

На правах рукописи



Радюш Екатерина Алексеевна

**ВЫСОКОАКЦЕПТОРНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ 1,2,5-
ХАЛЬКОГЕНАДИАЗОЛОВ, ИХ АНИОН-РАДИКАЛЫ,
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ И КОМПЛЕКСЫ С
ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА: ДИЗАЙН, СИНТЕЗ, ИССЛЕДОВАНИЕ
СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ**

1.4.3. Органическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Новосибирск – 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Новосибирском институте органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН).

Научный руководитель: **Семенов Николай Андреевич**
кандидат химических наук, заведующий лабораторией гетероциклических соединений, ФГБУН Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, г. Новосибирск

Официальные оппоненты: **Постников Павел Сергеевич**
доктор химических наук, профессор исследовательской школы химических и биомедицинских технологий ФГАОУ ВО Национальный Исследовательский Томский Политехнический Университет, г. Томск

Чуканов Никита Владимирович
кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории магнитно-резонансной микротомографии ФГБУН Институт «Международный томографический центр» СО РАН, г. Новосибирск

Ведущая организация: ФГБОУ ВО Ивановский государственный химико-технологический университет, г. Иваново

Защита состоится «06» октября 2023 г. в 09:30 на заседании диссертационного совета 24.1.192.01, созданного на базе НИОХ СО РАН по адресу: Российская Федерация, 630090, г. Новосибирск, проспект акад. Лаврентьева, д. 9.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИОХ СО РАН и на сайте по адресу: <http://web.nioch.nsc.ru/>. Текст автореферата размещен на сайте Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования и науки Российской Федерации по адресу: <https://vak.minobrnauki.gov.ru/main>.

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах, заверенных печатью, просим отправлять по адресу: Российская Федерация, 630090, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, д. 9, Новосибирский институт органической химии, ученому секретарю диссертационного совета 24.1.192.01; e-mail: dissovet@nioch.nsc.ru.

Автореферат разослан «23» августа 2023 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор химических наук



Лузина Ольга
Анатольевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Природные и синтетические гетероциклические соединения играют важную роль в органической химии, науках о жизни и материаловедении. В контексте материаловедения интерес вызывают различные халькоген-азотные гетероциклы, благодаря привлекательному набору свойств. Известно большое количество халькоген-азотных гетероциклических систем, причем в ряде случаев нейтральные и заряженные халькоген-азотные π -гетероциклы обладают открытой электронной оболочкой, т.е. являются долгоживущими радикалами. На данный момент одним из наиболее активно изучаемых классов халькоген-азотных гетероциклических соединений являются 1,2,5-халькогенадиазолы и 2,1,3-бензохалькогенадиазолы (халькоген = S, Se, Te). Это обусловлено тем, что они обладают высоким положительным сродством к электрону (СЭ), т.е. их анион-радикалы (АР) термодинамически стабильнее нейтральных молекул, что делает их эффективными акцепторами электронной плотности. Поэтому они часто используются как акцепторные компоненты различных низкомолекулярных и полимерных полупроводниковых материалов в органической электронике. Также халькогенадиазолы перспективны для дизайна и синтеза АР солей и комплексов с переносом заряда (КПЗ). Долгоживущие халькоген-азотные АР могут быть использованы как строительные блоки новых молекулярных магнитных материалов, а КПЗ – как компоненты электропроводящих материалов для органической электроники. Также, 1,2,5-халькогенадиазолы способны образовывать вторичные связывающие взаимодействия между атомом халькогена и основаниями Льюиса – так называемые халькогеновые связи, за счет чего образуются супрамолекулярные комплексы. Образование таких комплексов интересно с точки зрения молекулярного распознавания, сенсорики, транспорта анионов, инженерии кристаллов и органокатализа.

Степень разработанности темы. В последние несколько десятилетий наблюдается рост количества публикаций о синтезе новых производных 1,2,5-халькогенадиазолов и их использовании в реакциях с переносом заряда. В частности, наблюдается значительный рост количества публикации в области органической электроники, где 1,2,5-тиадиазолы используются в качестве акцепторных строительных блоков полупроводниковых материалов. В то же время опубликовано значительно меньше работ посвященных аналогичным 1,2,5-селена- и теллурадиазолам. Однако, замена серы на «тяжелые» халькогены (селен и теллур) может значительно повлиять на свойства получаемых халькоген-содержащих материалов, такие как проводимость и подвижность носителей заряда, оптические свойства, магнитные свойства. Замена кислорода и серы на тяжелые халькогены в халькогенадиазолах практически не изучена.

Халькоген-азотные АР известны, но мало изучены: до 2005 г. стабильные халькоген-азотные АР наблюдали лишь методом ЭПР в растворе. В 2005 г. первый такой АР был выделен в виде термически стабильной соли в Лаборатории Гетероциклических Соединений НИОХ СО РАН, что стимулирует дальнейшие работы по дизайну и синтезу новых акцепторных производных халькогенадиазолов и их АР.

Также растет интерес к супрамолекулярной химии 1,2,5-халькогенадиазолов с потенциальными применениями в сенсорике, инженерии кристаллов и органокатализе. Супрамолекулярная ассоциация халькогенадиазолов в кристалле изучена довольно хорошо. В то же время образование супрамолекулярных комплексов халькогенадиазолов с другими основаниями Льюиса систематически изучается только последние несколько лет, причем в качестве объектов использованы всего несколько соединений. В свою очередь способность к образованию супрамолекулярных ассоциатов (комплексов) усиливается при переходе от серы к теллуру, поэтому в данном случае «тяжелые» халькогены также играют важную роль. Таким образом возрастает потребность в синтезе и исследовании свойств селена- и теллурадиазолов. В связи с этим, синтез и изучение свойств 1,2,5-халькогенадиазолов с «тяжелыми» халькогенами в реакциях с переносом заряда может внести большой вклад не только в органическое материаловедение, но и органическую химию в целом.

Целью работы является синтез и исследование свойств 1,2,5-халькогенадиазолов в реакциях с переносом заряда. Для достижения данной цели поставлены следующие задачи: дизайн и синтез новых и получение ранее известных производных 1,2,5-халькогенадиазолов; изучение их реакционной способности в реакциях с переносом заряда; изучение структуры получаемых продуктов; изучение физико-химических свойств получаемых продуктов.

Научная новизна работы. В результате данной работы получен ряд ранее неизвестных производных 1,2,5-халькогенадиазолов, их анион-радикальных солей, комплексов с переносом заряда и супрамолекулярных комплексов с нейтральными и заряженными нуклеофилами. Всего синтезировано 34 новых соединения. Строение 39 соединений, в том числе 5 ранее известных, охарактеризовано методом РСА, часть данных о кристаллических структурах депонированы в Кембриджскую базу структурных данных. Экспериментально и теоретически продемонстрирована взаимосвязь строения с электроакцепторными свойствами халькогенадиазолов. Синтезирован один из самых сильных акцепторов во всем классе производных 1,2,5-халькогенадиазолов. Полученные анион-радикальные соли охарактеризованы РСА, ЭПР в растворе и твердом теле, а также при помощи SQUID-магнитометрии. Показано, что кристаллическая упаковка и вслед за этим магнитные свойства полученных солей значительно меняются при минимальном изменении состава. Синтезированные анионные донорно-акцепторные комплексы

с различными катионами обладают разнообразными кристаллическими упаковками. В одном случае наблюдается образование редкой пентафуркатной халькогеновой связи. В отличие от ранее изученных аналогичных комплексов, в новых комплексах халькогеновая связь имеет в основном электростатическую и дисперсионную природу.

