

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НОВОСИБИРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

ЧУЛАНОВА ЕЛЕНА АЛЕКСАНДРОВНА

**КОМПЛЕКСЫ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА И АНИОН-РАДИКАЛЫ НА
ОСНОВЕ ХАЛЬКОГЕН-АЗОТНЫХ ПИ-ГЕТЕРОЦИКЛОВ:
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ ДИЗАЙН, СИНТЕЗ,
ПРОСТРАНСТВЕННАЯ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА**

02.00.04 – физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

д.х.н., профессор

Грицан Нина Павловна

Новосибирск, 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

Список сокращений	4
Введение	6
1. Литературный обзор	11
1.1. Химические свойства и области применения производных 1,2,3-дитиазолов и 1,2,5-халькогенадиазолов	11
1.1.1. Некоторые свойства 1,2,3-дихалькогеназолов	11
1.1.2. Электроноакцепторные и электронодонорные свойства 1,2,5-халькогенадиазолов	13
1.1.3. Нейтральные комплексы с переносом заряда на основе 1,2,5-халькогенадиазолов	15
1.1.4. 1,2,5-Халькогенадиазолы – акцепторные компоненты материалов для органической электроники	17
1.1.5. Анионные комплексы с переносом заряда на основе 1,2,5-халькогенадиазолов	19
1.1.6. Анион-радикалы и анион-радикальные соли 1,2,5-халькогенадиазолов	21
1.2. Использование методов DFT для оценки свойств 1,2,5-халькогенадиазолов	24
1.3. Заключение	31
2. Экспериментальная часть	33
2.1. Методики экспериментальных исследований: рентгеноструктурный анализ, элементный анализ, масс-спектрометрия и спектроскопические методы	33
2.2. Электрохимическая генерация анион-радикалов	36
2.3. Методика квантово-химических расчетов	36
2.4. Методики синтезов	38
3. Результаты и их обсуждение	45
3.1. Дизайн, синтез и исследование свойств новых халькоген-азотных π -гетероциклических анион-радикалов и их солей	45
3.1.1. Молекулярный дизайн нейтральных предшественников анион-радикалов	45
3.1.2. Синтез, свойства и восстановление (6Н-1,2,3-бензодитиазол-6-илиден)малонодинитрила (21) и его 1,2,5-тиадиазоло-аннелированного производного (22) [162, 163]	47
3.1.3. Анион-радикалы 2,1,3-бензохалькогенадиазолов и их соли [178]	60

3.1.4. Моделирование путей распада анион-радикалов 2,1,3-бензохалькогенадиазолов [178].....	69
3.1.5. Анализ координационной связи в комплексах теллуридных дианионов с 2,1,3-бензотеллурадиазолом [178]	71
3.1.6. Заключение по разделу 3.1	73
3.2. Синтез и некоторые свойства комплексов с переносом заряда на основе 1,2,5-халькогенадиазолов	75
3.2.1. Комплекс с переносом заряда между 4-амино- и 4-нитро-2,1,3-бензотиадиазолами [153].....	75
3.2.2. Другие комплексы с переносом заряда на основе 1,2,5-халькогенадиазолов [196]	78
3.2.3. Необычная химическая реакция в донорно-акцепторной паре 1,2,5-халькогенадиазолов [196].....	85
3.2.4. Заключение по разделу 3.2	88
Основные результаты и выводы.....	90
Благодарности.....	92
Список литературы.....	93

Список сокращений

А	– акцептор
АР	– анион-радикал
АФ	– антиферромагнитный
ВдВ	– Ван-дер-Ваальсов
ВЗМО	– высшая занятая молекулярная орбиталь
ГХ-МС	– газовая хроматография/масс-спектрометрия
Д	– донор
ДМФА	– диметилформамид
ИК	– инфракрасный
КПЗ	– комплекс с переносом заряда
КР	– катион-радикал
МО	– молекулярная орбиталь
НВМО	– низшая вакантная молекулярная орбиталь
НКЭ	– насыщенный каломельный электрод
НС	– нарушенная симметрия
НЭП	– неподелённая электронная пара
ОПТ	– органические полевые транзисторы
ППЭ	– поверхность потенциальной энергии
ПС	– переходное состояние
ПХ	– поверхность Хиршфельда
РСА	– рентгеноструктурный анализ
СОВ	– спин-орбитальное взаимодействие
СТВ	– сверхтонкое взаимодействие
СЭ	– сродство к электрону
ТГФ	– тетрагидрофуран
ФМ	– ферромагнитный
ФЭ	– фотоэлектронная
ХФ	– Хартри-Фоковский
ЦВА	– циклическая вольтамперометрия

ЭИ – энергия ионизации

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс

ЭСП – электронный спектр поглощения

Ar – aryl / арил

BCP – bond critical points / критические точки связывания

BEDT-TTF – *bis*(ethylenedithio)tetrathiafulvalene / *бис*(этилендитио)тетратиафульвален

BQ – benzoquinone / бензохинон

BSSE – basis set superposition error / суперпозиционная ошибка базиса

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

Ср – cyclopentadienyl / цикlopentadiенил

Ср* – pentamethylcyclopentadienyl / пентаметилциклопентадиенил

DFT – density functional theory / теория функционала плотности

ECP – effective core potential / эффективный остовный потенциал

EDA – energy decomposition analysis / анализ разложения энергии

ELI – electron localizability indicators / индикатор локализации электронов

GGA – generalized gradient approximations / обобщенное градиентное приближение

LDA – local-density approximation / приближение локальной плотности

NBO – natural bond orbital / натуральные орбитали связи

OLED – organic light-emitting diode / органические светоизлучающие диоды

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

TCNE – tetracyanoethylene / тетрацианоэтилен

TCNQ – tetracyanoquinodimethane / тетрацианохинодиметан

TDAE – *tetrakis*(dimethylamino)ethylene/ *тетракис*(диметиламино)этилен

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

THF – tetrahydrofuran / тетрагидрофуран

Tol – toluene / толуол

TTF – tetrathiafulvalene / тетратиафульвален

VB – valence bonds / валентные связи

Введение

Актуальность работы. Химия халькоген-азотных соединений (халькоген = S, Se и Te; O и Po обычно рассматриваются отдельно) – одна из наиболее динамично развивающихся областей фундаментальной и прикладной химии и науки о функциональных материалах (оптических, магнитных, электрических, т.д.) [1-10]. Среди этих веществ особое место занимают 1,2,5-халькогенадиазолы – льюисовски-амбифильные π -электронные гетарены. В науке о материалах они наиболее широко используются как флюорофоры с высокими показателями эффективности конверсии энергии и, особенно бензо-аннелированные тиа(селена)диазолы (т.е. 10π -электронные 2,1,3-бензотиа(селена)диазолы), электроноакцепторные структурные блоки материалов с узкой запрещенной зоной, применяемых в солнечных батареях [11-17].

Недавно показано, что органические комплексы с переносом заряда (**КПЗ**) со значительным разделением заряда могут служить в качестве контактных электродов в органических полевых транзисторах (**ОПТ**). Использование именно органических соединений в качестве электродов в большинстве случаев улучшает функциональные характеристики ОПТ за счет более благоприятного соотношения уровней энергии и / или снижения контактного сопротивления [18]. Такие КПЗ могут также применяться как увеличивающие электропроводность *n*- или *p*-допирующие агенты полупроводниковых материалов для ОПТ [19-22]. Одним из наиболее широко используемых акцепторов при создании органических КПЗ является тетрацианохинодиметан (**TCNQ**), в том числе аннелированный с 1,2,5-халькогенадиазолами. Для данных КПЗ очень сильна зависимость проводящих свойств от кристаллической структуры и, особенно, полиморфизма. Полиморфы, как правило, обладают различной электропроводностью, являясь в ряде случаев низкотемпературными органическими металлами [2].

Таким образом, дизайн и синтез новых 1,2,5- и 2,1,3-бензо-халькогенадиазолов и исследование их электроноакцепторных свойств представляет собой важную и актуальную задачу. В молекулярном дизайне структурных блоков с заданными свойствами для функциональных материалов в последнее время активно используются квантово-химические расчеты. Они позволяют прогнозировать/контролировать электронную структуру конструируемых материалов и, тем самым, их целевые свойства [23]. Методы теории функционала плотности (**DFT**) обладают оптимальным балансом между ресурсоемкостью и точностью описания физико-химических свойств веществ. Однако,

корректное использование методов DFT требуют тщательного подбора функционала, адекватно предсказывающего рассматриваемое свойство или класс соединений [24].

Степень разработанности темы исследования. Существует большое количество работ, посвященных редокс-свойствам разнообразных моноциклических и аннелированных 1,2,5-халькогенадиазолов, поскольку перенос электрона – ключевой процесс для их использования в науке о функциональных материалах, в частности, для органической электроники. Однако, крайне мало работ посвящено исследованию частичного (с образованием КПЗ) или полного (с образованием анион-радикальной соли) переноса электрона с участием 1,2,5-халькогенадиазолов.

В литературе достаточно хорошо изучены халькоген-азотные нейтральные радикалы и катион-радикалы [10, 25-34]. В отличие от этого, халькоген-азотные анион-радикалы (**AP**) много лет не удавалось выделить, хотя они неоднократно регистрировались в растворе методом электронного парамагнитного резонанса (**ЭПР**) [10,35-42]. Практически все работы по выделению AP 1,2,5-халькогенадиазолов в виде термически-стабильных солей выполнены в лаборатории гетероциклических соединений НИОХ СО РАН и лаборатории химии полиядерных металлоорганических соединений ИНХ СО РАН [43]. Их начало положено в 2005 году [44], когда впервые была выделена соль [1,2,5]тиадиазоло[3,4-с][1,2,5]тиадизолидила с катионом $[K(18\text{-краун-6})]^+$. Работы по получению AP 1,2,3-дитиазолов и их гибридов с 1,2,5-тиадиазолами, и выделению AP в виде солей до настоящей диссертационной работы не проводились.

В литературе широко представлены работы по исследованию проводящих свойств КПЗ между TTF и его производными и 1,2,5-тиа(селена)диазолами, аннелированными с тетрацианохинодиметаном или бензохиноном (**BQ**). Имеется лишь одна работа, посвященная образованию КПЗ аутентичных 1,2,5-халькогенадиазолов с тетратиафульваленом (**TTF**) [45]. До наших работ КПЗ, в которых 1,2,5-халькогенадиазолы выступают, в качестве как акцепторов, так и доноров, известны не были.

В целом, можно сделать вывод о том, что научное направление, связанное с изучением частичного и полного переноса электрона с участием 1,2,5-халькогенадиазолов и 1,2,3-дитиазолов, находится в начальной стадии. Соответственно, молекулярный дизайн, синтез и исследование свойств новых 1,2,5-халькогенадиазолов, 1,2,3-дитиазолов, их КПЗ и AP солей – важная фундаментальная задача.

Таким образом, **целью работы** является молекулярный дизайн, основанный на расчетах методами DFT, химический синтез и установление структурных, электронных и спектральных свойств новых 1,2,5-халькогенадиазолов, 1,2,3-дитиазолов и их гибридов, комплексов с переносом заряда и анион-радикальных солей на основе этих соединений.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- расчет сродства к электрону серии 1,2,3-бензодитиазолов и 2,1,3-бензохалькогенадиазолов;
- электрохимическое и химическое восстановление ряда 1,2,3-бензодитиазолов, 2,1,3-бензохалькогенадиазолов и гибридных соединений в их анион-радикалы с выделением последних, где возможно, в виде солей;
- разработка и реализация методов синтеза комплексов с переносом заряда на основе 1,2,5-халькогенадиазолов;
- установление состава и строения полученных новых соединений и их физико-химическая характеристика;
- анализ реакционных путей, термодинамики, физико-химических свойств и природы связывания в полученных соединениях посредством расчетов методами DFT и QTAIM анализа.

Научная новизна и практическая значимость. В результате настоящей работы:

- впервые получены анион-радикальные соли 1,2,3-бензодитиазолов, магнитные свойства которых охарактеризованы методами ЭПР в растворе и твердом теле, а также методом магнитометрии в температурном интервале 2-300К;
- впервые выделены и структурно охарактеризованы анион-радикальные соли 2,1,3-бензоселенадиазола, а анион-радикал 2,1,3-бензотеллурадиазола впервые детектирован с помощью спектроскопии ЭПР в ходе химического восстановления;
- впервые обнаружены и исследованы химические превращения анион-радикалов 2,1,3-бензохалькогенадиазолов при их контакте с воздухом. Найдено, что разложение AP 2,1,3-бензотиа(селена)диазолов и 2,1,3-бензотеллурадиазола приводит к разного типа продуктам;
- впервые получена серия комплексов с переносом заряда, охарактеризованных методами рентгеноструктурного анализа (РСА) и электронных спектров поглощения (ЭСП), в которых и донором и акцептором заряда являются 1,2,5-халькогенадиазолы. На основе DFT расчетов и QTAIM анализа установлена природа связывания и термодинамика образования КПЗ.

Таким образом, данная работа вносит оригинальный новый вклад в физическую и синтетическую химию халькоген-азотных π -гетероциклов и в понимание их свойств на молекулярном уровне.

Методология и методы диссертационного исследования. Методология исследования включает в себя этапы синтеза анион-радикальных солей в инертной

атмосфере с использованием аргон-вакуумной линии и стандартной техники Шленка. Для достоверной характеристики полученных соединений и исследования их свойств использовались современные методы исследования – РСА, элементный анализ, циклическая вольтамперометрия (ЦВА), ЭПР, ЭСП, инфракрасная (ИК)- и ЯМР-спектроскопия. Квантово-химические расчеты проведены с использованием функционалов и базисов, полностью отвечающим поставленным целям.

Личный вклад автора состоит в поиске, анализе и обобщении литературных данных. Постановка цели и задач работы проводилась совместно с научным руководителем. Квантово-химические расчеты, приведенные в работе, и их анализ выполнены лично автором. Интерпретация полученных расчетных данных проводилась автором совместно с научным руководителем. Синтетические эксперименты, приведенные в разделах 3.1.2 и 3.2.2, включая получение монокристаллов синтезированных веществ для РСА, выполнены лично автором. Приведенные в разделе 3.1.3 и 3.2.1 исследования выполнены совместно с соавторами соответствующих публикаций. Обработка экспериментальных результатов, их анализ и интерпретация проведены автором совместно с научным руководителем и соавторами. Подготовка материалов к публикации проводилась совместно с научным руководителем и соавторами.

Синтетические эксперименты были проведены в лаборатории гетероциклических соединений НИОХ СО РАН, консультации с заведующим лабораторией, д.х.н. Зибаревым А.В. использовались при планировании синтетических экспериментов, интерпретации и обсуждении полученных результатов. Физико-химические исследования и квантово-химические расчеты, выполненные автором, проведены с использованием оборудования лаборатории механизмов реакций ИХКГ СО РАН. Расчеты также проводились с использованием оборудования Информационно-вычислительного центра Новосибирского государственного университета.

Положения, выносимые на защиту:

- получены первые анион-радикалы 1,2,3-дитиазолов посредством как электрохимического, так и химического восстановления;
- обнаружено, что распад анион-радикалов 2,1,3-бензотиа(селена)диазолов и 2,1,3-бензотеллурадиазола при контакте с воздухом приводит к разным продуктам, что указывает на различие механизмов распада;
- амбифильность 1,2,5-халькогенадиазолов может быть использована для дизайна и синтеза комплексов с переносом заряда, в которых и акцептор и донор принадлежат к этой гетероциклической системе;

- найдена новая необычная химическая реакция – присоединение 4-амино-2,1,3-бензоселенадиазола к бис(1,2,5-тиадиазоло)пиразину и на основании расчетов DFT предложен ее механизм. Обнаружена необычная пористая структура кристаллов продукта реакции.

Апробация работы и публикации. По материалам диссертации опубликовано 6 статей в международных рецензируемых журналах, входящих в международную базу научного цитирования Web of Science. Результаты диссертации представлены в 7 докладах на международных научных конференциях: 14th International Conference on Molecule-Based Magnets (Санкт-Петербург, 2014); IGER Workshop on Molecular Electronics for Young Researches (Nagoya, Japan, 2014); 8th Russian-Japanese Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices (Казань, 2014); Международном конгрессе по химии гетероциклических соединений KOST-2015 (Москва, 2015); 13th International Conference on the Chemistry of Selenium and Tellurium (Gifu, Japan, 2016); Core-to-Core / Leverhulme Trust 5th Joint Workshop on Organic Electronics of Highly-Correlated Molecular Systems (Новосибирск, 2016); 14th International Conference on the Chemistry of Selenium and Tellurium (Cagliari, Italy, 2019).

Степень достоверности результатов исследований. Достоверность представленных результатов обеспечена высоким методическим уровнем проведения работы, согласованностью экспериментальных данных, полученными разными методами, между собой, а также и с расчетными данными. Достоверность также подтверждается мировым научным сообществом в виде принятия результатов работы к публикации в рецензируемых журналах высокого уровня.

Соответствие специальности 02.00.04 – физическая химия. Диссертационная работа соответствует пункту 1 «Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ» и частично пункту 2 «Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов» паспорта специальности 02.00.04 – физическая химия.

Структура и объем работы. Работа состоит из введения, обзора литературы (гл. 1), экспериментальной части (гл. 2), результатов и их обсуждения (гл. 3), основных результатов и выводов и списка цитируемой литературы. Диссертация изложена на 113 страницах, содержит 33 рисунка, 33 схемы, 5 таблиц. Список литературы содержит 201 источник.

1. Литературный обзор.

Литературный обзор состоит из двух частей, в первой основной части описываются основные окислительно-восстановительные и физико-химические свойства известных производных 1,2,3-дитиазолов и 1,2,5-халькогенадиазолов, основное внимание уделено процессам переноса электрона и заряда. Во второй части обзора кратко рассмотрены особенности применения методов DFT для описания свойств халькогенадиазолов.

1.1. Химические свойства и области применения производных 1,2,3-дитиазолов и 1,2,5-халькогенадиазолов

1.1.1. Некоторые свойства 1,2,3-дихалькогеназолов

Среди широкого класса халькоген-азотных гетероциклов 1,2,3-дихалькогеназолы являются сравнительно малоизученным подклассом. Исследование этих соединений началось с синтеза хлоридов 1,2,3-бензодитиазолиев (известных как соли Херца) [46-50] и хлорида 4,5-дихлоро-1,2,3-дитиазолия (соль Аппеля) [51, 52] (схема 1).

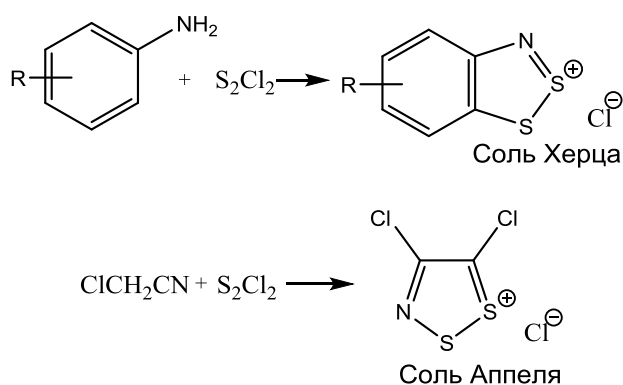


Схема 1. Синтез 1,2,3-бензодитиазолия (катион Херца) и 1,2,3-дитиазолия (катион Аппеля)

В отличие от рассматриваемых далее 1,2,5-халькогенадиазолов, для 1,2,3-дитиазолов образование АР солей, КПЗ, донорно-акцепторных комплексов и координационных соединений металлов практически не изучено [53]. Координационные соединения нейтральных 1,2,3-дихалькогеназолов с закрытой электронной оболочкой неизвестны, описан только трех-ядерный комплекс Mn(II) с нейтральными радикалами – аннелированным с нафтохиноном 1,2,3-дитиазолилом и его селеновым аналогом [54].

Изучение редокс-свойств 1,2,3-дитиа(тиаселено)азолов (**1–3**; схема 2) методом ЦВА показало, что их восстановление является необратимым несколько-стадийным процессом для которого парамагнитные частицы методом ЭПР зарегистрированы не были. Окисление

соединения **1** одноэлектронным и обратимым, однако катион-радикал (**КР**) оказался недостаточно долгоживущим для регистрации методом ЭПР [55, 56].

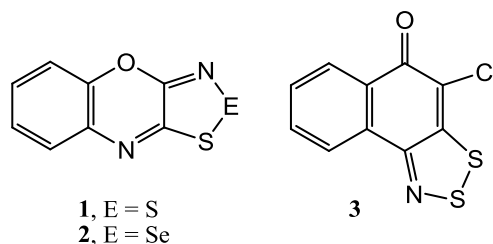


Схема 2. Структуры замещенных 1,2,3-дихалькогеназолов.

Нейтральные радикалы – бензо- и азино-аннелированные 1,2,3-дитиазолилы и их селеновые аналоги (схема 3) использованы в дизайне и синтезе проводящих и магнитных молекулярных материалов, а также материалов для оптоэлектроники [54].

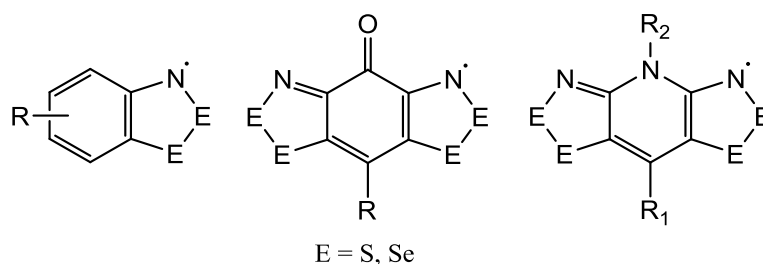


Схема 3. Бензо- и азиноаннелированные 1,2,3-дихалькогеназолилы (халькоген – S, Se)

Замена серы на селен в гетероциклическом фрагменте усиливает межмолекулярные взаимодействия в кристаллическом состоянии и, как следствие, увеличивает электрическую проводимость и магнитные обменные взаимодействия. Более сильное, чем у серы, спин-орбитальное взаимодействие (**СОВ**) в атоме селена приводит к магнитной анизотропии, а также к слабому ферромагнетизму за счет кантинга спинов. В результате, многие 1,2,3-диселеназолилы являются проводниками, а также слабыми низкотемпературными ферромагнетиками (**ФМ**). В частности, антиферромагнетики с кантингом спинов подвергаются спин-флоп переходу под воздействием магнитного поля в ФМ состояние [25-28]. Для одного из ФМ на основе *бис*(1,2,3-диселеназола) температура Кюри увеличивается от 10.5К при нормальном давлении до 27.5К при 2.4 ГПа [29]. Обнаружена магнитная бистабильность, сопровождающая твердофазные взаимопревращения 1,2,3-дитиазолильных π -радикалов и их N...N σ -связанных димеров [30]. В целом, магнитные свойства кристаллических радикалов *бис*(1,2,3-дихалькогеназол)ильного ряда можно варьировать, изменяя температуру, давление и даже освещенность видимым светом [31].

С помощью DFT расчетов показано, что мультиплетность основного состояния бензо- и азино-аннелированных бис(1,2,3-дитиазолов) (схема 3) контролируется заместителями: электроноакцепторные группы в центральном кольце стабилизируют биполярное синглетное состояние, электронодонорные – триплетное [57]. Проводящие свойства материалов на основе 1,2,3-дихалькогеназолилов также поддаются целенаправленному варьированию посредством введения различных заместителей [32]. Исчезновение запрещенной зоны этих органических полупроводников, приводящее к возникновению металлического состояния, наблюдалось под внешним давлением 8 ГПа [58]. В целом, электропроводящие свойства материалов на основе 1,2,3-дихалькогеназолилов зависят от целого ряда внутренних и внешних факторов [59].

1.1.2. Электроноакцепторные и электронодонорные свойства 1,2,5-халькогенадиазолов

Одно из важнейших свойств 1,2,5-халькогенадиазолов (халькоген = S, Se, Te) и их аннелированных производных (схема 4) – положительное сродство к электрону (СЭ) [43, 60-62]. Оно означает, что АР этих веществ термодинамически предпочтительнее нейтральных молекул, т.е. что эти соединения эффективные акцепторы электронов. Химически АР очень активны и могут вступать в различные реакции, например, с кислородом и влагой в растворителе и т.д. [62].

По данным расчетов методами DFT величины СЭ рассматриваемых гетероциклов варьируются в сравнительно широком диапазоне 1 – 3 эВ в зависимости от молекулярного состава и строения (схема 4). На том же уровне теории значения СЭ таких известных акцепторов электронов, как TCNE и TCNQ, равняются 3.48 и 3.73 эВ, соответственно [43, 60-62], при этом экспериментальные значения составляют 3.17 ± 0.2 и 3.343 ± 0.001 эВ, соответственно [63].

По данным расчетов, в рядах изоструктурных 1,2,5-халькогенадиазолов значения СЭ увеличиваются с увеличением атомного номера халькогена, т.е. от S к Se и далее к Te (схема 4). Эта тенденция является нетривиальной, поскольку противоречит электроотрицательности и атомному СЭ халькогенов [64].

В случае аннелированных халькогенадиазолов введение в кольцо электрон-акцепторных групп, например, фторирование бензольного кольца, приводит к увеличению СЭ. Также увеличить значение СЭ можно введением в карбоцикл атомов азота в различных положениях (схема 4).

Благодаря положительному сродству к электрону 1,2,5-халькогенадиазолы обычно участвуют в процессах переноса заряда как акцепторы. В зависимости от величины СЭ

халькогенадиазола, а также потенциала ионизации (**ПИ**) и химической природы донора, перенос электрона может быть как частичным, приводящим к нейтральным (или отрицательно заряженным в случае анионных доноров) диамагнитным КПЗ, так и полным, приводящим к АР [1, 43, 60-62, 65-69].

В данной работе показано, что при взаимодействии с более сильными акцепторами электрона 1,2,5-халькогенадиазолы могут быть донорами электронной плотности (см. раздел 1.2). По данным He(I) фотоэлектронной (**ФЭ**) спектроскопии первая вертикальная ЭИ 2,1,3-бензотиа-, селена- и теллурадиазолов составляет 8.98, 8.80 и 8.57 ЭВ, соответственно [7] (по сравнению с 9.25 эВ для бензола [70]), указывая на их довольно умеренные π -донорные способности (их π -донорные способности, связанные с неподелённой электронной парой (**НЭП**) атомов N и проявляющиеся в образовании координационных соединений металлов, здесь не рассматриваются).

Таким образом, в процессах переноса заряда 1,2,5-халькогенадиазолы, в целом, проявляют льюисовскую амбифильность.

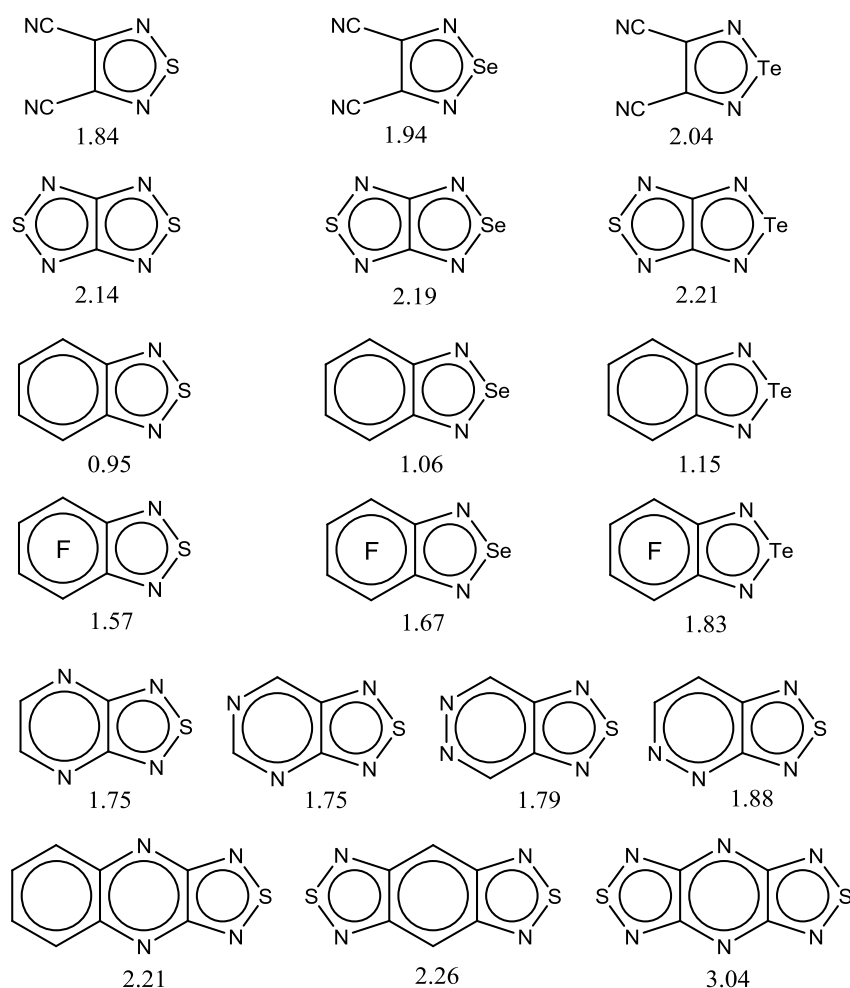


Схема 4. Некоторые халькоген-азотные π -гетероциклы и их первое адиабатическое СЭ, эВ, рассчитанное методом (U)B3LYP/6-31+G(d) (def2-SVP с ECP для Te).

1.1.3. Нейтральные комплексы с переносом заряда на основе 1,2,5-халькогенадиазолов

Комплекс с переносом заряда – молекулярное образование, состоящее из двух соединений с существенно различными значениями сродства к электрону и энергии ионизации – акцептора и донора электрона. Донорная молекула обладает низкой ЭИ, в то время как акцепторная – высоким СЭ. Их взаимодействие приводит к сильному перераспределению электронной плотности и образованию КПЗ со специфическими новыми свойствами. В электронном спектре поглощения появляется обычно дополнительная полоса поглощения – полоса переноса заряда.

Со времени открытия в 1954 г. полупроводниковой электрической проводимости КПЗ между периленом и бромом [71], получено большое количество других электропроводящих комплексов. Наиболее активно используемые доноры – TTF и его производные (электрическая проводимость его КПЗ с TCNQ составляет $1.47 \times 10^4 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ при 66К; комплекс – анизотропный/низкоразмерный органический металл [72]).

1,2,5-Халькогенадиазолы, как аутентичные, так и гибридные – аннелированные с TCNQ или бензохиноном (схема 5), образуют КПЗ с TTF, BEDT-TTF и другими донорами электронов [1, 45, 66]. Стехиометрия комплексов, как правило, 1:1 (см, однако, ниже). Для КПЗ гибридных халькогенадиазолов с TTF и BEDT-TTF было измерено удельное сопротивление, которое оказалось равным $\sim 1 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ и $\sim 10^6 \text{ Ом}\cdot\text{см}$, соответственно [1]. Синтезированы КПЗ гибридных тиа(селена)диазолов **4** и **5** (схема 5) с п-ксиленом, 1,2,4,5-тетраметилбензолом и 2,6- и 2,7-диметилнафталинами [66] и **5a** с нафтаценобис(диселенолом) [48]. Для последнего комплекса обнаружены три полиморфа, один из которых при температуре 1.5К является органическим металлом [2].

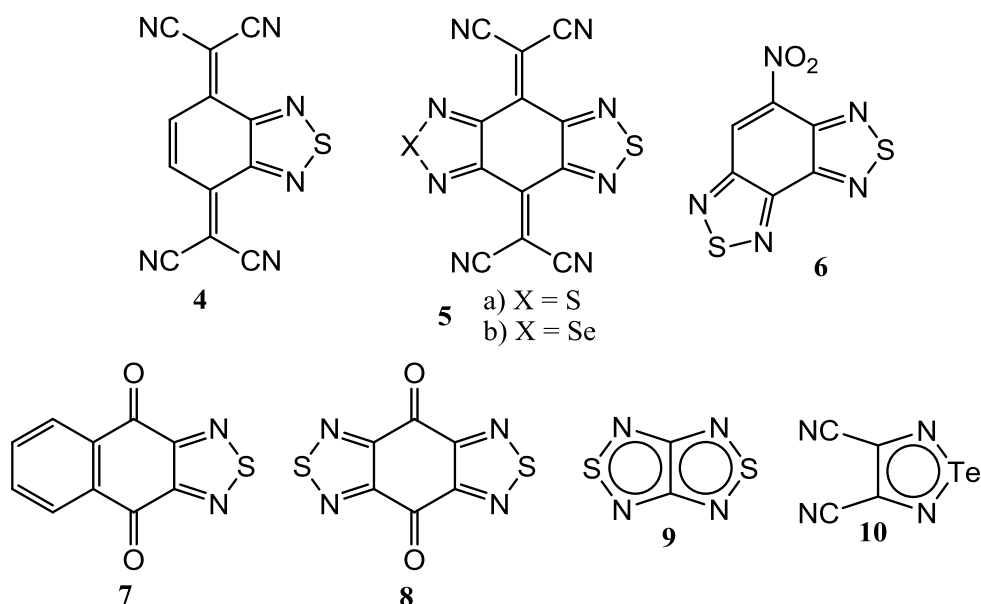


Схема 5. Аутентичные и гибридные 1,2,5-халькогенадiazолы, образующие КПЗ с ТТФ.

КПЗ гибридных тиадiazолов **7** и **8** (схема 5) с ТТФ имеют разную стехиометрию донор (Д) : акцептор (А) – 1:2 в случае **7** и 1:1 в случае **8**. Перенос заряда подтвержден ИК спектроскопией, однако оба КПЗ при комнатной температуре являются изоляторами [69].

Электрическая проводимость комплекса *бис*(тиадiazола) **6** (схема 5) с ТТФ не измерялась. По данным РСА геометрия молекулы ТТФ в комплексе очень близка к геометрии исходной молекулы, что косвенно указывает на низкую величину переноса заряда [73].

КПЗ *бис*(тиадiazола) **9** и 1,2,5-теллурадiazола **10** с ТТФ имеют разную стехиометрию – 1:1 и 2:1, соответственно. По данным расчетов методами DFT величина переноса заряда с Д на А составляет 0.24 и 0.39e, соответственно. В ЭСП комплексов наблюдается широкая длинноволновая полоса в области 500–700 нм. По данным расчетов методом M06-HF для первого КПЗ данная полоса отвечает переходу с высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО), локализованной на молекуле Д, на низшую вакантную молекулярную орбиталь (НВМО), локализованную на А. Для второго комплекса данный переход имеет более сложную природу. Удельное сопротивление кристаллов составило около 2×10^8 Ом·см для первого КПЗ и 10^7 Ом·см для второго. Оба КПЗ проявляют свойства полупроводников с энергией активации 0.34 эВ и 0.4 эВ, соответственно. Для тонких пленок КПЗ наблюдалось значительное увеличение электропроводности при облучении искусственным эквивалентом солнечного света [45].

