показали, что HOMO локализована преимущественно на донорном фрагменте, а LUMO находится на акцепторных *o*-хиноновых группах. Значения оптимизированных длин связей, полученные на основании проведенных расчетов DFT в системе базисов B3LYP/6-311++G(d,p), подтверждают то, что молекула ди-*o*-хинона **1** должна обладать плоской и линейной геометрией с сопряженными двойными связями. данное предположение о строении молекулы. Расчеты, указывающие на наличие двойных связей C–C в *n*-фениленовом кольце и хиноновых карбонильных C–O групп, были подтверждены экспериментально спектральными методами анализа (ИК и ЯМР спектроскопии). Кроме того, вид спектра электронного поглощения соединения **1** в хлороформе хорошо согласуется с теоретическим, полученным на основании данных TD DFT. Расчетная модель указывает на то, что наиболее интенсивный максимум при  $757\text{ нм}$  отвечает переходу HOMO–LUMO, а при  $454\text{ нм}$  – HOMO–LUMO+2. Расчетное значение разницы энергий двух граничных орбиталей хорошо коррелирует с экспериментально полученным ( $1.63$  и  $1.64\text{ эВ}$  соответственно).

**Вторая часть** данной главы посвящена изучению парамагнитных (радикальных и анион-радикальных) производных 2,2'-циклогекса-2,5-диен-1,4-диилиден-бис(4,7-ди-*трет.*-бутил-1,3-бензодитиол-5,6-диола) и комплексов на его основе.

В целях исследования поведения ди-*o*-хинона **1** как лиганда, было проведено его химическое восстановление амальгамами щелочных металлов. Особенность строения ди-*o*-хинона **1** заключается в наличии четырех атомов

водорода в центральном *n*-фениленовом кольце, которые за счет сверхтонкого взаимодействия с неспаренным электроном повышают информативность ЭПР спектров. Химическое восстановление ди-*o*-хинона **1** протекает в четыре последовательные одноэлектронные стадии (схема 2).

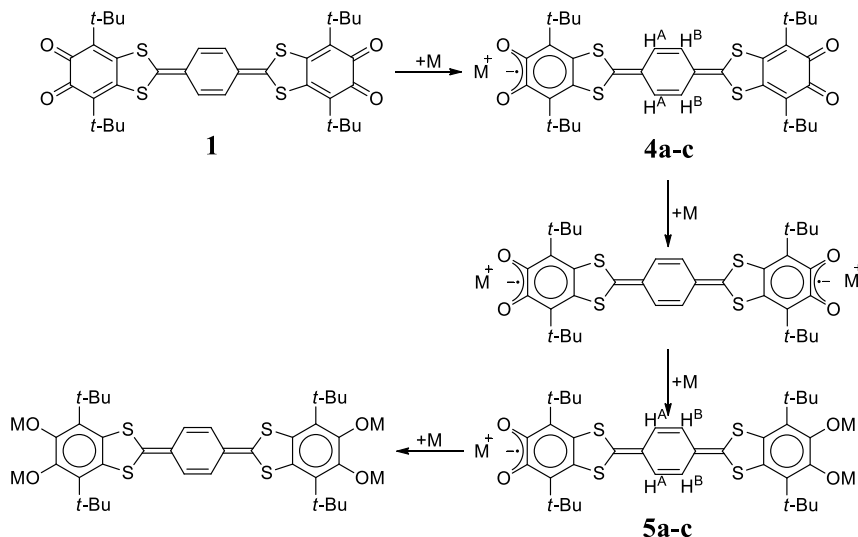


Схема 2. а: M = Li, b: M = Na, c: M = K

Точные значения констант СТВ и *g*-факторов моновосстановленных и тривосстановленных форм **4-5** были получены при помощи симуляции ЭПР спектров с использованием программы Simfonia 1.26, представленные в таблице 1.

