

На правах рукописи

Семенов Николай Андреевич

НОВЫЕ 1,2,5-ХАЛЬКОГЕНАДИАЗОЛЫ, ИХ АНИОН-РАДИКАЛЫ,  
МОЛЕКУЛЯРНЫЕ И ИОННЫЕ КОМПЛЕКСЫ – СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

02.00.03 – органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

Диссертации на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Новосибирск – 2013

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

Научный руководитель: доктор химических наук  
Зибарев Андрей Викторович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, старший научный  
сотрудник  
Карпов Виктор Михайлович  
главный научный сотрудник НИОХ СО РАН,  
г. Новосибирск

Доктор химических наук  
Третьяков Евгений Викторович  
ведущий научный сотрудник МТЦ СО РАН,  
г. Новосибирск

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Иркутский институт химии  
им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения  
Российской академии наук

Защита состоится 28 июня 2013 года в 14.00 на заседании диссертационного совета Д 003.049.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Новосибирском институте органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук – 630090, г. Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 9.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук.

Автореферат разослан 28 мая 2013 г.

Учёный секретарь диссертационного совета,  
доктор химических наук Т.Д. Петрова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Органическая химия сера-азотных  $\pi$ -гетероциклических соединений началась в конце 19-го века с синтеза О. Хинсбергом бензоаннелированного 1,2,5-тиадиазола (2,1,3-бензотиадиазола). В настоящее время это хорошо развитая область, представляющая значительный фундаментальный и прикладной интерес. Органическая химия аналогичных селен- и теллур-производных возникла гораздо позже, в последнем случае лишь в 1980-х гг. 1,2,5-Селена- и, особенно, теллурадиазолы часто существенно отличаются от 1,2,5-тиадиазолов по химическим и физическим свойствам. Большое разнообразие этих свойств мотивирует дальнейшее углубленное изучение органической химии данных соединений и поиск их приложений в науке о функциональных молекулярных материалах. Уже известные молекулярные материалы на основе халькоген-азотных  $\pi$ -гетероциклических соединений включают, в частности, проводники и магнетики (в том числе магнитно бистабильные «переключаемые» материалы) и материалы с нелинейными оптическими свойствами. Структурные блоки проводников и магнетиков – халькоген-азотные  $\pi$ -гетероциклы с открытой электронной оболочкой, т.е. стабильные радикалы, в основном нейтральные и положительно заряженные (т.е. катион-радикалы).

Стабильные анион-радикалы (АР) халькоген-азотных  $\pi$ -гетероциклов до недавнего времени наблюдались лишь методом ЭПР в растворе. Первый из них – [1,2,5]тиадиазоло[3,4-с][1,2,5]тиадизолидил – был выделен в виде термически стабильной соли только в 2005 г. в Лаборатории гетероциклических соединений НИОХ СО РАН. Посредством квантово-химических расчётов было показано, что 1,2,5-халькогенадиазолы обладают положительным сродством к электрону (СЭ), т.е. термодинамически их АР стабильнее нейтральных молекул, а замещение атомов S атомами Se и Te еще более увеличивает СЭ. Эти результаты мотивируют дальнейшее фундаментальное исследование 1,2,5-халькогенадиазолов как перспективных предшественников новых устойчивых АР. Такое исследование логично включает синтез новых производных; изучение их восстановления в АР; выделение АР в виде солей различных катионов, образующих новую группу парамагнитных химических веществ; и изучению химических и физических свойств солей для оценки перспектив их применения в современном материаловедении. При неполном переносе электрона от восстанавливающего реагента (донора) на 1,2,5-халькогенадиазол (акцептор) вместо АР солей могут образовываться комплексы с переносом заряда (КПЗ) – ранее для 1,2,5-халькогенадиазолов не известные, но

представляющие несомненный интерес для фундаментальной органической химии и ее приложений к созданию функциональных молекулярных материалов.

**Цель работы** синтез новых 1,2,5-халькогенадиазолов, изучение взаимодействия этих и ранее известных гетероциклов данного типа с (элемент)органическими донорами электронов (восстанавливающими агентами) для получения гетероциклических AP солей и КПЗ, и исследование химических и физических свойств синтезированных AP солей и КПЗ.

**Научная новизна.** В результате настоящей работы получен ряд новых производных 1,2,5-халькогенадиазолов, их AP солей, включая первые гетероспиновые соли, КПЗ и ионные комплексы с заряженными нуклеофилами. Всего синтезировано 34 новых соединения различных классов. Строение 34 соединений, в том числе 3 ранее известных, подтверждено РСА, результаты депонированы в Кембриджскую базу структурных данных.

Полученные AP соли охарактеризованы методом ЭПР в растворе и твёрдом теле, а также при помощи магнитометрии. Показано, что у всех изученных солей в кристаллах доминируют антиферромагнитные (АФ) обменные взаимодействия между парамагнитными центрами. В некоторых случаях обнаружена сложная магнитная структура, в которой присутствуют как АФ так и ферромагнитные (ФМ) обменные взаимодействия.

Найдена новая реакция 1,2,5-халькогенадиазолов (халькоген: Se, Te) – координация заряженных нуклеофилов (галогенид- и тиофенолят-ионов) к атому халькогена с образованием ионных комплексов. По данным квантово-химических расчётов методом NBO во всех случаях реализуется единый механизм формирования химической связи между халькогеном и нуклеофилом – отрицательная гиперконъюгация, когда электронная плотность переносится с орбитали неподелённой электронной пары нуклеофила на антисвязывающую  $\sigma^*$ -орбиталь связи халькоген-азот гетероцикла.

Синтезированы первые КПЗ 1,2,5-халькогенадиазолов с тетрагидрофульваленом, которые проявили свойства полупроводников с узкой щелью и фотопроводников. Примечательно, что, как правило, КПЗ не обладают фотопроводимостью. В связи с этим дальнейшее изучение КПЗ на основе 1,2,5-халькогенадиазолов перспективно в плане получения новых материалов для солнечных батарей.

Таким образом, работа вносит оригинальный новый вклад в органическую химию халькоген-азотных  $\pi$ -гетероциклов. Синтезированные AP соли и КПЗ представляют интерес для молекулярной спинтроники и электроники как потенциальные компоненты магнитных и электропроводных (фотоактивных) функциональных материалов.

**Практическая значимость** работы заключается в разработке препаративных методик получения новых 1,2,5-халькогенадиазолов (халькоген: сера, селен, теллур), их AP солей, анионных комплексов с нуклеофилами, КПЗ с тетраафульваленом, и молекулярного комплекса с циклическим тримером перфтор-орто-фениленртути.

**Апробация работы и публикации.** По материалам диссертации опубликовано 6 статей – 5 в международных и 1 в отечественном рецензируемых журналах, входящих в список ВАК. Результаты диссертации представлены в 7 докладах на национальных и международных конференциях: XVIII Менделеевской конференции молодых учёных (Белгород, 2008), V Национальной кристаллографической конференции (Казань, 2009), Школе-конференции молодых учёных "Неорганические соединения и функциональные материалы" (Новосибирск, 2010), V International Conference "High-Spin Molecules and Molecular Magnets" (Н. Новгород, 2010), 1th Electronic Symposium on Selenium Chemistry eSeS-1 (2010-2011).

Автор благодарен сотрудникам Центра коллективного пользования НИОХ СО РАН за измерения физико-химических характеристик синтезированных веществ и лично Ю.В. Гатилову и И.Ю. Багрянской за проведение РСА, М.М. Шакирову за измерение спектров ЯМР, Н.В. Васильевой за электрохимические измерения, И.Г. Иртеговой за измерение и интерпретацию спектров ЭПР; сотрудникам ИХКГ СО РАН Н.П. Грицан, А.В. Лончакову и Е.А. Сутуриной за квантово-химические расчёты; сотруднику ИНХ СО РАН Н.А. Пушкаревскому и сотруднику НИОХ СО РАН А.Ю. Макарову за содействие в проведении некоторых экспериментов; сотруднику МТЦ СО РАН А.С. Богомякову за магнитные измерения; и сотруднику ИПФХ РАН Э.Б. Ягубскому за электрические измерения. Автор также благодарен сотруднику Бременского университета, ФРГ, Энно Лорку (Enno Lork) за проведение РСА и сотруднику Эдинбургского университета, Великобритания, Н. Робертсону (Neil Robertson) за измерение фотопроводимости синтезированных КПЗ.