Теоретическая и практическая значимость работы. Результаты диссертационного исследования демонстрируют границы применимости некоторых органических реакций для синтеза производных халькогенадиазолов, например, реакций бромирования бензохалькогенадиазолов по бензольному кольцу N-бромсукцинимидом и реакции Розенмунда-Брауна в отношении бромзамещенных бензо- и азабензохалькогенадиазолов. Разработаны методики синтеза различных производных бензо- и азабензохалькогенадиазолов. Предложены инструменты молекулярного дизайна электронных акцепторов с различным СЭ на основе халькогенадиазолов, показана возможность создания очень сильных акцепторов. Расширены представления о прочности супрамолекулярных комплексов халькогенадиазолов и разнообразии молекулярного и кристаллического строения таких комплексов. Анализ способности к образованию супрамолекулярных донорно-акцепторных комплексов халькогенадиазолов создает основу для разработки новых рецепторов и сенсоров оснований Льюиса, прежде всего анионов.

Методология и методы исследования. Химические эксперименты выполнялись с помощью современных методов органического синтеза, в том числе с применением перчаточного бокса и техники Шленка для работы в инертной среде. Полученные вещества охарактеризовывались с использованием ряда физико-химических методов исследования: РСА, ЭПР и ЯМР спектроскопии, электронной спектроскопии поглощения, масс-спектрометрии, циклической вольтамперометрии и SQUID-магнитометрии, а также элементного анализа. Для более детального понимания свойств полученных веществ проводились квантово-химические расчёты методами DFT, а также NBO и QTAIM-анализ.

Положения, выносимые на защиту:

1. Методы получения новых производных 1,2,5-халькогенадиазолов и их AP солей.
2. Методы получения новых комплексов с переносом заряда на основе 1,2,5-халькогенадиазолов.
3. Методы получения донорно-акцепторных комплексов 1,2,5-халькогенадиазолов с нейтральными и заряженными основаниями Льюиса.
4. Анализ акцепторных свойств, полученных в данной работе 1,2,5-халькогенадиазолов, магнитных свойств AP солей, спектральных

характеристик полученных КПЗ и супрамолекулярных донорно-акцепторных комплексов.

5. Строение полученных веществ на основе данных ИК-, УФ-, ^1H , ^{13}C , ^{77}Se и ^{125}Te ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии и РСА.

Степень достоверности результатов исследования. Достоверность представленных результатов определяется высоким экспериментальным и теоретическим уровнем, на котором выполнена работа, а также согласованностью данных, полученных различными методами. Основные результаты работы опубликованы в рецензируемых журналах и представлены на российских и международных конференциях, что говорит об информативности и значимости полученных результатов и их признании мировым научным сообществом.

Апробация работы. Работа выполнялась в соответствии с бюджетным проектом по государственной программе «Фундаментальные исследования «Для долгосрочного развития и обеспечения конкурентоспособности общества и государства»» НИОХ СО РАН «Функционально-ориентированный синтез органических парамагнетиков» и при поддержке проектов РФФИ (№16-33-00415, №17-53-12057, №20-43-543016 и №20-33-90232), РНФ (№18-73-00225 и №21-73-10291), гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук (№ МК-1533.2021.1.3), проекта Фонда им. Геннадия Комиссарова (конкурс «Молодые ученые», проект № 10114).

По материалам диссертации опубликовано 5 статей в международных рецензируемых журналах, входящих в список ВАК. Результаты диссертации представлены в 17 докладах на национальных и международных конференциях. За выступления на конференциях получено 5 наград.

Личный вклад соискателя состоит в планировании исследования, проведении всех химических экспериментов, значительной части (33 из 39) рентгеноструктурных экспериментов, обсуждении и интерпретации результатов; обсуждении спектральной, расчётной, структурной информации и данных магнитных измерений; формулировке выводов. Автор внес значительный вклад в подготовку всех публикаций к печати и представлял доклады по теме диссертационной работы на научных конференциях.

Структура диссертации. Диссертационная работа изложена на 153 страницах машинописного текста, содержит 11 таблиц, 41 рисунок и 38 схем. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения, перечня используемых сокращений, списка литературы. Список цитируемой литературы включает 178 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, сформулированы положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена обзору литературных данных по основным методам синтеза 1,2,5-халькогенадиазолов и их физико-химическим свойствам в реакциях с переносом заряда.

Вторая глава – изложение и обсуждение собственных результатов автора по молекулярному дизайну и синтезу новых и ранее известных 1,2,5-халькогенадиазолов. Основная часть работы посвящена синтезу производных 1,2,5-халькогенадиазолов, изучению их π -акцепторных и σ -акцепторных свойств, и получению и исследованию соединений, образующихся в результате реакций с переносом заряда с участием халькогенадиазолов.

Третья глава – экспериментальная часть. В ней представлены данные об использованных материалах и оборудованию, условиям структурных и спектральных измерений, методики химических экспериментов. Для полученных соединений приведены методики синтезов, выходы, а также физико-химические характеристики новых соединений.

1. π -Акцепторные свойства 1,2,5-халькогенадиазолов

π -Акцепторную силу халькогенадиазолов можно охарактеризовать величиной сродства к электрону, которое можно вычислить методами квантовой химии. Экспериментально акцепторную силу соединения также можно оценить с помощью электрохимических методов, в первую очередь циклической вольтамперометрии (ЦВА), сравнивая электрохимические потенциалы восстановления. Выбор целевых соединений для изучения π -акцепторных свойств сделан на основе предварительного квантово-химического расчета их сродства к электрону методом (U)B3LYP/6-31G(d). Для расчета выбраны полигалогенированные и цианозамещенные бензохалькогенадиазолы и азабензохалькогенадиазолы. Анализ полученных значений показывает, что введение атомов галогенов и цианогрупп в качестве заместителей, а также атомов азота в шестичленный цикл увеличивает СЭ, а наиболее сильные акцепторы могут быть получены комбинацией этих методов.

В первом подразделе приведены синтез и свойства полигалогенированных 2,1,3-бензохалькогенадиазолов. Расчеты показывают, что по мере увеличения атомного номера галогена и халькогена увеличивается СЭ молекулы несмотря на то, что с ростом атомного номера уменьшается атомная электроотрицательность.

Для экспериментальной проверки этой гипотезы получены три полигалогенированных бензохалькогенадиазола. Для ранее известного триадиазола **3** предложен новый удобный метод получения путем бромирования бензотриадиола **1** избытком N-бромсукцинимид в концентрированной серной кислоте. Предложенная методика существенно проще единственного ранее известного способа получения этого соединения. Таким же способом получен ранее неизвестный селенадиазол **4**. Тетрахлорбензотеллурадиазол **6**, тоже ранее неизвестный, синтезирован по аналогии с другими бензотеллурадиазолами

циклизацией соответствующего о-диамин тетрахлоридом теллура с выходом 76% (Схема 1).

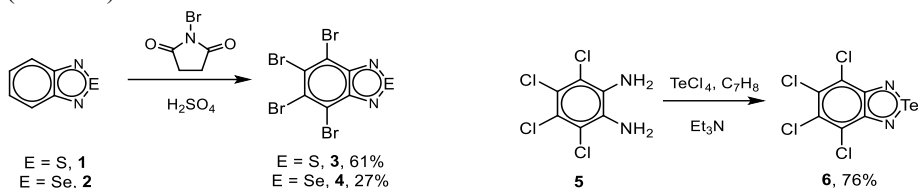


Схема 1. Получение соединений **3**, **4** и **6**.

