

УДК 544.653.3:547.818.9

DOI: 10.15372/KhUR2023513

EDN: QLRSSN

Синтез и электрохимическое восстановление 2-метил-9H-селеноксантен-9-она

Д. С. ОДИНЦОВ, И. Г. ИРТЕГОВА, И. А. ОСЬКИНА, Л. А. ШУНДРИН

*Институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН,
Новосибирск (Россия)**E-mail: odintsov@nioch.nsc.ru*

Аннотация

Взаимодействием бис-(2-карбоксифенил)диселенида с толуолом в концентрированной серной кислоте получен 2-метил-9H-селеноксантен-9-он (селеноксантон) **1**. Методами циклической вольтамперометрии, ЭПР-спектроскопии и квантово-химических DFT-расчетов показано, что его электрохимическое восстановление (ЭХВ) в ацетонитриле представляет собой одноэлектронный обратимый процесс с образованием долгоживущего анион-радикала, имеющего сходный тип однократно занятой молекулярной орбитали (ОЗМО) с анион-радикалами тиоксантонового ряда. Установлено, что потенциал ЭХВ селеноксантона **1** менее отрицателен, чем соответствующий потенциал ЭХВ родственного ему 2-метил-9H-тиоксантен-9-она, что указывает на возрастание адиабатического сродства к электрону селеноксантона **1** по сравнению с его серосодержащим аналогом. Этот факт подтверждает общий характер явления возрастания адиабатического сродства к электрону гетероциклических соединений при замене гетероатома на более тяжелый в пределах группы VIa периодической системы элементов.

Ключевые слова: 2-метил-9H-селеноксантен-9-он, электрохимическое восстановление, анион-радикал, циклическая вольтамперометрия, спектроскопия ЭПР

ВВЕДЕНИЕ

Синтетическая химия селенсодержащих гетероциклов широкого круга достаточно развита и служит фундаментальной основой для их практических приложений [1–3]. Халькогенксантоновые соединения (9H-X-ксантен-9-оны, X = O, S, Se, Te) находят широкое практическое применение в различных областях науки и современных технологиях. Тиоксантон (9H-тиоксантен-9-он) и его производные применяются в фармакологии [4–9], в химии полимеров в качестве инициаторов фотоиндуцированной полимеризации [10–16], а также представляют интерес для биотехнологии [17, 18]. Тиоксантоновые структуры используются в качестве боковых групп электроактивных амбиполярных полиимидов и сополимеров [19], применяемых в каче-

стве диэлектрических рабочих слоев в устройствах резистивной памяти [20–22].

Производные селеноксантона (9H-селеноксантен-9-она) структурноподобны тиоксантонам и используются для синтеза селеноксантиловых красителей – более эффективных сенсibilizаторов для лучевой терапии, чем соответствующие ксантиловые и тиоксантиловые аналоги [23–25]. На молекулярном уровне этот эффект может быть обусловлен меньшей величиной разности энергетических уровней НОМО-LUMO (высшая занятая молекулярная орбиталь – низшая свободная молекулярная орбиталь) у селеносодержащих красителей.

Рассматривая гетероароматические соединения с однотипной топологией π -системы на примере 2,1,3-бензохалькогентадиазолов, мы недавно описали эффект возрастания их адиа-

батического сродства к электрону при последовательной замене гетероатома в ряду элементов S, Se, Te [26], т. е. при уменьшении электроотрицательности гетероатома сродство к электрону соответствующего гетероциклического соединения увеличивалось. Наблюдаемый эффект был объяснен увеличением эффективности делокализации заряда/спина в соответствующем анион-радикале (AP) более тяжелого производного из-за вклада диффузных p -атомных орбиталей гетероатома с большим номером. При этом отмечалось, что такой “антиинтуитивный” эффект должен иметь общий характер для гетероароматических соединений с различной топологией π -системы. Тогда в ряду халькогенксантонов при замене атома S на атом Se, сродство к электрону 9H-селеноксантен-9-она должно быть выше, чем у его S-содержащего аналога, а соответствующая структура, примененная в качестве пendantsкой группы в структуре электроактивного полимера, должна быть более эффективной ловушкой электронов. Такой потенциальный эффект с учетом большего Ван-дер-Ваальсова радиуса у селеноксантиона может привести к изменению параметров транспорта заряда в электроактивном полимере и, возможно, к появлению мемристорного эффекта (обратимого ON/OFF-переключения) у соответствующего резистивного устройства памяти.