При взаимодействии с более сильными акцепторами электронов, чем сами 1,2,5-халькогенадiazолы, они образуют КПЗ, в которых выступают донорами электрона. Синтезированы КПЗ между 2,1,3-бензоселенадiazолом и его 5-хлор производным и TCNQ

[74], и между 5,6-диметил-2,1,3-бензоселенадиазолом и 1,4-нафтохиноном, 1,8-дигидроксиантрахиноном, 2-гидрокси-1,4-нафтахиноном и 2,3-дихлор-4,5-дициано-п-бензохиноном [75]. В ЭСП комплексов длинноволновая полоса поглощения лежит в диапазоне 340-462 нм, ВЗМО локализована на бензоселенадиазоле. Заметной электропроводностью комплексы не обладают [75].

1.1.4. 1,2,5-Халькогенадиазолы – акцепторные компоненты материалов для органической электроники

1,2,5-Халькогенадиазолы – редокс-активные гетероароматические соединения (так, 2,1,3-бензохалькогенадиазолы – такие же 10π -электронные вещества как нафталин) [3-10, 43, 60-62] с множеством актуальных или потенциальных применений в качестве строительных блоков различных функциональных молекулярных материалов, в частности, полупроводниковых. Для создания материалов применяются в основном тиа(селена)диазолы, использование теллурадиазолов затруднено их малой изученностью и плохой растворимостью.

В отличие от большинства неорганических полупроводников, основным преимуществом органических являются их высокие коэффициенты оптического поглощения и возможность изготовления очень тонких устройств с низким расходом материала. Для этих целей обсуждаемые соединения, в первую очередь производные 2,1,3-бензотиадиазола, используются в сочетании с веществами, являющимися донорами электронов. На этой основе получено большое количество сополимеров, нашедших применение в органические светоизлучающих диодах (**OLED**), органических полевых транзисторах и органической фотовольтаике. У некоторых сополимеров с дырочной проводимостью (р-тип) она сравнима с проводимостью неорганических полупроводников [76]. Полимеров на основе халькогенадиазолов с электронной проводимостью (п-тип) известно немного [76]. Здесь, однако, имеются большие перспективы, связанные с тем, что 2,1,3-бензохалькогенадиазолы термически стабильны, способны к π -сопряжению, имеют в карбоцикле четыре положения для введения нужных заместителей, обладают высокими коэффициентами оптического поглощения, а энергии их граничных молекулярных орбиталей (ВЗМО и НВМО) поддаются целенаправленной оптимизации посредством замещения в карбоцикле. К этому следует добавить способность к сильным межмолекулярным вторичным связывающим взаимодействиям в твердом теле, приводящим к упорядоченным структурам с повышенной подвижностью носителей заряда. В целом, синтезированы и структурно и функционально охарактеризованы различные светоизлучающие полимеры, содержащие в качестве структурных единиц пиррол-2,1,3-

бензотиадиазол [11], фторированный 2,1,3-бензотиадиазол [12, 13], карбазол-2,1,3-бензотиадиазол [14] и тиофено-2,1,3-бензотиадиазол [15-17].

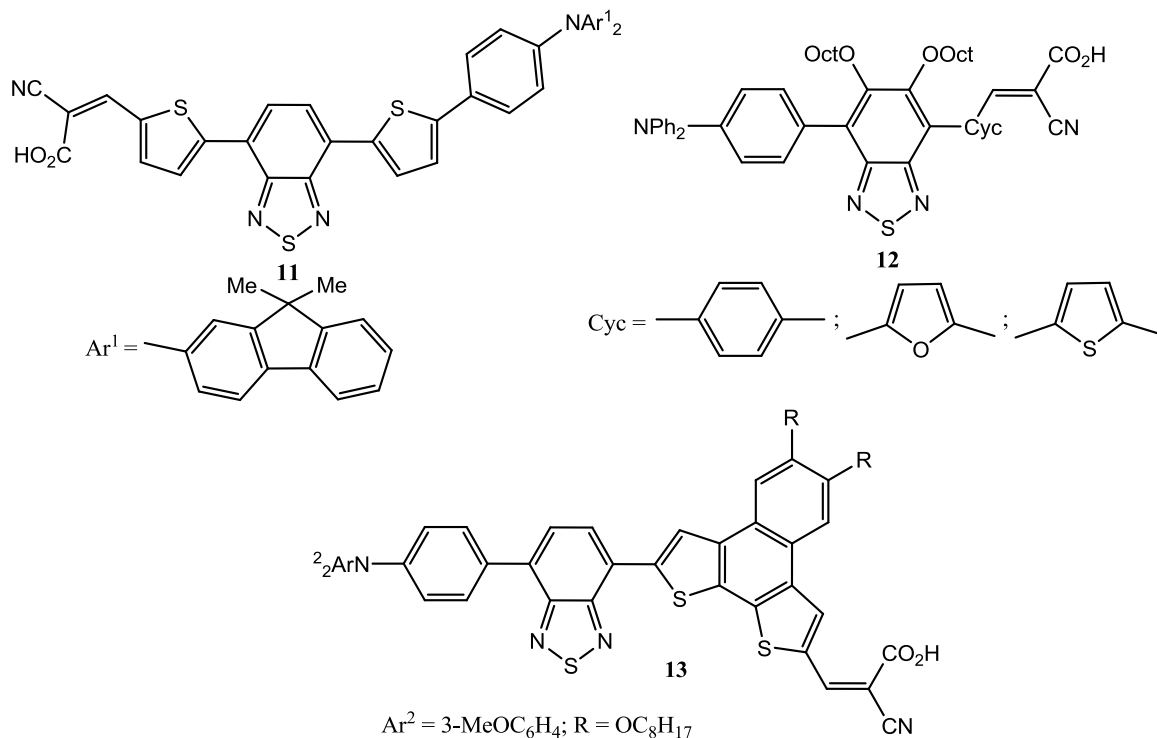


Схема 6. Производные 2,1,3-бензотиадиазола для сенсibilизированных красителем ячеек солнечных батарей.

Число фотовольтаических ячеек, основанных на π -сопряженных полимерах, содержащих 2,1,3-бензотиа(селена)диазолы также велико и увеличивается чуть ли не каждый месяц. В зависимости от использованных донорных молекул, ячейки достигают эффективности конверсии энергии 5.1% [77, 78], а ячейки объемного гетероперехода (bulk heterojunction photovoltaic cells) – 4% [79, 80].

Сенсibilизированные красителем ячейки солнечных батарей, содержащие 2,1,3-бензотиадиазол, также обладают высокими показателями эффективности конверсии энергии. Наибольшую эффективность и эксплуатационную стабильность проявили олигомерные электролит-гели **11** (6.6%) [81], **12** (7.3%) [82] и **13** (8.2%) [83] (схема 6).

Введение акцепторного бензотиа(селена)диазольного фрагмента в короткие сопряженные олигомеры типа Д-А-Д позволило получить флюорофоры с высокой эффективностью флюоресценции, область эмиссии которых можно контролировать, варьируя строение донорной части. Донорами могут быть, например, диариламины с 4-трет-бутильными заместителями. Соответствующие соединения проявляют флюоресценцию и эмиссию в диапазоне от красной до зеленой области спектра с квантовым

выходом флюоресценции, достигающим 78% [84]. Ряд флюорофоров, содержащих 1,2,5-тиадиазолохиноксалин или бензо-бис(тиадиазол), обладают хорошей эмиссией, увеличивающейся при агрегации (схема 7). OLED на основе этих флюорофоров демонстрируют эмиссию в ближней ИК области около 700 нм с высокой интенсивностью и квантовой эффективностью [85]. По сравнению с серным аналогом, 2,1,3-бензоселенадиазол вызывает сдвиг оптического спектра в красную область [86].

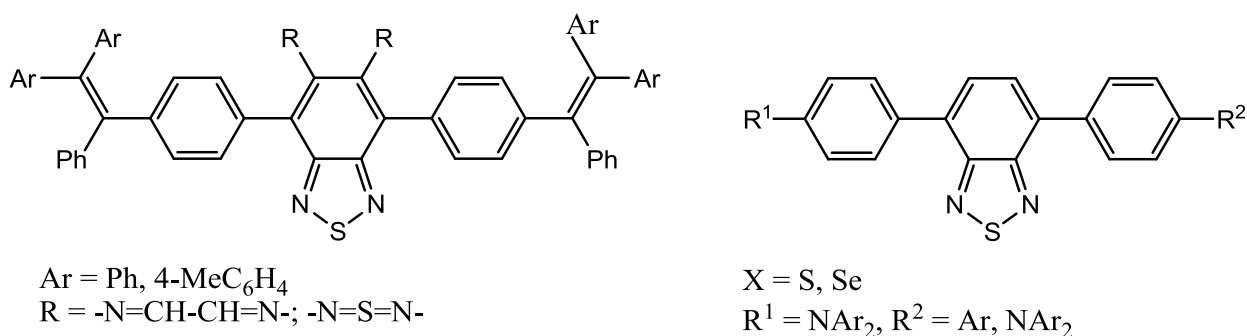


Схема 7. Структура флюорофорных Д-А-Д олигомеров на основе 2,1,3-бензотиа(селена)диазолов.

1.1.5. Анионные комплексы с переносом заряда на основе 1,2,5-халькогенадиазолов

Кроме нейтральных КПЗ, 1,2,5-халькогенадиазолы образуют отрицательно заряженные комплексы с анионами. Анионы всегда координированы к атому халькогена, причем атомом, имеющим неподеленную электронную пару. Способность гетероциклов к комплексообразованию увеличивается с увеличением атомного номера халькогена. Так, взаимодействие селенадиазола **15** и теллурадиазола **10** (схема 8) с тиофенолятом калия приводит не к их восстановлению в АР (см. раздел 1.5), а к образованию заряженных КПЗ, а тиадиазол **14** в реакцию с тиофенолят-ионом не вступает [87]. Для теллурадиазола **10** аналогичные КПЗ получены также с псевдогалогенид-ионами (схема 9), и галогенид-ионами (схема 10) [87-89].

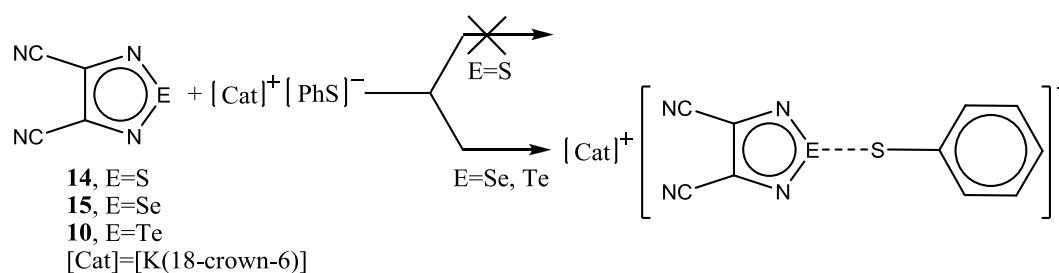


Схема 8. Взаимодействие 1,2,5-халькогенадиазолов с тиофенолят-ионом с образованием заряженных КПЗ.

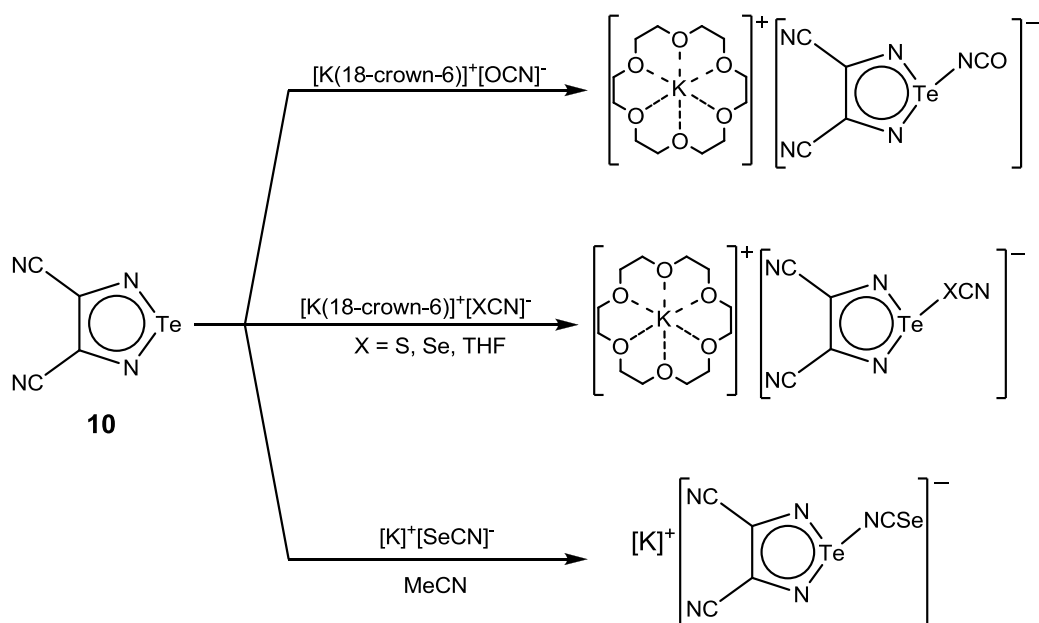


Схема 9. Взаимодействие теллурадиазола **10** с псевдогалогенид-ионами с образованием заряженных КПЗ.

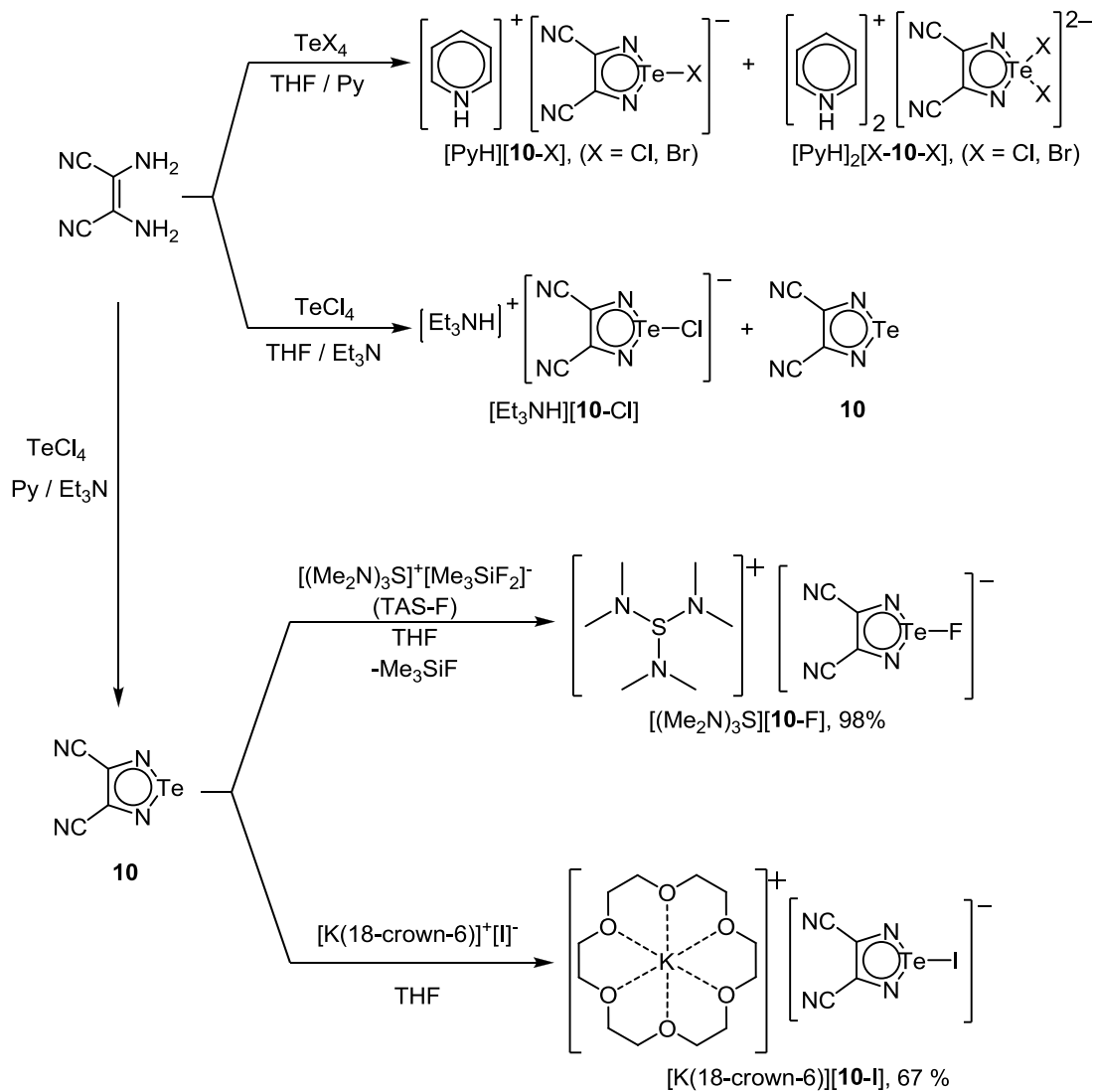


Схема 10. Образование заряженных КПЗ галогенид-ионов с теллурадиазолом **10**.

По данным РСА, во всех этих заряженных КПЗ длина координационной связи между гетероциклом и анионом всегда больше суммы ковалентных радиусов образовавших ее атомов, но меньше суммы их Ван-дер-Ваальсовых (**ВдВ**) радиусов. По данным расчетов методами DFT координационная связь образована посредством отрицательной гиперконъюгации – переноса электронной плотности с молекулярной орбитали (**МО**) НЭП аниона на виртуальную σ^* -МО связи халькоген-азот гетероцикла. На шкале Малликена величина переноса заряда составляет (0.29 – 0.52)e – в зависимости от аниона и халькогена [87-90].

1.1.6. Анион-радикалы и анион-радикальные соли 1,2,5-халькогенадиазолов

Долгоживущие АР 1,2,5-халькогенадиазолов (халькоген = S, Se), в первую очередь бензо-аннелированных, известны с середины 1960-х гг., когда они были охарактеризованы в растворе методом ЭПР после химического или электрохимического (не рассматриваемого в настоящем обзоре) восстановления нейтральных молекул [10, 36-42]. Однако, впервые АР 1,2,5-халькогенадиазолов были выделены в виде термически-стабильных солей различных катионов лишь в начале 21-го века в совместных работах НИОХ, ИНХ и ИХКГ СО РАН [44, 61]. Получены были как гомоспиновые соли, в которых парамагнитен только АР, так и гетероспиновые соли – парамагнитны оба иона [43, 62].

Так, взаимодействием 2,1,3-бензотиадиазола **16** с элементарным калием в ТГФ получена АР соль **17**, охарактеризованная РСА в виде сольвата с ТГФ (схема 11) [91]. По данным SQUID магнитометрии и расчетов методами DFT она обладает сложной трехмерной магнитной структурой с преобладанием антиферромагнитных (**АФ**) обменных взаимодействий между парамагнитными центрами. До настоящей диссертационной работы АР 2,1,3-бензоселенадиазола изолирован не был, также не были зарегистрированы методом ЭПР АР каких-либо теллур-азотных гетероциклов.

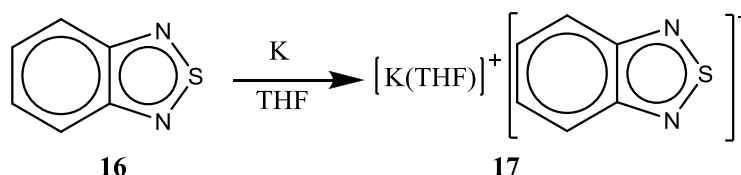


Схема 11. Получение АР соли 2,1,3-бензотиадиазола.

Бис(халькогенадиазолы) **9** и **18** восстановлены в АР тиофенолят-ионом и выделены в виде солей **19** и **20** катионов Li^+ , Na^+ или K^+ , инкапсулированных в соответствующие

полициклические эфиры, а также катиона TAS^+ (схема 12). Соли **19** и **20** были охарактеризованы с использованием ЭПР и РСА. По данным SQUID магнитометрии и расчетов методами DFT в магнитной структуре солей преобладают слабые ($J \sim -1.5 \text{ см}^{-1}$) АФ взаимодействия. Замена серы на селен усиливает АФ обменные взаимодействия на ~35% [92, 93].

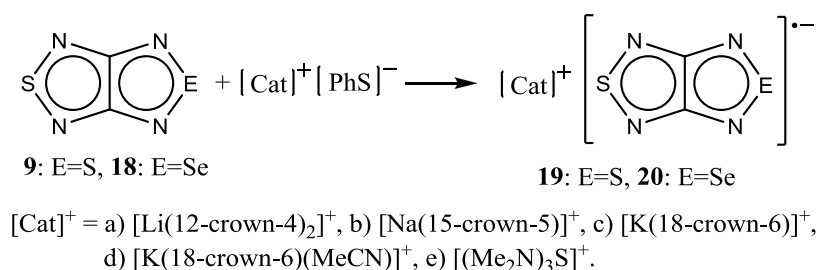


Схема 12. Синтез АР солей бис(халькогенадиазолов) **9** и **18**.

Использование в качестве восстанавливающих агентов сэндвичевых производных переходных металлов привело к получению как гомо-, так и гетероспиновых солей обсуждаемых АР. Так, восстановлением бис(тиадиазола) **9** металлоценами CoCp_2 и CrCp^*_2 синтезированы гомо- и гетероспиновая соли, соответственно (схема 13), охарактеризованные РСА. Магнитные измерения и квантово-химические расчеты показали, что в магнитной структуре солей доминируют АФ взаимодействия. Температура Кюри-Вейса равна -10 и -2 K , соответственно [94, 95].

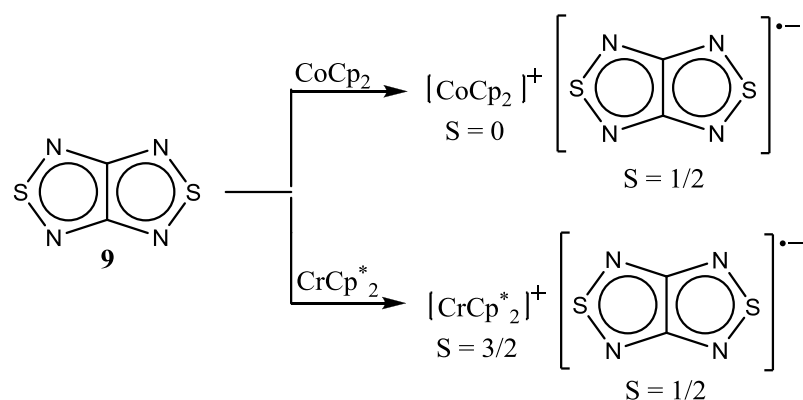


Схема 13. Синтез гомо- и гетероспиновых солей АР бис(тиадиазола) **9** с металлоценовыми катионами.

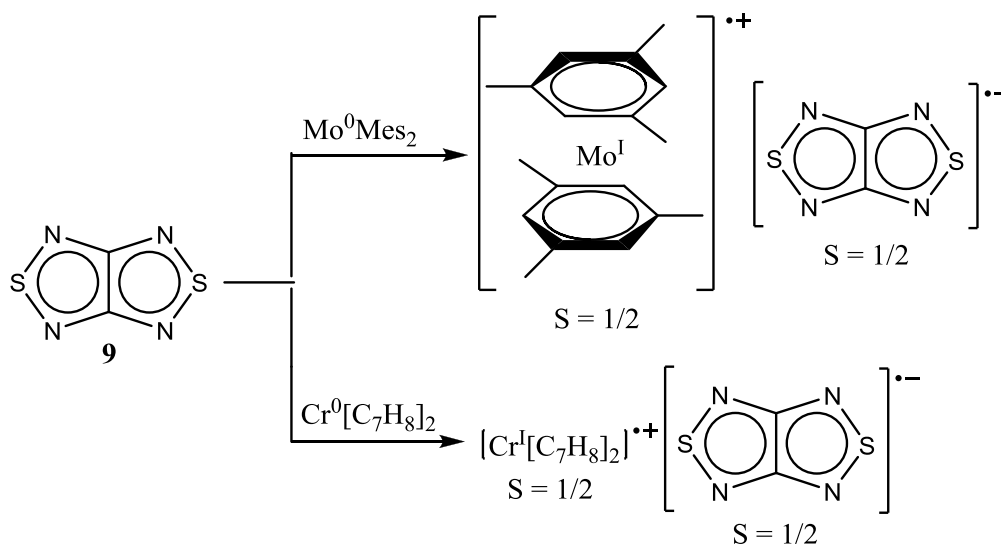


Схема 14. Синтез гетероспиновых солей АР *бис*(тиадиазола) **9** с катионами *бис*(арен)металлов.

При восстановлении соединения **9** *бис*(ареновыми) производными металлов – *бис*(толуол)хромом и *бис*(мезитилен)молибденом получены гетероспиновые соли (схема 14), структура которых подтверждена РСА. По данным магнитометрии и квантово-химических расчетов в магнитной структуре солей преобладают АФ взаимодействия – их температуры Кюри-Вейса равны -7K и -31K для солей с *бис*(толуол)хромом и *бис*(мезитилен)молибденом, соответственно. Такое различие в значениях для аналогичных по структуре веществ может быть обусловлено вкладом СОВ, которое сильнее в случае молибденовой соли [96, 97].

Взаимодействие *бис*(тиадиазола) **9** с TDAE привело к АР соли (схема 15), которая парамагнитна в растворе, но диамагнитна в кристаллическом состоянии. По данным РСА, в кристаллическом состоянии АР формируют centrosymmetric π -димеры с межплоскостным расстоянием $3.245\text{ \AA}$, что значительно меньше суммы ВдВ радиусов двух атомов серы $3.48\text{--}3.58\text{ \AA}$, в растворе эти димеры диссоциируют на индивидуальные АР. По данным расчетов методами CASSCF наибольший вклад в основное состояние π -димеров вносит конфигурация с закрытой электронной оболочкой, хотя вклад синглетного бирадикального состояния также имеет место [98].

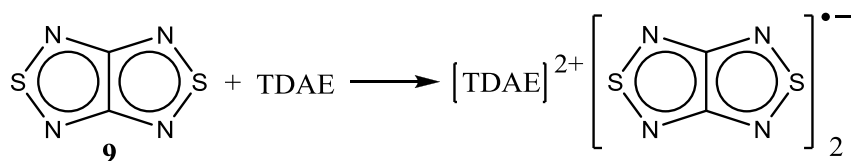


Схема 15. Синтез гомоспиновой соли *бис*(тиадиазола) **9** с дикатионом $[\text{TDAE}]^{2+}$.

Химические свойства АР 1,2,5-халькогенадиазолов практически не изучались. АР бис(тиадиазола) **9** гидролизуется с образованием редкого тритионатного дианиона $[\text{S}(\text{SO}_3)_2]^{2-}$ [99].

1.2. Использование методов DFT для оценки свойств 1,2,5-халькогенадиазолов

Методы DFT широко используются для расчетов характеристик электронной структуры молекул, сродства к электрону (СЭ) и энергии ионизации (ЭИ), термодинамики химических реакций (например, комплексообразования), спектральных свойств (например, ЭСП и параметров ЭПР спектров) и т.д. В теории функционала плотности (DFT) энергия основного состояния системы взаимодействующих электронов в заданном внешнем поле (например, поле ядер) является однозначным функционалом электронной плотности. Популярность методов DFT – следствие сочетания высокой точности результатов, получаемых при их использовании, с умеренными требованиями к вычислительным ресурсам, что позволяет проводить расчеты даже для достаточно больших молекул (до сотен атомов) за приемлемое время.

Расчеты термодинамики и кинетики химических процессов требуют точности 1 ккал·моль⁻¹ и меньше (0.1-0.2 ккал·моль⁻¹ для относительной энергии конформеров) [100]. Эта точность вполне достижима в рамках оригинальной DFT Кона-Шэма. В теории Кона-Шэма энергия, как функционал электронной плотности имеет вид:

$$E[\rho(\vec{r})] = \int v(\vec{r})\rho(\vec{r}) d\vec{r} + \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + T_s[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})].$$

Первый член – это энергия взаимодействия электронов с полем, второй член – это классическая часть электрон-электронного отталкивания, третий член – это кинетическая энергия некой модельной системы невзаимодействующих электронов с той же электронной плотностью, что и реальная система. Последний член – это обменно-корреляционный функционал. Теория функционала плотности является точной, если известен точный вид обменно-корреляционного функционала.

Однако, точный вид этого функционала неизвестен, поэтому приходится пользоваться приближенными обменно-корреляционными функционалами. Число существующих обменно-корреляционных функционалов огромно и большинство из них обладают теми или иными недостатками. Самый яркий пример – ошибка делокализации в многоэлектронных системах (self-interaction error) и не вполне адекватное описание дисперсионных взаимодействий. К тому же, многие функционалы специализированы под определенные задачи, что делает оптимальный выбор функционала достаточно сложным.

В этих условиях сравнительный анализ функционалов принципиально важен для понимания адекватности и эффективности конкретного расчетного метода.

Основные используемые в настоящее время типы функционалов включают: функционалы приближения локальной плотности (**LDA**), зависящие только от электронной плотности; функционалы обобщенного градиентного приближения (**GGA**), функционалы которых в явном виде зависят не только от электронной плотности, но и от ее производных. Позднее в обменно-корреляционный функционал были включены члены, зависящие от второй производной (лапласиана) электронной плотности, это так называемые методы meta-GGA. Кроме того, существуют еще гибридные и дважды гибридные функционалы. В случае гибридных функционалов, обменный функционал представляет собой сумму двух членов, один из которых – это сумма обменных интегралов теории Хартри-Фока, рассчитанных с использованием орбиталей Кона-Шэма. В случае дважды гибридных функционалов, кроме включения в обменный функционал прямого ХФ обмена, корреляционный функционал также состоит из двух частей, одна из которых вычисляется по теории возмущений второго порядка (MP2).

Тестирование 47 функционалов на точность расчетов свойств основного состояния, энергетики реакций и невалентных взаимодействий показало, что при анализе по набору GMTKN30 (содержащему 1218 одноточечных вычислений и 841 точек с данными относительных энергий, включающих ЭА, СЭ, ЭИ, энергии реакций и невалентных взаимодействий) наиболее точными среди функционалов GGA являются B97-D3 и revPBE-D3, а функционалы meta-GGA не обладают преимуществами перед GGA. Для расчетов невалентных взаимодействий подходят функционалы GGA, если нет возможности использовать дважды гибридные функционалы. Среди гибридных функционалов лучшим оказался PW6B95-D3, в то время как широко используемые BNLYP-D3, B3LYP-D3 и BMK-D3 во многих случаях дали самые худшие результаты. В целом показано, что взвешенное общее среднее абсолютное отклонение уменьшается при переходе от функционалов приближения локальной плотности к дважды гибридным функционалам. Среди последних лучшим является функционал DSD-BLYP-D3 с квадрупольным базисом, за которым следует PWPB95-D3 [100].

Сравнение результатов расчетов по части набора GMTKN30, включающей реакции, с применением функционалов B3LYP-NL, PW6B95-D3, PBE0-D3, ω B97X-D3, ω B97X-V, DSD-PBEP86-D3, PWPB95-D3, PBE0-DH, M06-2X и B3LYP с общим для всех базисом def2-QZVP показало, что наиболее точные и устойчивые результаты достигаются с PWPB95-D3 и DSD-PBEP86-D3. Для них по всем поднаборам получены наименьшие значения среднего абсолютного отклонения и максимального абсолютного отклонения (1.6-2.5 ккал·моль⁻¹ и

13-25 ккал·моль⁻¹, соответственно). Функционал B3LYP ожидаемо оказался наименее точным, как альтернатива на том же уровне сложности и эмпиризма предложен PW6B95-D3, дающий в большинстве случаев лучшие результаты [101].

Для химии и физики больших систем важен учет дисперсионных взаимодействий. Как уже сказано, практически все функционалы учитывают их не вполне удовлетворительно. Эмпирическая дисперсионная коррекция Гримме (D3) – надежный метод учета этой ошибки. Он тщательно протестирован и успешно применен к тысячам различных систем с меж- и внутримолекулярными взаимодействиями, варьирующихся от димеров в газовой фазе до листов графена. Все необходимые входные параметры рассчитываются методами KS-DFT/TDDFT с применением расширенных базисных наборов АО. Используются только структурные данные, информация о связанности атомов не требуется, все вычисляется исключительно из декартовых координат и атомных номеров. Концептуальное преимущество метода, отвечающее за его высокую точность – использование дисперсионных коэффициентов, зависящих от координационного числа структуры и основанных на точных вычислениях TD-DFT из первых принципов. Самый серьезный недостаток метода состоит в том, что коррекция не зависит от, и не влияет на, электронную структуру. Это, однако, не важно для большинства практических применений – точность расчетов находится обычно в пределах 10% от точности расчетов методом CCSD(T) [102].

При расчетах методами DFT энергии межатомных или межмолекулярных взаимодействий, равные разности энергий конечного и начального состояний системы АВ и А + В, соответственно, необходимо учитывать суперпозиционную ошибку базиса (BSSE). Данная ошибка возникает из-за того, что набор базисных функций системы АВ существенно больше, чем базисный набор отдельных компонентов А и В. Эта ошибка приводит к завышенным значениям энергии взаимодействия вследствие занижения энергии АВ. Учет ошибки можно провести с помощью расчета энергии отдельных компонентов с базисными функциями АВ (counterpoise method, **CP**) [103]. В простом случае они включают в себя функции, локализованные на атомных центрах соседних компонентов. При этом заряд ядра принимается равным нулю (т.н. призрачные орбитали). Для больших систем локализация призрачных орбиталей становится проблематичной, так как при взаимодействии может изменяться геометрия системы. Решением является разделение процесса образования АВ на два этапа: деформацию А и В из их равновесной геометрии в геометрию, принимаемую в АВ; и следующее за этим образование АВ из компонентов с измененной геометрией. В этом случае скорректированная энергия взаимодействия будет равна [103]:

$$\Delta E_{\text{вз}} = E(\text{AB}, r_{\text{к}})^{\text{AB}} - E(\text{A}, r_{\text{к}})^{\text{AB}} - E(\text{B}, r_{\text{к}})^{\text{AB}} + E_{\text{деф}},$$

$$E_{\text{деф}} = [E(\text{A}, r_{\text{к}})^{\text{A}} - E(\text{A}, r_{\text{н}})^{\text{A}}] + [E(\text{B}, r_{\text{к}})^{\text{B}} - E(\text{B}, r_{\text{н}})^{\text{B}}],$$

где $r_{\text{к}}$ соответствует геометрии комплекса, $r_{\text{н}}$ – начальной геометрии компонентов, верхние индексы относятся к базисному набору функций.