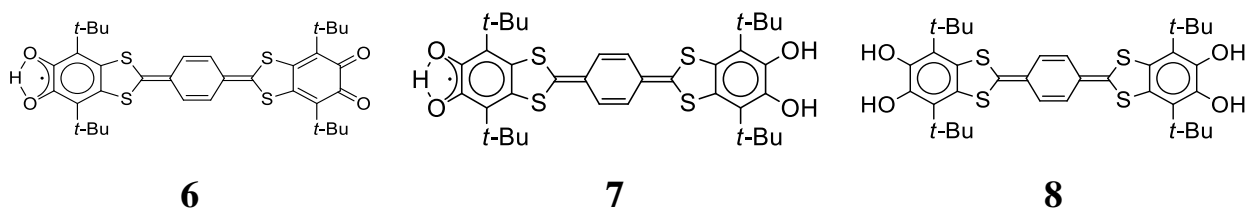
Таблица 1. Параметры изотропных спектров ЭПР парамагнитных производных **1** в ТГФ при 290 К

Соединение	$g_i$	$a_i(M)$ , Э	$a_i(H^A)$ , Э	$a_i(H^B)$ , Э
<b>4a</b>	2.0045	0.162 ( $^6\text{Li}$ ), 0.428 ( $^7\text{Li}$ )	0.74	1.18
<b>4b</b>	2.0044	0.324 ( $^{23}\text{Na}$ )	0.58	1.02
<b>4c</b>	2.0042	-	0.56	0.96
<b>5a</b>	2.0052	0.156 ( $^6\text{Li}$ ), 0.413 ( $^7\text{Li}$ )	0.76	1.31
<b>5b</b>	2.0050	0.315 ( $^{23}\text{Na}$ )	0.65	1.08
<b>5c</b>	2.0048	-	0.62	1.00

На примере натриевых анион-радикальных солей **4b** и **5b** при помощи квантово-химических расчетов были получены карты спиновой плотности, на основании которых было произведено отнесение экспериментальных значений констант СТВ на протонах  $H^A$  и  $H^B$  центрального *n*-фениленового

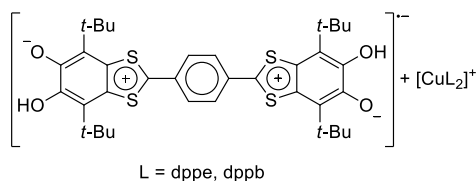
кольца. Исходя из пропорциональности величины константы СТВ численному значению спиновой плотности на конкретном атоме можно сделать вывод о том, что расщепление с большей константой СТВ наблюдается на протонах  $H^B$ , находящихся в *мета*-положении в фениленовом кольце по отношению к парамагнитному центру.

Реакция окисления дипротонированной формы **2** до ди-*о*-хинона **1** двуокисью марганца была изучена методом ЭПР в растворе. Обнаружено, процесс проходит через стадию образования парамагнитной моновосстановленной формы ди-*о*-хинона **6**. Тривосстановленная протонированная семихинон-катехолатная форма **7** была генерирована в растворе в результате смешивания эквимольных количеств дикатехолата **8** и дипротонированной формой ди-*о*-хинона **2**. Дикатехолат был получен при восстановлении **2** дитионитом натрия.



Дивосстановленная дипротонированная форма ди-*о*-хинона **2** наравне с ди-*о*-хиноном **1** способна выступать в качестве лиганда. При мониторинге методом ЭПР в растворе взаимодействия **2** с амальгамой меди в присутствии эквивалентных количеств бидентатного фосфинового лиганда был обнаружен мультиплетный сигнал, интерпретируемый как квинтет триплетов. Установлено, что наблюдаемый спектр принадлежит анион-радикальной частице **9**, являющейся противоионом в образующейся сольватно-разделенной ионной паре. По данным ЭПР спектра, анион-радикал имеет полностью симметричное строение, в результате чего все четыре протона центрального *n*-фениленового кольца становятся эквивалентными. В результате симметризации анион-радикальной частицы **9** все находящиеся в ее составе атомы серы становятся эквивалентными, что позволяет зарегистрировать сателлитный квартетный сигнал от четырех эквивалентных

изотопов серы  $^{33}\text{S}$  (0.74%,  $I = 3/2$ ) с константой СТВ 2.36 Э. Точные значения констант СТВ и  $g$ -фактора радикальных и анион-радикальных производных **1** представлены в **таблице 2**.