С целью получения нового потенциального прекурсора пendantsких групп электроактивных полимеров нами был синтезирован 2-метил-9H-селеноксантен-9-он **1** (рис. 1), метильная группа которого при ее модификации методом, описанным ранее [20], может быть превращена в группу $-\text{CH}_2-$ и служить линкером для ковалентного связывания боковой (пendantsкой) группы с основной цепью полимера. Ранее было показано, что электрохимические свойства 9H-тиоксантен-9-она, связанного в качестве пendantsкой

группы с полиимидом через метиленовый мостик, практически не отличаются от аналогичных характеристик прекурсора – 2-метил-9H-тиоксантен-9-она **2** [21]. Полагая различие во влиянии групп CH_3 и CH_2 на электрохимические свойства **1** минимальным, мы исследовали электрохимическое восстановление (ЭХВ) селеноксантиона **1** в ацетонитриле (MeCN) в сравнении с его серосодержащим аналогом – 9H-тиоксантен-9-оном **2** – для оценки влияния гетероатома на электроноакцепторную способность халькогенксантонов и электронное строение образующихся AP.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

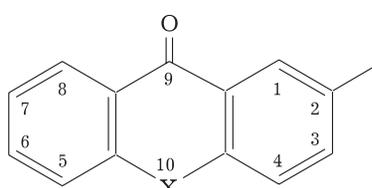
Бис-(2-карбоксифенил)диселенид **3** был синтезирован из антраниловой кислоты и диселенида калия в соответствии с методикой [27]. Толуол сушили над безводным хлоридом магния, затем перегоняли над натрием. Антраниловую (Acros Organics, 98+ %), серную, соляную кислоты, нитрит натрия, гидроксид калия, хлороформ (квалификация “х. ч.”), силикагель КСК (Сорбполимер, фракция 50–160 мкм) использовали товарные. Для электрохимических исследований применяли специальный особо сухой ацетонитрил (Sigma-Aldrich), хранившийся над молекулярными ситами 4Å.

Физико-химические методы исследования

ИК-спектр соединения **1** зарегистрирован на приборе Bruker Vector 22 (Германия) в таблетке в KBr, спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записаны для раствора в CDCl_3 на приборе Bruker AV-400 (Германия, рабочие частоты 400.1 и 100.6 МГц соответственно). Калибровка спектров ЯМР ^1H и ^{13}C осуществлялась по остаточным сигналам протонов в растворителе CDCl_3 ($\delta_{\text{H}} = 7.24$ м. д. и $\delta_{\text{C}} = 77.16$ м. д. соответственно). Температура плавления измерена на приборе Mettler Toledo FD900 (Швейцария). Масс-спектр высокого разрешения (EI, 70 эВ) зарегистрирован на приборе Thermo Electron DFS (США).

Синтез 2-метил-9H-селеноксантен-9-она **1**

Безводный толуол (5 мл) прибавили к смеси 1 г диселенида **3** и 20 мл 90 % H_2SO_4 при 0 °С. Реакционную смесь кипятили в течение 26 ч. После охлаждения до комнатной температуры



1: X = Se
2: X = S

Рис. 1. Структуры 2-метил-9H-селеноксантен-9-она **1** и 2-метил-9H-тиоксантен-9-она **2**.

реакционную смесь вылили на 50 мл льда, образовавшийся осадок отфильтровали, промыли 10 мл воды, высушили и хроматографировали (хлороформ, силикагель КСК). Выход 0.17 г (12 %) **1**, порошок желтого цвета, т. пл. 97–99 °С.

ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1631 (C=O), 1601 (C=C), 1591 (C=C). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д., J , Гц: 8.63 (дд, 1H_8 , $J_1 = 8.0$, $J_2 = 1.7$), 8.45 (д, 1H_1 , $J_1 = 0.8$), 7.62 (дд, 1H_5 , $J_1 = 8.0$, $J_2 = 0.8$), 7.51 (д, 1H_4 , $J_1 = 8.0$), 7.50 (тд, 1H_6 или 7 , $J_1 = 8.0$, $J_2 = 1.7$), 7.44 (тд, 1H_6 или 7 , $J_1 = 8.0$, $J_2 = 1.7$), 7.36 (дд, 1H_3 , $J_1 = 8.0$, $J_2 = 0.8$), 2.45 (с, 3H , CH_3). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 181.75, 136.42, 134.80, 133.19, 131.67, 131.23, 131.05, 130.96, 130.62, 130.26, 127.92, 127.76, 126.26, 20.83. Масс-спектр: 271.9901 [M^+]. $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{OSe}$. $M = 271.9899$.