Метод зависящей от времени DFT (**TD-DFT**) – эффективное средство оценки свойств электронно-возбужденных состояний, он является приемлемым компромиссом между точностью и временем расчетов. Однако, получаемые результаты кардинально зависят от функционала, что делает его выбор критически важным [104]. Известно большое количество тестов функционалов на различное применение. Общий вывод из них состоит в том, что нет единого функционала, который бы одинаково хорошо описывал все типы электронных возбуждений. Большое количество короткодействующих обменных функционалов не способно корректно описать обменное взаимодействие на больших расстояниях. Это приводит к тому, что многие функционалы непригодны для описания поляризуемости сопряженных систем и электронных переходов с переносом заряда [105].

Хорошим выбором для описания возбуждений, связанных с переносом заряда и взаимодействий на больших расстояниях, является функционал M06-HF, который включает 100% Харти-Фоковского (**ХФ**) обмена. Он, однако, дает большую ошибку для валентных возбуждений, значительно переоценивая энергии $\pi \rightarrow \pi^*$ переходов [105-108]. Несмотря на это, функционал M06-HF весьма интересен тем, что сочетает полный ХФ обмен с корреляционным функционалом, полностью свободным от само-взаимодействия (self interaction). Этот функционал не подходит для соединений переходных металлов и, в целом, менее точен, чем M06 и M06-2X, в случае соединений непереходных (main-group) элементов, демонстрируя, однако, наименьшее среднее отклонение при тестировании на воспроизведение свойств КПЗ [109].

Сравнение функционалов семейства M06 и B3LYP в аспекте предсказания полос переноса заряда в ЭСП комплексов TCNE и замещенных индолов показало, что B3LYP не описывает перенос заряда, хотя и указывает на некоторое межмолекулярное взаимодействие между индолом и TCNE в основном состоянии. Функционалы M06 воспроизвели полосу переноса заряда с относительно хорошей точностью, лучше всего – M06-2X (рисунок 1), переоценивший энергии перехода на 0.07-0.5 эВ, в то время как M06-HF на 0.4-1.1 эВ [110].

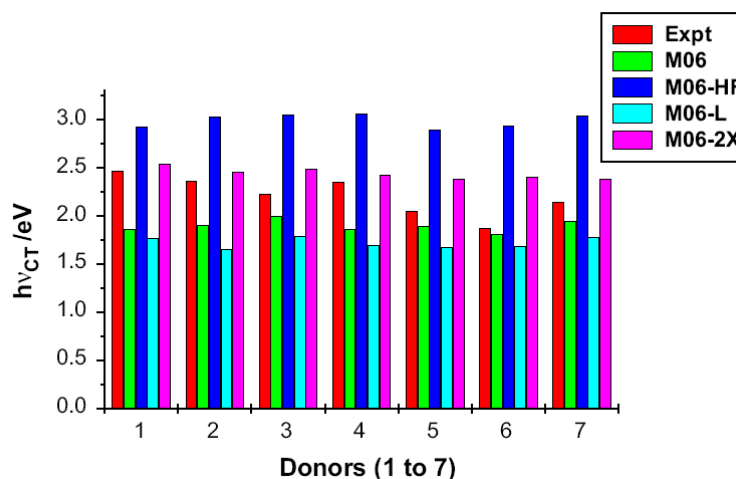


Рисунок 1. Сравнение рассчитанных и экспериментальных энергий полос переноса заряда для комплексов TCNE и индола (1), 1-метилиндола (2), 2-метилиндола (3), 3-метилиндола (4), 1,2-диметилиндола (5), 2,3-диметилиндола (6) и 1,5-диметилиндола (7) [110].

Показано, что рассчитанные энергии ВЗМО и НВМО (и, соответственно, их разность) TTF и TCNQ линейно зависят от величины ХФ обмена в функционале (рисунок 2). В пределе большого разделения зарядов, разность энергий ВЗМО и НВМО для КПЗ должна стремиться к разности между ЭИ TTF и СЭ TCNQ. В случае полу-локальных функционалов разность энергий ВЗМО и НВМО намного ниже этого предельного значения, тогда как ХФ расчеты дают слишком большие величины. Сравнение экспериментальных и рассчитанных с различными функционалами величин разности ЭИ TTF и СЭ TCNQ (3.9 эВ) показало, что M06-HF и ω B97X ($\omega = 0.3$) обеспечивают достоверные результаты [111].

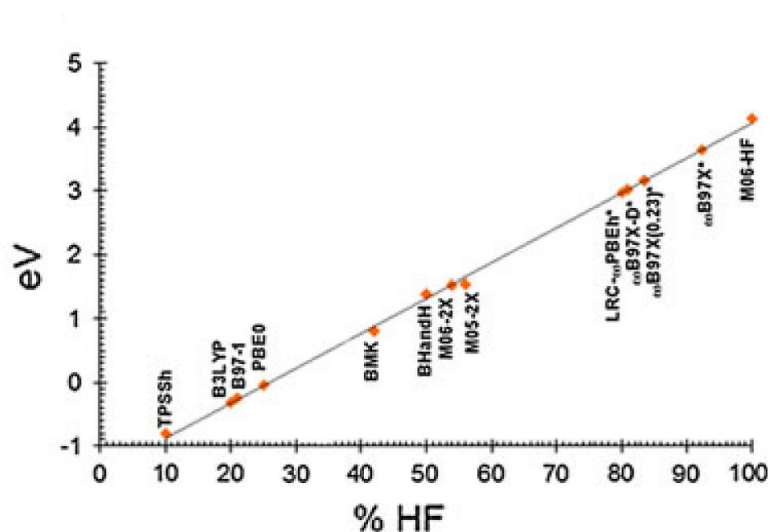


Рисунок 2. Зависимость разницы $E(\text{ВЗМО}_{\text{TTF}}) - E(\text{НВМО}_{\text{TCNQ}})$, рассчитанной с различными функционалами для отдельных молекул, от вклада ХФ обмена [111].

Методы квантовой химии активно используются и для анализа и понимания природы химических связей. Подходы к такому анализу могут быть разделены на три группы: 1) расчеты дескрипторов связывания в реальном пространстве (квантовая теория Бейдера атомов в молекулах, **QTAIM**) и анализ локализации электронов (electron localizability indicator, **ELI**); 2) расчеты орбитальных дескрипторов (натуральные орбитали связи – natural bond orbitals, **NBO**) и расчеты свойств связей методом валентных связей (valence bonds, **VB**); 3) анализ разложения энергии (energy decomposition analysis, **EDA**).

В QTAIM анализируется топология электронной плотности. Природа связывания анализируется, исходя из значений электронной плотности и ее второй производной, Лапласиана $\nabla^2\rho(r)$, в седловых точках поверхности электронной плотности – критических точках связывания. Первая величина часто коррелирует с прочностью связи, вторая может быть связана с ковалентностью или ионностью связи [112]. Отрицательные значения Лапласиана указывают на концентрацию электронного заряда валентной оболочки (valence shell charge concentrations), а положительные – на его уменьшение (valence shell charge depletions) [113, 114]. Таким образом, отрицательные значения Лапласиана в критических точках связывания указывают на ковалентное связывание, а положительные – на ионное. Плотность кинетической и потенциальной энергии в критических точках связывания, G_{bcp} и V_{bcp} , также являются дескрипторами, позволяющими разделить ионные и ковалентные взаимодействия. Их сумма, т.е. плотность полной энергии H_{bcp} , отрицательна в случае ковалентных взаимодействий и положительна, если связывание определяется исключительно электростатическим взаимодействием [115]. При этом H_{bcp} может быть отрицательна, хотя Лапласиан положителен, что следует учитывать при анализе химической связи [116].

Индикатор локализации электрона ELI, который рассчитывается из свойств молекулярной волновой функции, является скалярным полем, описывающим распределение электронов: электроны локализуются в областях с большим значением ELI [117, 118]. Точки, соответствующие локальным максимумам, называют аттракторами. Бассейн аттрактора – область пространства, ограниченная поверхностью нулевого потока вектора градиента скалярной функции. Выделяют различные типы бассейнов ELI: островные, окружающие ядро атома и состоящие из электронов внутренних оболочек, и валентные, образованные электронами валентной оболочки. Валентные бассейны характеризуется синаптичностью – числом островных бассейнов, с которыми они контактируют [119]. Моносинаптические бассейны определяют наличие неподеленных электронных пар (НЭП), дисинаптические – двухцентровой связи. Интегрирование электронной плотности внутри этих бассейнов дает среднюю электронную заселенность.

Пространственное расположение, форма и заселенность валентных бассейнов позволяет определить тип взаимодействия между атомами, однако это представляет собой объект отдельного рассмотрения.

Натуральные орбитали связи (natural bond orbitals, **NBO**) являются локализованными орбиталями льюисовского и нельюисовского типа, вычисляемыми по принципу максимальной электронной плотности [120]. Первые могут быть соотнесены с классическими льюисовскими структурами (химические связи и НЭП), тогда как вторые простого соответствия не имеют, поскольку относятся, например, к валентными анти-связывающим или ридберговым орбиталям. Если связывание в молекуле локализовано и в системе нет значительного резонанса, то точная волновая функция может быть успешно аппроксимирована только NBO льюисовского типа. В случае полностью локализованного связывания, заселенность NBO льюисовского типа составляет 2, а нельюисовского – 0. Однако, NBO нельюисовского типа могут служить акцепторными орбиталями при гиперконъюгации. В итоге, это приводит к перераспределению заселенности в сторону NBO не-люисовского типа. В целом, анализ NBO позволяет качественно и количественно охарактеризовать гиперконъюгацию через электронную заселенность орбиталей донора и акцептора и энергию делокализации. Метод NBO также позволяет определить натуральные атомные заряды и поляризацию связи, определяемую коэффициентами поляризации, связанными с весами натуральных гибридных орбиталей атомов, формирующих связь [121].

В методе валентных связей волновая функция химической связи представляет собой линейную комбинацию волновых функций, каждая из которых может быть соотнесена с льюисовской формулой. Полная волновая функция химической связи обычно включает более чем одну волновую функцию. Можно рассчитать вклад ковалентной или ионной составляющих в полную волновую функцию, что позволяет оценить ковалентные или ионные резонансные энергии и, в сравнении с полной энергией связи, определить степень ковалентности/ионности связи [122].

Анализ разложения энергии (energy decomposition analysis, **EDA**) заключается в представлении энергии взаимодействия в виде физически значимых составляющих. Он требует выбора двух молекулярных фрагментов, образующих связь, например, фрагментов А и В в основном состоянии (ψ_A^o , E_A^o , ψ_B^o , E_B^o), формирующих молекулу АВ (ψ_{AB} , E_{AB}) [123-125]. Метод EDA рассматривает значение энергии ΔE_{int} , являющееся разностью энергии молекулы АВ (E_{AB}) и энергий фрагментов А и В, имеющих ту же геометрию и электронные состояния (ψ_A , E_A , ψ_B , E_B), которые они имеют в молекуле АВ:

$$\Delta E_{\text{int}} = E_{AB} - E_A - E_B$$

Энергия, затрачиваемая на деформацию и электронное возбуждение фрагментов А и В, обозначается как подготовительная энергия, ΔE_{prep} :

$$\Delta E_{\text{prep}} = (E_A - E^\circ_A) + (E_B - E^\circ_B)$$

Исходя из этих выражений, сумма этих двух энергий равна энергии разрыва связи с обратным знаком:

$$D = -(\Delta E_{\text{prep}} + \Delta E_{\text{int}})$$

В рамках EDA образование химической связи происходит между подготовленными фрагментами А и В, формирующими молекулу АВ ($\psi_A\psi_B$, E°_{AB}). Энергия взаимодействия между замороженными электронными плотностями фрагментов А и В, имеющими равновесную геометрию молекулы АВ, ΔE_{elstat} , описывается квазиклассическим кулоновским потенциалом. После сближения фрагментов и образования молекулы, ее волновая функция $\psi_A\psi_B$, которая является нормированной, но нарушает принцип Паули, антисимметризуется и перенормируется, что приводит к состоянию ψ° , E° . Разница энергий E°_{AB} и E° называется отталкиванием Паули, ΔE_{Pauli} . Последней стадией является релаксация ψ° , приводящая к молекуле АВ (ψ_{AB} , E_{AB}). В ходе этого происходит смешивание орбиталей, понижающее энергию и называемое орбитальным взаимодействием, ΔE_{orb} . Из энергий этих стадий складывается полная энергия взаимодействия, ΔE_{int} :

$$\Delta E_{\text{int}} = \Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{Pauli}} + \Delta E_{\text{orb}}$$

1.3. Заключение

Обзор литературы показывает, что халькоген-азотные соединения привлекают большое внимание исследователей. При этом 1,2,3-дихалькогеназолы представляют собой наименее изученный подкласс соединений. Для них получены нейтральные и положительно заряженные радикалы, при этом нейтральные бензо- и азиноаннелированные 1,2,3-дихалькогеназолилы проявляют магнитные свойства, которыми возможно управлять с помощью внешних параметров (температура, давление и т.д.). АР данного класса соединений до данной работы получены не были.

1,2,5-Халькогенадиазолы, напротив, являются широко исследованным подклассом, привлекающим к себе внимание, в основном, своим положительным СЭ, которое обеспечивает акцепторные свойства этого подкласса соединений. При этом, величина СЭ может варьироваться путем введения заместителей и аннелирования гетероциклов. Это свойство нашло применение в органической электронике: получено большое количество сополимеров производных 2,1,3-бензотиа- и селенадиазолов с донорами электронов, которые применяются в OLED, органических полевых транзисторах, и органической

фотовольтаике. Электрическая проводимость некоторых материалов достигает уровня проводимости неорганических полупроводников.

В процессах, включающих перенос электрона, в зависимости от соотношения СЭ 1,2,5-халькогенадиазола и ПИ и химической природы используемого донора, можно ожидать как частичный перенос электрона, приводящий к нейтральным и отрицательно заряженным КПЗ, так и полный перенос электрона, приводящий к АР.

В литературе имеется большое количество исследований, посвященных изучению свойств КПЗ на основе органических соединений. Начало данных работ положено получением в 1974 году первого проводящего органического кристалла – комплекса ТТФ и TCNQ. После чего начался поиск подходящих пар доноров и акцепторов. В подавляющем большинстве работ в качестве акцепторов выступали TCNQ и бензохиноновые фрагменты, в том числе аннелированные с 1,2,5-халькогенадиазолами. Сами же замещенные 1,2,5-халькогенадиазолы практически не исследовали как возможные акцепторы для КПЗ.

АР 1,2,5-халькогенадиазолов, известны уже давно, однако все работы по выделению и характеристике солей этих АР представлены работами наших коллег и только открывают широкий спектр возможностей синтеза новых гетероспиновых солей с комплексами переходных металлов. Наша работа расширяет уже известный набор солей на класс бензо-аннелированных 1,2,5-халькогенадиазолов.

Почти нет работ без обоснования и объяснения результатов с помощью квантово-химических расчетов. Расчеты позволяют детально разобраться в свойствах и процессах на молекулярном уровне, получить данные, которые трудно, а иногда и невозможно, определить экспериментально. Объекты данного исследования – соединения с нулевым спином или радикалы и ион-радикалы – не требуют применения сложных много-конфигурационных расчетов. Их свойства хорошо воспроизводятся и предсказываются методами DFT, однако, необходим корректный выбор конкретного функционала, наиболее адекватно, описывающего конкретные свойства.

В данной работе был использован анализ электронной структуры исследованных соединений методом QTAIM, так как он позволяет получить уникальную информацию о природу связывания, ковалентности/ионности образуемых связей, сравнить силу связывания в разных комплексах.

2. Экспериментальная часть

2.1. Методики экспериментальных исследований: рентгеноструктурный анализ, элементный анализ, масс-спектрометрия и спектроскопические методы

Рентгеноструктурный анализ (РСА) сольвата соединения **21** с ТГФ и комплекса с переносом заряда (КПЗ) **47** был выполнен доктором Энно Лорком (Dr. Enno Lork; Бременский университет, ФРГ). Кристаллографические данные были получены при 173К на дифрактометрах STOE IPDS 1 и Bruker Venture D8 (Mo-K α излучение, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$).

РСА соединений **34-39** был выполнен профессором Йенсом Бекманном (Prof. Dr. Jens Beckmann; Бременский университет, ФРГ). Кристаллографические данные были получены при 173К на дифрактометрах Bruker APEX DUO и Bruker Venture D8 (Mo-K α излучение, $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$).

РСА соединения **22, 40, 45, 46, 48** выполнен д.х.н. И.Ю. Багрянской в НИОХ СО РАН. Кристаллографические данные были получены при 200К на дифрактометре Bruker Карра Арех II CCD (Mo-K α излучение, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$).

Используя Olex2 [126], структуры были расшифрованы по программе ShelXS и уточнены по программе ShelXL [127] с применением метода наименьших квадратов. Для уточнения структуры соединения **48**, которое содержит разупорядоченную сольватную молекулу толуола, использовалась программа PLATON SQUEEZE [128].

Т а б л и ц а 1.

Кристаллографические параметры полученных соединений

Номер соединения	Пространственная группа	a, b, c ($\text{\AA}$)	α, β, γ ($^\circ$)	R-фактор ($I > 2\sigma(I)$)
21	<i>C2/m</i>	15.349(5), 6.7681(14), 10.680(2)	90.00, 95.74(4), 90.00	0.0465
22	<i>P2₁/c</i>	6.5299(2), 8.3748(3), 18.7370(7)	90.00, 98.034(1), 90.00	0.0357
34	<i>P2₁/c</i>	11.9699(18), 6.6012(9), 14.7929(17)	90.00, 96.120(5), 90.00	0.0352
35	<i>P-1</i>	9.5242(10), 9.6317(9), 13.8664(12)	70.541(3), 87.977(3), 65.783(3)	0.0268
36	<i>P2₁/c</i>	8.1087(4), 14.1083(7), 7.6878(4)	90.00, 97.844(2), 90.00	0.0372
37	<i>P2₁/c</i>	8.2871(5), 14.4317(11), 7.8642(6)	90.00, 99.817(4), 90.00	0.0453
38	<i>P2₁/n</i>	10.0290(3), 22.4075(6), 18.7178(5)	90.00, 102.318(1), 90.00	0.0204

39-2ТГФ	$P_{21/c}$	9.6462(5), 27.0847(15), 13.6595(8)	90.00, 104.641(2), 90.00	0.0562
40	$P-1$	7.4742(2), 8.3487(3), 118518(4)	82.880(2), 79.480(2), 69.068(1)	0.0360
45	$P_{21/n}$	7.1714(3), 13.8669(6), 14.6026(7)	90.00, 102.148(2), 90.00	0.0407
46	$P_{21/c}$	13.3784(3), 23.4746(7), 7.3072(2)	90.00, 93.636(1), 90.00	0.0334
47	$P_{21/c}$	6.5111(2), 23.5753(7), 15.8810(5)	90.00, 94.484(1), 90.00	0.0291
48-толуол	$R-3$	38.8802(16), 38.8802(16), 8.2905(4)	90.00, 90.00, 120(00)	0.0371

Масс-спектры высокого разрешения (электронный удар, 70 эВ) зарегистрированы на масс-спектрометре Thermo Electron Corporation DFS в Лаборатории физических методов исследования НИОХ СО РАН.

Спектры ЭПР зарегистрированы к.х.н. И.Г. Иртеговой (НИОХ СО РАН).

ЭПР спектры электрохимически сгенерированного АР соединения **21** и АР полученного при химическом восстановлении **21** в растворе были зарегистрированы на спектрометре ELEXSYS-II E500/540 (мощность микроволнового излучения 10 мВт, частота модуляции 100 КГц, амплитуда модуляции 0.005 мТ). Измерения ЭПР спектров электрохимически сгенерированного АР проводили с использованием стандартной ячейки с платиновым рабочим электродом для ЭПР-измерений в анаэробных условиях. ЭПР спектры поликристаллических образцов АР соли были зарегистрированы на спектрометре Bruker ESP-300 (мощность микроволнового излучения 265 мВт, частота модуляции 100 КГц, амплитуда модуляции 0.007 мТ). Математическая реконструкция экспериментальных спектров проведена при помощи программы Winsim 32 [129].

ЭПР спектры электрохимически сгенерированного АР соединения **22** ($C = 0.73$ ммоль в ДМФА) были зарегистрированы на спектрометре ELEXSYS-II E500/540 (мощность микроволнового излучения 10 мВт, частота модуляции 100 КГц, амплитуда модуляции 0.005 мТ) с использованием стандартной ячейки с платиновым рабочим электродом для ЭПР-измерений в анаэробных условиях. Математическая реконструкция экспериментальных спектров проведена при помощи программы Winsim 2002, используя алгоритм *Simplex* для многопараметровой оптимизации значений констант СТВ и ширины линий. Точность расчета значений констант СТВ составила 0.001 мТ. Стандартное уравнение резонанса было использовано для оценки значения g- фактора из значений резонансной частоты и центрального значения магнитного поля.

ЭПР спектры комплекса **45** регистрировали для образцов, представляющих собой тщательно растертые поликристаллы соединения **45** в смеси с $BaSO_4$, при комнатной

температуре на спектрометре Bruker EMX (мощность микроволнового излучения 0.5 мВт, частота модуляции 100 КГц, амплитуда модуляции 0.5 мТ).

ЭПР спектры AP солей **34**, **35** и электрохимически сгенерированного AP соединения **33** были зарегистрированы на спектрометре ELEXSYS-II E500/540 (мощность микроволнового излучения 20 мВт, частота модуляции 100 КГц, амплитуда модуляции 0.006 мТ), оснащенном цилиндрическим резонатором ER4119HS. Математическая реконструкция экспериментальных спектров проведена при помощи программы Winsim 2002, используя алгоритм *Simplex* для многопараметровой оптимизации значений констант СТВ и ширины линий. Точность расчета значений констант СТВ составила 0.001 мТ. Прямоугольный сдвоенный резонатор ER4105DR с 2,2-дифенил-1-пикрилгидразилом ($g=2.0036$) в качестве стандарта был использован для измерения g -факторов AP **32**^{•-} и **33**^{•-}.

Электронные спектры поглощения растворов всех синтезированных соединений регистрировали на спектрофотометре Shimadzu UV-2401PC.

Диффузные спектры отражения были зарегистрированы в лаборатории ИНХ СО РАН с использованием спектрофотометра Shimadzu UV-3101 PL. Образцы готовили тщательным перемешиванием путем растирания смеси поликристаллов изучаемых соединений с порошком BaSO₄, который был использован также в качестве стандарта. Молярное содержание исследуемых соединений в смеси контролировалось и было близко к 0.02 мольной доли. Спектральная зависимость коэффициента диффузного отражения была конвертирована в спектры с помощью функции Кубелки-Мунка [130].

Элементный анализ синтезированных соединений проведен с помощью CHNS анализатора Euro EA 3000 в Лаборатории микроанализа НИОХ СО РАН.

Хромато-масс-спектрометрия растворов в ацетонитриле была проведена на спектрометрах Agilent 6890N и Agilent 5973N. Жидкостная хроматография с последующей масс-спектрометрией в электроспрее была проведена с помощью гибридного квадрупольного времяпролетного спектрометра Bruker Customer microOTOF-Q, оснащенного источником ионизации. В качестве осушающего газа использовался азот при температуре 190°C и скорости потока 4 л·мин⁻¹. Давление в распылителе было установлено равным 1 бар. Все масс-спектры были зарегистрированы в Лаборатории физических методов исследования НИОХ СО РАН.

Спектры ЯМР ¹H раствора соединения **48** в [D₆]ДМСО зарегистрированы в Лаборатории физических методов исследования НИОХ СО РАН на спектрометре Bruker DRX-500 на частоте 500.13 МГц, стандарт TMS.

ИК спектры синтезированных соединений были зарегистрированы в таблетках KBr на спектрометрах Bruker Tensor 27 или Simex FT-801.

2.2. Электрохимическая генерация анион-радикалов

Электрохимическая генерация АР **27** из нейтрального предшественника **21** проведена при 298К в растворе в ацетонитриле ($C = 10^{-3}$ М, вспомогательный электролит 0.1 М Et_4NClO_4) на потенциостате PG 310 USB (НЕКА Elektronik) с платиновым электродом ($S = 0.08 \text{ см}^2$) в атмосфере аргона в стандартной ячейке для измерения спектров ЭПР в отсутствие кислорода. Скорость развертки потенциала варьировалась в интервале от 0.01 до 5.0 В/с, все величины потенциалов восстановления приведены относительно НКЭ. Эксперименты проведены к.х.н. Н.В. Васильевой (НИОХ СО РАН).

Электрохимическая генерация АР соединения **22** проведена при 298К в растворе в ацетонитриле ($C \leq 5 \cdot 10^{-3}$ М, вспомогательный электролит 0.1 М Et_4NClO_4) на потенциостате PG 310 USB (НЕКА Elektronik) с платиновым электродом ($S = 0.15 \text{ см}^2$) в атмосфере аргона в стандартной ячейке для измерения спектров ЭПР в отсутствие кислорода. Скорость развертки потенциала варьировалась от 0.01 до 5.0 В/с, величины потенциалов восстановления приведены относительно НКЭ. Эксперименты проведены к.х.н. Н.В. Васильевой (НИОХ СО РАН).

Электрохимическая генерация АР соединений **32** и **33** проведена при 295К в растворе ТГФ ($C = 2 \cdot 10^{-3}$ М, вспомогательный электролит 0.1 М $\text{n-Bu}_4\text{NPF}_6$) на потенциостате PGSTAT302N (Metrohm Autolab) в атмосфере аргона. Измерения проведены в стандартной стеклянной ячейке с объемом раствора 5 мл, с использованием трех электродной схемы. Стационарный платиновый сферический электрод ($S = 0.064 \text{ см}^2$) был использован в качестве рабочего электрода, платиновая спираль использовалась в качестве вспомогательного электрода. Скорость развертки потенциала варьировалась от 0.1 до 2.0 В/с, величины потенциалов восстановления приведены относительно НКЭ, который был подсоединен к ячейке через мембранный мостик с раствором вспомогательного электролита в ТГФ. Эксперименты проведены д.х.н. Л.А. Шундриным (НИОХ СО РАН).

2.3. Методика квантовохимических расчетов

При расчете адиабатического сродства к электрону и потенциалов ионизации исследуемых соединений оптимизацию геометрии исходных соединений и их анион- или катион-радикалов (АР и КР), соответственно, проводили методом (U)B3LYP/6-31+G(d) [131, 132a] в газе.

Расчет констант СТВ и g-фактора для АР был проведен в приближении UB3LYP/6-31+G(d). В случае АР **33**^{•-} для расчета констант СТВ и g-фактора были проведены

полноэлектронные расчеты со скалярным релятивистским гамильтонианом DKH2 [133] (DKH2-UB3LYP) с релятивистскими базисными наборами DKH-def2-tzvp для атомов C, H, N и SARS-DKH-def2-tzvp для атома Te [134].

Оптимизация геометрий исходных соединений и их комплексов была проведена методом теории функционала плотности с функционалом B97-D3 и базисом def2-tzvp [138, 135, 136], для атома теллура, для которого велики релятивистские эффекты, использовали базис с эффективным остовным потенциалом (ECP). Используемый функционал содержал члены, отвечающие дисперсионным взаимодействиям, что важно и необходимо для корректного расчета энергии образования слабых комплексов [137]. Для учета ошибки суперпозиции базисов, BSSE, что важно при расчете энергетике слабых комплексов, использовали полуэмпирическую геометрическую уравнивающую (geometrical counterpoise gCP) схему Грима [138]. Влияние растворителя на геометрию учитывали путем использования континуальной модели растворителя COSMO [139]. Для ускорения расчетов была использована RI аппроксимация рассчитываемых интегралов [140].

При расчете свойств стационарных точек на ППЭ некоторых путей превращения AP и реакции образования соединения **48**, оптимизацию геометрии проводили методом B97-D3/def2-tzvp с учетом растворителя по модели COSMO. Два интермедиата реакции образования соединения **48**, образующихся в ходе внутримолекулярной миграции атома водорода, оказались бирадикальными частицами. Для них проводили оптимизацию в триплетном состоянии и оценивали синглет-триплетное расщепление методом неограниченной по спину теории нарушенной симметрии (broken-symmetry, BS [132b]) в варианте BS-UB97/def2-tzvp по формуле

$$\Delta E_{ST} = -\frac{2(E_{HS}-E_{LS})}{\langle S^2 \rangle_{HS}-\langle S^2 \rangle_{LS}},$$

где E_{HS} и $\langle S^2 \rangle_{HS}$ – энергия и квадрат спина в высокоспиновом (триплетном) состоянии, E_{LS} и $\langle S^2 \rangle_{LS}$ – энергия и квадрат спина в низкоспиновом (синглетном) состоянии нарушенной симметрии.

Энергия связывающего взаимодействия E_b в анионных Д-А комплексах $[33-\text{Te}_2]^{2-}$ была рассчитана как разница между электронной энергией комплекса $[33-\text{Te}_2]^{2-}$, E_{DA} и суммой электронных энергий гетероцикла **33**, E_{het} , и дианиона $[\text{Te}_2]^{2-}$, E_{dan} , с поправкой на ошибку суперпозиции базисов, BSSE, и на разницу энергий нулевых колебаний (ΔE_{ZPE}):

$$E_b = -(E_{DA} - E_{het} - E_{dan}) + E_{BSSE} + \Delta E_{ZPE}.$$

Для Д-А комплекса $[33-\text{Te}_4-33]^{2-}$, содержащего две Д-А связи, энергия связывающего взаимодействия рассчитывалась как:

$$E_b = -\frac{1}{2} [(E_{DA} - E_{het} - E_{dan}) + E_{BSSE} + \Delta E_{ZPE}].$$

Для исследования природы связывания проведен анализ по квантовой теории атомов в молекулах Бейдера (QTAIM) [241-143] топологии электронной плотности, полученной из расчетов методом B97-D3/def2-tzvp. Локализация критических точек и вычисление их параметров были проведены с использованием программы Multiwfn (версия 3.2) [144].

Величины переноса заряда в полученных КПЗ были рассчитаны из распределения зарядов на атомах по Малликену на молекулах донора и акцептора в комплексе.

Для оценки термодинамики образования КПЗ в растворе были проведены следующие расчеты. Термические поправки были получены из частот, рассчитанных для геометрий, оптимизированных с газовой фазе методом B97-D3/def2-tzvp. Для расчета энтальпии и свободной энергии Гиббса проводили расчеты энергий с учетом влияния растворителя по модели COSMO после коррекции внешнего заряда. Термические поправки, поправками на энергию нулевых колебаний (ZPE) и gCP поправки на суперпозицию базисов брали из газофазных расчетов. Стандартные условия – это растворы с концентрацией 1 М, что также учитывалось в расчетах энтальпии и свободной энергии Гиббса.

Позиции и силы осцилляторов электронных переходов в ЭСП КПЗ рассчитаны с использованием зависящей от времени теории функционала плотности (TD-DFT) [145] в основном с функционалом M06-HF, который был предложен специально для расчетов энергий состояний с переносом заряда [105, 109], которые обычно существенно занижаются в расчетах с большинством функционалов, в том числе с широко используемым функционалом B3LYP. Для расчетов использовали как геометрии соединений, полученные из данных PCA, так и оптимизированные с учетом влияния растворителя с помощью модели COSMO. В случае комплекса **47** расчеты спектра были проведены дважды гибридным методом B2PLYP [140, 146] с базисом def2-tzvp (с ECP для Te). Для расчета ЭСП соединения **21** и его AP **27** использовали функционал B3LYP [132] с базисом 6-31+G(d). Для расчетов ЭСП методом TD M06-HF использовали программу Gaussian 09 [147], для всех прочих расчетов использовали программу ORCA (версии от 2.9 до 4.0) [148].

2.4. Методики синтезов

Растворители были высушены стандартными осушителями и перегнаны. Соединения **9** [44, 45, 149], **23** [150, 151], **24** [152], **25** [153], **33** [8, 154], **41** [155], **42** [156], **43** [149] и **44** [157] были синтезированы по известным методикам.

Химическое восстановление соединений **21** и **22** проводили в атмосфере аргона с использованием сосудов Шленка, сухой камеры и вакуумной линии.

Малонодинитрил и TDAE были получены от фирмы Fluka, соединения **16**, **32**, 18-краун-6 и TeCl_4 были получены от фирмы Aldrich.

CrTol_2 был приготовлен известным методом [158] с использованием толуола вместо бензола, MoTol_2 был предоставлен к.х.н. Н.А. Пушкаревским, K_2S_8 был приготовлен известным методом [159]

(6H-1,2,3-бензодитиазол-6-илиден)малононитрил (**21**) был синтезирован по модифицированной методике [160]. При комнатной температуре к перемешиваемому раствору 0.45 г (2 ммоль) соединения **23** в 50 мл CH_2Cl_2 добавили 0.32 г (2 ммоль) малонодинитрила и затем 0.6 мл (4 ммоль) триэтиламина. Реакционную смесь перемешивали 1 час и хроматографировали на колонке с силикагелем при элюировании хлористым метилом, собирая элюат синего цвета. Элюат упаривали досуха, остаток кристаллизовали из ТГФ. При медленной кристаллизации был получен сольват **21**•0.5ТГФ в виде блестящих дихроичных кристаллов (сапфировых и рубиновых в отраженном и проходящем свете, соответственно) пригодных для РСА. При быстрой кристаллизации (резком охлаждении раствора) был получен мелкокристаллический порошок индивидуального соединения **21**. Выход 0.03 г (~ 8 %), т. пл. 288-289°C. ЭА (%), найдено (вычислено для $\text{C}_9\text{H}_3\text{N}_3\text{S}_2$): С 49.7 (49.8), Н 1.3 (1.4), N 19.3 (19.3), S 29.7 (29.5). ЯМР ^1H (δ , CDCl_3): 7.61-7.59 (H-4 и H-5), 7.56 (H-7).