Структуры полученных соединений подтверждены методом РСА. Все соединения обладают одной общей особенностью строения: в кристалле образуются супрамолекулярные синтоны – «квадраты» $[E...N]_2$ ($E = S, Se, Te$). В структуре сольвата **6**·ДМСО, помимо образования сокращенных контактов $Te...N$, присутствует дополнительное вторичное связывающее взаимодействие атома теллура с атомом кислорода молекулы ДМСО (Рисунок 1).

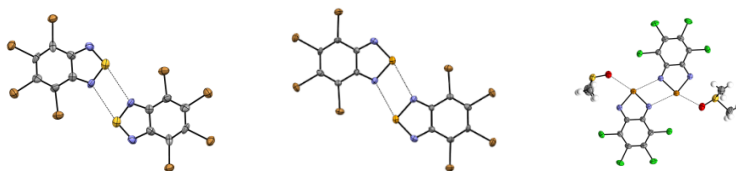


Рисунок 1. Строение соединений **3**, **4** и **6**·ДМСО, соответственно, по данным РСА.

В условиях ЦВА соединения **3** (S/Br) и **4** (Se/Br) претерпевают обратимое одноэлектронное восстановление, а теллурадiazол **6** (Te/Cl), так же, как и другие исследованные бензотеллурадiazолы - необратимое, поэтому для сравнения акцепторной силы использованы значения потенциалов начала восстановления. Анализ данных ЦВА новых и ранее известных соединений показывает, что акцепторная сила молекулы растет при снижении атомной электроотрицательности атомов халькогенов и галогенов (Таблица 1).

Соединения	S/H	Se/H	Te/H	S/F	Se/F	Te/F	S/Cl	Se/Cl	Te/Cl	S/Br	Se/Br
$E_{нач} / \text{ДМФА, В}$	-1.33	-1.19	-1.06	-0.94	-0.81	-0.72	-0.78	-0.71	-0.63	-0.79	-0.71
$E_{1/2} / \text{ДМФА, В}$	-1.42	-1.28	-1.18	-1.03	-0.93	-0.79	-0.87	-0.78	-0.71	-0.87	-0.79
СЭ, эВ	0.82	1.02	1.12	1.45	1.63	1.70	1.69	1.85	1.90	1.79	1.95

Таблица 1. Потенциалы начала восстановления ($E_{нач.}$), потенциалы восстановления ($E_{1/2}$) и сродство к электрону (СЭ) для соединений **3**, **4**, **6** и ранее известных соединений.

Данный контринтуитивный тренд можно гипотетически объяснить лучшей делокализацией заряда и спина на увеличивающейся в размерах полузанятой МО в анион-радикале, вклад в которую несут р-орбитали галогенов и халькогенов.

Во втором подразделе речь идет о получении и свойствах 2,1,3-халькогенадиазолопиридинов. Увеличения сродства к электрону можно добиться введением атомов азота в бензольное кольцо бензохалькогенадиазолов. По модифицированным литературным методикам получены селенадиазолопиридины **8** и **10** (Схема 2). Модификация литературной методики позволила увеличить выход **10** с 11% до 33%. В частности, циклизация **9** в селенадиазол **10** сопровождается образованием большого количества не идентифицированных побочных продуктов что, возможно, связано с конкурирующим окислением субстратов диоксидом селена. Селенадиазол **10** охарактеризован методом РСА. Соединения **8** и **10** в условиях ЦВА претерпевают обратимое одноэлектронное восстановление при практически идентичных потенциалах около -1.1 В. Образование анион-радикалов при электрохимической генерации подтверждено методом ЭПР.

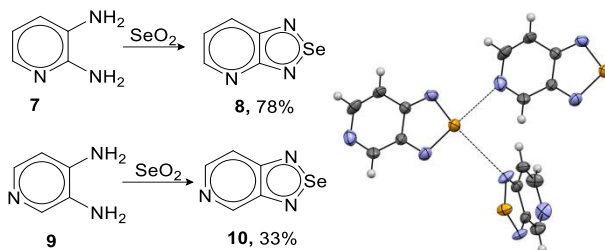


Схема 2. Получение соединений **8** и **10**. Справа структура соединения **10** по данным РСА.

Введение акцепторных заместителей дополнительно повышает сродство к электрону молекулы. Так, введение одной циано- группы повышает сродство к электрону 1,2,5-халькогенадиазолопиридинов на 0.6–0.7 эВ. Потенциально такие производные могут быть получены из бромселенадиазолопиридинов. По литературным методикам синтезированы бромпроизводные **12**, **15** и **18** (Схема 3). Попытки замещения брома в селенадиазолопиридинах **15** и **18** по реакции Розенмунда-Брауна с цианидом меди (I) по аналогии с бензохалькогенадиазолонитрилами приводят к осмолению реакционных смесей. По-видимому, в процессе реакции происходит раскрытие гетероцикла и дальнейшая деградация субстрата. При взаимодействии диаминобромпиридинов **14** и **17** с CuCN, последние не вступают в реакцию Розенмунда-Брауна и возвращаются в неизменном виде. Поэтому цианогруппа вводилась в аминонитропиридины: при взаимодействии **16** с CuCN образуется аминонитропиридинкарбонитрил **19**. При взаимодействии **13** с CuCN в ДМФА целевой нитрил идентифицирован масс-спектрометрически, однако выделить его из реакционной смеси не удалось. В результате восстановления **19** водородом на

палладиевом катализаторе и циклизации диамина **20** диоксидом селена получен ранее неизвестный селенадiazол **21**.

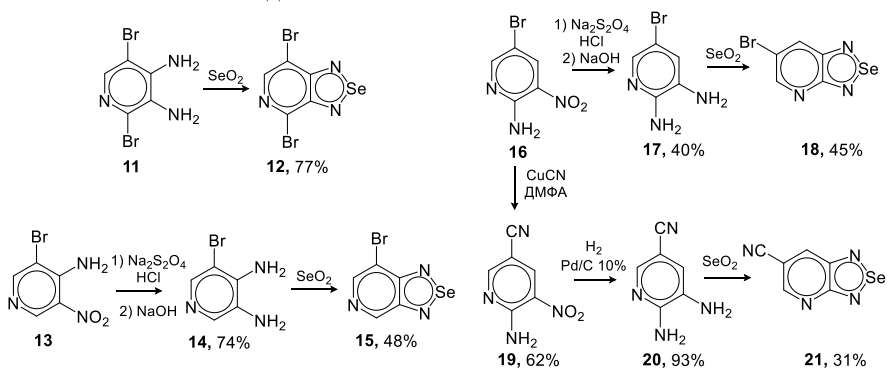


Схема 3. Получение соединений **12**, **15**, **18** и **21**.

Структуры соединений **15** и **18** подтверждены РСА (Рисунок 2). Упаковки обоих соединений похожи: молекулы образуют димеры посредством супрамолекулярных синтонов $[\text{Se}\dots\text{N}]_2$, построенных на халькогеновых связях $\text{Se}\dots\text{N}$, типичных для халькогенадiazолов. Основные отличия заключаются в образовании второй халькогеновой связи атомом селена: в случае **15** образуется халькогеновая связь $\text{Se}\dots\text{N}_{\text{py}}$ с пиридиновым атомом азота соседней молекулы; в случае **18** образуется халькогеновая связь $\text{Se}\dots\text{Br}$ с атомом брома соседней молекулы, а пиридиновый атом азота участвует только в образовании слабых водородных связей $\text{CH}\dots\text{N}$. Такая разница, возможно, обуславливается различной стерической доступностью пиридинового атома N.