Циклическая вольтамперометрия

Циклические вольтамперограммы восстановления (ЦВА-кривые) 1.249 мМ раствора селеноксанта **1** в MeCN (в качестве фонового электролита использовался раствор 0.1 М Et_4NClO_4) измеряли при 295 К. Перед измерениями растворенный кислород удаляли путем пропуска потока аргона через раствор. Измерения проводили с помощью потенциостата PG 310 USB (НЕКА Elektronik GmbH, Германия) в стеклянной электрохимической ячейке объемом 7 мл, подключенной к потенциостату по трехэлектродной схеме. В качестве рабочего электрода применяли стационарный дисковый Pt-электрод площадью 0.0122 см^2 , откалиброванный с использованием ферроценкарбоновой кислоты. Электродом сравнения служил насыщенный водный каломельный электрод (МКЭ), соединенный с ячейкой стеклянным мостом с капилляром Лунгина, содержащим 0.1 М раствор фонового электролита в MeCN. Вспомогательным электродом служила спираль из Pt-проволоки. Потенциалы пиков указаны относительно НКЭ. Внутреннее сопротивление ячейки (R) составляло 1500 Ом (LCR-метр LCR-816, GW Instek, Тайвань).

Спектроскопия ЭПР

Спектр ЭПР AP селеноксанта **1** записан при генерировании в потенциостатическом режиме в стандартной электрохимической ячейке с Pt-рабочим электродом для спектроскопии ЭПР, помещенной в резонатор спектрометра. Спектры ЭПР регистрировали на спектрометре ELEXSYS E-540 (X-диапазон, резонансная частота ~ 9.87 ГГц, микроволновая мощность 20 мВт, частота модуляции 100 кГц, амплитуда

модуляции 0.008 мТл), снабженном высокооборотным цилиндрическим резонатором ER4119HS. Потенциостатическое ЭХВ селеноксанта **1** проводилось на потенциале катодного пика, при 295 К в атмосфере аргона (ячейку заполняли в аргоновой камере дегазированным раствором 1.249 мМ селеноксанта **1** в сухом MeCN – 0.1 М Et_4NClO_4). Для проведения электролиза использовали потенциостат Ellins P-20X (Россия). Моделирование экспериментального ЭПР-спектра осуществляли с помощью программы Winsim 2002 [28].

Квантово-химические вычисления

DFT-расчеты AP селеноксанта **1** и его серосодержащего аналога **2** были выполнены с полной оптимизацией геометрии на уровне гибридного функционала (U)B3LYP/6-31+G* с учетом растворителя по континуальной модели PCM (SMD) по программе GAMESS [29]. Для AP **1** и **2** значение S^2 не превышало 0.76.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез 2-метил-9Н-селеноксанта-9-она **1**

Синтез 2-метил-9Н-селеноксанта-9-она был выполнен по методике, аналогичной синтезу 9Н-селеноксанта-9-она и 2,4-диметил-9Н-селеноксанта-9-она [30]. Взаимодействием бис-(2-карбоксифенил)диселенида **3** с толуолом в концентрированной серной кислоте получен 2-метил-9Н-селеноксанта-9-он **1** с выходом 12 % (схема 1). Строение и чистота соединения подтверждены данными спектральных и физико-химических методов (см. Экспериментальную часть).

Электрохимическое восстановление 2-метил-9Н-селеноксанта-9-она **1**

Циклические вольтамперограммы соединения **1** в области потенциалов $0 > E > -2$ В (рис. 2, а) содержат один обратимый одноэлектронный пик восстановления, отвечающий образованию AP, устойчивого в MeCN при 295 К. Соотношение абсолютных величин токов анодного и катодного пиков циклической вольтамперограммы $I^A/|I^C| \approx 1$, потенциалы катодного и анодного пиков (E^C , E^A) = (–1.65, –1.57 В) соответственно, а соответствующий потенциал полуволны $E_{1/2} = -1.61$ В. Разность потенциалов катодного и анодного пиков $\Delta E = E^A - E^C = 0.08$ В (0.06 В с учетом IR-

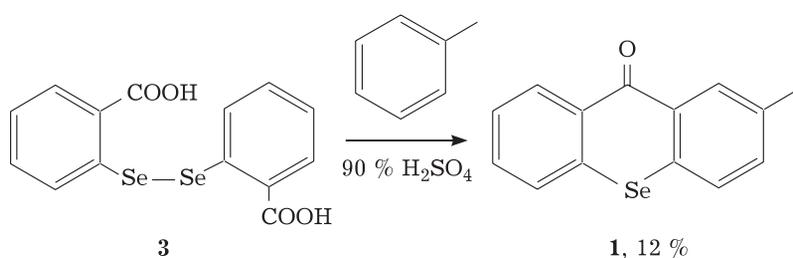


Схема 1. Синтез 2-метил-9H-селеноксантиен-9-она **1**.

