

5,6-Дициано-1,2,5-селенадиазоло[3,4-*b*]пиразин – эффективный акцептор электронов



Радюш Е.А.^а, Семенов Н.А.^а, Зибарев А.В.^а

^аНовосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского Отделения Российской Академии Наук, 630090, Новосибирск, Россия
iokimaru@nioch.nsc.ru

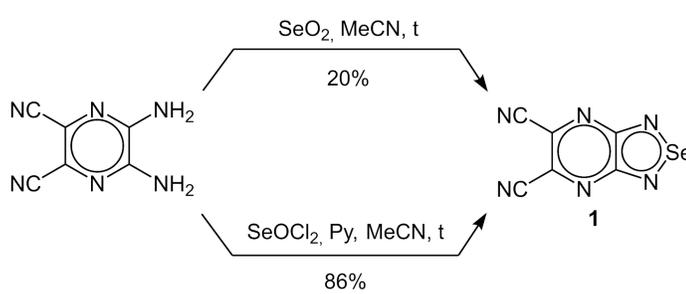
Введение

1,2,5-халькогенадиазолы обладают высоким сродством к электрону, что делает их весьма эффективными акцепторами электронной плотности. В реакциях переноса электронной плотности может быть как полным, так и частичным. В первом случае образуется термодинамически стабильные долгоживущие анион-радикалы, во втором случае образуются комплексы с переносом заряда. Еще одно интересное свойство 1,2,5-халькогенадиазолов – способность образовывать так называемые халькогеновые связи – вторичные связывающие взаимодействия между не поделенной парой основания Льюиса

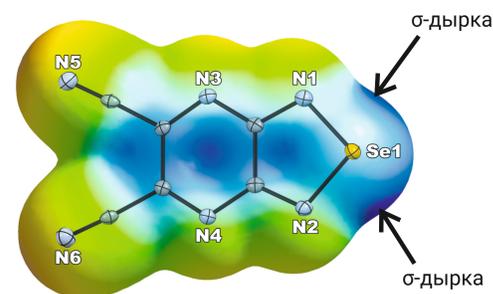
и областью локального положительного электростатического потенциала на халькогене – «σ-дыркой». Участие 1,2,5-халькогенадиазолов в образовании таких комплексов открыто недавно и пока слабо изучено [1,2]. Настоящая работа охватывает несколько примеров указанной выше реакционной способности 5,6-дициано-1,2,5-селенадиазоло[3,4-*b*]пиразина 1 – нового сильного акцептора электронов.

Синтез и свойства гетероцикла

Получен 5,6-дициано-1,2,5-селенадиазоло[3,4-*b*]пиразин 1 – новый сильный акцептор электронов. Он обладает высоким сродством к электрону (3.12 эВ) и, соответственно, весьма низким потенциалом восстановления (-0,02 В относительно н.к.э.) [3]. Расчет электростатического поверхностного потенциала показал высокие значения потенциала на «σ-дырках» (42,22 ккал/моль). Это позволяет использовать большой набор восстановителей и оснований Льюиса в окислительно-восстановительных реакциях и реакциях гиперкоординации соединения 1.



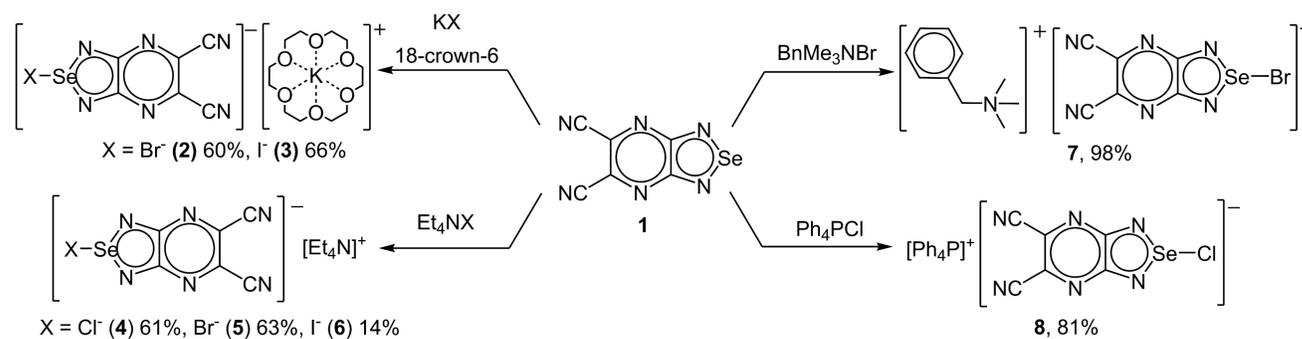
Синтез соединения 1.
Сродство к электрону равно 3.12 эВ
(U)B3LYP/6-31+G(d)