Хлорид 6-хлор-1,2,3-бензодитиазо-1',2',5'-тиадиазолия (**26**) синтезировали по модифицированной методике [160]). При комнатной температуре к перемешиваемому раствору 0.99 г (6.6 ммоль) соединения **25** в 5.5 мл ледяной уксусной кислоты добавили по каплям 5.5 мл (66 ммоль) S_2Cl_2 . Реакционную смесь перемешивали 3 часа при комнатной температуре, затем еще 6.5 часов при 60-70°C. После охлаждения до комнатной температуры к реакционной смеси добавили 25 мл бензола, выпавший коричнево-зеленый осадок промыли хлористым тионом и высушили в вакууме. Выход 1.40 г (75%). ЭА (%), найдено (вычислено для $\text{C}_6\text{HCl}_2\text{N}_3\text{S}_3$): С 25.8 (25.5), Н 0.5 (0.4), Cl 23.1 (25.1), N 15.1 (14.9), S 34.4 (34.1).

(6H-1,2,3-бензодитиазол-1',2',5'-тиадиазо-6-илиден)малононитрил (**22**) синтезирован по модифицированной методике [160]. При комнатной температуре к перемешиваемому раствору 0.56 г (2 ммоль) соединения **26** в 50 мл CH_2Cl_2 добавили 0.13 г (2 ммоль) малонодинитрила и затем 0.6 мл (4 ммоль) триэтиламина. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 часа и хроматографировали на колонке с силикагелем при

элюировании хлористым метиленом. Собирали элюат фиолетового цвета и упаривали его досуха, что дало темный порошок. Монокристаллы соединения **22** для РСА были получены медленным испарением при комнатной температуре его раствора в хлористом метиле. Выход 0.15 г (28 %), т. пл. $> 300^{\circ}\text{C}$. ЭА (%), найдено (вычислено для $\text{C}_9\text{HN}_5\text{S}_3$): С 39.2 (39.3), Н 0.4 (0.4), N 25.8 (25.4), S 35.1 (34.9). МС, m/z : найдено 274.9391, вычислено для $\text{C}_9\text{HN}_5\text{S}_3$ 274.9389 (M^+).

*Взаимодействие соединения **21** с тетраис(диметиламино)этиленом (ТМАЕ).* В атмосфере аргона при комнатной температуре раствор 62 мг (0.3 ммоль) ТМАЕ в 20 мл толуола был прибавлен по каплям к перемешиваемому раствору 67 мг (0.3 ммоль) соединения **21** в 5 мл толуола. Образовавшийся осадок был отфильтрован, промыт толуолом и высушен в вакууме. Полученный порошок бирюзового цвета (43 мг, 45%) по данным ЭА представлял собой соль $[\text{TMAE}][\text{27}]_2$ с примесью $\sim 6.5\%$ (вес.) элементной серы. Попытки его кристаллизации из ацетонитрила привели к разложению.

*Взаимодействие соединения **21** с бис(толуол)хромом (CrTol_2) с образованием соли **29**.*

а) При -30°C раствор 49 мг (0.2 ммоль) CrTol_2 в 5 мл ТГФ был добавлен по каплям к перемешиваемому раствору 45 мг (0.2 ммоль) соединения **21** в 10 мл ТГФ. Через 0.5 часа реакционная смесь зеленого цвета была нагрета до комнатной температуры, после чего был измерен ее спектр ЭПР, подтвердивший получение гетероспиновой соли $[\text{CrTol}_2]^+[\text{27}]$ (**29**).

б) При 0°C раствор 8 мг (0.03 ммоль) CrTol_2 в 3 мл толуола был добавлен по каплям к перемешиваемому раствору 7 мг (0.03 ммоль) соединения **21** в 10 мл толуола, что привело к выпадению осадка. Реакционная смесь перемешивалась в течение 1 часа, была нагрета до комнатной температуры, после чего бледно-желтый раствор был декантирован с осадка. Осадок был промыт толуолом и высушен в вакууме, что дало соль **29** в виде черного порошка, выход 9 мг (66%). ЭА (%), найдено (вычислено для $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{CrN}_3\text{S}_2$): С 60.1 (60.9), Н 4.3 (4.2), N 9.7 (9.3), S 13.8 (14.1).

*Взаимодействие соединения **21** с бис(толуол)молибденом (MoTol_2).*

а) При комнатной температуре раствор 63 мг (0.23 ммоль) MoTol_2 в 10 мл толуола был добавлен по каплям к перемешиваемому раствору 49 мг (0.23 ммоль) соединения **21** в 15 мл толуола, что привело к выпадению темного осадка из синего реакционного раствора. Раствор был декантирован, осадок промыт толуолом и высушен в вакууме. ЭА (%), найдено

(вычислено для $C_{16}H_{11}MoN_3S_2$): C 39.4 (47.4), H 2.2 (2.7), N 9.8 (10.4), S 15.2 (15.8). Для этого продукта был измерен спектр ЭПР, представивший собой широкий синглет.

б) При комнатной температуре раствор 65 мг (0.23 ммоль) $MoTol_2$ в 5 мл ДМФА был добавлен по каплям к перемешиваемому раствору 50 мг (0.23 ммоль) соединения **21** в 15 мл ДМФА, что привело к потемнению реакционного раствора. Для этого раствора был измерен спектр ЭПР, содержащий только сигнал КР $[MoTol_2]^+$.

Взаимодействие соединения 22 с бис(толуол)хромом ($CrTol_2$)

а) При комнатной температуре раствор 4.3 мг (0.02 ммоль) $CrTol_2$ в 2 мл ДМФА был добавлен по каплям к перемешиваемому раствору 5 мг (0.02 ммоль) соединения **22** в 3 мл ДМФА. Для реакционного раствора был измерен спектр ЭПР, содержащий сигнал только КР $[CrTol_2]^+$. Раствор был упарен в вакууме, что дало смолистый остаток.

б) При комнатной температуре раствор 43 мг (0.2 ммоль) $CrTol_2$ в 5 мл толуола был добавлен по каплям к перемешиваемому раствору 50 мг (0.2 ммоль) соединения **22** в 30 мл толуола, что привело к выпадению черного осадка. Реакционная смесь перемешивалась в течение 1 часа, после чего темно-желтый раствор был декантирован с осадка, который был промыт толуолом и высушен в вакууме. Выход 41 мг. ЭА (%), найдено (вычислено для 1:5 смеси $C_{32}H_{18}CrN_{10}S_6$ с $C_9H_9N_5S_3$): C 42.9 (43.9), H 1.4 (1.3), N 21.9 (21.7), S 30.9 (29.8).

Комплексы 45, 46, 47

Стехиометрическая смесь доноров и акцепторов была растворена в кипящем гексане и охлаждена до комнатной температуры. Осадок был отфильтрован и высушен на воздухе. Комплексы были получены в форме темных кристаллов, пригодных для РСА, комплекс **47** был также получен сублимацией в вакууме с образованием той же кристаллической фазы. Комплекс **45**: темно-коричневые кристаллы, выход 47%. Т.пл. 141-143°C. Комплекс **46**: темно-красные кристаллы, выход 67%. Т.пл. 59-60°C. Комплекс **47**: темно-красные кристаллы, выход 83%. Т.пл. 77-79°C.

Соединение 48

Смесь соединений **41** (50 мг, 0.25 ммоль) и **44** (50 мг, 0.25 ммоль) перемешивалась при кипении в толуоле (40мл) на протяжении 8 часов. Осадок был отфильтрован и промыт гексаном. Сольват соединения **48** был выделен в виде темных кристаллов (выход 35%), пригодных для РСА. Образец для элементного анализа и спектральных измерений был высушен в вакууме при нагревании. Т.пл. >260°C; ЭСП: λ_{max} (log e)=355 (1.64), 372 нм (1.55); 1H ЯМР: δ =12.10 (s, 1H; H-N), 7.68 (d, J=8.06 Гц, 1H; H-C), 7.53 (d, J=8.06 Гц, 1H; H-

C), 6.50 ppm (s, 2H; H₂N); ИК: ν , см⁻¹: 3356 m, 3230 m, 3169 m, 3103 m, 2993 m, 2906 m, 2852 m, 2731 m, 1618 vs, 1568 s, 1516 s, 1477 s, 1462 s, 1433 s, 1335 m, 1304 m, 1136 s, 955 w, 856 w, 795 m, 764 m, 743 m, 625 m, 586 w, 538 w, 509 w, 465 см⁻¹ w; ЭА (%) найдено (вычислено для C₁₀H₅N₉S₂Se): C 30.5 (30.5), H 1.4 (1.3), N 31.3 (32.0), S 16.6 (16.3).

Соль 34

Смесь соединения **32** (0.10 г, 0.56 ммоль) и элементного К (0.02 г, 0.59 ммоль) была помещена в двухрогую ампулу и к ней через вакуумную линию были перекондесированы 10 мл ТГФ. После этого вакуума была вакуумирована и запаяна. Реакционная смесь перемешивалась и подвергалась периодическому воздействию ультразвука до полного расходования калия (около двух дней). Полученный красный раствор был декантирован в другую часть ампулы. Оставшийся красно-коричневый порошок экстрагировался с помощью небольшого нагревания раствора около 1 недели, после чего осталось небольшое количество белого, нерастворимого осадка. Аккуратным охлаждением части ампулы, не содержащей раствора, растворитель был перепарен, получившийся порошок высушен и эта часть ампулы была отпаяна. Соль **34** была получена в виде темно-красных кристаллов, подходящих для РСА. Выход 0.14 г (83%). ЭА (%) найдено (вычислено для C₁₀H₁₂KN₂OSe): C 37.2 (40.8), H 3.7 (4.1), N 9.8 (9.5). По данным элементного анализа можно предположить частичную потерю сольватного ТГФ в процессе подготовки образца и присутствие небольших количеств примесей, образующихся в ходе разложения образца, с образованием элементного селена (так, рассчитано для [K(THF)_{0.7}][**32**]⁻ Se_{0.1}, %: C, 37.2; H, 3.4; N, 9.9).

Соль 35

Смесь 0.10 г (0.55 ммоль) соединения **32**, 0.02 г (0.54 ммоль) элементного К и 0.15 г (0.55 ммоль) 18-краун-6 была введена во взаимодействие и обработана аналогично соли **34**, за исключением того, что в следствие меньшей растворимости продукта стадии восстановления и экстракции заняли около 1 и 4 недель, соответственно. Соль **35** была получена в форме темно-красных кристаллов, подходящих для РСА. Выход 0.20 g (77%). ЭА (%) найдено (вычислено для C₁₈H₂₈KN₂O₆Se): C 44.7 (44.4), H 5.8 (5.8), N 5.8 (5.8). ИК, ν , см⁻¹: 1534 w, 1516 w, 1468 m, 1433 w, 1350 s, 1324 w, 1284 m, 1252 s, 1107 s br, 961 s, 891 w, 836 s, 749 m br, 723 s, 703 m, 594 m.

Соли 36, 37.

На вакуумной линии 15 мл ТГФ были переконденсированы к (0.73 ммоль) смеси соединений **16** или **32**, 18-краун-6 и К или KC₈ при -196 °C. Реакционная смесь была нагрета

до комнатной температуры при перемешивании. Раствор был отфильтрован и частично упарен. После охлаждения до -30° была получена смесь неидентифицируемых продуктов и бесцветных кристаллов солей **36** и **37**, соответственно, пригодных для РСА.

Соединение 38

На вакуумной линии 10 мл ТГФ были переконденсированы к смеси 0.11 г (0.45 ммоль) соединения **33**, 0.06 г (0.47 ммоль) K_2S_8 и 0.12 г (0.44 ммоль) 18-краун-6. Смесь была нагрета до комнатной температуры при перемешивании и затем перемешивалась еще 1,5 часа. Темно-коричневый раствор был отфильтрован и отфильтрованный порошок был дважды промыт 8 мл ТГФ. Объединенные фильтраты были упарены до 2 мл. После выдерживания раствора 1 день при 4°C темно-коричневый раствор был декантирован, осадок был промыт трижды 0.2 мл ТГФ и высушен в вакууме. Соединение **38** было получено в виде темных зелено-коричневых кристаллов, пригодных для РСА. Выход 0.08 г (49%, считая по Те).

Соединение 39

а) На вакуумной линии 10 мл ТГФ были переконденсированы к смеси 0.05 г (0.21 ммоль) соединения **33**, 0.03 г (0.21 ммоль) K_2S_8 и 0.06 г (0.21 ммоль) 18-краун-6. Раствор был нагрет до комнатной температуры и перемешивался 2 часа. После этого темно-коричневая реакционная смесь была отфильтрована, фильтрат был упарен до половины своего объема и оставлен при -30°C на ночь. Раствор был декантирован, осадок высушен в вакууме. Соединение **39** было получено в виде темно-коричневых плоских кристаллов, пригодных для РСА.

б) По известной методике, [161] раствор $[\text{K}(18\text{-crown-6})]^+_2[\text{Te}_4]^{2-}$ был получен перемешиванием смеси 0.02 г (0.50 ммоль) элементного К, 0.13 г (1.00 ммоль) элементного Те и 0.15 г (0.55 ммоль) 18-краун-6 в 10 мл этилендиамина в течение двух дней, с последующим добавлением к 0.12 г (0.50 ммоль) соединения **33**. Цвет реакционной смеси сразу изменился с винно-красного до темно-коричневого. Раствор был полностью упарен и получившийся порошок проэкстрагирован 10 мл ТГФ. Экстракт был отфильтрован и выдержан при -30°C 8 часов. Раствор был декантирован, а осадок промыт дважды 0.5 мл ТГФ и высушен в вакууме. Соединение **39** было получено в виде темно-коричневых плоских кристаллов, пригодных для РСА. Выход 0.22 г (46%). ЭА (%) найдено (вычислено для $\text{C}_{52}\text{H}_{88}\text{K}_2\text{N}_4\text{O}_{16}\text{Te}_6$): С 32.3 (33.4), Н 4.5 (4.8), N 3.5 (3.0). Немного заниженное содержание углерода и азота может быть объяснено частичной потерей сольватного ТГФ в процессе приготовления образца (0.6 из 2х молекул ТГФ). ИК, ν , cm^{-1} : 2897 s br, 2856 w sh,

1503 w, 1466 w br, 1349 m, 1282 w, 1245 m, 1104 s, 961 m, 835 w, 766 w, 746 w sh, 670w , 642 w.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Дизайн, синтез и исследование свойств новых халькоген-азотных π -гетероциклических анион-радикалов и их солей

3.1.1. Молекулярный дизайн нейтральных предшественников анион-радикалов

Результаты расчетов электроноакцепторных свойств органических молекул и их соответствие эксперименту, безусловно, зависят от использованного теоретического метода. Ранее показано, что квантово-химические расчеты первого газофазного адиабатического СЭ (E_a) модельных халькоген-азотных π -гетероциклов и TCNE методом (U)B3LYP/6-31+G(d) дают результаты, сравнимые с результатами, полученными при использовании существенно более строгого метода G3B3, точно воспроизводящего экспериментальное значение E_a для TCNE [61]. Учет поправки на энергию нулевых колебаний (ZPE) заметно на результат не влияет. По сравнению с расчетами методом G3B3 расчеты методом (U)B3LYP/6-31+G(d) несколько завышают величины E_a [например, для TCNE СЭ = 3.17 эВ по результатам G3B3 расчета и 3.48 по результатам (U)B3LYP/6-31+G(d)]. В связи с этим данный метод теории DFT может использоваться в молекулярном дизайне нейтральных предшественников новых АР.

Среди халькоген-азотных π -гетероциклов наше внимание привлекли производные 1,2,3-дитиазолильной системы, такие как соединение **21** (схема 16), а также его гибриды с 1,2,5-халькогенадиазолами. В отличие от производных 1,2,5-тиадиазольной системы (см. главу 2), этот класс халькоген-азотных гетероциклических соединений является малоизученным. На уровне теории (U)B3LYP/6-31+G(d) предсказанная величина СЭ соединения **21** ($E_a = 2.69$ эВ) заметно выше, чем СЭ наиболее востребованного в предыдущих работах соединения **9** ($E_a = 2.14$ эВ) [61]. Поэтому следует ожидать образование АР при более низких потенциалах в ходе электрохимического восстановления соединения **21**, а также при восстановлении всеми донорами электрона, использованными ранее для восстановления **9**.

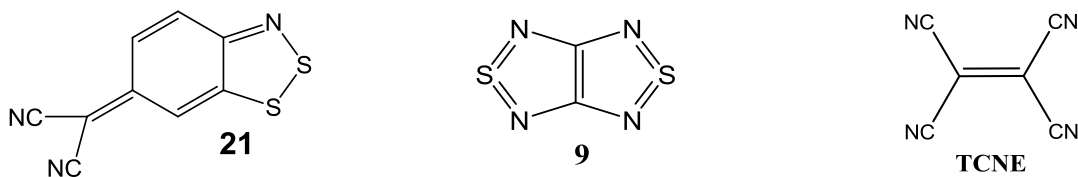


Схема 16. Соединения **21**, **9** и тетра(циано)этилена.

Наши расчеты тем же методом (U)B3LYP/6-31+G(d) показали, что значение СЭ может быть увеличено при структурной модификации соединения **21**. В частности, аннелирование 1,2,5-тиадиазольного цикла по положениям 4 и 5 соединения **21** приводит к соединению **22** с $E_a = 2.74$ эВ. Согласно расчетам, дальнейшее увеличение E_a возможно при замещении атомов Н соединений **21** и **22** атомами F. Наибольшее значение $E_a = 3.12$ эВ, приближающееся к значению СЭ TCNE, предсказано для 4,5,7- F_3 производного соединения **21** (схема 17). Еще большая величина $E_a = 3.46$ эВ (на этом уровне теории практически равная E_a TCNE) предсказана для производного соединения **21**, в котором фрагменты С–Н в положениях 4, 5 и 7 замещены атомами N [61].

Интересно, что расчеты предсказывают небольшое уменьшение СЭ для соединения **22** и его фторпроизводного при замещении атома S тиадиазольного фрагмента атомом Se (схема 17), что соответствует как атомному E_a (2.08 и 2.02 эВ), так и алленовской ЭО (2.59 и 2.42 эВ) серы и селена. Примечательно, что в ряду 1,2,5- и 2,1,3-бензохалькогенадиазолов (халькоген = S, Se, Te) наблюдается обратная тенденция, не являющаяся артефактом теории DFT: E_a этих соединений возрастает в ряду S, Se, Te [61].

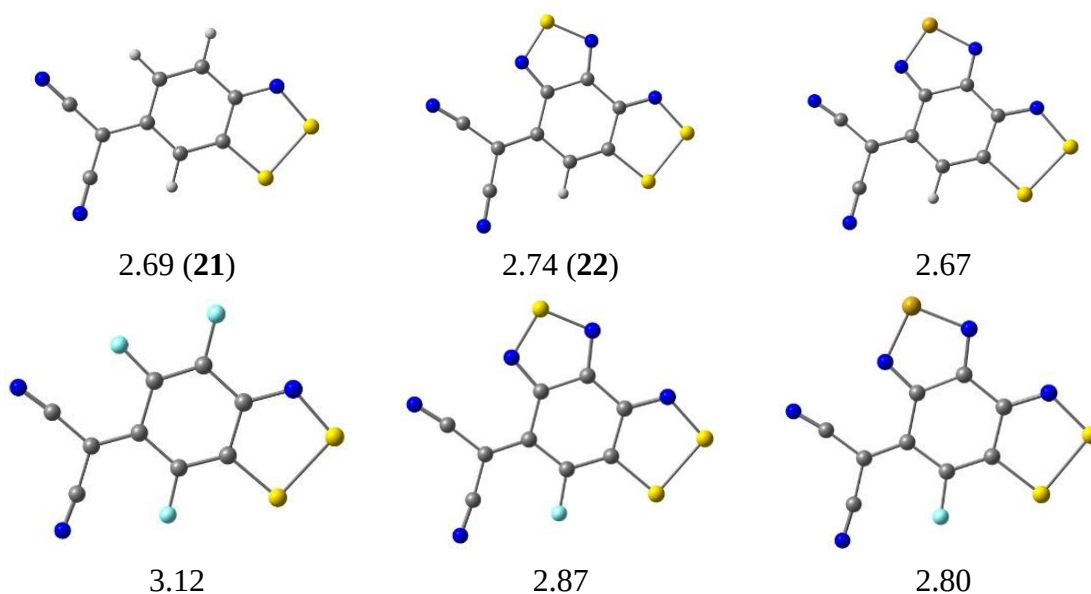


Схема 17. Величины E_a соединения **21** и его аналогов (эВ), рассчитанные методом (U)B3LYP/6-31+G(d). Серым цветом обозначены атомы С, светло-серым – Н, желтым – S, оранжевым – Se, синим – N, голубым – F.

В данной работе синтезированы и структурно охарактеризованы соединения **21** и **22**, а также изучены их окислительно-восстановительные свойства (см. ниже). Фтор-, аза- и селен-производные, приведенные на схеме 17, планируется синтезировать и исследовать в дальнейшем.

3.1.2. Синтез, свойства и восстановление (6*H*-1,2,3-бензодитиазол-6-илиден)малодинитрила (**21**) и его 1,2,5-тиадиазоло-аннелированного производного (**22**) [162, 163]

Соединение **21** синтезировано в две стадии (схема 18). Сначала из анилина и S_2Cl_2 по реакции Херца [47, 164] был получен хлорид 6-хлор-1,2,3-бензодитиазолия (соль Херца, **23**). Взаимодействие соли **23** с малодинитрилом в известных условиях [160] дало соединение **21**. Кристаллы соединения **21**, пригодные для РСА, получены медленным испарением его раствора в ТГФ.

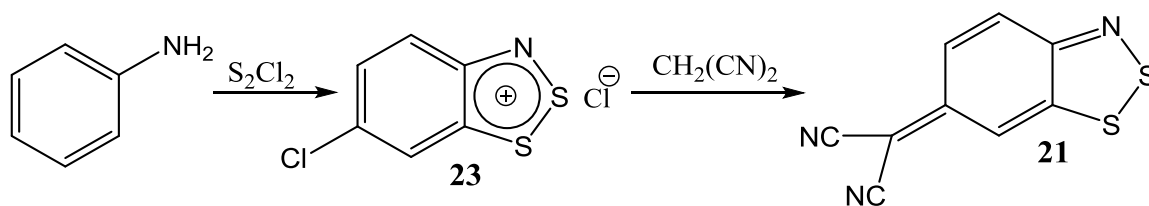


Схема 18. Синтез соединения **21**.

По данным РСА кристаллы представляли собой сольват соединения **21** с ТГФ, молекулы которого в кристаллической решетке разупорядочены по двум положениям (рисунок 3).

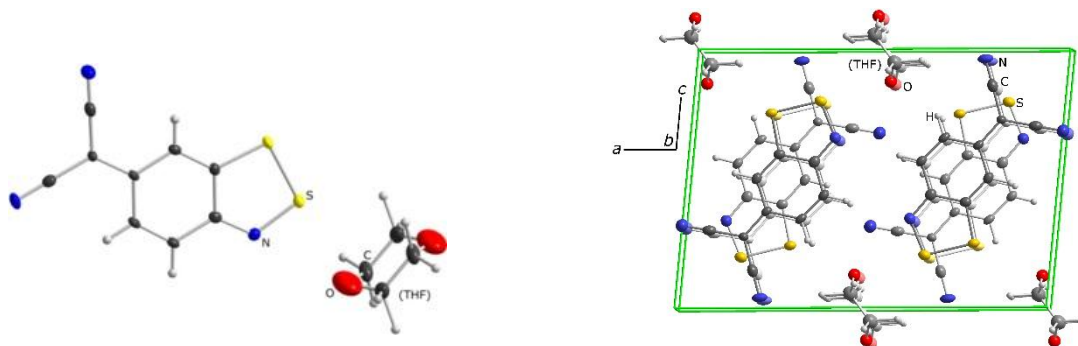


Рисунок 3. Строение сольвата соединения **21** с ТГФ по данным РСА: взаимная ориентация ближайших молекул (слева) и фрагмент кристаллической решетки (справа). Серым цветом обозначены атомы С, светло-серым – Н, желтым – S, синим – N, красным – O.

Поскольку методика синтеза соединения **21** [160] дает очень низкий выход, была предпринята попытка ее улучшить, используя соль Херца с лучшей для нуклеофильного замещения уходящей группой – атомом Br вместо атома Cl в карбоцикле. Данные о бромсодержащих солях Херца противоречивы. С одной стороны, упоминалось о получении бромированных по карбоциклу солей, например, реакцией Херца из 4-броманилина [150, 151], с другой – сообщалось о замещении карбоциклических атомов Br атомами Cl в

обычных условиях проведения этой реакции [151, 165]. Нами в реакции 4-броманилина с S_2Cl_2 получена лишь соль Херца **23**, вместо ожидаемого на основании данных [150, 151] ее 6-Br аналога. По нашему мнению этот результат имеет принципиальное значение для химии солей Херца и завершает давнюю дискуссию.

Соединение **22** синтезировано в 5 стадий, исходя из 1,2-диаминобензола, обычным образом последовательно превращенного в 2,1,3-бензотиадиазол и его 4-нитро- и 4-амино-производные (соединения **24** и **25**, соответственно) [152]. Затем из соединения **25** и S_2Cl_2 была получена ранее не описанная соль Херца **26**, взаимодействие которой с малондинитрилом в известных условиях [160] дало целевой продукт **22** (схема 19), строение которого подтверждено данными РСА (рисунок 4).

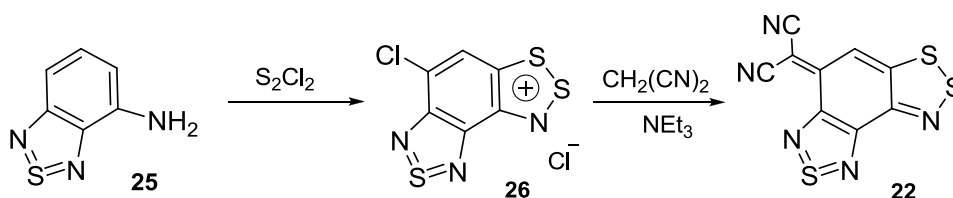


Схема 19. Синтез соединений **26** и **22**.

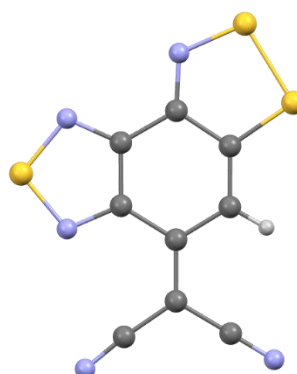


Рисунок 4. Строение соединения **22** по данным РСА. Серым цветом обозначены атомы С, светло-серым – Н, желтым – S, синим – N.

Электрохимическое восстановление соединения **21** изучено в ацетонитриле методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) (рисунок 5). В диапазоне потенциала восстановления 0/–2 В зарегистрировано два пика (1С и 2С), соответствующие последовательному одноэлектронному восстановлению соединения **21** в его АР (**27**; пик 1С, $E_p^{1C} = -0.46$ В) и дианион (**28**; пик 2С, $E_p^{2C} = -1.20$ В) (схема 20). Пик реокисления 1А ($E_p^{1A} = -0.40$ В), наблюдаемый даже при низкой скорости развертки потенциала (до 20 В/с), свидетельствует о том, что АР **27** – это достаточно долгоживущая частица. Пик 2С

необратим вплоть до скорости поляризации электрода 2 В/с, что указывает на нестабильность дианиона **28**.

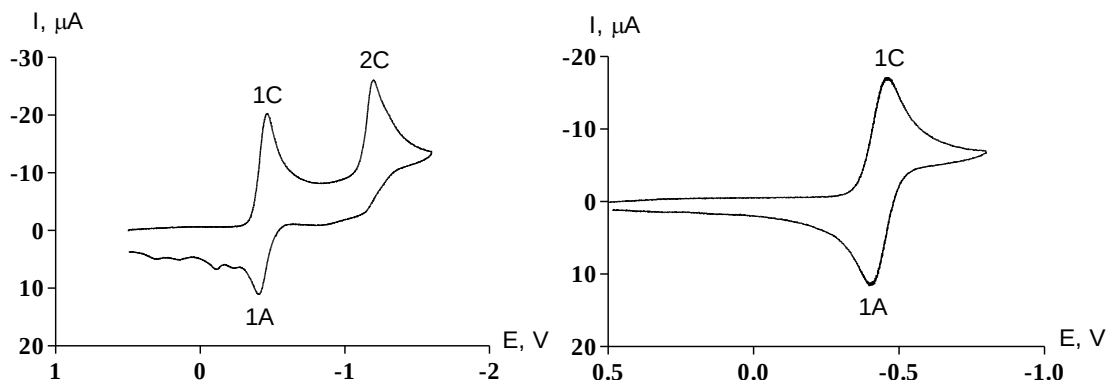


Рисунок 5. ЦВА раствора соединения **21** в ацетонитриле (10^{-3} М; 0.1 М Et_4NClO_4 в качестве электролита, 22°C) в диапазоне потенциала восстановления 0/–2 В (слева) и 0/–1 В (справа). Потенциал отсчитывается относительно НКЭ.

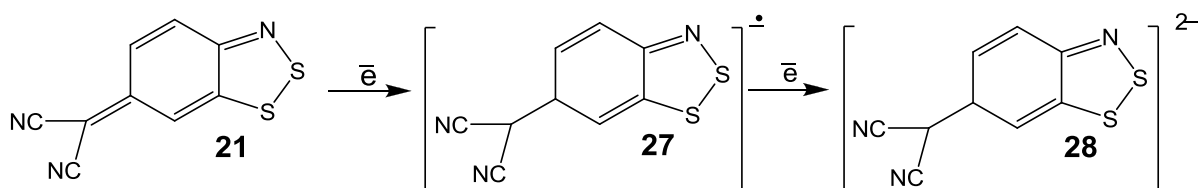


Схема 20. Электрохимическое восстановление соединения **21** в АР **27** и дианион **28**.

По данным расчетов как спиновая заселенность (рисунок 7), так и отрицательный заряд (рисунок 8) в АР **27** делокализованы по всей молекуле, хотя в основном спиновая плотность сконцентрирована на гетероциклическом фрагменте. На Ван-дер-Ваальсовой (ВдВ) поверхности АР **27** спиновая плотность в основном положительна, имеются только небольшие островки отрицательных значений (рисунок 7). Характер спиновой поляризации АР важен для их использования в конструировании и синтезе молекулярных магнитных материалов (см. ниже).

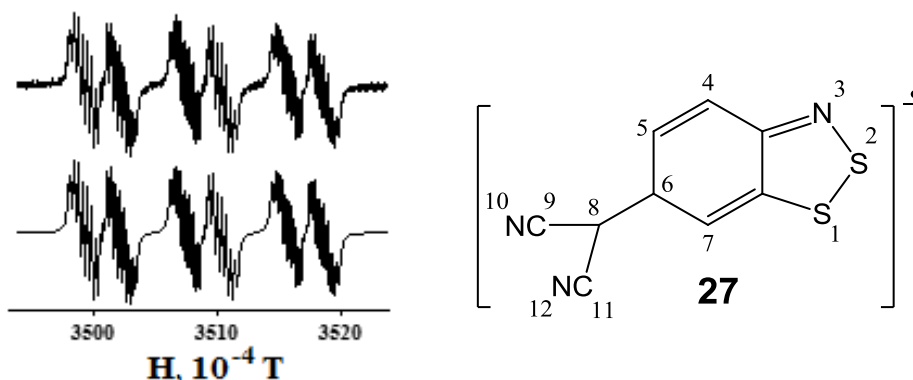


Рисунок 6. Экспериментальный спектр ЭПР АР **27** в ацетонитриле (вверху) и его математическая реконструкция (внизу). Экспериментальные/рассчитанные методом UB3LYP/6-31+G(d) константы СТВ (мТ): 0.821/0.825 (N3), 0.0037/0.0084 (N10), 0.0032/0.0078 (N12), 0.0269/0.0281 (H4), 0.010/0.0102 (H5) и 0.009/0.0026 (H7). Экспериментальное значение g-фактора АР **27** равно 2.01027.

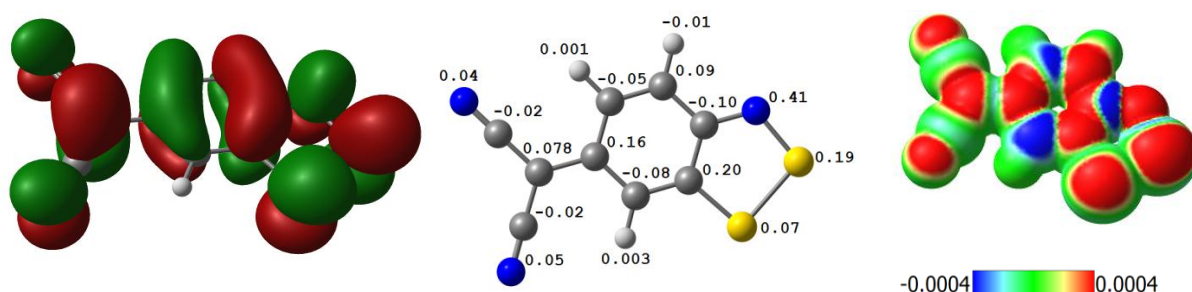


Рисунок 7. Полузанятая π -МО (слева), атомные спиновые заселенности по Малликену (в центре; желтым цветом обозначены атомы S, синим – N, серым – C, светло-серым – H) и распределение спиновой плотности на ВдВ поверхности (справа), рассчитанные для АР **27** методом UB3LYP/6-31+G(d).



Рисунок 8. Заряды на атомах по Малликену в соединении **21** (слева) и его АР **27** (справа). Серым цветом обозначены атомы C, светло-серым – H, желтым – S, синим – N.

Электрохимическое восстановление соединения **22**, изученное методом ЦВА, показало наличие широкого пика обратимого одноэлектронного восстановления, соответствующего превращению **22** в его АР (рисунок 9). В ЦВА для обратимых редокс-процессов ширина пиков коррелирует со скоростью переноса электрона – чем меньше скорость, тем шире пик [166]. Потенциал восстановления соединения **22** в ацетонитриле (–

0.37 В относительно НКЭ) ожидаемо меньше потенциала восстановления соединения **21** (– 0.46 В относительно того же электрода), что коррелирует с различием предсказанных СЭ соединений **21** и **22** ($E_a = 2.69$ и 2.74 эВ, соответственно).