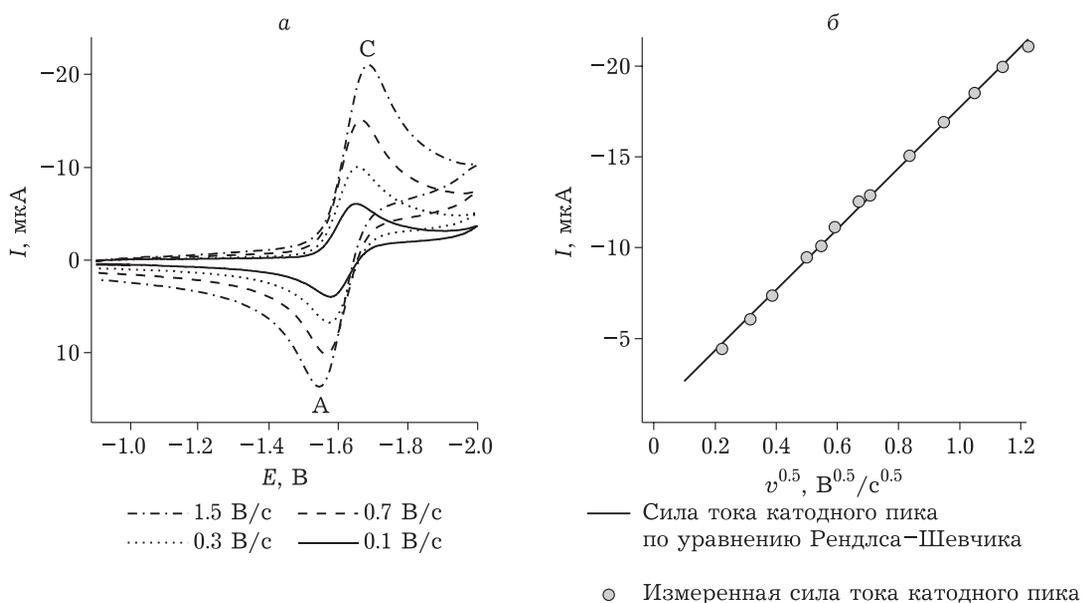


Рис. 2. Вольт-амперные кривые электрохимического восстановления селеноксантиона **1** в MeCN на Pt-электроде (относительно насыщенного водного каломельного электрода) при различных скоростях развертки потенциала (а); линейная зависимость тока катодного пика восстановления селеноксантиона **1** от $v^{0.5}$ (б).

коррекции) при скорости развертки потенциала $v = 0.1$ В/с, что соответствует обратимому одноэлектронному процессу. Ток катодного пика (I^C) имеет диффузионную природу (см. рис. 2, б) и строго соответствует уравнению Рендлса-Шевчика [31] для обратимого процесса переноса электрона:

$$I^C = 0.4463nFAC_0 \left[\frac{nFvD}{RT} \right]^{1/2} \quad (1)$$

где n – число переносимых электронов ($n = 1$); A – площадь электрода (0.0122 см^2); F – постоянная Фарадея, Кл/моль; D – коэффициент диффузии, $\text{см}^2/\text{с}$; C_0 – концентрация деполаризатора, моль/ см^3 ($1.249 \cdot 10^{-6}$), v – скорость развертки потенциала, В/с; R – газовая постоянная, Дж/(К · моль), T – температура, К. Коэффициент диффузии (D) селеноксантиона **1** в MeCN, найденный по уравнению (1), составляет $1.67 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$, что ожидаемо меньше ко-

эффициента диффузии его серосодержащего аналога **2**, $D(\mathbf{2}) = 1.75 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ [32], из-за большего Стоксова радиуса соединения **1**.