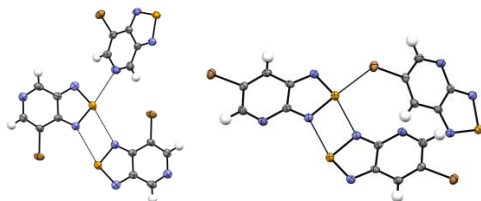


Рисунок 2. Структура соединения **15** (слева) и **18** (справа) по данным РСА.

В условиях ЦВА соединения **12**, **15**, **18** и **21** претерпевают обратимое одноэлектронное восстановление при потенциалах -0.69, -0.84, -0.90 и -0.66 В, соответственно. Невысокий потенциал восстановления позволит использовать мягкие восстановители для получения АР.

В третьем и четвертом подразделах речь идет о халькогенадiazолопиримидинах и -пиазинах. При попытке получения архетипных [1,2,5]халькогенадiazоло[3,4-*d*]пиримидинов показано, что при

взаимодействии 4,5-диаминопиримидина с SOCl_2 , SeO_2 или SeOCl_2 происходит замещение атома водорода в пиридиновом кольце с образованием ранее известных 7-гидрокси[1,2,5]халькогенадиазола[3,4-*d*]пиримидинов. С учетом того, что в литературе известны только халькогенадиазолпиримидины с донорными заместителями, по всей видимости образование таких соединений требует наличия донорных заместителей в пиримидиновом цикле, которые уменьшают значение сродства к электрону. Поэтому мы перешли к изучению халькогенадиазолопиразинов, в частности соединений, обладающих наибольшим сродством к электрону среди теоретически изученных соединений – дицианохалькогенадиазолопиразинов. Для получения селенадиазола **31** из 2,3-диаминопиразинкарбодинитрила **30** использованы диоксид селена и оксидхлорид селена (Схема 5). В первом случае целевое вещество образуется с неудовлетворительным выходом – 20%. Использование SeOCl_2 позволило повысить выход продукта реакции до 87%. Это соединение обладает весьма высоким сродством к электрону (3.12 эВ), соответственно оно обладает самым низким потенциалом восстановления из всех ранее изученных производных халькогенадиазолов – 0.02 В относительно насыщенного каломельного электрода. Структура этого соединения охарактеризована РСА. В данной структуре основным структурообразующим контактом выступает халькогеновая связь $\text{Se}\dots\text{N}$ между нитрильной группой одной молекулы и атомом селена другой, образуя цепочку. Такие цепочки связаны между собой Т-стэкингом, где частично отрицательно заряженные атомы азота двух гетероциклических колец координируются к π -дырам этих колец в другой молекуле.

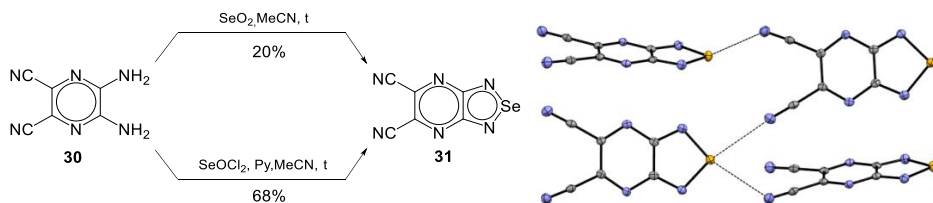


Схема 5. Синтез селенадиазола **31**. Справа структура соединения **31** по данным РСА.

С помощью оптической спектроскопии выявлено, что концентрация соединения **31** в растворе уменьшается со временем, причем даже в инертных условиях. В эфирных растворителях на свету такое разложение происходит быстрее. В продуктах обнаружен элементный селен и диаминопиразинодикарбонитрил **30**. Некоторые другие селенадиазолы, включая селенадиазолопиразины, также подвержены подобным трансформациям, что

важно учитывать при работе с ними. Процесс не вызывает сложностей на препаративной шкале, однако может повлиять на длительные эксперименты.

При попытке синтеза аналогичного теллурадиазолопиразина целевое вещество не обнаружено (Схема 6). Наблюдается сильное осмоление реакционной смеси и единственным идентифицированным продуктом является обнаруженный в минорном количестве комплекс **32** тетрахлорида теллура с исходным диамином.

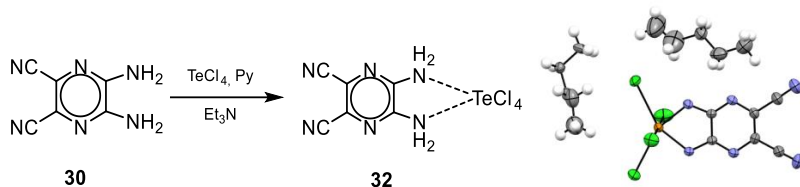


Схема 6. Получение комплекса **32**. Справа структура соединения **32** по данным РСА.

В пятом подразделе обсуждаются АР соли, полученные в результате химического восстановления 1,2,5-халькогенадiazолов. Восстановлением соединения **31** тиофенолятом калия и дитионитом натрия получены гомоспиновые анион-радикальные соли **33** и **34** (Схема 7). Дитионит натрия в качестве восстановителя для получения долгоживущих АР использован в синтетической практике впервые. Использование дитионита натрия в качестве восстановителя оказалось весьма удобным, так как он стабилен на воздухе, прост в обращении и одним из продуктов этой реакции оказывается диоксид серы, который легко удаляется из реакционной среды.

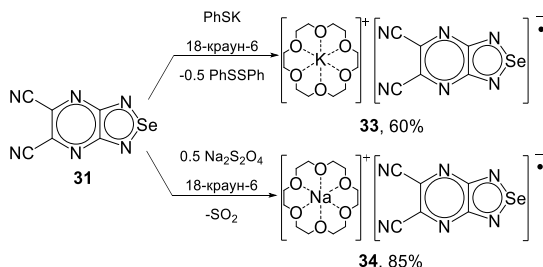


Схема 7. Получение анион-радикальных солей **33** и **34**.

Соли охарактеризованы методами РСА, ЭПР, DFT, SQUID-магнитометрией и т.д. (Рисунок 3). В растворе соединения **33** и **34** демонстрируют спектр ЭПР, идентичный спектру электрохимически генерированного АР соединения **31** в растворе. Соль **33** в твердом состоянии диамагнитна из-за образования диамагнитных пи-димеров. Строение соли **34** значительно отличается. В кристалле образуются бесконечные цепочки чередующихся катионов и АР. В результате соль

34 сохраняет парамагнетизм в кристаллическом состоянии с очень слабыми антиферромагнитными взаимодействиями.

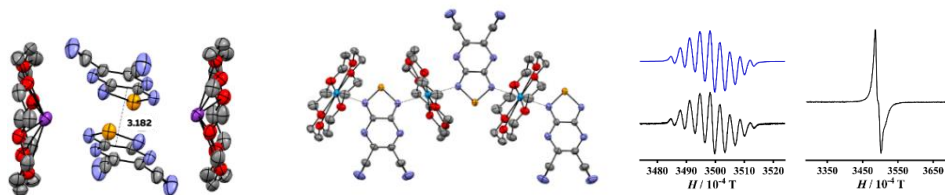


Рисунок 3. Структура анион-радикальных солей **33** (слева) и **34** (в центре). ЭПР спектры соединения **34** в растворе и в твердом теле, соответственно (справа).

При восстановлении соединения **35** элементом калием в присутствии 18-краун-6 получена анион-радикальная соль **36** (Схема 8). Аналогично соли **33**, в кристалле соли **35** образуются π -димеры. В противоположность соединению **31**, селенадиазол **35** не восстанавливается дитионитом натрия, что объясняется меньшим сродством к электрону и соответственно большим потенциалом восстановления (-0.75 В для **35** против -0.02 В для **31**). Соль **36** ЭПР-активна в растворе. В твердом состоянии соль **36** диамагнитна из-за образования π -димеров.