Работа выполнена при поддержке Президиума РАН (проекты 7.17 и 8.14), СО РАН (интеграционный проект № 105), Фонда содействия отечественной науке (программа «Лучшие аспиранты РАН»), Немецкого научно-исследовательского общества, ФРГ (проекты 436 RUS 113/486/0-3 R и 436 RUS 113/967/0-1R) и Королевского общества, Великобритания (проект RS International Joint Project 2010R3).

**Личный вклад автора** состоит в планировании исследования, проведении всех химических экспериментов и обсуждении и интерпретации их результатов; обсуждении спектральной, расчётной, структурной информации и данных магнитных и электрических измерений; формулировке выводов и написании статей.

**Объем и структура работы.** Диссертация изложена на 115 страницах, содержит 56 рисунков, 34 схемы и 2 таблицы. Работа состоит из введения, обзора литературы (гл. 2), изложения и обсуждения полученных результатов (гл. 3), экспериментальной части (гл. 4), выводов и списка цитируемой литературы, включающего 137 источников, и двух приложений.

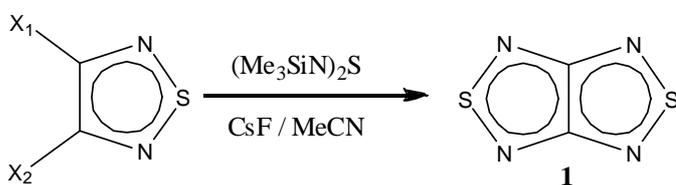
## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Глава 2** представляет собой обзор литературы, состоящий из двух разделов. В первом систематизированы и проанализированы данные по химии 1,2,5-теллурадиазолов, которая, в отличие химии от S- и Se-аналогов, фактически только начинается; во втором – имеющиеся сведения по редокс-свойствам и АР 1,2,5-халькогенадиазолов. Сделан вывод о том, что синтез и изучение свойств новых АР солей и КПЗ на основе 1,2,5-халькогенадиазолов – перспективное направление дальнейшего развития органической химии этого класса гетероциклических соединений.

**Глава 3** состоит из 3 тематических разделов, посвященных 1) синтезу новых соединений (1,2,5-халькогенадиазолов и АР солей, КПЗ и ионных комплексов на их основе); 2) характеристики синтезированных веществ физико-химическими методами; и 3) физическими свойствами полученных АР солей и КПЗ – магнитным и электрическим, соответственно.

### 1 [1,2,5]Тиадиазоло[3,4-с][1,2,5]тиадиазол, его гетероспиновые АР соли и КПЗ

Ранее, [1,2,5]тиадиазоло[3,4-с][1,2,5]тиадиазол **1** был получен циклизацией 3,4-диамино-1,2,5-тиадиазола тионилхлоридом или дихлоридом дисеры, или взаимодействием 3,4-дифтор-1,2,5-тиадиазола **2** с бис(триметилсилил)тиодиимидом в присутствии CsF (схема 1). Последняя реакция протекает с промежуточной генерацией азатиеновых анионов.



- 2** ( $X_{1,2} = \text{F}$ )  
**3** ( $X_1 = \text{F}, X_2 = \text{Cl}$ )  
**4** ( $X_{1,2} = \text{Cl}$ )

Схема 1. Получение соединения **1**.

Исходные диамин и дифторид получали из коммерчески доступного 3,4-дихлор-1,2,5-тиадиазола **4**. Нами соединение **4** непосредственно превращено в соединение **1**. Найдено, что **4**, а также 3-хлор-4-фтор-1,2,5-тиадиазол **3** образуют соединение **1** при

кратковременном (30 мин.) кипячении с  $(\text{Me}_3\text{Si-N=})_2$  в ацетонитриле в присутствии CsF. При использовании соединения **3** выход целевого продукта **1** достигает 58%. В случае соединения **4** он, однако, составляет лишь 10%. Следует, тем не менее, отметить, что

превращение соединений **3** и **4** в соединение **1** – первый пример нуклеофильного замещения атома Cl в (гетеро)ароматических соединениях под действием азатиеновых анионов.

До начала нашей работы было синтезировано несколько AP солей соединения **1** с диамагнитными катионами – гомоспиновых солей. Интерес представляла замена диамагнитного катиона парамагнитным с целью получения гетероспиновых солей. Найдено, что эффективными восстанавливающими агентами для этой цели являются сэндвичевые – т.е. бис(циклопентадиенильные) и бис(ареновые) – производные хрома, позволившие синтезировать гетероспиновые соли двух типов. Бис(пентаметилциклопентадиенил)хромом (декаметилхромоценом, CrCp\*<sub>2</sub>) гетероцикл **1** был восстановлен в гетероспиновую, S<sub>1</sub> = 3/2 и S<sub>2</sub> = 1/2, соль **5** с выходом 97%; бис(толуол)хромом (CrC<sub>7</sub>H<sub>8</sub>)<sub>2</sub> – в гетероспиновую, S<sub>1</sub> = S<sub>2</sub> = 1/2, соль **6** с выходом 86%. Строение солей **5** и **6** подтверждено элементарным анализом и РСА, а парамагнитный характер – данными ЭПР и магнитометрии. AP соли **5** и **6** термически стабильны, но сравнительно быстро разлагаются при контакте с атмосферой.

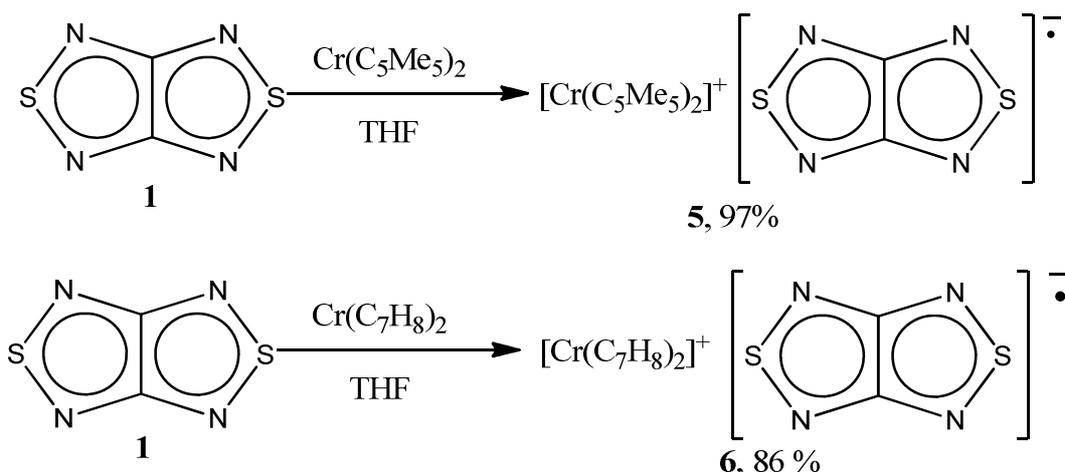


Схема 2. Получение солей **5** и **6**.

При использовании органического восстановителя тетрагидрофульвалена (ТТФ), найдено, что в его реакции с соединением **1** полного переноса электрона от донора к акцептору не происходит, и вместо ион-радикальной соли, S<sub>1</sub> = S<sub>2</sub> = 1/2, образуется КПЗ состава 1 : 1 (**7**, схема 3). Строение КПЗ подтверждено данными элементарного анализа и РСА, а величина переноса заряда оценена как 0.24e посредством квантово-химических расчетов.

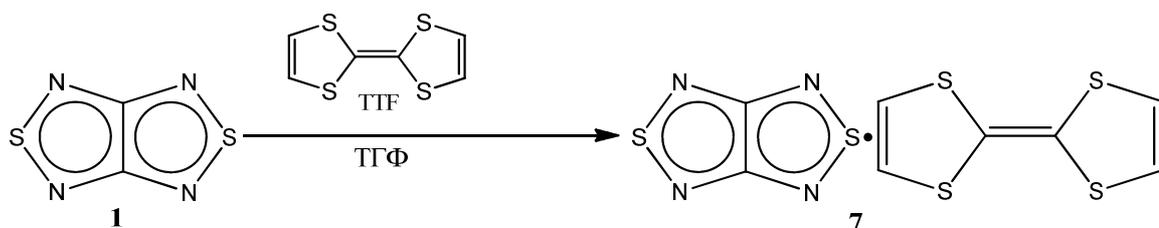


Схема 3. Синтез КПЗ 7.