Величины потенциалов полуволны ($E_{1/2}$) соединений **1**, **2** в MeCN соответственно равны -1.61 , -1.68 В [33], а их разность ($\Delta E_{1/2}$), термодинамически точно пропорциональная изменению адиабатического сродства к электрону в растворе, равна 0.07 В. Принимая во внимание примерно равные величины изменений энергий Гиббса сольватации для соединений **1** и **2** и идентичную электронность процесса ($n = 1$), разность потенциалов полуволны соответствует увеличению адиабатического сродства к электрону (E_{ad}) приблизительно на 0.07 эВ у селеноксантиона **1** по сравнению с его серосодержащим аналогом **2**.

Отметим, что в ряду незамещенных 2,1,3-бензохалькогентиадиазолов при переходе от серо-

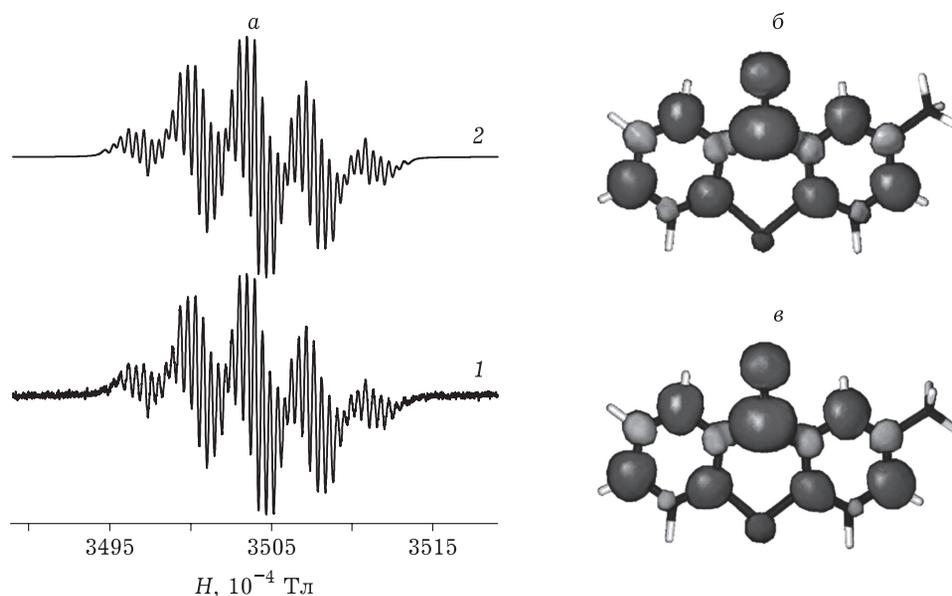


Рис. 3. Спектр ЭПР (1 – экспериментальный, 2 – моделированный) анион-радикала селеноксантаона **1** (а) и вид распределения спиновой плотности (темным областям соответствует положительная спиновая плотность, светлым – отрицательная) согласно DFT-расчетам на уровне (U)B3LYP/6-31+G*/PCM(SMD) у анион-радикалов **1** (б) и **2** (в).

содержащего соединения к его селеносодержащему аналогу, разность $\Delta E_{1/2}$ в MeCN составляет 0.16 В, что, согласно расчетам DFT, соответствует увеличению газофазного сродства к электрону у бензоселенотриазола на 0.2 эВ по сравнению с его серосодержащим аналогом [26]. Учитывая, что инкремент EA_{ad} при варьировании заместителей или гетероатомов обычно уменьшается с расширением топологии π -электронной системы [34], в ряду 2-метилхалькогенксантонов следует ожидать меньшего инкремента EA_{ad} по сравнению с бензохалькогендиазолами, поскольку в первом случае π -электронная система топологически представляет собой трициклический граф (см. рис. 1), а в последнем случае – бициклический граф [26]. Вместе с тем в рассматриваемых соединениях эффект увеличения электронного сродства при замене гетероатома S на Se достаточно отчетливо наблюдается, тем самым подтверждается фундаментальный характер предложенной нами концепции [26].

Спектроскопия ЭПР анион-радикала селеноксантаона **1**

При электрохимическом восстановлении селеноксантаона **1** на потенциале катодного пика наблюдается спектр ЭПР соответствующего АР (рис. 3, а). Экспериментальные константы изотропного сверхтонкого взаимодействия (КСТВ) АР **1** находятся в хорошем соответствии с тео-