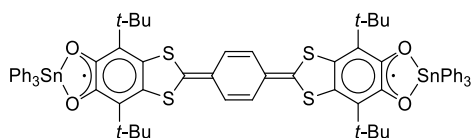
**9**

**Таблица 2.** Параметры изотропных спектров ЭПР парамагнитных протонированных форм **1** в различных растворителях при 290 К

Соединение	$g_i$	$a_i(\text{H}), \text{Э}$	$a_i(\text{H}^{\text{A}}), \text{Э}$	$a_i(\text{H}^{\text{B}}), \text{Э}$
<b>6</b>	2.0051	0.49	1.26	2.52
<b>7</b>	2.0060	0.35	0.78	2.30
<b>9</b>		0.20	0.69	

Аналогично моно- и тривосстановленным формам при помощи квантово-химических расчетов были получены карты спиновой плотности для соединений **6**, **7** и **9**. Величины спиновой плотности позволяют соотнести константы СТВ на атомах водорода  $n$ -фениленового фрагмента, находящихся по отношению к парамагнитному центру в *мета*- и *орто*-положениях. Большая константа СТВ связана с расщеплением на протонах в *мета*-положении  $\text{H}^{\text{B}}$ , а меньшая – в *орто*-положении  $\text{H}^{\text{A}}$ . В случае полностью симметричной анион-радикальной частицы **9** данные расчетов DFT указывают на эквивалентность протонов центрального  $n$ -фениленового кольца  $\text{H}^{\text{A}}$  и  $\text{H}^{\text{B}}$ , что согласуется с данными ЭПР спектроскопии.

Дипротонированная форма **2** принимает участие в реакции обмена с гидроксидом трифенилолова, в результате которой образуется биядерный комплекс **10**, содержащий оловоорганический фрагмент. Широкая полоса в спектре электронного поглощения исследуемого комплекса **10** с максимумом при 853 нм ( $\varepsilon = 46700 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$  интерпретируется как полоса переноса заряда с донорного мостикового фрагмента на акцепторные  $o$ -семихиноновые группы.