## 2 Восстановление [1,2,5]тиадиазоло[3,4-b]пиразина бис(толуол)хромом

Восстановлением [1,2,5]тиадиазоло[3,4-b]пиразина **8** бис(толуол)хромом с выходом 86% получена гетероспиновая  $S_1 = 1/2$  и  $S_2 = 1/2$  AP соль **9** (схема 4), строение которой подтверждено элементным анализом и РСА, а парамагнитных характер – данными ЭПР и магнитометрии.

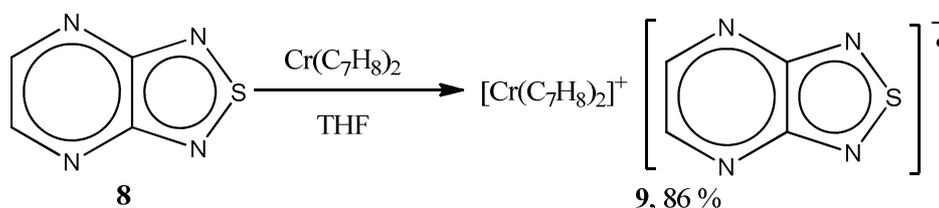


Схема 4. Синтез соли **9**.

## 3 [1,2,5]селенадиазоло[3,4-c][1,2,5]тиадиазол и его гомоспиновая AP соль

Логичный шаг в синтезе новых AP солей – изоструктурный и изоэлектронный переход от тиадиазолов к их Se- и Te-аналогам. Одно из соединений, интересных в этом контексте, моноселеновое производное соединения **1**, т.е. [1,2,5]селенадиазоло[3,4-c][1,2,5]тиадиазол **10**. Это вещество синтезировано с выходом 60% конденсацией 3,4-диамино-1,2,5-тиадиазола с тетрахлоридом селена в диметоксиэтаноле в присутствии пиридина (схема 5). Продуктом, выделенным из реакционной смеси, был 1 : 1 комплекс целевого соединения **10** с хлоридом пиридиния **11**, строение которого подтверждено РСА. Ранее подобные комплексы для 1,2,5-халькогенадиазолов не наблюдались. В кристалле комплекса координация аниона хлора с атомом Se гетероцикла отсутствует (см. ниже раздел, посвященный ионным комплексам 1,2,5-халькогенадиазолов с галогенид- и тиофенолят-ионами). Индивидуальное соединение **10** с выходом 60% было получено разложением комплекса **11** водой (схема 5).

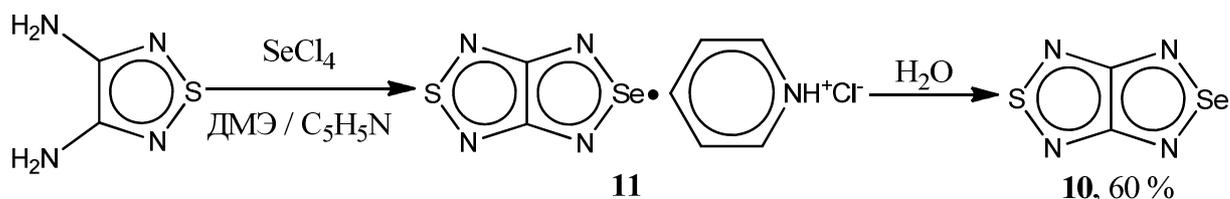


Схема 5. Синтез соединения **10**.

Восстановлением гетероцикла **10** тиофенолят-ионом в ТГФ с выходом 75% получена АР соль **12** (схема 6). Строение полученной соли доказано элементным анализом и РСА, её парамагнитный характер – данными ЭПР и магнитометрии.

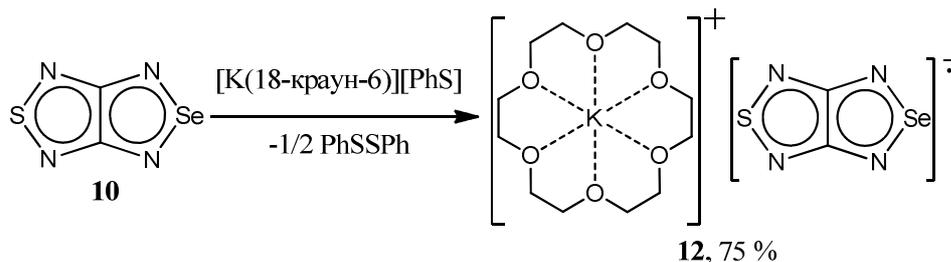


Схема 6. Синтез АР соли **12**.

#### 4 3,4-Дициано-1,2,5-тиа(селена)диазолы, их АР соли и ионные комплексы

Моноциклические 3,4-дициано-1,2,5-тиа(селена)диазолы (**13** и **14**, соответственно) привлекательны тем, что их АР должны обладать большими спиновыми плотностями на атомных центрах, нежели АР бициклических соединений **1**, **8** и **10**, что благоприятно для усиления обменных взаимодействий. Соединения **13** и **14** были синтезированы по модифицированным известным методикам и электрохимически восстановлены в АР (схема 7), аутентичность которых доказана ЭПР.

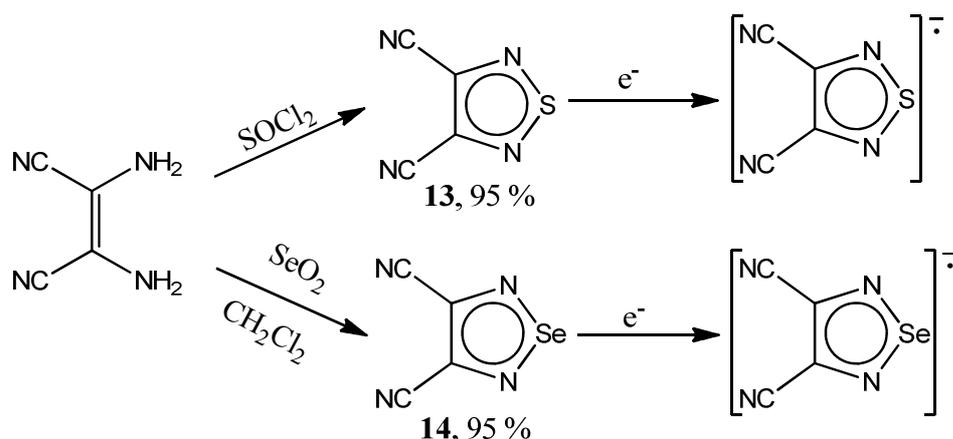


Схема 7. Синтез соединений **13** и **14** и их электрохимическое восстановление в АР.

При взаимодействии соединений **13** и **14** с  $\text{CrCr}^{*2}$  (схема 8) получены соли **15** и **16** в виде мелкокристаллических порошков, непригодных для РСА. Их парамагнитный



соединения **18** из диаминомалеодинитрила и тетрахлорида теллура в пиридине. Нам не удалось воспроизвести описанную методику. В указанной публикации, в частности, сообщалось о получении чистого образца соединения **18** перекристаллизацией из пиридина (результаты элементного анализа, однако, представлены не были). По нашим данным в этом случае образуется комплекс гетероцикла **18** с двумя молекулами пиридина (**18**·2Py, схема 10), строение которого подтверждено РСА. Разложение комплекса **18**·2Py водой или при умеренном нагревании в вакууме дало индивидуальное соединение **18** с выходом ~ 60%.