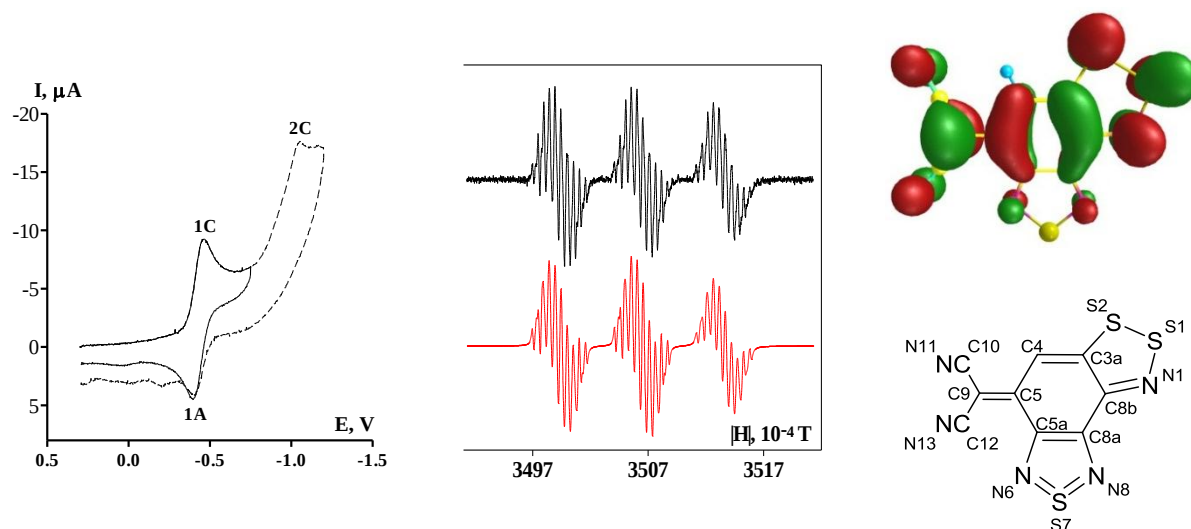


Рисунок 9. Слева: ЦВА соединения **22** в ацетонитриле (0.1 М Et_4NClO_4 в качестве электролита; относительно НКЭ), скорость развертки потенциала 0.1 В/с. В середине: Экспериментальный спектр ЭПР АР соединения **22** (вверху) и его математическая реконструкция (внизу). Экспериментальные/рассчитанные методом UB3LYP/6-31+G(d) константы СТВ (мТ): 0.711/0.747 (N1); 0.047, 0.050/0.045, 0.031 (N6(8), N8(6)); 0.060, 0.057/0.094, 0.113 (N11(13), N13(11)); 0.032/0.091 (H4); $g = 2.00683$. Справа: Полузанятая π -МО АР соединения **22**, рассчитанная методом UB3LYP/6-31+G(d), и структурная формула соединения **22** с нумерацией атомов.

По данным расчетов как спиновая плотность, так и отрицательный заряд в АР соединения **22** делокализованы по всей молекуле, хотя в основном спиновая плотность локализована на дитиазильном фрагменте (рисунок 10). Как и в предыдущем случае, спиновая плотность на ВдВ поверхности АР в основном положительна, с небольшими островками отрицательных значений (рисунок 10).

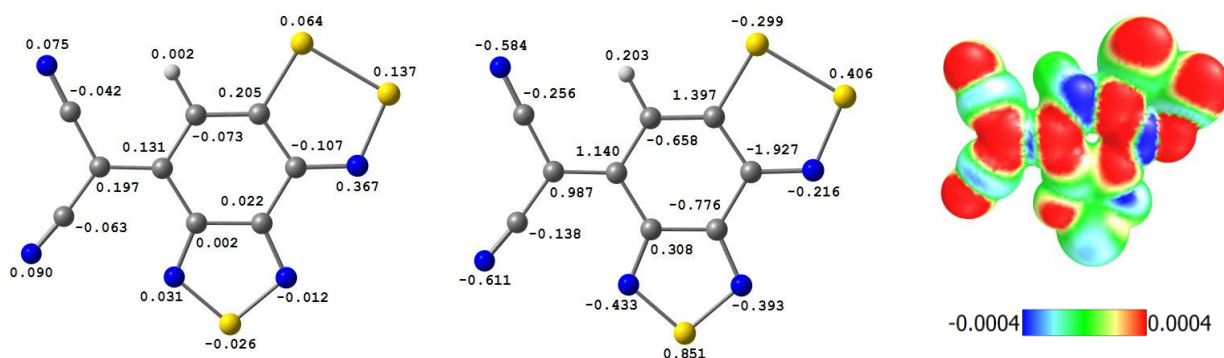


Рисунок 10. Спиновые заселенности (слева) и заряды на атомах (в середине) по Малликену (желтым обозначены атомы S, синим – N, серым – C, светло-серым – H), и распределение спиновой плотности на ВдВ поверхности (справа), рассчитанные для АР соединения **22** методом UB3LYP/6-31+G(d).

АР **27** получен также химическим восстановлением соединения **21** действием тетраакис(диметиламино)этилена (TDAE). TDAE может быть одно- или двухэлектронным восстановителем, превращаясь в парамагнитный катион-радикал (КР) или диамагнитный дикатион, соответственно [98,167]. Таким образом, с TDAE возможно образование как гетеро-, так и гомоспиновой соли АР **27** (схема 21).

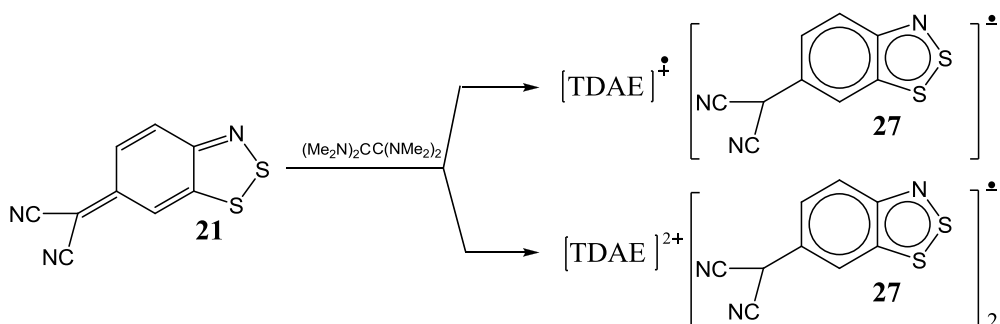


Схема 21. Возможность образования гомо- и гетероспиновых солей АР **27** при восстановлении **21** TDAE.

На рисунке 11 приведены спектры ЭПР продукта реакции, зарегистрированные в поликристаллическом образце и в растворе ацетонитрила. ЭПР спектр поликристаллического образца представляет собой широкий ($\Delta\nu_{1/2} = 0.11$ мТ) неразрешенный синглет. ЭПР спектр в растворе хорошо разрешен, расщепление в нем определяется константам СТВ с ядрами атомов азота ($a_{N3} = 0.817$ мТ) и водорода ($a_{H4} = 0.252$ мТ). Остальные, существенно меньшие, константы СТВ найдены путем моделирования формы спектра (мТ): $a_{N10} = 0.037$, $a_{N12} = 0.033$, $a_{H5} = 0.098$, $a_{H7} = 0.009$. Полученные значения хорошо согласуются с константами СТВ электрохимически генерированного АР **27** и данными расчетов (рисунок 6). Различие вида спектра ЭПР АР **27** на рисунках 6 и 11 обусловлено уширением спектра рисунка 11 из-за высокой концентрации

соли. Образец для измерения спектра ЭПР в растворе был получен смешением в токе азота растворов реагентов, предварительно обескислороженных путем барботирования азота, в ампуле, впоследствии закупоренной. Интегральная интенсивность сигнала в таком образце со временем уменьшается – примерно на 20% за первые полтора часа, что может говорить о нестабильности AP 27 в растворе в указанных условиях, скорее всего из-за проникновения и медленной диффузии кислорода. В кристаллическом состоянии соль стабильна – уменьшения интенсивности спектра ЭПР со временем не наблюдалось.

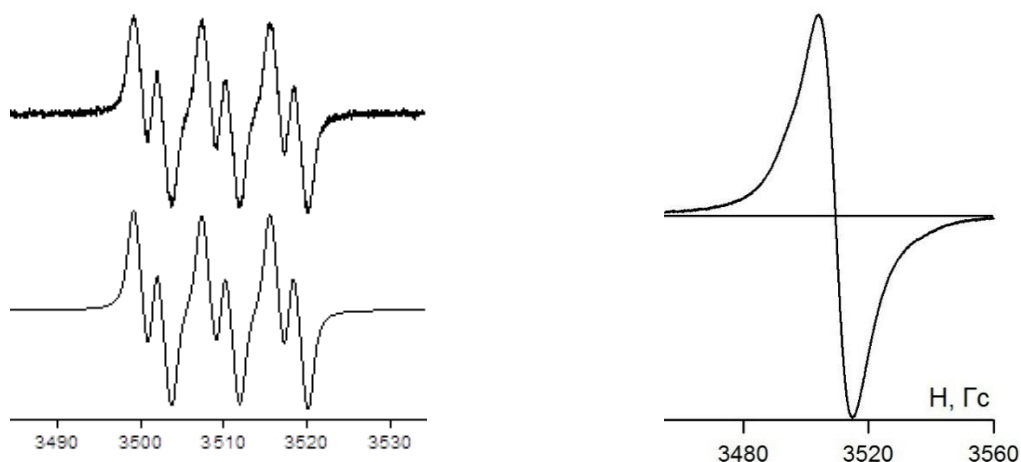
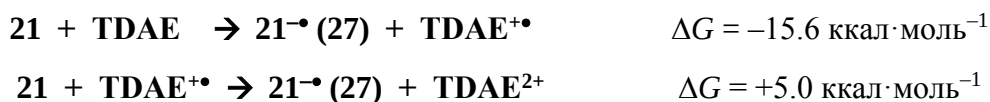


Рисунок 11. Спектры ЭПР продукта восстановления соединения **21** действием TDAE в растворе ацетонитрила (слева; сверху экспериментальный спектр, внизу его математическая реконструкция) и в поликристаллическом образце (справа).

Помимо линий, принадлежащих AP 27, других сигналов, которые можно было бы отнести к $\text{TDAE}^{\bullet+}$, в спектре ЭПР продукта не обнаружено. Спектр $\text{TDAE}^{\bullet+}$ хорошо известен [167], он состоит из 117 линий, обусловленных расщеплением на 4-х эквивалентных ядрах ^{14}N и 12-ти эквивалентных ядрах ^1H . То, что спектр ЭПР $\text{TDAE}^{\bullet+}$ зарегистрирован не был, свидетельствует об образовании в реакции диамагнитного дикатиона TDAE^{2+} . Ранее образование этого дикатиона наблюдалось при аналогичном восстановлении сера-азотного гетероцикла **9** [98].

По данным расчетов методом (U)B3LYP/6-31+G(d) одноэлектронное восстановление соединения **21** действием TDAE в ацетонитриле термодинамически выгодно: $\Delta G = -15.6 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$. Вторая стадия по данным расчетов термодинамически невыгодна, однако величина ΔG невелика. Не исключено, что расчеты некорректно предсказывают термодинамику переноса электрона. Кроме того, не исключено, что дикатион выводится из раствора за счет кристаллизации продукта восстановления.



Данные элементного анализа твердого продукта восстановления соответствуют гомоспиновой AP соли $[\text{TDAE}]^{2+}[\mathbf{27}]_2$, загрязненной ~6.5% элементной серой. Отклонения от расчетных значений, по-видимому, свидетельствуют об образовании наряду с целевой солью каких-то побочных продуктов и/или о ее нестабильности в условиях проведения реакции и выполнения анализа элементного состава.

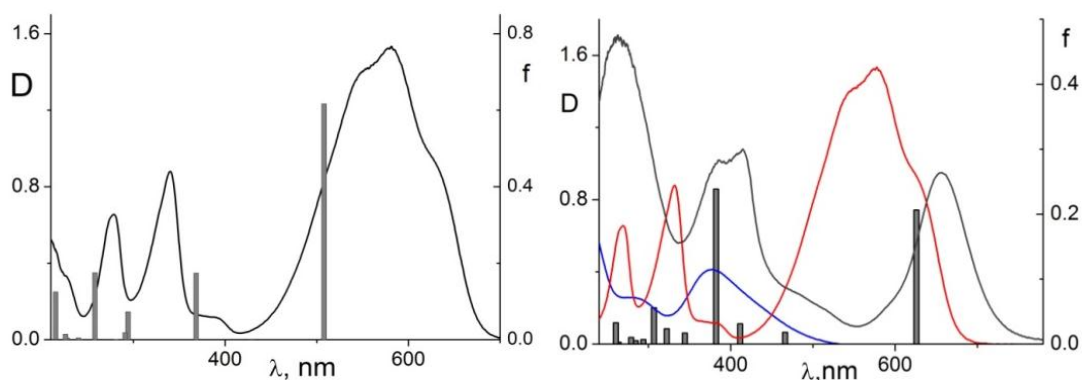


Рисунок 12. Слева: Экспериментальный (сплошная линия) и теоретический (вертикальные линии, показывающие энергии переходов и силы осцилляторов) ЭСП соединения **21**. Экспериментальный спектр измерен в ацетонитриле ($C = 5.5 \cdot 10^{-5}$ моль/л). Справа: экспериментальные ЭСП в ацетонитриле соединения **21** (красный спектр, $C = 5.5 \cdot 10^{-5}$ моль·л $^{-1}$), TDAE (синий спектр, $C = 5.5 \cdot 10^{-4}$ моль·л $^{-1}$) и продукта их реакции (черный спектр), полученного при смешивании вышеуказанных растворов, скорректированный на разбавление в два раза. Вертикальными линиями обозначены энергии переходов и силы осцилляторов для ЭСП AP **27**, рассчитанные методом UB3LYP/6-31+G(d).

ЭСП соединения **21** соответствует литературным данным для аналогичных соединений [160] и удовлетворительно согласуется с теоретическим спектром, рассчитанным методом TD-B3LYP/6-31+G(d) с учетом растворителя (рисунок 12). В спектре ЭСП, зарегистрированном при добавлении TDAE непосредственно в кювету с раствором соединения **21** в ацетонитриле, наблюдались существенные изменения. Полученный в анаэробных условиях экспериментальный спектр хорошо согласуется с теоретическим спектром AP **27**, рассчитанным методом TD-B3LYP/6-31+G(d) (рисунок 12). При контакте раствора с атмосферой спектр медленно изменяется, свидетельствуя о нестабильности образующегося продукта в присутствии кислорода и/или влаги воздуха.

Таким образом, вся совокупность полученных экспериментальных и теоретических данных свидетельствует о том, что химическое восстановление соединения **21** действием TDAE приводит к гомоспиновой АР соли $[\text{TDAE}]^{2+}[\text{27}]_2$.

Перспективные восстанавливающие агенты – сэндвичевые комплексы переходных металлов: бис(циклопентадиенильные) и бис(ареновые) [61, 62, 95, 97, 168]. Они имеют низкие ЭИ, которые можно еще понизить введением в лиганды метильных групп. Ранее сэндвичевые комплексы CrAr_2 были активно использованы в синтезе АР солей на основе TCNE и TCNQ [169] и в некоторых случаях на основе 1,2,5-тиадиазолов [97]. В кристаллах солей, полученных восстановлением TCNE и TCNQ комплексами CrAr_2 , АР образуют диамагнитные π -димеры, а парамагнетизм и АФ свойства этих, по факту – гомоспиновых, солей связан с КР $[\text{CrAr}_2]^{\bullet+}$, имеющими $S = 1/2$ [169]. АР соли, полученные при восстановлении 1,2,5-тиадиазолов комплексами CrAr_2 , оказались гетероспиновыми, но они, как и АР соли TCNE и TCNQ, являлись парамагнетиками, переходящими при криогенных температурах АФ состояние [97]. Таким образом, невозможно предсказать заранее, будут ли АР образовывать диамагнитные π -димеры в кристаллическом состоянии.

В настоящей работе в качестве доноров электрона для восстановления соединения **21** были использованы бис(толуол)хром (CrTol_2) и бис(толуол)молибден (MoTol_2). Интерес к последнему вызван тем, что присутствие в катионе атома Мо ($Z = 42$) может способствовать реализации механизма Дзялошинского-Мория, приводящего к кантингу спинов и появлению ФМ состояния при АФ взаимодействиях между парамагнитными центрами (слабый ферромагнетизм).

При взаимодействии соединения **21** с CrTol_2 в ДМФА или ТГФ в растворе образуется гетероспиновая ($S_1 = 1/2$ и $S_2 = 1/2$) соль $[\text{CrTol}_2]^{\bullet+}[\text{27}]$ (соль **29**, схема 22), что подтверждается наличием сигналов обеих парамагнитных частиц в спектре ЭПР реакционного раствора (рисунок 13). При выдерживании раствора соли **29** в ДМФА при комнатной температуре интенсивность сигналов в спектре ЭПР, относящихся к АР **27**, практически не меняется в течение всего времени записи спектров, в отличие от раствора в ТГФ, где она уменьшается быстро, указывая на нестабильность АР **27** в этом растворителе.

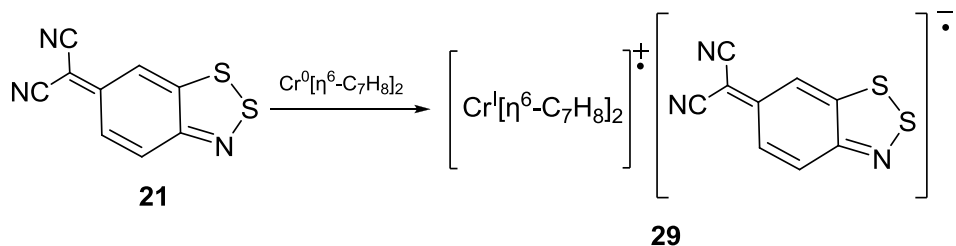


Схема 22. Взаимодействие соединения **21** с CrTol_2 с образованием гетероспиновой соли **29**.

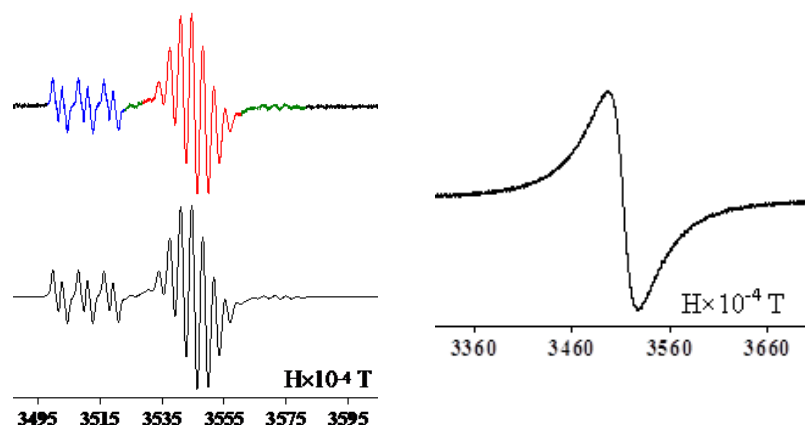


Рисунок 13. Справа: спектр ЭПР поликристаллического образца соли **29** ($\Delta H \sim 0.3$ мТ; $g = 1.9860 \pm 0.0004$). Слева: спектр ЭПР раствора соли **29** в ДМФА (вверху экспериментальный спектр, внизу его математическая реконструкция). Константы СТВ (мТ): АР **27** (голубая часть спектра): 0.823 (N3), 0.268 (N4), 0.072 (N5), 0.040 (N7), 0.028 (N10), 0.025 (N12); КР $[\text{CrTol}_2]^{\bullet+}$ (красная часть спектра): 0.352 ($a_{\text{Тол}}$; 10Н, цикл), 0.072 ($a_{\text{Тол}}$; 6Н, метильные группы); спутниковые линии от изотопа ^{53}Cr (показаны зеленым): 1.786.

Препаративное восстановление соединения **21** действием CrTol_2 в толуоле привело к получению нерастворимого парамагнитного продукта, о чем свидетельствует регистрация ЭПР спектра (рисунок 13, справа). Элементный состав данного продукта соответствует соли **29** (схема 22).

Магнитная восприимчивость поликристаллического образца соли **29** измерена в интервале 2-300К (рисунок 14). В широком диапазоне 100-300К величина χT (χ – молярная магнитная восприимчивость) соли **29** не зависит от температуры, составляя 0.33 ± 0.01 см³·К·моль⁻¹, в то время как эффективный магнитный момент μ_{eff} соли равен 1.64 μ_{B} при 300К. Эти значения близки к теоретически ожидаемым величинам для системы невзаимодействующих спинов с $S = 1/2$ и $g = 2$ (0.375 см³ К моль⁻¹ и 1.73 μ_{B} , соответственно). Отметим, что молярная магнитная восприимчивость рассчитывается на 1 моль соли **29**, в которой имеется не один тип, а два типа парамагнитных центров со спином 1/2. Поэтому следует предположить, что в кристаллической фазе соли **29** имеет место π -димеризация АР **27** в диамагнитный димер, а наблюдаемые магнитные свойства обусловлены только парамагнитными катионами *бис*(толуол)хромоцена $[\text{CrTol}_2]^{\bullet+}$. При растворении соли диамагнитные димеры диссоциируют на АР **27** (рисунок 13).

Ниже 10К значение χT соли **29** резко уменьшается (рисунок 14), указывая на слабые АФ взаимодействия между КР $[\text{CrTol}_2]^{\bullet+}$.

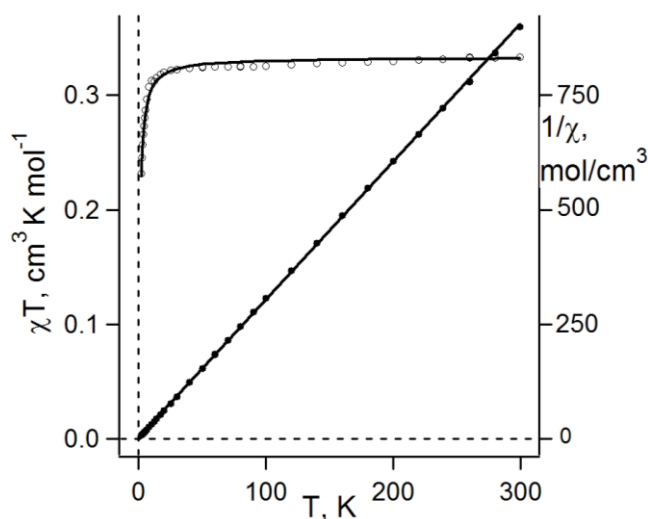


Рисунок 14. Температурная зависимость молярной магнитной восприимчивости в виде произведения χT (o) и $1/\chi$ (•) для поликристаллического образца соли **29** и их аппроксимация законом Кюри-Вейса с константой Кюри $C = 0.33 \pm 0.01 \text{ cm}^3 \text{ K моль}^{-1}$ и температурой Кюри $T_C = -1.0 \pm 0.1 \text{ K}$.

Во всем диапазоне 2-300K зависимость $\chi(T)$ соли **29** подчиняется закону Кюри-Вейса с температурой Кюри $T_C = -1.0 \pm 0.1 \text{ K}$. В приближении среднего поля

$$T_C = 2zJS(S + 1)/3k,$$

где z – число парамагнитных соседей данной парамагнитной частицы, S – их спин, а J – параметр обменного взаимодействия (ОВ, $\hat{H} = -2J\hat{S}_1\hat{S}_2$) с соседними частицами [170]. В данном случае, эффективное значение zJ для ОВ между фиксированным катионом $[\text{CrTol}_2]^{\bullet+}$ и его соседями очень мало и равно -1.4 cm^{-1} . Недавно параметры ОВ между соседними катионами $[\text{CrTol}_2]^{\bullet+}$ были оценены методами квантовой химии для двух гетероспиновых солей 1,2,5-тиадиазолидильных АР [97]. Как и в случае соли **29**, параметры J для пар $[\text{CrTol}_2]^{\bullet+} \dots [\text{CrTol}_2]^{\bullet+}$ в этих АР солях были пренебрежимо малы и соответствовали АФ взаимодействиям.

При взаимодействии соединения **21** с комплексом MoTol_2 ожидаемым продуктом является соль **30** (схема 23). В спектре ЭПР продуктов, полученных при восстановлении соединения **21** комплексом MoTol_2 в ДМФА (рисунок 15, слева), присутствовали сигналы, отнесенные к КР $[\text{MoTol}_2]^{\bullet+}$, что подтверждает прохождение реакции восстановления гетероцикла, но сигнал АР **27** не наблюдался. Это может быть обусловлено очень быстрой релаксацией АР **27** в присутствии другой парамагнитной частицы – КР $[\text{MoTol}_2]^{\bullet+}$, или быстрым разложением АР в растворе, что менее вероятно, так как при восстановлении **21** комплексом CrTol_2 сигнал АР **27** легко регистрировался.

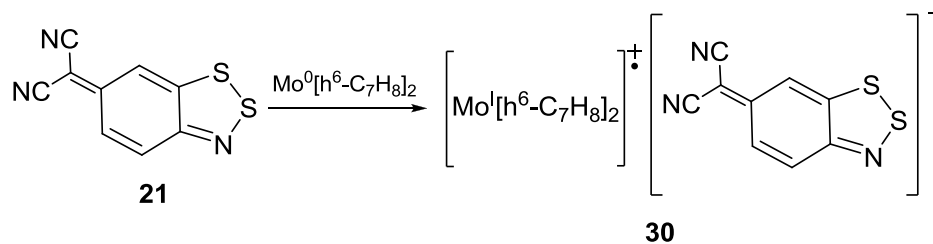


Схема 23. Взаимодействие соединений **21** и MoTol₂, предположительно приводящее к соли **30**.

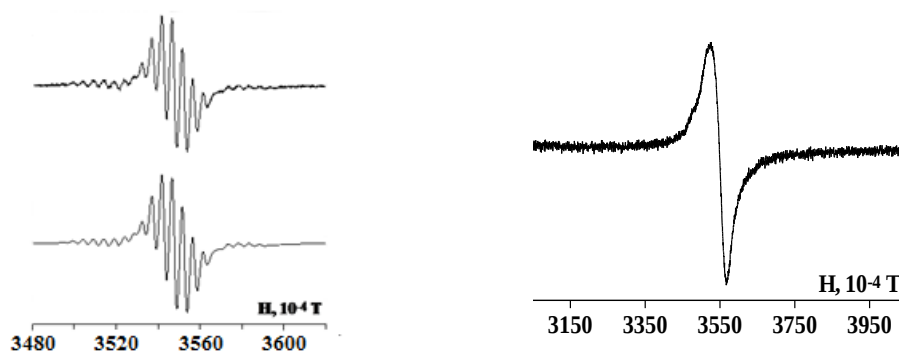


Рисунок 15. Спектры ЭПР продукта восстановления соединения **21** действием MoTol₂. Справа: спектр ЭПР поликристаллического образца, полученного реакцией в толуоле ($\Delta H \sim 0.45$ мТ; $g = 1.9850$). Слева: спектр ЭПР раствора продукта в ДМФА (вверху экспериментальный спектр, внизу его математическая реконструкция). Константы СТВ (мТ): 0.483 (a_{Tol} ; 10Н, цикл), 0.037 (a_{Tol} ; 6Н, метильные группы), 1.465 ($a_{^{97}\text{Mo}}$), 1.506 ($a_{^{95}\text{Mo}}$).

При взаимодействии соединения **21** с MoTol₂ в толуоле получен нерастворимый в нем парамагнитный продукт (рисунок 15) с элементным составом, близким к ожидаемому для целевой соли **30** (схема 23), за исключением заниженных данных по содержанию углерода. В спектре ЭПР раствора этого вещества в ДМФА также наблюдался только сигнал КР [MoTol₂]^{•+} (рисунок 15).

При восстановлении соединения **22** бис(толуол)хромом (CrTol₂) ожидаемым продуктом является гетероспиновая соль **31** (схема 24). При проведении реакции восстановления соединения **22** бис(толуол)хромом в толуоле зарегистрирован ЭПР спектр реакционной смеси, в котором видны линии, относящиеся к КР [CrTol₂]^{•+}, однако линий, которые можно отнести к АР соединения **22** в ЭПР спектре не наблюдалось. Данные элементного анализа (С, Н, N и S) выделенного продукта указывают на получение целевой соли **31** (схема 24) в смеси с исходным соединением **22**. Следует подчеркнуть, что из данных ЦВА следует, что в сравнимых условиях перенос электрона с CrTol₂ на соединение **22** происходит заметно медленнее, чем на соединение **21**.

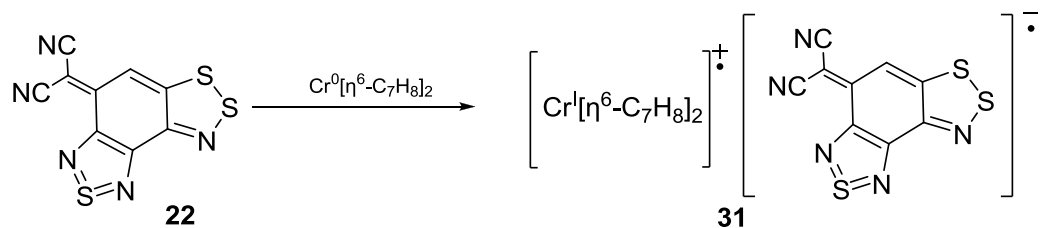


Схема 24. Предполагаемое направление реакции между соединением **22** и CrTol_2 с образованием соли **31**.

В целом, полученные результаты в согласии с литературными данными, указывающими на низкую стабильность АР 1,2,3-дитиазолов, затрудняющую не только их выделение в виде солей, но даже наблюдение методом ЭПР в растворе в обычных условиях. АР соединений **21** и **22** – это редкий пример долгоживущих в растворе 1,2,3-дитиазолидильных частиц, детектированных методом ЭПР, а АР соединения **21** – первый и, насколько нам известно, единственный пример 1,2,3-дитиазолидила, выделенного в виде соли (соль $[\text{TDAE}]^{2+}[\text{2}]_2$). Безусловно, работы в этом направлении должны быть продолжены.

В гомоспиновой соли $[\text{TDAE}]^{2+}[\text{27}]_2$ АР **27** образуют диамагнитные π -димеры. Следует отметить, что такие димеры вызывают значительный как фундаментальный, так и прикладной интерес (см., например, [171]). Особенно интересна возможность их сосуществования в некотором температурном интервале с парамагнитными мономерными АР, приводящая к магнитно-бистабильным состояниям, имеющим перспективы применения в молекулярной электронике и спинотронике [172].

Выше отмечена важность характера спиновой поляризации АР для их использования в дизайне и синтезе молекулярных магнитных материалов. Спиновая поляризация – реальное физическое свойство. Спиновая поляризация – следствие минимизации в соответствии с принципом Паули электростатического отталкивания двух электронов с параллельными спинами, находящихся в одной области пространства. Положительная спиновая плотность означает, что соответствующий магнитный момент параллелен полному спиновому моменту молекулы, отрицательная – что эти моменты антипараллельны [173, 174]. В соответствии с моделью Мак-Коннелл I контакты спиновой плотности одного знака приводят к АФ взаимодействиям соседних частиц, а контакты спиновой плотности разных знаков – к их ФМ взаимодействиям [173, 174].

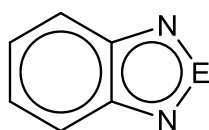
Для гомоспиновых солей обсуждаемых АР следует ожидать преобладания АФ обменных взаимодействий, поскольку в их кристаллах наиболее вероятны контакты положительной спиновой плотности соседних АР (см. рисунки 7 и 10). Для ФМ обменных взаимодействий требуются контакты спиновой плотности разных знаков. Возможным

способом получения АР солей с преобладанием ферромагнитных (ФМ) взаимодействий является синтез гетероспиновых солей, в которых парамагнитные катионы имеют на ВДВ поверхности значительные участки с отрицательной спиновой плотности. Этому условию удовлетворяют сэндвичевые комплексы катионов d-металлов [175], что и мотивировало эксперименты с сэндвичевыми комплексами CrTol_2 и MoTol_2 . ФМ обменные взаимодействия возникают также в случае, когда взаимодействующие полузанятые МО соседних парамагнитных частиц ортогональны – безотносительно к знаку спиновой плотности контактирующих участков поверхности частиц [173, 174]. Целенаправленно конструировать и/или контролировать кристаллические упаковки веществ, к сожалению, до сих пор крайне затруднительно.

До недавнего времени считалось, что АФ обменные взаимодействия при всей их важности (так, именно они ответственны за формирование электронных пар, образующих ковалентные химические связи, и, значит, обеспечивают существование молекул) не имеют, в отличие от ФМ взаимодействий, технологических перспектив. Однако, выяснилось, это принципиально не верно [176]. Среди прочего, в спиновых системах с АФ обменными взаимодействиями, подверженных спиновой фрустрации, наблюдается новое состояние материи – состояние спиновой жидкости, способное найти применение в спинтронике. Кроме того, на основе дидерных комплексов меди(II), в решетке которой преобладают АФ взаимодействий, создана наноразмерная ячейка памяти [177]. Таким образом, дальнейшее изучение соединений с АФ свойствами представляет несомненный как фундаментальный, так прикладной интерес.

3.1.3. Анион-радикалы 2,1,3-бензохалькогенадиазолов и их соли [178]

Как отмечено в главе 1, хотя АР 1,2,5-халькогенадиазолов наблюдались методом ЭПР еще в 1960-х гг., их первое выделение состоялось только в 2005 г. В ряду 2,1,3-бензохалькогенадиазолов в виде соли катиона $[\text{K}(\text{THF})]^+$ был выделен и охарактеризован методом РСА только один АР – 2,1,3-бензотиадиазолидил. В данной диссертационной работе детально изучены АР всего ряда 2,1,3-бензохалькогенадиазолов (халькоген = S, Se, Te; соединения **16**, **32**, **33**, схема 25).



16: E=S, **32:** E=Se, **33:** E=Te

Схема 25. 2,1,3-бензохалькогенадиазолы **16**, **32**, **33**.

По данным расчетов методом UB3LYP/def2-tzvp (с ЕСР для Те, 28 остовных электронов) электронная структура АР $16^{\bullet-}$, $32^{\bullet-}$, $33^{\bullet-}$ близка. Полузанятые МО этих АР изолобальны и подобны π^* -НЗМО их нейтральных предшественников. Зарядовая и спиновая плотность делокализованы по всему АР, но со значительной концентрацией на наиболее электроотрицательном фрагменте NEN (E = S, Se, Te). Спиновая плотность на ВдВ поверхностях АР в основном положительна, с небольшими областями отрицательных значений в области связи С–С, общей для пяти- и шестичленных циклов (рисунок 16).