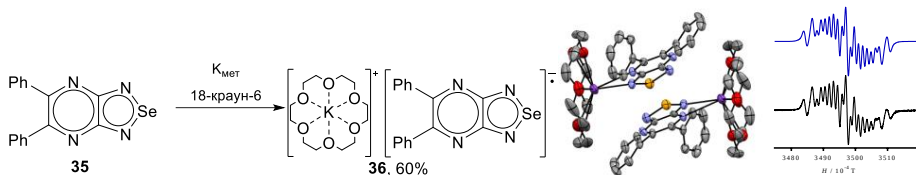


Схема 8. Получение анион-радикальной соли **36**, структура и ЭПР спектр раствора этой соли.

Таким образом, как указано выше, увеличение СЭ молекулы позволяет расширить круг восстанавливающих агентов и использовать более мягкие восстановители, такие как дитионит натрия, что также позволяет вводить различные катионы в состав соли.

В шестом подразделе обсуждается еще один пример проявления π -акцепторных свойств – комплексы с переносом заряда. Сокристаллизацией халькогенадиазолов с известным донором тетратиафульваленом (TTF) получены 5 комплексов с переносом заряда. Также получен комплекс бис(этилендитио)тетратиафульвалена (BEDT-TTF) с дицианотеллурадиазолом **41**. Структуры проанализированы методом PCA и другими физическими методами исследования (Рисунок 4). Кристаллические структуры комплексов представляют собой стопки из доноров и акцепторов, связанных π -стэкингом.

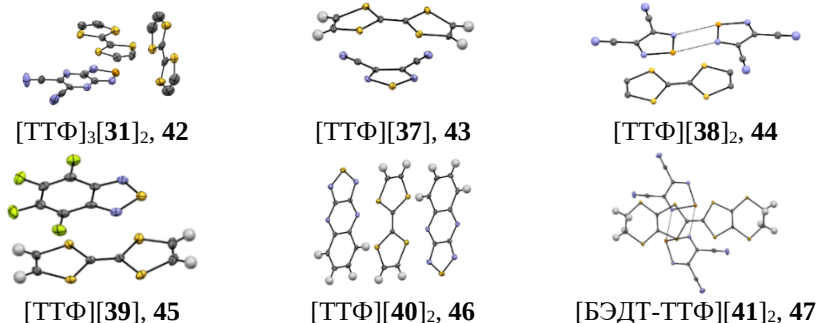


Рисунок 4. Структура комплексов с переносом заряда **42-47** по данным РСА.

Расчет методом B97-D3/def2-tzpv показывает, что в этих КПЗ переносится от 0.04 до 0.42 заряда электрона. Величина переноса заряда коррелирует со СЭ выбранных акцепторов. Вычисленная энергия связывания E_c в этих комплексах варьируется от 13.9 до 45.9 ккал·моль⁻¹. В 0,1 М хлороформных растворах комплексов **42-46** в спектрах поглощения в УФ-видимой области наблюдается новая широкая длинноволновая полоса поглощения ($\lambda_{\max}$ около 550 нм для **43** и **45**, 600 нм для **44**, 750 нм для **46** и 580 и > 1000 нм для **42**) по сравнению со спектрами отдельных компонентов, которая вызвана возбуждением электронов с ВЗМО ТТФ на НВМО халькогенадиазола, т.е. является полосой переноса заряда. Для комплекса **47** измерения не проводились ввиду низкой растворимости компонентов. В отличие от подобных ранее изученных КПЗ, новые комплексы в виде поликристаллических пленок проявляют слабые (фото) полупроводниковые свойства.

Таким образом, сокристаллизация халькогенадиазолов с донорами заряда, например ТТФ и БЭДТ-ТТФ, является эффективным инструментом получения новых кристаллических КПЗ, однако связь проводниковых свойств с составом и строением комплексов остается не вполне ясной.

2. σ -Акцепторные свойства 1,2,5-халькогенадиазолов

σ -Акцепторные свойства выражены в способности образовывать так называемые халькогеновые связи – вторичные связывающие взаимодействия между атомом халькогена и основаниями Льюиса. Халькогеновые связи описывают как энергетически выгодное взаимодействие нуклеофила, например донора не поделённой пары с атомом халькогена. Как правило образование халькогеновых связей ассоциируют с существованием на атоме халькогена областей локального положительного электростатического потенциала - σ -дырами (Рисунок 5). Образование донорно-акцепторных комплексов посредством халькогеновой связи интересно с точки зрения молекулярного распознавания, сенсорики, транспорта анионов, инженерии кристаллов и органокатализа.

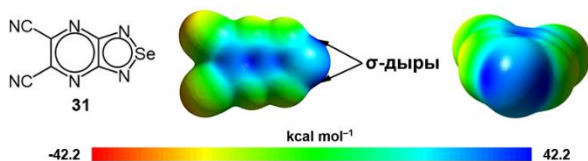


Рисунок 5. Карта молекулярного электростатического потенциала на изоэлектронной поверхности **31** рассчитанная методом B3LYP/def2-tzvp.

В первом подразделе обсуждается получение донорно-акцепторных комплексов халькогенадиязолов с заряженными основаниями Льюиса – галогенид-ионами. Показано, что при добавлении избытка галогенид-ионов в растворы соединения **31** и 5,6-дициано-2,1,3-бензоселенадиазола **48** в спектре поглощения возникает новая полоса, которая согласно расчетам обусловленная переносом заряда с галогенид-иона на гетероцикл при образовании комплекса (Рисунок 6). Во всех случаях с ростом атомного номера галогена наблюдается bathochromic shift этой полосы поглощения.

В спектре соединения **31** новая полоса наблюдается уже при небольших концентрациях гетероцикла. Это позволило провести спектрофотометрическое титрование и измерить константы комплексообразования с хлоридом и бромидом (Таблица 2). Образование галогенидных комплексов селенадиазола **31** также зафиксировано масс-спектрометрией с электростатическим распылением («электроспрей»).

В отличие от соединения **31** в спектрах смесей соединения **48** с галогенидами новая полоса поглощения возникает только при больших концентрациях гетероцикла, что может указывать на малую степень ассоциации комплекса и соответственно низкую константу равновесия реакции комплексообразования. Стоит отметить, что в аналогичных условиях спектр архетипного бензоселенадиазола **2** не меняется.

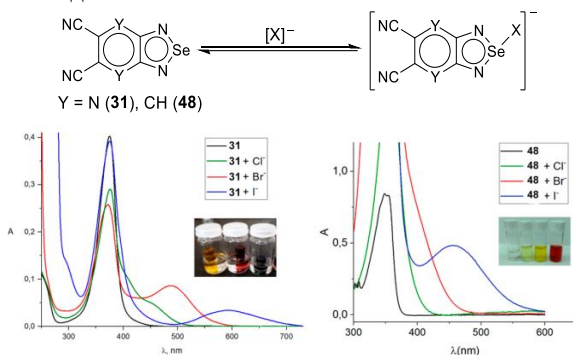


Рисунок 6. Спектры поглощения в УФ-видимой области соединения **31** (слева), **48** (справа) и их комплексов с галогенид-ионами в ацетонитриле, соответственно.