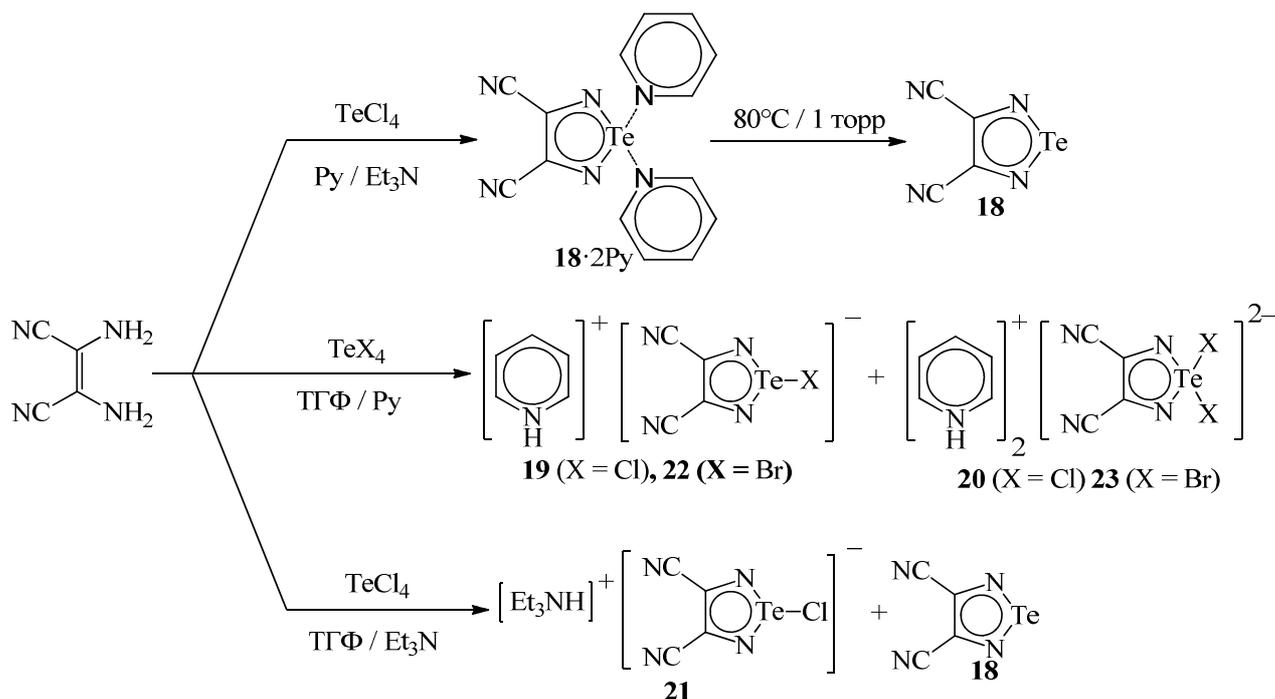


Схема 10. Синтез гетероцикла **18** и его ионных комплексов с хлорид- и бромид-ионами.

При выполнении синтеза не в пиридине, а в ТГФ в присутствии только эквимольного количества пиридина вместо соединения **18** были получены его комплексы с хлорид-ионом **19** и **20** (схема 10). Попытки выделить соединение **18** из комплексов **19** и **20** их дегалогенированием такими реагентами как  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $t\text{BuOK}$ ,  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$  и  $\text{TlPF}_6$  привели лишь к не идентифицированным продуктам. При замене пиридина на триэтиламин были получены сокристаллы соединения **18** с комплексом **21** (схема 10).

Циклизация диаминомалеодинитрила тетрабромидом теллура в ТГФ в присутствии пиридина привела к смеси комплексов **22** и **23** (схема 10).

Строение соединения **18** и всех упомянутых выше комплексов подтверждено РСА (некоторые примеры приведены на рисунке 2). Из масс-спектров, полученных ионизацией электростатическим распылением, следует что, все рассмотренные комплексные анионы

существуют не только в твёрдом теле, но и в растворе и газовой фазе, что указывает на относительную прочность связей Te-X (X = Cl, Br).

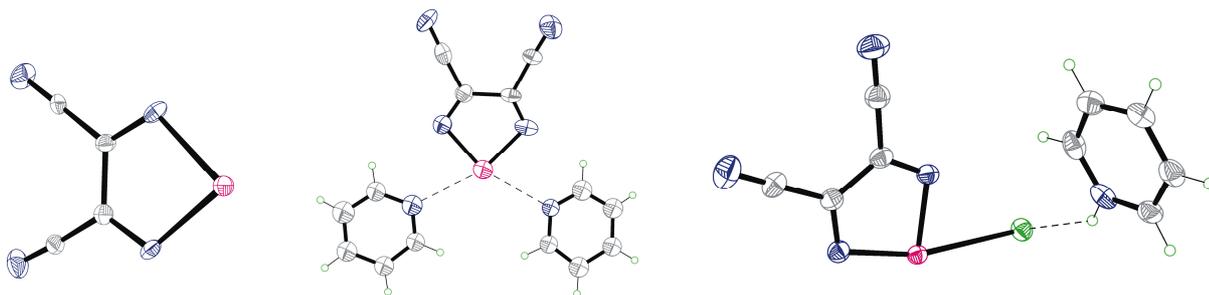


Рисунок 2. Строение соединений **18**, **18·2Py**, **19** по данным РСА.

Таким образом, соединение **18** проявляет склонность к образованию стабильных комплексов с заряженными нуклеофилами. Аналогичный комплекс **17**, (схема 9, рисунок 1), полученный из селенадиазола **14** и тиофенолят-иона, рассмотрен выше. В то же время селенадиазольный комплекс **11** (схема 5) связи Se-Cl, не содержит, а хлорид-ион координирован к катиону пиридиния.

Общий характер найденной реакции 1,2,5-халькогендиазолов (халькоген: Se, Te) с заряженными нуклеофилами подтвержден взаимодействием соединения **18** с фторид-, иодид- и тиофенолят-ионами, приведшим к комплексам **24-26**<sup>1</sup> (схема 11).

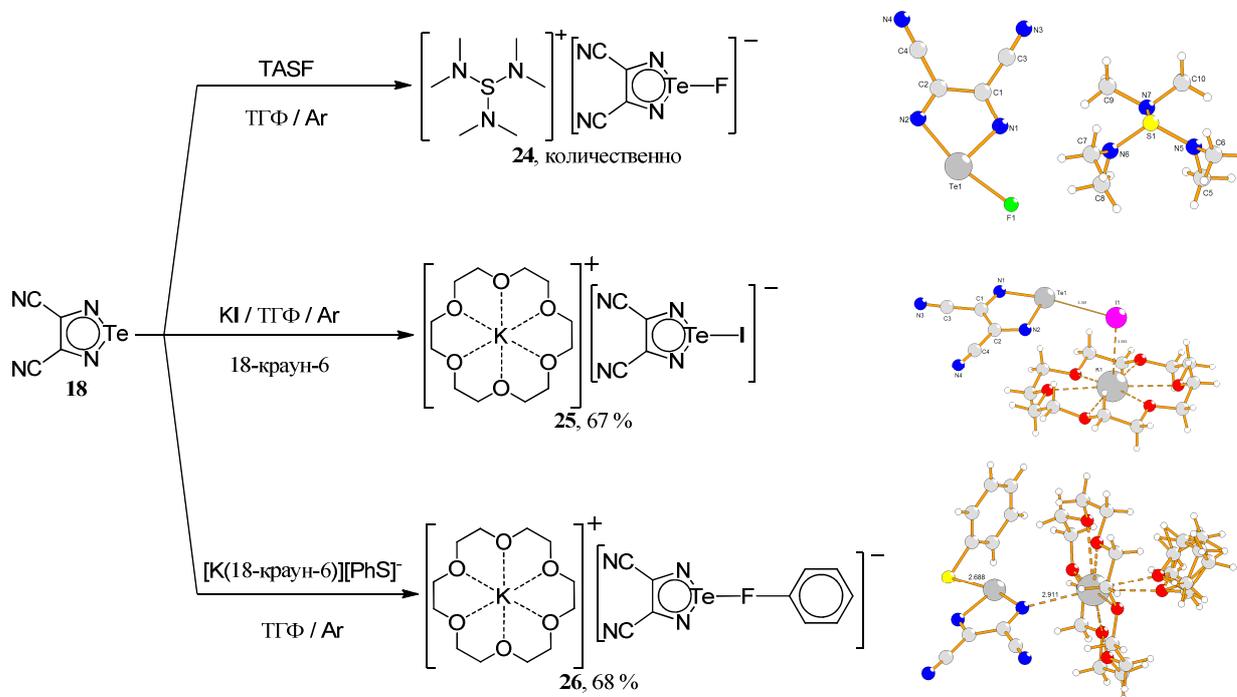


Схема 11. Синтез комплексов **24**, **25**, **26** и их строение по данным РСА.

<sup>1</sup> Автор благодарен сотруднику ИНХ СО РАН к.х.н. Н.А. Пушкаревского за помощь в проведении экспериментов.

Строение **24-26** подтверждено РСА. В них, как и в комплексах **17, 19-23** длина связи E-X (X = Se, Te; X = F, Cl, Br, I, S) на  $\sim 0.5 \text{ \AA}$  больше суммы их ковалентных радиусов, но на  $\sim 1.0 \text{ \AA}$  меньше суммы соответствующих ван-дер-ваальсовых радиусов.