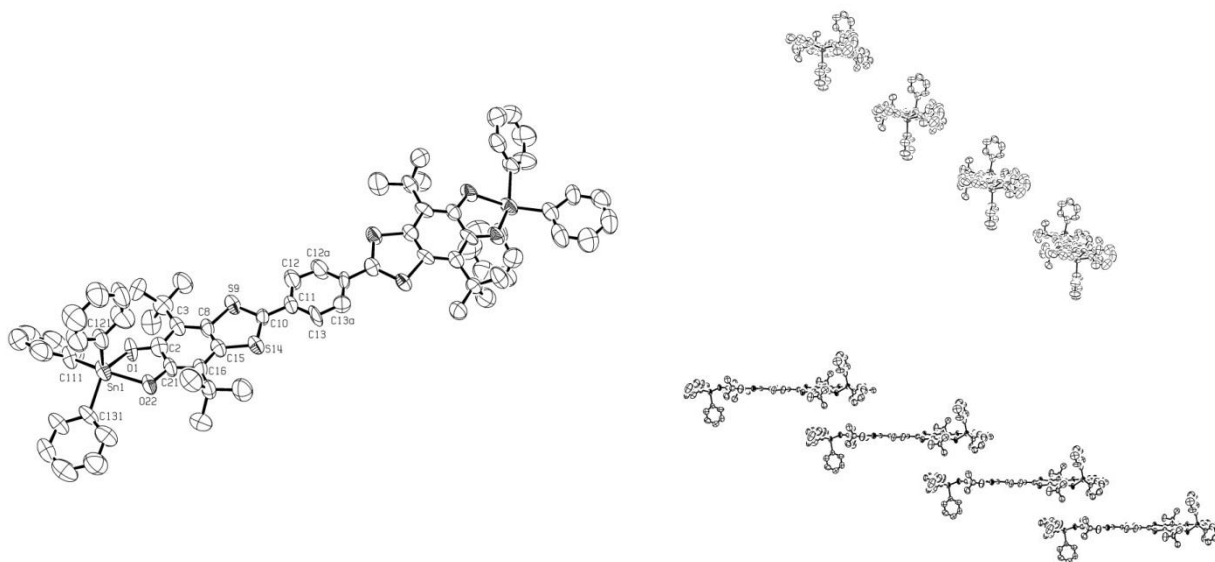


## 10

Концентрирование реакционной смеси с последующим добавлением к ней неполярного растворителя (гексана) и выдерживанием в течение суток при  $-18^{\circ}\text{C}$  приводит к формированию иглообразных кристаллов темно-синего цвета комплекса **10**.

Анализ и систематизация литературных источников позволяет утверждать, что для семихинолатов трифенилолова структура была получена впервые. По данным РСА для биядерного комплекса трифенилолова **10** (рисунок 2) что значения длин связей C2–O1 и C21–O22, равные 1.315(1) и 1.318(1) Å соответственно, лежат в диапазоне, характерном для полуторной связи углерод-кислород в *o*-семихиноновом фрагменте. Длины связей Sn1–O1 и Sn1–O22 2.109(7) и 2.188(7) Å, соответственно, а также с длины связей олово-углерод в металлоорганическом фрагменте при диоксоленовом узле Sn1–C111, Sn1–C121 и Sn1–C131, находящихся в интервале 2.121–2.168 Å, хорошо согласуются с длинами связей в ранее исследованном семихиноновом комплексе дифенилолова. Геометрия молекулы биссемихинонового комплекса **10** не является абсолютно плоской. Искажения плоскостности происходят за счет удлинения связи C10–C11 до значения одинарной связи (1.449 Å), что позволяет 1,3-дитиольным кольцам отклоняться от плоскости центрального *n*-фениленового кольца. Усреднение длин связей в данном кольце свидетельствует о его ароматическом характере. Согласно данным РСА, в дипротонированной форме ди-*o*-хинона **2** строение центрального *n*-фениленового кольца близко к ароматическому, что объяснялось поляризацией молекулы. Значения длин связей S9–C10 и S14–C10 (1.682(1) и 1.677(1) Å соответственно) в 1,3-дитиольных кольцах *n*-фенилен-расширенного тетратиафульваленового мостика в комплексе **10** сопоставимы с величинами длин связей в дикатионах тетратиафульваленов.

Из литературных данных известно, что в нейтральной молекуле тетрагидрофульвалена величины длин связей сера-углерод находятся в интервале 1.73-1.76 Å. Связи C8–S9 и C15–S14 в **10** также укорочены относительно аналогичных связей в нейтральной молекуле, что указывает на сходство с распределением связей в молекуле дикатиона тетрагидрофульвалена. Исходя из этого, можно сделать вывод о том, что 1,3-дителильные кольца в молекуле **10** носят положительный заряд и являются ароматическими. В хиноновом фрагменте наблюдается частичное альтернирование связей, отличное от о-хинонового альтернирования, выраженное в чередовании одинарных C3–C8 и C15–C16 равных 1.427 и 1.409 Å соответственно и двойных связей C2–C3 и C16–C21 (1.394-1.405 Å).