Комплекс	ТГФ		MeCN		$\Delta G_{\text{равн.}}^{\text{расч.}}$ ωB97M-D3BJ		
	$K_{\text{равн.}}$	$\Delta G_{\text{эксп. равн.}}$	$K_{\text{равн.}}$	$\Delta G_{\text{эксп. равн.}}$	ТГФ	ТГФ	MeCN
$[\text{70-Cl}]^-$	1040 ± 120	-4.11 ± 0.07	21.0 ± 1.1	-1.80 ± 0.03	-9.1	-2.70	0.23
$[\text{70-Br}]^-$	430 ± 30	-3.59 ± 0.04	15.1 ± 1.0	-1.61 ± 0.04	-6.1	-0.70	1.60

Таблица 2. Экспериментальные константы равновесия ($\text{л} \cdot \text{моль}^{-1}$), экспериментальные и расчетные значения свободных энергий Гиббса реакции комплексообразования ($\text{ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$).

Сокристаллизацией селенадиазола **31** с галогенидами различных катионов получены кристаллические донорно-акцепторные комплексы **49-56** и их строение определено методом РСА (Рисунок 7). Эти комплексы обладают общими особенностями строения как между собой, так и с анионными комплексами, полученными ранее. В большинстве случаев атом галогена расположен в плоскости гетероцикла на продолжении связи Se-N, согласно тому, как расположены σ -дыры на селене. Отличным от всех оказался продукт **51**, который образуется в результате реакции соединения **31** с тетраэтиламмоний хлоридом в хлористом метиле. В данном случае можно наблюдать очень редкую пентафуркатную халькогеновую связь (один атом хлора взаимодействует сразу с пятью атомами селена), при этом атом хлора в некоторых позициях располагается не в плоскости гетероцикла, а над ней.

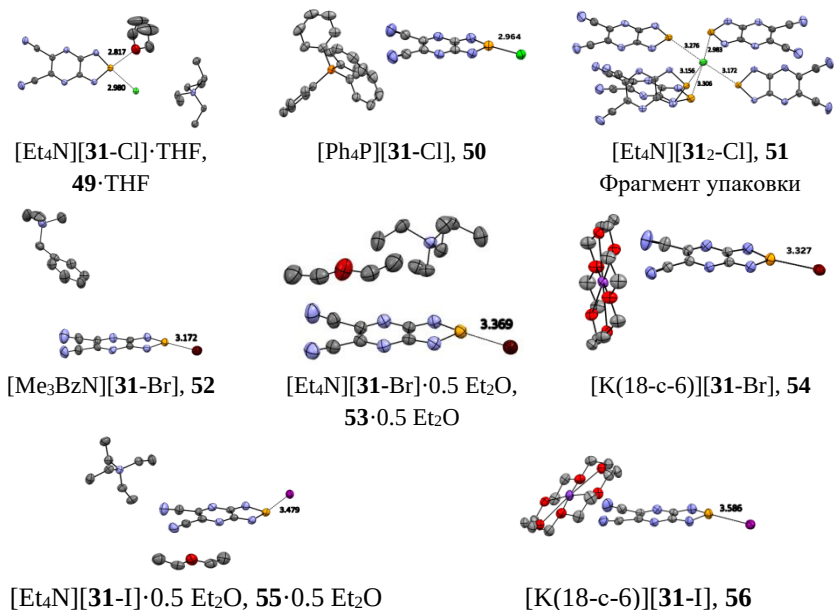


Рисунок 7. Структуры донорно-акцепторных комплексов **49-56** по данным РСА.

Также в результате исследования получены кристаллические анионные комплексы соединения **48** с галогенидами **57-59**. Все комплексы имеют состав $[\text{Et}_4\text{N}][\text{484-X}]$ даже при использовании избытка галогенида. Строение соединения **48** и его комплексов доказаны методом РСА (Рисунок 8). В структуре комплексов галогенид-ион выступает в качестве мостикового лиганда, связывающего два димера соединения **48** посредством двух халькогеновых и двух водородных связей. Интересно, что изомер соединения **48**, 4,7-дицианобензоселенадиазол, в идентичных условиях каких-либо супрамолекулярных комплексов в кристалле не образует, что может объясняться различным положением атомов водорода в бензольном кольце и соответственно недоступностью его для образования водородной связи с галогенид-ионом в случае 4,7-изомера.

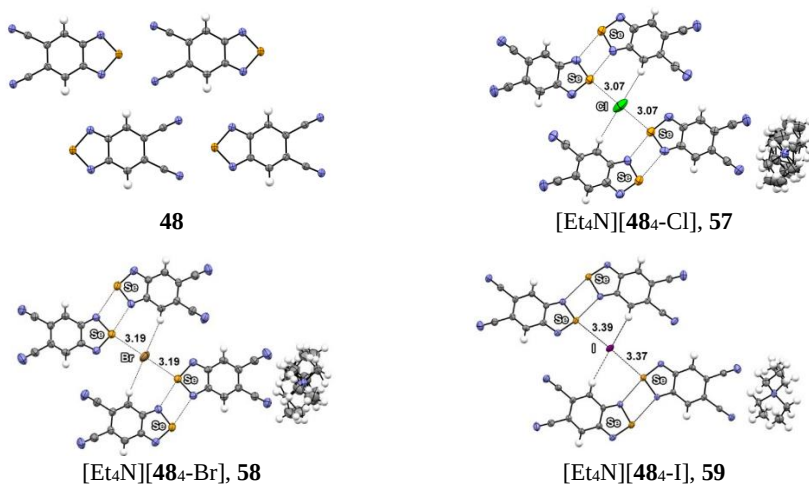


Рисунок 8. Структура соединения **48** и донорно-акцепторных комплексов **57-59** по данным РСА.

Во втором подразделе обсуждается получение донорно-акцепторных комплексов с нейтральными основаниями Льюиса. Координация оснований Льюиса к атому халькогена не ограничивается только анионами. Координироваться могут и нейтральные основания Льюиса. Известны комплексы халькогендиазолов с такими σ -донорами как пиридин, ДМСО, N-гетероциклические карбены и др. В продолжение этой работы выделены комплексы селенадиазола **31** и некоторых других халькогендиазолов с циклическими полиэфирами 18-краун-6 и с дибензо-18-краун-6, релевантными для супрамолекулярной химии и инженерии кристаллов. Строение этих комплексов определили методом РСА (Рисунок 9). Во всех случаях образуются две и более халькогеновые связи с атомами кислорода краун-эфира. С помощью расчетов

методом NBO показано, что перенос заряда происходит не только от краун-эфира к гетероциклу, но и обратно, что говорит о Льюисовской амбифильности халькогенадиазолов.