При изучении взаимодействия соединения **18** с теллуурофенолят-ионом, использованным в виде впервые синтезированной соли с катионом  $[\text{K}(18\text{-краун-6})]^+$ , нами обнаружены более сложные превращения (схема 12).

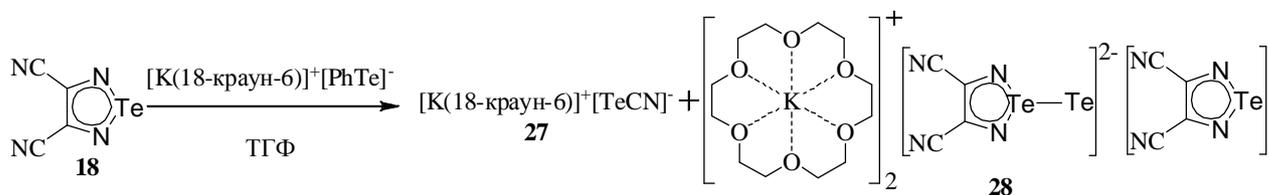


Схема 12. Взаимодействие соединения **18** с теллуурофенолятом калия.

Квантово-химические расчёты методом NBO выявили общий механизм образования связи E-X (E = Se, Te; X = F, Cl, Br, I, S) в комплексах **17, 19-25** – отрицательную гиперконъюгацию, т.е. перенос электронной плотности с орбитали неподелённой электронной пары заряженного нуклеофила (галогенид- и тиофенолят-иона) на антисвязывающую  $\sigma^*$ -орбиталь связи халькоген-азот гетероцикла.

При изучении взаимодействия соединения **18** с TTF получен КПЗ **29** (схема 13). По данным РСА стехиометрия комплекса 1 : 2, несмотря на то, что исходные реагенты были взяты в молярном соотношении 1 : 1 – как и при получении КПЗ **7** из TTF и соединения **1**. По данным квантово-химических расчётов перенос заряда от молекулы TTF на две молекулы **18** составляет  $0.39e$  (т.е. по  $\sim 0.19e$  на каждую из них). На перенос заряда также указывает появление длинноволновой полосы при 600 нм в электронном спектре поглощения раствора комплекса **29** в ТГФ, отсутствующей в спектрах индивидуальных компонентов.

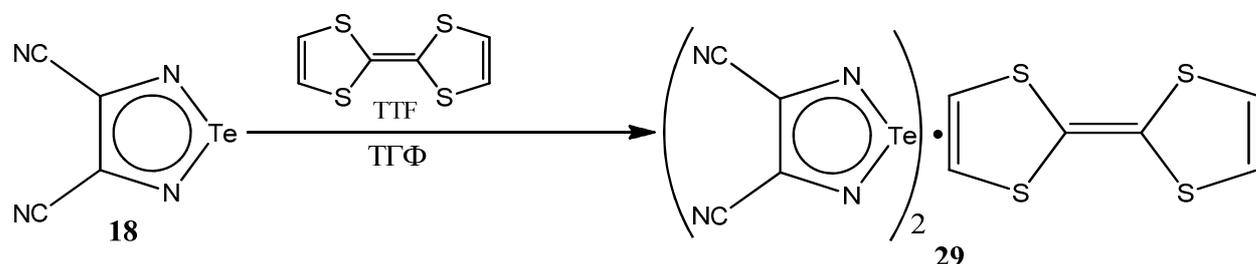


Схема 13. Образование КПЗ **29** из TTF и соединения **18**.

## 6 Синтез 2,1,3-бензотиа(селена)диазолов, аннелированных с циклическим полиэфиром 18-краун-6, и их электрохимическое восстановление в АР

Для возможного применения изучаемых АР солей как компонентов магнитно-активных функциональных материалов интересны гетероспиновые соли не только с парамагнитными катионами d-металлов (такие как **5**, **6**, **8**, **15**, **16**), но и f-металлов – в молекулярных магнетиках катионы 4f-металлов (лантанидов, Ln) увеличивают магнитную анизотропию и время релаксации намагниченности. Использование циклопентаденильных или ареновых производных лантанидов для восстановления 1,2,5-халькогенадиазолов в АР проблематично. В связи с этим были изучены другие подходы к введению катионов  $\text{Ln}^{3+}$  в состав целевых АР солей.

Известно, что катионы  $\text{Ln}^{3+}$  координируются с циклическим полиэфиром 18-краун-6:  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  – внутри полиэфирной полости, остальные – вне полости по ее ребру. В связи с этим нами синтезированы 2,1,3-бензотиа(селена)диазолы – предшественники целевых АР – аннелированные с 18-краун-6 (соединения **30** и **31**) и изучена их способность к комплексообразованию с парамагнитными катионами лантанидов  $\text{Ln}^{3+}$  (Ln = Ce, Nd, Eu, Gd и Ho).

Соединения **30** и **31** получены циклизацией известного диамина<sup>2</sup> N-сульфиниланилином (что дало лучший выход) или тионидхлоридом (что привело к более низкому выходу), и тетрахлоридом селена (схема 14). Строение соединений **30** и **31** подтверждено РСА.

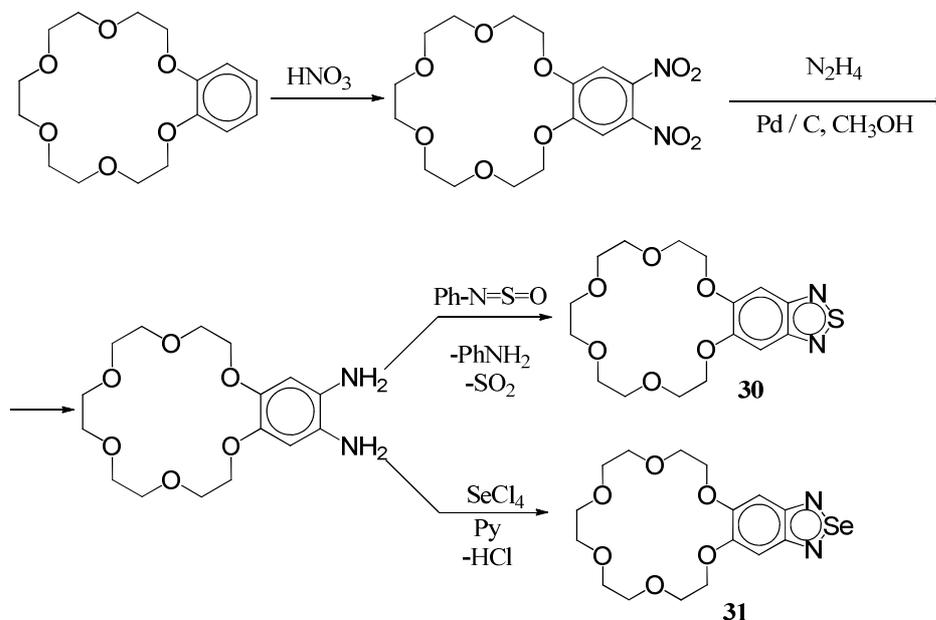


Схема 14. Синтез соединений **30** и **31**, исходя из циклического полиэфира бензо-18-краун-6.

<sup>2</sup> Автор благодарен сотруднику НИОХ СО РАН к.х.н. С.З. Кусову за помощь в синтезе этого соединения.

Медленным испарением раствора соединения **30** или **31** и гидрата нитрата лантанида в смеси ацетонитрила с метанолом получены соединения **32-38**, строение которых установлено РСА. Оказалось, что ни один из изученных катионов  $\text{Ln}^{3+}$  не только не входит в полиэфирную полость соединений **30** и **31**, но и не образует никаких координационных связей с их атомами кислорода. Вместо этого образуются сокристаллы, в которых катионы  $\text{Ln}^{3+}$  окружены нитрат-ионами и молекулами воды. Возможная причина – пониженные конформационные возможности полиэфирного фрагмента соединений **30** и **31** по сравнению с молекулой 18-краун-6.

