## ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ НОВОСИБИРСКИЙ ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. Н.Н. ВОРОЖЦОВА СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

A. Pay XV

Радюш Екатерина Алексеевна

# Высокоакцепторные производные 1,2,5-халькогенадиазолов, их анионрадикалы, супрамолекулярные комплексы и комплексы с переносом заряда: дизайн, синтез, исследование структуры и свойств

1.4.3. Органическая химия

Диссертация

На соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель: к.х.н. Семенов Николай Андреевич

Новосибирск 2023

## оглавление

введені	ИЕ	5
ГЛАВА 1 производі	. Получение и донорно-акцепторные свойства 1,2,5-халькогенадиазолов и их ных (литературный обзор)	12
1.1	Получение 1,2,5-халькогенадиазолов	13
1.1.1	1,2,5-Тиадиазолы	13
1.1.2	1,2,5-Селенадиазолы	15
1.1.3	1,2,5-Теллурадиазолы	17
1.2	1,2,5-Халькогенадиазолы – Льюисовские амбифилы (избранные свойства)	19
1.2.1	π-Акцепторные свойства	20
1.2.	.1.1 Анион-радикалы и анион-радикальные соли	21
1.2	.1.2 Комплексы с переносом заряда	24
1.2.2	σ-Акцепторные свойства	26
1.2.3	π-Донорные свойства	30
1.2.4	σ-Донорные свойства	31
1.3	Заключение	33
ГЛАВА 2 радикалы	2. Высокоакцепторные производные 1,2,5-халькогенадиазолов, их анион- а, супрамолекулярные комплексы и комплексы с переносом заряда: дизайн,	
синтез, ис	сследование структуры и свойств (обсуждение результатов)	35
2.1	π-Акцепторные свойства 1,2,5-халькогенадиазолов	35
2.1.1	Синтез и свойства полигалогенированных 2,1,3-бензохалькогенадиазолов	37
2.1.2	Синтез и свойства селенадиазолопиридинов	42
2.1.3	Синтез и свойства халькогенадиазолопиримидинов	51
2.1.4	Синтез и свойства [1,2,5]селенадиазоло[3,4-b]пиразин-5,6-дикарбонитрил	a.53
2.1.5	Получение анион-радикальных солей	58
2.1.6	Получение комплексов с переносом заряда	63
2.2	σ-Акцепторные свойства 1,2,5-халькогенадиазолов	68
2.2.1 Льюи	Получение донорно-акцепторных комплексов с заряженными основаниям иса 70	ſИ
2.2.2 Льюи	Получение донорно-акцепторных комплексов с нейтральными основания иса 80	МИ
ГЛАВА	А 3. Экспериментальная часть	88
3.1	Материалы и реактивы	88
3.2	Физические методы исследования	88

3.3 Методики синтезов
3.3.1 4,5,6,7-Тетрахлор-2,1,3-бензотеллурадиазол <b>42</b> 90
3.3.2 4,5,6,7-Тетрабром-2,1,3-бензотиадиазол <b>45</b>
3.3.3 4,5,6,7-Тетрабром-2,1,3-бензоселенадиазол <b>46</b>
3.3.4 [1,2,5]Селенадиазоло[3,4-с]пиридин <b>49</b> 91
3.3.5 3,4-Диамино-5-бромопиридин <b>53</b>
3.3.6 2,3-Диамино-5-бромопиридин <b>56</b>
3.3.7 2-Амино-3-нитро-5-цианопиридин <b>58</b>
3.3.8 2,3-Диамино-5-цианопиридин <b>59</b>
3.3.9 6-Циано[1,2,5]Селенадиазоло[3,4-b]пиридин <b>60</b>
3.3.10 5,6-Дициано[1,2,5]селенадиазоло[3,4-b]пиразин <b>70</b>
3.3.11 Комплекс 71 тетрахлорида теллура с 2,3-диаминопиразин-5,6-
дикарбодинитрилом <b>69</b> 94
3.3.12 5,6-Дициано[1,2,5]селенадиазоло[3,4-b]пиразинидил калия (комплекс с 18-
краун-6) <b>72</b>
3.3.13 5,6-Дициано[1,2,5]селенадиазоло[3,4-b]пиразинидил натрия (комплекс с 18-
краун-6) 73
3.3.14 Сокристалл 74 селенацианата декаметилферроцения и продукта конденсации
2,3-диамино-5,0-дицианопиразина с тетрагидрофураном
5.5.15 5,0-дифенил[1,2,5]селенадиазоло[5,4-б]пиразинидил калия (комплекс с 18- краун-6) <b>76</b>
3.3.16 Комплекс с переносом заряда между тетратиафульваленом и 5,6-
дициано[1,2,5]селенадиазоло[3,4-b]пиразином 8196
3.3.17 Комплекс с переносом заряда между тетратиафульваленом и 3,4-дициано-
1,2,5-тиадиазолом <b>82</b> 96
<ul> <li>3.3.18 Комплекс с переносом заряда между тетратиафульваленом и 3,4-дициано-</li> <li>1,2,5-селенадиазолом 83</li> </ul>
3.3.19 Комплекс с переносом заряда между тетратиафульваленом и 4,5,6,7- тетрафтор-2,1,3-бензотиадиазолом <b>84</b> 97
<ul><li>3.3.20 Комплекс с переносом заряда между тетратиафульваленом и</li><li>[1,2,5]тиадиазоло[3,4-b]хиноксалином 85</li></ul>
3.3.21 Комплекс с переносом заряда между бис(этилендитио)тетратиафульваленом и 3,4-дициано-1,2,5-теллураадиазолом <b>87</b> 98
3.3.22 Комплекс 5,6-дициано[1,2,5]селенадиазоло[3,4-b]пиразина с хлоридом тетраэтиламмония <b>91</b>
<ul> <li>3.3.23 Комплекс 5,6-дициано[1,2,5]селенадиазоло[3,4-b]пиразина с хлоридом тетрафенилфосфония 92</li></ul>

3.3.24 Комплекс 5,6-дициано[1,2,5]селенадиазоло[3,4-b]пиразина с бромидом триметилбензиламмония <b>94</b> 99
3.3.25 Комплекс 5,6-дициано[1,2,5]селенадиазоло[3,4-b]пиразина с бромидом тетраэтиламмония <b>95</b>
3.3.26 Комплекс 5,6-дициано[1,2,5]селенадиазоло[3,4-b]пиразина с бромидом калия и циклическим полиэфиром 18-краун-6 96
3.3.27 Комплекс 5,6-дициано[1,2,5]селенадиазоло[3,4-b]пиразина с иодидом тетраэтиламмония 97
3.3.28 Комплекс 5,6-дициано[1,2,5]селенадиазоло[3,4-b]пиразина с иодидом калия и циклическим полиэфиром 18-краун-6 <b>98</b>
3.3.29 Комплекс 5,6-дициано-2,1,3-бензоселенадиазола с хлоридом тетраэтиламмония <b>99</b> 101
3.3.30 Комплекс 5,6-дициано-2,1,3-бензоселенадиазола с бромидом тетраэтиламмония <b>100</b> 101
3.3.31 Комплекс 5,6-дициано-2,1,3-бензоселенадиазола с йодидом тетраэтиламмония <b>101</b> 102
3.3.32 Комплекс 5,6-дициано[1,2,5]селенадиазоло[3,4-b]пиразина с циклическим полиэфиром 18-краун-6 <b>102</b> 102
<ul> <li>3.3.33 Комплекс 2,1,3-бензоселенадиазола с циклическим полиэфиром 18-краун-6</li> <li>102</li> </ul>
3.3.34 Комплекс [1,2,5]тиадиазоло[3,4-с][1,2,5]тиадиазола с циклическим полиэфиром 18-краун-6 <b>104</b> 103
3.3.35 Комплекс 3,4-дициано-1,2,5-селенадиазола с циклическим полиэфиром 18- краун-6 <b>105</b>
3.3.36 Комплекс 3,4-дициано-1,2,5-теллурадиазола с циклическим полиэфиром 18- краун-6 <b>106</b>
3.3.37 Комплекс [1,2,5]тиадиазоло[3,4-с][1,2,5]тиадиазола с циклическим полиэфиром дибензо-18-краун-6 <b>107</b> 103
3.3.38 Комплекс 3,4-дициано-1,2,5-селенадиазола с циклическим полиэфиром дибензо-18-краун-6 <b>108</b> 104
ЗАКЛЮЧЕНИЕ105
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ107
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ109
ПРИЛОЖЕНИЕ

#### введение

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 халькогеназотные гетероциклы, благодаря привлекательному набору свойств [1]. Халькоген-азотная химия весьма разнообразна, и включает большое количество как открыто-цепных, так циклических соединений. Исторически большой интерес к халькоген-азотным соединениям начался именно с открыто-цепных соединений, а именно с открытия металлической проводимости и низкотемпературной сверхпроводимости полимерного нитрида серы (SN)<sub>х</sub> в 70х годах 20го века [2-4]. Однако многочисленные попытки модификаций структуры (SN)<sub>x</sub>, например, введение заместителей с целью улучшения физических свойств материала, к успеху не привели, и логичным развитием данной области стало изучение именно циклических халькоген-азотных соединений, в основном  $\pi$ гетероциклов.

Известно большое количество халькоген-азотных гетероциклических систем, причем в ряде случаев нейтральные и заряженные халькоген-азотные π-гетероциклы обладают электронной оболочкой, т.е. являются долгоживущими открытой радикалами. Классическими примерами долгоживущих халькоген-азотных гетероциклических радикалов являются 1,2,3-дитиазолилы (радикалы Херца) и 1,3,2-дитиазолилы (радикалы Вольмерсхойзера) – структурные блоки многочисленных молекулярных магнетиков и (или) проводников [5]. Большинство полученных до недавнего времени стабильных халькогеназотных радикалов являются либо нейтральными, либо положительно заряженными, т.е. катион-радикалами; анион-радикалы (АР) хоть и известны, но мало изучены. Следует отметить, что хотя известны халькоген-азотные гетероциклы практически со всеми халькогенами (O, S, Se Te), кислород и серосодержащие соединения изучены гораздо лучше, нежели их аналоги, содержащие «тяжелые» халькогены (Se, Te). Увеличение атомного номера гетероатома усиливает спин-орбитальное взаимодействие. Этот эффект может влиять на магнитные и полупроводниковые свойства материалов. Например, спинорбитальное взаимодействие может приводить к возникновению кантинга спинов (spin canting) по механизму Дзялошинского-Мориа и возникновению ненулевого магнитного момента у антиферромагнетика [6,7], в том числе и в ряду халькоген-азотных  $\pi$ -радикалов [8]. У органических полупроводников и фотовольтаических материалов введение тяжелого халькогена может улучшать проводимость и подвижность носителей заряда [9], оптические свойства [10].

Таким образом, дальнейшее изучение халькоген-азотных гетероциклов, как диамагнитных, так и парамагнитных, включая соединения, содержащие селен и теллур, важно как с фундаментальной стороны, так и в контексте материаловедения.

На данный момент одним из наиболее активно изучаемых классов халькоген-азотных 1,2,5-халькогенадиазолы гетероциклических соединений являются И 2.1.3бензохалькогенадиазолы (халькоген = S, Se, Te, схема 1). Это обусловлено тем, что они обладают высоким положительным сродством к электрону, 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 [11]. Также халькогенадиазолы перспективны для дизайна и синтеза АР солей и комплексов с переносом заряда (КПЗ) [12,13]. Долгоживущие халькоген-азотные АР могут быть использованы как строительные блоки новых молекулярных магнитных материалов, а КПЗ – как компоненты электропроводящих материалов для органической электроники.

Ещё одно интересное свойство 1,2,5-халькогенадиазолов – способность образовывать вторичные связывающие взаимодействия между атомом халькогена и основаниями Льюиса – так называемые халькогеновые связи. В данном случае 1,2,5-халькогенадиазолы выступают в качестве σ-акцепторов. Образование донорно-акцепторных комплексов посредством халькогеновой связи интересно с точки зрения молекулярного распознавания, сенсорики, транспорта анионов, инженерии кристаллов и органокатализа. Участие 1,2,5халькогенадиазолов в образовании таких комплексов открыто недавно в Лаборатории Гетероциклических Соединений и пока слабо изучено [14].



Схема 1. 1,2,5-Халькогенадиазолы (слева) и нейтральный предшественник первого выделенного в виде соли халькоген-азотного АР – [1,2,5]тиадиазоло[3,4-*c*][1,2,5]тиадиазол **1** (справа).

Степень разработанности темы. За 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 [15–18]. В то же время опубликовано значительно меньше работ посвященных аналогичным 1,2,5-селена- и теллурадиазолам, а, как сказано выше, введение тяжелого атома может положительно сказываться на свойствах получаемых материалов.

Халькоген-азотные AP известны, но мало изучены: до 2005 г. стабильные халькогеназотные AP наблюдались лишь методом ЭПР в растворе. В 2005 г. первый такой AP ([1,2,5]тиадиазоло[3,4-*c*][1,2,5]тиадиазолидил [1]<sup>-</sup>, Схема 1) 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 AP [19].

Также растет интерес к супрамолекулярной химии 1,2,5-халькогенадиазолов с В потенциальными применениями инженерии кристаллов И органокатализе. Супрамолекулярная ассоциация халькогенадиазолов в кристалле изучена довольно хорошо [20,21]. 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 [14,22–26]. 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.

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

Методология и методы исследования. Химические эксперименты выполнялись с применением перчаточного бокса и техники Шленка для работы в инертной среде.

7

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 таже NBO и QTAIM-анализ.

Научная новизна и практическая значимость. 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 4 ранее известных, охарактеризовано методом PCA, часть данных о кристаллических структурах депонированы в Кембриджскую базу структурных данных.

Полученные анион-радикальные соли охарактеризованы с помощью PCA, методом 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.

Синтезирован ряд новых комплексов с переносом заряда 1,2,5-халькогенадиазолов с тетратиафульваленом и бис(этилендитио)тетратиафульваленом. В виде тонких поликристаллических пленок комплексы проявили слабые свойства полупроводников с узкой щелью и фотопроводников и мало перспективны в плане получения новых материалов для солнечных батарей. Однако, поскольку связь состав – строение – свойства таких КПЗ не вполне ясна, дальнейшее получение и изучение новых КПЗ на основе 1,2,5-халькогенадиазолов остается актуальным в контексте органической электроники.

Получен ряд новых супрамолекулярных донорно-акцепторных комплексов с координацией как заряженных, так и нейтральных оснований Льюиса к атому халькогена, т.е. с образованием халькогеновой связи. Анионные комплексы с различными катионами обладают разнообразными кристаллическими упаковками. В одном случае наблюдается образование редкой пентафуркатной халькогеновой связи – один нуклеофил (хлорид-ион) одновременно вступает в пять вторичных связывающих взаимодействий с атомами селена пяти молекул селенадиазола. В отличие от ранее изученных аналогичных комплексов, в новых комплексах халькогеновая связь имеет в основном электростатическую и дисперсионную природу. Орбитальное взаимодействие в данном случае вносит хоть и значимый, но малый вклад в общую энергию взаимодействия.

Таким образом, работа вносит оригинальный новый вклад в органическую химию халькоген-азотных π-гетероциклов. Синтезированные анион-радикальные соли и комплексы с переносом заряда представляют интерес для молекулярной спинтроники и электроники как потенциальные компоненты магнитных и электропроводных (фотоактивных) функциональных материалов. А донорно-акцепторные комплексы представляют интерес для инженерии кристаллов, молекулярного распознавания, сенсорики, транспорта анионов и органокатализа.

#### Положения, выносимые на защиту.

- 1. Методы получения новых производных 1,2,5-халькогенадиазолов, и их АР солей.
- Методы получения новых комплексов с переносом заряда на основе 1,2,5халькогенадиазолов.
- Методы получения донорно-акцепторных комплексов 1,2,5-халькогенадиазолов с нейтральными и заряженными основаниями Льюиса.
- Анализ акцепторных свойств, полученных в данной работе 1,2,5халькогенадиазолов, магнитных свойств АР солей, спектральных характеристик полученных КПЗ и супрамолекулярных донорно-акцепторных комплексов.
- Строение полученных веществ на основе данных ИК-, УФ-, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>77</sup>Se и <sup>125</sup>Te ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии и РСА.

Апробация работы и публикации. По материалам диссертации опубликовано 5 статей в международных рецензируемых журналах, входящих в список ВАК [27-31]. Результаты диссертации представлены в 14 докладах на национальных и международных конференциях. За выступления на конференциях получено 5 наград: Лучший стендовый доклад на Всероссийской молодежной школе-конференции «Актуальные проблемы органической химии-2018» в п. Шерегеш, Россия от НО РХО им. Д.И. Менделеева; награда за наибольший вклад в Кембриджскую Базу Данных в постерном докладе на 6й европейской кристаллографической школе («6<sup>th</sup> European Crystallographic School») в г. Будапешт, Венгрия от редакции журнала Crystal Growth & Design; стипендия европейского кристаллографического общества (ECA) для участия в школе-конференции «Tools for Chemical Bonding 2019» (ТСВ-2019) в г. Бремен, Германия; Лучший устный доклад представленный на Всероссийской молодежной научной школе-конференции «Актуальные проблемы органической химии 2022» (АПОХ-2022) в п. Шерегеш, Россия, в секции «Супрамолекулярная химия»; Лучший стендовый доклад на 2-ом международном симпозиуме «Нековалентные взаимодействия в синтезе, катализе и кристаллохимическом дизайне» (NCI-2022) в г. Москва, Россия.

Структура и объем 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

9

части, результатов, перечня используемых сокращений, списка литературы. Список цитируемой литературы включает 178 наименований.

**Личный вклад автора** 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.

Степень достоверности результатов исследований. Достоверность представленных результатов определяется высоким экспериментальным и теоретическим уровнем, на котором выполнена работа, а также согласованностью данных, полученных различными методами. Основные результаты работы были 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.

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 УФвидимой области; заведующему Лаборатории Полисераазотистых Гетероциклов ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН О.А. Ракитину за предоставленные образцы соединений 75 и 80. Автор также благодарен профессору Бременского университета, ФРГ, Йенсу Бекманну (Jens Beckmann) за проведение PCA для некоторых соединений, 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.

Работа выполнена при поддержке проектов РФФИ мол\_а (№ 16-33-00415), ННИО\_а (№17-53-12057), р\_мол\_а\_Новосибирска (№ 20-43-543016), РФФИ Аспиранты (№ 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).

## ГЛАВА 1. Получение и донорно-акцепторные свойства 1,2,5-халькогенадиазолов и их производных (литературный обзор)

По данным SciFinder (CAS) за последние два десятилетия опубликовано более 15 000 статей о синтезе, свойствах и применении 1,2,5-халькогенадиазолов и их производных в материаловедении и биомедицине, что говорит об актуальности изучения данных соединений. Большое количество свежей информации охвачено в опубликованном в 2022 году четвертом издании Comprehensive Heterocyclic Chemistry [32–34].

В первой части литературного обзора рассмотрены современные методы синтеза производных 1,2,5-халькогенадиазолов, включающих серу, селен и теллур. Вторая часть данной главы включает в себя обзор донорно-акцепторных свойств халькогенадиазолов. В данной работе они классифицированы по типу взаимодействий между молекулами донора и акцептора электронной плотности.  $\pi$ -Донорно-акцепторные свойства включают в себя образование анион-радикалов и комплексов с переносом заряда, во втором случае халькогенадиазолы могут выступать и как доноры и как акцепторы;  $\sigma$ -донорные свойства включают в себя включают образование координационных соединений с переходными металлами, соединениями бора и N-алкилированных производных, при образовании которых халькогенадиазолы выступают в качестве доноров электронной пары атомов азота, а  $\sigma$ -акцепторные свойства выражаются в образовании донорно-акцепторных комплексов с нейтральными и заряженными основаниями Льюиса, построенных на халькогеновой связи.

Прежде чем перейти к обсуждаемым вопросам, кратко прокомментируем вопрос о структуре 1,2,5-халькогенадиазолов. Строение 1,2,5-халькогенадиазолов можно изобразить двумя резонансными структурами: хиноидной и бензоидной (Схема 2). Анализ структурных параметров (длины и порядки связей) указывает на преобладание хиноидной структуры с двухвалентным халькогеном. Однако, анализ различных энергетических и магнитных параметров, например критерия Nucleus Independent Chemical Shift (NICS) указывает на значительную ароматизацию данных гетероциклов, т.е. это ароматические 6-электронные π-гетероциклы [35]. В данном обзоре для удобства читателя используется изображение ароматической системы по Полингу.



Схема 2. Резонансные структуры 1,2,5-халькогенадиазолов (слева) и 2,1,3бензохалькогенадиазолов (справа).

## 1.1 Получение 1,2,5-халькогенадиазолов

Методы синтеза 1,2,5-халькогенадиазолов хорошо разработаны и ранее были систематизированы в ряде обзоров и монографий [36,37]. Тем не менее за последнее время разработаны некоторые новые подходы к синтезу этих соединений, в первую очередь реакции прямого обмена халькогенов, о которых пойдет речь в данном разделе.

## 1.1.1 1,2,5-Тиадиазолы

Традиционным и наиболее часто используемым путем получения 1,2,5-тиадиазолов является реакция циклоконденсации 1,2-диаминов с галогенидами серы или тионилхлоридом [38–40]. Показано, что обработка различных соединений, включая 1,2,5-окса- и 1,2,5-селенадиазолы, 1,2-нитроамины и 1,2-диоксимы S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> в ацетонитриле в присутствии пиридина является универсальным путем получения таких гетероциклических соединений (Схема 2)[41,42].



Схема 3. Синтез 1,2,5-тиадиазолов из 1,2-диаминов: 1,2,5-окса- и 1,2,5селенадиазолы, 1,2-нитроамины и 1,2-диоксимы.

В некоторых случаях использование реакции обмена халькогенов упростило задачу получения конденсированных тиадиазолов, таких как, **6**, которые ранее синтезировали в большее количество стадий (Схема 3) [43].



Схема 4. Варианты синтеза бис(тиадиазоло)пиразина 6.

Этот метод работает не только с 1,2,5-оксадиазолами, но и с 1,2,5-селенадиазолами. При использовании 3 эквивалентов S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> в гибридном оксадиазолоселенадиазолопиперазине 7 атом Se селективно замещен на атом S, не затрагивая оксадиазольное кольцо. При использовании избытка S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> происходит замещение и атома Se, и атома O (Схема 5) [43]. Примечательно, что в данном случае ароматизации пиперазинового кольца не наблюдается (Схема 3 и 4). Таким образом, подбор условий, в частности правильно подобранное количество хлорида серы позволяет конструировать соединения с различными халькогенадиазолами в составе одной молекулы.



Схема 5. Селективное введение атома S в бис(1,2,5-халькогенадиазоло)пиперазины.

Получение некоторых замещенных 2,1,3-бензохалькогенадиазолов может быть осложнено недоступностью исходного диамина. Для полифторированных ароматических соединений эта проблема частично решается получением фторзамещенных 2,1,3-бензотиадиазолов циклизацией N-арил-N'-триметилселилтиодиимидов, которые могут быть получены из легкодоступных полифорированных анилинов (Схема 6) [39,44,45].



Схема 6. Метод синтеза 2,1,3-тиадиазола и раскрытие гетероцикла.

По сравнению с обсуждаемыми выше подходами к синтезу 1,2,5-тиадиазолов из 1,2диаминов и родственных соединений, этот метод является многофункциональным, поскольку тиадиазолы можно восстановить до 1,2-диаминов с возможной предварительной функционализацией путем нуклеофильного замещения фтора. Полученные таким образом диамины могут быть циклизованы в различные производные, включая 1,2,5халькогенадиазолы (S, Se, и Te) и другие азагетероциклы (Схема 7). Такой подход иллюстрирует непрямой обмен халькогена, охватывающий все три обсуждаемых халькогена [39,44,45].



X = Se (64-95 %), Te (20-94%)



#### 1.1.2 1,2,5-Селенадиазолы

Стандартный метод получения 1,2,5-селенадиазолов представляет собой циклоконденсацию 1,2-диаминов с SeCl<sub>4</sub>, SeOCl<sub>2</sub> или SeO<sub>2</sub>. Этим методом можно получать моноциклические селенадиазолы, бициклические бензо- и азабензоселенадиазолы с

различными заместителями, включая сопряженные полимеры на основе 2,1,3бензоселенадиазолов [46–50] Помимо этого, 1,2,5-селенадиазолы также можно получить обменом халькогена, с помощью двуокиси селена в ДМФА [51]. Пример объединения процессов циклоконденсации и халькогенообмена представлен на схеме 8 [41,51].



Схема 8. Получение [1,2,5]селенадиазоло[3,4-*c*][1,2,5]селенадиазола **13**.

Обмен халькогенов иногда сопровождается побочными реакциями. Например, вместо бис(селенадиазоло)пиразина **14** в качестве основного продукта в реакции **6** с двуокисью селена образуется дигидропроизводное **11** (Схема 9) [41].



Схема 9. Побочный процесс восстановления в реакции халькогенового обмена.

Важно уточнить, что реакции халькогенового обмена в отношении бис(1,2,5халькогенадиазоло)пиперазинов с SeO<sub>2</sub> в ДМФА не позволяют селективно заменить только один атом S (Схема 10). Второй продукт реакции – SO<sub>2</sub> термодинамически стабильнее и предпочтительнее SeO<sub>2</sub> [52]. В то же время моноциклические 1,2,5-тиадиазолы и 2,1,3бензотиадиазолы не вступают в реакцию халькогенового обмена с SeO<sub>2</sub> в ДМФА даже в жестких условиях [51].



Схема 10. Реакция халькогенового обмена бис(халькогенадиазолов).

Помимо циклизации 1,2-диаминов с источником селена, селенадиазолопиразины могут быть получены с помощью реакции Кернера-Хинсберга диамина **15** с 1,2дикарбонильными соединениями. Таким образом, получен большой ряд новых производных 1,2,5-селенадиазоло[3,4-*b*]пиразинов (Схема 11) [53].



Схема 11. Синтез производных 1,2,5-селенадиазолов, конденсированных с пиразином.

Как уже отмечено выше, производные 2,1,3-бензоселенадиазолов могут быть синтезированы из 1,2-диаминов, полученных в том числе восстановлением 2,1,3- бензотиадиазолов (Схема 7) [39,44].

## 1.1.3 1,2,5-Теллурадиазолы

Химия 1,2,5-теллурадиазолов развита значительно меньше, чем химия их серных и селеновых аналогов. Моноциклические производные синтезированы путем непрямого халькогенового обмена посредством раскрытия 1,2,5-тиа- или селенадиазолов реактивом Гриньяра с последующей обработкой TeCl<sub>4</sub> (Схема 11) [54,55].



Схема 12. Реакция получения 1,2,5-теллурадиазолов методом непрямого обмена халькогена.

В настоящий момент фактически единственным эффективным способом получения теллурадиазолов, включая бензоконденсированные производные в том числе

полигалогенированные, является циклизация 1,2-диаминов галогенидами теллура (IV) TeCl<sub>4</sub> и TeBr<sub>4</sub> (Схема 7) [20,22,45,54–60]. Интересно, что в отличие от соответствующих азабензотиа- и селенадиазолов, азабензотеллурадиазолы в литературе не известны.

Единственная попытка применения оксида теллура (IV) в качестве источника теллура для реакции циклизации 1,2-диаминобензолов привела к неоднозначным результатам [61]. Образование целевых теллурадиазолов в следовых количествах было косвенно подтверждено спектральными методами. Основными продуктами в данном случае являются 1H,3H-2,1,3-бензотеллурадиазол-2-оксид либо его производные. Скорее всего это связано с чувствительностью теллурадиазолов к воде: теллурадиазолы легко гидролизуются с образованием TeO<sub>2</sub> и исходного диамина, т.е. реакция о-диаминов с диоксидом теллура должна быть обратимой. При этом в жестких условиях термолиза, использованных авторами, возможны различные побочные процессы.

Существуют некоторые специфические подходы к синтезу теллурадиазолов, которые, впрочем, не нашли широкого применения ввиду малой доступности реагентов и / или исходных соединений. Например фенантро[9,10-с][1,2,5]теллурадиазол 18 может быть получен из дицианобифенила 16 через промежуточное образование диимидного хелатного комплекса титана 17, и реакцию последнего с TeCl<sub>2</sub>(bipy) (Схема 13) [62]. Такой метод разнообразных синтеза сопряженных применяется для полициклических S, Se, однако образование халькогенадиазолов, включая О, теллурадиазола продемонстрировано только на примере фенантротеллурадиазола 18. Следует отметить, что в этой реакции используется хлорид теллура (II), в отличие от стандартного метода с использованием TeCl<sub>4</sub>.



Схема 13. Получение 1,2,5-теллурадиазола 18 из титанового комплекса 17.

Еще один частный случай представляет собой образование 4,6-дитретбутил-2,1,3бензотеллурадиазола 20 при трансформации сложного димерного теллурадиимида 19 [63]. Кристаллическая упаковка теллурадизола 20 обладает интересной особенностью: в кристалле молекулы 20 образуют димеры, тогда как в остальных известных кристаллических упаковках теллурадиазолов образуется полимерная лента из четырехугольников [Te...N]<sub>2</sub> (см. раздел *1.2.2*). За счет стерической загруженности третбутильных групп подавляется дальнейшая супрамолекулярная ассоциация молекул **20** в кристалле.



Схема 14. Получение 2,1,3-бензоттеллурадиазола 20.

Ввиду высокой чувствительности теллурадиазолов к действию нуклеофилов, в частности воды, дополнительные синтетический модификации производных теллурадиазолов, за исключением реакций, описанных во второй части данной главы, затруднены или невозможны, поэтому в многостадийных синтезах образование теллурадиазольного цикла проводят на последней стадии. Возможно единственный пример постсинтетической модификации теллурадизолов является получение порфиразинов, аннелированных с теллурадиазолом из 3,4-дициано-1,2,5-теллурадиазола [64].

Таким образом, общий метод получения 1,2,5-теллурадиазолов основан на использовании неорганических производных Te(IV), однако, в отличие от синтеза 1,2,5- селенадиазолов, ограничен тетрагалогенидами халькогена.

## 1.2 1,2,5-Халькогенадиазолы – Льюисовские амбифилы (избранные свойства)

Реальные и потенциальные применения 1,2,5-халькогенадиазолов в дизайне и синтезе новых молекулярных материалов связаны с их положительным сродством к электрону, окислительно-восстановительной активностью, Льюисовской амбифильностью, оптическими и полупроводниковыми свойствами [65].

Амбифильность халькогенадиазолов проявляется в их способности выступать и как доноры и как акцепторы как  $\pi$ - так и  $\sigma$ -типа. Как  $\pi$ -акцепторы эти соединения обладают положительным сродством к электрону и способны образовывать долгоживущие анионрадикалы, а также участвовать как акцепторы в образовании комплексов с переносом

заряда (КПЗ); как  $\pi$ -доноры они также могут образовывать КПЗ с более сильными  $\pi$ акцепторами;  $\sigma$ -акцепторные свойства выражены в образовании так называемых халькогеновых связей при взаимодействии различных нуклеофилов с  $\sigma$ -дырами на халькогене (см. ниже); наконец,  $\sigma$ -донорные свойства халькогенадиазолов выражены в их собственной, хоть и слабой, нуклеофильности за счет не поделённых электронных пар атомов азота. В данном разделе рассмотрены каждое из этих свойств.

#### *1.2.1 π-Акцепторные свойства*

π-Акцепторные свойства 1,2,5-халькогенадиазолов выражены в положительном сродстве к электрону. Сродство к электрону это – энергия поглощаемая или выделяемая при присоединении электрона к молекуле. Сродство к электрону молекулы может быть экспериментально измерено с помощью фотоэлектронной спектроскопии [66,67]. Однако современные методы квантовой химии позволяют с достаточной точностью вычислить значение сродства к электрону в газовой фазе. Анализ экспериментальных и вычисленных значений сродства к электрону позволяет говорить о том, насколько энергетически выгоден или затратен процесс захвата электрона молекулы. Положительное сродство к электрону говорит о том, процесс захвата электрона энергетически выгоден, а образующийся анион-радикал является термодинамически более стабильным, чем его нейтральный предшественник [12]. В таблице 1 приведены значения сродства к электрону сродства к электрону значения сродства к электрону значения сродство к электрону позволяет с войства молекулой, иными словами, насколько сильно выражены акцепторные свойства молекулы. Положительное сродство к электрону говорит о том, процесс захвата электрона энергетически выгоден, а образующийся анион-радикал является термодинамически более стабильным, чем его нейтральный предшественник [12]. В таблице 1 приведены значения сродства к электрону серии производных 1,2,5халькогенадиазолов [12], а также для сравнения сродство к электрону тетрацианоэтилена (TCNE) и тетрацианохинодиметана (TCNQ) – классических акцепторов электрона в комплексах с переносом заряда и ион-радикальных солях [68].

N S	N Se	N Te
0.95	1.06	1.19
F F F F	F F F F	F F F F
1.57	1.67	1.83
1.75	1.75	1.79



Таблица 1. Значения сродства к электрону (эВ) для серии 1,2,5-халькогенадиазолов, TCNQ и TCNE, рассчитанные методом UB3LYP/6-31G(d) [12].

Из таблицы 1 следует, что все производные 1,2,5-халькогенадиазолов обладают положительным сродством к электрону, т.е. все они проявляются ярко выраженные акцепторные свойства. Введение электроотрицательных атомов азота в ароматическое кольцо и атомов галогенов в качестве заместителей ожидаемо дополнительно увеличивает сродство к электрону по сравнению с незамещенными аналогами. Это свойство можно использовать в качестве инструмента молекулярного дизайна акцепторных молекул, в частности производных 1,2,5-халькогенадиазолов. Однако в изоструктурных рядах сродство к электрону растет с увеличением атомного номера халькогена, при том, что атомная электроотрицательность в этом же ряду халькогенов падает. Такое противоречие с зависимостью атомной электроотрицательности от атомного номера предположительно может объясняться лучшей делокализацией спина/заряда в диффузных π\*-ПЗМО анионрадикалов, содержащих более тяжелые халькогены [12,60,69].

Благодаря этому свойству 1,2,5-халькогенадиазолы являются эффективными акцепторами электронной плотности в различных процессах внутри- и межмолекулярного переноса заряда. На практике это позволяет использовать их как нейтральные предшественники долгоживущих анион-радикалов и акцепторов в КПЗ. По этой же причине 1,2,5-халькогенадиазолы нашли многочисленные применения в дизайне и синтезе полимерных и низкомолекулярных полупроводниковых материалов, в которых использование халькогенадиазолов позволяет снизить энергию HBMO, тем самым уменьшить ширину запрещенной зоны и добиться эффективного разделения зарядов в полупроводнике. [70,71].

#### 1.2.1.1 Анион-радикалы и анион-радикальные соли

1,2,5-Халькогенадиазолидилы (анион-радикалы 1,2,5-халькогенадиазолов) известны в литературе с 60х годов 20го века [72]. Однако до 2005 г. 1,2,5-халькогенадиазолидилы исследовали только в растворах. Исследования ограничивались химической или электрохимической генерацией АР из нейтральных предшественников и измерением спектров ЭПР полученных растворов [73,74]. Наиболее изученные халькогенадиазолидилы представлены на схеме 15. Начиная с 2005 г. АР халькогенадиазолов (Схема 15) выделяют

в виде кристаллических солей [12,19,60,75–85]. Полученные AP характеризовали методом ЭПР, PCA (в составе солей) и DFT-расчетами (density functional theory / теория функционала плотности). Крайне мало известно о химии AP халькогенадиазолов. Известно, что в большинстве случаев при комнатной температуре и анаэробных условиях такие анионрадикалы стабильны как в растворе, так и в кристаллическом состоянии в составе солей, однако окисляются в присутствии кислорода воздуха [60,86]. Также, известен один пример идентификации продуктов гидролиза AP халькогенадиазола с образованием тритионатиона  $S_3O_6^{2-}$  [86].



Схема 15. Наиболее изученные 1,2,5-халькогенадиазолидилы.

ПЗМО анион-радикалов 1,2,5-халькогенадиазолов имеют  $\pi$ -характер, соответственно можно говорить о  $\pi$ -акцепторных свойствах 1,2,5-халькогенадиазолов. На рисунке 1 показана  $\pi^*$ -ПЗМО АР [1,2,5]тиадиазоло[3,4-*c*][1,2,5]тиадиазола **1**. Благодаря  $\pi$ -характеру АР, заряд и спиновая плотность распределяются по всей  $\pi$ -системе, а сигналы в спектрах ЭПР обладают развитой сверхтонкой структурой (Рисунок 1). Для АР 2,1,3-бензохалькогенадиазолов в спектрах ЭПР обнаружено уширении линий и изменение g-фактора с увеличением атомного номера халькогена (Рисунок 2) [60].



Рисунок 1. [1,2,5]тиадиазоло[3,4-*c*][1,2,5]тиадиазол **1** (слева), π\*-ПЗМО орбиталь его анион-радикала (в центре) и спиновая плотность (ρ) на Ван-дер-Вальсовой поверхности его анион-радикала (справа) (красным, ρ > 0; синим, ρ < 0) рассчитанные методом UB3LYP/6-31G(d) [12].



Рисунок 2. ЭПР спектры (1 - эксперимент, 2 - модель) анион-радикала бензоселенадиазола (фиолетовый и красный) и анион-радикала бензотеллурадиазола (синий и зеленый) [60].

Спиновая плотность на Ван-дер-Ваальсовых поверхностях 1.2.5халькогенадиазолидилов в основном положительная, с небольшими областями отрицательной спиновой плотности (Рисунок 1) [12,60]. От этого зависит соответствующий локальный магнитный момент: если спиновая плотность положительна, то магнитный момент параллелен суммарному магнитному моменту молекулы; если отрицательна – антипараллелен. Следовательно, по модели Макконнелл I в спиновых системах гомоспиновых солей должны преобладать антиферромагнитные (АФ) обменные взаимодействия, поскольку согласно этой модели контакты областей со спиновой плотностью одного знака приводят к АФ взаимодействиям [87]. Для ферромагнитного (ФМ) взаимодействия необходимы контакты областей со спиновой плотностью разных знаков, требующие гетероспиновых систем с отрицательно спин-поляризованными катионами.

При химическом восстановлении выделен и охарактеризован методом РСА ряд термодинамически-стабильных гомоспиновых (пример 21) и гетероспиновых (пример 22) солей 1,2,5-халькогенадиазолидилов (Схема 16, Рисунок 3) [12,19,60,75–79,81–85]. На данный момент известно около 15 AP солей. SQUID-Магнитометрия поликристаллических фаз и квантово-химические расчеты, выполненные на основе экспериментально полученных структур показывают, что и в гомо- и в гетероспиновых солях, обладающих сложной трехмерной магнитной структурой, АФ-взаимодействия преобладают над ФМ-взаимодействиями. Развитием данного направления может стать нарпавленный синтез новых гетероспиновых систем, содержащих как новые AP, так и другие парамагнитные катионы, причем желательно получение таких систем, в которых парамагнитные частицы будут более тесно взаимодействовать между собой областями с разной спин-поляризацией.



Схема 16. Пример синтезов гомоспиновой (**21**) и гетероспиновой (**22**) солей 1,2,5халькогенадиазолидилов



Рисунок 3. Структуры гомоспиновой (**21**) и гетероспиновой (**22**) солей 1,2,5халькогенадиазолидилов [12,84].

#### 1.2.1.2 Комплексы с переносом заряда

В ситуации, когда полный перенос электрона термодинамически не выгоден, но создаются предпосылки к эффективному перекрыванию граничных орбиталей, образуются комплексы с переносом заряда (КПЗ). В литературе известно несколько примеров образования комплексов с переносом заряда 1,2,5-халькогенадиазолов, причем как индивидуальных, так и аннелированных с другими известными эффективными органическими акцепторами, такими как тетрацианохинодиметан (TCNQ) или 1,4бензохинон [88–94]. В качестве донора часто используется тетратиафульвален **23** (ТТФ), так как он является одним из наиболее эффективных органических доноров электронов

[95]. В частности, известны примеры комплексов с ТТФ с разным стехиометрическим соотношением (Рисунок 4, Схема 17).