**Рисунок 2.** Молекулярная структура **10** (слева) и фрагменты кристаллической упаковки вдоль осей *b* и *c* (справа)

Избранные длины связей, Å: Sn1–O1 2.109(7), Sn1–O22 2.188(7), Sn1–C111 2.123(1), Sn1–C121 2.121(1), Sn1–C131 2.168(1), C2–O1 1.315(1), C21–O22 1.318(1), C2–C3 1.394(1), C3–C8 1.427(1), C2–C21 1.475(1), C8–C15 1.420(1), C15–C16 1.409(1), C16–C21 1.405(1), C8–S9 1.736(1), S9–C10 1.682(1), C15–S14 1.718(1), S14–C10 1.677(1), C10–C11 1.449(1), C11–C12 1.409(1), C12–C12a 1.406(1), C11–C13 1.350(1), C13–C13a 1.345(1)

В упаковке вдоль оси *c* кристаллической ячейки наблюдается сдвиг, величина которого сопоставима с длиной всей молекулы комплекса **10**. При таком взаимном расположении межпланарное расстояние равно 7.08 Å.

**Глава III. Экспериментальная часть.** В данной главе приведена приборная база, используемая при проведении экспериментов, методика проведения эксперимента, представлена таблица с кристаллографическими данными, основными параметрами рентгеноструктурных экспериментов и уточнений для полученных соединений, а также подробно описаны способы синтеза исследуемых соединений.

**Выводы:**

1. Разработана оригинальная методика синтеза новой триады акцептор-донор-акцептор, объединяющей в своем составе два *o*-хиноновых фрагмента, аннелированных на *n*-фенилен-расширенный тетратиафульвален. Полученное соединение является первым примером стабильного тетратиафульвалена с незамещенной центральной *n*-фениленовой вставкой.
2. Выделена и охарактеризована стабильная дипротонированная дивосстановленная форма ди-*o*-хинона с  $\pi$ -расширенным тетратиафульваленовым мостиком. Основным состоянием для 1,4-диил-бис(6-гидрокси-4,7-ди-*трет.*-бутил-1,3-бензо-дитиол-2-ил-5-олат)-бензола-2,2' является синглетный бирадикал.
3. Методом циклической вольтамперометрии показано, что 1,4-диил-бис(6-гидрокси-4,7-ди-*трет.*-бутил-1,3-бензо-дитиол-2-ил-5-олат)-бензола-2,2' способен квазиобратимо восстанавливаться до дикатехолата. Электрохимическое окисление протекает необратимо.
4. Показано, что химическое окисление 1,4-диил-бис(6-гидрокси-4,7-ди-*трет.*-бутил-1,3-бензо-дитиол-2-ил-5-олат)-бензола-2,2' приводит к образованию соответствующего ди-*o*-хинона - 1,4-диил-бис(6-гидрокси-4,7-ди-*трет.*-бутил-1,3-бензо-дитиол-2-ил-5-олат)-бензола-2,2', устойчивого в разбавленных растворах.
5. Методами ЭПР и электронной спектроскопии поглощения охарактеризованы продукты постадийного одноэлектронного восстановления 2,2'-циклогекса-2,5-диен-1,4-диилиден-бис(4,7-ди-*трет.*-бутил-1,3-бензодитиол-5,6-диола), моно- и биядерных металлокомплексов на его основе.

6. Установлено, что характер распределения спиновой плотности в парамагнитных восстановленных производных 2,2'-циклогекса-2,5-диен-1,4-диилиден-бис(4,7-ди-*трет.*-бутил-1,3-бензодитиол-5,6-диола) зависит от конфигурации координационных центров. Энергетика электронной коммуникации между этими центрами позволяет отнести лиганд к III типу по классификации Робина-Дэя.