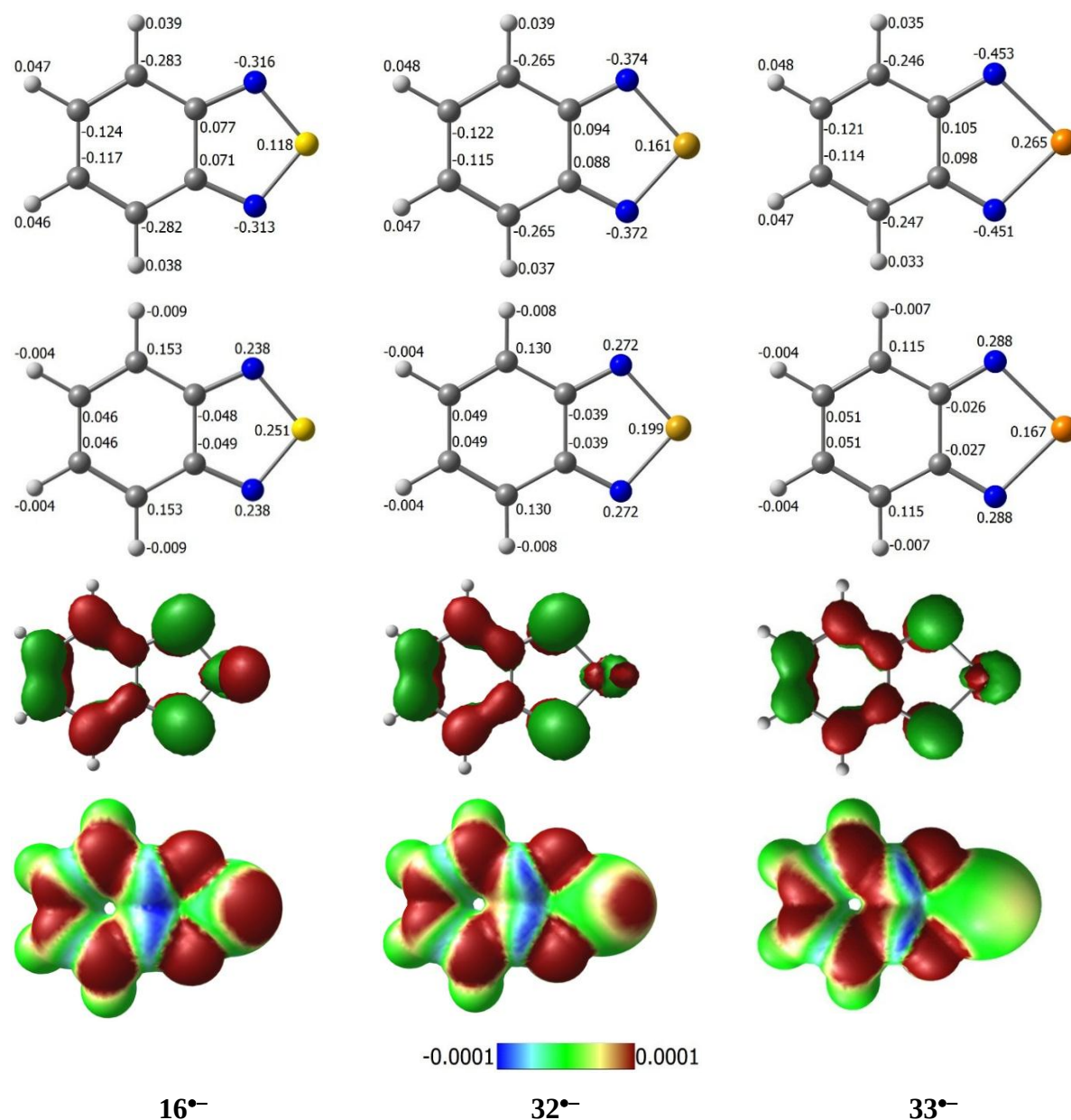


Рисунок 16. Сверху вниз: Атомные заряды по Малликену, атомные спиновые заселенности, полузанятые π -МО и распределение спиновой плотности на ВдВ поверхностях АР $16^{\bullet-}$, $32^{\bullet-}$, $33^{\bullet-}$, рассчитанные методом UB3LYP/def2-tzvp (с ЕСР для Те). Цветовой код: С – серый, Н – светло-серый, N – голубой, S – желтый, Se – оранжевый, Те – темно-оранжевый.

Электрохимическое восстановление соединений **16** и **32** приводит к стабильным АР, идентифицированным методом ЭПР [10]. В условиях ЦВА пики одноэлектронного электрохимического восстановления соединений **16** и **32** обратимы в ацетонитриле и ТГФ (рисунок 17). Однако, электрохимическое восстановление соединения **33** в этих условиях является многостадийным необратимым процессом (рисунок 17). Методом ЭПР при электрохимическом восстановлении теллурадиазола **33** в интервале потенциала $0 > E > -2.2$ В (относительно НКЭ) не было зарегистрировано никаких парамагнитных частиц. Кривая ЦВА соединения **33**, измеренная в интервале потенциала $-0.5 > E > -1.6$ В при высокой скорости развертки $2.0 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$, охватывает только первую стадию восстановления. В этих условиях процесс оказался квазиобратимым и для данной стадии удалось определить потенциал полуволны одноэлектронного восстановления гетероцикла **33** – $E_{1/2} = (E_p^{1C} + E_p^{1A})/2 = -1.24$ В. Это первый случай определения потенциала полуволны электрохимического восстановления какого-либо производного 1,2,5-теллурадиазола.

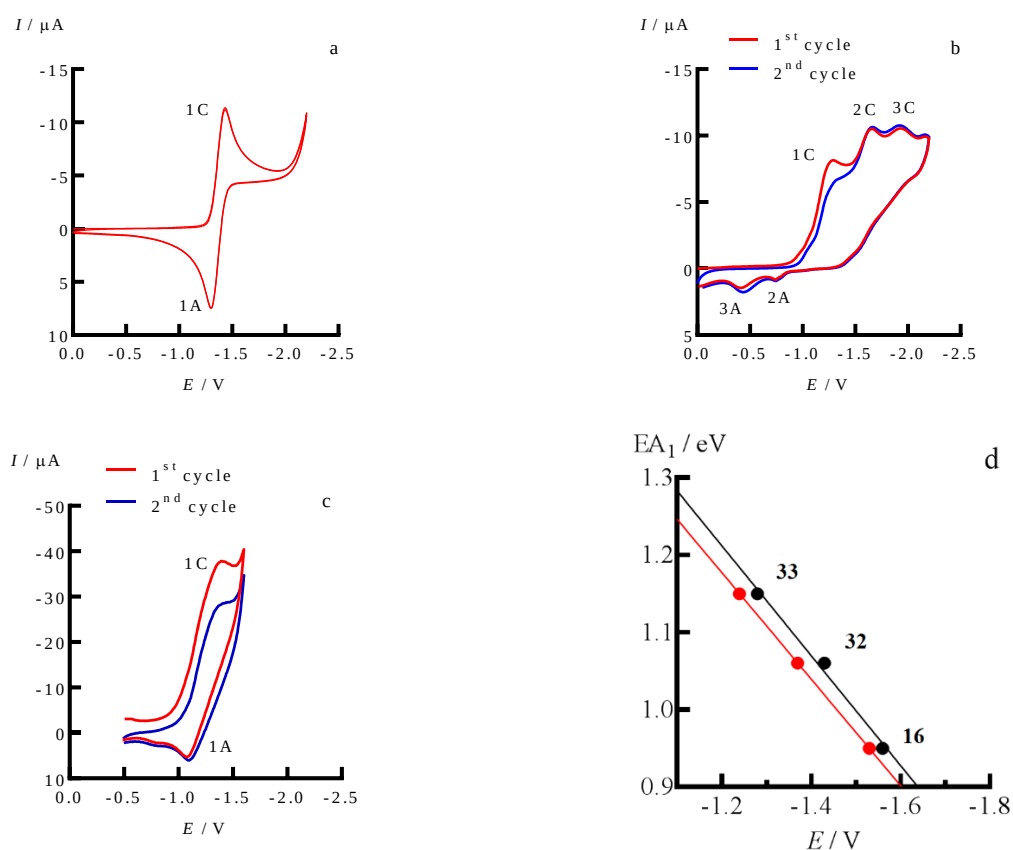


Рисунок 17. ЦВА 2,1,3-бензохалькогенадиазолов в ТГФ: а) **32** (халькоген = Se, $\nu = 0.1 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$); б) **33** (халькоген = Te, $0 > E > -2.2 \text{ В}$, $\nu = 0.1 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$); в) **33** ($-0.5 > E > -1.6 \text{ В}$, $\nu = 2.0 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$); д) линейная корреляция расчетных значений СЭ (EA_1) соединений **16**, **32**, **33** с потенциалами полуволны $E_{1/2}$ (показана красным цветом) и с E_p^{1C} (показана черным цветом), полученными из ЦВА экспериментов; для корректности, в случае **33** использовано значение E_p^{1C} , измеренное при $\nu = 0.1 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$.

Величины E_p^{1C} и $E_{1/2}$ для первых стадий электрохимического восстановления соединений **16**, **32**, **33** приведены в таблице 2 вместе с рассчитанными методами DFT значениями СЭ. Наблюдается линейная корреляция расчетных значений СЭ и соответствующих электрохимических потенциалов – E_p^{1C} и $E_{1/2}$ (рисунок 17). Таким образом, соединение **33** действительно более сильный акцептор электрона, чем соединения **16** и **32**, что соответствует теоретическому предсказанию [61]. Ранее аналогичные линейные корреляции расчетных величин СЭ и экспериментальных потенциалов восстановления по отдельности наблюдались, как в ряду замещенных 2,1,3-бензотиадиазолов, так и в ряду 2,1,3-бензоселенадиазолов [60]. В целом можно заключить, что расчетные значения СЭ могут быть использованы для оценки потенциала восстановления 2,1,3-бензохалькогенадиазолов с различными халькогенами.

Т а б л и ц а 2.

Потенциалы первых пиков катодных/анодных потенциалов $E_p^{1C/A}$ (В, потенциалы пиков измерены без компенсации I-R) для 2,1,3-бензохалькогенадиазолов **16**, **32**, **33**, соответствующие им потенциалы полуволны $E_{1/2}$ (В) и рассчитанные методом (U)B3LYP/6-31+G(d) значения СЭ (эВ).

Соединение	E_p^{1C}	E_p^{1A}	$E_{1/2}$	СЭ ^[43, 61, 62]
16	-1.56 ^[60]	-1.50 ^[60]	-1.53	0.95
32	-1.43	-1.30	-1.37	1.06
33	-1.37 ^b (-1.28) ^c	-1.10 ^b	-1.24	1.15

^b $v = 2.0 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$, ^c $v = 0.1 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$.

Таким образом, экспериментально подтверждено увеличение СЭ 2,1,3-бензохалькогенадиазолов с увеличением атомного номера халькогена. Эту тенденцию можно объяснить большей делокализацией заряда/спина в диффузных полужанятых π -МО АР, содержащих более тяжелый халькоген.

Как уже отмечено, до начала данной диссертационной работы был выделен только АР соединения **16** в виде соли $[\text{K}(\text{ТГФ})]^+[\text{16}]^-$ [91] (**17**, схема 26). В данной работе при восстановлении соединения **32** (халькоген = селен) элементарным калием или K_2S_8 в ТГФ в присутствии/отсутствии циклического полиэфира 18-краун-6 удалось выделить АР в форме солей $[\text{K}(\text{ТГФ})]^+[\text{32}]^-$ (соль **34**) и $[\text{K}(\text{18-краун-6})]^+[\text{32}]^-$ (соль **35**), соответственно (схема 27). Обе соли были охарактеризованы методом РСА (рисунок 18). Парамагнитный характер солей подтвержден их спектрами ЭПР в твердом теле и растворе (рисунок 19). Спектры ЭПР двух солей **34** и **35** практически идентичны, как в растворе, так и в

поликристаллическом образце, с тем отличием, что в спектре ЭПР соли **34** в растворе отсутствуют сателлиты от катионов K^+ .

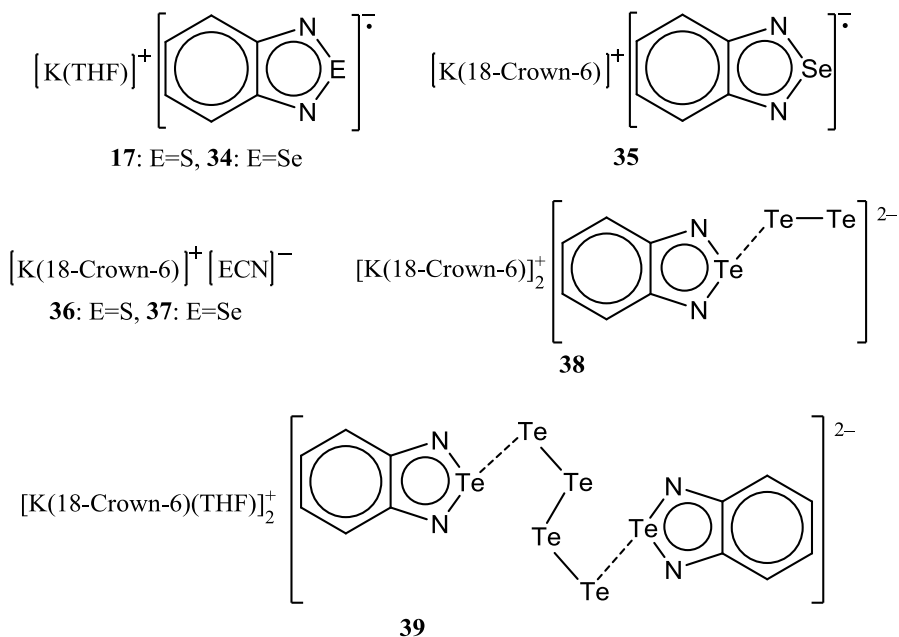


Схема 26. Химические структуры солей **17**, **34-39**.

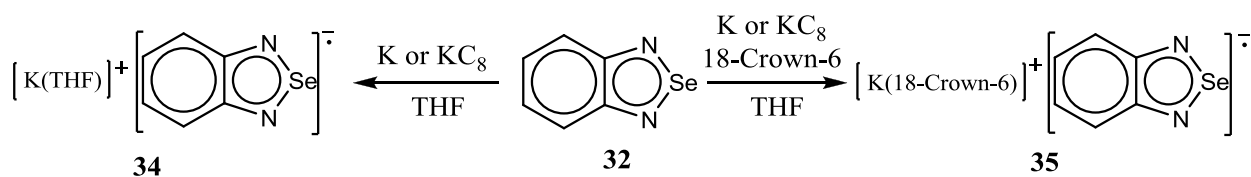


Схема 27. Синтез АР солей **34** и **35**.

Соль **34** изоструктурна соли **17** [91]; ее структура состоит из полимерных цепей, образованных координационно-связанными катионами K^+ , и вытянутых практически в кристаллографическом направлении $[001]$ (рисунок 18). Все АР **32^{•-}** кристаллографически эквивалентны. Их плоские молекулы образуют антипараллельные стопки, π - π взаимодействия в которых, однако, незначительны, поскольку межплоскостные расстояния между соседними АР составляют 3.75 и 3.83 Å, что несколько больше удвоенного ВдВ радиуса селена и равного согласно новым литературным данным 3.64 Å [179-181] (3.80 Å по старым данным [180, 183]).

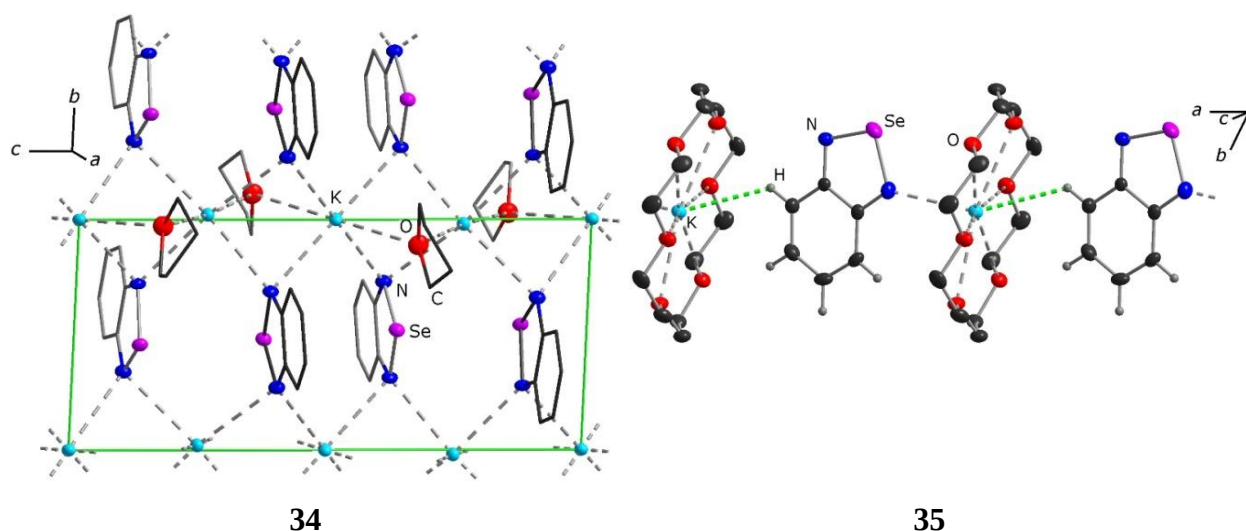


Рисунок 18. Кристаллическая структура солей **34** и **35** по данным РСА. Для соли **34** показан координационно-связанный слой. Для соли **35** показана упаковка ионных пар, сокращенные контакты $K \cdots H$ выделены зеленым цветом.

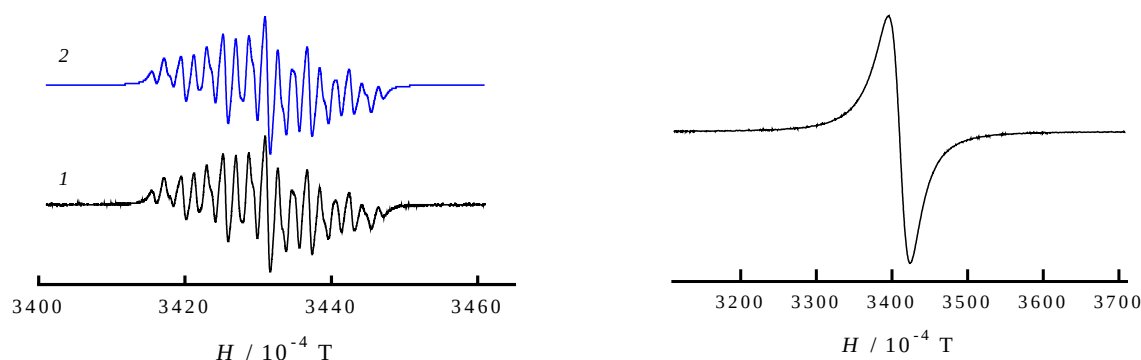


Рисунок 19. ЭПР спектры раствора (слева; 1 – эксперимент, 2 – математическая реконструкция) и поликристаллического образца (справа) соли **35**. Константы СТВ (мТ) и g-фактор АР $32^{\bullet-}$, эксперимент/расчет методом UB3LYP/def2-tzvp: 0.573/0.417 (N1, N3), 0.236/0.296 (H4, H7), 0.161/0.147 (H5, H6); $g = 2.0064/2.0068$.

В отличие от соли **34**, соль **35** оказалась достаточно стабильной, что позволило приготовить образцы для измерения ее ИК спектра в таблетке KBr. Кроме того, ИК спектры исходного соединения **32**, его АР $32^{\bullet-}$ и анион-катионной пары $[32]^{\bullet-}$ и $[K(18\text{-краун-6})]^+$ были рассчитаны методом (U)B3LYP/def2-tzvp. Сравнение экспериментальных ИК спектров 2,1,3-бензоселенадиазола **32** и АР соли **35** с теоретическими ИК спектрами соединения **32**, его АР $32^{\bullet-}$ и анион-катионной пары соли **35** показало, что нормальные колебания рассмотренных частиц представляют собой сложную комбинацию различных валентных и деформационных колебания. Колебания со значительным вкладом валентных

колебаний N–Se проявляются в диапазоне 880-730 см⁻¹. Поскольку полузанятая π -МО AP **32**^{•-} имеет анти-связывающий характер для связи Se-N (рисунок 16), можно ожидать, что частоты колебаний с существенным вкладом данного валентного колебания уменьшатся при переходе от **32** к **32**^{•-}. Действительно, по сравнению с нейтральным предшественником **32** [184] для AP соли **35** наблюдается сдвиг в низкие частоты наиболее интенсивных полос в данной области на величину около 50-70 см⁻¹.

При контакте с воздухом AP **16**^{•-} и **32**^{•-} подвергаются быстрому разложению как в растворе, так и в твердом состоянии, с образованием анионов [ECN]⁻. При разложении солей **34** и **35** в растворе эти анионы были изолированы в виде солей [K(18-краун-6)]⁺[ECN]⁻ (**36**, E = S; **37**, E = Se; схема 28), структура которых подтверждена данными РСА (структура соли **36** была известна ранее [185]).

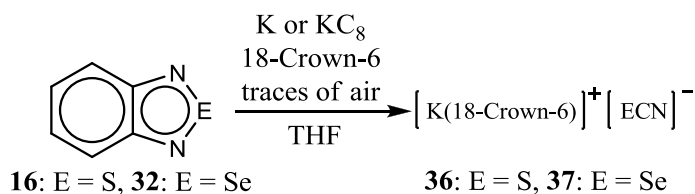


Схема 28. Разложение AP **16**^{•-} и **32**^{•-} в растворе при контакте с воздухом с образованием анионов [ECN]⁻ (E = S, Se), выделенных в виде солей **36** и **37**.

В отличие от серных и селеновых аналогов, AP теллур-азотных соединений (не только π -гетероциклических, но и ациклических) никогда ранее не только не выделялись, но даже не наблюдались методом ЭПР. В данной диссертационной работе впервые с помощью ЭПР спектроскопии удалось зарегистрировать теллур-содержащий AP **33**^{•-} (рисунок 20), полученный при восстановлении **33** действием K₂S₂O₈ в присутствии циклического полиэфира 18-краун-6 в ТГФ при комнатной температуре. По сравнению со спектром ЭПР AP **32**^{•-} (рисунок 19), спектр ЭПР AP **33**^{•-} значительно уширен и сдвинут в сильное поле, а его g-фактор заметно отличается от чисто электронного ($g = 1.9952$). Уширение ЭПР спектра и существенное отличие g-фактора от чисто электронного ($g_e = 2.0023$) являются следствием более сильного СОВ [186] в атоме Te по сравнению с атомами S и Se. Энергия СОВ увеличивается с возрастанием атомного номера Z как Z⁴, становясь значительной для атомов с Z > 30 (для S, Se и Te; Z = 16, 34 и 52, соответственно).

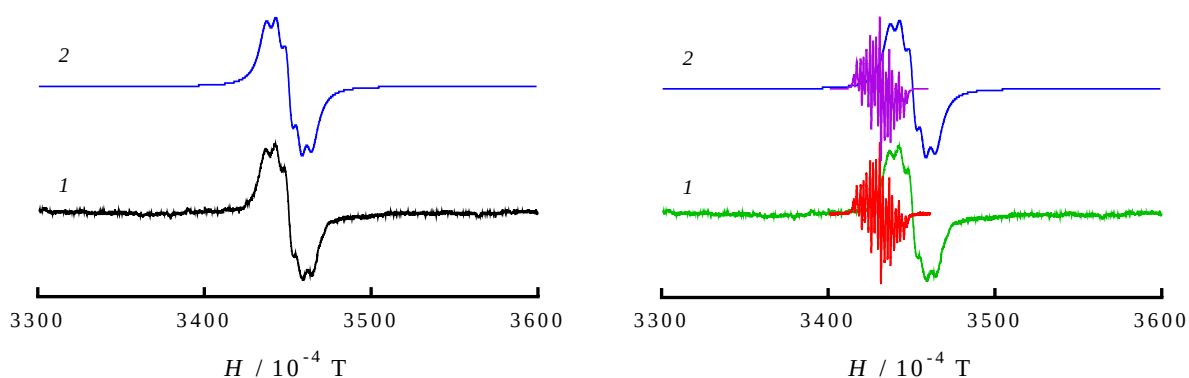


Рисунок 20. Слева: ЭПР спектр АР $33^{\bullet-}$ (1 – эксперимент, 2 – математическая реконструкция), константы СТВ (мТ) и g-фактор, эксперимент/расчет методом DKN2-UB3LYP/def2-tzvp: 0.585/0.508 (N1, N3), $g = 1.9952/1.9945$. Вследствие уширения линий константы СТВ с ядрами ^1H не определены экспериментально (расчет: 0.262 (H4, H7), 0.148 (H5, H6)). Справа: ЭПР спектры АР $32^{\bullet-}$ (красные и фиолетовые линии) и $33^{\bullet-}$ (зеленые и синие линии), демонстрирующие сдвиг по g-фактору и существенное уширение линий (1 – эксперимент, 2 – математическая реконструкция).

Зарегистрированный методом ЭПР АР $33^{\bullet-}$, однако, не удалось изолировать в виде соли, по-видимому, вследствие его крайне высокой чувствительности даже к следам кислорода и/или влаги атмосферы. В отличие от разложения АР $16^{\bullet-}$ и $32^{\bullet-}$ (схема 28), приводящего к анионам $[\text{ECN}]^-$, при разложении АР $33^{\bullet-}$ соль аналогичного состава $[\text{K}(\text{18-краун-6})]^+[\text{TeCN}]^-$, известная из литературы [87, 88], не обнаружена.

Из реакционной смеси удалось выделить и охарактеризовать методом РСА соль интересной структуры $[\text{K}(\text{18-краун-6})]^+_2[\text{33-Te}_2]^{2-}$ (**38**; схема 29, рисунок 21). Дианион этой соли, $[\text{33-Te}_2]^{2-}$, является комплексом исходного соединения **33** и известного дианиона $[\text{Te}_2]^{2-}$, образовавшегося, при разложении АР $33^{\bullet-}$. При контакте раствора соли **38** с воздухом получена другая соль $[\text{K}(\text{18-краун-6})(\text{ТГФ})]^+_2[\text{33-Te}_4\text{-33}]^{2-}$ (**39**, схема 29), также охарактеризованная методом РСА (рисунок 21). Дианион этой новой соли – комплекс двух молекул соединения **33** и редкого дианиона $[\text{Te}_4]^{2-}$. Последний, по-видимому, является продуктом окисления дианиона $[\text{Te}_2]^{2-}$. Соль **39** была также получена встречным синтезом при добавлении к раствору **33** в ТГФ соли K_2Te_4 и эфира 18-краун-6 (схема 29).

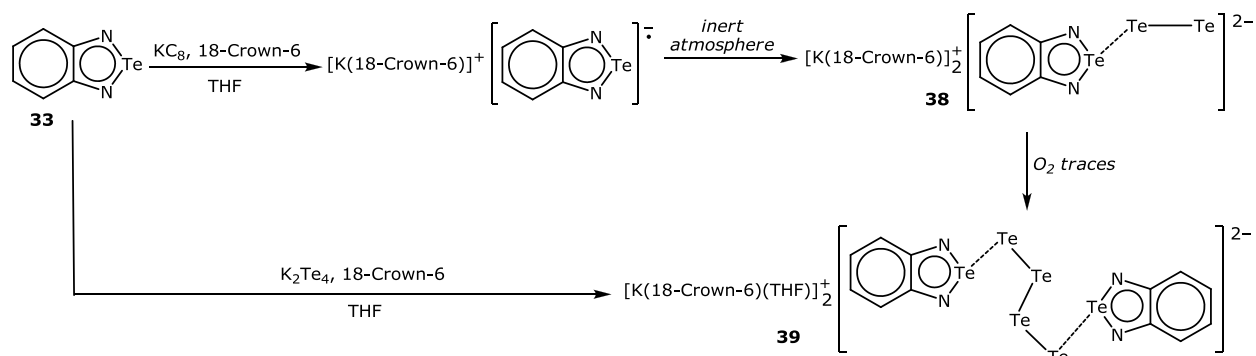


Схема 29. Синтез солей **38** и **39**.

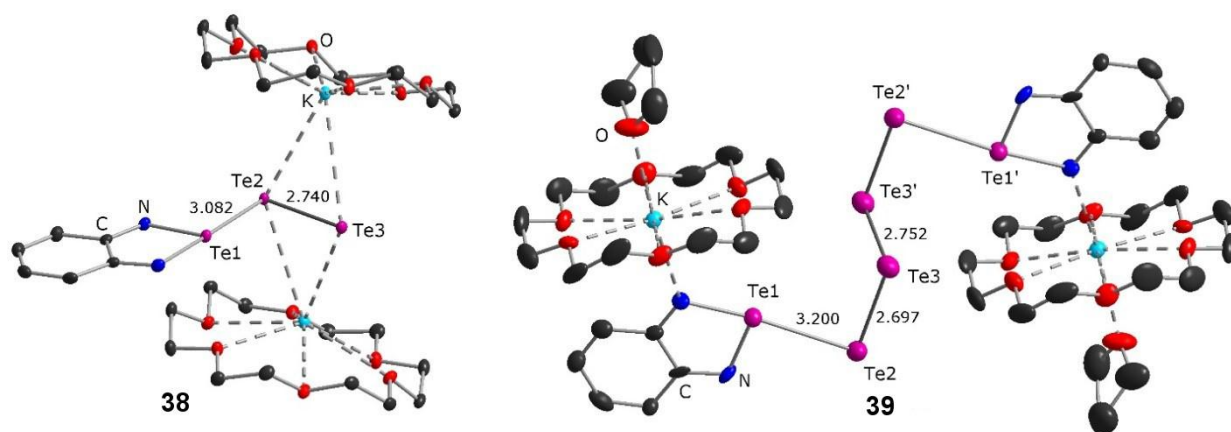


Рисунок 21. Структура солей **38** и **39** по данным РСА.

Обе соли содержат ациклические теллуридные дианионы, координационно-связанные с атомом Te гетероцикла **33**. В обоих случаях соседние атомы Te2 и Te3 (рисунок 21) лежат практически в одной плоскости с молекулой **33**. Валентные углы Te1-Te2-Te3 в обоих анионах близки и равны 81.6° для соли **38** и 83.4° для соли **39**. У соли **38** катион калия координируется фрагментом Te2–Te3 аниона, а у соли **39** – атомом азота гетероцикла (рисунок 21).

Дианионы $[33\text{-Te}_2]^{2-}$ и $[33\text{-Te}_4\text{-}33]^{2-}$ – оригинальный новый пример недавно обнаруженных донорно-акцепторных комплексов 1,2,5-халькогенадиазолов и заряженных (галогениды, псевдо-галогениды и халькогеноляты) и нейтральных (N-гетероциклические карбены, пиридин) оснований Льюиса. Комплексы термодинамически более выгодны для гетероциклов с теллуром и селеном, чем с серой. В ранее изученных комплексах, как и в $[33\text{-Te}_2]^{2-}$, анионы – терминальные лиганды [87-90, 154, 187]. Комплекс $[33\text{-Te}_4\text{-}33]^{2-}$ – первый пример такого рода с дианионом, как мостиковым лигандом.

3.1.4. Моделирование путей распада анион-радикалов 2,1,3-бензохалькогенадиазолов [178]

Механизмы разложения АР $16^{\bullet-}$, $32^{\bullet-}$ и $33^{\bullet-}$ – нового химического превращения, представляют несомненный интерес. Образование псевдо-галогенидов $[\text{ECN}]^-$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$) из $16^{\bullet-}$ и $32^{\bullet-}$ наблюдалось при контакте с воздухом, в то время как образование $[\text{Te}_2]^{2-}$ из $33^{\bullet-}$ происходит в анаэробных условиях, обеспечиваемых стандартной техникой Шленка и сухой камерой. Исследование всех реакционных смесей, образующихся при разложении $16^{\bullet-}$, $32^{\bullet-}$ или $33^{\bullet-}$, методом ГХ-МС не привело к обнаружению органических продуктов разложения с низкой молекулярной массой. Скорее всего, органические продукты являются олигомерами / полимерами, которые не могут быть обнаружены данным методом.

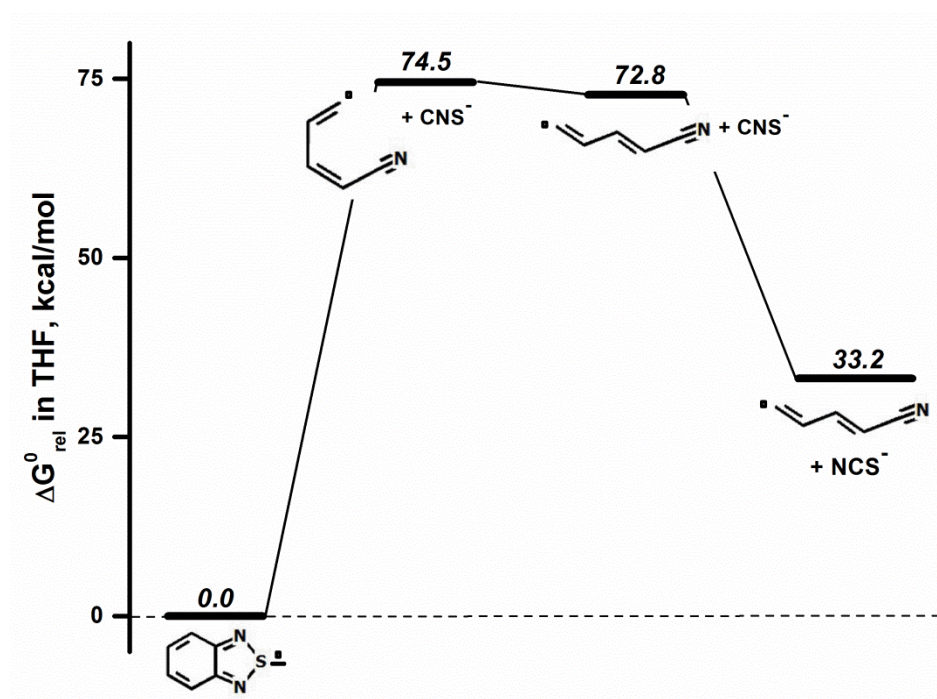


Рисунок 22. Моделирование методом B97-D3/def2-tzvp предполагаемого мономолекулярного пути распада $16^{\bullet-}$ в ТГФ.