Рисунок 4. РСА комплекса 28 (A) и 29 (B) [88].



Схема 17. Синтез комплексов с переносом заряда ТТФ и 1,2,5-халькогенадиазолами.

В электронных спектрах поглощения таких комплексов присутствует полоса переноса заряда в видимой области, которая подтверждается расчетами TD-DFT. По шкале Малликена значение переноса заряда составляет около 0.2 е на молекулу. В твердом состоянии комплексы представляют собой узкозонные полупроводники с энергией активации около 0.3–0.4 эВ. Их проводимость может увеличиваться при облучении белым светом, что делает их перспективными в качестве материалов для фотовольтаики [88]. Вместе с тем, взаимосвязь состава, строения и свойств КПЗ не вполне ясна, и для достижения привлекательных с точки зрения органической электроники свойств необходимо исследовать большее количество подобных КПЗ.

#### *1.2.2 σ-Акцепторные свойства*

 $\sigma$ -Акцепторные свойства 1,2,5-халькогенадиазолов проявляются в образовании халькогеновых связей. Халькогеновые связи – энергетически выгодные взаимодействия нуклеофилов (чаще всего доноров электронной пары) с нуклеофильным атомом халькогена [96]. Как правило образование халькогеновых связей и им подобных вторичных связывающих взаимодействий (галогенных, аэрогенных, тетральных, триальных и др. связей) объясняют существованием на поверхности молекулы областей положительного электростатического потенциала – так называемых  $\sigma$ -дыр ( $\sigma$ -hole).  $\sigma$ -Дыры возникают на поверхности атома, связанного с более электроотрицательным атомом или акцепторной группой X, на продолжении соответствующей  $\sigma$ -связи X-E (E = S, Se, Te), что и определило их название. Соответственно взаимодействие локального отрицательного заряда на основании Льюиса с  $\sigma$ -дырой приводит к выигрышу в энергии. 1,2,5-Халькогенадиазолы обладают двумя  $\sigma$ -дырами на халькогене, лежащими на продолжении двух связей N-E (E = S, Se, Te) (Рисунок 5) [1,21,97].

Помимо электростатического взаимодействия вклад в образование халькогеновых связей также вносит орбитальное и дисперсионное взаимодействие. Орбитальное взаимодействие – в основном заключается в отрицательной гиперконьюгации, т.е. переносе электронной плотности с орбитали не поделённой пары основания Льюиса на  $\sigma^*$ -MO связи E-N гетероцикла (E = Te, Se, S). Такое описание согласуется с моделью Олкока, предложенной для описания вторичных связывающих взаимодействий «тяжёлых» атомов р-элементов и доноров электронной пары [98]. Как правило, основным вкладом является электростатический, но в отдельных случаях орбитальный вклад в общую энергию связывания может превалировать [24,99,100]. Поскольку с точки зрения молекулярных орбиталей при образовании таких вторичных связывающих взаимодействий происходит

донирование электронной плотности на разрыхляющую σ\*-орбиталь, речь идет о сакцепторном характере молекулы.



Рисунок 5. Карты электростатического потенциала на поверхности C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>I (слева) и 2,1,3бензотеллурадиазола (справа) от 0.0 ккал/моль (красный) до максимального значения на поверхности (синий). Черные линии показывают продолжение связей C-I и Te-N, а серые – размеры и протяженность σ-дырок [100].

Образование халькогенадиазолами халькогеновых связей проявляется в их кристаллических структурах [21,101]. Многие халькогенадиазолы, а для E = Te все известные теллурадиазолы в кристалле образуют супрамолекулярные синтоны в виде четырехугольников [E...N]<sub>2</sub> построенных из двух ковалентных связей N-E и двух халькогеновых связей N...Е между соседними молекулами (Схема 18). В этом случае халькогенадиазолы выступают и как доноры, и как акцепторы вторичных связывающих взаимодействий. В отсутствие объемных заместителей вблизи халькогенадиазольного цикла молекулы образуют супрамолекулярные 1-D полимеры. Введение объемных заместителей подавляет супрамолекулярную ассоциацию и приводит к образованию плоских димеров (схема 14), либо разрушению четырехугольников и другим типам кристаллических упаковок.





27

Схема 18. Супрамолекулярные синтоны (N…E)<sub>2</sub> в кристаллах производных 1,2,5халькогенадиазолов на примере дицианотеллурадиазола **24**.

Супрамолекулярная ассоциация халькогенадиазолов может быть использована как инструмент молекулярного дизайна. Так, показано, что резорциноарен, декорированный по периферии макроцикла теллурадиазольными кольцами, образует супрамолекулярный димер с включением малых молекул внутрь полости образующейся нанокапсулы (Рисунок 6) [102].



Рисунок 6. Супрамолекулярная капсула, образованная двумя молекулами резорциноарена, связанными халькогеновыми связями N...Te.

Супрамолекулярные органические каркасы, построенные на основе вторичных связывающих взаимодействий 1,2,5-халькогенадиазолов, являются хорошими примерами стабильной сборки пористых кристаллических упаковок с низкой плотностью. Образование супрамолекулярных синтонов [Е...N]<sub>2</sub> может быть использовано для построения таких каркасов благодаря высокой направленности халькогеновых связей Е...N. На рисунке 7 представлен пример такого супрамолекулярного каркаса со структурой пчелиных сот, построенного из молекул трис(селенадиазоло)триптицена [103]. Такие необычные пористые структуры привлекают большое внимание как потенциальная альтернатива цеолитам и металлорганическим каркасам [104,105]. В силу своей молекулярной природы они легко поддаются очистке путем перекристаллизации из раствора, т.е. построение каркаса обратимо; и демонстрируют привлекательные свойства, такие как переключаемая пористость в ответ на воздействие молекул «гостей».



Рисунок 7. Пористый супрамолекулярный органический каркас, образованный, халькогеновыми связями N...Se между молекулами трис(1,2,5-селенадиазол)триптицена.

Как σ-акцепторы 1,2,5-халькогенадиазолы образуют донорно-акцепторные комплексы с нейтральными и заряженными основаниями Льюиса по средством образования халькогеной связи [14,22–25,60,99,100,106–109]. По данным РСА, халькогеновые связи длиннее суммы ковалентных радиусов и короче суммы Ван-дер-Ваальсовых радиусов связанных атомов и располагаются на продолжении связи E-N (E = S, Se, Te) гетероцикла (Схема 19).



Схема 19. Образование донорно-акцепторных комплексов 2,1,3-бензотеллурадиазола с заряженными основаниями Льюиса в ТГФ и/или толуоле.

Энергия связи донорно-акцепторных комплексов зависит от природы как халькогенов, так и оснований Льюиса. Так, в комплексах халькогенадиазолов с галогенидионами более прочные халькогеновые связи образуются с увеличением атомного номера халькогена и уменьшением атомного номера галогена. Энергии этих связей варьируются от 25 до 85 ккал/моль для анионов и от 16 до 25 ккал/моль для нейтральных оснований [14,22–

29

24,60,108,109]. В соответствии с меняющейся энергией связи меняется термодинамика комплексообразования (Рисунок 8).



Рисунок 8. Свободная энергия Гиббса образования комплексов 3,4-дициано-1,2,5халькогенадиазолов с галогенид-ионами, рассчитанная методом B97-D3/def2-TZVP в ТГФ, ккал/моль [23].

Образование таких донорно-акцепторных комплексов потенциально можно использовать для распознавания и детекции анионов [110–112]. Большое различие в энергиях связывания предполагает возможность селективного связывания в конкурентных условиях. Пример такой селективности наблюдали для смеси 3,4-дициано-1,2,5теллурадиазола **24** с F<sup>-</sup> и SeCN<sup>-</sup>, где селективное образование донорно-акцепторного комплекса с F<sup>-</sup> было обнаружено с помощью многоядерного ЯМР [24].

#### *1.2.3 π-Донорные свойства*

Как π-доноры 1,2,5-халькогенадиазолы способны образовывать КПЗ с более сильными акцепторами. Данное свойство ограничено несколькими примерами комплексов, где и донором, и акцептором являются 1,2,5-халькогенадиазолы (Схема 20). Это стало возможно благодаря дизайну бензоконденсированных 1,2,5-халькогенадиазолов, для которых подобраны подходящие значения сродства к электрону и первой энергии ионизации [113,114]. Эти комплексы связаны слабее, чем упомянутые выше КПЗ с ТТФ (Схема 15) несмотря на то, что анализ поверхности Хиршвелда и энергии донорно-акцепторной связи выявил многочисленные взаимодействия между компонентами в кристалле. Полосы переноса заряда наблюдаются в спектрах растворов, что косвенно говорит о слабой связанности КПЗ в растворах. По шкале Малликена значения переноса заряда на порядок ниже переноса заряда в комплексах с ТТФ и варьируются в пределах 0.02–0.03 е [113].



Схема 20. Комплексы с переносом заряда **33-35**, где в качестве донора и акцептора выступают 1,2,5-халькогенадиазолы.

При попытке получить большее значение переноса заряда с более сильным акцептором, обнаружена необычная реакция присоединения 4-аминобензоселенадиазола **36** к бистиадиазолопиразину **6** (Схема 21). По данным РСА и анализа поверхности Хиршвелда упаковка продукт **37** представляет собой супрамолекулярной органический каркас с правильными шестиугольными пустотами (структура пчелиных сот), которые занимают 40% объема элементарной ячейки [113]. В отличие от супрамолекулярного каркаса, показанного на рисунке 7, в данном случае упаковка строится на комбинации халькогеновых связей, водородных связей, и  $\pi$ -стэккинга.



Схема 21. Реакция между донором **36** и акцептором **6** 1,2,5-халькогенадиазолов, РСА продукта реакция **37** и его пористая кристаллическая структура.

### *1.2.4 σ-Донорные свойства*

σ-Донорные свойства обусловлены наличием не поделённых пар электронов на атомах азота гетероцикла. Один из примеров проявления Льюисовской основности 1,2,5халькогенадиазолов – координационные соединения с различными металлами, где в качестве лигандов используют 2,1,3-бензохалькогенадиазолы (S, Se) [115–129]. Однако, сами по себе халькогенадиазолы – слабые лиганды, и для усиления координирующей способности в структуру вводят дополнительные донорные центры (Схема 22). В некоторых случаях комплексы проявляют люминесцентные свойства такие [115,116,122,124–126].



Схема 22. Получение металлокомплексов 39 и 40 из 1,2,5-селенадиазоло[3,4*b*]пиридина **38** и их структуры полученные методом РСА [129].

Также, 2,1,3-бензохалькогенадиазолы вступают в реакции с кислотами Льюиса группы 13, например с тригалогенидами бора или трифенилбораном в разных соотношениях (Схема 23) [130,131].



E = S, Se, Te; X = Ph, F, Cl, Br

Схема 23. Примеры соединений 2,1,3-бензохалькогенадиазолов с тригалогенидами бора или трифенилбораном.

Известно примеров протонирования алкилирования 2,1,3несколько И бензохалькогенадиазолов с образованием солей [132-134], в основном трифлатов [135].

Замена трифлат-иона на галогенид-анион имеет интересные последствия с точки зрения бензоселенадиазола кристаллических упаковок. Так, комплекс с йодидом Nметилбензоселенадиазолия состава  $(BSeD)(N-Me-BSeD)_2(I)_2$ 41 демонстрирует полимерную структуру с межмолекулярными халькогеновыми связями Se..N и Se...I в своей кристаллической структуре [134], тогда как соль 42 с хлорид-ионом демонстрирует димерную структуру с мостиковыми хлорид-ионами [133] (Рисунок 9). Эти структуры хорошо показывают двойственность 1,2,5-халькогенадиазолов с точки зрения переноса электронной плотности и образования донорно-акцепторной связи: они выступают одновременно и донорами, и акцепторами электронной пары.



Рисунок 9. Структуры донорно-акцепторных комплексов **41** и **42** с образованием донорно-акцепторных связей на азоте и на селене 2,1,3-бензоселенадиазола [133,134].

#### 1.3 Заключение

Обзор литературы демонстрирует большой интерес к химии 1,2,5-халькогенадиазолов как с фундаментальной, так и с практической точек зрения. Несмотря на то, что методы получения гетероциклов разрабатываются достаточно давно, новые методы появляются и по сей день, что обусловлено с одной стороны развитием экспериментальной техники (например применение техники Шленка), а с другой стороны запросом на новые соединения в контексте вышеупомянутых приложений. Однако все еще наблюдаются недостаток методов синтеза 1,2,5-теллурадиазолов, которые выглядят малоизученными по сравнению с их серными и селеновыми аналогами. В частности, тот факт, что в литературе не известны азабензотеллурадиазолы, демонстрирует ограничение единственного общего метода синтеза теллурадиазолов из 1,2-диаминов применительно к гетероароматическим диаминам. Собственные эксперименты автора (см. например, раздел *2.1.3*) подтверждают данный вывод.

Большой интерес вызывают свойства 1,2,5-халькогенадиазолов: их положительное сродство к электрону, окислительно-восстановительная активность, амбифильность Льюиса и оптические свойства. Так как эти параметры удается контролировать путем с

помощью молекулярного дизайна, эти соединения нашли применение в различных областях материаловедения.

Анион-радикалы 1,2,5-халькогенадиазолов в виде солей изолируют с 2005 г. и, в основном, представлены в работах сотрудников ЛГетС НИОХ СО РАН. Образование определенных упаковок анион-радикальных солей гипотетически может приводить к проявлению ФМ-взаимодействия, что является перспективным для создания магнитных материалов. Тем не менее, во всех полученных солях доминируют АФ взаимодействия. В свою очередь химия анион-радикалов 1,2,5-халькогенадиазолов практически не изучена и требует дальнейшего изучения.

Химия комплексов с переносом заряда на основе органических соединений нуждается в более эффективных донорах и акцепторах, а также в дальнейшем накоплении данных о строении и свойствах этих КПЗ, поскольку на данный момент нет однозначного понимания взаимосвязи между молекулярным строением компонентов, кристаллической упаковкой и свойствами КПЗ. Производные 1,2,5-Халькогенадиазолов являются перспективными акцепторами в КПЗ, однако в этом качестве изучены недостаточно. В свою очередь сами КПЗ перспективны для применения в качестве полупроводников в органической электронике.

Образование супрамолекулярных донорно-акцепторных комплексов 1,2,5халькогенадиазолов за счет возникновения халькогеновой связи открыто относительно недавно. На данный момент 1,2,5-халькогенадиазолы рассматривают в основном как удобную модель для изучения халькогеновой связи. И хотя такое важное свойство халькогенадиазолов по аналогии с галогенной связью может быть использовано в сенсорике, транспорте анионов и органокатализе, такие работы не известны. Помимо этого, 1,2,5-халькогенадиазолы могут образовывать металлокомплексы, некоторые из которых проявляют сильную люминесценцию, что тоже можно использовать в материаловедении.

Область очень далека от исчерпания, особенно в случае малоизученных селеновых и теллурных производных, которые могут оказаться более перспективными для дальнейшего развития фундаментальной халькоген-азотной химии и её приложений в материаловедении.

# ГЛАВА 2. Высокоакцепторные производные 1,2,5-халькогенадиазолов, их анионрадикалы, супрамолекулярные комплексы и комплексы с переносом заряда: дизайн, синтез, исследование структуры и свойств (обсуждение результатов)

1,2,5-халькогенадиазолы электронодефицитными являются гетероциклами И проявляют ярко выраженные акцепторные свойства [13]. Как акцепторы они вступают в различные процессы с переносом заряда. Перенос электронной плотности может быть как полным, так и частичным. В первом случае образуются термодинамически стабильные долгоживущие анион-радикалы, во втором случае образуются комплексы с переносом заряда и донорно-акцепторные комплексы. Причем в этих процессах халькогенадиазолы выступают и как  $\pi$ -акцепторы, и как  $\sigma$ -акцепторы, поэтому данная работа представлена в виде двух глав, посвященных π-акцепторным И σ-акцепторным свойствам халькогенадиазолов.

## 2.1 *п*-Акцепторные свойства 1,2,5-халькогенадиазолов

Акцепторную силу халькогенадиазолов можно охарактеризовать величиной сродства к электрону, которое можно вычислить методами квантовой химии (см. раздел 1.2.1). Экспериментально редокс активность соединения также можно оценить с помощью электрохимических методов, в первую очередь циклической вольтамперометрии, сравнивая электрохимические потенциалы восстановления [80]. В литературе имеется ограниченные данные о ЦВА производных 1,2,5-халькогенадиазолов, в основном 2,1,3бензохалькогенадиазолов, поэтому целесообразно дальнейшее электрохимическое исследование производных 1,2,5-халькогенадиазолов. Выбор целевых соединений для изучения  $\pi$ -акцепторных свойств сделан на основе предварительного квантовохимического расчета их сродства к электрону методом (U)B3LYP/6-31G(d) (Таблица 2). Для расчета выбраны полигалогенированные, цианобензохалькогенадиазолы И азабензохалькогенадиазолы. Анализ полученных значений СЭ показывает, что введение атомов галогенов и цианогрупп в качестве заместителей, а также атомов азота в шестичленный цикл увеличивает сродство к электрону, а наиболее сильные акцепторы могут быть получены комбинацией этих методов.

Помимо увеличения сродства к электрону введение атомов азота привносит ещё одну функцию: за счет этих атомов азота молекула гипотетически может координироваться к переходным металлам, что можно использовать как инструмент для получения координационных соединений. Поэтому азабензохалькогенадиазолы весьма привлекательны с точки зрения материаловедения. При этом такие азабензопроизводные изучены гораздо хуже бензохалькогенадиазолов.

N S N S	Se	N Te
0.95	1.06	1.19
1.30	1.39	1.48
N N S		
1.38	1.48	1.58
	F F F F	F F F F
1.57	1.67	1.83
	N N Se	
1.75	1.80	1.85
N N S	N N Se	
1.75	1.82	
1.84	1.94	2.10
2.32	2.39	2.47
	NC N N NC N N	
3.11	3.12	3.12
3.48		
Таблица 2. Сродство к электрону некоторых (аза)бензохалькогенадиазолов в эВ, рассчитанные методом (U)B3LYP/6-31G(d). Часть данных взята из [12].

# 2.1.1 Синтез и свойства полигалогенированных 2,1,3-бензохалькогенадиазолов

Как отмечено выше на примере фтора, введение галогенов в качестве заместителей в бензольном кольце бензохалькогенадиазолов увеличивает СЭ, однако нет данных о влиянии природы галогена на СЭ. Расчет методом (U)B3LYP с базисами 6-31G(d) и def2tzvp (Таблица 3) показывает, что по мере увеличения атомного номера галогена увеличивается СЭ молекулы несмотря на то, что с ростом атомного номера падает атомная электроотрицательность галогенов. Этот эффект аналогичен тому, что ранее наблюдалось при замене S на Se и Te в бензохалькогенадиазолах (см. раздел 1.2.1) [35].

N S	N Se	∭_N_Te
0.95 / 0.82	1.06 / 1.02	1.19 / 1.12
F F F F	F F F	F F F
1.57 / 1.45	1.67 / 1.63	1.83 / 1.70
1.86 / 1.69	1.94 / 1.85	1.99 / 1.90
Br N Br N Br	Br N Br N Br	Br Br Br Br
1.89 / 1.79	1.97 / 1.95	2.06 / 2.00
1.00 / 1.05	2.01/1.70	2.07/2.07

Таблица 3. Сродство к электрону 2,1,3-бензохалькогендиазолов и их полигалогенированных аналогов в эВ, рассчитанные методом (U)B3LYP с базисами 6-31G(d) / def2-tzvp.

Результат расчета зависит от выбранного базиса. Базис 6-31G(d) систематически дает более высокие значения СЭ, при этом значительный рост СЭ происходит при замене H на F, и F на Cl, а разница между X = Cl, Br, I очень мала. Базис def2-tzvp показывает более монотонный рост СЭ, и замена Cl на Br дает небольшую, но заметную прибавку к СЭ в 0.1  $_{3}B$ .

Для экспериментальной проверки гипотезы о влиянии замены атомов галогенов на акцепторные свойства бензохалькогенадиазолов, в дополнение к известным [69], получены три полигалогенированных бензохалькогенадиазола. Так, по методике для получения аналогичного 4,5,6,7-тетрафтор-2,1,3-бензотуллурадиазола [59] циклизацией 3,4,5,6-тетрахлор-1,2-диаминобензола тетрахлоридом теллура в пиридине в присутствии триэтиламина получен ранее неизвестный 4,5,6,7-тетрахлор-2,1,3-бензотеллурадиазол **42** с выходом 76% (Схема 23).



Схема 23. Получение 4,5,6,7-тетрахлор-2,1,3-бензотеллурадиазола 42.

Для 4,5,6,7-тетрабром-2,1,3-бензотиадиазола **43** избытком N-бромсукцинимида в концентрированной серной кислоте (Схема 24). Предложенная методика получения тиадиазола **45** существенно проще единственного ранее известного способа получения этого соединения, который заключается в бромировании бензотиадиазола избытком брома в присутствии железа в очень жестких условиях, которое протекает с неполной конверсией и сопряжено с трудностями при разделении смеси продуктов [136]. Независимо такой же метод предложен итальянскими исследователями [137]. Аналогичным способом получен ранее неизвестный 4,5,6,7-тетрабром-2,1,3-бензоселенадиазол **46** (Схема 24). Строение **42** (в виде сольвата с ДМСО), **45** и **46** доказано РСА (Рисунок 10).



Схема 24. Бромирование бензотиа- и селенадиазолов N-бромсукцинимидом в серной кислоте.



Рисунок 10. Слева направо: строение 4,5,6,7-тетрахлор-2,1,3-бензотеллурадиазола **42** (в виде 1 : 1 сольвата с ДМСО), 4,5,6,7-тетрабром-2,1,3-бензотиадиазола **45** и 4,5,6,7-тетрабром-2,1,3-бензоселенадиазола **46** по данным РСА.

Можно предположить, что в упаковке сольвата соединения **42** ДМСО играет роль нейтрального основания Льюиса (донора электронной пары) для образования нейтрального ДАК с халькогеновой связью Те...О, по аналогии с подобными структурами в других работах [22,59,138]. Такое предположение можно выдвинуть на основании многих схожих структурных параметров. Так, атом теллура стремится к расширению координационной сферы, заполняя с одной стороны координационное место атомом азота другого теллурадиазола, а с другой – атомом кислорода ДМСО, образуя при этом искаженное плоско-квадратное окружение. Расстояния Те...О равны 2.66 и 2.76 Å (Рисунок 10), в то время как расстояния Те...N не на много больше и равны 2.79 и 2.83 Å. Образование таких  $E_{2...N_2}$  (E = S, Se, Te) «квадратов» типично для халькогенадиазолов (см. раздел *1.2.2)* [21,101], и они появляются и в кристаллических структурах соединений **45** и **46**. Расстояние S...N в соединении **45** равно 3.14 Å, в соединении **46** расстояние Se...N равно 2.95 Å. Сумма Ван-дер-Ваальсовых радиусов для N и E атомов составляет 3.35 (E = S), 3.48 (E = Se) и 3.65 (E = Te) Å, для атомов O и Te – 3.49 Å [139]. Сумма ковалентных радиусов для N и E атомов составляет 1.76 (E = S), 1.91 (E = Se) и 2.09 (E = Te) Å, для атомов O и Te – 2.04 Å [140]. Все

связи длиннее суммы ковалентных радиусов, но короче суммы Ван-дер-Ваальсовых радиусов.

Теллурадиазол **42**, так же как и другие исследованные бензотеллурадиазолы претерпевает необратимое восстановление в условиях ЦВА, поэтому для сравнения акцепторной силы использованы значения потенциалов начала восстановления (onset potentials, E<sub>on</sub>). E<sub>on</sub> для теллурадиазола **42** составляет -0.63 В, для бензотеллурадиазола – 1.06 В, а для 4,5,6,7-тетрафторбензотеллурадиазола -0.72 В (Рисунок 11, Таблица 4).

Гетероцикл **45** в ДМФА подвергается квазиобратимому электрохимическому восстановлению при низких скоростях (<300 мВ·с<sup>-1</sup>) и обратимому восстановлению при более высоких скоростях развертки потенциала; **46** обратимо восстанавливается на всех скоростях развертки потенциала. Потенциалы восстановления  $E_{1/2} = -0.87$  и -0.79 В соответственно (Рисунок 11). В аналогичных условиях потенциалы восстановления бензотиа- и селенадиазолов составляют -1.42 и -1.28 В, и -1.03 и -0.93 В для тетрафторбензотиа- и селенадиазолов. Однако, потенциалы восстановления **45** и **46** практически равны потенциалам восстановления тетрахлорированных производных бензохалькогенадиазолов (-0.87 и -0.78 В для E = S и Se соответственно). Таким образом, расчет с базисом 6-31G(d) корректнее описывает тренд изменения СЭ при замене атомов галогенов (H < F < Cl ≈ Br ≈ I). Пик окисления, наблюдаемый даже при низкой скорости развертки потенциала, свидетельствует о том, что AP соединений **45** и **46** – достаточно долгоживущие частицы.



Рисунок 11. Циклические вольтамперограммы электрохимического восстановления 4,5,6,7-тетрабром-2,1,3-бензотиадиазола **45** (a), 4,5,6,7-тетрабром-2,1,3-бензоселенадиазола **46** (b) и 4,5,6,7-тетрахлор-2,1,3-бензотеллурадиазола **42** (c) в ДМФА, скорость развертки потенциала варьируется от 0.1 до 1.5 В/с.

Соединение	Е <sub>нач.</sub> / ДМФА, В	E <sub>1/2</sub> / ДМФА, В	СЭ, эВ
45	-0.79	-0.87	1.79
46	-0.71	-0.79	1.95
42	-0.63	-	1.90

Таблица 4. Потенциалы начала восстановления (Е<sub>нач.)</sub>, потенциалы восстановления (Е<sub>1/2</sub>) и сродство к электрону (СЭ) для соединений **45**, **46** и **42**.

Не смотря на обратимость пиков восстановления на ЦВА, В условиях потенциостатического электролиза в ДМФА наблюдается систематическое гидродебромирование соединений 45 и 46. Спектр ЭПР продуктов электролиза соединения 45 идентичен спектру АР архетипного бензотиадиазола (Рисунок 12), то есть продукту полного гидродебромирования (Схема 25). Потенциостатический электролиз соединения 46 при -1.0 В приводит к образованию смеси АР [46]<sup>-</sup> и его моногидродебромированого аналога, идентифицированных по спектру ЭПР, который представляет собой суперпозицию двух спектров с константами СТВ  $\alpha(2 \times {}^{14}N) = 5.06 \ \Gamma c$  для [46]<sup>--</sup> и  $\alpha({}^{14}N) = 5.44$ ,  $\alpha({}^{14}N) =$ 5.23 Гс для моногидродебромированого аналога.



Схема 25. Восстановление 4,5,6,7-тетрабром-2,1,3-бензотиадиазола **45**, 4,5,6,7тетрабром-2,1,3-бензоселенадиазола **46** и возможные продукты гидродебромирования.



Рисунок 12. Экспериментальный (вверху) и моделированный (внизу) ЭПР спектры продуктов электролиза соединений **45** (а) и **46** (b) при потенциале -1.0 В.

Таким образом, в согласии с расчетными данными замена фтора на хлор или бром усиливает акцепторные свойства молекулы, т.е. СЭ молекулы растет при снижении атомной электроотрицательности атомов заместителей. Данный контринтуитивный тренд можно гипотетически объяснить лучшей делокализацией заряда / спина в AP на полузанятой π-орбитали, в которую вносят значительный вклад атомные орбитали атомов галогенов. Соответственно, пространственное увеличение атомных орбиталей при увеличении радиуса атома ведет с пространственному увеличению молекулярной πорбитали, что и приводит к лучшей делокализации плотности неспаренного электрона в молекуле. Результаты этой части работы опубликованы в журнале ChemPhysChem [30]. Полученные результаты носят фундаментальный характер, а сделанные выводы могут быть распространены на другие π-акцепторные соединения. Так, например, при использовании замещенных бензохалькогенадиазолов в качестве акцепторных строительных блоков полисопряженных материалов для органической электроники, введение тяжелых атомов можно использовать для получения органических полупроводников с заданной шириной запрещенной зоны.

# 2.1.2 Синтез и свойства селенадиазолопиридинов

Существуют две изомерные гетероциклические системы: [1,2,5]селенадиазоло[3,4-*b*]и [3,4-*c*]пиридины (Схема 26). Известно 18 представителей [3,4-*b*]-сочлененной системы, не считая N-оксидов и комплексных соединений, и около 50 производных с сочленением [3,4-*c*] бициклической системы. Такая разница объясняется тем, что во втором случае в

42

молекуле доступны для модификации 4,7-положения (по аналогии c 2,1,3бензоселенадиазолом) шестичленного кольца, что открывает возможности построения линейных полисопряженных молекул для применения в органической электронике, аналогично тому, как применяются для этих целей 2,1,3-бензотиа- и селенадиазолы [141,142]. Таким образом, представляется интересным изучение халькогенадиазолопиридинов в контексте материаловедения. Аналогичные теллурадиазолы, сочлененные с пиридиновым кольцом, как и в случае с пиримидинами и пиразинами не известны.

Методами квантовой химии рассчитаны значения сродства к электрону для серии производных халькогенадиазолопиридинов (Таблица 5). Так, разница между изомерными [3,4-*b*] и [3,4-*c*]пиридинами составляет около 0.1 эВ в пользу [3,4-*c*]пиридинов (1.39 эВ против 1.49 эВ). Такая разница на практике вряд ли будет играть большую роль, по крайней мере в отношении выбора восстанавливающих реагентов. В терминах сродства к электрону архетипные селенадиазолопиридины примерно на 0.4 – 0.5 эВ сильнее как акцепторы, чем 2,1,3-бензоселенадиазол, сродство к электрону которого составляет около 1 эВ [12].

N N S		N Te
1.38	1.48	1.58
	N N Se	
1.30	1.39	1.48
Br N N N N N	Br N N Se	Br N N Te
1.69	1.78	1.87
	CN N N N Se	
2.12	2.20	2.23

Таблица 5. Значения сродства к электрону (эВ) для серии халькогенадиазолопиридинов, рассчитанные методом UB3LYP/6-31G(d).

Далее, учитывая данные предыдущего раздела, выбраны бромпроизводные [3,4-с] сопряженных систем (известно для E = Se [143]) и соответствующие нитрилы, неизвестные в литературе, но более привлекательные за счет большего сродства к электрону, и которые потенциально быть получены ИЗ бромпроизводных могут по аналогии с бензохалькогенадиазолонитрилами по реакции Розенмунда-Брауна [144]. Из полученных расчетных данных можно сделать вывод, что введение атома брома в пиридиновое кольцо повышает сродство к электрону на 0.3 эВ, а введение нитрильной группы на 0.7 эВ. Таким образом, можно контролировать потенциал восстановления молекул и создавать вещества с заданной акцепторной силой, занимающие с точки зрения акцепторных свойств промежуточное положение между бензопроизводными и диазабензопроизводными (пиримидинами и пиразинами, см. раздел 2.1.3 и 2.1.4).

Довольно мало известно о свойствах архетипных селенадиазолопиридинов. Помимо синтеза, впервые опубликованного довольно давно [46], опубликовано получение серии комплексов переходных металлов с селенадиазолопиридином 38 в качестве лиганда, опубликованное группой индийских исследователей [129]. Поэтому мы решили начать исследование халькогенадиазолопиридинов с архетипных соединений 38 и 49. Исходные диамины синтезированы по литературным методикам [145,146]. Селенадиазолы 38 и 49 синтезированы по модифицированным литературным методикам [46,129]. Модификация литературной методики позволила увеличить выход 49 с 11% до 33% (Схема 24). В частности, циклизация диамина 48 в селенадиазол 49 сопровождается образованием большого количества не идентифицированных побочных продуктов, причем при проведении процесса в растворе доля побочных процессов больше, и, соответственно, выходы ниже, тогда как проведение твердофазной реакции с последующей экстракцией продукта из твердой реакционной смеси даёт лучшие выходы. Можно предположить, что побочные процессы заключаются в окислении субстратов диоксидом селена, конкурирующим с циклизацией.

Соединения **38** и **49** устойчивы в ацетонитрильных растворах и в ТГФ по крайней мере в течение нескольких недель. В индивидуальном виде соединения **38** и **49** хранятся без изменения по крайней мере в течение нескольких месяцев.



Схема 26. Получение архетипных селенадиазолопиридинов 38 и 49.

Строение селенадиазолопиридина 49 определено методом РСА (Рисунок 13). Интересно, что в данном случае не образуются типичные супрамолекулярные ассоциаты [Se...N]<sub>2</sub>, как это происходит в кристалле соединения **38** [129], а также многих производных 1,2,5-селена- и особенно теллурадиазолов [101]. В полученной структуре одно из положений у атома селена в кристалле занимает пиридиновый атом азота, образуя халькогеновую связь Se...N. Длина этой халькогеновой связи составляет 2,79 Å, что меньше суммы Ван-дер-Ваальсовых радиусов (3.45 Å) [139] на 0,66Å. Таким образом, выстраивается плоская цепочка «голова к хвосту». В кристалле эти цепочки укладываются в стопки за счет  $\pi$ -стэкинга. Стопки, в свою очередь, располагаются перпендикулярно друг другу и связаны двумя другими, более длинными халькогеновыми связями Se...N между атомом селена и атомом азота селенадиазольного кольца с одной стороны (3.15 Å), и атомом азота и атомом селена с другой стороны (3,30 Å), а также водородной связи CH...N. Судя по расстояниям в упаковке 49, можно предположить, что пиридиновый азот образует более прочную халькогеновую связь с атомом селена, нежели атом азота селенадиазола. Этого можно ожидать, учитывая слабую σ-донорность атомов азота халькогенадиазолов. Отличие в упаковках 38 и 49 можно связать с различной стерической доступностью пиридинового атома азота: в 49 пиридиновый атом азота более доступен, чем в 38. В кристалле **49** расстояние N<sub>Pv</sub>...Se (2.79 Å) на 0.6 Å короче, чем в **38** (3.36 Å), что говорит о более прочном связывании. То есть в 38 близость пиридинового атома азота к пятичленному циклу мешает ему эффективно конкурировать за σ-дыру на атоме селена.



Рисунок 13. Фрагменты кристаллических упаковок селенадиазолопиридинов **38** [129] (слева) и **49** (справа).

Соединения **38** и **49** в условиях ЦВА претерпевают обратимое одноэлектронное восстановление при практически идентичных потенциалах около -1.1 В (Рисунки 14). Таким образом, введение одного атома азота в шестичленное кольцо снижает потенциал восстановления на 0.2 В (потенциал восстановления 2,1,3-бензоселенадиазола – -1.3 В). При этом положение атома азота в пиридиновом кольце практически не влияет на акцепторные свойства. Это вполне коррелирует с незначительной разницей в рассчитанном значении СЭ

двух изомеров. Второй пик восстановления в дианион около -1.9 В в обоих случаях необратим, причем в случае **38** вторая ступень восстановления сопровождается значительной пассивацией рабочего электрода.



Рисунок 14. Циклические вольтамперограммы соединений **38** (слева) и **49** (справа) в диапазоне 0 – -1.5 В при разных скоростях развертки потенциала, измеренные в ацетонитриле относительно насыщенного каломельного электрода.

С одной стороны невысокий потенциал восстановления в АР позволит использовать мягкие восстановители, с другой стороны потенциал необратимого восстановления в дианион может также оказаться относительно низким, что ограничит использование сильных восстановителей, таких как элементный калий.

Образование AP в условиях ЦВА подтверждено при помощи спектроскопии ЭПР (Рисунок 15). Спектры несколько уширены, что гипотетически можно объяснить спинорбитальным взаимодействием на селене. Константы СТВ (Гс) для AP **38**: 4.66 (N<sup>1</sup>), 5.59 (N<sup>3</sup>), 1.26 (N<sup>4</sup>), 1.17 (H<sup>5</sup>), 3.51 (H<sup>6</sup>), 4.32 (H<sup>7</sup>); для AP **49**: 4.78 (N<sup>1</sup>), 6.73 (N<sup>3</sup>), 0.69 (N<sup>5</sup>), 1.99 (H<sup>4</sup>), 1.13 (H<sup>6</sup>), 4.13 (H<sup>7</sup>). Отнесение констант СТВ гипотетическое, так как для корректного отнесения необходимы дополнительные квантово-химические расчеты констант СТВ.



Рисунок 15. Экспериментальный (внизу) и моделированный (вверху) Спектры ЭПР электрохимически генерированных АР соединений **38** (слева) и **49** (справа). Нумерация атомов дана по аналогии с нумерацией 2,1,3-бензоселенадиазола.

Показано, что в условиях химического восстановления поведение соединений 38 и 49 отличается от ранее изученных (аза)бензопроизводных, для которых восстановление приводит к образованию анион-радикалов того же молекулярного строения, что и исходные нейтральные молекулы. Так, при восстановлении 38 и 49 тиофенолятом калия в ацетонитриле реакционные растворы не содержат парамагнитных продуктов. В ТГФ растворы содержат парамагнитные продукты, но спектры ЭПР этих растворов гораздо проще, чем спектры электрохимически генерированных анион-радикалов, что указывает на иное строение парамагнитных частиц (Рисунок 16). Спектры содержат 5 линий с интенсивностей 1:2:3:2:1, ЧТО соответствует соотношением частице с ДВУМЯ эквивалентными ядрами со спином S = 1, вероятно атомами азота. Такими спектрами должны обладать анион-радикалы моноциклических 1,2,5-халькогенадиазолов, не содержащих спиновой плотности на иных парамагнитных ядрах на периферии молекулы. При восстановлении 38 и 49 элементным калием в ТГФ получены реакционные смеси, сложные спектры ЭПР которых сильно отличаются от спектров электрохимически генерированных анион-радикалов и достоверно не моделируются одной парамагнитной частицей. Таким образом, можно предположить, что в результате восстановления тиофенолятом калия или элементным калием происходят некие ранее не описанные превращения производных 1,2,5-халькогенадиазолов. Попытки выделения продуктов реакций не привели к успеху.



Рисунок 16. Спектры ЭПР реакционных растворов при восстановлении соединений **38** (слева) и **49** (справа) тиофенолятом калия в присутствии 18-краун-6.

Бромзамещенные производные селенадиазолопиридинов **54** и **57** синтезированы из аминобромнитропиридинов **53** и **56** восстановлением нитрогруппы и последующей циклизацией диаминов диоксидом селена (Схема 27) [49,142,145–148]. Литературные методики восстановления соединений **52** и **55** до диаминов с помощью хлорида олова воспроизвести не удалось [145], поэтому предложена новая методика восстановления **52** и **55** с использованием дитионита натрия. Также по литературной методике получен 4,7-дибром[1,2,5]селенадиазоло[3,4-*c*]пиридин **51** [142].

Попытки замещения брома в селенадиазолопиридинах **54** и **57** по реакции Розенмунда-Брауна с цианидом меди (I) по аналогии с бензохалькогенадиазолонитрилами [144] приводят к осмолению реакционных смесей. По-видимому, в процессе реакции происходит раскрытие гетероцикла и дальнейшая деградация субстрата. При взаимодействии диаминобромпиридинов **53** и **56** с CuCN, последние не вступают в реакцию Розенмунда-Брауна в типичных условиях (ДМФА, 150°С) и возвращаются в неизменном виде. Это потенциально можно объяснить сниженной за счет донорного эффекта аминогрупп способностью к окислительному присоединению этих бромпиридинов к атому меди с разрывом связи C-Br, либо конкурентной хелатирующей координацией к атому меди диаминного фрагмента. Поэтому цианогруппа вводилась на стадии аминонитропиридинов: при взаимодействии **55** с CuCN образуется аминонитропиридинкарбонитрил **58** с выходом 62%. При взаимодействии **52** с CuCN в ДМФА целевой нитрил идентифицирован массспектрометрически, однако выделить его из реакционной смеси не удалось.