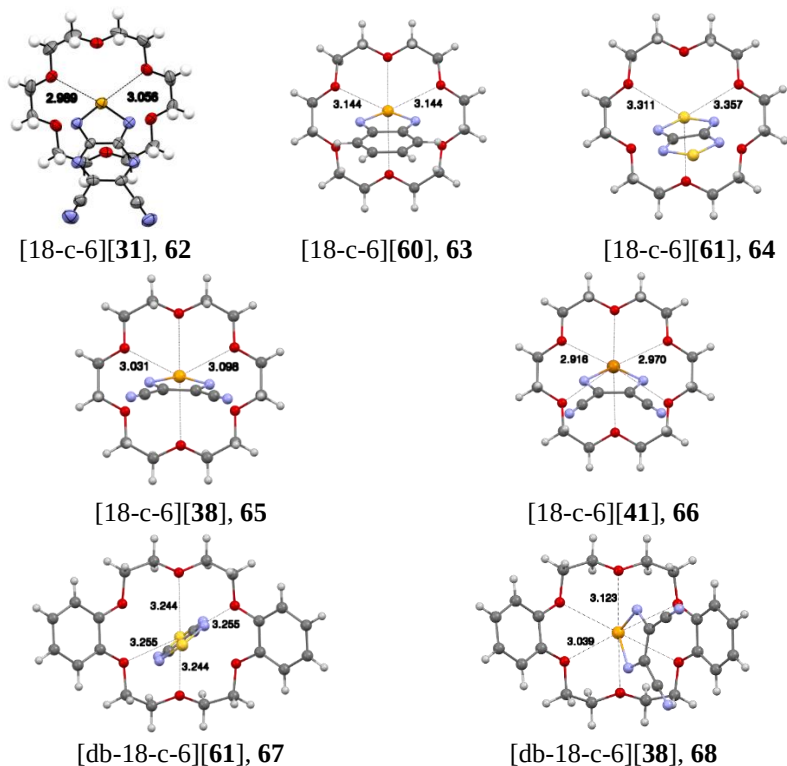


Рисунок 9. Структура донорно-акцепторных комплексов **62-68** по данным РСА.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Предложены и реализованы препаративные методы синтеза полигалогенированных 2,1,3-бензохалькогенадиазолов, производных селенадiazолопиридинов и 5,6-дициано[1,2,5]селенадiazоло[3,4-*b*]пиразина, строение которых в ряде случаев подтверждено РСА. Экспериментально и теоретически установлено, что электроноакцепторные свойства, в частности – сродство к электрону, 2,1,3-бензохалькогенадиазолов увеличивается при замене атомов С атомами N, и (или) атомов Н атомами галогена (причем прогрессивно с возрастанием атомного номера галогена) или группами CN; а также с возрастанием атомного номера халькогена. Этот эффект, противоречащий электроотрицательностям халькогенов и галогенов, объяснен лучшей

делокализацией заряда / спина на увеличивающихся в размерах ПЗМО анион-радикалов.

2. Экспериментально показано, что азабензоселенадиазолы при одноэлектронном химическом или электрохимическом восстановлении образуют долгоживущие анион-радикалы, охарактеризованные ЭПР. Для производных [1,2,5]селенадиазоло[3,4-*b*]пиразина такие анион-радикалы впервые изолированы в виде гомоспиновых солей с катионами щелочных металлов, инкапсулированными в циклический полиэфир 18-краун-6. Полученные соли охарактеризованы РСА и ЭПР. Установлено, что спиновая система парамагнитной в кристаллическом состоянии натриевой соли 5,6-дициано[1,2,5]селенадиазоло[3,4-*b*]пиразинидила проявляет слабые антиферромагнитные обменные взаимодействия. В отличие от этого, кристаллические калиевые соли 5,6-дициано- и 5,6-дифенил[1,2,5]селенадиазоло[3,4-*b*]пиразинидилов диамагнитны из-за образования π -димеров анион-радикалов.

3. Синтезирован и охарактеризован РСА ряд новых молекулярных комплексов с переносом заряда, обладающих различной стехиометрией, между тетратиафульваленом и (или) бис(этилендитио)тетратиафульваленом и производными 1,2,5-халькогенадиазолов. В видимой области электронных спектров поглощения комплексов в растворе и твердом теле присутствует полоса переноса заряда. По данным квантовохимических расчетов величина переноса варьируется от 0.04 до 0.4 заряда электрона. Твердые поликристаллические комплексы проявляют слабые (фото) полупроводниковые свойства.

4. Впервые установлено, что 5,6-дициано-2,1,3-бензоселенадиазол и 5,6-дициано[1,2,5]селенадиазоло[3,4-*b*]пиразин образуют супрамолекулярные комплексы с галогенид-ионами X^- ($X = Cl, Br, I$) в растворе и кристаллическом состоянии за счет образования халькогеновой связи. Стехиометрия кристаллических комплексов зависит от структуры гетероцикла. Халькогеновая связь в комплексах 5,6-дициано[1,2,5]селенадиазоло[3,4-*b*]пиразина содержит преимущественно электростатический и дисперсионный вклады, а также малый орбитальный вклад, проявляющийся в переносе заряда от X^- на селенадиазол. Положение полосы переноса заряда в видимой области электронных спектров поглощения комплексов зависит от природы X^- и гетероцикла.

5. Впервые показано, что производные 1,2,5-халькогенадиазолов образуют молекулярные комплексы с циклическими полиэфирами 18-краун-6 и дибензо-18-краун-6, охарактеризованные РСА. Синтезированные комплексы демонстрируют многочисленные вторичные связывающие взаимодействия, среди которых преобладают халькогеновые связи $E \cdots O$ ($E = S, Se, Te$). Электронное строение комплексов характеризуется переносом заряда как от краун-эфира к

гетероциклу, так и в обратном направлении, иллюстрирующим льюисовскую амбифильность халькогенадiazолов.

ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Semenov N. A., **Radiush E. A.**, Chulanova E. A., Slawin A. M. Z., Woollins J. D., Kadilenko E. M., Bagryanskaya I. Yu., Irtogova I. G., Bogomyakov A. S., Shundrin L. A., Gritsan N. P. and Zibarev A. V., Design, synthesis and isolation of a new 1,2,5-selenadiazolidyl and structural and magnetic characterization of its alkali-metal salts // *New J. Chem.* – 2019, – V. 43, – N. 41, – P. 16331–16337.

2. Chulanova E. A., **Radiush E. A.**, Shundrina I. K., Bagryanskaya I. Yu., Semenov N. A., Beckmann J., Gritsan N. P. and Zibarev A. V., Lewis ambiphilicity of 1,2,5-chalcogenadiazoles for crystal engineering: Complexes with crown ethers // *Cryst. Growth Des.* – 2020, – V. 20, – N. 9, – P. 5868–5879.

3. **Radiush E. A.**, Pritchina E. A., Chulanova E. A., Dmitriev A. A., Bagryanskaya I. Yu., Slawin A. M. Z., Woollins J. D., Gritsan N. P., Zibarev A. V. and Semenov N. A., Chalcogen-bonded donor–acceptor complexes of 5,6-dicyano[1,2,5]selenadiazolo[3,4-*b*]pyrazine with halide ions // *New J. Chem.* – *New Journal of Chemistry*, 2022, – V. 46, – N. 30, – P. 14490–14501.

4. Chulanova E. A., **Radiush E. A.**, Balmohammadi Y., Beckmann J., Grabowsky S. and Zibarev A. V., New charge-transfer complexes of 1,2,5-chalcogenadiazoles with tetrathiafulvalenes // *CrystEngComm* – 2022, – V. 25, – N. 3, – P. 391–402.

5. Chulanova E. A., **Radiush E. A.**, Semenov N. A., Hupf E., Irtogova I. G., Kosenkova Y. S., Bagryanskaya I. Yu., Shundrin L. A., Beckmann J. and Zibarev A. V., Tuning Molecular Electron Affinities against Atomic Electronegativities by Spatial Expansion of a π -System // *ChemPhysChem* – 2023, – V. 24, – N. 9, – P. e202200876.

В ТОМ ЧИСЛЕ ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

1. **Radiush E.A.**, Semenov N.A., Bagryanskaya I.Yu. and Zibarev A.V., Novel 1,2,5-chalcogenadiazoles – effective electron density acceptors for molecular functional materials. 4th European Crystallography School (ECS4), Warsaw, Poland, July 2-7, 2017, P. 95.

2. **Радюш Е.А.**, Семенов Н.А., Багрянская И.Ю. и Зибарев А.В., Новые 1,2,5-халькогенадiazолы – эффективные акцепторы электронов для функциональных молекулярных материалов. Всероссийская молодёжная школа-конференция «Актуальные проблемы органической химии» (АПОХ-2018), Новосибирск-Шерегеш, 9-16 марта, 2018, с. 161.