ретическими константами, рассчитанными методом DFT (табл. 1). Распределение спиновой плотности в АР 2-метил-селеноксантаона **1** и 2-метил-тиоксантаона **2** (см. табл. 1, рис. 3, б, в), а также в АР незамещенного тиоксантаона и ряда АР других 2-замещенных производных [33] имеет однотипный характер: наблюдается преобладание спиновой плотности в положениях 1, 3, 6, 8 халькогенксантонового остова. Замена атома S на Se приводит к незначительному увеличению спиновой плотности в положениях 2, 4, 5, 7 и, соответственно, к ее уменьшению в положениях 1, 3, 6, 8. По данным DFT-расчетов, халькогенксантоновый остов АР **1** и **2** [33] имеет плоское строение в оптимизированной конформации, т. е. замена гетероатома не приводит к искажению структуры остова в анион-радикальных состояниях. В обоих случаях однократно занятая молекулярная орбиталь (ОЗМО) относится к π -типу.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, синтезирован новый 2-метил-замещенный селеноксантаон – потенциальный прекурсор пendants групп электроактивных полимеров. Установлено, что электрохимическое восстановление 2-метил-селеноксантаона в ацетонитриле представляет собой одноэлектронный обратимый перенос, который происходит

ТАБЛИЦА 1

Экспериментальные и теоретические константы сверхтонкого взаимодействия (СТВ) в анион-радикале (АР) селеноксанта **1** и тиоксанта **2**

АР	Константы СТВ, мТл	
	Экспериментальные ^а	Теоретические ^б
1	0.318 (1), 0.370 (3), 0.050 (4), 0.051 (5), 0.364 (6), 0.095 (7), 0.319 (8), 0.089 (2-CH ₃) ^в	-0.369 (1), -0.417 (3), 0.056 (4), 0.055 (5), -0.430 (6), 0.134 (7), -0.390 (8), -0.120 (2-CH ₃) ^в
2^г	0.322 (1), 0.377 (3), 0.039 (4), 0.042 (5), 0.371 (6), 0.100 (7), 0.337 (8), 0.094 (2-CH ₃) ^в	-0.410 (1), -0.400 (3), 0.027 (4), 0.036 (5), -0.441 (6), 0.137 (7), -0.412 (8), -0.113 (2-CH ₃) ^в

Примечание. В скобках показаны положения ядер ¹H халькогенксантонового цикла.

^а В MeCN.

^б Рассчитанные методом (U)B3LYP/6-31+G*/PCM (SMD).

^в Усредненные значения по схеме предельно быстрого трехпозиционного протонного обмена для метильной группы.

^г По данным работы [33].

при невысоких значениях потенциала и приводит к образованию долгоживущего АР, имеющего сходный тип ОЗМО с АР тиоксантаонового ряда. Сравнение потенциалов ЭХВ 2-метилселеноксанта **1** и 2-метилтиоксанта **2** указывает на большее сродство к электрону у селенопроизводного **1** по сравнению с тиопроизводным **2**. Тем самым на примере соединений с иной топологией π-электронной системы по сравнению с бензохалькогендиазолами подтвержден общий характер возрастания адиабатического сродства к электрону при замене гетероатома на более тяжелый в пределах группы VIa периодической системы элементов.

На наш взгляд, применение селеноксантоновой структуры в качестве пendantsкой группы электроактивных полимеров, по аналогии с тиоксантоновыми группами [19, 21, 22], может привести к изменению кинетики транспорта заряда в электроактивных полимерах, применяемых в устройствах резистивной памяти, и, возможно, к появлению мемристорного эффекта.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 22-13-00108.