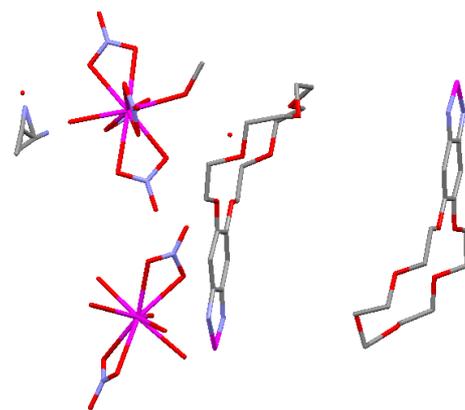


Рисунок 3. Строение сокристалла соединения **31** с нитратом Се (**32**).

### 7 Молекулярный комплекс 2,1,3-бензотиадиазола с циклическим тримером перфторорто-фениленртути

Для стабилизации АР как в растворе, так и в твёрдом теле может использоваться их комплексообразование с различными соединениями. Для анионов эффективными комплексообразователями являются макроциклические ртутьорганические соединения – т.н. «анти-крауны», среди которых наиболее известен циклический тример перфторорто-фениленртути **39**.

Нами предпринято модельное изучение комплексообразования соединения **39** с 2,1,3-бензотиадиазолом **40** – предшественником стабильного АР. Испарением на воздухе раствора соединений **39** и **40** в ТГФ в мольном соотношении 1 : 2 получен молекулярный комплекс  $\mathbf{39} \cdot \mathbf{40}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_{0.59}$  (**41**, схема 15), строение которого подтверждено РСА (рисунок 4). В качестве минорной примеси к **41**, обнаружены кристаллы 1 : 2 комплекса соединения **39** с ди(тетрагидрофуран-2-ил)овым эфиром, строение которого установлено РСА (**43**). Образование эфира связано, по-видимому, с окислением ТГФ на воздухе, возможно, катализируемым соединением **39** (каталитические свойства антикраунов активно изучаются).

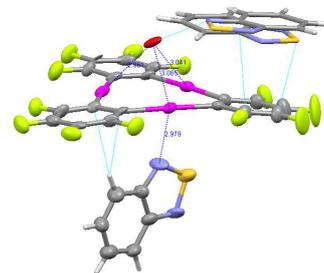


Рисунок 4. Строение комплекса **41**.

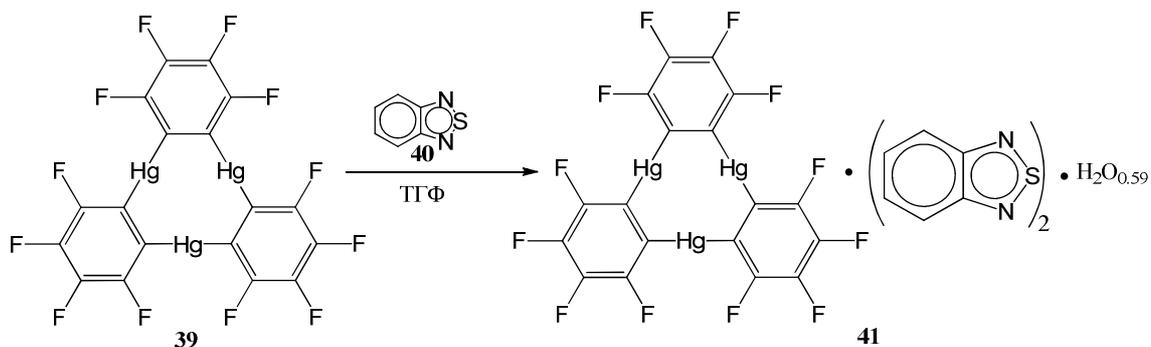


Схема 15. Синтез комплекса **41** из соединений **39** и **40**.

## 8 Структура полученных соединений

В данном разделе приведены доказательства строения новых соединений, синтез которых описан в разделах 1-7, полученные с использованием РСА, ЭПР и других физических методов исследования. Здесь же представлены результаты ЦВА, использованной для предварительной оценки способности изучаемых 1,2,5-халькогенадиазолов образовывать долгоживущие АР. Эти данные не рассматривались в предыдущих разделах, для того чтобы облегчить изложение и обсуждение собственно синтетических результатов настоящей работы.

Структуры всех АР солей, за исключением **15** и **16**, определены при помощи РСА. Структура гетероспиновых солей **5**, **6** и **9** показано на рисунке 5.

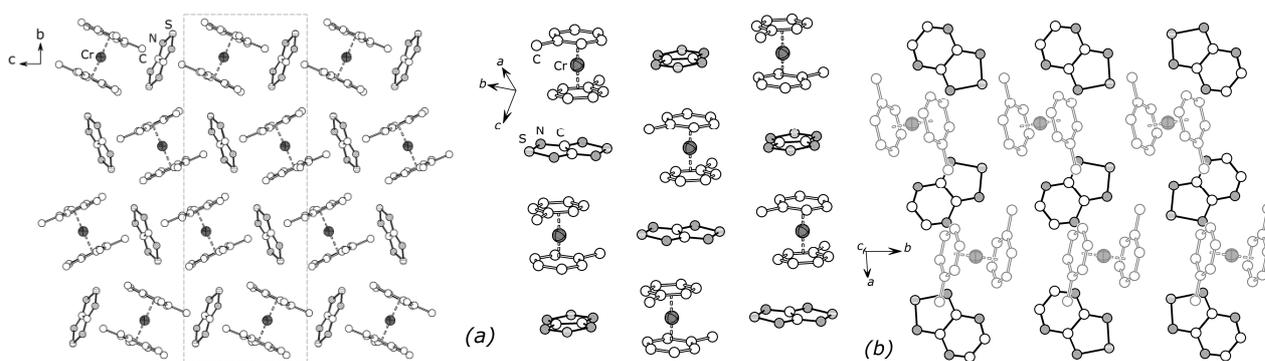


Рисунок 5. Кристаллическая упаковка АР солей **5** (слева), **6** (в центре) и **9** (справа) по данным РСА.

Кристаллическая структура соли **5** представляет собой слои чередующихся катионов и анионов, пары ближайших катионов образуют стопки. Кристалл соли **6** построен из стоек чередующихся катионов и АР. В кристалле соли **9** АР и катионы образуют слои, смещённые относительно друг друга, причем АР разупорядочены по двум положениям относительно центра инверсии в середине связи С-С.

Парамагнитный характер АР солей **5**, **9** и **12** подтвержден данными спектроскопии ЭПР в растворе и в твёрдом теле. АР соли **5**, **15** и **16** с катионом декаметилхрома не дают сигнала в спектре ЭПР, что, по-видимому, связано с большим расщеплением в нулевом поле и быстрой релаксацией катиона, вызывающей быструю релаксацию аниона (отметим, что катионы  $\text{CrCr}_2^+$  и  $\text{CrCr}^*_{2^+}$  методом ЭПР до сих пор не детектированы – даже в криогенных матрицах). Парамагнитный характер этих солей установлен магнитными измерениями.

Спектры ЭПР растворов гетроспиновых солей **6** и **9** в ДМФА приведены на рисунке 6. В спектрах отчётливо наблюдаются сигналы обеих парамагнитных частиц с соотношением интегральных интенсивностей близким к 1 : 1.

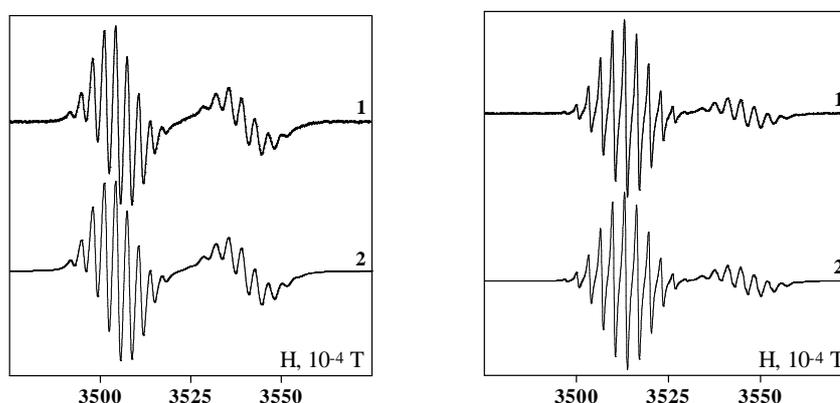


Рисунок 6. Спектры ЭПР растворов солей **6** (слева) и **9** (справа) в ДМФА (вверху экспериментальные спектры, внизу их математическая реконструкция).