Карбонитрил **58** восстановлен водородом на палладии при атмосферном давлении в диамин **59** с выходом 93%. Далее полученный диамин циклизовали в целевой селенадиазол **60** диоксидом селена в этаноле. Поскольку полученный диамин **59** быстро деградирует на воздухе, синтез целевого селенадиазола **60** может быть выполнен без выделения первого.



Схема 27. Получение селенадиазолопиридинов 51, 54, 57 и 60.

Структуры селенадиазолов **54** и **57** подтверждены методом РСА (Рисунок 17). Упаковки обоих соединений похожи: молекулы образуют димеры посредством супрамолекулярных синтонов [Se...N]<sub>2</sub>, построенных на халькогеновых связях Se...N, типичных для халькогенадиазолов [101], наблюдается  $\pi$ -стэкинг и водородные связи (длины связей больше суммы ковалентных радиусов и меньше суммы Ван-дер-Вальсовых радиусов). Основные отличия заключаются в образовании второй халькогеновой связи атомом селена: в случае **54** образуется халькогеновая связь Se...N<sub>Py</sub> с пиридиновым атомом азота соседней молекулы; в случае **57** образуется халькогеновая связь Se...Br с атомом брома соседней молекулы, а пиридиновый атом азота участвует только в образовании слабых водородных связей СН...N. Такая разница, возможно, обуславливается стерическими затруднениями: как и в случае селенадиазолопиридинов **38** и **49**, в молекуле **54** пиридиновый атом азота более доступен для образования халькогеновая связь, а в **57** пиридиновый атом азота не доступен и вместо него вторая халькогеновая связь образуется с атомом брома.



Рисунок 17. Структуры селенадиазолов 54 (слева) и 57 (справа)

49

Соединения **51**, **54**, **57** и **60** в условиях ЦВА претерпевают обратимое одноэлектронное восстановление при потенциалах -0.69, -0.84, -0.90 и -0.66 В, соответственно (Рисунок 18). Таким образом, введение акцепторных заместителей снижает потенциал восстановления на 0.2 – 0.4 В относительно **38** и **49**. При этом изомерия положения таких заместителей, как показано на примере соединений **54** и **57**, практически не влияет на акцепторные свойства. Второй пик восстановления при потенциалах от -1.69 до 1.95 В во всех случаях необратим и относится к восстановлению в дианион с последующим гидродебромированием или разложением продуктов восстановления.



Рисунок 18. Циклические вольтамперограммы соединения **51** (слева, сверху), **54** (справа, сверху), **57** (слева, снизу) и **60** (справа, снизу), в диапазоне 0 – -1.5 В при скоростях развертки потенциала 0.1 – 2.1 В/с, измеренные в ДМФА относительно насыщенного каломельного электрода.

Для данных соединений потенциал необратимого восстановления в дианион также может оказаться относительно низким для использования сильных восстановителей, как в случае соединений **38** и **49**. Но невысокий потенциал восстановления в AP позволит использовать мягкие восстановители.

### 2.1.3 Синтез и свойства халькогенадиазолопиримидинов

Согласно квантово-химическим расчетам (Таблица 2) введение второго атома азота в (халькогенадиазолопиразины шестичленный цикл И пиримидины) позволяет сравнении дополнительно повысить сродство к электрону В с халькогенадиазолопиридинами. В литературе известны 15 селенадиазолопиримидинов, при этом все известные соединения этого ряда содержат донорные заместители: амино-, гидрокси-, алкильные группы. Архетипный селенадиазолопиримидин и его производные с акцепторными заместителями не известны. Тиадиазолопиримидинов известно несколько больше (около 180), но архетипные тиадиазолопиримидин и его более акцепторные аналоги также не известны. Теллурадиазолопиримидины не известны вовсе. Поэтому синтез [1,2,5]халькогенадиазоло[3,4-*d*]пиримидинов архетипных производных И ИХ с акцепторными заместителями остается актуальной задачей.

Предположительно, целевые халькогенадиазолопиримидины могут быть получены из соответствующих 1,2-диаминов циклизацией различными источниками халькогенов (Схема 28). 4,5-Диамино-6-хлорпиримидин 61 и 4,5-диаминопиримидин 62 получены по литературным методикам [149–152]. При взаимодействии диаминов 61 и 62 с SOCl<sub>2</sub>, SeOCl<sub>2</sub> или SeO<sub>2</sub>, в качестве основных продуктов идентифицированы известные в литературе 7гидрокси[1,2,5]халькогенадиазоло[3,4-*d*]пиримидины **67** и **68** [153,154] – продукты замещения хлора или водорода на кислород в [1,2,5]халькогенадиазоло[3,4-*d*]пиримидинах 63-66. Наиболее вероятно, что источником кислорода является вода, которая выделяется в качестве второго продукта при использовании кислородсодержащих источников халькогенов. Крайняя подвижность атома хлора в целевом соединении отмечалась в литературе [155]. Несколько более удивительным оказалось то, что при попытке синтеза неизвестных до сих пор архетипных халькогенадиазолопиримидинов 65 и 66 также идентифицируются в качестве основных продуктов 7-гидроксипроизводные – продукты формального викариозного замещения атома водорода в 7-м положении. При взаимодействии диамина 61 с тетрахлоридом селена получен твердый продукт, визуально подходящий под описание аналогичных соединений (твердый оранжевый порошок), содержащий единственный сигнал в спектре ПМР, однако попытки дальнейших манипуляций с полученным продуктом приводят к разложению вещества. Как отмечено выше, архетипные соединения данного типа и их производные с акцепторными группами, релевантные настоящей работе не известны. По-видимому, для получения стабильных представителей данных гетероциклических систем наличие донорных заместителей строго необходимо.



Схема 28. Попытка получения ряда халькогенадиазолопиримидинов **63–66**, приводящая к образованию халькогенадиазолопиримидинов **67** и **68**.

Монокристалл соединения **68** охарактеризован РСА. Молекула **68** подвержена таутомерии и в кристалле существует в NH-таутомерной форме (Рисунок 19). В кристалле образуются типичные для халькогенадиазолов [101] сокращенные межмолекулярные контакты (халькогеновые связи) Se...N (2.95-2.97 Å), формирующие четырехугольник [Se...N]<sub>2</sub>, и сокращенные контакты Se...N (3.05 Å) с атомом азота пиримидинового кольца, длины которых меньше суммы Ван-дер-Ваальсовых радиусов (3.45 Å) [139] на 0,50 Å и 0,40 Å, соответственно. Помимо этого, присутствуют межмолекулярные водородные связи между кислородом одной молекулы и протонами другой.



Рисунок 19. Структура NH-таутомерной формы халькогенадиазолопиримидина **68**, полученная методом PCA.

#### 2.1.4 Синтез и свойства [1,2,5]селенадиазоло[3,4-b]пиразин-5,6-дикарбонитрила

Как показано в начале данного раздела, наибольшее сродство к электрону может быть получено комбинацией нескольких инструментов молекулярного дизайна: введением атомов азота в шестичленный цикл и акцепторных заместителей (Таблица 2). Повышая сродство к электрону, мы переходим от халькогенадиазолопиридинов к халькогенадиазолопиразинам. Наибольшим сродством к электрону среди теоретически изученных соединений должны обладать дицианохалькогенадиазолопиразины.

В литературе по данным SciFinder известно около 200 тиадиазолопиразинов, включая протяженные сопряженные системы. Более того, В отличие OT халькогенадиазолопиримидинов, тиадиазолопиразины с акцепторными известны заместителями (Cl, Br, фенил, 2-/4-пиридил, CN), поэтому с точки зрения синтеза производные халькогенадиазолопиразинов более перспективны акцепторные чем производные халькогенадиазолопиримидинов, которые, как показано выше, легко вступают в различные побочные процессы, такие как реакции нуклеофильного замещения заместителей. Селенадиазолопиразины также известны, но малоизучены. Первые примеры [1,2,5]селенадиазоло[3,4-b]пиразинов, включая архетипный, получены в 2015 году в Лаборатории Полисераазотистых Гетероциклов ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН под руководством О.А. Ракитина [53]. Всего известно около 8 селенадиазолопиразинов. Вместе с тем селенадизолопиразины весьма интересны в контексте обсуждаемых приложений. Теллуровые аналоги селенадиазолопиразинов не известны.

Для получения 1,2,5-селенадиазоло[3,4-*b*]пиразин-5,6-дикарбонитрила **70** из 2,3диаминопиразинкарбодинитрила **69** использовано два реагента гетероциклизации: диоксид селена и оксидихлорид селена (Схема 29). В первом случае целевое вещество образуется с неудовлетворительным выходом – 20%. Для повышения выхода предложено использовать оксидихлорид селена, в результате чего выход продукта реакции увеличился до 68%. Диоксид селена является распространенным окислителем в органических реакциях, что может обуславливать протекание наряду с гетероциклизацией побочных окислительных реакций. Оксихлорид селена обладает гораздо менее выраженными окислительными свойствами, что предположительно уменьшает возможность побочных процессов и приводит к более высокому выходу. Чистота продукта реакции подтверждена элементным анализом.



Схема 29. Получение 1,2,5-селенадиазол[3,4-b]пиразин-5,6-дикарбонитрила 70.

Строение вещества **70** доказано рентгеноструктурным анализом (Рисунок 20). В данном случае типичные супрамолекулярные ассоциаты [Se...N]<sub>2</sub> не образуются, как это происходит в кристаллах многих производных 1,2,5-селена- и особенно теллурадиазолов. В данной структуре основным структурообразующим контактом выступает халькогеновая связь Se...N между нитрильной группой одной молекулы и атомом селена другой, образуя цепочку. Длина этой связи равна 3.07 Å, что меньше суммы Ван-дер-Ваальсовых радиусов (3.45 Å) [139] на 0,33Å. Такие цепочки связаны между собой T-стэкингом, где частично отрицательно заряженные атомы азота двух гетероциклических колец координируются к  $\pi$ -дырам (см. раздел 2.2.1) этих колец в другой молекуле.



Рисунок 20. Строение 1,2,5-селенадиазоло[3,4-b]пиразин-5,6-карбонитрила **70** по данным PCA.

С помощью электронной спектроскопии поглощения показано, что концентрация **70** в растворе падает со временем (Рисунок 21), причем этот процесс происходит даже в инертных условиях, что исключает возможность гидролиза. При этом в эфирных растворителях, таких как ТГФ или диметоксиэтан, такое разложение происходит заметно быстрее чем в ацетонитриле. Методами РСА и ХМС удалось идентифицировать некоторые продукты трансформации — диаминопиразиндикарбонитрил и элементный селен. Предположительно, источником протонов в данном случае служит растворитель. Предварительные фотохимические эксперименты показали, что реакция ускоряется на

свету, а в темноте растворы в эфирных растворителях сохраняют концентрацию по крайней мере в течение недели. Более того, аналогичные трансформации претерпевают и некоторые другие селенадиазолы, в частности другие селенадиазолопиразины, что важно учитывать при работе с ними. Стоит отметить, что этот процесс не вызывает сложностей при сравнительно быстрой работе на препаративной шкале, однако может повлиять на длительные эксперименты, например, при долгих выдержках или при медленном выращивании кристаллов. С учетом этих данных методику синтеза соединения **70** оптимизировали, проводя реакцию в темноте, что позволило повысить выход реакции до 86%.



Рисунок 21. Деградация 1,2,5-селенадиазоло[3,4-*b*]пиразин-5,6-дикарбонитрила **70** в ацетонитриле (сверху) и ТГФ (снизу).

На ЦВА-кривых раствора соединения **70** в области потенциалов от 0.5 до -1.4 В наблюдаются два обратимых пика (1С и 2С) (Рисунок 22), соответствующие последовательному одноэлектронному восстановлению **70** в АР [**70**]<sup>-</sup> (1С) и в дианион [**70**]<sup>2-</sup> (2С) (Схема 30). Пик окисления (1А), наблюдаемый даже при низкой скорости развертки потенциала (0,1 В/с), свидетельствует, что [**70**]<sup>-</sup> – достаточно долгоживущая частица. Потенциал пика восстановления соединения **70** – -0.022 В. Этот потенциал один из самых низких потенциалов восстановления среди всех ранее исследованных халькогенадиазолов.

Данный потенциал сравним с потенциалом восстановления 4,7-бис(дицианометилен)-4,7дигидро-2,1,3-бензоселенадиазола ([1,2,5]селенадиазоло-TCNQ) – +0.04 В [156]. Это говорит о том, что соединение **70** очень сильный акцептор электронов.



Схема 30. Восстановление 1,2,5-селенадиазоло[3,4-b]пиразин-5,6-карбонитрила 70.



Рисунок 22. Циклическая вольтамперограмма электрохимического восстановления 1,2,5-селенадиазоло[3,4-b]пиразин-5,6-карбонитрила **70** в ацетонитриле, скорость развертки потенциала варьируется от 0.1 до 1.5 В/с.

При электрохимическом восстановлении соединения **70** на потенциале первого катодного пика измерен спектр ЭПР соответствующего анион-радикала с константами СТВ на трех парах эквивалентных ядер N  $\alpha$ (<sup>14</sup>N x 2) 3.75, 2.95 и 0.34 мТ (Рисунок 23). Константы СТВ, рассчитанные для анион-радикала [**70**]<sup>--</sup> методом DFT/UB3LYP/6-31G(d),  $\alpha$ (<sup>14</sup>N<sub>1</sub>) = 4.12 и  $\alpha$ (<sup>14</sup>N<sub>2</sub>) = 3.19,  $\alpha$ (<sup>14</sup>N<sub>3</sub>) = 0.39 мТ, близки к экспериментальным значениям. На потенциале второго пика восстановления каких-либо изменений формы сигналов ЭПР не отмечено.



Рисунок 23. Спектр ЭПР анион-радикала [70]<sup>-</sup> в ДМФА, черным цветом – экспериментальный, синим цветом – моделированный.

При попытке синтеза аналогичного теллурадиазолопиразина целевое вещество не обнаружено. Наблюдается сильное осмоление реакционной смеси и единственным идентифицированным продуктом является обнаруженный в минорном количестве комплекс **71** тетрахлорида теллура с исходным диамином (Схема 31). Подобные комплексы известны в литературе [157,158]. Структура комплекса подтверждена рентгеноструктурным анализом для сольвата с пентаном (Рисунок 24).



Схема 31. Получение комплекса 71 тетрахлорида теллура с исходным диамином 69.



Рисунок 24. Строение сольвата комплекса **71** тетрахлорида теллура и 2,3-диамино-2,6дицианопиразина **69** с пентаном по данным PCA.

Описанные в этом разделе результаты на основании экспериментальных и теоретических данных демонстрируют возможность тонкой настройки акцепторной силы производных 1,2,5-халькогенадиазолов. Потенциалы восстановления изменяются в диапазоне от -1.42 В для 2,1,3-бензотиадиазола до -0.02 В для селенадиазола **70**, что должно позволить варьировать восстановители с различными потенциалами окисления и за счет этого вводить различные катионы при построении гетероспиновых систем на основе AP халькогенадиазолов.

#### 2.1.5 Получение анион-радикальных солей

Соединение 70 химически восстановлено с помощью двух восстановителей: тиофенолята калия и дитионита натрия (Схема 32). 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. В то время как тиофенолят калия образует дифенилдисульфид, который остается в реакционной смеси, и при выделении анион-радикальной соли это необходимо учитывать. Следует отметить, что производные 1,2,5-халькогенадиазола могут реагировать с тиофенолятом калия двумя способами, включающими либо восстановление, либо донорно-акцепторную координацию к халькогену. Так, взаимодействие тиофенолята с 3,4-дициано-1,2,5селенадиазоом (сродство к электрону – 1.94 эВ) приводит к донорно-акцепторному комплексу с частичным переносом заряда с аниона на гетероцикл [14]. В тех же условиях тиадиазолотиадиазол 1 (сродство к электрону – 2.19 эВ) восстанавливается до анионрадикала [159]. Соединение 70, обладая еще большим сродством к электрону (3.12 эВ), очевидно, реагирует по второму пути.



Схема 32. Восстановление селенадиазола 70.

Строение полученных соединений **72** и **73** подтверждено методом РСА и значительно отличается, несмотря на минимальное отличие в составе солей – замену калия на натрий (Рисунок 25). В случае с тиофенолятом калия получены две кристаллические структуры: индивидуальной соли и ее сольвата с ТГФ. Методом РФА подтверждено, что при быстром осаждении образуется несольватированная фаза анион-радикальной соли **72** (Приложение 2), а при медленной кристаллизации образуется сольватированная фаза. Наличие растворителя в кристаллической упаковке не изменило упаковочный мотив анион-радикальной соли. В обоих случаях образуется  $\pi$ -димер с коротким межплоскостным расстоянием 3.18 Å. Ранее аналогичные  $\pi$ -димеры с межплоскостным расстоянием 3.25 Å были обнаружены только для соли [ТДАЕ]<sup>2+</sup>[1]<sup>-2</sup>, (ТДАЕ – тетракис(диметиламино)этилен) [76]. Со стороны атомов азота к димерам координируются катионы [К(18-краун-6)]<sup>+</sup>. Димеры **72**<sub>2</sub> между собой связаны слабыми водородными связями. Таким образом, основной мотив - цепочки из димеров **72**<sub>2</sub>. В не сольватированной структуре эти цепочки связаны между собой контактами Se...NC (3.25 Å) и образуют слои, тогда как в структуре сольватированой ТГФ эти цепочки разделены молекулами ТГФ (Приложение 1).

Структура натриевой соли **73** значительно отличается от структуры калиевой соли **72**. В отличии от кристаллов **72** в данном случае не образуется π-димеров (Рисунок 25). Вместо этого формируются параллельные бесконечные цепочки чередующихся катионов и анионов, а молекулы ТГФ заполняют пространство между цепочками. Такое строение типично для солей 1,2,5-халькогенадиазолидилов с инкапсулированными в краун-эфир катионами щелочных металлов [60,159,160].



Рисунок 25. Структуры анион-радикальных солей 72 (слева) и 73 (справа). Атомы водорода опущены для большей наглядности.

Соли 72 и 73 ЭПР-активны в растворе, спектры ЭПР в ТГФ идентичны спектру электрохимически генерируемого анион-радикала в ДМФА (Рисунки 23 и 26). В твердом состоянии соль 72 диамагнитна из-за образования  $\pi$ -димеров. Такое поведение очень похоже на поведение соли [ТДАЕ]<sup>2+</sup>[1]<sup>-</sup><sub>2</sub>, которая является ЭПР неактивной в твердом

состоянии и ЭПР активной в растворе из-за быстрой диссоциации  $\pi$ -димеров [76]. Магнитные свойства солей исследованы в интервале температур 2–300 К с помощью SQUID-магнитометрии в сочетании с расчетами DFT и CASSCF. В соответствии с данными ЭПР соль **72** является диамагнитной на всем диапазоне температур. Эффективный магнитный момент ( $\mu_{эф\phi} = \sqrt{8\chi T}$ ) соли **73** остается постоянным в интервале температур 300–25 К и снижается при температуре ниже 25 К (Рисунок 27). Это свидетельствует о парамагнитном поведении с очень слабыми антиферромагнитными взаимодействиями. При комнатной температуре  $\mu_{эф\phi} = 1.49 \mu_B$ , что заметно ниже 1.73  $\mu_B$ , расчетного значения для парамагнитных частиц с S = ½ и g = 2, и это может быть связано с частичным окислением анион-радикальной соли при хранении/пробоподготовке соли.



Рисунок 26. ЭПР спектры соединения **73**. Слева: экспериментальный спектр в растворе ТГФ (черным) и модулируемый (синий). Справа: ЭПР спектр в твердом теле.



Рисунок 27. Температурная зависимость χ для соли 72 (слева) и μ<sub>эфф.</sub> для соли 73 (справа).

Результаты данного раздела опубликованы в международном журнале New Journal of Chemistry [27]. Полученные данные открывают дальнейшие перспективы к получению в

кристаллическом состоянии других АР азабензоселенадиазолов, причем не только гомоспиновых, но и гетероспиновых, поскольку крайне низкий потенциал восстановления позволяет использовать разнообразные восстановители. Однако при попытках использования в качестве восстановителя сэндвичевые комплексы переходных металлов, таких как декаметилферроцен (FeCp $^*_2$ ), ванадоцен (VCp $_2$ ) и рутеноцен (RuCp $_2$ ), целевых продуктов обнаружено не было. Единственный идентифицированный методом РСА продукт взаимодействия с FeCp<sup>\*</sup><sub>2</sub> – сокристалл 74 селеноцианата декаметилферроцения и продукта конденсации диамина 69 (продукта раскрытия гетероцикла 70) с ТГФ (Рисунок 28). Образование такого продукта может указывать на возможный механизм распада соединения 70 в эфирных растворителях. Гипотетически, в условиях мономолекулярного распада 70, вторым продуктом может быть соответствующий динитрен, который либо отрывает протон от растворителя, либо внедряется по какой-либо связи. Роль FeCp<sup>\*</sup><sub>2</sub> и механизм образования селенацианат-иона в данном случае не ясны.



Рисунок 28. Структура продукта формальной конденсации 2,3-диамино-5,6дицианопиразина с тетрагидрофураном, выделенный в виде сокристалла 74 с селеноцианата декаметилферроцения. Атомы водорода опущены для большей наглядности.

Таким образом, свойства соединения **70** в условиях химического восстановления разнообразнее свойств ранее изученных бициклических халькогенадиазолов **1**, селенадиазолотиадиазола, тиадиазолопиразина, бензохалькогенадиазолов, которые не раскрываются при восстановлении разнообразными восстановителями (тиофенолят калия, элементный калий, сэндвичевые комплексы переходных металлов). По-видимому, увеличение СЭ открывает новые реакционные маршруты взаимодействия с восстановителями и растворителями.

При восстановлении 5,6-дифенил-1,2,5-селенадиазоло[3,4-b]пиразина 75 элементным калием в присутствии 18-краун-6 получена AP соль [K(18-краун-6)]<sup>+</sup>[75]<sup>-</sup>(76) (Схема 33). Аналогично соли 72, в кристалле соли 76 образуются  $\pi$ -димеры с межплоскостным расстоянием 3.34 Å, а кристаллическая фаза обладает подобным упаковочным мотивом: катион –  $\pi$ -димер – катион (Рисунок 29). Объемные фенильные заместители мешают образованию контактов Se...N, поэтому димеры 76<sub>2</sub> связаны между собой только водородными связями. В противоположность соединению 70, селенадиазол 75 не восстанавливается дитионитом натрия, что объясняется меньшим сродством к электрону и, соответственно, большим потенциалом восстановления (-0.75 В для 75 против -0.02 В для 70) [161]. Соль 76 ЭПР-активна в растворе (Рисунок 29). В твердом состоянии соль 76 диамагнитна из-за образования  $\pi$ -димеров. Константы СТВ на <sup>14</sup>N: 0.261 (2N), 0.387 (2N).



Схема 33. Восстановление селенадиазола 75.



Рисунок 29. Слева: структура анион-радикальной соли **76** по данным РСА. Атомы водорода опущены для большей наглядности. Справа: ЭПР спектр анион-радикальной соли **76** в ТГФ (экспериментальный спектр – черным цветом, моделированный – синим).

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. Вместе с тем это также может приводить к проявлению ранее неизвестной реакционной способности

гетероциклов и / или их AP, например раскрытию гетероцикла в условиях одноэлектронного восстановления и реакциям с молекулами растворителя. С одной стороны, это может осложнить получение AP солей и работу с ними и потребовать более тщательного подбора условий получения AP солей. С другой стороны, в будущем это может обогатить химию 1,2,5-халькогенадиазолов.

# 2.1.6 Получение комплексов с переносом заряда

Комплексы с переносом заряда (КПЗ) – это еще один пример проявления лакцепторных свойств 1,2,5-халькогенадиазолов. В отличии от анион-радикалов здесь происходит частичный перенос заряда с ВЗМО донора на НВМО акцептора, что приводит к гибридизации МО с образованием молекулярного комплекса. Ранее были получены первые примеры КПЗ халькогенадиазолов 1 и 24 с тетратиа $\phi$ ульваленом (TT $\Phi$ ) 23, которые показали умеренную проводимость и фотопроводимость (увеличение проводимости под действием света) [88]. В рамках настоящей работы получена серия новых КПЗ с ТТФ 23 и БЭДТ-ТТФ (бис(этилендитио)тетратиафульвален) 86. как часто используемыми органическими донорами заряда в комплексах с переносом заряда. В качестве акцепторов выбраны халькогенадиазолы с различным сродством к электрону (Схема 34) [22,42,162– 164]. Комплексы 81–85 с ТТФ получены медленным упариванием растворов компонентов в хлороформе. В случае с БЭДТ-ТТФ комплексы получали двумя способами: быстрым осаждением, в результате чего получен КПЗ 87 с соотношением 1:1 (элементный анализ), и медленным испарением, в результате чего образуется КПЗ 88 с соотношением 1:2 (РСА, РФА, Приложение 3,4). Комплексы 81 и 85 в индивидуальном виде выделить не удалось, по данным элементного анализа и РФА (Приложение 4) образуется смесь исходных реагентов и продукта.

Структуры комплексов **81–85** и **88** подтверждены методом РСА (Рисунок 30, Приложение 3). Кристаллические структуры комплексов представляют собой слои из доноров и акцепторов, связанных  $\pi$ -стэкингом. В **82** слои содержат чередующиеся бесконечные ленты TTF и ленты расположенных «голова к хвосту» молекул **77** с контактами S...N, равными 3.12 и 3.39 Å (сумма Ван-дер-Ваальсовых радиусов равна 3.40 Å [139]); межслоевые расстояния равны 3.27-3.39 Å. В комплексе **83** бесконечные ленты TTФ и соединения **78** образуют  $\pi$ -стопки с межслоевым расстоянием 3.21-3.42 Å. Ленты **78** состоят из пар гетероциклов, образующих квадраты [Se...N]<sub>2</sub> с межмолекулярными контактами 2.84 и 2.89 Å. В комплексе **84** молекулы в соседних  $\pi$ -стопках наклонены друг относительно друга на 53°. Молекулы донора и акцептора чередуются в стопках и слоях, а межслоевые расстояния составляют 3.41–3.55 Å. Между атомом S соединения **79** и атомом

F из соседней стопки наблюдается сокращенный контакт, равный 3.08 Å (сумма ВдВ радиусов равна 3.30 Å [139]). В комплексе **85** молекулы в соседних  $\pi$ -стопках наклонены друг относительно друга на 30° с небольшим смещением соседних молекул. Межплоскостные расстояния в стопках равны 3.37-3.40 Å. Упаковка комплекса **88** с бесконечными лентами БЭДТ-ТТФ и соединения **24** аналогична упаковке ранее исследованного комплекса между ТТФ и **24** [88]. Молекулы **24** образуют цепочки за счет контактов [Te...N]<sub>2</sub> 2.68 Å. Межслоевые расстояния в этом комплексе равны 2.93-3.22 Å, что немного короче, чем в комплексе соединения **24** с ТТФ [88]. Во всех структурах наблюдаются многочисленные водородные связи гетероциклов с протонами ТТФ или БЭДТ-ТТФ. В комплексе **81** структура значительно сложнее.  $\pi$ -Стопка формируется из чередующихся молекул гетероцикла **70** и молекул ТТФ **23**, с межплоскостным расстоянием 3.18–3.37 Å. Такие стопки связаны между стопками расположены дополнительные молекулы **23**, образующие халькогеновые связи между атомом Se и двумя атомами S.



Схема 34. Синтез комплексов с переносом заряда на основе ТТФ/БЭДТ-ТТФ и гетероциклов 24, 70, 77–80.





Рисунок 30. Структуры полученных комплексов с переносом заряда 81-85, 88.

Газофазные структуры комплексов 82-85, 88 оптимизированные методом DFT B97-D3 по строению близки структурам полученным по данным РСА (Приложение 5). Структура комплекса 81 не оптимизировалась, для расчетов использовалась экспериментальная геометрия по данным РСА. Согласно расчетам, перенос заряда с  $TT\Phi/БЭДТ-TT\Phi$  на халькогенадиазолы изменяется от 0.04 е в соединении 84 до 0.35 и 0.36 е в соединениях 85 и 88, соответственно, и 0.41 е в соединении 81. Данные величины сравнимы с переносом заряда в комплексах 1 и 24 (0.24 и 0.39 е, соответственно) [88]. Величина переноса заряда коррелирует со СЭ выбранных акцепторов. Энергия связывания Ес в этих комплексах варьируется от 13.9 до 45.9 ккал моль-1 (Таблица 6). QTAIM-анализ показал критические точки связывания между фрагментами донора и акцептора во всех комплексах (Приложение 5), характеризующися низкими значениями электронной плотности  $\rho_c$  и ее Лапласиана  $\nabla^2 \rho_c$  (Таблица 6). Эти значения находятся в том же диапазоне, что и для комплексов теллурадиазола 24 с различными анионами [23,24,60,109] и соответствуют преимущественно электростатическому взаимодействию.

10	<u>^</u>	Е <sub>с</sub> , ккал моль <sup>-1</sup>		QTAIM дескрипторы		
Комплекс Р	PCA r(C=C), Å		П3, ē	$\rho_c, e \cdot a_o^{-3}$	$\nabla^2\rho_c,e{\cdot}a_o^{-5}$	$ V_c /G_c$
81	1.384	-	0.41	-	-	-
82	1.355, 1.353	15.7	0.13	0.005-0.009	0.016-0.025	0.685-0.764
83	1.335, 1.326	30.4	0.29	0.005-0.011	0.017-0.029	0.681-0.857
84	1.343	13.9	0.04	0.004-0.008	0.014-0.021	0.670-0.785
85	1.347	31.2	0.35	0.005-0.009	0.017-0.023	0.656-0.812
88	1.350	45.9	0.36	0.003-0.012	0.014-0.039	0.605-0.867

Таблица 6. Длинна связи C=C в ТТФ/БЭДТ-ТТФ, DFT-расчеты энергии связывания (E<sub>c</sub>), полученные методом B97-D3/def2-tzpv, перенос заряда (ПЗ) между донором и акцептором

и QTAIM дескрипторы (электронная плотность  $\rho_c,$  ее Лапласиан  $\nabla^2\rho_c$  и абсолютные

# значения отношений плотностей потенциальной (V<sub>c</sub>) и кинетической (G<sub>c</sub>) энергии в критических точках связи) для комплексов **81-85**, **88**.

В 0,1 М хлороформных растворах комплексов **82-85** в спектрах УФ-видимой области наблюдается новая широкая длинноволновая полоса поглощения ( $\lambda_{max}$  около 550 нм для **82** и **84**, 600 нм для **83** и 750 нм для **85**) в УФ-видимых спектрах по сравнению со спектрами отдельных компонентов (Рисунок 31), которая вызвана возбуждением электронов с ВЗМО ТТФ на НВМО халькогенадиазола, т.е. является полосой переноса заряда. При разбавлении до 0,05 М новая полоса исчезает в спектрах **84**, а при дальнейшем разбавлении и в спектрах комплексов **82**, **83** и **85**. Это указывает на то, что комплексы **82–85** слабо связаны в растворе. Комплекс **81** в растворе не содержит длинноволновой полосы переноса заряда в области 400-1000 нм при концентрации 5·10<sup>-3</sup> М, однако при концентрации 0.02 М наблюдаются новые полосы поглощения  $\lambda_{max} = 583$  нм и в ближней ИК области ( $\lambda_{max} > 1000$  нм). Для комплексов **87** и **88** измерения не проводились ввиду низкой растворимости компонентов.



Рисунок 31. УФ-видимые спектры 0.1 М растворов комплексов в хлороформе (снизу) и ацетонитриле (сверху) для ТТФ (красная линия), гетероциклов **70** (сверху), **77-80** (спектры A-D, соответственно; черные линии) и их смесь при 0.1 М и 0.05 М концентрации (синяя сплошная и пунктирная линии, соответственно).

В тонких поликристаллических пленках комплексы **82–84** и **87** демонстрируют низкую проводимость (10<sup>-10</sup> – 10<sup>-7</sup> См·см<sup>-1</sup>) в диапазоне -20 – 20 В, незначительно повышающуюся при облучении белым светом. Основная причина низкой проводимости, по-видимому, заключается в низкой стабильности поликристаллических пленок, которые распадаются на отдельные компоненты в течение нескольких дней при комнатной температуре, и даже при быстрой пробоподготовке и немедленном измерении демонстрируют низкую проводимость.

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

## 2.2 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 [96]. Как правило образование халькогеновых связей ассоциируют с существованием на атоме халькогена областей локального положительного электростатического потенциала σ-дырами (см. раздел 1.2.2). Образование донорно-акцепторных комплексов посредством халькогеновой связи интересно с точки зрения молекулярного распознавания, сенсорики, транспорта анионов, инженерии кристаллов и органокатализа. Участие 1,2,5халькогенадиазолов в образовании таких комплексов открыто недавно в Лаборатории Гетероциклических Соединений и пока слабо изучено [14]. В настоящее время формализм молекулярного электростатического потенциала (МЭП) [165,166] широко используется для оценки способности молекул образовывать супрамолекулярные аддукты. Несмотря на то, что этот метод дает представление только о электростатике и полностью игнорирует перенос заряда и дисперсионные компоненты вторичных связывающих взаимодействий, он эффективен для выполнения грубых оценок путем сравнения локальных максимумов МЭП (V<sub>s,макс.</sub>).

Анализ МЭП соединения **70** (Рисунок 32) показывает наличие двух  $\sigma$ -дыр у атома Se, типичных для 1,2,5-халькогенадиазолов, а также двух  $\pi$ -дыр с центрами на селенадиазольном и пиразиновом циклах;  $V_{s,makc.} = 42.2$  ккал·моль<sup>-1</sup> для  $\sigma$ -дыр, 36.1 ккал·моль<sup>-1</sup> для  $\pi$ -дыр селенадиазола и 40.3 ккал·моль<sup>-1</sup> для  $\pi$ -дыр пиразина. Поскольку

 $V_{s,макс}$  σ-дыр несколько выше, чем у  $\pi$ -дыр, взаимодействия σ-дыр кажутся более выгодными, однако не следует исключать взаимодействия нуклеофилов с  $\pi$ -дырами. Для сравнения, значение  $V_{s,макс}$  на σ-дырах составляет 19.7 ккал·моль<sup>-1</sup> для 2,1,3-бензоселенадиазола 44, 43.5 ккал·моль<sup>-1</sup> для селенадиазола 78 и 51.7 ккал·моль<sup>-1</sup> для теллурадиазола 24 [28]. Существенно более высокое значение  $V_{s,макс}$  для 70 по сравнению с бензоселенадиазолом 44 можно объяснить электроноакцепторным действием пиразиновых атомов азота и СN-групп; в частности, МЭП [1,2,5]селенадиазоло[3,4-*b*]пиразина 89 (Рисунок 32) с  $V_{s,макс}$  = 26.7 ккал·моль<sup>-1</sup> на σ-дырах свидетельствует о сильном влиянии CN-группы в соединении 70, хотя они расположены относительно далеко от атома Se. МЭП 5,6-дициано-2,1,3-бензоселенадиазола 90 с  $V_{s,макс}$  = 36.6 ккал·моль<sup>-1</sup> на σ-дырах свидетельствует о сильном влиянии атомов азота в составе пиразинового кольца в соединении 70 Для соединения 24 сильное увеличение  $V_{s,макс}$ . ожидаемо из-за большего радиуса и высокой атомной дипольной поляризуемости Те, тогда как разница в  $V_{s,макс}$  между соединения 70 и 78 очень мала (Схема 35).



Схема 35. 5,6-дициано[1,2,5]селенадиазоло[3,4-*b*]пиразин **70**, 3,4-дициано-1,2,5халькогенадиазолы **24** и **78**, 2,1,3-бензоселенадиазол **44**, [1,2,5]селенадиазоло[3,4*b*]пиразин **89** и 5,6-дициано-2,1,3-бензоселенадиазол **90**.



Рисунок 32. МЭП на изоэлектронной поверхности соединений **70**, **89** и **90** по данным расчетов B3LYP/def2-tzvp (вид сверху).

2.2.1 Получение донорно-акцепторных комплексов с заряженными основаниями Льюиса

Взаимодействие селенадиазола **70** с галогенидами  $X^-$  (X = Cl, Br, I) катионов [K(18краун-6]<sup>+</sup>, [Et4N]<sup>+</sup>, [BnNMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup> и [Ph<sub>4</sub>P]<sup>+</sup> приводит к образованию комплексов в соотношении 1 : 1 (Схема 36). При добавлении избытка [Bu<sub>4</sub>N]<sup>+</sup>[X]<sup>-</sup> к раствору соединения **70** в ацетонитриле наблюдается уширение сигнала в спектре ЯМР <sup>77</sup>Se без существенного изменения химического сдвига по сравнению сигналом соединения **70** (Приложение 6). Методом масс-спектрометрии с ионизацией электростатическим распылением («electrospray») зафиксировано образование комплексных анионов [**70-**X]<sup>-</sup> в ацетонитриле в присутствии избытка [Bu<sub>4</sub>N]<sup>+</sup>[X]<sup>-</sup> либо [PhP]<sup>+</sup>[Cl]<sup>-</sup> (Приложение 7). Эти данные свидетельствуют о том, что комплексы достаточно неустойчивы в растворе и для смещения равновесия в сторону комплексообразования требуется большой избыток галогенида.



Схема 36. Взаимодействие 5,6-дициано[1,2,5]селенадиазоло[3,4-*b*]пиразина **70** с галогенид ионами Х<sup>-</sup>.

Ряд комплексов соединения **70** с X<sup>-</sup> (X = Cl, Br и I) и вышеуказанными катионами **91– 98** выделен в индивидуальном виде или в виде сольватов, и структурно охарактеризован методом PCA (Рисунок 33). Избыток X<sup>-</sup> не приводит к образованию комплексов другой стехиометрии, хотя для соединения **24** в аналогичных условиях ранее были получены комплексы состава [**24**-X<sub>2</sub>]<sup>2–</sup> [22]. При использовании солей [Et<sub>4</sub>N]<sup>+</sup>[X]<sup>-</sup> (X = Br и I) образуются димеры [**70**–X]<sub>2</sub><sup>2–</sup> с мостиковым X<sup>-</sup> (Рисунок 33, Таблица 7); тогда как с [Et<sub>4</sub>N]<sup>+</sup>[Cl]<sup>-</sup> был получен ТГФ-сольватированый мономерный аддукт, содержащий халькогеновую связь Se...O (2.82 Å). Не сольватированая кристаллическая фаза была получена из дихлорметана и обладает гораздо более сложной структурой, в которой каждый атом Se имеет сокращенные контакты с двумя ионами Cl<sup>-</sup>, а ионы Cl<sup>-</sup> имеют четыре и пять сокращенных контактов с атомами Se нескольких соседних молекул. Примечательно, что этот комплекс имеет состав [Et<sub>4</sub>N]<sup>+</sup>[**70**<sub>2</sub>–Cl]<sup>-</sup> при соотношении исходных реагентов 1 : 1. Использование катиона [K(18-краун-6)]<sup>+</sup> привело к выделению мономерных комплексов [**70**–X]<sup>-</sup>(X = Br, I), отличающиеся дополнительной халькогеновой связью Se...O с 18-краун6 и электростатическим взаимодействием N…K. Расстояние Se…O составляет 3,00 Å, что на 0,42 Å меньше суммы Ван-дер-Ваальсовых радиусов [139]; [70–Br]<sup>–</sup> также выделен с использованием катиона [PhCH<sub>2</sub>NMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup>. В кристалле эти аддукты образуют цепочки за счет вторичных связывающих взаимодействий Se…NC (Рисунок 33).