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

### Статьи, опубликованные в рецензируемых журналах

1. **Chalkov, N.O.** EPR spectroscopy study of di-*o*-quinone bridged with *p*-extended TTF: redox behavior and binding modes as a ligand / N.O. Chalkov, V.K. Cherkasov, G.A. Abakumov, A.G. Starikov, V.A. Kuropatov // *New J. Chem.* – 2016. – V.40. – P.1244-1249.
2. **Chalkov, N.O.** Compactly Fused *o*-Quinone-Extended Tetrathiafulvalene-*o*-Quinone Triad – a Redox-Amphoteric Ligand / N.O. Chalkov, V.K. Cherkasov, G.A. Abakumov, G.V. Romanenko, S.Y. Ketkov, I.V. Smolyaninov, A.G. Starikov, V.A. Kuropatov // *Eur. J. Org. Chem.* – 2014. – V. 2014. – P. 4571-4576.

### Тезисы докладов

1. **Chalkov, N.O.** EPR study of paramagnetic derivatives of bis-*o*-quinone with extended tetrathiafulvalene bridge / N.O. Chalkov, V.A. Kuropatov, V.K. Cherkasov // International conference “Organometallic and Coordination Chemistry: Achievements and Challenges”, Book of Abstracts. – 2015. – P.P24.
2. Kuropatov, V.A. Di-*o*-quinone with  $\pi$ -extended TTF insertion: redox activity and coordination abilities / V.A. Kuropatov, **N.O. Chalkov**, V.K. Cherkasov // The 8th Russian-Japanese Workshop on open Shell Compounds and Molecular Spin Devices, Book of Abstracts. – 2014. – P.34.
3. **Чалков, Н.О.** Новый редокс-активный лиганд содержащий бифункциональный ди-*o*-хинон с  $\pi$ -расширенным тетратиафульваленовым мостиком / Н.О. Чалков, В.А. Куропатов, В.К. Черкасов // Сборник тезисов



XXVI Международной Чугаевской конференции по координационной химии.  
– 2014. – С.675.

4. **Chalkov, N.O.** Bridging ligands based on fused TTF and *o*-quinones as a spin carriers for the construction of magnetoactive materials / N.O. Chalkov, V.A. Kuropatov, V.K. Cherkasov // The 14th International Conference on Molecule-Based Magnets, Book of Abstracts. – 2014. – P.216.

5. **Chalkov, N.O.** Novel bis-*o*-quinone with  $\pi$ -extended tetrathiafulvalene bridge / N.O. Chalkov, V.A. Kuropatov, V.K. Cherkasov // International conference «Organometallic and Coordination Chemistry: Fundamental and Applied Aspects» International Youth School-Conference on Organometallic and Coordination Chemistry, Book of Abstracts. – 2013. – P.89.

6. **Чалков, Н.О.** Бифункциональный *o*-хинон с тетратиофульваленовым мостиком / Н.О. Чалков, В.А. Куропатов, В.К. Черкасов // Сборник докладов 18-й Нижегородской сессии молодых ученых. – 2013. – С.122-123.

7. **Чалков, Н.О.** Синтез и свойства ди-*o*-хинона с  $\pi$ -расширенным тетратиофульваленовым фрагментом / Н.О. Чалков, В.А. Куропатов, В.К. Черкасов // Сборник докладов 17-й Нижегородской сессии молодых ученых. – 2012. – С.121-122.

8. **Chalkov, N.O.** Novel bis-*o*-quinone with  $\pi$ -extended tetrathiafulvalene bridge / N.O. Chalkov, V.A. Kuropatov, V.K. Cherkasov // VI International Conference “High-Spin Molecules and Molecular Magnets”, Book of abstracts. – 2012. – P.89.

9. Kuropatov, V.A. Redox-amphoteric ligands based on the *o*-quinones and sulfur donors. Synthesis, chemical and physical properties / V.A. Kuropatov, **N.O. Chalkov**, V.K. Cherkasov, L. Ouahab // VI International Conference “High-Spin Molecules and Molecular Magnets”, Book of abstracts. – 2012. – P.39.