До химических экспериментов, обсужденных в предыдущих разделах, способность изучаемых 1,2,5-халькогенадиазолов образовывать стабильные АР предварительно изучалась методом ЦВА в сочетании с методом ЭПР.

При электрохимическом восстановлении в условиях ЦВА все упомянутые 1,2,5-тиа- и селенадиазолы образуют стабильные АР. Типичная ЦВА 1,2,5-халькогенадиазолов представлена на рисунке 7 на примере соединения **10** – наблюдается последовательное одноэлектронное (диффузионно контролируемый пик,  $I_p^c v^{-1/2} = \text{const.}$ ) восстановление **10** в АР (пик 1С при -0.53 В) и дианион (пик 2С). Обратимость пика 1С свидетельствует о большом времени жизни АР в условиях ЦВА (критерии обратимости электрохимического восстановления:  $E_p^{1a}$

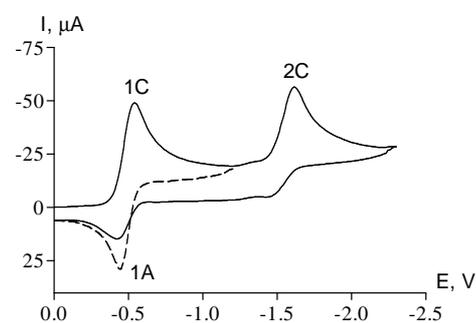


Рисунок 7. ЦВА соединения **10** при скорости развёртки потенциала 100 мВ/с. Пунктиром показана ЦВА при прохождении до 1 В.

-  $E_p^{1c} = 0.06$  В,  $E_{p/2}^{1c} - E_p^{1c} = 0.06$  В). Пик 2С обратим только при большой скорости развёртки потенциала, что указывает на гораздо меньшую стабильность дианиона. Образование AP подтверждено спектрами ЭПР (рисунок 8). Половина времени жизни ( $\tau_{1/2}$ ) этого AP в условиях ЦВА при выключенном потенциале составляет 930 с при 243 К и 750 с при 295 К.

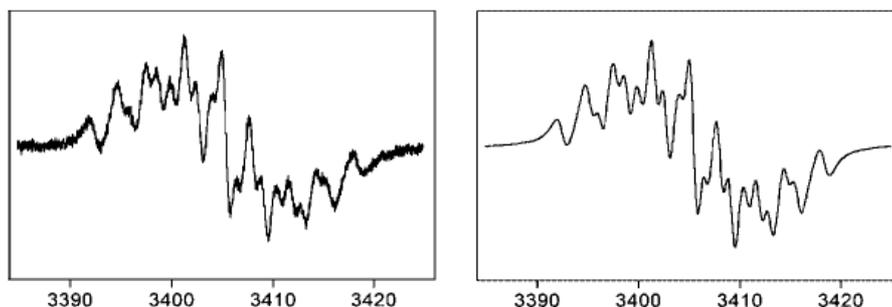


Рисунок 8. Экспериментальный спектр ЭПР электрохимически генерированного AP соединения **10** в ацетонитриле (слева) и его математическая реконструкция (справа) при 223 К.

### 9 Магнитные свойства AP солей и электрические свойства КПЗ

Для всех полученных AP солей измерены магнитные характеристики: зависимость эффективного магнитного момента  $\mu_{\text{эфф}}$  и молярной магнитной восприимчивости  $\chi$  от температуры в интервале 2-300 К<sup>3</sup>. Типичные графики температурных зависимостей приведены на рисунке 9 на примере соли **5**. Во всех случаях обнаружены антиферромагнитные (АФ) взаимодействия между парамагнитными центрами. Все соли магнитно чистые: значения  $\mu_{\text{эфф}}$  при 300 К соответствует теоретическому значению для соответствующих систем невзаимодействующих спинов 4.27  $\mu_B$  для спиновых систем  $S_1 = 3/2$  и  $S_2 = 1/2$  (соли **5**, **15** и **16**), и 2.45  $\mu_B$  для систем  $S_1 = S_2 = 1/2$  (соли **6** и **9**).

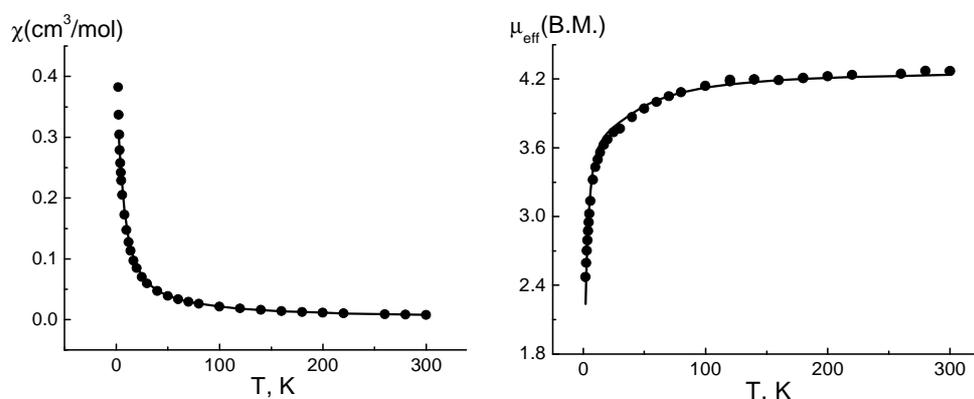


Рисунок 9. Экспериментальная температурная зависимость молярной магнитной восприимчивости  $\chi$  (слева) и эффективного магнитного момента  $\mu_{\text{эфф}}$  (справа) соли **5** (точки) и их теоретическая аппроксимация (сплошные линии).

<sup>3</sup> Автор благодарен сотруднику МТЦ СО РАН к.х.н. А.С. Богомякову за магнитометрические измерения.

Магнитные свойства синтезированных AP солей интерпретированы при помощи квантово-химических расчётов<sup>4</sup>. По данным расчётов методами UB3LYP с нарушенной симметрией и CASSCF магнитная структура соли **5** может быть описана как суперпозиция двух спиновых подрешёток, одна из которых образована парами AP-AP, а другая – парами катион-катион. Расчёты методами UB3LYP, CASSCF и NEVPT2 показывают, что магнитная структура соли **6** достаточно хорошо описывается двумя АФ обменными взаимодействиями:  $J_1$  между AP в соседних стопках, и  $J_2$  между катионом и AP внутри одной стопки. Структура соли **9** гораздо сложнее и описывается семью обменными взаимодействиями разных знаков. Таким образом, теоретический анализ магнитных взаимодействий в кристалле подтверждает экспериментальные данные: на макроуровне все соли ведут себя как антиферромагнетики, хотя в кристалле соли **9** проявляются слабые ферромагнитные взаимодействия.

При сравнении свойств AP соли **12** со свойствами аналогичной соли на основе соединения **1** обнаружено, что замена одного атома серы в гетероцикле атомом селена усиливает обменные взаимодействия на 35%.

Электрические свойства КПЗ **7** и **29** были измерены на их монокристаллах в температурном интервале 300-320 K<sup>5</sup>. Найдено, что КПЗ **7** и **29** – полупроводники с энергией активации 0.34 и 0.4 эВ, соответственно. При облучении поликристаллических образцов КПЗ **7** и **29** искусственным эквивалентом солнечного света их проводимость

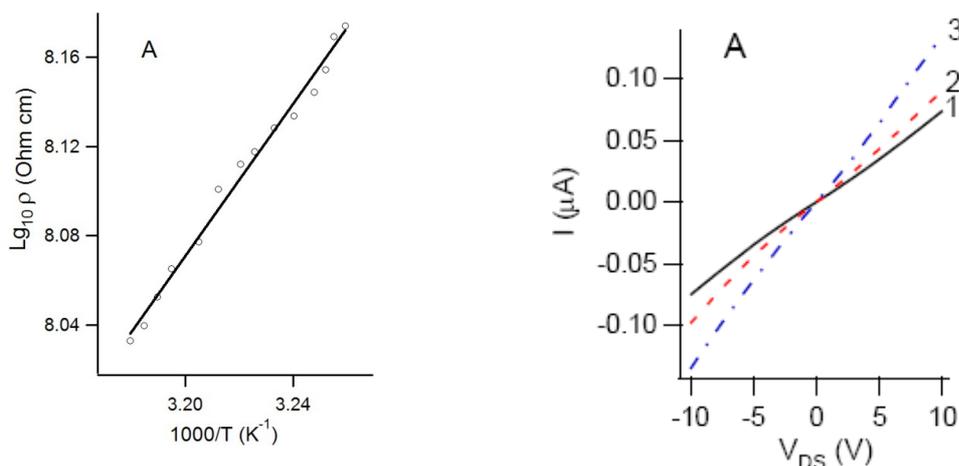


Рисунок. 10. Слева: температурная зависимость сопротивления монокристаллов КПЗ **7**. Справа: зависимость силы тока от напряжения в поликристаллическом образце КПЗ **7** при облучении светом, имитирующим солнечный: 1 – темновой ток, 2 и 3 – облучение с интенсивностью 0.5 и 1.5 таковой солнечного света, соответственно.