Рисунок 33. Структуры синтезированных комплексов **91–98** или их сольватов, полученные методом РСА. Для комплекса **93** показан фрагмент кристаллической упаковки.

Комплекс	$r_{ m _{ эксп.}}$	∠ N-Se…X	$\sum r^i_{ ext{kob.}} (r_{ ext{jkch.}} - \sum r^i_{ ext{kob.}})$	$\sum r^i_{ m B  m A  m B} (\sum r^i_{ m B  m A  m B} - r_{ m  m s  m K  m c  m n.})$
91	3.04	175.7	2.22 (0.82)	3.64 (0.60)
92	2.96	172.2	2.22 (0.74)	3.64 (0.68)
93	2.92- 3.42	88.5- 176.6	2.22 (0.70–1.20)	3.64 (0.22–0.72)
94	3.17	177.6	2.40 (0.77)	3.68 (0.51)
95	3.28; 3.37	173.3, 177.6	2.40 (0.88; 0.97)	3.68 (0.31; 0.40)
96	3.33	167.6	2.40 (0.93)	3.68 (0.35)
97	3.48; 3.56	174.6, 176.0	2.59 (0.99; 1.07)	3.86 (0.38; 0.30)

Таблица 7. Экспериментальные длины связи Se...X ( $r_{3 \text{ксп.}}$ , Å) и углы N-Se...X ( $\angle$ , °), а также разность  $r_{3 \text{ксп.}}$  и суммы ковалентных ( $\sum r_{\text{ков.}}^{i}$ ) или Ван-дер-Ваальсовых ( $\sum r_{\text{ВдВ}}^{i}$ ) радиусов для донорно-акцепторных комплексов **91-98**.

Попытки использовать KF/18-краун-6 в качестве источника F<sup>-</sup> привели к сложной смеси неидентифицированных продуктов. В этой смеси удалось обнаружить кристалл низкого качества, который является одним из возможных продуктов реакции (Рисунок 34). Из-за низкого качества кристалла структура не поддается полной расшифровке. Расшифрованная часть структуры указывает на предположительный продукт замещения CN-группы ионом фтора.



Рисунок 34. Фрагмент структуры одного из продуктов реакции соединения **70** и [К(18краун-6)]<sup>+</sup>[F]<sup>-</sup>. Структура не уточнена полностью из-за плохого качества кристалла. Анион в этом комплексе не известен.

По данным РСА, связи Se...X<sup>-</sup> в комплексах [70–X]<sup>-</sup> (X = Cl, Br, I) длиннее суммы ковалентных радиусов атомов Se и X [140], но короче суммы их BдB-радиусов [139] (Таблица 4). Отклонения длин связей Se...X<sup>-</sup> от суммы ковалентных радиусов изменяются от 0.74 (Se...Cl<sup>-</sup>) до 1.00 (Se...I<sup>-</sup>) Å; а от сумм BдB-радиусов от -0.68 (Se...Cl<sup>-</sup>) до -0.27 (Se...I<sup>-</sup>) Å. В свою очередь, углы X...Se–N находятся в пределах 166–178°, а отклонения X<sup>-</sup> от плоскости гетероцикла минимальны. Эти углы согласуются со значениями в диапазоне 160-180° для родственных комплексов соединений **24** и **78**, содержащих халькогеновые связи E-X (E = Se, Te; X = F, Cl, Br, I, NC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>, OCN, SCN, SPh, SeCN). В целом величины углов X...Se–N указывают на сильную направленность халькогеновой связи [14,22,24–26,108].
УФ-видимые спектры [70–Х]<sup>-</sup> обладают новой длинноволновой полосой поглощения в видимой области по сравнению со спектром соединения 70 (Рисунок 35), поэтому спектрофотометрия в комбинации с квантово-химическими расчетами является удобным методом для изучения комплексообразования (Рисунок 36). На примере спектра раствора смеси 70 и [Et4N]<sup>+</sup>[Cl]<sup>-</sup> в MeCN видно, что только добавление большого избытка (около трех порядков) приводит к заметному спектральному изменению с появлением новой полосы поглощения в видимой области. На рисунке 36 представлена концентрационная зависимость оптической плотности при 400 нм (кривая титрования), моделирование которой дало константу равновесия (К<sub>равн</sub>.) и предельное значение коэффициента экстинкции.



Рисунок 35. Спектр УФ-видимой области соединения **70** (черная линия) и комплексов [**70**-Cl]<sup>-</sup> (зеленая линия), комплексов [**70**-Br]<sup>-</sup> (красная линия) и комплексов [**70**-I]<sup>-</sup> (синяя линия).



Рисунок 36. А) Спектр УФ-видимой области соединения **70** в MeCN (0.84×10<sup>-5</sup> M) и его изменения при добавлении [Et<sub>4</sub>N]<sup>+</sup>[Cl]<sup>−</sup> в диапазоне концентраций 5.85×10<sup>-3</sup> – 0.135 M. В) Концентрационная зависимость оптической плотности при 400 нм (кружки) и ее

аппроксимация со следующими параметрами:  $K_{\text{равн.}} = 21.0 \pm 1.1 \text{ M}^{-1}$  и  $\epsilon(400 \text{ нм}) = (1.69 \pm 0.03) \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{сm}^{-1}$ 

Аналогичные измерения выполнены с  $[Et_4N]^+[Br]^-$  в MeCN и  $[Bu_4N]^+[X]^-(X = Cl \, \mu \, Br)$ в ТГФ (Приложение 8). Во всех случаях константы равновесия оценивали по наилучшему совпадению экспериментальных и теоретических кривых титрования (Таблица 7). В случае Х = Ι также наблюдалось длинноволновое поглощение, характерное для комплексообразования (Рисунок 35), однако измерить соответствующие константы равновесия не представлялось возможным из-за побочных реакций, протекающих при добавлении избытка иодида. УФ/видимые спектры [70–Cl]<sup>-</sup> и [70–Br]<sup>-</sup> в растворе получены из растворов этих соединений в ацетонитриле (Рисунок 37). Спектры поглощения в твердом теле получены при обработке спектров диффузного отражения по функции Кубелки-Мунка. Примечательно, что спектры в растворе и в твердом состоянии подобны, хотя спектры в твердом состоянии заметно уширены.



Рисунок 37. Электронные спектры поглощения комплексов [70–Cl]<sup>-</sup> и [70–Br]<sup>-</sup> в MeCN (красная линия) и твердотельные спектры 92 и 96 в виде функции Кубелка-Мунка.

Расчет на уровне теории TD-M06-HF/def2-tzpv показывает, что новая длинноволновая полоса поглощения соответствует возбуждению электронов с p-атомных орбиталей галогенид-иона на HBMO гетероцикла, которая носит  $\pi$ -характер (Приложение 9), поэтому новую полосу поглощения можно описать как полосу переноса заряда, также как и в случае комплексов 24 и 78 [14,23,24]. Здесь проявляется некоторая общность электронного строения обсуждаемых в данном разделе комплексов с КПЗ 81–88, и в более широком смысле образование комплексов халькогенадиазолов с галогенидами есть одновременное проявление и  $\sigma$ - и  $\pi$ -акцепторных свойств.

Значения констант комплексообразования  $K_{\text{равн.}}$  зависят от природы X<sup>-</sup> и заметно выше для Cl<sup>-</sup>, чем для Br<sup>-</sup>. Однако более существенно влияние полярности растворителя, например в полярном MeCN значение  $K_{\text{равн.}}$  с Cl<sup>-</sup> в ~50 раз ниже, чем в TГФ и примерно в 30 раз ниже для комплекса с Br<sup>-</sup> (Таблица 8). В целом, константы равновесия для комплексов [70–X]<sup>-</sup> значительно ниже, чем для родственных комплексов [24–X]<sup>-</sup> с тем же X. Это согласуется с предположением о том, что комплексы [70–X]<sup>-</sup> связаны значительно слабее, чем [24–X]<sup>-</sup> [23].

Комплекс	Т	ГФ		MeCN	$\Delta G_{ m pabh.}^{ m pach.}$			
	1	ΙΨ		Meen	B97-D3	ωB97M-D3BJ		
	$K_{ m paвн.}$	$\Delta G_{ m paвн.}^{ m эксп.}$	Кравн.	$\Delta G_{ m paвн.}^{ m эксп.}$	ΤΓΦ	ΤΓΦ	MeCN	
[ <b>70</b> –C1] <sup>–</sup>	$1040 \pm 120$	$-4.11\pm0.07$	21.0 ± 1.1	$-1.80\pm0.03$	-9.1	-2.70	0.23	
[ <b>70</b> –Br] <sup>–</sup>	$430 \pm 30$	$-3.59\pm0.04$	15.1 ± 1.0	$-1.61 \pm 0.04$	-6.1	-0.70	1.60	

Таблица 8. Экспериментальная константа равновесия (К<sub>равн.</sub>, л·моль<sup>-1</sup>), свободная энергия Гиббса реакции комплексообразования (Δ*G*<sup>эксп.</sup>, ккал·моль<sup>-1</sup>) и свободная энергия Гиббса комплексообразования (Δ*G*<sup>pac.</sup><sub>paвн.</sub>, ккал·моль<sup>-1</sup>) расчитанные методами В97-D3 и ωВ97М-

### D3BJ с базисом def2-tzvp.

Для лучшего понимания природы связи Se...X<sup>-</sup> выполнены расчеты DFT и анализы QTAIM и NBO структур [70–X]<sup>-</sup> (соли [Ph<sub>4</sub>P]<sup>+</sup>[70–Cl]<sup>-</sup>, [K(18-crown-6)]<sup>+</sup>[70–Br]<sup>-</sup> и [K(18-crown-6)]<sup>+</sup>[70–I]<sup>-</sup>), и их результаты в сравнении с результатами расчетов для [24–X]<sup>-</sup> представлены в таблице 9 [23]. Видно, что халькогеновая связь Se...X<sup>-</sup> характеризуется очень низкой электронной плотностью в критических точках связывания (0.013–0.026) и очень низким значением ее Лапласиана. В свою очередь отношение  $|V_c|/G_c$  равно или меньше 1, что означает нулевую или положительную плотность энергии в критических точках. Для ковалентных связей значение  $|V_c|/G_c$  больше 2, для нековалентных связей меньше 1, а промежуточные значения указывают на частичную ковалентность связей [167,168]. Недавно с помощью теории МО было показано, что халькогеновые связи обычно имеют существенный ковалентный характер [169]. Однако связи Se...X<sup>-</sup> в [70–X]<sup>-</sup> очень слабые и в терминах QTAIM нековалентные, в отличие от ранее изученного [24–X]<sup>-</sup>, в котором связи Te...X<sup>-</sup> значительно сильнее (Таблица 9) и имеют частично ковалентный характер.

В таблице 9 также представлены энергии орбитальных взаимодействий  $E_{op6}$ . при образовании халькогеновой связи. Видно, что для связей Se...X  $E_{op6}$  составляет 5–12 ккал·моль<sup>-1</sup>, что значительно меньше, чем для связей Te...X (28–44 ккал·моль<sup>-1</sup>). В относительных величинах  $E_{op6}$  составляет 13-24% от общей энергии связывания  $E_b$  комплексов [70–Х]<sup>-</sup>, и 71-81% от  $E_b$  комплексов [24–Х]<sup>-</sup>. Таким образом, в энергии связи Te...X преобладает орбитальный вклад, а в энергии связи Se...X доминируют электростатический и дисперсионный вклады. Как и в изученных ранее комплексах [24–Х]<sup>-</sup>, основной вклад в  $E_{op6}$  вносит отрицательная гиперконъюгация, т.е. донирование электронной плотности не поделённой пары Х<sup>-</sup> на σ\*-МО связи Se–N соединения 70. Полученные данные опубликованы в международном журнале New Journal of Chemistry [29].

Комплекс	ρ	$\nabla^2\rho_c$	<i>V</i> <sub>c</sub>  / <i>G</i> <sub>c</sub>	ΔQ <sub>Nat</sub>	$E_{\rm op6} = \sum E^{(2)}$	<i>E</i> <sup>(2)</sup> <sub>осн</sub> [n <sub>X</sub> →σ*(Е- N)] (Е = Se или Te)	Eb
[ <b>70</b> –Cl] <sup>–</sup>	0.026	0.057	1.000	0.28	12.0	7.85 (65%)	49.4
[ <b>70</b> –Br] <sup>–</sup>	0.016	0.033	0.935	0.28	5.9	3.91 (78%)	41.9
[ <b>70</b> –I] <sup>–</sup>	0.013	0.025	0.922	0.32	5.0	3.64 (73%)	37.6
[ <b>24</b> –Cl] <sup>–</sup>	0.053	0.076	1.345	0.36	43.8	32.4 (74%)	54.2
[ <b>24</b> –Br] <sup>–</sup>	0.042	0.059	1.300	0.36	35.1	26.7 (76%)	46.3
[ <b>24</b> –I] <sup>–</sup>	0.034	0.044	1.200	0.39	28.1	22.0 (78%)	39.8

Таблица 9. QTAIM дескрипторы (электронная плотность  $\rho_c$ , ее Лапласиан  $\nabla^2 \rho_c$  и абсолютные значения отношений плотностей потенциальной (V<sub>c</sub>) и кинетической (G<sub>c</sub>) энергии на критических точках связей) для связей E–X<sup>-</sup> в комплексах [70–X]<sup>-</sup> и [24–X]<sup>-</sup> (E = Se и Te); перенос заряда ( $\Delta Q_{Nat}$ ) с аниона на гетероцикл, рассчитанными по протоколу NBO; энергии орбитальных взаимодействий ( $E_{opf.}$ , ккал·моль<sup>-1</sup>) оцененные с помощью NBO-анализа и теории возмущений второго порядка; основной вклад ( $E_{ocf.}^{(2)}$ , ккал·моль<sup>-1</sup>) в  $E_{opf}$ ; и энергии связывания в комплексах, рассчитанные методом B97-D3 с базисом def2tzvp как разница между суммой электронных энергий гетероцикла и аниона и электронной энергией комплекса.

В попытках получения новых анионных комплексов 5,6-дициано-1,2,5селенадиазоло[3,4-*b*]пиразина **70** и различных источников анионов были проведены эксперименты по взаимодействию **70** с рядом солей в присутствии 18-краун-6: KSeCN, KSCN, KOCN, KNO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>, NaNO<sub>2</sub>, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.  $Cs_2CO_3$ ,  $Ag_2CO_3$ . Во всех случаях, кроме Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и  $Ag_2CO_3$  меняется окраска раствора, что говорит о проходящей реакции. В результате реакции соединения **70** с  $K_2CO_3$  по данным PCA образуется AP соль **72**. Аутентичность полученной соли доказана сравнением параметров элементарной ячейки полученного образца, с параметрами ячейки образца соли, полученной в реакции с тиофенолятом калия (см. раздел *2.1.5*). На данный момент не вполне ясна природа этого процесса. Возможно, использованные соли катализируют окисление растворителя (ТГФ). Альтернативная гипотеза, заключается в окислении карбонат-иона в анион-радикал  $CO_3^-$ . Участие данной частицы постулируется в различных биологических процессах [170]. С помощью спектроскопии ЭПР показано, что аналогичный редокс-процесс проходит и в присутствии некоторых других анионов, таких как нитрит-, сульфат- и сульфит-ионы. Селенадиазол **70** обладает весьма низким потенциалом восстановления (-0.022 В относительно н.к.э.) и гипотетически может выступать одноэлектронным окислителем различных соединений, в том числе указанных анионов.

Для исследования влияния состава и строения молекулы на о-акцепторные свойства взаимодействие с галогенид 5,6-дициано-2,1,3изучено строение И ионами бензоселенадиазола 90 - изоэлектронного аналога селенадиазола 70. Селенадиазол 90 синтезирован по литературной методике [171]. Структура 90 доказана методом РСА (Рисунок 38). Упаковка 90 представляет собой цепочки «голова к хвосту», образованные вторичными связывающими взаимодействиями Se...NC (3.00 Å). Цепочки образуют слой посредством слабых водородных связей СН... N. Слои связаны между собой π-стэкингом, с межплоскостным расстоянием 3.39 Å. Аналогичные сокращенные контакты Se...NC присутствуют и в кристаллической структуре 70, однако в том случае атом селена взаимодействует с CN-группами двух разных соседних молекул, а в данном случае 1,2динитрильный фрагмент выступает хелатирующим лигандом.

Сокристаллизация селенадиазола **90** с галогенидами тетраэтиламмония в соотношениях от 1 : 1 до 1 : 4 путем медленного испарения растворов в ацетонитриле приводит к образованию смесей исходных соединений и комплексов **99-101** обладающих стехиометрией 4 : 1 ([Et<sub>4</sub>N]<sup>+</sup>[**90**<sub>4</sub>–X]<sup>-</sup>, X = Cl, Br, I) даже в присутствии четырехкратного избытка галогенида, не смотря на то, что ожидаемая стехиометрия комплексов 1 : 1 (Схема 37). Термическая кристаллизация из растворов компонентов в соотношении 4 : 1 позволяет получать чистые поликристаллические фазы комплексов **99-101**. Интересно, что изомерный 4,7-дициано-2,1,3-бензоселенадиазол в аналогичных условиях каких-либо комплексов не образует. Строение комплексов **99-101** доказано РСА (Рисунок 38).



Схема 37. Взаимодействие 5,6-дициано-2,1,3-бензоселенадиазола **90** с галогенидами тетраэтиламмония.



Рисунок 38 Структура соединения **90** (сверху, слева) и его анионных комплексов с хлоридом **99** (сверху, справа), бромидом **100** (снизу, слева) и йодом **101** (снизу, справа).

Структуры обладают схожими особенностями упаковки: Галогенид-ион выступает в качестве мостикового лиганда, связывающего два димера соединения **90** посредством двух халькогеновых связей Se...X и предположительно двух слабых водородных связей C-H...X (X = Cl, Br<sup>-</sup>, Г). Длинна межмолекулярных связей Se...X и Se...N больше суммы ковалентных радиусов, но меньше суммы Ван-дер-Ваальсовых радиусов [101,139,140]. Как и в случае с соединением **70** можно наблюдать образование халькогеновых связей Se...X (X = Br<sup>-</sup>, Г). Помимо ожидаемых  $\sigma$ -дырочных взаимодействий Se...X – халькогеновых связей, лежащих в плоскости гетероцикла на продолжении связей N-Se, присутствуют сокращенные контакты Se...X вне плоскости гетероцикла, которые гипотетически можно отнести к  $\pi$ -дырочным взаимодействиям (Приложение 10). При этом все упаковки довольно сложны и помимо халькогеновых связей содержат  $\pi$ -стэкинг и водородные связи.

При добавлении галогенидов к раствору гетероцикла 90 в электронных спектрах возникает новая полоса поглощения в видимой области, что указывает на образование комплекса в растворе (Рисунок 39). В этом случае изменения возникают только при высокой начальной концентрации гетероцикла и добавлении большого избытка галогенида, что указывает на то, что образующиеся комплексы связаны слабее чем комплексы  $[70-X]^{-}$ . Как и в спектрах комплексов гетероциклов 24 и 70 с ростом атомного номера галогена происходит батохромный сдвиг новой полосы поглощения. Для соединения 90 этот эффект выражен гораздо слабее, чем для гетероцикла 70. Так, с хлоридом новая полоса поглощения накладывается на основную полосу поглощения гетероцикла и обнаруживается только в виде хвоста в диапазоне 400-450 нм. При взаимодействии с бромидом плечо основной полосы, соответствующее новой полосе поглощения заметно в диапазоне до 500 нм, и только с иодидом выделяется отдельная полоса поглощения с максимумом λ<sub>макс</sub> = 456 нм. Такая разница величины батохромного сдвига полосы поглощения объясняется разницей в энергиях НВМО гетероциклов: поскольку новая полоса в спектре является полосой переноса заряда (см. выше), обусловленной возбуждением электронов с атомных рорбиталей галогенид-иона на НВМО гетероцикла обладающую π-характером, введение атомов азота в шестичленный цикл в молекуле 70 приводит к снижению энергии НВМО, меньшей энергии возбуждения и, соответственно, более длинноволновому поглощению.



Рисунок 39. Спектр УФ-видимой области соединения **90** (черная линия) и комплексов [**90**-Cl]<sup>-</sup> (зеленая линия), комплексов [**90**-Br]<sup>-</sup> (красная линия) и комплексов [**90**-I]<sup>-</sup> (синяя линия).

Полученные результаты важны для понимания природы халькогеновой связи в комплексах халькогенадиазолов, а также для потенциальных применений халькогенадиазолов как доноров халькогеновой связи для создания рецепторов и сенсоров.

Вариация заместителей в структуре молекулы позволяет получать более или менее устойчивые комплексы с определенным оптическим спектрами. Разница в константах комплексообразования с различными нуклеофилами определяет возможность создания селективных рецепторов конкретных частиц. Соответственно, развитием настоящей работы может стать молекулярный дизайн и синтез таких рецепторов, а в комбинации с заданными оптическими свойствами это может привести к созданию селективных оптических сенсоров на нуклеофилы, в первую очередь на анионы. Важно отметить, что в какой-то мере возможна независимая настройка рецепторных свойств (энергия связывания и константы комплексообразования с нуклеофилами) и оптических свойств (максимум полосы переноса заряда), поскольку факторы определяющие энергетику связывания и спектральные характеристики отличаются. В первом случае это электростатика (величина положительного электростатического потенциала в о-дыре), энергия орбитального взаимодействия (энергия σ<sup>\*</sup>-МО связи N-E) и дисперсионной взаимодействие, которое довольно сложно оценить современными расчетными методами, но которое как правило вносит значимый, но малый вклад в общую энергию связывания; а во втором случае это энергия π-НВМО гетероцикла. И хотя структурные модификации халькогенадиазолов вероятно будут влиять на все аспекты электронного строения и, соответственно, проявление обсуждаемых свойств, на разные параметры это влияние может довольно сильно отличаться.

## 2.2.2 Получение донорно-акцепторных комплексов с нейтральными основаниями Льюиса

Анализ кристаллических структур донорно-акцепторных комплексов 91-98 и сольвата 42. ДМСО указывает на образование халькогеновых связей между атомом кислорода 18краун-6 (в составе катиона [K(18-краун-6)]<sup>+</sup>), ТГФ или ДМСО. Также в литературе известна координация к атому халькогена в 1,2,5-халькогенадиазолах нейтральных оснований Льюиса, таких как ДМСО, карбоновые кислоты, гидрохинон, амины и их N-оксиды [22,25,99,100,172–174]. целенаправленного изучения взаимодействия Для 1.2.5халькогенадиазолов с нейтральными основаниями Льюиса исследовано взаимодействие халькогенадиазолов с 18-краун-6 и дибензо-18-краун-6 (Схема 38). При медленном испарении растворов эквимолярных смесей халькогенадиазолов 1, 24, 70, 78, 44 с краунэфирами в ТГФ, ацетонитриле или хлористом метилене получена серия кристаллических супрамолекулярных комплексов **102–108**. Комплекс [18-с-6][**70**] выделить в чистом виде не удалось: в результате медленного упаривания образуются смеси исходных соединений и минорных количеств кристаллов комплекса.



Схема 38. Гетероциклы **1**, **24**, **70**, **78**, **44** использованные для анализа халькогеновой связи в сокристаллах с краун-эфирами.

В отличии от комплексов с анионами образование комплексов с краун-эфирами не сопровождается появлением полос переноса заряда в их УФ-видимых спектрах. Спектры растворов смесей реагентов представляют собой суперпозицию спектров исходных соединений, что свидетельствует о незначительном переносе заряда при комплексообразовании.

Полученные комплексы структурно охарактеризованы методом РСА. Все комплексы демонстрируют схожую ориентацию халькогенадиазола и молекулы краун-эфира: атом халькогена находится в полости краун-эфира и образует несколько сокращенных контактов Е...О. При этом два атома кислорода в положениях 1,7 краун-эфира как правило располагаются в близи плоскости гетероцикла на продолжении связей N-E, которые в первую очередь рассматривались как халькогеновые связи (Таблица 10, Рисунок 40, Приложение 11). Расстояния Е...О на 0.84–1.61 Å больше суммы ковалентных радиусов [140], но на 0.01–0.66 Å меньше суммы Ван-дер-Ваальсовых радиусов [139]. В целом эти расстояния становятся ближе к сумме ковалентных радиусов с увеличением атомного номера Е (Таблица 10). В комплексах [18-с-6][44] и [db-18-с-6][1] молекулы халькогенадиазолов расположены симметрично относительно двух связанных атомов О. В других случаях наблюдается асимметричная координация: атом халькогена расположен ближе к одному из двух атомов кислорода, разница между двумя расстояниями Е...О составляет 0.05-0.08 Å. Предположительно это можно объяснить конформационными ограничениями циклов краун-эфиров и эффектами упаковки, препятствующими эквидистантному расположению обоих атомов О относительно атома Е с образованием двух одинаковых халькогеновых связей.

Координация краун-эфира полностью подавляет образование четырехугольников [Se...N]<sub>2</sub> между молекулами 1,2,5-халькогенадиазолов, характерных для кристаллических 1,2,5-халькогенадиазолов [101]. Комплексы [18-с-6][44], [18-с-6][1], [db-18-с-6][1] и [db-18с-6][78] образуют бесконечные цепочки чередующихся молекул халькогенадиазола и краун-эфира. В структуре комплекса [18-с-6][78] наблюдаются тримеры [18-с-6][78]<sub>2</sub> с двумя молекулами 78, координированными с одной и той же молекулой 18-с-6. Тримеры объединяются водородными связями C-H···N в трехмерную сеть с включением в полости некоординированных молекулам 18-с-6, а общую структуру можно сформулировать как [18-с-6][**78**]<sub>2</sub>·18-с-6. Подобные ассоциаты образуются и в структуре комплекса [18-с-6][**70**], и тримеры связаны между собой и с молекулой ТГФ водородными связями. В [18-с-6][24] каждая молекула 24 координируется атомом Те с молекулой 18-с-6 и вовлекается CNгруппами в  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействие с соседними молекулами 24 (Приложение 11). В кристаллических структурах сольватов [db-18-c-6][1] и [db-18-c-6][78] сольватные молекулы хлористого метилена образуют сеть водородных связей с db-18-с-6. В случае [db-18-с-6][1] молекула дихлорметана взаимодействует с db-18-с-6 и 1 через водородные связи с участием одного атома Cl, а в случае [db-18-c- 6][78] через оба атома Cl. Во всех комплексах, кроме [db-18-c-6][1], угол N–Е...О лежит в пределах 157–175°. Эти значения хорошо согласуются с расчетами DFT 151-174° (Рисунок 40, Таблица 10). Наихудшее соответствие наблюдается для комплекса [db-18-c-6][1], для которого газофазная структура, оптимизированная с помощью DFT, аналогична структуре [db-18-c-6][78], и значительно отличается от экспериментальной. В газофазной структуре молекула 1 наклонена и вовлечена в  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействие с бензольным кольцом db-18-с-6. Однако в кристалле  $\pi$ - $\pi$ взаимодействию препятствуют взаимодействия 1 с другим db-18-с-6.





Рисунок 40. Молекулярные структуры сокристаллов гетероциклов с краун-эфирами 102–108. Для комплекса 102 опущена молекула ТГФ, для комплексов 107 и 108 опущены молекулы ДХМ.

	r(EO), Å;					40.4	ОТАІМ лескрипторы		
Комплекс	∠N–E	0, ⁰	∑r <sub>ков</sub> , Å	$\sum r_{ m BдB},$ Å	$E_{ m b}$ , ккал моль $^{-1}$	ДQМалл, е	QIAL	м дескри	поры
	DFT	PCA				Ũ	ρc	$ abla^2  ho_c$	$ V_c /G_c$
		3.056;	1.89	3.42		-			
102		175.2.			-				
	-	2.989;					-	-	-
		173.5							
102	3.290;	3.144;	1.00	3.42	9.2	0.05	0.000	0.022	0.750
103	176.1 169.	169.2	1.89				0.009	0.033	0.750
104	3.280;	3.311;	1.75	3.32	10.4	0.03	0.005	0.020	0 (50
	174.1	160.4					0.005	0.020	0.650
	3.312;	3.357;					0.000	0.022	0 (71
	174.4	173.6					0.006	0.023	0.671
	3.138;	3.031;	1.89	3.42	14.9	0.09	0.011	0.041	0 770
105	170.9	163.6					0.011	0.041	0.778
105	3.135;	3.098;					0.010	0.026	0.760
	171.1	161.8					0.010	0.036	0.760
	3.088;	2.916;	2.08	3.58	21.1	0.17	0.010	0.057	0.000
106	166.5	164.4					0.018	0.057	0.900
	3.083;	2.970;					0.016	0.051	0.071
	166.7	161.4					0.016	0.051	0.8/1
107	3.266;	3.255;	1.75	3.32	12.3	0.04	0.000	0.026	0.672
107	148.6	168.8	1.75				0.006	0.026	0.672

	3.324; 3.244; 158.5 137.9					0.007	0.027	0.702
109	3.417; 3.039; 150.9 157.4	1.90	2 42	196	0.08	0.012	0.043	0.797
108	3.424; 3.123; 154.8 165.5	1.89	3.42	18.0	0.08	0.010	0.034	0.761

Таблица 10. Экспериментальные и расчетные структурные данные для донорноакцепторных комплексов **103–108.** QTAIM дескрипторы (электронная плотность ρ<sub>c</sub>, ее Лапласиан ∇<sup>2</sup>ρ<sub>c</sub> и абсолютные значения отношений плотностей потенциальной (V<sub>c</sub>) и кинетической (G<sub>c</sub>) энергии на критических точках связей) для связей Е–О в комплексах (Е = Se и Te); значения переноса заряда (ΔQ<sub>Mul</sub>) с краун-эфира на гетероцикл, рассчитанные по протоколу NBO и энергия связывания (E<sub>c</sub>).

Энергии связывающих взаимодействий в комплексах  $E_b = 9-18$  ккал·моль<sup>-1</sup> (Таблица 11) значительно ниже, чем у аналогичных анионных комплексов 24.4-78.4 ккал·моль<sup>-1</sup> [14,22,23]. Как и в других подобных комплексах значения  $E_b$  увеличиваются при переходе от S к Te, что указывает на значительный вклад халькогеновой связи в общую энергию связывания. Среди других вкладов в  $E_b$  следует упомянуть следующие вторичные связывающие взаимодействия:  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия и донирование с орбиталей гетероцикла на орбитали краун-эфира (см. далее).

По данным ТГ/ДСК (Приложение 12), твердые комплексы достаточно устойчивы, а их термическое разложение протекает выше их температур плавления  $T_{nn}$  в две стадии, соответствующие испарению  $\Delta H_{ucn}$  1,2,5-халькогенадиазола и краун-эфира. Комплексы [18-с-6][**78**] и [18-с-6][**24**] перед плавлением претерпевают фазовый переход из твердого состояния в твердое. Образец комплекса 18-краун-6 и **1** в действительности представляет собой смесь свободного 18-с-6 и двух комплексов [18-с-6][**1**] и [18-с-6][**1**]<sub>3</sub> в соотношении 93 к 7. Комплекс [db-18-c-6][**1**] легко теряет молекулы растворителя при нагревании до 30°С. Полученный твердый продукт ведет себя как смесь индивидуальных соединений. Напротив, сольват с хлористым метиленом [db-18-c-6][**78**] теряет молекулу растворителя только при ~50 °С и затем ведет себя аналогично комплексам 18-краун-6; т. е. плавится как единая фаза, а затем компоненты испаряются по отдельности. Такое поведение предположительно указывает на образование новой фазы комплекса, не содержащей дихлорметан, что подтверждается небольшим экзотермическим пиком перед плавлением. Для комплексов с 18-с-6 температура плавления  $T_{nn}$  увеличивается с увеличением  $E_b$ .

Для анализа халькогеновых связей использовались расчеты МЭП и NBO совместно с QTAIM-анализом. Анализ карт МЭП демонстрирует наличие двух о-дыр на атоме халькогена (рисунок 41, голубой / синий цвет). Примечательно, что в данной серии самым низким значением локального максимума потенциала в  $\sigma$ -дыре V<sub>S,max</sub> обладает 2,1,3бензоселенадиазол 44, а не тиадиазолотиадиазол 1, хотя как правило V<sub>S,max</sub> растет с ростом атомного номера халькогена, что объясняется большей поляризуемостью диффузных электронных оболочек тяжелых атомов. В данном случае эффект объясняется гораздо более сильным акцепторным влиянием второго тиадиазольного кольца на электронную плотность атома серы в 1 по сравнению с влиянием бензольного кольца в 44.

Как указано выше, в комплексах два атома О в положениях 1,7 краун-эфира расположены вблизи плоскости халькогенадиазольного кольца и примерно на продолжении связей N...E (Рисунок 40), т. е. в положениях, подходящих для образования халькогеновых связей в соответствии с расположением σ-дыр (Рисунок 41).



Рисунок 41. МЭП на изоэлектронной поверхности соединений **1, 24, 44** и **78** из расчетов B3LYP/def2-tzvp. В скобках значения локального максимума электростатического потенциала V<sub>S,max</sub>, ккал⋅моль<sup>-1</sup>.

QTAIM анализ газофазных структур комплексов выявил многочисленные критические точки связей (ВСР), однако критические точки между атомом халькогена и атомами кислорода обсуждаемых связей Е...О обладают электронной плотностью  $\rho_c$ примерно на порядок выше, чем критические точки между другими атомами, и только эти контакты были отнесены к халькогеновым связям при дальнейшем рассмотрении. Абсолютные значения  $\rho_c$  и его Лапласиана  $\nabla^2 \rho_c$  в этих критических точках очень малы ( $\rho_c$  в пределах 0.005 – 0.018 и  $\nabla^2 \rho_c$  0.020 – 0.057 а.е., таблица 10). В частности, они ниже, чем для халькогеновых связей Те...Х в комплексах 1,2,5-теллурадиазола **24** ( $\rho_c$  в пределах 0.02 – 0.11 и  $\nabla^2 \rho_c$  0.03 – 0.25 а.е.) и дицианоселенадиазолопиразина **70** ( $\rho_c$  в пределах 0.013 – 0.026 и  $\nabla^2 \rho_c$  0.025 – 0.057 а.е., Таблица 9) с различными анионами X<sup>-</sup>. Как уже говорилось ранее, если  $\rho_c < 0,1$ , то малые и положительные значения  $\nabla^2 \rho_c$  характеризуют взаимодействия молекул с замкнутыми электронными конфигурациями, т.е. в основном электростатические взаимодействия. Для всех критических точек связей  $|V_c|/G_c < 1$  (Таблица 10), что характерно для вторичных связывающих взаимодействий. Комплексообразование приводит к частичному переносу заряда от краун-эфира к халькогенадиазолу (Таблица 10), который для комплексов с E = S равен 0.03–0.05 е, для комплексов с E = Se 0.08–0.09 е и 0.17 е для комплекса с E = Te. Для комплексов с анионами значения переноса заряда значительно больше (~0.3 е для соединения **70**, Таблица 9). Особенность обсуждаемых халькогеновых связей состоит в том, что их длина укорачивается, а  $E_b$  увеличивается при увеличении Вандер-Ваальсовых радиусов атомов E (Таблица 10, 11). Значения V<sub>S,макс</sub>. **1, 24, 78** и **44** (Рисунок 41) коррелируют со значениями  $E_b$  в их комплексах (Таблица 11).

NBO-анализ взаимодействий фрагментов для комплексов [18-с-6][**44**], [18-с-6][**78**], [18-с-6][**24**] и [db-18- c-6][**78**] выявил не только перенос заряда от неподеленных пар электронов атомов О краун-эфиров на халькогенадиазолы **24**, **78** и **44** (преимущественно на E-N  $\sigma^*$ -орбитали), ожидаемый при образовании халькогеновых связей, но и обратный перенос заряда от неподеленных электронной пар E и N **24**, **78** и **44** на орбитали краунэфиров. Для комплексов **78** и **44** заметный вклад в энергию связывания вносит также взаимодействие неподеленных пар электронов атомов О с  $\sigma^*$ -орбиталями связи С–N. Обратный перенос заряда от **24**, **78** и **44** на краун-эфиры в основном обусловлен взаимодействиями  $\sigma$ -MO связей E–N и C–N и неподеленной пары электронов атома E с низшими Ридберговскими атомными орбиталями (3s, 3p) атомов О. Вклады этих взаимодействий в расчетные энергии связи ( $E_b^{(2)}$ ) составляют до 40% (Таблица 10). Хотя обратный перенос заряда вносит заметный вклад, основной перенос заряда осуществляется с краун-эфиров на халькогенадиазолы, и составляет по данным NBO 0.02–0.07 е (Таблица 11) и по методу Малликена 0.03–0.17 е (Таблица 10). При обоих подходах самый высокий основной перенос заряда относится к [18-с-6][**24**].

	$\sum E^{(2)}$ , ки			
Комплекс	Краун-эфир как	Краун-эфир как	$E_{\rm b}^{(2)}$	$\Delta Q_{\text{NBO}}$ , e
	донор	акцептор		
[18-c-6][ <b>44</b> ]	3.64	2.52	6.16	0.02
[18-c-6][ <b>78</b> ]	4.05	2.50	6.55	0.03
[18-c-6][ <b>24</b> ]	13.00	7.13	20.13	0.07
[db-18-c-6][ <b>78</b> ]	4.55	4.44	8.99	0.03

Таблица 11. Суммы заметных вкладов в энергию связывания за счет взаимодействия локализированных орбиталей, приводящий к переносу заряда от краун-эфира и к краун-эфиру ( $\Sigma E^{(2)}$ ), и общая энергия орбитальных взаимодействий ( $E_b^{(2)}$ ), а также перенос

заряда от краун-эфира к гетероциклу ( $\Delta Q_{\rm NBO}$ ), рассчитанные методом NBO, Для соединения **1** и его комплексов расчеты NBO выполнить не удалось из-за ограничений программы NBO 6.0.

1,2,5-Анализ NBO хорошо демонстрирует Льюисовскую амбифильность халькогенадиазолов: в отсутствие сильных восстановителей или π-доноров 1,2,5халькогенадиазолы проявляют склонность к одновременным σ-донорным и σ-акцепторным взаимодействиям. Эти данные опубликованы в международном журнале Crystal Growth and Design [28]. Результаты, полученные в данном разделе, показывают способность халькогенадиазолов образовывать халькогеновые связи не только с заряженными нуклеофилами (анионами), но и с нейтральными молекулами, причем в подходящих условиях халькогенадиазолы способны образовывать более одной халькогеновой связи. Например, в данных примерах циклическая структура краун-эфиров создает предпосылки к хелатному эффекту. Кроме того, данные примеры демонстрируют возможность использования краун-эфиров для управления кристаллическими упаковками халькогенадиазолов, в частности для подавления супрамолекулярной ассоциации с образованием супрамолекулярных синтонов [E...N]<sub>2</sub>.

#### ГЛАВА 3. Экспериментальная часть

### 3.1 Материалы и реактивы

Синтезы соединений 42, 58, 70–74, 76, 81, 87, 88, 90-97, 106 выполнены в атмосфере аргона с использованием техники Шленка и/или сухой камеры. Пиридин, триэтиламин и пентан перегнаны над щелочью и над гидридом кальция. Хлористый метилен, ацетонитрил и хлороформ перегнаны над Р<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и над гидридом кальция. Толуол, ТГФ и диэтиловый эфир перегнаны над щелочью и над металлическим натрием. ДМФА перегнан над КОН и над СаО в вакууме ~1 мм. рт. ст. Подготовка растворителей также производилась с использованием техники Шленка, полученные абсолютированные порции растворителей хранились в сосудах Шленка и отбирались в противотоке аргона, чтобы исключить попадание атмосферного воздуха в сосуд.