3. **Радюш Е.А.**, Семенов Н.А., Новые 1,2,5-халькогенадiazолы — эффективные акцепторы электронов. 56-я Международная научная студенческая конференция (МНСК), Новосибирск, 22–27 апреля, 2018, с. 124.

4. Semenov N.A., **Radiush E.A.**, Pushkarevsky N.A., Chulanova E.A., Shundrin L.A., Bagryanskaya I.Yu., Gritsan N.P., Zibarev A.V., Design, synthesis, structural and functional characterization of novel paramagnetics based on 1,2,5-chalcogenadiazolidyls. International Conference «Spin physics, spin chemistry and spin technology» (SPCT-2018), Novosibirsk, September 10-15, 2018, P. 72.

5. Semenov N.A., **Radiush E.A.**, Pushkarevsky N.A., Chulanova E.A., Shundrin L.A., Bagryanskaya I.Yu., Gritsan N.P., Zibarev A.V., 1,2,5-chalcogenadiazoles – efficient electron acceptors for the design of paramagnetics and anion. International conference ORGEL-2019, Novosibirsk, September 23-29, 2019, P. 48.

6. **Radiush E.A.**, Semenov N.A., Chulanova E.A., Zibarev A.V., Charge transfer chemistry of novel strong electron acceptor – 5,6-Dicyano-1,2,5-selenadiazolo[3,4-b]pyrazine. International conference ORGEL-2019, Novosibirsk, September 23-29, 2019, P. 77.

7. **Radiush E.A.**, Semenov N.A., Chulanova E.A., Zibarev A.V., Charge transfer chemistry of novel strong electron acceptor - 5,6-dicyano-1,2,5-selenadiazolo[3,4-b]pyrazine. International Workshop Tools for Chemical Bonding 2019 (TCB 2019), Bremen, Germany, July 14-19, 2019, P. 15.

8. **Radiush E.A.**, Semenov N.A., Zibarev A.V., Charge transfer chemistry of novel strong electron acceptor –5,6-diciano-1,2,5-selenadiazolo[3,4-b]pyrazine. 6th European Crystallographic School (ECS6), Budapest, Hungary, July 4-10, 2021, P. 43.

9. **Радюш Е.А.**, Семенов Н.А., Зибарев А.В., 5,6-дициано-1,2,5-селенадiazоло[3,4-b]пиразин - эффективный акцептор электронов. Всероссийский конгресс по химии гетероциклических соединений (КОСТ-2021), Сочи, 12-16 октября, 2021, с. 267.

10. Семенов Н.А., **Радюш Е.А.**, Чуланова Е.А., Зибарев А.В., 1,2,5-халькогенадiazолы – эффективные акцепторы электрона для материаловедения и супрамолекулярной химии. Всероссийский конгресс по химии гетероциклических соединений (КОСТ-2021), Сочи, 12-16 октября, 2021, с. 140.

11. Чуланова Е.А., **Радюш Е.А.**, Багрянская И.Ю., Зибарев А.В., Комплексы с переносом заряда на основе производных тетратиафульвалена и 1,2,5-халькогенадiazолов. IX Молодёжная конференция ИОХ РАН, Москва, 11-12 ноября, 2021, с. 268.

12. Чуланова Е.А., **Радюш Е.А.**, Багрянская И.Ю., Зибарев А.В., Замещенные 1,2,5-халькогенадiazолы как акцепторы электрона в комплексах с переносом заряда. Всероссийская научная конференция с международным

участием «Современные проблемы органической химии» СПОХ-2021, Новосибирск, 9-11 июня, 2021, с. 119.

13. Семенов Н.А., **Радюш Е.А.**, Чуланова Е.А., 1,2,5-Халькогенадiazолы – доноры халькогенной связи для молекулярного распознавания и сенсорики. Всероссийская молодёжная школа-конференция «Актуальные проблемы органической химии» (АПОХ-2022), п. Шерегеш, 20-26 марта, 2022, с. 46.

14. **Радюш Е.А.**, Семенов Н.А., Пономарева Я.А., Зибарев А.В., Супрамолекулярные комплексы 1,2,5-селенадiazолов с галогенид-ионами: синтез, молекулярное и кристаллическое строение. Всероссийская молодёжная школа-конференция «Актуальные проблемы органической химии» (АПОХ-2022), п. Шерегеш, 20-26 марта, 2022, с. 105.

15. **Radiush E.A.**, Semenov N.A., Ponomareva Y.A., Zibarev A.V., Chalcogen-bonded donor-acceptor complexes of 1,2,5-selenadiazoles with halide ions. 2nd International symposium “Noncovalent interactions in synthesis, catalysis, and crystal engineering” (NCI-2022), Moscow, November 14-16, 2022, P. 112.

16. Semenov N.A., **Radiush E.A.**, Gritsan N.P., Zibarev A.V., 1,2,5-chalcogenadiazoles - donors of chalcogen bonding for molecular recognition and sensorics. 2nd International symposium “Noncovalent interactions in synthesis, catalysis, and crystal engineering” (NCI-2022), Moscow, November 14-16, 2022, P. 52.

17. Semenov N.A., **Radiush E.A.**, Gritsan N.P., Zibarev A.V., 1,2,5-chalcogenadiazoles - donors of chalcogen bonding for molecular recognition and sensorics. 15th International Conference on the Chemistry of Selenium and Tellurium (ICCST-15), Florianopolis, Brazil, November 28 – December 2, 2022, P. OP27.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор благодарен сотрудникам Центра коллективного пользования НИОХ СО РАН за измерения физико-химических характеристик синтезированных веществ и лично И.Ю. Багрянской за помощь в освоении метода РСА; И.Г. Иртеговой и Л.А. Шундрину за измерение и помощь в интерпретации ЦВА и спектров ЭПР; Е.А. Чулановой за квантово-химические расчёты. Сотрудникам ИХКиГ СО РАН Е.М. Кадиленко, Н.П. Грицан и Е.А. Притчиной за квантово-химические расчёты и помощь в освоении метода оптической спектроскопии; студенту ФЕН НГУ Я.А. Пономаревой за помощь в наработке исходных соединений; сотруднику МТЦ СО РАН А.С. Богомякову за магнитные измерения; сотруднику ИК СО РАН Д.А. Яценко за проведение РФА; сотруднику ИНХ СО РАН И.В. Юшиной за измерение спектров диффузного отражения твердых образцов в УФ-видимой области; заведующему Лаборатории Полисераазотистых Гетероциклов ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН О.А. Ракитину за предоставленные

образцы соединений **35** и **40**. Автор также благодарен профессору Бременского университета, ФРГ, Йенсу Бекманну (Jens Beckmann) за проведение некоторых РСА, сотрудникам университета Сэнт-Эндрюс, Великобритания, проф. Александре Словин (Alexandra Slawin) и Кэмерону Карпентер-Уоррену (Cameron Carpenter-Warren) за помощь в освоении метода РСА, и сотрудникам Эдинбургского Университета, Великобритания, Хелен Бенжамин (Helen Benjamin) и проф. Нилу Робертсону (Neil Robertson) за измерение полупроводниковых и фотопроводниковых свойств комплексов с переносом заряда.

Отдельную благодарность автор выражает сотрудникам Лаборатории Гетероциклических Соединений НИОХ СО РАН за ценные обсуждения и моральную поддержку в работе, а также Н.А. Семенову и А.В. Зибареву за формирование исследовательского взгляда на мир.