Авторы выражают благодарность многофункциональному Химическому исследовательскому центру СО РАН за приборное обеспечение спектральных измерений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Литвинов В. П., Дяченко В. Д. Селеносодержащие гетероциклы // *Успехи химии*. 1997. Т. 66, № 11. С. 1025–1053.
- Drevko B. I., Smushkin M. I., Fomenko L. A., Kharchenko V. G. Study of oxidation reactions of 4*H*-selenopyrans // *Chem. Heterocycl. Compd.* 1995. Vol. 31, No. 1. P. 20–21.
- Горшков А. И. Электрохимический синтез селеносодержащих гетероциклов и их физико-химические свойства: Дис. ... канд. техн. наук. Саратов, 2012. 200 с.
- Paiva A. M., Pinto M. M., Sousa E. A century of thioxanthenes: Through synthesis and biological applications // *Curr. Med. Chem.* 2013. Vol. 20, No. 19. P. 2438–2457.
- Woo S., Kang D., Kim J., Lee C.-S., Lee E.-S., Jahng Y., Kwon Y., Na Y. Synthesis, cytotoxicity and topoisomerase II inhibition study of new thioxanthone analogues // *Bull. Korean Chem. Soc.* 2008. Vol. 29. P. 471–474.
- Palmeira A., Vasconcelos M. H., Paiva A., Fernandes M. X., Pinto M., Sousa E. Dual inhibitors of P-glycoprotein and tumor cell growth: (re)discovering thioxanthenes // *Biochem. Pharmacol.* 2012. Vol. 83, No. 1. P. 57–68.
- Barbosa J., Lima R. T., Sousa D., Gomes A. S., Palmeira A., Seca H., Choosang K., Pakkong P., Bousbaa H., Pinto M. M., Sousa E., Vasconcelos M. H., Pedro M. Screening a small library of xanthenes for antitumor activity and identification of a hit compound which induces apoptosis // *Molecules*. 2016. Vol. 21, No. 1. P. 81–96.
- Gonçalves A. P., Silva N., Oliveira C., Kowbel D. J., Glass N. L., Kijjoa A., Palmeira A., Sousa E., Pinto M., Videira A. Transcription profiling of the *Neurospora crassa* response to a group of synthetic (thio)xanthenes and a natural acetophenone // *Genomics Data*. 2015. Vol. 4. P. 26–32.
- Lopes A., Martins E., Silva R., Pinto M. M., Remião F., Sousa E., Fernandes C. Chiral thioxanthenes as modulators of P-glycoprotein: Synthesis and enantioselectivity studies // *Molecules*. 2018. Vol. 23, No. 3. P. 626–646.
- Wu Q., Xiong Y., Liang Q., Tang H. Developing thioxanthone based visible photoinitiators for radical polymerization // *RSC Adv.* 2014. Vol. 4. P. 52324–52331.
- Nazir R., Balciunas E., Buczyńska D., Bourquard F., Kowalska D., Gray D., Mackowski S., Farsari M., Gryko D. T. Donor-acceptor type thioxanthenes: Synthesis, optical properties, and two-photon induced polymerization // *Macromolecules*. 2015. Vol. 48, No. 8. P. 2466–2472.