Реактивы 18-краун-6 и дибензо-18-краун-6, полученные от фирмы Sigma-Aldrich, перекристаллизованы из ацетонитрила в виде сольватов и высушены при нагревании в вакууме; 5,6-диаминопиразин-2,3-дикарбонитрил **69**, ТТФ и БЭДТ-ТТФ получены от фирмы TCI; HCl, NaOH, MgSO4, FeCl<sub>3</sub>, KI и KBr получены от фирмы PEAXИM; TeCl<sub>4</sub>, FeCp\*, [Et<sub>4</sub>N]<sup>+</sup>[X]<sup>-</sup>, [Bu<sub>4</sub>N]<sup>+</sup>[X]<sup>-</sup>, [Ph<sub>4</sub>P]<sup>+</sup>[Cl]<sup>-</sup>, [BnNMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup>[Br]<sup>-</sup> и SeO<sub>2</sub> получены от Sigma-Aldrich и использованы без дополнительной очистки; C/Pd получен от фирмы Alfa-Aesar, K мет., Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> получены от фирмы Acros; SeOCl<sub>2</sub> синтезирован из SeO<sub>2</sub> [175]; дифенилдисульфид и CuCN синтезированы ранее в Лаборатории Гетероциклических Соединений HИОХ CO PAH и в дополнительной очистке не нуждались.

Соединения **1**, **24**, **38**, **41**, **43**, **44**, **47**, **48**, **50**, **51**, **52**, **54**, **55**, **57**, **77**, **78**, **79**, **98** синтезированы по литературным методикам [22,42,49,129,142,145–148,162,163,176,177]. Соединения **75**, **80** получены от Лаборатории Полисераазотистых Гетероциклов ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН.

### 3.2 Физические методы исследования

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>77</sup>Se измерены на приборах Bruker DRX-500 на частотах 400.13 МГц (<sup>1</sup>H), 150.9 МГц (<sup>13</sup>C), 76.44 МГц (<sup>77</sup>Se) 158.2 МГц (<sup>125</sup>Te). Стандарты: ТМС (<sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C), Me<sub>2</sub>Se (<sup>77</sup>Se) и Me<sub>2</sub>Te (<sup>125</sup>Te).

ИК спектры измерены на спектрометре Bruker Vector 22. Спектры электронного поглощения в УФ и видимой области растворов соединений **42**, **70**, **82-85**, **90-97**, **99-101** измерены на спектрофотометре СФ-2000. Спектры электронного поглощения в УФ и видимой области соединений **91**, **95**, **97** в твердом теле получены по функции Кубелки-

Мунка из спектров диффузного отражения тонко измельченных смесей с BaSO<sub>4</sub> (5% аналита по массе), измеренных на приборе Shimadzu UV-3101.

Анализ реакционных смесей методом ГХ-МС выполнен на приборе Hewlett-Packard G1800A GCD. Масс-спектры высокого разрешения индивидуальных соединений измеряли на приборе Thermo Scientific DFS (электронный удар 70 eV), либо на приборе Bruker Daltonik micrOTOF-Q, оборудованном приставкой для ионизации электростатическим распылением (ESI).

Циклические вольтамперограммы соединений **38**, **42**, **45**, **46**, **49**, **70**, **49**, **51**, **54**, **57**, **60** и **70** измерены при 22°С в ДМФА или MeCN в атмосфере аргона с фоновым электролитом 0.1M Et<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> или Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> в диапазоне скоростей развертки потенциала 0.1 - 2.1 B/c на приборе PG 310 USB (HEKA Elektronik). Схема подключения трехэлектродная, объем ячейки V° = 5 см<sup>3</sup>, вспомогательный электрод – платиновый, электрод сравнения – насыщенный каломельный.

Спектры ЭПР АР измерены на спектрометре ELEXSYS-II E500/540 (частота микроволнового излучения 9,87 ГГц, мощность излучения 20 мВ, частота модуляции 100 КГц, амплитуда модуляции 0.005 мТ), оборудованным прямоугольным двойным резонатором. Спектры симулированы программой Winsim. Алгоритм оптимизации – Simplex. Оптимизировались константы СТВ и формы линий с использованием гауссовых и лоренцевых функций.

Рентгеноструктурные эксперименты выполнены на дифрактометре Bruker kappa Apex II CCD, Rigaku FRX RA X-ray (70) и SCX-mini Mercury 2 (95) с использованием МоКа излучения ( $\lambda = 0.71073$  Å) с графитовым монохроматором. Поправки на поглощение вводились по программе SADABS. Структуры расшифрованы с использованием программы Olex2 и уточнены методом наименьших квадратов в полноматричном анизатропном приближении с помощью программы SHELXL. Рентгеноструктурные данные синтезированных соединений представлены в приложении 13.

Рентгенофазовый анализ выполнен на приборе Bruker D8 Advance оборудованном Lynx-Eye детектором. Перед измерением образцы были растёрты на воздухе (комплексы **82-85**, **87**) или в перчаточном боксе в аргоне (соединения **72** и **73**). Моделирование дифрактограмм на основе данных монокристального PCA осуществлено с помощью программы MERCURY.

Измерения молярной магнитной восприимчивости соединений 72 и 73 выполнены на SQUID-магнитометре MPMS-XL Quantum Design в интервале температур 2-300 К в магнитном поле мощностью 500, 1000, 3000 и 5000 Э.

Температуры плавления измеряли на столике Кофлера (<300°С) и в Лаборатории Микроанализа НИОХ СО РАН (>300°С).

ТГ/ДСК соединений **103-108** выполнены на приборе NETZSCH STA 409 и обработаны с помощью программы NETZSCH Proteus Thermal Analysis.

Элементный анализ выполнен в Лаборатории Микроанализа НИОХ СО РАН на приборе CHNS-Analyzer Euro EA 300.

### 3.3 Методики синтезов

### 3.3.1 4,5,6,7-Тетрахлор-2,1,3-бензотеллурадиазол 42

Раствор 0.681 г (2.5 ммоль) тетрахлорида теллура в 20 мл толуола в течение 10 минут прикапывали к раствору 0.615 г (2.5 ммоль) соединения 41 в 100 мл толуола и перемешивали в течение 1 часа при комнатной температуре. При перемешивании реакционная смесь приобрела оранжевый цвет. К смеси добавили 2 мл (14.4 ммоль) триэтиламина и перемешивали еще в течение 30 минут при комнатной температуре. Раствор отфильтровали в атмосфере аргона и высушили при пониженном давлении. Твердый продукт промывали хлористым метиленом от остатков соли триэтиламмония до тех пор, пока растворитель не перестал окрашиваться в серо-зеленый цвет, и высушили при пониженном давлении. Соединение 42 получили в виде желтого порошка. Выход 0.706 г (76%). Элементный анализ: Найдено, С 19.30, Н 0.00, N 7.12, Cl 37.75. Вычислено для C<sub>6</sub>N<sub>2</sub>TeCl<sub>4</sub>, %: С 19.50, Н 0.00, N 7.58, Cl 38.38. ИК (КВг; v, см<sup>-1</sup>): 2927 сл, 1616 ср, 1548 сл, 1463 с, 1398 ср, 1349 сл, 1319 ср, 1261 с, 1203 ос, 1139 сл, 1014 сл, 975 ср, 811 с, 700 с, 626 ср, 584 с, 466 ср, 437 сл. ЭСП (DMSO) λ<sub>max</sub>, нм, (log ε): 415 (4.10). ЯМР <sup>13</sup>С (ДМСО-*d*<sub>6</sub>), δ: 132.19, 116.92, 113.64; <sup>125</sup>Те: 2431. Продукт **42** разлагается до достижения температуры плавления. При необходимости вещество может быть перекристаллизовано из горячего ДМСО. Выдерживание перекристаллизованного продукта под слоем ДМСО приводит к образованию игольчатых кристаллов сольвата 42 ДМСО, пригодных для РСА.

### 3.3.2 4,5,6,7-Тетрабром-2,1,3-бензотиадиазол 45

К раствору 0.616 г (4.5 ммоль) соединения **43** в 20 мл концентрированной серной кислоты медленно добавляли 4.83 г (27 ммоль) N-бромсукцинимида. Колбу закрыли плотно притертой пробкой, и перемешивали смесь в течение 96 ч при комнатной температуре. Полученную смесь вылили в 50 мл воды, желтый осадок отфильтровали и промыли раствором Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> и водой до нейтральной среды. Твердый продукт сушили в вакуум-эксикаторе над силикагелем до постоянной массы. Продукт **45** получили в виде грязно-белого порошка. Выход 1.24 г (61%). Т<sub>пл.</sub> 230-231°C (лит. Т<sub>пл.</sub> 225-227°C [137]). Элементный анализ: Найдено, С 15.97, Н 0.00, N 6.16, S 7.07, Br 70.97. Вычислено для C<sub>6</sub>N<sub>2</sub>SBr<sub>4</sub>, %: С

15.95, H 0.00, N 6.20, S 7.10, Br 70.75. ЯМР <sup>13</sup>С (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ : 151.5, 129.7, 117.2. МС, найдено / вычислено для  $C_6^{79}Br_3^{81}BrN_2^{32}S$ : 449.6492 / 449.6492 (чистота по ГХ-МС > 99%). ЭСП (СНСІ<sub>3</sub>),  $\lambda_{max}$ , нм, (log  $\varepsilon$ ): 247 (4.15), 323 (4.10), 337 (4.17), ~360 (3.67, плечо). Кристаллы соединения **45** пригодные для РСА получили методом газовой диффузии паров пентана в раствор в толуоле.

### 3.3.3 4,5,6,7-Тетрабром-2,1,3-бензоселенадиазол 46

К раствору 0.430 г (2.4 ммоль) соединения **44** в 10 мл концентрированной серной кислоты медленно добавляли 4.33 г (24 ммоль) N-бромсукцинимида. Колбу закрыли плотно притертой пробкой, и перемешивали смесь в течение 72 ч при комнатной температуре. Полученную смесь вылили в 100 мл льда, желтый осадок отфильтровали и промыли водой до нейтральной среды. Твердый продукт сушили в вакуум-эксикаторе над силикагелем до постоянной массы. Продукт **46** получили в виде желтого порошка. Выход 0.312 г (27%). Вещество разлагается без плавления (около 300°С). Элементный анализ: Найдено, С 14.46, H 0.00, N 5.61, Br 63.33. Вычислено для C<sub>6</sub>N<sub>2</sub>SBr<sub>4</sub>, %: С 14.45, H 0.00, N 5.62, Br 64.09. ЯМР <sup>13</sup>С (ДМСО-*d*<sub>6</sub>), δ: 171.1, 156.7, 143.88; <sup>77</sup>Se (ДМСО-*d*<sub>6</sub>), δ: 1542. МС, найдено / вычислено для C<sub>6</sub><sup>79</sup>Br<sub>3</sub><sup>81</sup>BrN<sub>2</sub><sup>32</sup>Se: 495.5958 / 495.5955 (чистота по ГХ-МС > 99%). ЭСП (CHCl<sub>3</sub>), λ<sub>max</sub>, нм, (log ε): 245 (4.07), 303 (4.25), 344 (3.91), 358 (4.00), ~387 (3.31, плечо). Кристаллы соединения **46** пригодные для РСА получили медленным испарением раствора в толуоле.

#### 3.3.4 [1,2,5]Селенадиазоло[3,4-с]пиридин **49**

Смесь из 1.00 г (9.17 ммоль) соединения 53 и 1.02 (9.17 ммоль) SeO<sub>2</sub> перетирали в ступке 30 минут. Полученную темную смесь высыпали в 10 мл толуола и кипятили 10 минут, горячий раствор декантировали. Процедуру повторили еще 3 раза. Полученный декантированный раствор упарили при пониженном давлении. остаток перекристаллизовали из толуола. Соединение 54 получили в виде красных кристаллов. Выход 0.55 г (33%), Т<sub>пл.</sub> 180-183°С (лит. Т<sub>пл.</sub> 181°С [46]). Элементный анализ: Найдено, %: 32.56; H, 1.29; N 23.07. Вычислено для C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Se, %: C, 32.63; H 1.64; N 22.83. ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ: 9.37 (с, 1H), 8.39 (д, 1H), 7.69 (дд, 1H). Сигналы ЯМР совпадают с данными литературных источников. Кристаллы пригодные для РСА получили охлаждением концентрированного раствора соединения 54 в этиловом спирте при -4°С.

### *3.3.5 3,4-Диамино-5-бромопиридин* **53**

Раствор 2.91 г (13.3 ммоль) соединения **52** и 5.16 г (29.6 ммоль) Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в смеси 20 мл этилового спирта и 30 мл воды кипятили в течение часа, затем добавили 5 мл HCl<sub>конц</sub>. Смесь кипятили еще 2 часа, затем охладили до комнатной температуры. Образовавшийся осадок отфильтровали, полученный фильтрат нейтрализовали 10% раствором NaOH и экстрагировали этилацетатом (4x50 мл). Органическую фазу сушили над MgSO<sub>4</sub>, осушитель отфильтровали, фильтрат упарили досуха. Получили соединение **53** в виде бежевого порошка. Выход 1.86 г (74%), T<sub>пл.</sub> 123-125°C (лит. T<sub>пл.</sub> 121-123°C [176]). ЯМР <sup>1</sup>Н (ДМСО-d6), δ: 7.65 (c, 1H), 7.58 (c, 1H), 5.54 (c, 2H), 4.91 (c, 2H). Сигналы ЯМР совпадают с данными литературных источников.

### *3.3.6 2,3-Диамино-5-бромопиридин* **56**

Приготовили раствор 0.50 г (3.3 ммоль) соединения **55** и 1.00 г (5.7 ммоль) Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в смеси 5 мл этилового спирта и 5 мл воды. Раствор кипятили в течение часа и добавили к нему 3 мл HCl. Смесь кипятили еще 2 часа, дали остыть до комнатной температуры. Образовавшийся светлый осадок отфильтровали, а полученный фильтрат нейтрализовали 10% раствором NaOH. Смесь экстрагировали этилацетатом (4x10 мл), органическую фазу оставили сушиться над MgSO<sub>4</sub> на 2 часа при комнатной температуре. Осушитель отфильтровали, фильтрат упарили досуха. Получили соединение **56** в виде светло-розового кристаллического осадка. Выход 0.38 г (40%),  $T_{пл.}$  160-163°C (лит.  $T_{пл.}$  163°C [178]). Элементный анализ: Найдено, С 31.00, Н 2.99, N 22.22. Вычислено для C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>N<sub>3</sub>Br %: С 31.94, Н 3.22, N 22.35. ЯМР <sup>1</sup>Н (ДМСО-d6),  $\delta$ : 6.76 (д., 1H), 6.45 (д., 1H), 5.65 (уш. с., 2H). Сигналы ЯМР совпадают с данными литературных источников.

### 3.3.7 2-Амино-З-нитро-5-цианопиридин 58

Смесь 1.00 г (4.58 ммоль) соединения **55** и 0.826 г (9.3 ммоль) СиСN в 10 мл ДМФА нагревали при 150°С в течение 12 часов. После охлаждения к смеси добавили раствор 1.94 г (11.7 ммоль) хлорного железа в 14 мл воды и кипятили еще 1 час. После охлаждения смесь вылили в 50 мл воды, экстрагировали этилацетатом (4х25 мл), органическую фазу сушили над MgSO<sub>4</sub>. Осушитель отфильтровали, фильтрат упарили досуха. Получили соединение **58** в виде желтого порошка. Выход 0.462 г (62%). Элементный анализ: Найдено, С 43.90, Н 2.43, N 34.22. Вычислено для C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> %: С 43.91, Н 2.46, N 34.14. ЯМР <sup>1</sup>Н (ДМСО-d6),  $\delta$ : 8.85 (д, 1H), 8.71 (д, 1H). М/z = 164.1 [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>]. По данным ГХ/МС чистота составляет > 95%.

### *3.3.8 2,3-Диамино-5-цианопиридин* **59**

В колбе объемом 100 мл приготовили смесь 0.154 г (0.94 ммоль) соединения **58** и 0.016 г 10% Pd/C в 50 мл этилового спирта. Колбу продули водородом и гидрировали при атмосферном давлении и при комнатной температуре в течение 12 часов. Полученную

смесь отфильтровали, фильтрат упарили досуха. Соединение **59** получили в виде светлозеленого кристаллического порошка. Выход 0.116 г (93%).  $M/z = 134.1 [C_6H_6N_4]$ . По данным ГХ/МС чистота составляет 95%. ЯМР <sup>1</sup>Н (ДМСО-d6), δ: 7.69 (c, 1H), 6.83 (c, 1H), 6.48 (c, 2H), 5.11 (c, 2H).

### *3.3.9* 6-Циано[1,2,5]Селенадиазоло[3,4-b]пиридин **60**

В колбе объемом 25 мл приготовили смесь 0.186 г (1.13 ммоль) соединения **58** и 0.019 г 10% Рd/С в 60 мл этилового спирта. Колбу продули водородом и гидрировали при атмосферном давлении и при комнатной температуре в течение 12 часов. Полученную смесь отфильтровали. К раствору добавили 0.126 (1.13 ммоль) SeO<sub>2</sub> и перемешивали 48 часов. Полученный раствор упарили. Осадок перекристаллизовали из этилового спирта. Получили соединение **60** в виде красно-коричневого порошка. Выход 0.073 г (31%). Найдено, С 34.25, Н 1.26, N 26.39. Вычислено для C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>N<sub>4</sub>Se %: С 34.47, Н 0.96, N 26.80. ЯМР <sup>1</sup>Н (ДМСО-d6),  $\delta$ : 9.20 (c, 1H), 9.04 (c, 1H). ЯМР <sup>13</sup>С (ДМСО-d6),  $\delta$ : 164.23, 154.55, 150.55, 138.42, 116.75, 108.32. Вещество разлагается без плавления в интервале 204–208°С.

### 3.3.10 5,6-Дициано[1,2,5]селенадиазоло[3,4-b]пиразин 70

а) Смесь 0.160 г (1.0 ммоль) диамина **69**, 0.280 г (2.5 ммоль) диоксида селена и 30 мл ацетонитрила перемешивали при 50°С в течение 5 часов. Образовавшийся красный осадок аморфного селена отфильтровали, маточный раствор охлаждали при 4°С в течение суток. В результате выпала смесь осадков в виде мелкого белого порошок и крупных желтых кристаллов. Смесь встряхнули и раствор с порошком декантировали, остаток промыли эфиром и высушили в вакууме. Получили соединение **70** в виде желтых кристаллов, пригодных для РСА. Выход 0,047 мг (20%). Вещество разлагается без плавления. Элементный анализ: Найдено, С 30.46, Н 0.00, N 36.03. Вычислено для C<sub>6</sub>N<sub>6</sub>Se, %: С 30.6, H 0.00, N 35.7.

б) В колбе Шленка объемом 500 мл, обернутой алюминиевой фольгой, к раствору 2.00 г (12.5 ммоль) диамина **69** в 250 мл ацетонитрила по каплям добавили 2.00 мл (29.3 ммоль) оксихлорида селена. Смесь кипятили до растворения осадка. Затем по каплям добавили 9 мл (111 ммоль) пиридина. Кипятили смесь в течение 2 часов, упарили досуха, осадок взболтали в воде, профильтровали, высушили в вакууме и перекристаллизовали из ацетонитрила. Продукт **70** получили в виде желтых кристаллов, пригодных для PCA. Выход 2.52 г (86%). Элементный анализ: Найдено, С 30.44, H <0.30, N 35.97. Вычислено для  $C_6N_6Se$ , %: С 30.6, H 0.00, N 35.70. ИК (KBr; v, см<sup>-1</sup>): 2923 ср, 2237 осл, 1689 ос, 1531 сл, 1457 с, 1396 ср, 1361 с, 1303 сл, 1240 ос, 1135 с, 1093 сл, 1047 ср, 881 сл, 809 ср, 786 ср, 761

сл, 730 сл, 611 ср, 545 с, 495 с, 416 сл. ЯМР <sup>13</sup>С (ДМСО-*d*<sub>6</sub>), δ: 155.1, 133.7, 114.1; <sup>77</sup>Se (MeCN-*d3*): 1579. Вещество разлагается без плавления в интервале 208–212°С.

## 3.3.11 Комплекс 71 тетрахлорида теллура с 2,3-диаминопиразин-5,6дикарбодинитрилом 69

В колбе Шленка объемом 100 мл к раствору диамина **69** (0.170 г, 1 ммоль) в 30 мл пиридина при комнатной температуре добавили по каплям раствор тетрахлорида теллура (0.286 г, 1 ммоль) в 15 мл пиридина. К полученному желтому раствору, по каплям добавили 0.39 мл (5 ммоль) триэтиламина. Раствор нагревали при 80°С в течение часа, в результате чего раствор потемнел, выпал осадок. Раствор сконцентрировали до состояния вязкого масла, промыли хлористым метиленом (3х5 мл) и упарили при пониженном давлении. Остаток растворили в 10 мл ТГФ, охладили до -196°С и переконденсировали 10 мл пентана. Полученную двухслойную систему выдержали при комнатной температуре до окончания взаимной диффузии растворителей, маточный раствор слили, остаток высушили в вакууме и получили темно-коричневое вязкое масло (0,302 г) и соединение **71** в минорном количестве в виде бесцветных кристаллов пригодных для РСА.

3.3.12 5,6-Дициано[1,2,5]селенадиазоло[3,4-b]пиразинидил калия (комплекс с 18краун-6) 72

В колбе Шленка объемом 100 мл 0.050 г (1.28 ммоль) металлического калия добавили к раствору 0.264 г (1.00 ммоль) 18-краун-6 и 0.109 г (1.00 ммоль) дифенилдисульфида в 50 мл ТГФ. Смесь нагревали при активном перемешивании до плавления и образования суспензии мелких частиц калия, охладили до комнатной температуры и оставляли перемешиваться в течение 12 часов. Полученный раствор тиофенолята калия фильтровали через слой сухого кизельгура и добавляли по каплям при перемешивании к раствору 0.235 г (1.00 ммоль) соединения **70** в 50 мл ТГФ. Желтый раствор изменил окраску на темнозеленый. Смесь перемешивали 1 час, затем добавили 100 мл пентана до появления осадка. Смесь перемешивали еще 15 минут, осадок отфильтровали, промыли пентаном и высушили в вакууме. Соединение **72** получили в виде черного порошка. Выход 0.374 г (60%). Элементный анализ: Найдено, %: С 40.12, Н 4.38, N 15.34. Вычислено для  $C_{18}H_{24}N_6O_6$ SeK, %: С 40.15, Н 4.49, N 15.61. Дифрактограмма порошка совпадает с моделированной дифрактограммой, полученной из данных РСА монокристалла несольватированного соединения **72**.

Кристаллы пригодные для PCA получены по следующим методикам: (a) отфильтрованный раствор соединения 72 сконцентрировали до ½ от исходного объема (~10

мл), охладили до -196°С и переконденсировали 15 мл пентана с помощью вакуумной линии. Полученную двухслойную систему выдерживали при комнатной температуре до окончания взаимной диффузии растворителей в течение 2-х недель. Маточный раствор декантировали, полученные кристаллы промыли диэтиловым эфиром. Кристаллы сольвата соединения **72** с ТГФ получены в виде черных игл. (б) Отфильтрованную реакционную смесь упаривали до ½ от изначального объема и смешивали с равным объемом толуола. Полученную смесь оставляли в закрытом сосуде на 1 месяц при комнатной температуре. Маточный раствор декантировали, полученные кристаллы промывали диэтиловым эфиром. Кристаллы индивидуальной соли **72** получили в виде черных игл.

## 3.3.13 5,6-Дициано[1,2,5]селенадиазоло[3,4-b]пиразинидил натрия (комплекс с 18краун-6) **73**

В колбе Шленка объемом 100 мл смесь 0.075 г (0.43 ммоль)  $Na_2S_2O_4$ , 0.200 г (0.85 ммоль) соединения **70** и 0.224 г (0.85 ммоль) 18-краун-6 в 20 мл ТГФ перемешивали в течение ночи при комнатной температуре. Желтый раствор постепенно становился темнозеленым. Реакционную смесь фильтровали через слой кизельгура, и к фильтрату добавили 40 мл пентана. Смесь перемешивали в течение 15 минут. Образовавшийся осадок отфильтровали, промыли пентаном и высушили в вакууме. Соединение **73** получено в виде черно-зеленого порошка. Выход 0.376 г (85%). Элементный анализ: Найдено, %: C 41.12, H 4.89, N 15.83, Na 4.17. Вычислено для  $C_{18}H_{24}N_6O_6SeNa$ , %: C 41.39, H 4.63, N 16.09, Na 4.40.

Кристаллы пригодные для РСА получены по следующей методике: отфильтрованный раствор соединения **73** сконцентрировали до ½ от исходного объема (~10 мл), охладили до -196°С и переконденсировали 15 мл пентана с помощью вакуумной линии. Полученную двухслойную систему выдерживали при комнатной температуре до окончания взаимной диффузии растворителей в течение 2-х недель. Маточный раствор декантировали, полученные кристаллы промывали диэтиловым эфиром и сушили при атмосферном давлении. Кристаллы соединения **73** получены в виде черных игл.

## 3.3.14 Сокристалл 74 селенацианата декаметилферроцения и продукта конденсации 2,3-диамино-5,6-дицианопиразина с тетрагидрофураном

В двух трубках Шленка приготовили растворы 0.098 г (0.30 ммоль) декаметилферроцена в 5 мл ТГФ и 0.070 г (0.30 ммоль) соединения **70**. К раствору гетероцикла по каплям добавили раствор декаметилферроцена. Желтый раствор быстро стал темно-зеленым, с небольшим количеством мелкокристаллического осадка. После перемешивания в течение 10 минут раствор отфильтровали. Полученный раствор охладили

до -196°С и переконденсировали 10 мл пентана с помощью вакуумной линии. Полученную двухслойную систему выдерживали при комнатной температуре до окончания взаимной диффузии растворителей в течение 1-ой недели. Получили продукт **74** в виде черно-красных игл, пригодных для PCA.

3.3.15 5,6-Дифенил[1,2,5]селенадиазоло[3,4-b]пиразинидил калия (комплекс с 18краун-6) **76** 

В колбе Шленка объемом 100 мл 0.006 г (0.150 ммоль) металлического калия добавили к раствору 0.039 мг (0.150 ммоль) 18-краун-6 и 50.00 мг (0.150 ммоль) соединения **75** в 10 мл толуола. Колбу с раствором выдержали в ультразвуковой ванне в течение 15 минут при комнатной температуре для активации поверхности металлического калия и затем смесь перемешивали в течение ночи. Реакционную смесь отфильтровали через слой кизельгура, и к полученному фильтрату добавили 10 мл диэтилового эфира. Смесь перемешивали в течение 15 минут. Образовавшийся осадок отфильтровали, промыли пентаном и высушили в вакууме. Соединение **76** получили в виде черного порошка. Выход 57 мг (60%). Элементный анализ: Найдено, %: С 52.02, Н 4.89, N 8.83. Вычислено для С<sub>28</sub>Н<sub>34</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>SeK, %: С 52.43, Н 5.35, N 8.75. Кристаллы пригодные для РСА получены медленным испарением раствора соединения **76** в толуоле в инертной среде.

3.3.16 Комплекс с переносом заряда между тетратиафульваленом и 5,6дициано[1,2,5]селенадиазоло[3,4-b]пиразином **81** 

В виале объемом 4 мл смесь 25 мг (0.12 ммоль) ТТФ и 29 мг (0.12 ммоль) соединения 70 в 2 мл сухого хлороформа перемешивали до растворения компонентов. Желтая окраска раствора не изменилась. Раствор медленно испарили в инертной среде. Получили смесь исходных соединений и небольшого количества кристаллов комплекса 81 черного цвета, пригодных для РСА.

3.3.17 Комплекс с переносом заряда между тетратиафульваленом и 3,4-дициано-1,2,5-тиадиазолом **82** 

В виале объемом 4 мл смесь 25 мг (0.12 ммоль) ТТФ и 16 мг (0.12 ммоль) соединения 77 в 2 мл сухого хлороформа перемешивали до растворения компонентов. Желтая окраска раствора быстро сменилась на темно-коричневую. Смесь упаривали в токе аргона, получили комплекс 82 в виде черного порошка. Выход 36 мг (90%, механические потери). Элементный анализ: Найдено, %: C, 34.96; H, 1.12; N, 17.15; Вычислено для C<sub>10</sub>H<sub>4</sub>N<sub>4</sub>S<sub>5</sub>, %: C, 35.28; H, 1.18; N, 16.46. ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ: 6.29 (c, 4H); <sup>13</sup>C: 136.66, 118.96, 109.99, 108.80. Кристаллы пригодные для РСА получили медленным испарением раствора смеси компонентов в хлороформе.

## 3.3.18 Комплекс с переносом заряда между тетратиафульваленом и 3,4-дициано-1,2,5-селенадиазолом **83**

В виале объемом 4 мл смесь 25 мг (0.12 ммоль) ТТФ и 45 мг (0.25 ммоль) соединения **78** в 2 мл сухого хлороформа перемешивали до растворения компонентов. Желтая окраска раствора быстро сменилась на темно-коричневую. Смесь упаривали в токе аргона, получили комплекс **83** в виде черного порошка. Выход 67 мг (99%). Элементный анализ: Найдено, %: C, 29.42; H, 0.72; N, 19.57; Вычислено для C<sub>14</sub>H<sub>4</sub>N<sub>8</sub>S<sub>4</sub>Se<sub>2</sub>, %: C, 29.48; H, 0.71; N, 19.64. ЯМР <sup>1</sup>Н (CDCl<sub>3</sub>), δ: 6.29 (c, 4H); <sup>13</sup>C: 139.19, 118.96, 111.35, 109.97. Дифрактограмма порошка совпадает с моделированной дифрактограммой, полученной из данных РСА монокристалла. Кристаллы пригодные для РСА получили медленным испарением раствора смеси компонентов в хлороформе.

## 3.3.19 Комплекс с переносом заряда между тетратиафульваленом и 4,5,6,7тетрафтор-2,1,3-бензотиадиазолом **84**

В виале объемом 4 мл смесь 25 мг (0.12 ммоль) ТТФ и 25 мг (0.12 ммоль) соединения **79** в 2 мл сухого хлороформа перемешивали до растворения компонентов. Желтая окраска раствора быстро сменилась на темно-фиолетовую. Смесь упаривали в токе аргона, получили комплекс **84** в виде черного порошка. Выход 43 мг (88%, механические потери). Элементный анализ: Найдено, %: C, 35.00; H, 1.02; N, 6.75; Вычислено для C<sub>12</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S<sub>5</sub>F<sub>4</sub>, %: C, 34.94; H, 0.98; N, 6.79. ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ: 6.28 (c, 4H); <sup>19</sup>F 15.17 (д, 2F), 10.43 (д, 2F); <sup>13</sup>C: 141.89, 137.99, 135.90. Дифрактограмма порошка совпадает с моделированной дифрактограммой, полученной из данных РСА монокристалла. Кристаллы пригодные для РСА получили медленным испарением раствора смеси компонентов в хлороформе.

# 3.3.20 Комплекс с переносом заряда между тетратиафульваленом и [1,2,5]тиадиазоло[3,4-b]хиноксалином **85**

В виале объемом 4 мл смесь 25 мг (0.12 ммоль) ТТФ и 46 мг (0.25 ммоль) соединения **80** в 2 мл сухого хлороформа перемешивали до растворения компонентов. Желтая окраска раствора быстро сменилась на темно-зеленую. Смесь упаривали в токе аргона, получили порошок зеленого цвета. Элементный анализ не совпадает с расчетным. Кристаллы пригодные для РСА получили концентрированием раствора смеси компонентов в хлороформе и выдерживанием при -20°С.

В трубке Шленка объемом 20 мл смешали 46 мг (0.12 ммоль) БЭДТ-ТТФ и 28 мг (0.12 ммоль) соединения **24** в 5 мл сухого хлороформа. Смесь кипятили в течение 10 минут, в результате чего раствор приобрел зеленую окраску. Раствор охладили, осадок отфильтровали, промыли сухим хлороформом и сушили при пониженном давлении. Комплекс **87** получили в виде черного порошка. Выход 67 мг (92%). Элементный анализ: Найдено, %: C, 27.06; H, 1.30; N, 9.48; Вычислено для C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>S<sub>8</sub>Te, %: C, 27.28; H, 1.31; N, 9.09. ЯМР <sup>1</sup>Н (ДМСО-d6), δ: 9.20 (c, 1H), 9.04 (c, 1H). Кристаллы комплекса **88** пригодные для РСА получили медленным испарением раствора эквимолярной смеси компонентов в ацетонитриле при комнатной температуре.

## 3.3.22 Комплекс 5,6-дициано[1,2,5]селенадиазоло[3,4-b]пиразина с хлоридом тетраэтиламмония **91**

При комнатной температуре взвесь 0.070 г (0.43 ммоль) [Et4N]<sup>+</sup>[C1]<sup>-</sup> в растворе 0.100 г (0.43 ммоль) соединения **70** в 15 мл МеСN перемешивали до растворения осадка (желтый раствор быстро становился оранжевым). К полученному раствору добавляли 20 мл диэтилового эфира. Смесь перемешивали еще в течение 15 минут и выдерживали при температуре –30 °C в течение ночи. Желто-оранжевые кристаллы отфильтровывали, промывали диэтиловым эфиром и сушили в вакууме. Соединение **90** получили в виде желтого порошка. Выход 0.121 г (70%),  $T_{nл.}$  135-138 °C. Элементный анализ: Найдено, %: С 41.64, H 4.89, Cl 8.85, N 25.05; Вычислено для C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>N<sub>7</sub>SeCl, %: C 41.96, H 5.03, Cl 8.85, N 24.46. ЯМР (CDCl<sub>3</sub>), δ: <sup>1</sup>H: 3.03 (м, 2H), 1.19 (м, 3H); <sup>13</sup>C: 155.3, 133.3, 112.9, 51.8, 6.51. Кристаллы сольвата **91**. ТНГ пригодные для РСА получили методом газовой диффузии из раствора в ТГФ с антирастворителем пентаном. Кристаллы комплекса **93** получили методом газовой диффузии пентана в раствор эквимолярной смеси компонентов в хлористом метилене при комнатной температуре.

## 3.3.23 Комплекс 5,6-дициано[1,2,5]селенадиазоло[3,4-b]пиразина с хлоридом тетрафенилфосфония **92**

В колбе Шленка при комнатной температуре взвесь 0.094 г (0.25 ммоль) [Ph<sub>4</sub>P]<sup>+</sup>[Cl]<sup>-</sup> в растворе 0.059 г (0.25 ммоль) соединения **70** в 5 мл ТГФ перемешивали всю ночь (желтый раствор постепенно становился оранжевым). Реакционную смесь профильтровали, и добавили 10 мл пентана. Смесь перемешивали еще 15 минут и образовавшийся желтый осадок отфильтровали, промывали пентаном и сушили в вакууме. Соединение **92** получили в виде желтого порошка. Выход 0.123 г (81%),  $T_{пл.}$  203-207 °C. Элементный анализ: Найдено, %: C 59.20, H 3.75, Cl 5.91, N 13.70. Вычислено для  $C_{30}H_{20}N_6SeClP$ , %: C 59.08, H 3.31, Cl 5.81, N 13.78. ЯМР (CDCl<sub>3</sub>), δ: <sup>1</sup>H: 7.29 (т, 2H), 7.16 (д, 2H), 7.13 (д, 1H). <sup>13</sup>C: 155.05, 134.01, 133.44, 132.40, 129.03, 117.07, 112.30. Кристаллы [Ph<sub>4</sub>P]<sup>+</sup>[**70**–Cl]<sup>-</sup> пригодные для РСА получили по следующей методике: отфильтрованный раствор соединения **92** сконцентрировали до <sup>1</sup>⁄<sub>2</sub> от исходного объема (~2 мл), охладили до -196°С и переконденсировали 3 мл пентана с помощью вакуумной линии. Двухслойную систему выдерживали при комнатной температуре до окончания взаимной диффузии растворителей в течение 2-х недель. Маточный раствор декантировали, полученные кристаллы промывали пентаном.

## 3.3.24 Комплекс 5,6-дициано[1,2,5]селенадиазоло[3,4-b]пиразина с бромидом триметилбензиламмония **94**

При комнатной температуре взвесь 0.030 г (0.13 ммоль) [BnNMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup>[Br]<sup>-</sup> в растворе 0.031 г (0.13 ммоль) соединения **70** в 5 мл МеСN перемешивали до полного растворения компонентов (желтый раствор быстро становился красным). К полученному раствору добавляли 10 мл диэтилового эфира. Смесь перемешивали еще в течение 15 минут и выдерживали при -4 °C в течение ночи. Осадок отфильтровывали, промывали диэтиловым эфиром и сушили в вакууме. Соединение **94** получили в виде маленьких красных иголок. Выход 0.052 г (85%),  $T_{n.n.}$  169-172 °C. Элементный анализ: Найдено, %: С 41.10, Н 3.46, Br 17.30, N 20.51. Вычислено для  $C_{16}H_{16}N_7$ SeBr, %: С 41.31, Н 3.47, Br 17.18, N 21.08. ЯМР (CDCl<sub>3</sub>) δ: <sup>1</sup>H: 7.16 (д, 1H), 6.95 (д, 2H), 6.18 (с, 2H), 4.34 (с, 2H), 2.83 (с, 9H); <sup>13</sup>C: δ 154.69, 132.69, 132.05, 129.32, 127.21, 119.03, 113.80, 112.14, 57.34. Кристаллы **94** пригодные для PCA получили методом газовой диффузии пентана в раствор в ТГФ при комнатной температуре.

# 3.3.25 Комплекс 5,6-дициано[1,2,5]селенадиазоло[3,4-b]пиразина с бромидом тетраэтиламмония **95**

При комнатной температуре взвесь 0.089 г (0.43 ммоль) [Et<sub>4</sub>N]<sup>+</sup>[Br]<sup>-</sup> в растворе 0.100 г (0.43 ммоль) соединения **70** в 15 мл МеСN перемешивали до растворения компонентов (желтый раствор быстро становился красным). К полученному раствору добавили 20 мл диэтилового эфира. Смесь перемешивали еще в течение 15 минут и выдерживали при температуре -30 °C в течение ночи. Осадок отфильтровывали, промывали диэтиловым эфиром и сушили в вакууме. Соединение **95** получили в виде маленьких красных иголок. Выход 0.131 г (69%), Т пл. 128-129 °C. Элементный анализ: Найдено, %: С 37.19, Н 4.10, Вг

17.82, N 22.59. Вычислено для C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>BrN<sub>7</sub>Se, %: C 37.77, H 4.53, N 22.02, Br 17.95. ЯМР (CDCl<sub>3</sub>), δ: <sup>1</sup>H: 2.67 (c, 3H), 0.75 (c, 2H); <sup>13</sup>C: 154.86, 132.86, 112.43, 51.39, 6.13. Кристаллы сольвата **95**·0.5Et<sub>2</sub>O пригодные для PCA получили методом газовой диффузии диэтилового эфира в раствор в ацетонитриле при комнатной температуре.

3.3.26 Комплекс 5,6-дициано[1,2,5]селенадиазоло[3,4-b]пиразина с бромидом калия и циклическим полиэфиром 18-краун-6 **96** 

При комнатной температуре взвесь 0.051 г (0.43 ммоль) КВг в растворе 0.100 г (0.43 ммоль) соединения **70** и 0.112 г (0.43 ммоль) 18-краун-6 в 10 мл МеСN перемешивали до растворения компонентов (желтый раствор быстро становился темно-красным). К полученному раствору добавили 20 мл диэтилового эфира. Смесь перемешивали еще в течение 10 минут и выдерживали при температуре –4 °C в течение ночи. Красные кристаллы отфильтровали, промывали пентаном и сушили в вакууме. Соединение **96** получили в виде красных кристаллов. Выход 0.262 г (72%),  $T_{пл.}$  183-185 °C. Элементный анализ: Найдено, %: С 34.77, Н 3.82, Вг 13.38, N 13.45. Вычислено для  $C_{18}H_{24}N_6O_6SeBrK$ , %: С 35.02, Н 3.76, Вг 12.92, N 13.61. ЯМР (CDCl<sub>3</sub>) δ: <sup>1</sup>H: 2.38 (c, 24H); <sup>13</sup>C: 154.59, 132.16, 112.17, 85.90. Кристаллы **96** пригодные для РСА получили методом газовой диффузии диэтилового эфира в раствор в ацетонитриле при комнатной температуре.