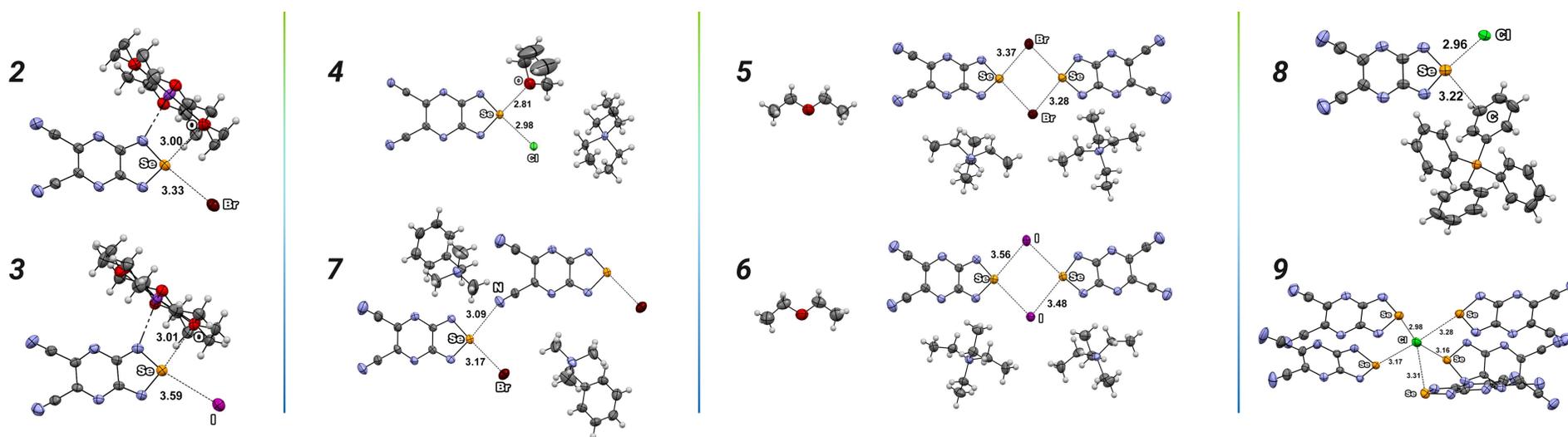
Структура соединения 1 из данных PCA и его поверхностный электростатический потенциал (B3LYP/def2)

Анионные комплексы

Взаимодействие соединения 1 с галогенид-ионами дает донорно-акцепторные комплексы 2 – 9, которые были изолированы и охарактеризованы рентгеноструктурным анализом. Халькогеновая связь Se...X (X = Cl, Br, I) в таких комплексах длиннее суммы ковалентных радиусов ($\Sigma_{\text{ков}} = 2.22, 2.40$ и 2.59 соответственно), и короче суммы Ван дер Ваальсовых радиусов ($\Sigma_{\text{вдВ}} = 3.64, 3.68$ и 3.86 соответственно). Соединения 2 – 9 представляют собой новые примеры семейства анионных комплексов с халькогеновыми связями, ранее полученные только для 3,4-дициано-1,2,5-халькогенадиазолов [4]. Константы устойчивости комплексов [1-Cl]⁻ и [1-Br]⁻ в MeCN: 21.0 ± 1.1 л/моль и 15.1 ± 1.0 л/моль (ЭСР).



Синтез соединений 2 – 8



Структуры анионных комплексов 2 – 9 полученные из PCA.

Вывод

Синтезирован и структурно охарактеризован 5,6-дициано-1,2,5-селенадиазоло[3,4-*b*]пиразин 1 – новый эффективный акцептор электронов. Показано, что взаимодействие соединения 1 с галогенид-ионами приводит к образованию анионных комплексов 2 – 9. Анионные комплексы выделены в виде сольватов и индивидуальных соединений и структурно охарактеризованы.

Благодарность:

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 20-43-543016. Автор выражает благодарность Иртеговой И.Г. за измерение ЦВА, Багрянской И.Ю. за помощь в PCA соединений 3, 5 и 8 и Чулановой Е.А. за квантово-химическое изучение соединения 1.

Литература:

- [1] Suturina E.A. et al., J. Phys. Chem. A., 2011, 115 (18), 4851–4860.
- [2] Semenov N.A. et al., Chem. Eur. J., 2018, 24 (49), 12983-12991.
- [3] Semenov N.A. et al., New J. Chem., 2019, 43, 16331-16337.
- [4] Chulanova E.A. et al., Mend. Comm., 2018, 28 (5), 453-460.