- 12 Dadashi-Silab S., Aydogan C., Yagci Y. Shining a light on an adaptable photoinitiator: Advances in photopolymerizations initiated by thioxanthenes // *Polym. Chem.* 2015. Vol. 6, No. 37. P. 6595–6615.
- 13 Kreuzer J., Kaya K., Yagci Y. Poly(propylene oxide)-thioxanthone as one-component *Type II* polymeric photoinitiator for free radical polymerization with low migration behavior // *Eur. Polym. J.* 2017. Vol. 95. P. 71–81.
- 14 Eren T. N., Graff B., Lalevee J., Avci D. Thioxanthone-functionalized 1,6-heptadiene as monomeric photoinitiator // *Prog. Org. Coat.* 2019. Vol. 128. P. 148–156.
- 15 Zhou J., Allonas X., Ibrahim A., Liu X. Progress in the development of polymeric and multifunctional photoinitiators // *Prog. Polym. Sci.* 2019. Vol. 99. P. 101165–101168.
- 16 Wu Q., Liao W., Xiong Y., Yang J., Liand Zh., Tang H. Silicone-thioxanthone: A multifunctionalized visible light photoinitiator with an ability to modify the cured polymers // *Polymers.* 2019. Vol. 11, No. 4. P. 695–710.
- 17 Sinyakov A. N., Ryabinin A. A., Maksakova G. A., Shelkovich V. V., Loskutov V. A., Vasil'ev E. V., Shekleina N. V. Sulfonium derivatives of thioxanthone, a new class of photodetritylating agents for microarray oligonucleotide synthesis // *Russ. J. Bioorg. Chem.* 2010. Vol. 36, No. 1. P. 130–132.
- 18 Shundrin L. A., Os'kina I. A., Irtegora I. G., Poveshchenko A. F. 9H-Thioxanthene-9-one S,S-dioxide based redox active labels for electrochemical detection of DNA duplexes immobilized on Au electrodes // *Mendeleev Commun.* 2020. Vol. 30, No. 3. P. 296–298.
- 19 Шундрин И. К., Бухтоярова А. Д., Оськина И. А., Одинцов Д. С., Шундрин Л. А. Электроактивный сополимер метилметакрилата и 2((4-акрилоилпиперазин-1-ил)метил)-9H-тиоксантен-9-она для технологий мемристорной памяти: электрохимические и электрохромные свойства // *Химия уст. развития.* 2022. Т. 30, № 6. С. 688–696.
- 20 Shundrina I. K., Odintsov D. S., Os'kina I. A., Irtegora I. G., Shundrin L. A. Synthesis, electrochemical reduction and radical anions of 2-[bis(4-amino(nitro)phenyl)-aminomethyl]-9H-thioxanthene-9-one derivatives // *Eur. J. Org. Chem.* 2018. Vol. 2018, No. 26. P. 3471–3480.
- 21 Odintsov D. S., Shundrina I. K., Os'kina I. A., Oleynik I. V., Beckmann J., Shundrin L. A. Ambipolar polyimides with pendant groups based on 9H-thioxanthene-9-one derivatives: Synthesis, thermostability, electrochemical and electrochromic properties // *Polym. Chem.* 2020. Vol. 11, No. 12. P. 2243–2251.
- 22 Odintsov D. S., Shundrina I. K., Gismatulin A. A., Azarov I. A., Andreev R. V., Gritsenko V. A., Shundrin L. A. Heat-resistant polyimides with electron-acceptor pendant groups of the thioxanthone series for resistive storage devices with a low switching voltage // *J. Struct. Chem.* 2022. Vol. 63, No. 11. P. 1811–1819.
- 23 Detty M. R., Prasad P. N., Donnelly D. J., Ohulchansky T., Gibson S. L., Hilf R. Synthesis, properties, and photodynamic properties *in vitro* of heavy-chalcogen analogues of tetramethylrosamine // *Bioorg. Med. Chem.* 2004. Vol. 12, No. 10. P. 2537–2544.
- 24 Wagner S. J., Skripchenko A., Donnelly D. J., Ramaswamy K., Detty M. R. Chalcogenoxanthylum photosensitizers for the photodynamic purging of blood-borne viral and bacterial pathogens // *Bioorg. Med. Chem.* 2005. Vol. 13, No. 21. P. 5927–5935.
- 25 Fernández-Lodeiro J., Pinatto-Botelho M. F., Soares-Paulino A. A., Gonçalves A. C., Sousa B. A., Princival C., Dos Santos A. A. Synthesis and biological properties of selenium- and tellurium-containing dyes // *Dyes Pigm.* 2014. Vol. 110, No. 11. P. 28–48.
- 26 Chulanova E. A., Radiush E. A., Semenov N. A., Hupf E., Irtegora I. G., Kosenkova Yu. S., Bagryanskaya I. Yu., Shundrin L. A., Beckmann J., Zibarev A. V. Tuning molecular electron affinities against atomic electronegativities by spatial expansion of a π -system // *Chem. Phys. Chem.* 2023. Vol. 24. Art. e202200876.
- 27 Clive D. L. J., Cheng H. A free radical method for reduction of cyclohexanones – Preferential formation of equatorial alcohols // *Synth. Commun.* 2003. Vol. 33, No. 11. P. 1951–1961.
- 28 Duling R. D. Simulation of multiple isotropic spin-trap EPR spectra // *J. Magn. Reson.* 1994. Vol. 104, No. 2. P. 105–110.
- 29 Schmidt M. W., Baldrige K. K., Boatz J. A., Elbert S. T., Gordon M. S., Jensen J. H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K. A., Su S., Windus T. L., Dupuis M., Montgomery Jr. J. A. General atomic and molecular electronic structure system // *J. Comput. Chem.* 1993. Vol. 14, No. 11. P. 1347–1363.
- 30 Лоскутов В. А., Балина С. В., Русских В. В., Шелковников В. В. Синтез гексафтор-фосфатов 9-оксоселеноксантиена и триарилселенония // *Журн. орган. химии.* 2015. Т. 85, № 5. С. 796–800.
- 31 Bard A. J., Faulkner L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed. John Wiley & Sons, 2001. 864 p.
- 32 Odintsov D. S., Shundrina I. K., Gorbunov D. E., Gritsan N. P., Beckmann J., Shundrin L. A. Spectroelectrochemical study of the reduction of 2-methyl-9H-thioxanthene-9-one and its S,S-dioxide and electronic absorption spectra of their molecular ions // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2021. Vol. 23, No. 47. P. 26940–26947.
- 33 Vasilieva N. V., Irtegora I. G., Loskutov V. A., Shundrin L. A. Redox properties and radical anions of 2-substituted thioxanthene-9-ones and their 2-methyl S-oxide derivatives // *Mendeleev Commun.* 2013. Vol. 23, No. 6. P. 334–336.
- 34 Стрейтвизер Э. Теория молекулярных орбит для химиков-органиков. М.: Мир, 1965. 435 с.