## 3.3.27 Комплекс 5,6-дициано[1,2,5]селенадиазоло[3,4-b]пиразина с иодидом тетраэтиламмония **97**

При комнатной температуре взвесь 0.027 г (0.11 ммоль) [Et<sub>4</sub>N]<sup>+</sup>[I]<sup>-</sup> в растворе 0.025 г (0.11 ммоль) соединения **70** в 2 мл МеСN перемешивали до растворения компонентов (желтый раствор быстро становился темно-синим). Реакционную смесь профильтровали, фильтрат поместили в виалу объемом 4 мл, которую затем поместили в 20 мл виалу объемом 20 мл, содержащую 8 мл диэтилового эфира. Виалу объемом 20 мл плотно закрыли и выдерживали в течение 1 недели при температуре -30 °C до полной диффузии паров диэтилового эфира. Полученную смесь кристаллических продуктов отфильтровали, промыли диэтиловым эфиром и разделили механически. Соединение **97**×0.5Et<sub>2</sub>O получили в виде черных игл, пригодных для РСА. Выход 0.008 г (14%), T<sub>пл.</sub> 148-152 °C. Элементный анализ: Найдено, %: С 35.92, Н 4.71, N 18.70. Вычислено для C<sub>32</sub>H<sub>50</sub>N<sub>14</sub>OSe<sub>2</sub>I<sub>2</sub>, %: С 36.31, H 4.76, N 18.52.

3.3.28 Комплекс 5,6-дициано[1,2,5]селенадиазоло[3,4-b]пиразина с иодидом калия и циклическим полиэфиром 18-краун-6 **98** 

В колбе Шленка при комнатной температуре взвесь 0.030 г (0.25 ммоль) КІ растворе 0.059 г (0.25 ммоль) соединения **70** и 0.066 г (0.25 ммоль) 18-краун-6 в 5 мл ТГФ перемешивали в течение ночи (желтый раствор постепенно стал темно-синим). Реакционную смесь профильтровали и добавили 10 мл пентана. Смесь перемешивали 15 минут и образовавшийся черный осадок отфильтровали, промывали пентаном и сушили в вакууме. Соединение **98** получили в виде черно-синего порошка. Выход 0.110 г (66%), Т<sub>пл.</sub> 154-157 °C. Элементный анализ: Найдено, %: С 32.89, Н 3.55, I 18.96, N 13.15. Вычислено для C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>IKN<sub>6</sub>O<sub>6</sub>Se, %: С 32.49, Н 3.64, I 19.07, N 12.63. ЯМР (CDCl<sub>3</sub>) δ: <sup>1</sup>H 4.63 (с, 1H);  $^{13}$ C: 152.85, 139.07, 110.42, 86.62. Кристаллы **98** пригодные для РСА получили по следующей методике: отфильтрованный раствор соединения **98** в ТГФ сконцентрировали до <sup>1</sup>⁄<sub>2</sub> от исходного объема (~2 мл), охладили до -196°С и переконденсировали около 3 мл пентана с помощью вакуумной линии. Двухслойную систему выдержали при комнатной температуре до окончания взаимной диффузии растворителей в течение 2-х недель. Маточный раствор декантировали, полученные кристаллы промыли пентаном.

# 3.3.29 Комплекс 5,6-дициано-2,1,3-бензоселенадиазола с хлоридом тетраэтиламмония **99**

При комнатной температуре взвесь 0.007 г (0.04 ммоль) [Et<sub>4</sub>N]<sup>+</sup>[Cl]<sup>-</sup> в растворе 0.040 г (0.17 ммоль) соединения **90** в 4 мл MeCN перемешивали до растворения компонентов (бесцветный раствор раствор быстро стал желтым). Раствор под током воздуха и при нагревании быстро упарили до 1 мл, после охладили до -20 °C. Образовавшийся желтый осадок отфильтровали и сушили при атмосферном давлении. Выход 0,024 г (51%). Элементный анализ: Найдено, %: C 43.59, H 2.21, N 21.58. Вычислено для C<sub>40</sub>H<sub>28</sub>N<sub>17</sub>Se<sub>4</sub>Cl, %: C 43.75, H 2.57, N 21.68. Кристаллы **99** пригодные для PCA получили методом газовой диффузии пентана в раствор эквимолярной смеси компонентов в хлористом метилене.

# 3.3.30 Комплекс 5,6-дициано-2,1,3-бензоселенадиазола с бромидом тетраэтиламмония **100**

При комнатной температуре взвесь 0.009 г (0.04 ммоль) [Et<sub>4</sub>N]<sup>+</sup>[Br]<sup>−</sup> в растворе 0.040 г (0.04 ммоль) соединения **90** в 4 мл MeCN перемешивали до растворения компонентов (бесцветный раствор раствор быстро стал оранжевым). Раствор под током воздуха и при нагревании быстро упарили до 1 мл, после охладили до -20 °C. Образовавшийся оранжевый кристаллический осадок отфильтровали и сушили при атмосферном давлении. Выход 0,028

г (57%). Элементный анализ: Найдено, %: С 41.70, Н 2.29, N 20.58. Вычислено для C<sub>40</sub>H<sub>28</sub>N<sub>17</sub>Se<sub>4</sub>Br, %: С 42.05, Н 2.47, N 20.84. Кристаллы **100** пригодные для РСА получили методом медленного упаривания раствора эквимолярной смеси компонентов в ацетонитриле.

## 3.3.31 Комплекс 5,6-дициано-2,1,3-бензоселенадиазола с йодидом тетраэтиламмония **101**

При комнатной температуре взвесь 0.011 г (0.04 ммоль) [Et<sub>4</sub>N]<sup>+</sup>[I]<sup>-</sup> в растворе 0.040 г (0.04 ммоль) соединения **90** в 4 мл МеСN перемешивали до растворения компонентов (бесцветный раствор раствор быстро стал красным). Раствор под током воздуха и при нагревании быстро упарили до 1 мл, после охладили до -20 °C. Образовавшийся красный кристаллический осадок отфильтровали и сушили при атмосферном давлении. Выход 0,033 г (65%). Элементный анализ: Найдено, %: С 39.97, Н 2.25, N 19.74. Вычислено для C<sub>40</sub>H<sub>28</sub>N<sub>17</sub>Se<sub>4</sub>I, %: С 40.39, Н 2.37, N 20.02. Кристаллы **101** пригодные для РСА получили методом медленного упаривания раствора эквимолярной смеси компонентов в ацетонитриле.

## 3.3.32 Комплекс 5,6-дициано[1,2,5]селенадиазоло[3,4-b]пиразина с циклическим полиэфиром 18-краун-6 **102**

В виале объемом 4 мл смесь 0.020 г (0.075 ммоль) 18-краун-6 и 0.017 г (0.075 ммоль) соединения **70** в 2 мл сухого ТГФ перемешивали до растворения компонентов. Раствор медленно испарили при комнатной температуре. Получили смесь исходных соединений и небольшого количества кристаллов продукта пригодных для PCA.

## *3.3.33 Комплекс 2,1,3-бензоселенадиазола с циклическим полиэфиром 18-краун-6 103*

В виале объемом 4 мл смесь 0.020 г (0.075 ммоль) 18-краун-6 и 0.014 г (0.075 ммоль) соединения **44** в 2 мл сухого ТГФ перемешивали до растворения компонентов. Раствор медленно испарили при комнатной температуре. Соединение **103** получили в виде желтых кристаллов пригодных для РСА. Выход 0.032 г (94%). Элементный анализ: Найдено, %: С 47.86, Н 6.40, N 6.42; Вычислено для C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>Se: C 48.32, H 6.31, N 6.26. ЯМР (CDCl<sub>3</sub>) δ: <sup>1</sup>H 7.78 (м, 2H), 7.40 (м, 2H); 3.64 (с, 24H) <sup>13</sup>C: 160.37, 129.23, 123.29, 70.54.

3.3.34 Комплекс [1,2,5]тиадиазоло[3,4-с][1,2,5]тиадиазола с циклическим полиэфиром 18-краун-6 **104** 

В виале объемом 4 мл смесь 0.020 г (0.075 ммоль) 18-краун-6 и 0.011 г (0.075 ммоль) соединения **1** в 2 мл сухого ТГФ перемешивали до растворения компонентов. Раствор медленно испарили при комнатной температуре. Получили смесь бесцветных кристаллов пригодных для РСА. Элементный анализ не совпадает с вычисленным. По данным ТГ/ДСК кристаллы представляют собой смесь 18-краун-6, и соединения [18-с-6][**1**] (93%) и [18-с-6][**1**]<sub>3</sub> (7%). ЯМР (CDCl<sub>3</sub>) δ: <sup>1</sup>H 3.64 (с, 24H); <sup>13</sup>C: 169.68, 70.55.

## 3.3.35 Комплекс 3,4-дициано-1,2,5-селенадиазола с циклическим полиэфиром 18краун-6 **105**

В виале объемом 4 мл смесь 0.020 г (0.075 ммоль) 18-краун-6 и 0.014 г (0.075 ммоль) соединения **78** в 2 мл сухого ТГФ перемешивали до растворения компонентов. Раствор медленно испарили при комнатной температуре. Соединение **105** получили в виде желтых кристаллов пригодных для PCA. Выход 0.032 г (94%, механические потери). Элементный анализ: Найдено, %: C 43.39, H 5.52, N 13.15; Вычислено для C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>Se: C 42.96, H 5.41, N 12.52. ЯМР (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : <sup>1</sup>H 3.56 (c, 24H); <sup>13</sup>C: 137.17, 112.51, 70.10.

3.3.36 Комплекс 3,4-дициано-1,2,5-теллурадиазола с циклическим полиэфиром 18краун-6 **106** 

В виале объемом 4 мл смесь 0.020 г (0.075 ммоль) 18-краун-6 и 0.017 г (0.075 ммоль) соединения **24** в 2 мл сухого ТГФ перемешивали до растворения компонентов. Раствор медленно испарили при комнатной температуре. Соединение **106** получили в виде желтых кристаллов пригодных для PCA. Выход 0.034 г (92%). Элементный анализ: Найдено, %: С 39.16, H 4.84, N 11.47; Вычислено для  $C_{16}H_{24}N_4O_6Te$ : С 38.75, H 4.88, N 11.30. ЯМР (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : <sup>1</sup>H 4.63 (c, 1H); <sup>13</sup>C: 152.85, 139.07, 110.42, 86.62.

## 3.3.37 Комплекс [1,2,5]тиадиазоло[3,4-с][1,2,5]тиадиазола с циклическим полиэфиром дибензо-18-краун-6 **107**

В виале объемом 4 мл смесь 0.027 г (0.075 ммоль) дибензо-18-краун-6 и 0.011 г (0.075 ммоль) соединения **1** в 2 мл сухого CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> перемешивали до растворения компонентов. Раствор медленно испаряли при комнатной температуре до начала кристаллизации, затем испаряли при –20 °C. Сольват соединения **107** с хлористым метиленом получили в виде бесцветных кристаллов пригодных для PCA. Выход количественный. Корректный элементный анализ не может быть получен из-за неконтролируемой потери сольватом

молекул CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> при различных манипуляциях. ЯМР (CDCl<sub>3</sub>) δ: <sup>1</sup>H 6.84 (с, 8H), 4.14 (м, 8H), 4.01 (м, 8H); <sup>13</sup>C: 169.60, 148.62, 121.15, 113.59, 69.83, 68.70.

## 3.3.38 Комплекс 3,4-дициано-1,2,5-селенадиазола с циклическим полиэфиром дибензо-18-краун-6 **108**

В виале объемом 4 мл смесь 0.027 г (0.075 ммоль) дибензо-18-краун-6 и 0.014 г (0.075 ммоль) соединения **78** в 2 мл сухого CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> перемешивали до растворения компонентов. Раствор медленно испаряли при комнатной температуре до образования кристаллов, затем оставляли упариваться при -20 °C. Сольват соединения **108** с хлористым метиленом получили в виде бесцветных кристаллов пригодных для PCA. Выход количественный. Корректный элементный анализ не может быть получен из-за неконтролируемой потери сольватом молекул CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> при различных манипуляциях. ЯМР (CDCl<sub>3</sub>) δ: <sup>1</sup>H 6.85 (м, 4H), 6.74 (м, 4H), 4.14 (м, 8H), 4.01 (м, 8H); <sup>13</sup>C: 147.19, 137.16, 121.04, 111.70, 69.68, 67.16.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Предложены препаративные И реализованы методы синтеза полигалогенированных 2,1,3-бензохалькогенадиазолов, производных селенадиазолопиридинов и 5,6-дициано[1,2,5]селенадиазоло[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 электоотрицательностям халькогенов и галогенов, объяснен лучшей делокализацией заряда / спина на увеличивающихся в размерах ПЗМО анионрадикалов.

2. Экспериментально что азабензоселенадиазолы показано, 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 5,6дициано[1,2,5]селенадиазоло[3,4-*b*]пиразин образуют супрамолекулярные комплексы с галогенид-ионами X<sup>-</sup> (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 5,6дициано[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 Е...О (E = S, Se, Te). Электронное строение комплексов характеризуется переносом заряда как от краун-эфира к гетероциклу, так и в обратном направлении, иллюстрирующим льюисовскую амбифильность халькогенадиазолов.

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

- А акцептор
- АР анион-радикал
- АФ антиферромагнитный
- БЭДТ-ТТФ бис(этилендитио)тетратиофульвален
- ВдВ Ван-дер-Ваальс
- ВЗМО высшая занятая молекулярная орбиталь

**ВЭЖХ-МС**Д – высокоэффективная жидкостная хроматография с массспектрометрическим детектором

ГХ-МС – газовая хроматомасс-спектометрия

Д – донор

- ДАК донорно-акцепторные комплексы
- ДМФА диметилформамид
- **ДХМ** дихлорметан
- ИК инфрокрасный
- КПЗ комплекс с переносом заряда
- КТС критические точки связывания
- МО молекулярная орбиталь
- МЭП молекулярный электростатический потенциал
- НВМО низшая вакантная молекулярная орбиталь
- НКЭ насыщенный каломельный электрод
- НЭП неподеленная электронная пара
- ПЗ перенос заряда
- ПЗМО полузаполненная молекулярная орбиталь
- ПМР протонный магнитный резонанс
- РСА рентгеноструктурный анализ
- РФА рентгенофазовый анализ
- СТВ сверхтонкое взаимодействие
- СЭ сродство к электрону
- ТГ/ДСК термогравиметрия / дифференциальная сканирующая калометрия
- ТГФ тетрагидрофуран

#### 107

ТТФ – тетратиафульвален

ФМ – ферромагнитный

ЦВА – циклическая вольтамперограмма

ХМС – хроматомасс спектометрия

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс

ЭСП – электронный спектр поглащения

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

**Ar** – арилы

**BSD** – бензотиадиазол

**BSeD** – Бензоселенадиазол

**CASSCF** – complete active space self consistent field / самосогласованное поле с полным активным пространством

Cp - cyclopentadienyl / циклопентадиенил

Ср\* – pentamethylcyclopentadienyl / пентаметилциклопентадиенил

DFT – density functional theory / теория функционала плотности

ESI – electrospray ionization / элеткро-спрей ионизация

**MeCN** – ацетонитрил

NBO – natural bond orbital / натуральные орбитали связи

NICS – nucleus independent chemical shift / независимый от ядра химический сдвиг

QTAIM – the quantum theory of atoms in molecules / квантовая теория атомов в молекулах

TCNE – tetracyanoethylene / тетрацианоэтилен

TCNQ – tetracyanoquinodimethane / тетрацианохинодиметан

**TD-DFT** – time-dependent density functional theory / зависящая от времени теория функционала плотности

SQUID – superconducting quantum interference device / сверхпроводящий квантовый интерферометр
### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Chivers T., Laitinen R.S. Chalcogen–Nitrogen Chemistry // Chalcogen–Nitrogen Chemistry.– World Scientific, 2021.
- Walatka V. V., Labes M.M., Perlstein J.H. Polysulfur Nitride—a One-Dimensional Chain with a Metallic Ground State // Phys. Rev. Lett.– American Physical Society, 1973.– Vol. 31, № 18.– P. 1139.
- 3. Greene R.L., Street G.B., Suter L.J. Superconductivity in Polysulfur Nitride (SN)X // Phys. Rev. Lett.– American Physical Society, 1975.– Vol. 34, № 10.– P. 577.
- 4. Banister A.J., Gorrell I.B. Poly(sulfur nitride): The First Polymeric Metal // Adv. Mater.– 1998.– Vol. 10, № 17.– P. 1415–1429.
- Hicks R.G. The Synthesis and Characterization of Stable Radicals Containing the Thiazyl (SN) Fragment and Their Use as Building Blocks for Advanced Functional Materials // Stable Radicals: Fundamentals and Applied Aspects of Odd-Electron Compounds.– John Wiley and Sons, 2010.– P. 317–380.
- Dzyaloshinsky I. A thermodynamic theory of "weak" ferromagnetism of antiferromagnetics // J. Phys. Chem. Solids.– Pergamon, 1958.– Vol. 4, № 4.– P. 241–255.
- 7. Moriya T. Anisotropic Superexchange Interaction and Weak Ferromagnetism // Phys. Rev.– American Physical Society, 1960.– Vol. 120, № 1.– P. 91.
- Winter S.M., Hill S., Oakley R.T. Magnetic Ordering and Anisotropy in Heavy Atom Radicals // Journal of the American Chemical Society.– 2015.– Vol. 137, № 11.– P. 3720– 3730.
- Panchuk J.R., Laramée A.W., Manion J.G., Ye S., Seferos D.S. Heavy atom substitution A strategy for improving conductivity in conjugated polymers // Synth. Met.– Elsevier, 2019.– Vol. 253.– P. 57–61.
- Braga H.C., Salla C.A.M., Bechtold I.H., Bortoluzzi A.J., Souza B., Gallardo H. The effect of spin–orbit coupling on selenadiazolo- and thiadiazolo- fused 1,10-phenanthrolines // Dye. Pigment.– Elsevier, 2015.– Vol. 117.– P. 149–156.
- Wang Y., Michinobu T. Benzothiadiazole and its π-extended, heteroannulated derivatives: useful acceptor building blocks for high-performance donor–acceptor polymers in organic electronics // J. Mater. Chem. C.– The Royal Society of Chemistry, 2016.– Vol. 4, № 26.– P. 6200–6214.
- Lonchakov A. V., Rakitin O.A., Gritsan N.P., Zibarev A. V. Breathing some new life into an old topic: Chalcogen-nitrogen π-heterocycles as electron acceptors // Molecules.– Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2013.– Vol. 18, № 8.– P. 9850–9900.
- 13. Chulanova E.A., Semenov N.A., Pushkarevsky N.A., Gritsan N.P., Zibarev A. V. Chargetransfer chemistry of chalcogen–nitrogen π-heterocycles // Mendeleev Commun.– Elsevier

Ltd, 2018.– Vol. 28, № 5.– P. 453–460.

- Suturina E.A., Semenov N.A., Lonchakov A. V, Bagryanskaya I.Y., Gatilov Y. V, Irtegova I.G., Vasilieva N. V, Lork E., Mews R., Gritsan N.P., Zibarev A. V. Interaction of 1,2,5-chalcogenadiazole derivatives with thiophenolate: Hypercoordination with formation of interchalcogen bond versus reduction to radical anion // J. Phys. Chem. A.– 2011.– Vol. 115, № 18.– P. 4851–4860.
- 15. Rakitin O.A. Fused 1,2,5-thia- and 1,2,5-selenadiazoles: Synthesis and application in materials chemistry // Tetrahedron Lett.– Pergamon, 2020.– Vol. 61, № 34.– P. 152230.
- Cong P., Wang Z., Geng Y., Meng Y., Meng C., Chen L., Tang A., Zhou E. Benzothiadiazole-based polymer donors // Nano Energy.– Elsevier, 2023.– Vol. 105.– P. 108017.
- Valkeneers K., Vandewal K., Maes W. Benzothiadiazole-based push-pull copolymers Balancing synthetic complexity against organic solar cell efficiency // Org. Electron.– North-Holland, 2022.– Vol. 111.– P. 106667.
- Nie Q., Tang A., Guo Q., Zhou E. Benzothiadiazole-based non-fullerene acceptors // Nano Energy.– Elsevier, 2021.– Vol. 87.– P. 106174.
- Makarov A.Y., Irtegova I.G., Vasilieva N. V, Bagryanskaya I.Y., Borrmann T., Gatilov Y. V, Lork E., Mews R., Stohrer W.D., Zibarev A. V. [1,2,5]Thiadiazolo[3,4-c][1,2,5]thiadiazolidyl: A long-lived radical anion and its stable salts // Inorg. Chem.–2005.– Vol. 44, № 20.– P. 7194–7199.
- Cozzolino A.F., Vargas-Baca I., Mansour S., Mahmoudkhani A.H. The nature of the supramolecular association of 1,2,5-chalcogenadiazoles // J. Am. Chem. Soc.– 2005.– Vol. 127, № 9.– P. 3184–3190.
- Ams M.R., Trapp N., Schwab A., Milić J. V., Diederich F. Chalcogen Bonding "2S–2N Squares" versus Competing Interactions: Exploring the Recognition Properties of Sulfur // Chem. A Eur. J.– 2019.– Vol. 25, № 1.– P. 323–333.
- Semenov N.A., Pushkarevsky N.A., Beckmann J., Finke P., Lork E., Mews R., Bagryanskaya I.Y., Gatilov Y. V, Konchenko S.N., Vasiliev V.G., Zibarev A. V. Tellurium-Nitrogen π-Heterocyclic Chemistry - Synthesis, Structure, and Reactivity Toward Halides and Pyridine of 3,4-Dicyano-1,2,5-telluradiazole // Eur. J. Inorg. Chem.– 2012.– Vol. 2012, № 23.– P. 3693–3703.
- Semenov N.A., Lonchakov A. V., Pushkarevsky N.A., Suturina E.A., Korolev V. V., Lork E., Vasiliev V.G., Konchenko S.N., Beckmann J., Gritsan N.P., Zibarev A. V. Coordination of Halide and Chalcogenolate Anions to Heavier 1,2,5-Chalcogenadiazoles: Experiment and Theory // Organometallics.– 2014.– Vol. 33, № 16.– P. 4302–4314.
- Semenov N.A., Gorbunov D.E., Shakhova M. V., Salnikov G.E., Bagryanskaya I.Y., Korolev V. V., Beckmann J., Gritsan N.P., Zibarev A. V. Donor-Acceptor Complexes between 1,2,5-Chalcogenadiazoles (Te, Se, S) and the Pseudohalides CN – and XCN – (X=O, S, Se, Te) // Chem. - A Eur. J.– 2018.– Vol. 24, № 49.– P. 12983–12991.

- Kumar V., Xu Y., Bryce D.L. Double Chalcogen Bonds: Crystal Engineering Stratagems via Diffraction and Multinuclear Solid-State Magnetic Resonance Spectroscopy // Chem. A Eur. J.- 2020.- Vol. 26, № 15.- P. 3275-3286.
- Xu Y., Kumar V., Bradshaw M.J.Z., Bryce D.L. Chalcogen-Bonded Cocrystals of Substituted Pyridine N-Oxides and Chalcogenodiazoles: An X-ray Diffraction and Solid-State NMR Investigation // Cryst. Growth Des.– American Chemical Society, 2020.– Vol. 20, № 12.– P. 7910–7920.
- 27. Semenov N.A., Radiush E.A., Chulanova E.A., Slawin A.M.Z., Woollins J.D., Kadilenko E.M., Bagryanskaya I.Y., Irtegova I.G., Bogomyakov A.S., Shundrin L.A., Gritsan N.P., 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.– Royal Society of Chemistry, 2019.– Vol. 43, № 41.– P. 16331–16337.
- Chulanova E.A., Radiush E.A., Shundrina I.K., Bagryanskaya I.Y., Semenov N.A., Beckmann J., Gritsan N.P., Zibarev A. V. Lewis ambiphilicity of 1,2,5-chalcogenadiazoles for crystal engineering: Complexes with crown ethers // Cryst. Growth Des.– American Chemical Society, 2020.– Vol. 20, № 9.– P. 5868–5879.
- Radiush E.A., Pritchina E.A., Chulanova E.A., Dmitriev A.A., Bagryanskaya I.Y., Slawin A.M.Z., Woollins J.D., Gritsan N.P., Zibarev A. V., 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.– The Royal Society of Chemistry, 2022.– Vol. 46, № 30.– P. 14490–14501.
- 30. Chulanova E.A., Radiush E.A., Semenov N.A., Hupf E., Irtegova I.G., Kosenkova Y.S., Bagryanskaya I.Y., Shundrin L.A., Beckmann J., Zibarev A. V. Tuning Molecular Electron Affinities against Atomic Electronegativities by Spatial Expansion of a π-System // ChemPhysChem.– Wiley, 2023.– Vol. 24, № 9. doi.org/10.1002/cphc.202200876
- Chulanova E.A., Radiush E.A., Balmohammadi Y., Beckmann J., Grabowsky S., Zibarev A. V. New charge-transfer complexes of 1,2,5-chalcogenadiazoles with tetrathiafulvalenes // CrystEngComm.– The Royal Society of Chemistry, 2022.– Vol. 25, № 3.– P. 391–402.
- Rakitin O.A. 1,2,5-Thiadiazoles // Compr. Heterocycl. Chem. IV.- Elsevier, 2022.- P. 371-406.
- Yamazaki S. Three or Four Heteroatoms Including at Least One Selenium or Tellurium // Compr. Heterocycl. Chem. IV.– Elsevier, 2022.– P. 303–409.
- Le Gresley A. Bicyclic 5-5 Systems: Five Heteroatoms 2:3 and Six Heteroatoms 3:3 // Compr. Heterocycl. Chem. IV.– Elsevier, 2022.– P. 120–134.
- 35. Elena A. Pritchinaa, Nina P. Gritsana, Oleg A. Rakitind A.V.Z. 2,1,3benzochalcogenadiazoles: regularities and peculiarities over a whole chalcogen pentad O, S, Se, Te and Po // TARGETS Heterocycl. Syst.– 2019.– Vol. 23, № 7.– P. 143–154.
- Koutentis P.A. 1,2,5-Thiadiazoles // Comprehensive Heterocyclic Chemistry III.– Elsevier, 2008.– Vol. 5.– P. 515–565.

- Rakitin O.A., Zibarev A. V. Synthesis and Applications of 5-Membered Chalcogen-Nitrogen π-Heterocycles with Three Heteroatoms // Asian J. Org. Chem.– John Wiley & Sons, Ltd, 2018.– Vol. 7, № 12.– P. 2397–2416.
- Konstantinova L.S., Rakitin O.A. Design of sulfur heterocycles with sulfur monochloride: synthetic possibilities and prospects // Mendeleev Commun.– Elsevier, 2009.– Vol. 19, № 2.– P. 55–61.
- Mikhailovskaya T.F., Makarov A.G., Selikhova N.Y., Makarov A.Y., Pritchina E.A., Bagryanskaya I.Y., Vorontsova E. V., Ivanov I.D., Tikhova V.D., Gritsan N.P., Slizhov Y.G., Zibarev A. V. Carbocyclic functionalization of quinoxalines, their chalcogen congeners 2,1,3-benzothia/selenadiazoles, and related 1,2-diaminobenzenes based on nucleophilic substitution of fluorine // J. Fluor. Chem.– Elsevier B.V., 2016.– Vol. 183.– P. 44–58.
- 40. Yamashita Y., Saito K., Suzuki T., Kabuto C., Mukai T., Miyashi T. Bis([1,2,5]thiadiazolo)[3,4-b;3',4'-e]pyrazine, a Novel 14π-Electron Heterocycle with High Electron Affinity // Angew. Chemie Int. Ed. English.– John Wiley & Sons, Ltd, 1988.– Vol. 27, № 3.– P. 434–435.
- 41. Konstantinova L.S., Rakitin O.A. Chalcogen exchange in chalcogen–nitrogen πheterocycles // Mendeleev Commun.– Elsevier, 2021.– Vol. 31, № 4.– P. 433–441.
- Konstantinova L.S., Knyazeva E.A., Obruchnikova N. V., Vasilieva N. V., Irtegova I.G., Nelyubina Y. V., Bagryanskaya I.Y., Shundrin L.A., Sosnovskaya Z.Y., Zibarev A. V., Rakitin O.A. 1,2,5-Thiadiazole 2-oxides: Selective synthesis, structural characterization, and electrochemical properties // Tetrahedron.– Elsevier Ltd, 2014.– Vol. 70, № 35.– P. 5558–5568.
- Konstantinova L.S., Knyazeva E.A., Rakitin O.A. Direct exchange of oxygen and selenium atoms in the 1,2,5-Oxadiazoles and 1,2,5-Selenadiazoles by Action of Sulfur Monochloride // Molecules.– Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2015.– Vol. 20, № 8.– P. 14522–14532.
- Makarov A.G., Selikhova N.Y., Makarov A.Y., Malkov V.S., Bagryanskaya I.Y., Gatilov Y. V., Knyazev A.S., Slizhov Y.G., Zibarev A. V. New fluorinated 1,2-diaminoarenes, quinoxalines, 2,1,3-arenothia(selena) diazoles and related compounds // J. Fluor. Chem.– Elsevier B.V., 2014.– Vol. 165.– P. 123–131.
- Kovtonyuk V.N., Makarov A.Y., Shakirov M.M., Zibarev A. V. A polyfluoroaromatic tellurium-nitrogen compound: Synthesis and properties of 4,5,6,7-tetrafluoro-2λ4δ 2,1,3benzotelluradiazole // Chem. Commun.– The Royal Society of Chemistry, 1996.– № 16.– P. 1991–1992.
- Brown N.M.D., Bladon P. Synthesis and spectroscopy of 1,2,5-selenadiazolo-[3.4-b]-pyridine and 1,2,5-selenadiazolo-[3.4-c]-pyridine // Tetrahedron.– Pergamon, 1968.– Vol. 24, № 22.– P. 6577–6582.
- 47. Bertini V., De Munno A., Picci N., Lucchesini F., Pocci M. New synthesis of 1,2,5-

selenadiazoles // Heterocycles.- 1987.- Vol. 26, № 8.- P. 2153-2158.

- 48. Product Class 27: Selenazoles and Tellurazoles Containing One or More Other Heteroatoms // Category 2, Hetarenes and Related Ring Systems. 2004th ed.– Thieme Verlag, 2013.
- Plano D., Moreno E., Font M., Encío I., Palop J.A., Sanmartín C. Synthesis and in vitro anticancer activities of some selenadiazole derivatives // Arch. Pharm. (Weinheim).– John Wiley & Sons, Ltd, 2010.– Vol. 343, № 11–12.– P. 680–691.
- Sun X., Lei X., Hu Y. Synthesis and characterization of conjugated polymers based on benzoselenadiazole // Asian J. Chem.– Chemical Publishing Co., 2015.– Vol. 27, № 7.– P. 2427–2430.
- Konstantinova L.S., Knyazeva E.A., Nefyodov A.A., Camacho P.S., Ashbrook S.E.M., Woollins J.D., Zibarev A. V, Rakitin O.A. Direct synthesis of fused 1, 2, 5-selenadiazoles from 1, 2, 5-thiadiazoles // Tetrahedron Lett.– Elsevier Ltd, 2015.– Vol. 56, № 9.– P. 1107–1110.
- 52. Konstantinova L.S., Baranovsky I. V., Pritchina E.A., Mikhailov M.S., Bagryanskaya I.Y., Semenov N.A., Irtegova I.G., Salnikov G.E., Lyssenko K.A., Gritsan N.P., Zibarev A. V., Rakitin O.A. Fused 1,2,3-Thiaselenazoles Synthesized from 1,2,3-Dithiazoles through Selective Chalcogen Exchange // Chem. A Eur. J.– Wiley-VCH Verlag, 2017.– Vol. 23, № 67.– P. 17037–17047.
- 53. Konstantinova L.S., Bobkova I.E., Nelyubina Y. V., Chulanova E.A., Irtegova I.G., Vasilieva N. V., Camacho P.S., Ashbrook S.E., Hua G., Slawin A.M.Z., Woollins J.D., Zibarev A. V., Rakitin O.A. Selenadiazolo[3,4-b]pyrazines: Synthesis from 3,4-Diamino-1,2,5-selenadiazole and Generation of Persistent Radical Anions // European J. Org. Chem.– John Wiley & Sons, Ltd, 2015.– Vol. 2015, № 25.– P. 5585–5593.
- 54. Bertini V., Lucchesini F., De Munno A. 1,2,5-Telluradiazole Derivatives // Synthesis (Stuttg).– 1982.– Vol. 1982, № 08.– P. 681–683.
- 55. Bertini V., Dapporto P., Lucchesini F., Sega A., De Munno A. 1,2,5-Telluradiazole, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Te // Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.– International Union of Crystallography, 1984.– Vol. 40, № 4.– P. 653–655.
- 56. Gierena A., Ruiz-Pérez C. Synthese und Röntgenstrukturanalyse des Phenanthro[9, 10-c]1, 2, 5-telluradiazols // Zeitschrift fur Naturforsch. Sect. B J. Chem. Sci.– De Gruyter, 1987.– Vol. 42, № 1.– P. 84–90.
- 57. Cozzolino A.F., Britten J.F., Vargas-Baca I. The effect of steric hindrance on the association of telluradiazoles through Te-N secondary bonding interactions // Cryst. Growth Des.– American Chemical Society, 2006.– Vol. 6, № 1.– P. 181–186.
- 58. Cozzolino A.F., Yang Q., Vargas-Baca I. Engineering second-order nonlinear optical activity by means of a noncentrosymmetric distortion of the [Te-N]<sub>2</sub> supramolecular synthon // Crystal Growth and Design.– American Chemical Society, 2010.– Vol. 10, № 11.– P. 4959–4964.

- 59. Cozzolino A.F., Whitfield P.S., Vargas-Baca I. Supramolecular Chromotropism of the Crystalline Phases of 4,5,6,7-Tetrafluorobenzo-2,1,3-telluradiazole // J. Am. Chem. Soc.– American Chemical Society, 2010.– Vol. 132, № 48.– P. 17265–17270.
- Pushkarevsky N.A., Chulanova E.A., Shundrin L.A., Smolentsev A.I., Salnikov G.E., Pritchina E.A., Genaev A.M., Irtegova I.G., Bagryanskaya I.Y., Konchenko S.N., Gritsan N.P., Beckmann J., Zibarev A. V. Radical Anions, Radical-Anion Salts, and Anionic Complexes of 2,1,3-Benzochalcogenadiazoles // Chem. - A Eur. J.– 2019.– Vol. 25, № 3.– P. 806–816.
- 61. Badyal K., Herr M., McWhinnie W.R., Hamor T.A., Paxton K. Investigations of heterocylic systems containing nitrogen-tellurium bonds // Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.– 1998.– Vol. 141, № December.– P. 221–229.
- Kiel G.R., Samkian A.E., Nicolay A., Witzke R.J., Tilley T.D. Titanocene-Mediated Dinitrile Coupling: A Divergent Route to Nitrogen-Containing Polycyclic Aromatic Hydrocarbons // J. Am. Chem. Soc.– American Chemical Society, 2018.– Vol. 140, № 7.– P. 2450–2454.
- 63. Chivers T., Gao X., Parvez M. Preparation, Crystal Structures, and Isomerization of the Tellurium Diimide Dimers RNTe(µ-NR')<sub>2</sub>TeNR(R) R') tBu; R) PPh<sub>2</sub>NSiMe<sub>3</sub>, R') tBu, t Oct): X-ray Structure of the Telluradiazole Dimer [t Bu 2 C 6 H 2 N 2 Te] 2.– 1996.– Vol. 2, № 12.– P. 9–15.
- 64. Stuzhin P.A., Mikhailov M.S., Yurina E.S., Bazanov M.I., Koifman O.I., Pakhomov G.L., Travkin V. V., Sinelshchikova A.A. First tellurium-containing phthalocyanine analogues: Strong effect of tellurium on spectral, redox and conductivity properties of porphyrazines with annulated chalcogenodiazole ring(s) // Chem. Commun.– The Royal Society of Chemistry, 2012.– Vol. 48, № 81.– P. 10135–10137.
- 65. Smart Materials (1st ed) / ed. Schwartz M.- CRC Press, 2008.- 554 p.
- 66. Petrachenko N.E., Vovna V.I., Zibarev A. V., Furin G.G. Aryleneazachalcogenenes. 2. Photoelectron spectra and electron structures of benzo-2,1,3-thia- and-selenadiazoles and their perfluoro derivatives // Chem. Heterocycl. Compd.– Kluwer Academic Publishers-Plenum Publishers, 1991.– Vol. 27, № 4.– P. 451–454.
- 67. Cozzolino A.F., Gruhn N.E., Lichtenberger D.L., Vargas-Baca I. Valence electronic structure of benzo-2,1,3-chalcogenadiazoles studied by photoelectron spectroscopy and density functional theory // Inorg. Chem.– 2008.– Vol. 47, № 14.– P. 6220–6226.
- Kaim W., Moscherosch M. The coordination chemistry of TCNE, TCNQ and related polynitrileπ acceptors // Coord. Chem. Rev.– Elsevier, 1994.– Vol. 129, № 1–2.– P. 157– 193.
- Shundrin L.A., Irtegova I.G., Avrorov P.A., Mikhailovskaya T.F., Makarov A.G., Makarov A.Y., Zibarev A. V. Electrochemical reduction, radical anions, and dehalogenation of fluorinated/chlorinated 2,1,3-benzothia/selenadiazoles // Arkivoc.– 2017.– Vol. 2017, № 3.– P. 166–180.