<sup>4</sup> Автор благодарен группе д.х.н. Н.П. Грицан (ИХКиГ СО РАН) за выполнение квантово-химических расчётов магнитных свойств обсуждаемых AP солей.

<sup>5</sup> Автор благодарен проф. Э.Б. Ягубскому (ИПХФ РАН, г. Черноголовка) за темновые измерения и проф. Н. Робертсону (Эдинбургский университет, г. Эдинбург, Великобритания) за измерение фотопроводимости.

увеличивается (рисунок 10), что мотивирует дальнейшее изучение этих и других КПЗ на основе 1,2,5-халькогенадиазолов в качестве возможных новых компонентов солнечных батарей.

### Выводы

1. Восстановлением [1,2,5]тиадиазоло[3,4-с][1,2,5]тиадиазола декаметилхромоценом, [1,2,5]тиадиазоло[3,4-с][1,2,5]тиадиазола и [1,2,5]тиадиазоло[3,4-в]пиразина бис(толуол)хромом впервые синтезированы гетероспиновые соли анион-радикалов 1,2,5-тиадиазолидильного типа. Структура солей доказана РСА, парамагнитный характер – методом ЭПР в растворе и в твёрдом теле и данными магнитометрии. Экспериментально обнаружены антиферромагнитные свойства синтезированных солей.
2. Найдена новая химическая реакция – координация заряженных нуклеофилов (галогенид- и тиофенолят-ионов) к атомам селена и теллура 1,2,5-халькогенадиазолов с образованием ионных комплексов. Структура продуктов доказана РСА. По данным квантово-химических расчётов во всех случаях реализуется единый механизм образования связи халькоген-нуклеофил – отрицательная гиперконъюгация: донирование электронной плотности с орбитали неподелённой электронной пары нуклеофила на антисвязывающую  $\sigma^*$ -орбиталь связи халькоген-азот гетероцикла.
3. Впервые синтезированы комплексы с переносом заряда между тетратиафульваленом и 1,2,5-халькогенадиазолами – [1,2,5]тиадиазоло[3,4-с][1,2,5]тиадиазолом и 3,4-дициано-1,2,5-теллурадиазолом. Строение комплексов подтверждено РСА. Показано, что синтезированные комплексы обладают полупроводниковыми и фотополупроводниковыми свойствами.
4. Впервые синтезированы 2,1,3-бензотиа- и селенадиазолы, аннелированные с циклическим полиэфиром 18-краун-6, и генерированы их анион-радикалы. Показано, что эти гетероциклы образуют сокристаллы с нитратами лантанидов. Строение полученных веществ подтверждено РСА, координация лантанидного иона с полиэфирными фрагментами не наблюдается.
5. Впервые синтезирован молекулярный комплекс 2,1,3-бензотиадиазола с циклическим тримером перфтор-орто-фениленртути (антикрауном). Строение комплекса подтверждено РСА. Обнаружена редкая структурная особенность: в комплексе одна молекула 2,1,3-бензотиадиазола выступает в роли  $\pi$ -донора, другая –  $n$ -донора.

**Основные результаты представлены в следующих публикациях:**

1. 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  $\pi$ -heterocyclic chemistry – synthesis, structure, and reactivity toward halides and pyridine of 3,4-dicyano-1,2,5-telluradiazole // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2012. – V. 2012. – N 23. – P. 3693-3703.
2. 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. Metals.* – 2012. – V. 162. – N 24. – P. 2267-2276.
3. Suturina E. A., Semenov N. A., Lonchakov A. V., Bagryanskaya I. Y., Gatilov Y. V., Irtegoва 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. – V. 115. – N 18. – P. 4851-4860.
4. 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  $\pi$ -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. – V. 49. – N 16. – P. 7558-7564.
5. Семенов Н. А., Багрянская И. Ю., Алексеев А. В., Гатилов Ю. В., Лорк Э., Мевс Р., Рошенталер Г.-Ф., Зибарев А. В. Новые молекулярные комплексы тримера перфтор-орто-фениленртути с гетероциклическими соединениями // *Ж. структ. хим.* – 2010. – Т. 51. – № 3. – С. 569-574.
6. Bagryanskaya I. Y., Gatilov Y. V., Gritsan N. P., Ikorskii V. N., Irtegoва 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. – N 30. – P. 4751-4761.

**Основные результаты доложены на следующих конференциях:**

7. Suturina, E.A., Semenov, N.A., Lonchakov, A.V., Gritsan, N.P., Bagryanskaya, I.Yu., Gatilov, Y.V., Irtegoва, I.G., Vasilieva, N.V., Lork, E., Mews, R., Zibarev, A.V., Interaction of 1,2,5-chalcogenadiazole derivatives (chalcogen: S, Se) with thiophenolate: hypercoordination versus reduction to radical anions // 1th Electronic Symposium on Selenium Chemistry eSeS-1 (10 Dec 2010 – 10 Feb 2011). Режим доступа: <http://eses1.chimfarm.unipg.it/documents/>
8. Pushkarevsky, N.A., Semenov, N.A., Suturina, E.A., Lonchakov, A.V., Gritsan, N.P., Konchenko, S.N., Ovcharenko, V.I., Zibarev, A.V. Heterospin  $\pi$ -heterocyclic radical anion salt: properties of decamethylchromocenium [1,2,5]Thiadiazolo[3,4-c][1,2,5]thiadiazolidyl // V International Conference “High-Spin Molecules and Molecular Magnets”: Тез. докл. – Н. Новгород, 2010.
9. Bashirov, D.A., Pushkarevsky, N.A., Semenov, N.A., Zibarev, A.V., Konchenko, S.N., Chalcogen-nitrogen  $\pi$ -heterocyclic radical anion salts: synthesis, structure, and magnetic properties // V International Conference “High-Spin Molecules and Molecular Magnets”: Тез. докл. – Н. Новгород, 2010.
10. Лончаков, А.В., Сутурина, Е.А., Грицан, Семенов, Н.А., Н.П., Зибарев, А.В., Исследование образования и свойств аддукта 3,4-дициано-1,2,5-селенадиазола с тиофенолят анионом // Сборник тезисов школы-конференции молодых учёных "Неорганические соединения и функциональные материалы", 16-18 июня. – Новосибирск, 2010. – С. 121.
11. Гатилов, Ю.В., Семенов, Н.А., Лорк, Э., Мевс, Р., Зибарев, А.В., Сокристаллы нитратов лантанидов с функционализированным полиэфиром 18-краун-6 // V Национальная кристаллографическая конференция: Тез. докл. 29 ноября – 4 декабря. – Казань, 2009. – С. 111.
12. Багрянская, И.Ю., Алексеев, А.В., Гатилов, Ю.В., Семенов, Н.А., Лорк, Е., Mews, R., Röschenhaler, G.-V., Зибарев, А.В., Новые молекулярные комплексы тримера перфтор-орто-фениленртути с гетероциклическими соединениями // V Национальная кристаллографическая конференция: Тез. докл. 29 ноября – 4 декабря. – Казань, 2009. – С. 114.
13. Семенов, Н.А., Синтез, структурное и теоретическое исследование [1,2,5]селенадиазола[3,4-с][1,2,5]тиадиазола и [1,2,5]селенадиазола[3,4-с][1,2,5]тиадиазолидила // XVIII Менделеевская конференция молодых учёных: Тез. докл. 22 – 26 апреля. – Белгород, 2008. – С. 26.



Формат бумаги 60×84 1/16. Объем 1 печ.л.

Тираж 120 экз.

Отпечатано на ротапринте Федерального государственного бюджетного  
учреждения науки Новосибирском институте органической химии

им. Н.Н. Ворожцова СО РАН

630090, Новосибирск, просп. ак. Лаврентьева, 9.