Моделирование разложения АР $16^{\bullet-}$ и $32^{\bullet-}$ методами DFT в предположении мономолекулярного распада АР с элиминированием аниона $[\text{ECN}]^-$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$) показало, что такой путь нереалистичен, так как энергии активации слишком велики (более 70 ккал/моль, рисунок 22). Как и предполагалось, в разложении АР должны участвовать следовые (каталитические) количества воды и/или кислорода воздуха. Однако, не имея никаких указаний о природе продуктов, очень сложно предложить какой-то разумный механизм такого разложения.

предполагаемый органический продукт разложения димера $[33_2]^{2-}$ – феназин, не был детектирован в реакционной смеси методом ГХ-МС.

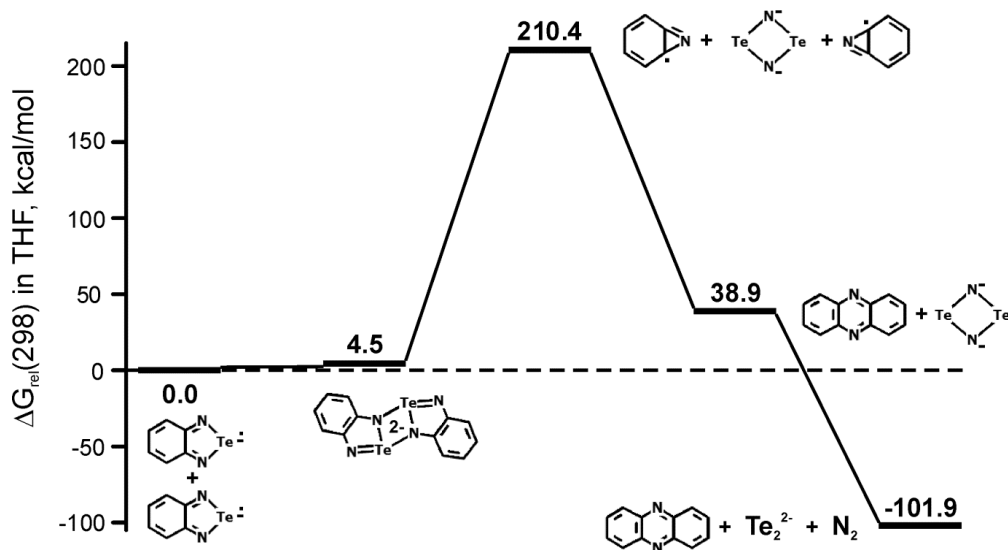


Рисунок 24. Результаты расчета методом (U)B97-D3/def2-tpvz (с ECP для Te) стационарных точек на ППЭ для предполагаемого пути распада AP $33^{\bullet-}$ в растворе ТГФ.

3.1.5. Анализ координационной связи в комплексах теллуридных дианионов с 2,1,3-бензотеллурадиазолом [178]

По данным РСА в дианионных комплексах $[33\text{-Te}_2]^{2-}$ и $[33\text{-Te}_4\text{-}33]^{2-}$ длины координационной связи $\text{Te}\dots\text{Te}$ равны 3.08 и 3.20 Å, соответственно. Как и в ранее изученных комплексах 1,2,5-халькогенадиазолов с анионами [87-90, 154, 187], она больше суммы ковалентных радиусов, но значительно (на 0.7 – 1 Å) меньше суммы ВдВ радиусов, атомов Te (2.76 и 4.12 Å, соответственно) [89, 90, 154]. В мостиковом фрагменте Te_4 комплекса $[33\text{-Te}_4\text{-}33]^{2-}$ длины связей $\text{Te}\text{--}\text{Te}$ составляет 2.697/2.752/2.697 Å, а все валентные углы $\text{Te}\text{--}\text{Te}\text{--}\text{Te}$ равны 98.8°. Отметим, что для известной из литературы соли $[\text{AsPh}_4]^+[\text{Te}_4]^{2-}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, длины связей $\text{Te}\text{--}\text{Te}$ в дианионе $[\text{Te}_4]^{2-}$ составляют 2.690/2.731/2.718 Å, а величины валентных углов $\text{Te}\text{--}\text{Te}\text{--}\text{Te}$ равны 109.2/109.0°; в кристалле данной соли дианионы посредством молекул воды связаны в бесконечные цепочки [190]. В полимерной спиральной цепочке элементарного теллура длина связи $\text{Te}\text{--}\text{Te}$ заметно длиннее, а углы $\text{Te}\text{--}\text{Te}\text{--}\text{Te}$ существенно меньше, чем в соли $[\text{AsPh}_4]^+[\text{Te}_4]^{2-}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, и составляют 2.835 Å и 103.2°, соответственно [191].

Для анализа природы и силы связывания в координационных комплексах $[33\text{-Te}_2]^{2-}$ и $[33\text{-Te}_4\text{-}33]^{2-}$ были проведены квантово-химические расчеты энергий и топологических дескрипторов теории QTAIM [141-143, 192] для координационных связей $\text{Te}\dots\text{Te}$ (рисунок 25, таблица 3). Из анализа результатов следует, что в комплексах $[33\text{-Te}_2]^{2-}$ и $[33\text{-Te}_4\text{-}33]^{2-}$

электронные плотности (ρ_b) в критических точках (ВСП) координационных связей $\text{Te} \dots \text{Te}$ очень низки: 0.03-0.04 а.е. (ВСП 1 и ВСП 5, рисунок 25). Они находятся на нижнем пределе ранее рассчитанных значений для комплексов 3,4-дициано-1,2,5-теллурадиазола с серией анионов с координационной связью $\text{Te}-\text{X}$ (X = галогениды, псевдогалогениды и тиофенолят-ион; $\rho_b = 0.02-0.11$ а.е.) [87-90, 154, 187]. Все значения лапласиана электронной плотности ($\nabla^2 \rho_b$) в этих ВСП также малы и положительные ($\sim 0.03-0.04$). Известно, что $\rho_b < 0.1$ и относительно небольшие положительные значения $\nabla^2 \rho_b$ типичны для химических связей сформированных преимущественно посредством электростатических взаимодействий [193]. Отношение модулей плотностей потенциальной и кинетической энергий ($|V_b|/G_b$) в критических точках ВСП 1 и ВСП 5 (рисунок 25) составляет $\sim 1.3-1.4$ (таблица 3). Оно лежит между значениями $|V_b|/G_b > 2$, характерными для ковалентных связей, и $|V_b|/G_b < 1$, характерными для нековалентных преимущественно электростатических взаимодействий. Таким образом, как и в ранее изученных анионных комплексах 1,2,5-халькогенадиазолов, координационные связи $\text{Te} \dots \text{Te}$ в $[\mathbf{33}-\text{Te}_2]^{2-}$ и $[\mathbf{33}-\text{Te}_4-\mathbf{33}]^{2-}$ являются частично ковалентными [194].

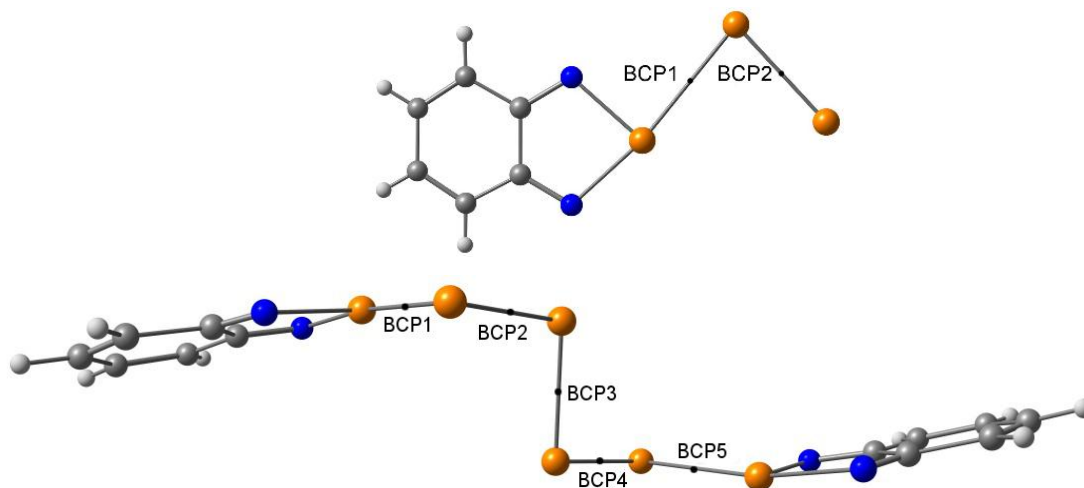


Рисунок 25. Критические точки связей (ВСП) $\text{Te}-\text{Te}$ в комплексах $[\mathbf{33}-\text{Te}_2]^{2-}$ и $[\mathbf{33}-\text{Te}_4-\mathbf{33}]^{2-}$ по данным анализа методами теории QТАИМ. Цветовой код: С – серый, Н – светло-серый, N – голубой, Те – темно-оранжевый.

Таблица 3.

Энергии координационных связей Te–Te (E_b , ккал·моль⁻¹) и величины переноса заряда (Δq_{Mul}),^a значения топологических дескрипторов теории QTAIM,^b и свободных энергий Гиббса (ΔG_{calc}^0 , ккал·моль⁻¹)^c образования комплексов $[33\text{-Te}_2]^{2-}$ и $[33\text{-Te}_4\text{-33}]^{2-}$ в растворе ТГФ.

Комплекс	№ ВСР	Газовая фаза					ТГФ
		E_b^c	Δq_{Mul}	ρ_b	$\nabla^2 \rho_b$	$ V_b /G_b$	ΔG_{calc}^0
$[33\text{-Te}_2]^{2-}$	1	–61.5	0.77	0.038	0.034	1.39	–1.2
	2			0.065	0.014	1.84	
$[33\text{-Te}_4\text{-33}]^{2-}$	1, 5	–35.4	0.90	0.032	0.030	1.32	–3.9
	2, 4			0.070	0.011	1.89	
	3			0.066	0.010	1.89	

^a Величина переноса заряда с дианиона $[\text{Te}_n]^{2-}$ на одну ($n = 2$) или две ($n = 4$) молекулы **33**. Рассчитано из распределения зарядов на атомах по Малликену и приведено в единицах заряда электрона.

^b Электронная плотность ρ_b , ее лапласиан $\nabla^2 \rho_b$, и отношение плотностей потенциальной V_b и кинетической G_b энергий в ВСР связей Te–Te, определенные из результатов расчетов методом B97-D3/def2-tzvp (с ECP для Te) в газовой фазе; значения ρ_b , $\nabla^2 \rho_b$ приведены в а.е. (e/a_0^3 и e/a_0^5 , соответственно).

^c Расчеты методом B97-D3/def2-tzvp (с ECP для Te) с учетом растворителя (ТГФ) в модели COSMO.

ВСР интернальных связей Te–Te комплексов $[33\text{-Te}_2]^{2-}$ и $[33\text{-Te}_4\text{-33}]^{2-}$ (ВСР 2-4, рисунок 25) также характеризуются достаточно низкой электронной плотностью $\rho_b \sim 0.07$ а.е. и очень малым и положительным лапласианом $\nabla^2 \rho_b \sim 0.01$ (таблица 3), что типично для химических связей, преимущественно сформированных посредством электростатических взаимодействий. В то же время отношение $|V_b|/G_b \sim 1.8\text{--}1.9$ близко к значениям, характерным для ковалентных связей.

3.1.6. Заключение по разделу 3.1.

Таким образом, в работе впервые были выделены в виде солей и охарактеризованы АР семейства 1,2,3-дитиазолов. Соединения **21** и **22** были электрохимически и химически восстановлены, их АР охарактеризованы методами ЭПР, ЭСП в сочетании с квантовохимическими расчетами.

Было показано, что химическое восстановление соединения **21** в зависимости от восстанавливающего агента приводит как к гомоспиновым солям, в которых парамагнитен только анион-радикал, так и гетероспиновым солям, в которых парамагнитны оба иона. Так, химическое восстановление соединения **21** действием TDAE приводит к гомоспиновой АР соли $[\text{TDAE}]^{2+}[\text{27}]_2$, образующей в кристаллическом виде диамагнитные π -димеры, а взаимодействие соединения **21** с CrTol_2 приводит к образованию гетероспиновой соли $[\text{CrTol}_2]^{+\bullet}[\text{27}]$. По данным магнитных измерений, в кристаллической фазе последней соли

имеет место π -димеризация AP **27** в диамагнитный димер, наблюдаемые магнитные свойства (слабые АФ взаимодействия ниже 10 К) обусловлены только парамагнитными катионами бис(толуол)хромовения $[\text{CrTol}_2]^{\bullet+}$.

По данным ЦВА и DFT расчетов было показано, что 2,1,3-бензохалькогенадиазолы являются эффективными акцепторами электрона, с увеличением акцепторных свойств в ряду S, Se, Te. В отличие от AP **16** $^{\bullet-}$ и **32** $^{\bullet-}$, AP **33** $^{\bullet-}$ не удалось зарегистрировать с помощью спектроскопии ЭПР в условиях электрохимического восстановления. Однако, он был зарегистрирован в условиях химического восстановления, представляя собой первый пример теллур-азотного AP.

Соли $[\text{K}(\text{TГФ})]^+[\text{32}]^{\bullet-}$ (соль **34**) и $[\text{K}(\text{18-краун-6})]^+[\text{32}]^{\bullet-}$ (соль **35**) были выделены при химическом восстановлении соединения **32**. При химическом восстановлении соединения **33** в аналогичных условиях неожиданно была получена соль $[\text{K}(\text{18-краун-6})]^+_2[\text{33-Te}_2]^{2-}$, которая под воздействием следов воздуха превращается в соль $[\text{K}(\text{18-краун-6})(\text{TГФ})]^+_2[\text{33-Te}_4\text{-33}]^{2-}$. Данные комплексы представляют собой первый случай ранее наблюдаемых Д-А анионных комплексов 1,2,5-халькогенадиазолов и галогенидов, псевдогалогенидов и халькогенолятных моноанионов, в которых участвуют дианионы, причем в случае $[\text{33-Te}_4\text{-33}]^{2-}$ — в качестве мостикового лиганда. Также, это первый случай координации полихалькогенидных анионов к нейтральным молекулам.

3.2. Синтез и некоторые свойства комплексов с переносом заряда на основе 1,2,5-халькогенадиазолов

До настоящей работы КПЗ, в которых и донор и акцептор относились бы к 1,2,5-халькогенадиазолам, не были известны. Синтетические методы органической химии, однако, позволяют целенаправленно регулировать СЭ и ЭИ веществ. В ряду 2,1,3-бензохалькогенадиазолов это достигается замещением в карбоцикле. Другими словами, их льюисовскую амбифильность можно варьировать, в том числе получая такое соотношение ЭИ и СЭ, что один 2,1,3-бензохалькогенадиазол станет донором, а второй – акцептором электронной плотности, способными образовать КПЗ друг с другом [195].

3.2.1. Комплекс с переносом заряда между 4-амино- и 4-нитро-2,1,3-бензотиадиазолами [153]

Расчеты методами DFT показывают, что введение в положение 4 2,1,3-бензотиадиазола (16) донорной амино- или акцепторной нитро-группы значительно изменяют ЭИ и СЭ веществ (соединения 25 и 24, соответственно): группа NH₂ немного понижает СЭ и значительно – ЭИ, группа NO₂ существенно повышает и СЭ и ЭИ (схема 30). Поэтому частичный перенос заряда от соединения 25 на соединение 24 с образованием КПЗ вполне реалистичен.

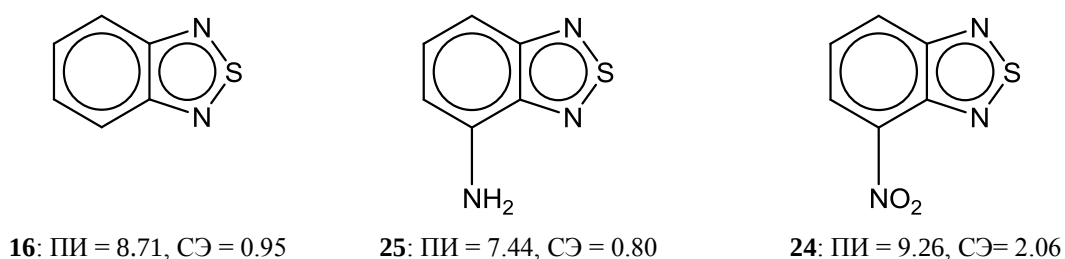


Схема 30. Величины ЭИ и СЭ (эВ) 2,1,3-бензотиадиазола (16) и его 4-амино- и 4-нитро-производных (25 и 24, соответственно), рассчитанные методом (U)B3LYP/6-31+G(d).

Такой КПЗ состава 1:1 (40) действительно получен нашими партнерами из лаборатории проф. С. Н. Конченко в ИНХ СО РАН, со-кристаллизацией соединений 25 и 24 и его строение подтверждено РСА (рисунок 26). В кристалле комплекса 40 молекулы 25 и 24 образуют альтернированные π -стопки, при этом геометрии 25 и 24 практически совпадают с таковыми в их гомокристаллах. Таким образом, из данных РСА нельзя сделать

вывод о переносе заряда в данном комплексе. Расчеты методом B97-D3/def2-TZVP показывают, что перенос заряда от **25** к **24** в комплексе **40** невелик, составляя ~ 0.02 e.

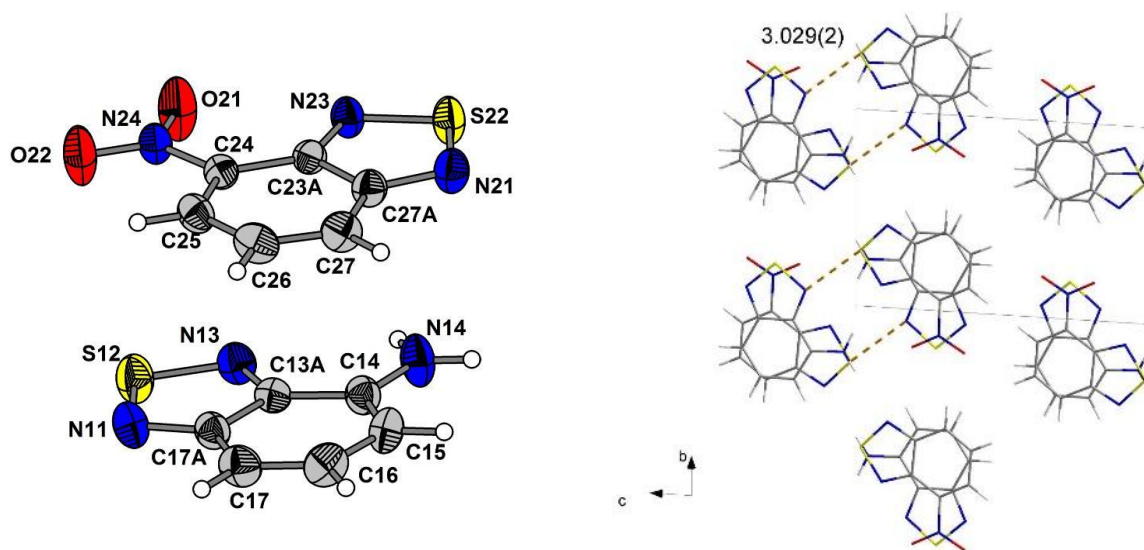


Рисунок 26. Слева: взаимная ориентация соседних молекул **24** (вверху) и **25** (внизу) в комплексе **40**. Справа: фрагмент кристаллической упаковки комплекса **40**.

Перенос заряда может проявить себя в ЭСП. В связи с этим проведены измерения электронных спектров поглощения индивидуальных соединений **25** и **24** в растворе, а также спектров диффузного отражения поликристаллических образцов соединений **24**, **25** и их смеси. Образцы для измерения диффузного отражения представляли собой тщательно перемешанную смесь исследуемого соединения (~ 2 мольных %) и порошка BaSO_4 , используемого также в качестве стандарта светорассеяния. Из зависимости от длины волны коэффициента диффузного отражения рассчитывали твердотельные ЭСП в виде функции Кубелки-Мунка [130]. Кроме того, были проведены также квантово-химические расчеты ЭСП соединений **25**, **24** и комплекса **40**. Расчеты проводили методом TD-M06-HF/def2-TZVP, зарекомендовавшим себя именно для определения положения максимумов полос поглощения, отвечающих переносу заряда [105, 109, 136].

На рисунке 27 приведены все зарегистрированные ЭСП, как в растворе, так и в порошке (в виде функции Кубелки-Мунка). Сравнение ЭСП индивидуальных соединений **24** и **25** в растворе и в твердом состоянии показало, что спектры в растворе и твердом состоянии близки (рисунок 27). Отличие лишь в том, что спектр соединения **25** в твердом состоянии заметно уширен и в нем полностью отсутствует колебательная структура полосы в УФ области, а также затянут спад длинноволновой полосы в видимой области спектра. Кроме того, из данных рисунка 27 видно, что расчеты методом TD-DFT положений и сил

осциллятора переходов для соединений **24** и **25** хорошо согласуются с экспериментальными ЭСП.

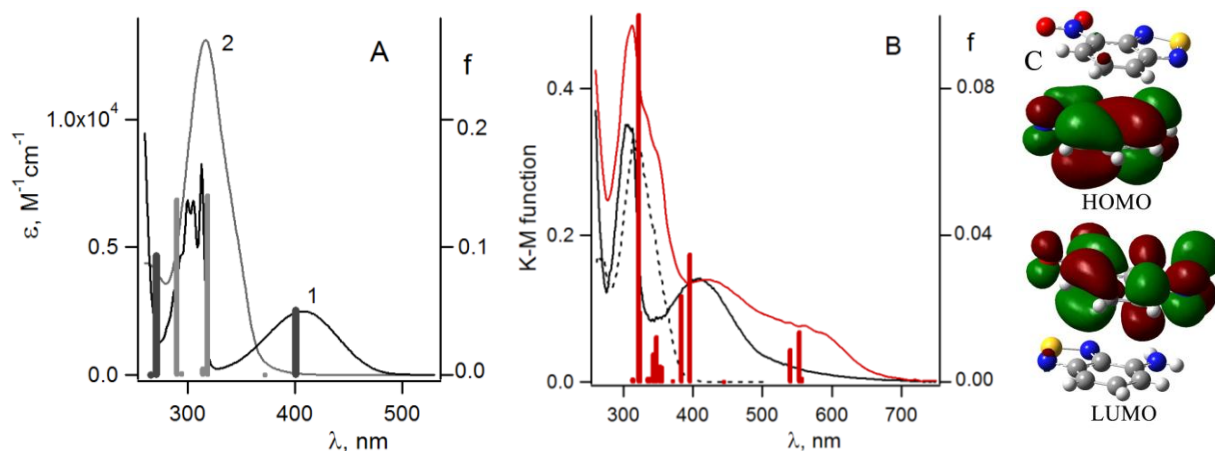


Рисунок 27. Слева: спектры ЭСП соединений **25** (1, черная линия) и **24** (2, серая линия), вертикальные линии – теоретические энергии переходов и силы осцилляторов. В центре: твердотельные спектры ЭСП комплекса **40** (красная линия) и соединений **25** (черная линия) и **24** (пунктирная линия), вертикальные линии – теоретические энергии переходов и силы осцилляторов, рассчитанные методом M06HF/def2-TZVP для четырехкомпонентной альтернированной стопки **25** и **24** с геометрией комплекса **40** по данным РСА.

Справа: ВЗМО и НВМО комплекса **40**, рассчитанные тем же методом.

ЭСП комплекса **40** существенно отличается от суммы спектров соединений **24** и **25**, в нем присутствует интенсивная полоса поглощения в области 500-650 нм, полностью отсутствующая в спектрах соединений **25** и **24**. Положение и относительная интенсивность этой длинноволновой полосы также хорошо согласуются с данными расчетов методом TD-DFT для комплекса, образованного молекулами **25** и **24**. При этом, полоса поглощения в области 550 нм обусловлена электронным переходом с ВЗМО, локализованной на соединении **25**, на НВМО, локализованную на соединении **24** (рисунок 27). Таким образом, эта длинноволновая полоса представляет собой полосу переноса заряда. Полученные результаты позволяют заключить, что комплекс **40** – первый пример КПЗ, в котором и донор и акцептор представляют собой производные 2,1,3-бензотиадиазола.

Были предприняты попытки зарегистрировать образование КПЗ между соединениями **24** и **25** в растворе хлористого метилена. Однако, в ЭСП растворов смеси **25** и **24** в хлористом метиле в интервале концентраций 2.5×10^{-3} и 2.5×10^{-2} М, соответственно, поглощение при длине волны больше 500 нм обнаружить не удалось, и, следовательно, образование КПЗ зарегистрировано не было. Из этих данных можно оценить верхнюю границу константы комплексообразования (К). Если оценить коэффициент экстинкции комплекса **40** из ЭСП в порошке, приведенного на рисунке 27, а верхнюю границу оптической плотности раствора на 550 нм оценить, как 0.01, то для

константы образования комплекса **40** в растворе хлористого метилена можно дать верхнюю оценку, как $K \leq 0.1 \text{ M}^{-1}$. Таким образом, комплекс является очень слабым.

Анализ связывания методами теории QТАИМ в паре соединений **25** и **24** в геометрии комплекса **40** по данным РСА выявляет пять межмолекулярных путей связывания с характерными критическими точками (ВСР). Две ВСР приходятся на межмолекулярные контакты S22...N14 и S12...C25, три другие – на контакты N13...C24, C14...C27 и C17...C26 (рисунок 26). Все ВСР характеризуются очень низкими значениями электронной плотности $\rho \sim 0.005$ а.е. и ее Лапласиана $\Delta\rho \sim 0.015\text{-}0.019$ а.е., а также положительной плотностью полной электронной энергии ~ 0.001 а.е. В совокупности это указывает на электростатическую природу связывания и согласуется с низкой стабильностью КПЗ **40**.

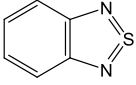
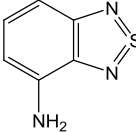
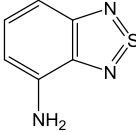
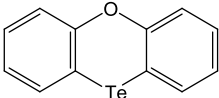
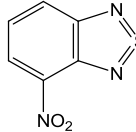
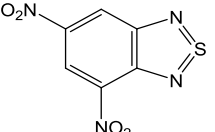
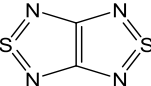
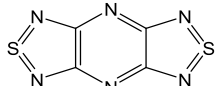
Оптимизации методами DFT геометрии пары молекул **25** и **24** в газовой фазе приводит к 4 типам молекулярных комплексов с π -стекингом и различной взаимной ориентацией молекул **25** и **24**. Одна из структур близка к структуре, наблюдаемой в кристаллическом состоянии (рисунок 26). Для всех типов комплексов свободная энергия Гиббса положительна, расчетные константы равновесия лежат в интервале $\sim 10^{-3}\text{-}10^{-2} \text{ M}^{-1}$. Величина переноса заряда во всех случаях очень мала – $\sim 0.02\text{-}0.05$ е, максимум полосы с переносом заряда в расчетных ЭСП находится при 550-600 нм. Реализация в твердом состоянии КПЗ **40** одной конкретной структуры из 4-х, возможных в газовой фазе, связана, очевидно, с эффектами кристаллической упаковки. В целом, из расчетов следует, что для КПЗ **40** не исключены полиморфы.

3.2.2. Другие комплексы с переносом заряда на основе 1,2,5-халькогенадиазолов [196]

Для поиска других КПЗ на основе 1,2,5-халькогенадиазолов методом (U)B3LYP/6-31+G(d) рассчитаны величины ЭИ и СЭ ряда производных (таблица 4). Поскольку в последнее время вследствие специфики теллура значительно увеличился интерес к его соединениям [197], в расчеты для расширения круга доноров включен препаративно легко доступный феноксателлуриин [198] (таблица 4). Из полученных данных следует, что одна часть изученных веществ подходит на роль доноров (верхняя строка таблицы 4), а другая – на роль акцепторов (нижняя строка).

Т а б л и ц а 4.

Значения ЭИ и СЭ (эВ) соединений – потенциальных компонентов КПЗ, рассчитанные методом (U)B3LYP/6-31+G(d) (для Te: базис def2-SVP с ECP).

Доноры				
	16	25	41	42
ЭИ	8.71	7.44	7.29	6.81
СЭ	0.95	0.80	0.83	–0.09
Акцепторы				
	24	43	9	44
ЭИ	9.26	9.84	9.99	9.56
СЭ	2.06	2.86	2.14	3.04

Со-кристаллизацией компонентов из раствора в гексане синтезированы новые КПЗ **45** и **46**, в которых и донор и акцептор – 1,2,5-тиадиазолы, и КПЗ **47** с феноксателлурином в качестве донора (схема 31). Строение КПЗ **45–47** подтверждено РСА (рисунок 28), для **47** обнаружена достаточно необычная стехиометрия: на одну молекулу донора – феноксателлурина приходится три молекулы акцептора – бис(тиадиазола) (примечательно, что исходное соотношение донора и акцептора было 1:1; сублимация **47** в вакууме не изменяет стехиометрию 1:3). Молекулярные геометрии доноров и акцепторов в кристаллах **45–47** практически совпадают с их геометриями в соответствующих гомокристаллах.

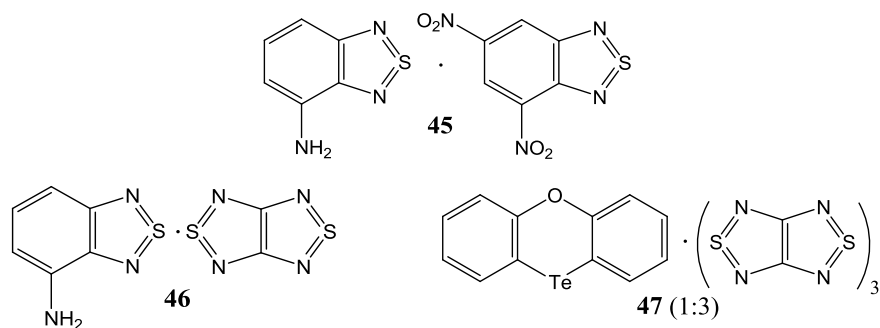


Схема 31. КПЗ 45-47.

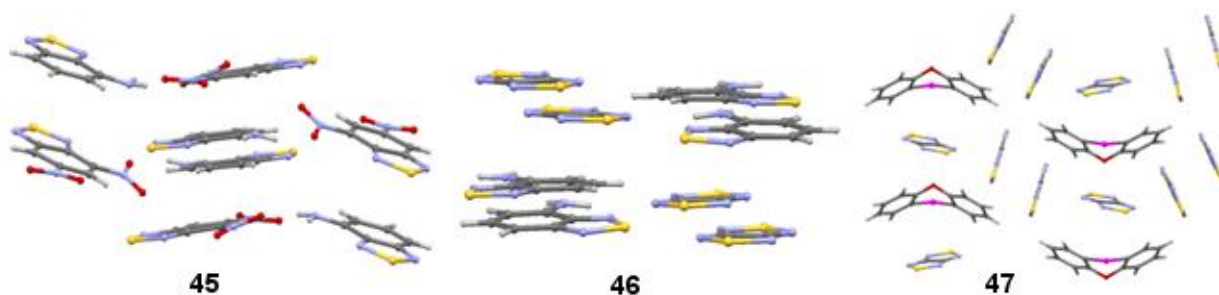


Рисунок 28. Структуры КПЗ 45-47 по данным РСА.

Как и в случае КПЗ **40**, в кристаллах **45** и **46** наблюдаются π -стекинг взаимодействия. Альтернированные π -стопки молекул слегка наклонены относительно друг друга с небольшим смещением соседних молекул. Межплоскостное расстояние в стопках равняется 3.32-3.40 Å для **45** и 3.22-3.55 Å для **46**. Соседние стопки связаны сокращенными латеральными контактами S...N, составляющие 2.99 Å для **45** и 3.05 Å для **46** (нормальный ВдВ контакт S...N – 3.35 Å [181, 199]), а также водородными связями N–H...O и N–H...N. В комплексе **47** стопки чередующихся молекул Д и А разделены перпендикулярными слоями молекул А, которые формируют S... π контакты, с расстояниями S...C в диапазоне 3.41-3.56 Å.

Для подтверждения переноса заряда в **45-47** изучены их ЭСП, извлеченные из экспериментально измеренных спектров диффузного отражения поликристаллических образцов, и проведено сравнение с теоретическими спектрами, рассчитанными методами TD-DFT, соответствующих структурных единиц кристаллических упаковок. ЭСП поликристаллических образцов **45-47**, рассчитанные из данных диффузного отражения по формуле Кубелки-Мунка, в случае **46** и **47** содержат новую полосу поглощения в длинноволновой области спектра при 560-700 и 425-650 нм, соответственно, отсутствующую в спектрах индивидуальных компонентов (рисунок 29). Расчеты ЭСП методом TD-M06-HF/def2-TZVP для донорно-акцепторных пар в геометрии, наблюдаемой в кристалле, в случае **46** и **47** прекрасно согласуются с экспериментом (рисунок 29). Таким образом, соединение **46** представляет собой, а соединение **47** включает в себя, комплексы с переносом заряда (КПЗ). В случае **47** стопки КПЗ феноксателлурина и бис(тиадиазола) разделены перпендикулярными слоями бис(тиадиазола).