- 70. Neto B.A.D., Lapis A.A.M., Silva N., Dupont J., Box P.O. Applications in Light Technology of Small Molecules. 2013. P. 228–255.
- 71. Todres Z.V. Chalcogenadiazoles: Chemistry and Applications. 2012. 143–144 p.
- 72. Todres Z. V, Zhdanov S.I., Tsveniashvili V.S. Investigation in the field of aromatic heterocycles // Russ. Chem. Bull.– Springer New York, 1968.– Vol. 17, № 5.– P. 934–939.
- Atherton N.M., Ockwell J.N., Dietz R. Electron spin resonance and polarographic studies of the radical-anions of some nitrogen- and sulphur-containing heterocyclic molecules // J. Chem. Soc. A Inorganic, Phys. Theor.– The Royal Society of Chemistry, 1967.– P. 771– 777.
- 74. Hanson P. Heteroaromatic radicals, part II: radicals with group VI and groups V and VI ring heteroatoms // Advances in Heterocyclic Chemistry / ed. Katritzky A.R., Boulton A.J.– Academic Press, 1981.– Vol. Volume 27.– P. 31–149.
- Konchenko S.N., Gritsan N.P., Lonchakov A. V., Irtegova I.G., Mews R., Ovcharenko V.I., Radius U., Zibarev A. V. Cobaltocenium [1,2,5]thiadiazolo[3,4-c][1,2,5]thiadiazolidyl: Synthesis, structure, and magnetic properties // Eur. J. Inorg. Chem.– John Wiley & Sons, Ltd, 2008.– Vol. 2008, № 24.– P. 3833–3838.
- 76. Gritsan N.P., Lonchakov A. V, Lork E., Mews R., Pritchina E.A., Zibarev A. V. Diamagnetic π-dimers of the [1,2,5]thiadiazolo[3,4-c][1,2,5] thiadiazolidyl radical anion in the crystalline state: Preparation and X-ray crystal structure of a [(Me2N)2CC(NMe2) 2]2+[(C2N4S2) 2]2- salt // Eur. J. Inorg. Chem.– 2008.– Vol. 2, № 12.– P. 1994–1998.
- Bagryanskaya I.Y., Gatilov Y. V., Gritsan N.P., Ikorskii V.N., Irtegova I.G., Lonchakov A. V., Lork E., Mews R., Ovcharenko V.I., Semenov N.A., Vasilieva N. V., Zibarev A. V. [1,2,5]Selenadiazolo[3,4-c][1,2,5]thiadiazole and [1,2,5]Selenadiazolo[3,4-c] [1,2,5]thiadiazolidyl A Synthetic, Structural, and Theoretical Study // Eur. J. Inorg. Chem.– 2007.– Vol. 2007, № 30.– P. 4751–4761.
- 78. Ikorskii V.N., Irtegova I.G., Lork E., Makarov A.Y., Mews R., Ovcharenko V.I., Zibarev A. V. Early alkali metal (Li, Na, K) and tris(dimethylamino)sulfonium (TAS) salts of [1,2,5]thiadiazolo[3,4-c][1,2,5]thiadiazolidyl radical anion: Rational syntheses, structures and magnetic properties // Eur. J. Inorg. Chem.– 2006.– № 15.– P. 3061–3067.
- Chulanova E.A., Irtegova I.G., Vasilieva N. V., Bagryanskaya I.Y., Gritsan N.P., Zibarev A. V. Novel long-lived π-heterocyclic radical anion: A hybrid of 1,2,5-thiadiazo- and 1,2,3-dithiazolidyls // Mendeleev Commun.– Elsevier, 2015.– Vol. 25, № 5.– P. 336–338.
- Boeré R.T., Roemmele T.L. Electrochemistry of redox-active group 15/16 heterocycles // Coord. Chem. Rev.– Elsevier, 2000.– Vol. 210, № 1.– P. 369–445.
- 81. Shuku Y., Hirai Y., Semenov N.A., Kadilenko E., Gritsan N.P., Zibarev A. V., Rakitin O.A., Awaga K. 3D molecular network and magnetic ordering, formed by multi-dentate magnetic couplers, bis(benzene)chromium(i) and [1,2,5]thiadiazolo[3,4-:C] [1,2,5]thiadiazolidyl // Dalt. Trans.– Royal Society of Chemistry, 2018.– Vol. 47, № 29.– P. 9897–9902.

- Pushkarevsky N.A., Semenov N.A., Dmitriev A.A., Kuratieva N. V., Bogomyakov A.S., Irtegova I.G., Vasilieva N. V., Bode B.E., Gritsan N.P., Konstantinova L.S., Woollins J.D., Rakitin O.A., Konchenko S.N., Ovcharenko V.I., Zibarev A. V. Synthesis and Properties of the Heterospin (S1 = S2 = 1/2) Radical-Ion Salt Bis(mesitylene)molybdenum(I) [1,2,5]Thiadiazolo[3,4- c ][1,2,5]thiadiazolidyl // Inorg. Chem.– American Chemical Society, 2015.– Vol. 54, № 14.– P. 7007–7013.
- 83. Semenov N.A., Pushkarevsky N.A., Suturina E.A., Chulanova E.A., Kuratieva N. V., Bogomyakov A.S., Irtegova I.G., Vasilieva N. V., Konstantinova L.S., Gritsan N.P., Rakitin O.A., Ovcharenko V.I., Konchenko S.N., Zibarev A. V. Bis(toluene)chromium(I) [1,2,5]Thiadiazolo[3,4- *c* ][1,2,5]thiadiazolidyl and [1,2,5]Thiadiazolo[3,4- *b* ]pyrazinidyl: New Heterospin (S 1 = S 2 = 1 / 2 ) Radical-Ion Salts // Inorg. Chem.– 2013.– Vol. 52, № 11.– P. 6654–6663.
- 84. Semenov N.A., Pushkarevsky N.A., Lonchakov A. V., Bogomyakov A.S., Pritchina E.A., Suturina E.A., Gritsan N.P., Konchenko S.N., Mews R., Ovcharenko V.I., Zibarev A. V. Heterospin π-Heterocyclic Radical-Anion Salt: Synthesis, Structure, and Magnetic Properties of Decamethylchromocenium [1,2,5]Thiadiazolo[3,4- *c* ][1,2,5]thiadiazolidyl // Inorg. Chem.– 2010.– Vol. 49, № 16.– P. 7558–7564.
- 85. Konchenko S.N., Gritsan N.P., Lonchakov A. V., Radius U., Zibarev A. V. Isolation of the 2,1,3-benzothiadiazolidyl radical anion: X-ray structure and properties of a [K(THF)][C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S] salt // Mendeleev Commun.– 2009.– Vol. 19, № 1.– P. 7–9.
- 86. Lork E., Mews R., Zibarev A. V. Hydrolysis product of the [Na(15-crown-5)] salt of the [1,2,5]thiadiazolo[3,4-c][1,2,5]thiadiazolidyl radical anion // Mendeleev Commun.– Elsevier, 2009.– Vol. 19, № 3.– P. 147–148.
- 87. McConnell H.M. Intermolecular Ferromagnetic Spin Exchange // Magnetic Properties of Organic Materials.– New York: Routledge, 2023.– P. 1–5.
- 88. Pushkarevsky N.A., Lonchakov A. V., Semenov N.A., Lork E., Buravov L.I., Konstantinova L.S., Silber G.T., Robertson N., Gritsan N.P., Rakitin O.A., Woollins J.D., Yagubskii E.B., Beckmann J., Zibarev A. V. First charge-transfer complexes between tetrathiafulvalene and 1,2,5-chalcogenadiazole derivatives: Design, synthesis, crystal structures, electronic and electrical properties // Synth. Met.– 2012.– Vol. 162, № 24.– P. 2267–2276.
- Suzuki T., Yamashita Y., Fukushima T., Miyashi T. Tetracyanoquinodimethanes Fused With A [1,2,5]Chalcogenadiazole Ring // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – Taylor and Francis Inc., 1997.– Vol. 296, № 1.– P. 165–180.
- 90. Suzuki T., Fujii H., Yamashita Y., Kabuto C., Tanaka S., Harasawa M., Mukai T., Miyashi T. Clathrate Formation and Molecular Recognition by Novel Chalcogen-Cyano Interactions in Tetracyanoquinodimethanes Fused with Thiadiazole and Selenadiazole Rings // J. Am. Chem. Soc.– American Chemical Society, 1992.– Vol. 114, № 8.– P. 3034–3043.
- 91. Yamashita Y., Suzuki T., Mukai T., Saito G. Preparation and properties of a

tetracyanoquinodimethane fused with 1,2,5-thiadiazole units // J. Chem. Soc. Chem. Commun.– The Royal Society of Chemistry, 1985.– № 15.– P. 1044–1045.

- 92. Gieren A., Lamm V., Hübner T., Rabben M., Neidlein R., Droste D. Charge-Transfer-Komplexe von Tetrathiafulvalen (TTF) mit 1,2,5-Thiadiazolchinonen // Chem. Ber.– John Wiley & Sons, Ltd, 1984.– Vol. 117, № 5.– P. 1940–1953.
- 93. Berionni G., Gonçalves A.-M., Mathieu C., Devic T., Etchéberry A., Goumont R. Electrochemical and spectrophotometrical investigation of the electron-accepting strength of organic superelectrophiles: X-ray structure of their charge transfer complexes with tetrathiafulvalene // Phys. Chem. Chem. Phys.– The Royal Society of Chemistry, 2011.– Vol. 13, № 7.– P. 2857–2869.
- 94. Yamashita Y., Suzuki T., Saito G., Mukai T. Highly conductive complexes of bis-1,2,5-thiadiazolo-tetracyanoquinodimethan (BTDA-TCNQ) with amines // Chem. Lett.– The Chemical Society of Japan 公益社団法人 日本化学会, 1985.– Vol. 14, № 11.– P. 1759–1762.
- 95. Yamada J., Sugimoto T. TTF chemistry: fundamentals and applications of tetrathiafulvalene.– Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 2014.– 445 p.
- 96. Aakeroy C.B., Bryce D.L., Desiraju G.R., Frontera A., Legon A.C., Nicotra F., Rissanen K., Scheiner S., Terraneo G., Metrangolo P., Resnati G. Definition of the chalcogen bond (IUPAC Recommendations 2019) // Pure Appl. Chem.– De Gruyter, 2019.– Vol. 91, № 11.– P. 1889–1892.
- 97. Cozzolino A.F., Elder P.J.W., Lee L.M., Vargas-Baca I. The role of the Lewis acid-base properties in the supramolecular association of 1,2,5-chalcogenadiazoles // Can. J. Chem.– NRC Research Press, 2013.– Vol. 91, № 5.– P. 338–347.
- 98. Alcock N.W. Secondary Bonding to Nonmetallic Elements // Adv. Inorg. Chem. Radiochem.– Academic Press, 1972.– Vol. 15, № C.– P. 1–58.
- 99. Li B., Wang X., Wang H., Song Q., Ni Y., Wang H., Wang X. Influence of the anion base X (X=F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) on the formation of Chalcogen bonds in Chalcogenodiazoles C<sub>4</sub>N<sub>4</sub>Ch (Ch=S, Se and Te) // J. Mol. Struct.– Elsevier, 2022.– Vol. 1265.– P. 133371.
- 100. Garrett G.E., Gibson G.L., Straus R.N., Seferos D.S., Taylor M.S. Chalcogen bonding in solution: Interactions of benzotelluradiazoles with anionic and uncharged Lewis bases // J. Am. Chem. Soc. J Am Chem Soc, 2015. Vol. 137, № 12. P. 4126–4133.
- 101. Lu Y., Li W., Yang W., Zhu Z., Xu Z., Liu H. 2Ch-2N square and hexagon interactions: A combined crystallographic data analysis and computational study // Phys. Chem. Chem. Phys.– Royal Society of Chemistry, 2019.– Vol. 21, № 38.– P. 21568–21576.
- 102. Riwar L., Trapp N., Root K., Zenobi R., Diederich F. Supramolecular Capsules: Strong versus Weak Chalcogen Bonding // Angew. Chemie Int. Ed.– 2018.– Vol. 57, № 52.– P. 17259–17264.

- 103. Eckstein B.J., Brown L.C., Noll B.C., Moghadasnia M.P., Balaich G.J., McGuirk C.M. A Porous Chalcogen-Bonded Organic Framework // J. Am. Chem. Soc.– American Chemical Society, 2021.– Vol. 143, № 48.– P. 20207–20215.
- 104. Evans J.D., Huang D.M., Haranczyk M., Thornton A.W., Sumby C.J., Doonan C.J. Computational identification of organic porous molecular crystals // CrystEngComm.– The Royal Society of Chemistry, 2016.– Vol. 18, № 22.– P. 4133–4141.
- 105. Díaz U., Corma A. Ordered covalent organic frameworks, COFs and PAFs. From preparation to application // Coord. Chem. Rev.– Elsevier, 2016.– Vol. 311.– P. 85–124.
- 106. Ciancaleoni G., Santi C., Ragni M., Braga A.L. Charge-displacement analysis as a tool to study chalcogen bonded adducts and predict their association constants in solution // Dalt. Trans.– Royal Society of Chemistry, 2015.– Vol. 44, № 46.– P. 20168–20175.
- 107. De Vleeschouwer F., Denayer M., Pinter B., Geerlings P., De Proft F. Characterization of chalcogen bonding interactions via an in-depth conceptual quantum chemical analysis // J. Comput. Chem.– John Wiley & Sons, Ltd, 2018.– Vol. 39, № 10.– P. 557–572.
- 108. Semenov N.A., Lonchakov A. V., Gritsan N.P., Zibarev A. V. Donor-acceptor coordination of anions by chalcogen atoms of 1,2,5-chalcogenadiazoles // Russ. Chem. Bull.– 2015.– Vol. 64, № 3.– P. 499–510.
- Pushkarevsky N.A., Petrov P.A., Grigoriev D.S., Smolentsev A.I., Lee L.M., Kleemiss F., Salnikov G.E., Konchenko S.N., Vargas-Baca I., Grabowsky S., Beckmann J., Zibarev A. V. Nature of Bonding in Donor–Acceptor Interactions Exemplified by Complexes of N-Heterocyclic Carbenes with 1,2,5-Telluradiazoles // Chem. - A Eur. J.– John Wiley & Sons, Ltd, 2017.– Vol. 23, № 46.– P. 10987–10991.
- 110. Gale P.A., Howe E.N.W., Wu X. Anion Receptor Chemistry // Chem.– Cell Press, 2016.– Vol. 1, № 3.– P. 351–422.
- 111. Molina P., Zapata F., Caballero A. Anion Recognition Strategies Based on Combined Noncovalent Interactions // Chem. Rev.– American Chemical Society, 2017.– Vol. 117, № 15.– P. 9907–9972.
- Lim J.Y.C., Beer P.D. Sigma-Hole Interactions in Anion Recognition // Chem.– Elsevier, 2018.– Vol. 4, № 4.– P. 731–783.
- 113. Chulanova E.A., Pritchina E.A., Malaspina L.A., Grabowsky S., Mostaghimi F., Beckmann J., Bagryanskaya I.Y., Shakhova M. V., Konstantinova L.S., Rakitin O.A., Gritsan N.P., Zibarev A. V. New Charge-Transfer Complexes with 1,2,5-Thiadiazoles as Both Electron Acceptors and Donors Featuring an Unprecedented Addition Reaction // Chem. A Eur. J.– John Wiley & Sons, Ltd, 2017.– Vol. 23, № 4.– P. 852–864.
- 114. Bashirov D.A., Sukhikh T.S., Kuratieva N. V., Chulanova E.A., Yushina I. V., Gritsan N.P., Konchenko S.N., Zibarev A. V. Novel applications of functionalized 2,1,3benzothiadiazoles for coordination chemistry and crystal engineering // RSC Adv.– 2014.– Vol. 4, № 54.– P. 28309–28316.

- 115. Sukhikh T.S., Bashirov D.A., Kolybalov D.S., Andreeva A.Y., Smolentsev A.I., Kuratieva N. V., Burilov V.A., Mustafina A.R., Kozlova S.G., Konchenko S.N. Synthesis, luminescent and magnetic properties of new tetranuclear lanthanide complexes with 4-hydroxy-2,1,3-benzothiadiazolate and dibenzoylmethanide ligands // Polyhedron.– Pergamon, 2017.– Vol. 124.– P. 139–144.
- 116. Sukhikh T.S., Bashirov D.A., Ogienko D.S., Kuratieva N. V., Sherin P.S., Rakhmanova M.I., Chulanova E.A., Gritsan N.P., Konchenko S.N., Zibarev A. V. Novel luminescent β-ketoimine derivative of 2,1,3-benzothiadiazole: Synthesis, complexation with Zn(II) and photophysical properties in comparison with related compounds // RSC Adv.– The Royal Society of Chemistry, 2016.– Vol. 6, № 50.– P. 43901–43910.
- 117. Lee L.M., Elder P.J.W., Dube P.A., Greedan J.E., Jenkins H.A., Britten J.F., Vargas-Baca I. The size of the metal ion controls the structures of the coordination polymers of benzo-2,1,3-selenadiazole // CrystEngComm.– The Royal Society of Chemistry, 2013.– Vol. 15, № 37.– P. 7434–7437.
- Milios C.J., Ioannou P. V., Raptopoulou C.P., Papaefstathiou G.S. Crystal engineering with 2,1,3-benzoselenadiazole and mercury(II) chloride // Polyhedron.– Pergamon, 2009.– Vol. 28, № 15.– P. 3199–3202.
- 119. Zhou A.J., Zheng S.L., Fang Y., Tong M.L. Molecular tectonics: Self-complementary supramolecular Se…N synthons directing assembly of 1D silver chains into 3D porous molecular architectures // Inorg. Chem.– American Chemical Society, 2005.– Vol. 44, № 13.– P. 4457–4459.
- 120. Bashirov D.A., Sukhikh T.S., Kuratieva N. V., Naumov D.Y., Konchenko S.N., Semenov N.A., Zibarev A. V. Iridium complexes with 2,1,3-benzothiadiazole and related ligands // Polyhedron.– 2012.– Vol. 42, № 1.– P. 168–174.
- 121. Andreeva A.Y., Sukhikh T.S., Kozlova S.G., Konchenko S.N. Exchange interactions and XPS O1s spectra in polynuclear lanthanide complexes with dibenzoylmethanide and 4hydroxy-2,1,3-benzothiadiazole // J. Mol. Struct.-Elsevier, 2018.-Vol. 1166.-P. 190–194.
- 122. Sukhikh T.S., Bashirov D.A., Shuvaev S., Komarov V.Y., Kuratieva N. V., Konchenko S.N., Benassi E. Noncovalent interactions and photophysical properties of new Ag(I) complexes with 4-amino-2,1,3-benzothiadiazole // Polyhedron.– Pergamon, 2018.– Vol. 141.– P. 77–86.
- 123. Sukhikh T.S., Komarov V.Y., Konchenko S.N., Benassi E. The hows and whys of peculiar coordination of 4-amino-2,1,3-benzothiadiazole // Polyhedron.– Pergamon, 2018.– Vol. 139.– P. 33–43.
- 124. Sukhikh T.S., Ogienko D.S., Bashirov D.A., Konchenkoa S.N. Luminescent complexes of 2,1,3-benzothiadiazole derivatives // Russ. Chem. Bull.– Springer, 2019.– Vol. 68, № 4.– P. 651–661.
- 125. Sukhikh T.S., Ogienko D.S., Bashirov D.A., Kurat'eva N. V., Smolentsev A.I., Konchenko S.N. Samarium, Europium, and Gadolinium Complexes with 4-(2,1,3-Benzothiadiazol-4-

ylamino)pent-3-en-2-onate // Russ. J. Coord. Chem. Khimiya.– Pleiades Publishing, 2019.– Vol. 45, № 1.– P. 30–35.

- 126. Sukhikh T.S., Ogienko D.S., Bashirov D.A., Kuratieva N. V., Komarov V.Y., Rakhmanova M.I., Konchenko S.N. New red-luminescent cadmium coordination polymers with 4-amino-2,1,3-benzothiadiazole // J. Coord. Chem.– Taylor and Francis Ltd., 2016.– Vol. 69, Nº 21.– P. 3284–3293.
- 127. Sukhikh T.S., Bashirov D.A., Kuratieva N. V., Smolentsev A.I., Bogomyakov A.S., Burilov V.A., Mustafina A.R., Zibarev A. V., Konchenko S.N. New NIR-emissive tetranuclear Er(III) complexes with 4-hydroxo-2,1,3-benzothiadiazolate and dibenzoylmethanide ligands: Synthesis and characterization // Dalt. Trans.– The Royal Society of Chemistry, 2015.– Vol. 44, № 12.– P. 5727–5734.
- 128. Frija L.M.T., Pombeiro A.J.L., Kopylovich M.N. Coordination chemistry of thiazoles, isothiazoles and thiadiazoles // Coord. Chem. Rev.- Elsevier, 2016.- Vol. 308.- P. 32-55.
- 129. Mukherjee G., Singh P., Ganguri C., Sharma S., Singh H.B., Goel N., Singh U.P., Butcher R.J. Selenadiazolopyridine: A synthon for supramolecular assembly and complexes with metallophilic interactions // Inorg. Chem.– American Chemical Society, 2012.– Vol. 51, № 15.– P. 8128–8140.
- Cozzolino A.F., Bain A.D., Hanhan S., Vargas-Baca I. N-Triphenylboryl- and N,N'bis(triphenylboryl)benzo-2,1,3- telluradiazole // Chem. Commun.– 2009.– Vol. 8, № 27.– P. 4043–4045.
- 131. Lee J., Lee L.M., Arnott Z., Jenkins H., Britten J.F., Vargas-Baca I. Sigma-hole interactions in the molecular and crystal structures of: N -boryl benzo-2,1,3-selenadiazoles // New J. Chem.– The Royal Society of Chemistry, 2018.– Vol. 42, № 13.– P. 10555–10562.
- 132. Lee L.M., Elder P.J.W., Cozzolino A.F., Yang Q., Vargas-Baca I. An experimental and computational investigation of the formation and structures of N-hydro and N,N'-dihydro-benzo-2,1,3-chalcogenadiazolium chlorides // Main Group Chemistry.- 2010.- Vol. 9, № 1-2.- P. 117-133.
- 133. Lee L.M., Corless V., Luu H., He A., Jenkins H., Britten J.F., Adam Pani F., Vargas-Baca I. Synthetic and structural investigations of bis(N -alkyl-benzoselenadiazolium) cations // Dalt. Trans.– The Royal Society of Chemistry, 2019.– Vol. 48, № 33.– P. 12541–12548.
- 134. Lee L.M., Corless V.B., Tran M., Jenkins H., Britten J.F., Vargas-Baca I. Synthetic, structural, and computational investigations of N-alkyl benzo-2,1,3-selenadiazolium iodides and their supramolecular aggregates // Dalt. Trans.– The Royal Society of Chemistry, 2016.– Vol. 45, № 8.– P. 3285–3293.
- 135. Risto M., Reed R.W., Robertson C.M., Oilunkaniemi R., Laitinen R.S., Oakley R.T. Selfassociation of the N-methyl benzotellurodiazolylium cation: Implications for the generation of super-heavy atom radicals // Chem. Commun.– The Royal Society of Chemistry, 2008.– № 28.– P. 3278–3280.
- 136. Bublitz D.E. An improved synthesis of tetrabromo-2,1,3-benzothiadiazoie // J. Heterocycl.

Chem.– John Wiley & Sons, Ltd, 1972.– Vol. 9, № 3.– P. 539–540.

- 137. Ceriani C., Corsini F., Mattioli G., Mattiello S., Testa D., Po R., Botta C., Griffini G., Beverina L. Sustainable by design, large Stokes shift benzothiadiazole derivatives for efficient luminescent solar concentrators // J. Mater. Chem. C.– The Royal Society of Chemistry, 2021.– Vol. 9, № 41.– P. 14815–14826.
- Cozzolino A.F., Vargas-baca I. Parametrization of a Force Field for Te N Secondary Bonding Interactions and Its Application in the Design of Supramolecular Structures Based on Heterocyclic Building Blocks.– 2011.
- 139. Alvarez S. A cartography of the van der Waals territories // Dalt. Trans.- 2013.- Vol. 42, N
  24.- P. 8617.
- 140. Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A.E., Revés M., Echeverría J., Cremades E., Barragán F., Alvarez S. Covalent radii revisited // J. Chem. Soc. Dalt. Trans.– 2008.– № 21.– P. 2832–2838.
- 141. Yang J., Huang J., Li R., Li H., Sun B., Lin Q., Wang M., Ma Z., Vandewal K., Tang Z. Cavity-Enhanced Near-Infrared Organic Photodetectors Based on a Conjugated Polymer Containing [1,2,5]Selenadiazolo[3,4- c ]Pyridine // Chem. Mater.– American Chemical Society, 2021.– Vol. 33, № 13.– P. 5147–5155.
- 142. Knyazeva E.A., Chmovzh T.N., Ustimenko O.O., Chkhetiani G.R., Paleva I.S., Konstantinova L.S., Mikhal'chenko L. V., Rakitin O.A. Suzuki cross-coupling reactions of 4,7-dibromo[1, 2, 5]selenadiazolo[3,4-c]pyridine – a path to new solar cell components // Chem. Heterocycl. Compd.– Springer, 2017.– Vol. 53, № 5.– P. 608–614.
- Sliwa W., Thomas A. Halogeno-1,2,5-thiadiazolopyridines and 1,2,5-Selenadiazolopyridines // Heterocycles.– Japan Institute of Heterocyclic Chemistry, 1983.– Vol. 20, № 6.– P. 1043.
- Mørkved E.H., Neset S.M., Bjørlo O., Kjøsen H., Hvistendahl G., Mo F., Bartfai T., Langel Ü. Preparations and Template Cyclotetramerizations of 2,1,3-Benzothia(selena)diazole-5,6-dicarbonitriles. // Acta Chem. Scand.– Danish Chemical Society, 1995.– Vol. 49.– P. 658–662.
- 145. Antoine M., Czech M., Gerlach M., Günther E., Schuster T., Marchand P. Preparation of Novel 2,3,8-Trisubstituted Pyrido[3,4-b]pyrazines and Pyrido[2,3-b]pyrazines // Synthesis (Stuttg).– 2011.– Vol. 2011, № 05.– P. 794–806.
- Wolf J., Babics M., Wang K., Saleem Q., Liang R.Z., Hansen M.R., Beaujuge P.M. Benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophene-Pyrido[3,4-*b*]pyrazine Small-Molecule Donors for Bulk Heterojunction Solar Cells // Chem. Mater.– American Chemical Society, 2016.– Vol. 28, № 7.– P. 2058–2066.
- Sliwa W., Thomas A. Halogeno-1,2,5-thiadiazolopyridines and 1,2,5-Selenadiazolopyridines // Heterocycles.– Japan Institute of Heterocyclic Chemistry, 1983.– Vol. 20, № 6.– P. 1043.

- 148. Kaim W., Kasack V. Heterocyclic Radical Anions as Ligands: An Unexpected Change of Coordination in Pentacarbonylmetal Complexes // Angew. Chemie Int. Ed. English.– John Wiley & Sons, Ltd, 1982.– Vol. 21, № 9.– P. 700–705.
- 149. Boon W.R., Jones W.G.M., Ramage G.R. 21. Pteridines. Part I. An unambiguous synthesis of 7 : 8-dihydro-6-hydroxypteridines // J. Chem. Soc.– The Royal Society of Chemistry, 1951.– № 0.– P. 96–102.
- Latli B., Jones P.J., Krishnamurthy D., Senanayake C.H. Synthesis of [<sup>14</sup>C]-, [<sup>13</sup>C<sub>4</sub>]-, and [<sup>13</sup>C<sub>4</sub>, <sup>15</sup>N<sub>2</sub>]-5-amino-4-iodopyrimidine // J. Label. Compd. Radiopharm.– 2008.– Vol. 51, N
  <u>N</u> 1.– P. 54–58.
- 151. Lehmann H., Lavecchia L. Scale-up of organic reactions in a pharmaceutical kilo-lab using a commercial microwave reactor // Org. Process Res. Dev.– American Chemical Society, 2010.– Vol. 14, № 3.– P. 650–656.
- 152. Bendich A., Russell P.J., Fox J.J. The Synthesis and Properties of 6-Chloropurine and Purine 1 // J. Am. Chem. Soc.– American Chemical Society, 1954.– Vol. 76, № 23.– P. 6073–6077.
- 153. Fulmer Shealy Y., Clayton J.D., Montgomery J.A. Thiadiazoles. I. Synthesis and Properties of [1,2,5]Thiadiazolo[3,4-*d*]pyrimidines // J. Org. Chem.– American Chemical Society, 1962.– Vol. 27, № 6.– P. 2154–2160.
- 154. Carr A., Sawicki E., Ray F.E. 8-Selenapurines // J. Org. Chem.– American Chemical Society, 1958.– Vol. 23, № 12.– P. 1940–1942.
- 155. Fulmer Shealy Y., Clayton J.D., Montgomery J.A. Thiadiazoles. I. Synthesis and Properties of [1,2,5]Thiadiazolo[3,4-*d*]pyrimidines // J. Org. Chem.– American Chemical Society, 1962.– Vol. 27, № 6.– P. 2154–2160.
- 156. Yamashita Y., Eguchi J., Suzuki T., Kabuto C., Miyashi T., Tanaka S. 4,7-Dimethyl-4,7dihydro[1,2,5]thiadiazolo-[3,4-b]pyrazine, a Novel Electron Donor with a 12π-Electron Ring System // Angew. Chemie Int. Ed. English.– Hüthig & Wepf Verlag, 1990.– Vol. 29, № 6.– P. 643–645.
- 157. Engman L., Persson J. 2:1 Complexes of Anilines with Tellurium Tetrachloride. Synthesis of Amino-Substituted Diphenyl Tellurides // Organometallics.– American Chemical Society, 1993.– Vol. 12, № 4.– P. 1068–1072.
- 158. A Couch B.D., Elmes P.S., Fergusson J.E., Greenfield M.L., Wilkins C.J., Stevenson D.P., Schomaker V., Amer Chem Soc J., Gerding H., Houtgraaf H. Chemistry of selenium and tellurium tetrahalides: ionisation of the chlorides and bromides in solution and the constitution of their adducts // J. Chem. Soc. A Inorganic, Phys. Theor. .– The Royal Society of Chemistry, 1967.– Vol. 73, № 0.– P. 1813–1817.
- 159. Bagryanskaya I.Y., Gatilov Y. V., Gritsan N.P., Ikorskii V.N., Irtegova I.G., Lonchakov A. V., Lork E., Mews R., Ovcharenko V.I., Semenov N.A., Vasilieva N. V., Zibarev A. V. [1,2,5]Selenadiazolo[3,4-c][1,2,5]thiadiazole and [1,2,5] selenadiazolo-[3,4-c][1,2,5]thiadiazolidyl A synthetic, structural, and theoretical study // Eur. J. Inorg.

Chem.– John Wiley & Sons, Ltd, 2007.– Vol. 2007, № 30.– P. 4751–4761.

- 160. Ikorskii V.N., Irtegova I.G., Lork E., Makarov A.Y., Mews R., Ovcharenko V.I., Zibarev A. V. Early alkali metal (Li, Na, K) and tris(dimethylamino)sulfonium (TAS) salts of [1,2,5]thiadiazolo[3,4-c][1,2,5]thiadiazolidyl radical anion: Rational syntheses, structures and magnetic properties // Eur. J. Inorg. Chem.– John Wiley & Sons, Ltd, 2006.– Vol. 2006, № 15.– P. 3061–3067.
- 161. Konstantinova L.S., Bobkova I.E., Nelyubina Y. V, Chulanova E.A., Irtegova I.G., Vasilieva N. V, Camacho P.S., Ashbrook S.E., Hua G., Slawin A.M.Z., Woollins J.D., Zibarev A. V, Rakitin O.A. Selenadiazolo[3,4-b]pyrazines: Synthesis from 3,4-Diamino-1,2,5-selenadiazole and Generation of Persistent Radical Anions // European J. Org. Chem.– 2015.– Vol. 2015, № 25.– P. 5585–5593.
- 162. Stuzhin P.A., Bauer E.M., Ercolani C. Tetrakis(thiadiazole)porphyrazines. 1. Syntheses and Properties of Tetrakis(thiadiazole)porphyrazine and Its Magnesium and Copper Derivatives // Inorg. Chem.– American Chemical Society, 1998.– Vol. 37, № 7.– P. 1533–1539.
- 163. Bauer E.M., С., Galli P., Popkova P.A. Ercolani I.A., Stuzhin Tetrakis(selenodiazole)porphyrazines. 1: Tetrakis(selenodiazole)porphyrazine and its Mg(II)and Cu(II) Derivatives. Evidence for their Conversion to Tetrakis(pyrazino)porphyrazines through Octaaminoporphyrazines // J. Porphyr. Phthalocyanines.– 1999.– Vol. 3, № 5.– P. 371–379.
- 164. Zibarev A. V., Miller A.O. Cyclic aryleneazachalcogenenes. Part III [1] synthesis of polyfluorinated 2,1,3-benzothia-(selena) diazoles // J. Fluor. Chem.– Elsevier, 1990.– Vol. 50, № 3.– P. 359–363.
- 165. Politzer P., Murray J.S. Electrostatics and Polarization in σ- and π-Hole Noncovalent Interactions: An Overview // ChemPhysChem.– John Wiley & Sons, Ltd, 2020.– Vol. 21, № 7.– P. 579–588.
- 166. Politzer, Peter; Truhlar D.G. Chemical Applications of Atomic and Molecular Electrostatic Potentials // Chemical Applications of Atomic and Molecular Electrostatic Potentials / ed. Politzer P., Truhlar D.G.– Boston, MA: Springer US, 1981.
- 167. Espinosa E., Alkorta I., Elguero J., Molins E. From weak to strong interactions: A comprehensive analysis of the topological and energetic properties of the electron density distribution involving X–H…F–Y systems // J. Chem. Phys.– American Institute of PhysicsAIP, 2002.– Vol. 117, № 12.– P. 5529.
- 168. Nakanishi W., Hayashi S., Narahara K. Polar coordinate representation of Hb(rc) versus (ħ2/8m)∇2ρb(rc) at BCP in AIM analysis: Classification and evaluation of weak to strong interactions // J. Phys. Chem. A.– American Chemical Society , 2009.– Vol. 113, № 37.– P. 10050–10057.
- 169. de Azevedo Santos L., van der Lubbe S.C.C., Hamlin T.A., Ramalho T.C., Matthias Bickelhaupt F. A Quantitative Molecular Orbital Perspective of the Chalcogen Bond // ChemistryOpen.– John Wiley & Sons, Ltd, 2021.– Vol. 10, № 4.– P. 391–401.

- 170. Augusto O., Bonini M.G., Amanso A.M., Linares E., Santos C.C.X., De Menezes S.L. Nitrogen dioxide and carbonate radical anion: two emerging radicals in biology // Free Radic. Biol. Med.– Pergamon, 2002.– Vol. 32, № 9.– P. 841–859.
- Mørkved E.H., Neset S.M., Bjørlo O., Kjøsen H., Hvistendahl G., Mo F., Bartfai T., Langel Ü. Preparations and Template Cyclotetramerizations of 2,1,3-Benzothia(selena)diazole-5,6-dicarbonitriles. // Acta Chem. Scand.– Danish Chemical Society, 1995.– Vol. 49.– P. 658–662.
- 172. Eichstaedt K., Wasilewska A., Wicher B., Gdaniec M., Połoński T. Supramolecular Synthesis Based on a Combination of Se…N Secondary Bonding Interactions with Hydrogen and Halogen Bonds // Cryst. Growth Des.– American Chemical Society, 2016.– Vol. 16, № 3.– P. 1282–1293.
- 173. Nag T., Ovens J.S., Bryce D.L. 77Se and 125Te solid-state NMR and X-ray diffraction structural study of chalcogen-bonded 3,4-dicyano-1,2,5-chalcogenodiazole cocrystals // Acta Crystallogr. Sect. C, Struct. Chem.– NLM (Medline), 2022.– Vol. 78, № 10.– P. 517– 523.
- 174. Cozzolino A.F., Britten J.F., Vargas-Baca I. The effect of steric hindrance on the association of telluradiazoles through Te-N secondary bonding interactions // Cryst. Growth Des.– 2006.– Vol. 6, № 1.– P. 181–186.
- 175. Р. Шольдер, Х. Шварц, Э. Шилль и др.; пер. Н. А. Добрынина, пер. В. Н. Постнова пер. С.И.Т. Руководство по неорганическому синтезу. Пер. с нем. В 6 т. Ред. Г. Брауэр.– Мир, 1986.– 1865–2223 р.
- 176. Antoine M., Czech M., Gerlach M., Günther E., Schuster T., Marchand P. Preparation of novel 2,3,8-trisubstituted pyrido[3,4-b]pyrazines and pyrido[2,3-b]pyrazines // Synthesis (Stuttg).– 2011.– Vol. 2011, № 5.– P. 794–806.
- 177. Zibarev A. V., Miller A.O. Cyclic aryleneazachalcogenenes. Part III [1] synthesis of polyfluorinated 2,1,3-benzothia-(selena) diazoles // J. Fluor. Chem.– 1990.– Vol. 50, № 3.– P. 359–363.
- 178. B. A. Fox and T. L. Threlfall. 2,3-Diaminopyridine // Org. Synth.- Organic Syntheses, 1964.- Vol. 44.- P. 34.

### приложение



Приложение 1 Упаковки соединения **66** для сольватной (снизу) и безсольватной (сверху) формы



Приложение 2.РФА соединения **72** (синяя линия) и моделированный спектр несольватированной соли **72** (красная линия).



Приложение 3. Упаковки соединений 81-85 и 88.



















Приложение 4. РФА соединений **83**, **84** и **87** и их моделированные спектры по данным PCA.

Приложение 5. Газофазные структуры комплексов **82-85**, 88 оптимизированные методом B97-D3/def2-tzpv и их молекулярные орбитали.



79

B3MO





HBMO

HBMO +1

130

Приложение 6. ЯМР спектры <sup>77</sup>Se в CD<sub>3</sub>CN для соединения **70** и комплексов [**70** $–X]^{1-}$  где X = Cl, Br, соответственно. Для [**70** $–I]^{1-}$  спектра сигнала не наблюдается даже при большом количестве накоплений из за сильного уширения сигнала.





Приложение 7. Масс-спектрометрия прямого ввода (без хроматографического разделения) с методом ионизации – электроспрей (ESI).

Масс-спектр для  $[C_6N_6ClSe]^{-} \cdot [P(C_6H_5)_4]^+$  в ацетонитриле. Сверху записанный масс-спектр, снизу – симуляция с  $C_6N_6ClSe^{-}$ , m/z=271.



Масс-спектр для  $[C_6N_6BrSe]^- \cdot [N(C_4H_9)_4]^+$  в ацетонитриле. Сверху записанный масс-спектр, снизу – симуляция с  $C_6N_6BrSe^-$ , m/z=315.



Масс-спектр для  $[C_6N_6ISe]^- \cdot [N(C_4H_9)_4]^+$  в ацетонитриле. Сверху записанный масс-спектр, снизу – симуляция с  $C_6N_6ISe^-$ , m/z=363.

Приложение 8. УФ-видимые спектры комплексов  $[70-X]^{1-}$ где X = Cl, Br, и кривые титрования.

 $70 + Cl^-$  ↔  $[70-Cl]^-$  β TΓΦ



Левое: УФ видимый спектр **70** в ТГФ (C =  $5.1 \times 10^{-5}$  M) и его изменение при увеличении концентрации [Bu<sub>4</sub>N]<sup>+</sup>[Cl]<sup>-</sup> в диапазоне  $4.04 \times 10^{-5}$ –0.0097 М. Правое: Концентрационная кривая оптической плотности при 436 нм: K<sub>равн</sub> =  $(1.05 \pm 0.12) \times 10^3$  Л·моль<sup>-1</sup> и  $\epsilon$  (436 нм) =  $(1.20 \pm 0.02) \times 10^4$  M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>.

70 +Br<sup>-</sup>  $\leftrightarrow$  [70-Br]<sup>-</sup> в ТГФ



Левое: УФ видимый спектр **70** в ТГФ (C = =  $1.77 \times 10^{-5}$  M) и его изменение при увеличении концентрации [Bu<sub>4</sub>N]<sup>+</sup>[Br]<sup>-</sup> в диапазоне  $2.4 \times 10^{-4} - 0.0124$  M. Правое: Концентрационная кривая оптической плотности при 496 нм: K<sub>равн.</sub> =  $420 \pm 30$  Л·моль<sup>-1</sup> и  $\epsilon$  (496 нм) = ( $1.40 \pm 0.03$ )× $10^4$  M<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup>.

70 + Br<sup>-</sup> 
$$\leftrightarrow$$
 [70–Br]<sup>-</sup> в MeCN



Левое: УФ видимый спектр **70** в MeCN (C =  $1.50 \times 10^{-5}$  M) и его изменение при увеличении концентрации [Et<sub>4</sub>N]<sup>+</sup>[Br]<sup>-</sup> в диапазоне 0.004 – 0.078 M. Right: Правое: Концентрационная кривая оптической плотности при 488 нм: K<sub>eq</sub> =  $15.1 \pm 1.0$  Л·моль<sup>-1</sup> и  $\epsilon$  (488 нм) = (0.93  $\pm$  0.04)×10<sup>4</sup> M<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup>.

Приложение 9. Диаграммы молекулярных орбиталей, рассчитанные на уровне M06-HF/def2-TZVP для гетероцикла **70** (слева), его анионного комплекса с Br<sup>-</sup> с PCAгеометрией ([1–Br]<sup>-</sup>, в центре) и того же комплекса с оптимизированной геометрией на уровне ωB97M-D3BJ/def2-TZVP (справа), и продвижение электронов, индуцированное возбуждением УФ и видимым светом, рассчитанное методом TD–M06-HF/def2-TZVP. Для **70** и его комплекса присутствует только одна незанятая (LUMO) орбиталь.





Приложение 10. Фрагменты структур 99, 100 и 101, соответственно.





[db-18-с-6][1], сольват с ДХМ

[18-с-6][78], сольват с ДХМ



Приложение 12. ТГ/ДСК 18-краун-6, дибензо-18-краун-6 и соединений **44**, **1**, **78**, **24**, **103**-**108**.



Приложение 13. Структурные данные для соединений **42**, **45**, **46**, **49**, **54**, **57**, **68**, **70-74**, **76**, **81-85**, **88**, **90**, **92-97**, **98**, **100-108**.

Соединение	42	45	46
Формула	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>2</sub> OSTe	$Br_4C_6N_2S$	Br <sub>4</sub> C <sub>6</sub> N <sub>2</sub> Se
Молекулярная масса	447.61	451.78	498.68
Температура/К	296.15	296.15	296.15
Сингония	триклинная	моноклинная	моноклинная
Пространственная	D 1	P21/c	P21/c
группа	<b>F-1</b>		
a/Å	9.7372(6)	14.259(9)	14.1738(10)
b/Å	11.9430(8)	4.010(2)	4.0304(2)
c/Å	12.5250(7)	17.291(10)	17.2475(11)
α/°	90.734(2)	90	90
β/°	96.926(3)	94.550(18)	94.560(4)
$\gamma/^{\circ}$	107.916(3)	90	90
Объем/Å <sup>3</sup>	1373.88(15)	985.6(10)	982.16(11)
Ζ	4	4	4
$\rho_{pac}$ г/см <sup>3</sup>	2.164	3.045	3.372
µ/мм <sup>-1</sup>	3.078	16.494	20.045
F(000)	848.0	824.0	896.0
Размер	$0.6 \times 0.06 \times 0.04$	0.557 imes 0.025 imes	$0.4 \times 0.025 \times 0.025$
кристалла/мм <sup>3</sup>	$0.0 \times 0.00 \times 0.04$	0.013	
Длинна волны	MoKa ( $\lambda = 0.71073$ )	MoKa ( $\lambda = 0.71073$ )	MoKa ( $\lambda = 0.71073$ )
$2\Theta$ интервал/°	4.734 to 54.204	4.726 to 50.044	2.882 to 52.038
Интервал индексов	$-12 \le h \le 12, -15 \le k \le$	$-16 \le h \le 16, -4 \le k$	$-17 \le h \le 17, -4 \le k$
	$15, -16 \le 1 \le 15$	$\leq 4, -20 \leq 1 \leq 20$	$\leq 4, -21 \leq 1 \leq 21$
Собрано отражений	29116	8318	8996
Независимые	6063	1708	1916
отражения	$[R_{int} = 0.0390,$	$[R_{int} = 0.1312,$	$[R_{int} = 0.0668,$
	$R_{sigma} = 0.0273$ ]	$R_{sigma} = 0.1250$ ]	$R_{sigma} = 0.0533$ ]
Данные/огр./пар.	6063/0/307	1708/24/119	1916/0/118
Добротность F <sup>2</sup>	1.067	1.062	1.047
R факторы [I>=2σ	$R_1 = 0.0213, wR_2 =$	$R_1 = 0.0816, wR_2 =$	$R_1 = 0.0328, wR_2 =$
(I)]	0.0470	0.1886	0.0623
R факторы [по всем	$R_1 = 0.0298, wR_2 =$	$R_1 = 0.1309, wR_2 =$	$R_1 = 0.0547, wR_2 =$
данным]	0.0523	0.2138	0.0690
Наибольшие	0 46/-0 45	1.69/-1.16	0.54/-0.75
пики/дыры, е Å <sup>-3</sup>		1.07/ 1.10	
CCDC	2165318	2165320	2165319

Соединение	49	54	57
Формула	$C_{10}H_6N_6Se_2$	$C_{10}H_4Br_2N_6Se_2$	C <sub>5</sub> H <sub>2</sub> BrN <sub>3</sub> Se
Молекулярная масса	368.13	525.93	262.97
Температура/К	296.15	199.81	200.10
Сингония	триклинная	моноклинная	моноклинная
Пространственная	D 1	P21/c	P21/n
группа	Γ-1		
a/Å	7.2818(11)	14.585(4)	3.9091(8)
b/Å	7.2839(10)	4.0559(11)	15.030(3)
c/Å	11.7768(17)	23.172(6)	11.7694(19)
α/°	102.976(5)	90	90
β/°	102.371(5)	101.593(9)	90.112(7)
$\gamma/^{\circ}$	93.497(6)	90	90
Объем/Å <sup>3</sup>	590.64(15)	1342.8(6)	691.5(2)
Ζ	2	4	4
$ρ_{pac}$ $Γ/cm^3$	2.070	2.602	2.526
µ/мм <sup>-1</sup>	6.250	11.455	11.122
F(000)	352.0	976.0	488.0
Размер	$0.09 \times 0.10 \times 0.04$	$0.20 \times 0.07 \times 0.03$	0.191  imes 0.188  imes
кристалла/мм <sup>3</sup>			0.121
Длинна волны	MoKa ( $\lambda = 0.71073$ )	MoKa ( $\lambda = 0.71073$ )	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )
20 интервал/°	3.65 - 52.056	2.85 - 55.154	4.396 - 55.324
Интеррал инлексор	$-8 \le h \le 8, -8 \le k \le 8,$	$-19 \le h \le 18, -5 \le k$	$5 \leq h \leq 5,  19 \leq k \leq$
интервал индексов	$-14 \le l \le 14$	$\leq$ 5, -30 $\leq$ 1 $\leq$ 27	$19, -15 \le 1 \le 15$
Собрано отражений	10554	19903	10456
Нерарисимие	2284	3107	$1600 [R_{\odot} = 0.0573]$
отражения	$[R_{int} = 0.0345, R_{sigma} =$	$[R_{int} = 0.0661,$	$R_{int} = 0.03781$
отражения	0.0284]	$R_{sigma} = 0.0519$ ]	$\mathbf{K}_{sigma} = 0.0528$
Данные/огр./пар.	2284/0/163	3107/0/181	1609/0/91
Добротность F <sup>2</sup>	1.186	1.108	1.097
R факторы [I>=2σ	$R_1 = 0.1124, wR_2 =$	$R_1 = 0.0395, wR_2 =$	R1 = 0.0253, wR2 =
(I)]	0.3765	0.1004	0.0612
R факторы [по всем	$R_1 = 0.1175, wR_2 =$	$R_1 = 0.0705, wR_2 =$	R1 = 0.0289, wR2 =
данным]	0.3789	0.1148	0.0625
Наибольшие	3 40/-1 67	0.86/-0.64	0 38/-0 83
пики/дыры, е Å <sup>-3</sup>	J.40/-1.0/	0.00/-0.04	0.30/-0.03
CCDC	-	-	-

# Приложение 13. Продолжение

Соединение	68	70	71
Формула	C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> N <sub>4</sub> OSe	C <sub>6</sub> N <sub>6</sub> Se	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>6</sub> OTe
Молекулярная масса	201.06	235.07	567.80
Температура/К	296(2)	93	296(2)
Сингония	орторомбическая	орторомбическая	триклинная
Пространственная	Dec2	Pbca	P-1
группа			
a/Å	11.8318(8)	18.847(5)	10.6542(4)
b/Å	5.0523(3)	10.756(3)	10.7910(4)
c/Å	19.1495(14)	7.0728(18)	15.3203(6)
α/°	90	90.0000	80.721(2)
β/°	90	90.0000	78.328(2)
$\gamma/^{\circ}$	90	90.0000	83.836(2)
Объем/Å <sup>3</sup>	1144.72(13)	1433.8(7)	1697.28(11)
Ζ	8	8	2
$ρ_{pac}$ $Γ/cm^3$	2.333	2.178	1.111
µ/мм <sup>-1</sup>	6.477	5.188	1.200
F(000)	768.0	896.0	560.0
Размер кристалла/мм <sup>3</sup>	0.8  imes 0.4  imes 0.2	0.1  imes 0.1  imes 0.02	0.5  imes 0.4  imes 0.2
Длинна волны	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )	Mo Kα (λ = 0.71075)	MoKα ( $\lambda$ = 0.71073)
2⊖ интервал/°	4.254 to 55.032	4.322 to 50.696	2.74 to 54.3
Интервал индексов	$-14 \le h \le 15, -6 \le k \le$	$-22 \le h \le 22, -12 \le k$	$-12 \le h \le 13, -13 \le k$
	6, $-24 \le 1 \le 23$	$\leq 12, -8 \leq 1 \leq 8$	$\leq 13, -19 \leq l \leq 17$
Собрано отражений	9995	8956	16065
Независимые	2484 [R <sub>int</sub> = 0.0577,	1314 [ $R_{int} = 0.0443$ ,	7323 [ $R_{int} = 0.0273$ ,
отражения	$R_{sigma} = 0.0562$ ]	$R_{sigma} = N/A$ ]	$R_{sigma} = 0.0476$ ]
Данные/огр./пар.	2484/1/182	1314/0/118	7323/0/266
Добротность F <sup>2</sup>	1.043	0.958	1.053
R факторы [I>=2σ	$R_1 = 0.0371, wR_2 =$	$R_1 = 0.0210, wR_2 =$	$R_1 = 0.0467, wR_2 =$
(I)]	0.0775	0.0481	0.1514
R факторы [по всем	$R_1 = 0.0554, wR_2 =$	$R_1 = 0.0265, wR_2 =$	$R_1 = 0.0602, wR_2 =$
данным]	0.0853	0.0489	0.1580
Наибольшие пики/дыры, е Å <sup>-3</sup>	1.01/-0.98	0.38/-0.36	1.09/-0.84
CCDC	-	1917743	-

# Приложение 13. Продолжение

Соединение	72	<b>72·</b> ΤΓΦ	73
Формула	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> KSe	C <sub>22</sub> H <sub>32</sub> N <sub>6</sub> O <sub>7</sub> KSe	C22H32N6O7NaSe
Молекулярная масса	538.49	610.59	594.48
Температура/К	296(2)	296(2)	200(2)
Сингония	моноклинная	моноклинная	моноклинная
Пространственная группа	P21/c	P2 <sub>1</sub> /n	P2 <sub>1</sub> /n
a/Å	12.0108(5)	12.3642(7)	8.7796(7)
b/Å	19.0336(8)	9.2915(5)	14.7106(10)
c/Å	10.8353(4)	24.4420(15)	22.4551(19)
α/°	90	90	90
β/°	105.018(2)	92.661(3)	90.426(3)
$\gamma/^{\circ}$	90	90	90
Объем/Å <sup>3</sup>	2392.44(17)	2804.9(3)	2900.1(4)
Ζ	4	4	4
$ρ_{pac}$ $Γ/cm^3$	1.495	1.446	1.362
µ/мм <sup>-1</sup>	1.788	1.537	1.358
F(000)	1100.0	1260.0	1228.0
Размер кристалла/мм <sup>3</sup>	0.9  imes 0.5  imes 0.4	0.38  imes 0.12  imes 0.03	0.5  imes 0.12  imes 0.1
Длинна волны	MoKα ( $\lambda$ = 0.71073)	MoKα ( $\lambda$ = 0.71073)	MoKα ( $\lambda$ = 0.71073)
20 интервал/°	4.442 - 60.096	4.69 - 55.118	4.564 - 55.088
Интервал индексов	$-16 \le h \le 16, -26 \le k \le$ 25, -15 $\le 1 \le 12$	$-14 \le h \le 15, -12 \le k$ $\le 12, -31 \le 1 \le 31$	$-11 \le h \le 11, -17 \le k$ $\le 19, -29 \le 1 \le 29$
Собрано отражений	46819	32646	57566
Независимые	6549 [R <sub>int</sub> = 0.0447,	6388 [R <sub>int</sub> = 0.0518,	6694 [R <sub>int</sub> = 0.0523,
отражения	$R_{sigma} = 0.0406$ ]	$R_{sigma} = 0.0687$ ]	$R_{sigma} = 0.0317$ ]
Данные/огр./пар.	6549/0/289	6388/0/334	6694/6/344
Добротность F <sup>2</sup>	1.012	1.029	1.043
R факторы [I>=2σ	$R_1 = 0.0466, wR_2 =$	$R_1 = 0.0486, wR_2 =$	$R_1 = 0.0366, wR_2 =$
(I)]	0.1053	0.1068	0.0801
R факторы [по всем	$R_1 = 0.0917, wR_2 =$	$R_1 = 0.1223, wR_2 =$	$R_1 = 0.0681, wR_2 =$
данным]	0.1262	0.1297	0.0925
Наибольшие пики/дыры, е Å <sup>-3</sup>	0.39/-0.61	0.54/-0.43	0.41/-0.33
CCDC	1917744	1917745	1917746

# Приложение 13. Продолжение
Соединение	74	76	81
Формула	C <sub>8.86</sub> H <sub>11.43</sub> Fe <sub>0.29</sub> N <sub>2</sub> O <sub>0.2</sub> 9Se <sub>0.29</sub>	C <sub>28</sub> H <sub>34</sub> KN <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Se	$C_{15}H_6N_6S_6Se$
Молекулярная масса	189.00	640.65	541.611
Температура/К	293(2)	200(2)	296.15
Сингония	моноклинная	триклинная	моноклинная
Пространственная группа	P21/c	P-1	P2 <sub>1</sub> /n
a/Å	11.2441(4)	11.142(10)	6.6870(9)
b/Å	15.0673(5)	11.232(8)	18.960(3)
c/Å	19.3142(7)	12.244(10)	15.630(2)
a/o	90	74.672(18)	90
β/°	95.691(3)	88.731(19)	99.192(6)
γ/°	90	80.753(17)	90
Объем/Å <sup>3</sup>	3256.0(2)	1458(2)	1956.2(5)
Ζ	14	2	4
$ρ_{pac}$ $Γ/cm^3$	1.349	1.459	1.839
µ/мм <sup>-1</sup>	1.616	1.478	2.576
F(000)	1372.0	662.0	1075.1
Размер кристалла/мм <sup>3</sup>	0.01  imes 0.01  imes 0.05	0.2  imes 0.1  imes 0.02	0.19  imes 0.08  imes 0.07
Длинна волны	MoKα ( $\lambda$ = 0.71073)	MoKα ( $\lambda$ = 0.71073)	Mo Kα ( $\lambda$ = 0.71073)
2⊖ интервал/°	3.434 - 56.606	4.412 - 50.494	3.4 - 54.42
11	$-13 \le h \le 14, -20 \le k \le$	$-13 \le h \le 13, -13 \le k$	$-8 \le h \le 7, -24 \le k \le$
Интервал индексов	$16, -23 \le 1 \le 24$	$\leq 13, -14 \leq 1 \leq 14$	21, $-20 \le 1 \le 19$
Собрано отражений	23615	20382	21130
Независимые	7458 [R <sub>int</sub> = 0.0528,	$5084 [R_{int} = 0.1716,$	3950 [R <sub>int</sub> = 0.0624,
отражения	$R_{sigma} = 0.0610$ ]	$R_{sigma} = 0.2017$ ]	$R_{sigma} = 0.0790$ ]
Данные/огр./пар.	7458/0/381	5084/0/361	3950/0/253
Добротность F <sup>2</sup>	1.020	0.933	1.850
R факторы [I>=2σ	$R_1 = 0.0572, wR_2 =$	$R_1 = 0.0601, wR_2 =$	$R_1 = 0.1848, wR_2 =$
(I)]	0.1373	0.0975	0.4756
R факторы [по всем	$R_1 = 0.1199, wR_2 =$	$R_1 = 0.1760, wR_2 =$	$R_1 = 0.2125, wR_2 =$
данным]	0.1681	0.1278	0.4834
Наибольшие пики/дыры, е Å <sup>-3</sup>	0.49/-0.59	0.37/-0.42	5.40/-2.04
CCDC	-	-	-

Соединение	82	83	84
Формула	$C_{10}H_4N_4S_5$	$C_{21}H_6N_{12}S_6Se_3$	$C_{12}H_4F_4N_2S_5$
Молекулярная масса	340.47	855.62	412.47
Температура/К	100	100.0	100
Сингония	триклинная	триклинная	моноклинная
Пространственная группа	P-1	P-1	Сс
a/Å	6.6346(4)	7.3298(2)	9.8502(5)
b/Å	13.3837(8)	7.8942(3)	10.6342(5)
c/Å	15.6515(9)	26.3901(9)	14.8943(7)
α/°	88.032(2)	95.9690(10)	90
β/°	86.315(2)	92.9840(10)	103.318(2)
γ/°	79.276(3)	90.1160(10)	90
Объем/Å <sup>3</sup>	1362.33(14)	1516.63(9)	1518.20(13)
Ζ	4	2	4
$ρ_{pac}$ $Γ/cm^3$	1.660	1.874	1.805
µ/мм <sup>-1</sup>	0.839	4.088	0.802
F(000)	688.0	828.0	824.0
Размер кристалла/мм <sup>3</sup>	0.2  imes 0.15  imes 0.15	0.3  imes 0.25  imes 0.15	$0.25 \times 0.25 \times 0.1$
Длинна волны	MoKα ( $\lambda$ = 0.71073)	MoKα ( $\lambda$ = 0.71073)	MoKα ( $\lambda = 0.71073$ )
20 интервал/°	5.218 - 50.004	4.662 - 70.196	5.622 - 65.188
Интервал индексов	$-7 \le h \le 7, -15 \le k \le$ 15, -18 $\le 1 \le 18$	$-11 \le h \le 11, -12 \le k$ $\le 12, -42 \le 1 \le 42$	$-14 \le h \le 14, -16 \le k$ $\le 15, -22 \le 1 \le 22$
Собрано отражений	33113	122898	34507
Независимые	$4769 [R_{int} = 0.1174,$	13406 [ $R_{int} = 0.0580$ ,	5421 [R <sub>int</sub> = 0.0487,
отражения	$R_{sigma} = 0.0632$ ]	$R_{sigma} = 0.0459$ ]	$R_{sigma} = 0.0438$ ]
Данные/огр./пар.	4769/0/343	13406/0/379	5421/2/208
Добротность F <sup>2</sup>	1.096	1.044	1.038
R факторы [I>=2σ	$R_1 = 0.0579, wR_2 =$	$R_1 = 0.0371, wR_2 =$	$R_1 = 0.0352, wR_2 =$
(I)]	0.1440	0.0545	0.0637
R факторы [по всем	$R_1 = 0.0827, wR_2 =$	$R_1 = 0.0644, wR_2 =$	$R_1 = 0.0543, wR_2 =$
данным]	0.1524	0.0595	0.0696
Наибольшие пики/дыры, е Å <sup>-3</sup>	0.72/-0.51	0.64/-0.68	0.36/-0.38
CCDC	2192018	2192019	2192020

Соединение	85	88	91
Формула	$C_{11}H_6N_4S_3$	$C_{18}H_8N_8S_8Te_2$	C <sub>18</sub> H <sub>28</sub> ClN <sub>7</sub> OSe
Молекулярная масса	290.38	848.00	472.88
Температура/К	100.0	100.01	200.01
Сингония	моноклинная	триклинная	моноклинная
Пространственная группа	P21/c	P-1	P2 <sub>1</sub> /n
a/Å	11.0656(4)	7.5481(2)	7.0780(3)
b/Å	8.8374(3)	7.7702(2)	15.0011(8)
c/Å	12.0606(4)	12.5117(3)	21.4924(11)
α/°	90	74.6450(10)	90
β/°	104.261(2)	85.362(2)	91.892(2)
$\gamma^{/\circ}$	90	69.6810(10)	90
Объем/Å <sup>3</sup>	1143.07(7)	663.54(3)	2280.77(19)
Ζ	4	1	4
$ρ_{pac} \Gamma/cM^3$	1.687	2.122	1.377
µ/мм <sup>-1</sup>	0.632	2.855	1.786
F(000)	592.0	404.0	976.0
Размер кристалла/мм <sup>3</sup>	0.3  imes 0.2  imes 0.1	0.4  imes 0.2  imes 0.15	0.392 × 0.314 × 0.142
Длинна волны	MoKα ( $\lambda = 0.71073$ )	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )	MoKα ( $\lambda = 0.71073$ )
2⊖ интервал/°	5.78 - 60.274	5.756 - 56.67	4.664 - 62.564
Интервал индексов	$-15 \le h \le 15, -12 \le k \le$ 12, -16 $\le 1 \le 17$	$-10 \le h \le 10, -10 \le k$ $\le 10, -16 \le 1 \le 16$	$\begin{array}{l} -8 \leq h \leq 10, -20 \leq k \\ \leq 21, -31 \leq l \leq 30 \end{array}$
Собрано отражений	62097	22597	50168
Независимые	3357 [R <sub>int</sub> = 0.0948,	$3302 [R_{int} = 0.0354,$	6518 [R <sub>int</sub> = 0.0486,
отражения	$R_{sigma} = 0.0335$ ]	$R_{sigma} = 0.0206$ ]	$R_{\sigma} = 0.0282$ ]
Данные/огр./пар.	3357/0/163	3302/0/163	6518/18/266
Добротность F <sup>2</sup>	1.083	1.102	1.062
R факторы [I>=2σ	$R_1 = 0.0495, wR_2 =$	$R_1 = 0.0195, wR_2 =$	$R_1 = 0.0316, wR_2 =$
(I)]	0.1171	0.0402	0.0856
R факторы [по всем	$R_1 = 0.0689, wR_2 =$	$R_1 = 0.0248, wR_2 =$	$R_1 = 0.0451, wR_2 =$
данным]	0.1254	0.0417	0.0959
Наибольшие пики/дыры, е Å <sup>-3</sup>	1.37/-0.44	0.82/-0.78	0.68/-0.55
CCDC	2192021	2192022	2168136

Соединение	92	93	94
Формула	C <sub>30</sub> H <sub>20</sub> ClN <sub>6</sub> PSe	$C_{20}H_{20}ClN_{13}Se_2$	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> BrN <sub>7</sub> Se
Молекулярная масса	609.90	635.86	465.23
Температура/К	296.15	200.04	296.15
Сингония	триклинная	триклинная	моноклинная
Пространственная	P-1	P-1	P21
	6 0728(2)	0.8014(0)	0.9297(14)
d/A b/Å	14.0802(6)	9.0914(9)	9.0307(14) 6.5047(7)
$\frac{0/A}{2}$	14.0802(0) 14.7222(7)	12.0394(10)	0.3947(7)
	14.7552(7) $102.557(2)$	22.800(2)	14.4790(19)
α/	105.337(2)	92.313(3)	90
p/	94.073(2)	94.141(3)	92.018(3)
$\frac{\gamma}{\sqrt{5\pi}}$	95.5900(10)	111.322(3)	90
Объем/А 7	1397.12(10)	2057.2(4)	938.9(2)
$\Sigma$	2	4	2
$\rho_{\text{pac}} 1/CM^2$	1.430	1.001	1.040
μ/MM <sup>-</sup>	1.528	2.942	4.141
F(000)	010.0	1204.0	400.0
Размер кристалла/мм <sup>3</sup>	0.8  imes 0.3  imes 0.12	0.1  imes 0.1  imes 0.05	$0.6 \times 0.17 \times 0.03$
Длинна волны	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )	MoKα ( $\lambda$ = 0.71073)	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )
2⊖ интервал/°	4.602 - 59.244	4.03 - 53.616	4.926 - 55.178
Интервал индексов	$-8 \le h \le 9, -19 \le k \le$	$-12 \le h \le 12, -16 \le$	$-9 \le h \le 12, -7 \le k \le$
	$18, -20 \le 1 \le 20$	$k \le 15, -28 \le 1 \le 28$	$8, -18 \le 1 \le 18$
Собрано отражений	26226	36951	9256
Независимые	$6573 [R_{int} = 0.0291,$	$11155 [R_{int} = 0.0663,$	$3864 [R_{int} = 0.0340,$
отражения	$R_{\sigma} = 0.0298$	$R_{\sigma} = 0.0720$	$R_{\sigma} = 0.0508$
Данные/огр./пар.	6573/0/352	11155/0/657	3864/1/227
Добротность F <sup>2</sup>	1.024	1.000	1.034
R факторы [I>=2σ	$R_1 = 0.0362, wR_2 =$	$R_1 = 0.0397, wR_2 =$	$R_1 = 0.0309, wR_2 =$
(I)]	0.0872	0.0893	0.0626
R факторы [по всем	$R_1 = 0.0613, wR_2 =$	$R_1 = 0.0688, wR_2 =$	$R_1 = 0.0560, wR_2 =$
данным]	0.1000	0.1007	0.0691
Наибольшие пики/дыры, е Å <sup>-3</sup>	0.59/-0.43	0.47/-0.66	0.45/-0.51
CCDC	2168141	2168143	2168142

Соединение	95	96	97
Формула	C <sub>16</sub> H <sub>25</sub> BrN <sub>7</sub> O <sub>0.5</sub> Se	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> BrKN <sub>6</sub> O <sub>6</sub> Se	$C_{32}H_{50}I_2N_{14}OSe_2$
Молекулярная масса	482.30	618.40	1058.58
Температура/К	296.15	173(2)	296.15
Сингония	моноклинная	триклинная	моноклинная
Пространственная группа	C2/c	P-1	C2/c
a/Å	16.5590(7)	7.5052(5)	16.8201(8)
b/Å	19.9679(9)	10.9758(8)	20.0393(11)
c/Å	13.5371(7)	16.5976(17)	13.7957(8)
α/°	90	106.379(7)	90
β/°	112.668(2)	92.267(8)	112.564(2)
$\gamma/^{\circ}$	90	104.840(7)	90
Объем/Å <sup>3</sup>	4130.3(3)	1258.75(19)	4294.1(4)
Ζ	8	2	4
$ρ_{pac}$ $Γ/cm^3$	1.551	1.632	1.637
µ/mm <sup>-1</sup>	3.770	3.288	3.203
F(000)	1944.0	620.0	2088.0
Размер кристалла/мм <sup>3</sup>	0.8  imes 0.6  imes 0.4	$0.58 \times 0.43 \times 0.25$	$0.793 \times 0.102 \times 0.1$
 Длинна волны	MoKα ( $\lambda$ = 0.71073)	MoKα ( $\lambda$ = 0.71073)	MoKα ( $\lambda = 0.71073$ )
20 интервал/°	5.224 - 55.014	5.498 - 51.08	4.066 - 52.038
Интервал индексов	$-20 \le h \le 21, -24 \le k$ $\le 25, -17 \le 1 \le 17$	$\begin{array}{c} -9 \leq h \leq 9, -13 \leq k \leq \\ 13, -20 \leq l \leq 19 \end{array}$	$\begin{array}{l} -20 \leq h \leq 20, -24 \leq \\ k \leq 24, -16 \leq l \leq 17 \end{array}$
Собрано отражений	37529	10614	23349
Независимые отражения	$\begin{array}{l} 4718 \; [R_{int} = 0.0491, \\ R_{\sigma} = 0.0321] \end{array}$	$\begin{array}{l} 4522 \; [R_{int} = 0.0246, \\ R_{\sigma} = 0.032] \end{array}$	$\begin{array}{l} 4210 \; [R_{int} = 0.0441, \\ R_{\sigma} = 0.0283] \end{array}$
Данные/огр./пар.	4718/0/237	4522/0/301	4210/0/237
Добротность F <sup>2</sup>	1.052	1.027	1.074
R факторы [I>=2σ	$R_1 = 0.0284, wR_2 =$	$R_1 = 0.0226, wR_2 =$	$R_1 = 0.0400, wR_2 =$
(I)]	0.0606	0.0570	0.1007
R факторы [по всем	$R_1 = 0.0589, wR_2 =$	$R_1 = 0.0310, wR_2 =$	$R_1 = 0.0573, wR_2 =$
данным]	0.0731	0.0594	0.1183
Наибольшие пики/дыры, е Å <sup>-3</sup>	0.55/-0.55	0.34/0.41	1.25/-0.85
CCDC	2168137	2168139	2168138

Соединение	98	90	99
Формула	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> IKN <sub>6</sub> O <sub>6</sub> Se	C <sub>8</sub> H <sub>2</sub> N <sub>4</sub> Se	C40H28CIN17Se4
Молекулярная масса	665.39	233.10	1097.86
Температура/К	296.15	296.15	296.15
Сингония	моноклинная	моноклинная	Триклинная
Пространственная группа	P2 <sub>1</sub> /n	C2/c	P-1
a/Å	7.8062(4)	10.930(5)	7.058(3)
b/Å	22.5996(14)	9.477(5)	7.295(2)
c/Å	14.9943(9)	7.506(5)	21.080(7)
α/°	90	90	91.674(10)
β/°	102.719(2)	95.21(3)	91.095(11)
$\gamma/^{\circ}$	90	90	95.891(10)
Объем/Å <sup>3</sup>	2580.3(3)	774.3(8)	1078.9(6
Ζ	4	4	1
$ρ_{pac}$ $Γ/cm^3$	1.713	2.000	1.690
µ/мм <sup>-1</sup>	2.856	4.795	3.516
F(000)	1312.0	448.0	530.0
Размер кристалла/мм <sup>3</sup>	0.9  imes 0.45  imes 0.3	$0.29 \times 0.025 \times 0.025$	$0.344 \times 0.01 \times 0.01$
Длинна волны	MoKα ( $\lambda$ = 0.71073)	MoKα ( $\lambda$ = 0.71073)	MoKα ( $\lambda = 0.71073$ )
2О интервал/°	4.556 - 55.038	5.7 - 54.964	5.802 - 50.054
Интервал индексов	$ -10 \le h \le 8, -29 \le k \le \\ 29, -19 \le l \le 19 $	$-14 \le h \le 14, -12 \le k$ $\le 12, -9 \le 1 \le 9$	$-8 \le h \le 8, -8 \le k \le$ 8, $-25 \le l \le 25$
Собрано отражений	34295	6504	15952
Независимые	5915 [R <sub>int</sub> = 0.0437,	890 [R <sub>int</sub> = 0.0783,	3826 [R <sub>int</sub> = 0.1398,
отражения	$R_{\sigma} = 0.0400$ ]	$R_{sigma} = 0.0410$ ]	$R_{sigma} = 0.1687$ ]
Данные/огр./пар.	5915/0/298	890/0/60	3826/190/325
Добротность F <sup>2</sup>	1.068	1.006	0.945
R факторы [I>=2σ	$R_1 = 0.0360, wR_2 =$	$R_1 = 0.0280, wR_2 =$	$R_1 = 0.0542, wR_2 =$
(I)]	0.0690	0.0578	0.0913
R факторы [по всем данным]	$\begin{array}{l} R_1 = 0.0678, \ wR_2 = \\ 0.0813 \end{array}$	$\begin{array}{l} R_1 = 0.0360, \ wR_2 = \\ 0.0593 \end{array}$	$R_1 = 0.1639, wR_2 = 0.1221$
Наибольшие пики/дыры, е Å <sup>-3</sup>	0.44/0.59	0.39/-0.48	0.49/-0.52
CCDC	2168140	2241710	-

Соединение	100	101	102
Формула	C40H28BrN17Se4	C40H28IN17Se4	C <sub>17</sub> H <sub>21.5</sub> N <sub>6</sub> O <sub>5</sub> Se
Молекулярная масса	1142.54	1189.53	468.86
Температура/К	296.15	200.00	293(2)
Сингония	триклинная	triclinic	моноклинная
Пространственная группа	P-1	P-1	I2/a
a/Å	7.1493(6)	7.1823(10)	20.2080(14)
b/Å	7.3063(5)	15.0589(18)	13.6912(9)
c/Å	20.9973(16)	20.234(3)	30.543(2)
$\alpha/^{\circ}$	91.197(3)	92.603(5)	90
β/°	91.896(3)	93.981(6)	94.774(4)
$\gamma^{/\circ}$	95.987(3)	90.912(5)	90
Объем/Å <sup>3</sup>	1089.89(14)	2180.5(5)	8420.9(10)
Ζ	1	2	16
$ρ_{pac}$ $Γ/cm^3$	1.741	1.812	1.479
µ/мм <sup>-1</sup>	4.335	4.126	1.824
F(000)	558.0	1152.0	3832.0
Размер кристалла/мм <sup>3</sup>	$0.288 \times 0.06 \times 0.03$	0.348  imes 0.14  imes 0.1	$0.1 \times 0.1 \times 0.1$
Длинна волны	MoKα ( $\lambda$ = 0.71073)	MoKα ( $\lambda$ = 0.71073)	MoKα ( $\lambda$ = 0.71075)
2О интервал/°	5.608 - 52.722	2.708 - 51.362	3.262 - 50.678
Интервал индексов	$\begin{array}{l} -8 \leq h \leq 8, \ -9 \leq k \leq 9, \\ -26 \leq l \leq 26 \end{array}$	$\begin{array}{c} -8 \leq h \leq 8,  -18 \leq k \leq \\ 18,  -24 \leq l \leq 24 \end{array}$	$\begin{array}{l} -24 \leq h \leq 24, -16 \leq k \\ \leq 16, -36 \leq l \leq 36 \end{array}$
Собрано отражений	20386	31033	36050
Независимые	4438 [R <sub>int</sub> = 0.0525,	8292 [R <sub>int</sub> = 0.0488,	7682 [R <sub>int</sub> = 0.0750,
отражения	$R_{sigma} = 0.0496$ ]	$R_{sigma} = 0.0449$ ]	$R_{sigma} = 0.0594$ ]
Данные/огр./пар.	4438/141/326	8292/0/563	7682/24/531
Добротность F <sup>2</sup>	0.976	1.028	1.021
R факторы [I>=2σ	$R_1 = 0.0365, wR_2 =$	$R_1 = 0.0280, wR_2 =$	$R_1 = 0.0436, wR_2 =$
(I)]	0.0823	0.0626	0.1121
R факторы [по всем	$R_1 = 0.0701, wR_2 =$	$R_1 = 0.0410, wR_2 =$	$R_1 = 0.0665, wR_2 =$
данным]	0.0944	0.0677	0.1210
Наибольшие пики/дыры, е Å <sup>-3</sup>	0.67/-0.43	0.58/-0.73	0.92/-0.46
CCDC	2241711	2241712	-

Соединение	103	104	105
Формула	$C_{18}H_{28}N_2O_6Se$	$C_{14}H_{24}N_4O_6S_2$	$C_{16}H_{24}N_4O_6Se$
Молекулярная масса	447.38	408.49	447.35
Температура/К	101.19	296.15	100(2)
Сингония	моноклинная	триклинная	моноклинная
Пространственная группа	P2 <sub>1</sub> /m	P-1	P2 <sub>1</sub> /n
a/Å	8.2249(2)	7.9910(11)	9.015(5)
b/Å	15.9570(3)	8.2374(11)	18.536(5)
c/Å	8.6892(2)	8.7497(9)	12.447(5)
α/°	90	69.924(5)	90
β/°	116.0800(10)	76.037(5)	107.881(5)
$\gamma^{/\circ}$	90	65.200(5)	90
Объем/Å <sup>3</sup>	1024.30(4)	487.86(11)	1979.5(15)
Ζ	2	1	4
$ρ_{pac}$ $Γ/cm^3$	1.451	1.390	1.501
µ/мм <sup>-1</sup>	1.868	0.310	1.936
F(000)	464.0	216.0	920.0
Размер кристалла/мм <sup>3</sup>	0.5  imes 0.4  imes 0.3	0.8  imes 0.6  imes 0.4	0.4  imes 0.3  imes 0.3
Длинна волны	MoKα ( $\lambda = 0.71073$ )	MoKα ( $\lambda = 0.71073$ )	MoKα ( $\lambda = 0.71073$ )
20 интервал/°	5.106 - 60.006	5.652 - 60.16	4.394 - 65.248
Интервал индексов	$-11 \le h \le 11, -22 \le k \le$ 22, $-12 \le 1 \le 10$	$-10 \le h \le 10, -11 \le k \le$ 10, -12 $\le 1 \le 11$	$-13 \le h \le 13, -28 \le k$ $\le 28, -18 \le 1 \le 18$
Собрано отражений	24044	8861	154915
Независимые	3088 [R <sub>int</sub> = 0.0421,	$2582 [R_{int} = 0.0443,$	7228 [ $R_{int} = 0.0980$ ,
отражения	$R_{sigma} = 0.0254$ ]	$R_{sigma} = 0.0356$ ]	$R_{sigma} = 0.0348$ ]
Данные/огр./пар.	3088/0/133	2582/0/118	7228/0/244
Добротность F <sup>2</sup>	1.041	1.108	1.034
R факторы [I>=2σ	$R_1 = 0.0265, wR_2 =$	$R_1 = 0.0712, wR_2 =$	$R_1 = 0.0311, wR_2 =$
(I)]	0.0565	0.2153	0.0567
R факторы [по всем	$R_1 = 0.0337, wR_2 =$	$R_1 = 0.0837, wR_2 =$	$R_1 = 0.0502, wR_2 =$
данным]	0.0588	0.2278	0.0606
Наибольшие пики/дыры, е Å <sup>-3</sup>	0.47/-0.38	1.07/-0.44	0.42/-0.56
CCDC	1995131	1995132	1995133

Соединение	106	107	108
Формула	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Te	$C_{12}H_{14}N_2O_3SCl_2$	$C_{25}H_{26}N_4O_6SeCl_2$
Молекулярная масса	495.99	337.21	628.36
Температура/К	100(2)	199.98	200(2)
Сингония	моноклинная	моноклинная	моноклинная
Пространственная группа	P21/c	C2/c	Cc
a/Å	11.083(5)	21.8152(8)	12.0139(6)
b/Å	8.672(5)	8.1259(2)	27.4117(17)
c/Å	21.337(5)	16.6391(6)	8.5998(4)
α/°	90	90	90
β/°	99.684(5)	92.1370(10)	96.226(2)
$\gamma/^{\circ}$	90	90	90
Объем/Å <sup>3</sup>	2021.5(16)	2947.53(17)	2815.4(3)
Ζ	4	8	4
$ρ_{pac}$ $Γ/cm^3$	1.630	1.520	1.482
µ/мм <sup>-1</sup>	1.510	0.589	1.569
F(000)	992.0	1392.0	1280.0
Размер кристалла/мм <sup>3</sup>	$0.4 \times 0.3 \times 0.2$	0.9  imes 0.5  imes 0.2	0.8  imes 0.3  imes 0.2
Длинна волны	MoKα ( $\lambda$ = 0.71073)	MoKα ( $\lambda = 0.71073$ )	MoKα ( $\lambda = 0.71073$ )
20 интервал/°	4.904 - 70.16	4.9 - 55.068	5.614 - 55.08
Интервал индексов	$-17 \le h \le 17, -13 \le k \le 14, -34 \le 1 \le 34$	$\begin{array}{l} -28 \leq h \leq 28,  -10 \leq k \leq \\ 10,  -21 \leq l \leq 21 \end{array}$	$-15 \le h \le 15, -35 \le k$ $\le 35, -10 \le l \le 11$
Собрано отражений	169246	15195	22687
Независимые	8948 [R <sub>int</sub> = 0.1178,	3383 [R <sub>int</sub> = 0.0496,	6300 [R <sub>int</sub> = 0.0482,
отражения	$R_{sigma} = 0.0453$ ]	$R_{sigma} = 0.0354$ ]	$R_{sigma} = 0.0450$ ]
Данные/огр./пар.	8948/0/244	3383/0/182	6300/2/343
Добротность F <sup>2</sup>	1.044	1.011	1.030
R факторы [I>=2σ	$R_1 = 0.0354, wR_2 =$	$R_1 = 0.0379, wR_2 =$	$R_1 = 0.0277, wR_2 =$
(I)]	0.0601	0.0929	0.0710
R факторы [по всем	$R_1 = 0.0598, wR_2 =$	$R_1 = 0.0454, wR_2 =$	$R_1 = 0.0310, wR_2 =$
данным]	0.0652	0.1015	0.0726
Наибольшие пики/дыры, е Å <sup>-3</sup>	1.15/-0.82	0.34/-0.53	0.49/-0.40
CCDC	1995134	1995135	1995136