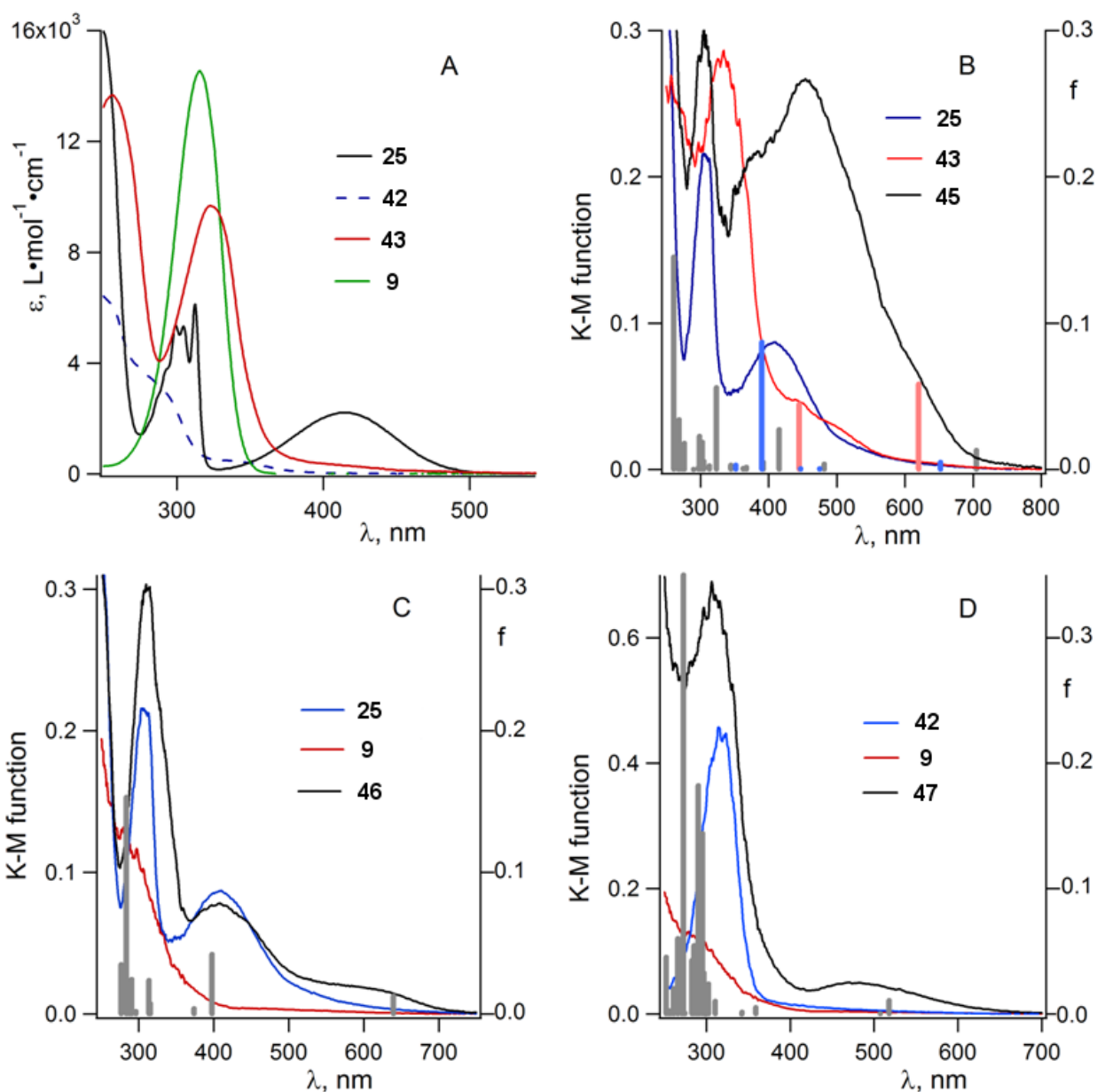


Рисунок 29. А: спектры ЭСП индивидуальных доноров и акцепторов в растворе CH_3CN . В, С и D: Твердотельные спектры ЭСП в форме функции Кубелки-Мунка для индивидуальных доноров и акцепторов и КПЗ 45-47 (0.02 мольных доли в BaSO_4). Вертикальные серые полосы показывают позиции и силу осцилляторов (f , правая ось) электронных переходов, рассчитанных методами TD-M06-HF/def2-TZVP для КПЗ 45 (В) и 46 (С) и TD-B2PLYP/def2-TZVP (с ECP для Te) для 47 (D) для экспериментальной (PCA) геометрии донорно-акцепторных пар. В: указаны электронные переходы, рассчитанные методом TD-M06-HF/def2-TZVP для КР 25 (голубые полосы) и АР 43 (красные полосы).

В случае 45 экспериментальный ЭСП также существенно отличается от суммы спектров компонентов, но он не соответствует расчетному спектру КПЗ, полоса поглощения в видимой области является очень интенсивной, что не типично для образования КПЗ. Причины появления очень интенсивного поглощения в области 400 – 650 нм не ясны, можно только выдвинуть некоторые предположения. Известно, что спектры

диффузного отражения крайне чувствительны к поверхности образца. Не исключено, что под воздействием облучения светом во время измерения диффузного отражения на поверхности мелко-растёртого образца КПЗ происходит полное разделение зарядов с образованием соответствующей АР соли, для которой по данным расчетов как раз следует ожидать очень интенсивного поглощения в видимой области (рисунок 29). Образование АР соли под воздействием растирания с BaSO₄ исключается, так как образец не дает сигнала ЭПР.

Как отмечено выше, TD-DFT расчеты предсказывают для комплексов **46** и **47** длинноволновые переходы, которые хорошо согласуются с зарегистрированными экспериментально длинноволновыми полосами в ЭСП. Расчеты также предсказывают, что эти длинноволновые переходы отвечают возбуждению электрона с ВЗМО, локализованной на молекуле донора, на НВМО, локализованную на молекуле акцептора. Таким образом, эти полосы действительно являются полосами переноса заряда, а соединения **46** и **47** – КПЗ.

Уже отмечалось, что экспериментально для соединения **45** наблюдается очень интенсивная полоса с максимумом при ~450 нм и плечом в области 570 нм. Мы относим это поглощение к небольшому количеству молекул, сосредоточенных на поверхности, и, скорее всего, представляющих собой молекулы АР соли [25]⁻[43]⁺. Тем не менее, в основном, образец **45** содержит КПЗ этих молекул, также поглощающих в видимой области, но существенно менее интенсивно.

Была предпринята попытка зарегистрировать образование рассмотренных КПЗ в растворе. Однако, вплоть до концентраций ~10⁻³ М спектры ЭСП растворов **45-47** представляют собой суперпозицию спектров индивидуальных компонентов. Оценивая коэффициенты экстинкции КПЗ из спектров, представленных на рисунке 29, и принимая, что нижняя граница регистрации оптического поглощения комплексов не превышает ~0.01, можно очень грубо оценить верхний предел константы образования КПЗ, как <1 л/моль. Из этого следуют положительные значения свободных энергий Гиббса реакции образования КПЗ. Такая оценка находится в согласии с данными DFT расчетов свободных энергий Гиббса образования рассмотренных КПЗ (таблица 5). Отметим, что в растворе рассматривалась только возможность образования комплексов состава 1:1.

Для донорно-акцепторных пар в геометрии, наблюдаемой в кристалле, величина переноса заряда, рассчитанная методом B97-D3 составляют 0.027 е для **45**, 0.009 е для **46** и 0.023 е для **47**. Величина переноса заряда в комплексах с геометрией, оптимизированной в растворе, также невелика (таблица 5), хотя несколько выше, чем с экспериментальной геометрией.

У ранее полученных КПЗ между TTF и 1,2,5-тиадиазоло[3,4-с][1,2,5]тиадиазолом (1:1) и 3,4-дициано-1,2,5-теллурадиазолом (2:1) величина переноса заряда, рассчитанная в ацетонитриле, составила 0.24 и 0.39 е, соответственно [45]. В этом случае комплексы были гораздо более прочными и их образование было зарегистрировано в растворе.

Т а б л и ц а 5.

Свободные энергии Гиббса ($\Delta G_{\text{СТ}}$) и энтальпии реакции образования КПЗ ($\Delta H_{\text{СТ}}$) в растворах CH_3CN и гексана и величины переноса заряда (Δq), рассчитанные методом B97-D3/def2-TZVP (с ECP для Te) с использованием модели COSMO для учета влияния растворителя; и максимумы (λ_{max}) и силы осцилляторов (f) длинноволновых полос переноса заряда для оптимизированных структур **45-47**, рассчитанные методами TD-M06-HF/def2-TZVP для **45** и **46** и B2PLYP/def2-TZVP (с ECP для Te) для **47**.

Комплекс	45		46		47	
Растворитель	CH_3CN	гексан	CH_3CN	гексан	CH_3CN	гексан
$\Delta H_{\text{СТ}}$, ккал/моль	-9.9	-12.6	-9.7	-10.3	-8.8	-9.8
$\Delta G_{\text{СТ}}$, ккал/моль	1.7	-1.0	2.7	2.2	3.6	2.6
Δq , е	0.15	0.10	0.08	0.04	0.03	0.03
$\lambda_{\text{max}}(f)$, нм	671 (0.015)	735 (0.040)	694 (0.037)	666 (0.037)	705 (0.009)	680 (0.009)

Выше отмечено, что в отличие от **40**, **45**, **46**, для комплекса **47** наблюдается необычная стехиометрия: на 1 молекулу донора приходится 3 молекулы акцептора. Она может быть объяснена большим различием ВдВ объемов молекул донора и акцептора – первый намного больше второго. Детальный кристаллографический анализ показал, что в структуре **47** имеются регулярные ВдВ пустоты в форме каналов (рисунок 30), в которых расположены 2/3 молекул акцептора. Это, однако, не является простым заполнением ВдВ пустот, поскольку по данным анализа с использованием ПХ часть таких молекул акцептора вовлечена во взаимодействие с молекулами донора (см. ниже).

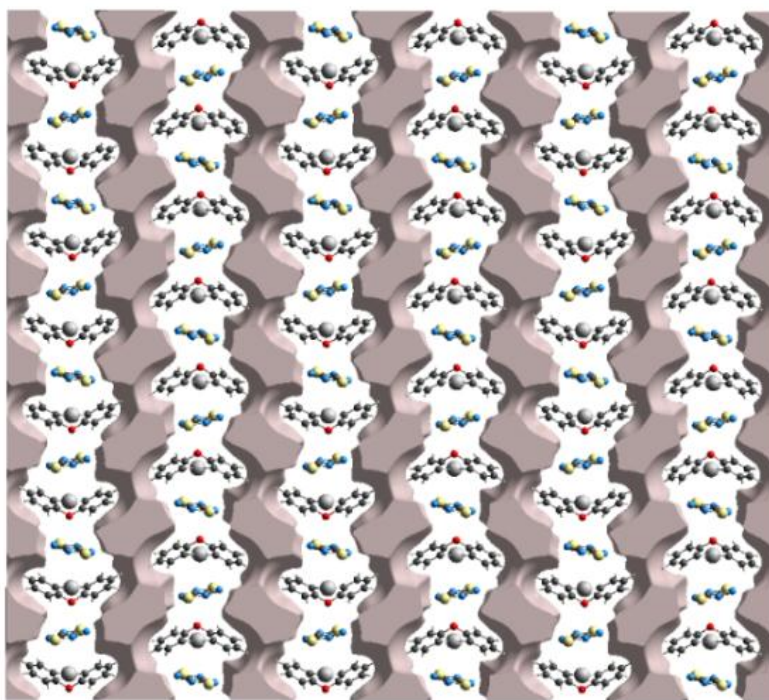


Рисунок 30. ВдВ пустоты канального типа в кристаллической структуре КПЗ **47** после искусственного удаления «избыточных» молекул акцептора. Объем пустот составляет 27.3% объема элементарной ячейки.

Анализ межмолекулярных взаимодействий в КПЗ **40**, **45-47** с использованием ПХ [200, 201] показал, что их полная энергия состоит из нескольких вкладов. При этом в донорно-акцепторных парах энергия водородных связей (в **47** отсутствуют) и латеральных электростатическими взаимодействиями сравнима с энергией π -стекинг взаимодействий. В принципе, все эти взаимодействия вносят свой вклад в перенос заряда между донором и акцептором в твердом теле. По данным анализа, π -стекинг взаимодействие в комплексе **45** намного сильнее, чем в комплексе **40**, и именно оно вносит основной вклад в перенос заряда, что согласуется с результатами расчетов методами DFT, в соответствии с которыми величина переноса заряда в комплексе **40** меньше, чем в комплексе **45**. В комплексе **46**, в отличие от комплексов **45** и **40**, обнаружены сильные водородные связи между молекулами донора, энергия которых сравнима с энергией таких связей и π -стекинг взаимодействий в донорно-акцепторной паре.

Более детально связывание в донорно-акцепторных парах в кристаллах **45-47** с наибольшей энергией π -стекинг взаимодействий изучены методами теории QТАИМ (рисунок 31). Анализ выполнен для геометрий, найденных для кристаллов методом РСА. Все локализованные ВСР (рисунок 31) характеризуются очень низкими положительными значениями таких дескрипторов как электронная плотность $\rho = \sim 0.004-0.006$ а.е., ее лапласиан $\Delta\rho = \sim 0.013-0.022$ а.е., и плотность полной электронной энергии ~ 0.001 а.е. Эти

значения указывают на очень низкую энергию связывания в комплексах, природа которого чисто электростатическая (нековалентная) [141-143].

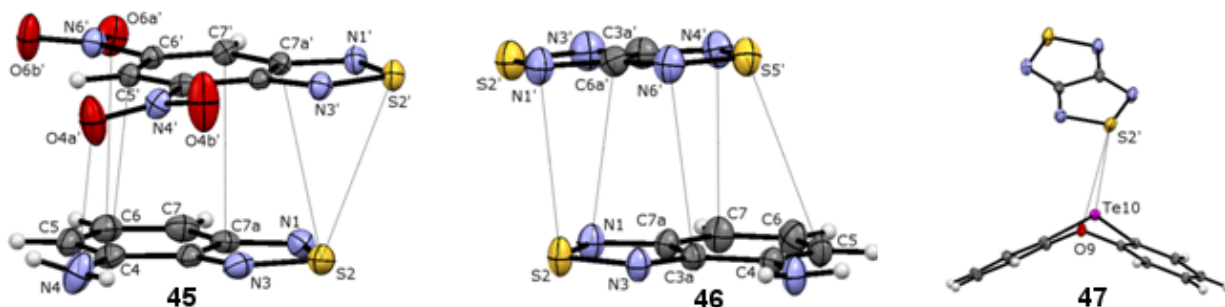


Рисунок 31. Взаимная ориентация молекул в донорно-акцепторных парах комплексов **45-47** по данным РСА (термические эллипсоиды приведены с вероятностью 50%) и связывающие межмолекулярные контакты по QTAIM.

3.2.3. Необычная химическая реакция в донорно-акцепторной паре 1,2,5-халькогенадиазолов [196]

Согласно величине ЭИ (таблица 4) 4-амино-2,1,3-бензоселенадиазол (**41**) является лучшим донором, чем его тиа-аналог, использованный в синтезе КПЗ **40**, **45**, **46**. С целью синтеза аналогичных комплексов с большим, чем в **40**, **45** и **46**, переносом заряда, изучено взаимодействие **41** с теми же акцепторами **24**, **43** и **9**, соответственно. По данным РФА, однако, при со-кристаллизации из толуола **41** с **24**, **43** или **9** никаких новых соединений не образуется. В связи с этим **41** был введен во взаимодействие с более сильным, чем **24**, **43** или **9**, акцептором – бис[1,2,5-тиадиазоло][3,4-*b*;3',4'-*e*]пиразином (**44**; таблица 4).

В кипящем толуоле взаимодействие **41** и **44** реализовалось как беспрецедентная реакция присоединения, приводящая к соединению **48** (схема 32), строение которого подтверждено данными РСА сольвата с толуолом. В синтетическом отношении данная реакция (схема 32) – это N-арилирование пиразинов, которое, при дальнейшем развитии, может иметь препаративное значение. Кристаллы соединения **48** имеют очень пористую сотовую структуру (рисунок 32), поры содержат разупорядоченные молекулы толуола. Пористая структура является очень стабильной и сохраняется даже при длительном вакуумировании, при котором не происходит удаления сольватных молекул.

возможный путь начинается с полного переноса электрона с донора на акцептор и образования ион-радикальной пары, рекомбинация которой приводит к образованию нейтрального дирадикального σ -комплекса. Последующая многостадийная миграция атома водорода должна привести к конечному продукту **48** (схема 33, вверху). Расчеты, однако предсказывают, что перенос электрона термодинамически невыгоден: реакция эта эндотермическая с $\Delta G^0 = 36.4$ ккал·моль⁻¹. Следовательно, ион-радикальный маршрут реакции невозможен.

Ключевая стадия второго гипотетического пути реакции (схема 33, внизу) – образование дирадикального σ -комплекса без участия ион-радикалов через переходное состояние (ПС) TS1 (рисунок 33).

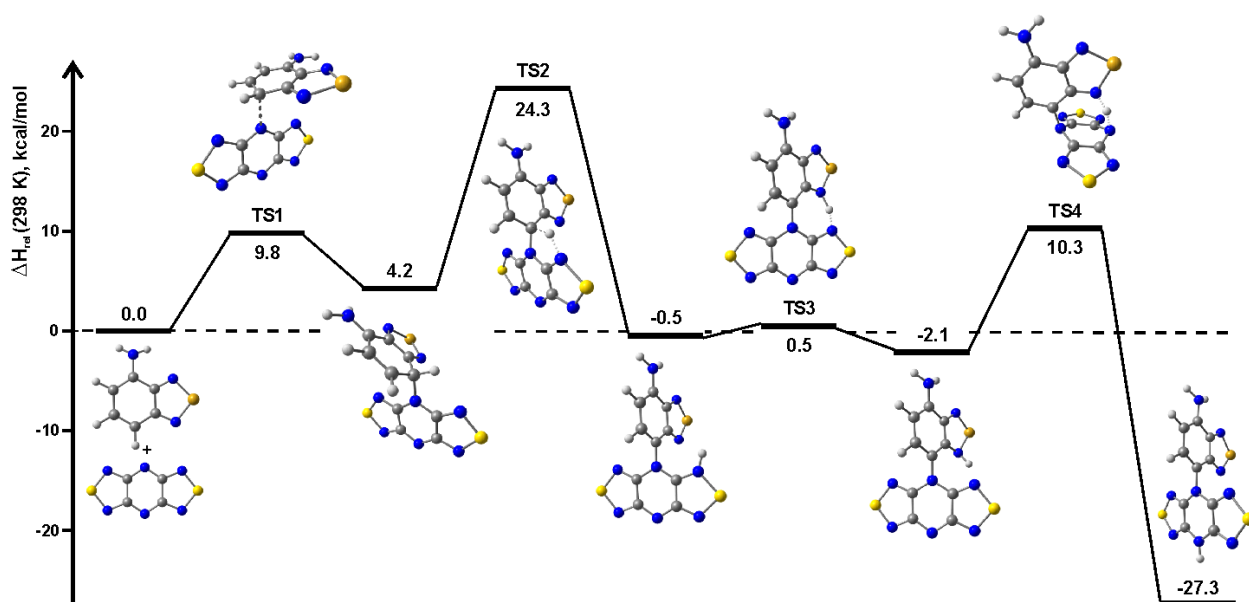


Рисунок 33. Относительные энтальпии (ΔH_{rel} , ккал·моль⁻¹) стационарных точек на ППЭ реакции соединений **44** и **41** с образованием соединения **48**, рассчитанные методом B97-D3/TZVP для T = 298K.

Геометрия комплекса оптимизирована в триплетном состоянии дирадикала (распределение спиновой плотности показано на схеме 33), а электронная энергия синглетного состояния рассчитана с использованием неограниченного по спину метода DFT нарушенной симметрии. Синглет-триплетное расщепление для σ -комплекса составило -440 см⁻¹, значение $\langle \hat{S}^2 \rangle$ состояния нарушенной симметрии (НС) составило 0.89. Трансформация σ -комплекса в соединение **48** осуществляется путем трех стадийного внутримолекулярного переноса атома H, для которого локализованы два интермедиата и три переходных состояния – TS2-TS4 (схема 33, рисунок 33). Один из интермедиатов также является дирадикалом с синглет-триплетным расщеплением -540 см⁻¹, т.е. основное

состояния дирадикала – синглетное. Значение $\langle \hat{S}^2 \rangle$ синглетного состояния нарушенной симметрии составило 0.85. В отличие от него, ограниченная по спину синглетная волновая функция второго интермедиата оказалась стабильной, отвечает основному состоянию. Хотя ограниченные по спину волновые функции TS2 и TS3 нестабильны, рассчитанная разница энергий между состояниями с закрытой электронной оболочкой и синглетным состоянием нарушенной симметрии составили 0.57 и 0.76 ккал·моль⁻¹, соответственно. Поэтому оптимизация структуры TS2 и TS3 проведена с использованием ограничения по спину метода DFT.

Согласно результатам расчетов (рисунок 33), лимитирующая стадия реакции – это первая реакция миграции атома Н, а именно, перенос атома Н от атома С бензоселенадиазольного фрагмента на атом N тиадиазольного фрагмента через переходное состояние TS2. Следующая стадия – практически безбарьерный перенос этого атома на атом N селенадиазольного фрагмента через TS3. Последняя стадия – миграция атома Н на пиразиновый атом N через TS4 (рисунок 33). Энергия активации всего процесса близка к относительной энтальпии переходного состояния лимитирующей стадии TS2 и может быть оценена как ~24 ккал·моль⁻¹, что согласуется с протеканием данной реакции в достаточно жестких условиях.

3.2.4. Заключение по разделу 3.2

Таким образом в данной работе было впервые показано, что 2,1,3-бензотиадиазолы способны проявлять донорные свойства, образуя КПЗ с более акцепторными представителями своего семейства. Так, были выделены комплексы **40**, **45**, **46**, в которых и донорная и акцепторная часть представляет собой производные 2,1,3-бензотиадиазола. Помимо этого был выделен комплекс **47**, с феноксателлурином в качестве донора.

Все выделенные комплексы являются слабо связанными и диссоциируют в разбавленных растворах, величина переноса заряда, согласно расчетам методами DFT, не превышает ~0.03e. ЭСП поликристаллических образцов комплексов, рассчитанные из данных диффузного отражения по формуле Кубелки-Мунка, содержат длинноволновую полосу поглощения в области 520-705 нм, которая соответствует полосе переноса заряда. Анализ связывания показал, что оно определяется, как дисперсионными взаимодействиями, так и водородными связями между Д и А.

Попытка получения комплекса с большей величиной переноса заряда путем взаимодействия *бис*(тиадиазоло)пиразина, в качестве А и 4-амино-2,1,3-беноселенадиазола, в качестве Д, привела к получению соединения **48**, как продукта C-N кросс-сочетания. По

данным расчетов методами DFT реакция присоединения представляет собой многостадийный процесс, включающий стадии внутримолекулярной миграции атома водорода между фрагментами Д и А и проходящий через образование интермедиатов, два из которых являются синглетными дирадикалами. Кристаллы соединения **48** обладают пористой сотовой структурой, сохраняющейся даже при длительном вакуумировании, и содержащей в порах сольватные молекулы толуола.

Основные результаты и выводы

1. Впервые показано, что производные 1,2,3-дитиазольной гетероциклической системы способны к образованию стабильных анион-радикалов. Электрохимическим и химическим восстановлением (6Н-1,2,3-бензодитиазол-6-илиден)малононитрила и его производного получены анион-радикалы, аутентичность которых подтверждена методами спектроскопии ЭПР и электронного поглощения в сочетании с расчетами методами DFT. При химическом восстановлении (6Н-1,2,3-бензодитиазол-6-илиден)малононитрила получены термически стабильные гомо- и гетероспиновые соли его анион-радикала. Измерение магнитных свойств поликристаллической соли с катионом $[\text{CrTol}_2]^+$ свидетельствует, что в твердом теле анион-радикалы образуют диамагнитные димеры.

2. Посредством ЦВА и расчетов методами DFT впервые доказано, что электроноакцепторные свойства 2,1,3-бензохалькогенадиазолов возрастают в ряду S, Se и Te, что противоречит атомной электроотрицательности и сродству к электрону в ряду халькогенов.

3. Впервые выделен анион-радикал 2,1,3-бензоселенадиазола в виде термически стабильных гомоспиновых солей с катионами $[\text{K}(\text{TГФ})]^+$ и $[\text{K}(\text{18-краун-6})]^+$, охарактеризованных методами ЭПР, РСА и ИК в сочетании с расчетами методами DFT. Впервые методом ЭПР в сочетании с расчетами методами DFT охарактеризован анион-радикал 2,1,3-бензотеллурадиазола.

4. Впервые изучен распад анион-радикалов 2,1,3-бензохалькогенадиазолов при контакте с воздухом. Показано, что распад 2,1,3-бензотиа(селена)диазолидилов и 2,1,3-бензотеллурадиазолидила приводит к разным продуктам – халькогенацианатам $[\text{ECN}]^-$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$) в первом случае и донорно-акцепторному комплексу аниона $[\text{Te}_2]^{2-}$ с 2,1,3-бензотеллурадиазолом во втором. Анионные продукты распада выделены в виде солей, охарактеризованных РСА.

5. Впервые получены комплексы с переносом заряда, в которых оба компонента являются производными 1,2,5-халькогенадиазольной гетероциклической системы, демонстрирующие льюисовскую π -амбифильность гетероциклов. Образование комплексов подтверждено наличием в их электронных спектрах поглощения длинноволновой полосы переноса заряда, согласующейся с данными расчетов методом TD-DFT. На основании DFT расчетов и QТАИМ анализа установлено, что комплексы являются слабосвязанными и величина переноса заряда не превышает 0.03e.

6. Обнаружено, что вместо образования комплекса с переносом заряда, взаимодействие *бис*(1,2,5-тиадиазола)пиразина с 4-амино-2,1,3-бензоселенадиазолом приводит к продукту их C–N кросс-сочетания с межмолекулярной миграцией атома водорода. На основании расчетов методами DFT предложен четырехстадийный механизм реакции. По данным РСА кристаллы полученного вещества обладают пористой сотовой структурой, объем регулярных пустот составляет 40% от объема элементарной ячейки.

Благодарности

Автор благодарен сотрудникам Центра коллективного пользования НИОХ СО РАН за измерения физико-химических характеристик синтезированных веществ и лично И.Ю. Багрянской за проведение РСА, Н.В. Васильевой и Л.А. Шундрину за электрохимические измерения, И.Г. Иртеговой за измерение и интерпретацию спектров ЭПР; сотруднику МТЦ СО РАН А.С. Богомякову за магнитные измерения. Автор также благодарен сотрудникам Бременского университета, ФРГ, Энно Лорку и Йенсу Бекманну за проведение РСА.

Автор благодарен сотруднику ИНХ СО РАН Н.А. Пушкаревскому и сотрудникам НИОХ СО РАН А.Ю. Макарову, Н.А. Семенову за содействие в проведении экспериментов. Также автор выражает благодарность всем соавторам статей за продуктивную совместную работу.

Отдельную благодарность автор выражает сотрудникам лаборатории гетероциклических соединений НИОХ СО РАН и лаборатории механизмов реакций ИХКГ СО РАН за ценные обсуждения и моральную поддержку в работе, а также Н.П. Грицан и А.В. Зибареву за формирование исследовательского взгляда на мир.

Работа выполнена при поддержке компании ВР (персональная стипендия), РФФИ (проект 16-33-00415 мол_а), Совета по грантам Президента РФ (стипендия для обучения за рубежом), и DAAD (ФРГ) и МОН РФ (стипендия совместной программы «Михаил Ломоносов»).

Список литературы

1. Suzuki, T., Yamashita, Y., Fukushima, T., Miyashi, T. Tetracyanoquinodimethanes fused with a [1,2,5]chalcogenadiazole ring // *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A* – 1997. – V.296. – N 1. – P. 165-180.
2. Iwasaki, K., Ugawa, A., Kawamoto, A., Yamashita, Y., Yakushi, K., Suzuki, T., Miyashi, T. Crystal structures of metallic and insulating molecular complexes between naphthaceno[5,6-cd: 11,12-c'd']bis[1,2]diselenole and 4,8-bis(dicyanomethylene)-4H,8H-benzo[1,2-c: 4,5-c']bis[1,2,5]thiadiazole: (TSeN)(BTDA-TCNQ) and (TSeN)(BTDA-TCNQ)(C₆H₅Cl) // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1992. – V. 65. – N 12. – P 3350-3357.
3. Neto, B.A.D., Carvalho, P.H.P.R., Correa, J.R. Benzothiadiazole derivatives as fluorescence imaging probes: beyond classical scaffolds // *Acc. Che. Res.* – 2015. – V. 48. – N 6. – P. 1560-1569.
4. Neto, B.A.D., Lapis, A.A.M., da Silva Júnior, E.N., Dupont, J. 2,1,3-Benzothiadiazole and derivatives: synthesis, properties, reactions, and applications in light technology of small molecules // *Eur. J. Org. Chem.* – 2013. – V. 2013. – N 2. – P. 228-255.
5. Cozzolino, A.F., Elder, P.J.W., Vargas-Baca, I. A survey of tellurium-centered secondary-bonding supramolecular synthons // *Coord. Chem. Rev.* – 2011. – V. 255. – N 11-12. – P. 1426-1438.
6. Koutentis, P.A., 5.09 - 1,2,5-Thiadiazoles // *Comprehensive Heterocyclic Chemistry III* / Ed. A.R. Katritzky, C.A. Ramsden, E.F.V. Scriven, R.J.K. Taylor. – Elsevier: Oxford, 2008. – P. 515-565.
7. 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. – V. 47. – N 14. – P. 6220-6226.
8. 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.* – 2005. – V. 6. – N 1. – P. 181-186.
9. Kovtonyuk, V.N., Makarov, A.Yu., Shakirov, M.M., Zibarev, A.V. A polyfluoroaromatic tellurium-nitrogen compound: synthesis and properties of 4,5,6,7-tetrafluoro-2l⁴d²,1,3-benzotelluradiazole // *Chem. Commun.* – 1996. – V. 16. – P. 1991-1992.
10. Boéré, R.T., Roemmele, T.L. Electrochemistry of redox-active Group 15/16 heterocycles // *Coord. Chem. Rev.* – 2000. – V. 210. – N 1. – P. 369-445.

11. Brabec, C.J., Winder, C., Sariciftci, N.S., Hummelen, J.C., Dhanabalan, A., van Hal, P.A., Janssen, R.A.J. A low-bandgap semiconducting polymer for photovoltaic devices and infrared emitting diodes // *Adv. Funct. Mater.* – 2002. – V. 12. – N 10. – P. 709-712.
12. Herguth, P., Jiang, X., Liu, M.S., Jen, A.K.Y. Highly efficient fluorene- and benzothiadiazole-based conjugated copolymers for polymer light-emitting diodes // *Macromolecules.* – 2002. – V. 35. – N 16. – P. 6094-6100.
13. Hou, Q., Xu, Y., Yang, W., Yuan, M., Peng, J., Cao, Y. Novel red-emitting fluorene-based copolymers // *Journal of Materials Chemistry.* – 2002. – V. 12. – N 10. – P. 2887-2892.
14. Huang, J., Niu, Y., Yang, W., Mo, Y., Yuan, M., Cao, Y. Novel electroluminescent polymers derived from carbazole and benzothiadiazole // *Macromolecules.* – 2002. – V. 35. – N 16. – P. 6080-6082.
15. Karikomi, M., Kitamura, C., Tanaka, S., Yamashita, Y. New narrow-bandgap polymer composed of benzobis(1,2,5-thiadiazole) and thiophenes // *J. Am. Chem. Soc.* – 1995. – V. 117. – N 25. – P. 6791-6792.
16. Jayakannan, M., van Hal, P.A., Janssen, R.A.J. Synthesis and structure-property relationship of new donor–acceptor-type conjugated monomers and polymers on the basis of thiophene and benzothiadiazole // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem* – 2001. – V. 40. – N 2. – P. 251-261.
17. Jayakannan, M., Van Hal, P.A., Janssen, R.A.J. Synthesis, optical, and electrochemical properties of novel copolymers on the basis of benzothiadiazole and electron-rich arene units // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* – 2002. – V. 40. – N 14. – P. 2360-2372.
18. Pfattner, R., Rovira, C., Mas-Torrent, M. Organic metal engineering for enhanced field-effect transistor performance // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2015. – V. 17. – N 40. – P. 26545-26552.
19. Neese, F., Prediction of molecular properties and molecular spectroscopy with density functional theory: From fundamental theory to exchange-coupling // *Coord. Chem. Rev.* – 2009. – V. 253. – N 5-6. – P. 526-563.
20. Draxl, C., Nabok, D., Hannewald, K. Organic/Inorganic Hybrid Materials: Challenges for ab Initio Methodology // *Acc. Chem. Res.* – 2014. – V. 47. – N 11. – P. 3225-3232.
21. Zhang, J., Geng, H., Virk, T. S., Zhao, Y., Tan, J., Di, C.-a., Xu, W., Singh, K., Hu, W., Shuai, Z., Liu, Y., Zhu, D. Sulfur-bridged annulene-TCNQ co-crystal: a self-assembled “molecular level heterojunction” with air stable ambipolar charge transport behavior // *Adv. Mater.* – 2012. – V. 24. – N 19. – P. 2603-2607.
22. Vermeulen, D., Zhu, L.Y., Goetz, K.P., Hu, P., Jiang, H., Day, C.S., Jurchescu, O.D., Coropceanu, V., Kloc, C., McNeil, L.E. Charge transport properties of perylene-TCNQ

- crystals: the effect of stoichiometry // *J. Phys. Chem. C.* – 2014. – V. 118. – N 42. – P. 24688-24696.
23. Wakahara, T., D'Angelo, P., Miyazawa, K., Nemoto, Y., Ito, O., Tanigaki, N., Bradley, D.D.C., Anthopoulos, T.D. Fullerene/cobalt porphyrin hybrid nanosheets with ambipolar charge transporting characteristics // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – V. 134. – N 17. – P. 7204-7206.
 24. Park, S.K., Varghese, S., Kim, J.H., Yoon, S.-J., Kwon, O.K., An, B.-K., Gierschner, J., Park, S.Y. Tailor-made highly luminescent and ambipolar transporting organic mixed stacked charge-transfer crystals: an isometric donor–acceptor approach // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – V. 135. – N 12. – P. 4757-4764.
 25. Winter, S.M., Hill, S., Oakley, R.T. Magnetic ordering and anisotropy in heavy atom radicals // *J. Am. Chem. Soc.* – 2015. – V. 137. – N 11. – P. 3720–3730.
 26. Thirunavukkuarasu, K., Winter, S.M., Beedle, C.C., Kovalev, A.E., Oakley, R.T., Hill, S. Pressure dependence of the exchange anisotropy in an organic ferromagnet // *Phys. Rev. B.* – 2015. – V. 91. – article 014412.
 27. Winter, S.M., Oakley, R.T., Kovalev, A.E., Hill, S. Spin-orbit effects in heavy-atom organic radical ferromagnets // *Phys. Rev. B.* – 2012. – V. 85. – article 094430.
 28. Winter, S.M., Datta, S., Hill, S., Oakley, R.T. Magnetic anisotropy in a heavy atom radical ferromagnet // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – V. 133. – P. 8126–8129.
 29. Legin, K., Ogata, K., Maclean, A., Mailman, A., Winter, S.M., Assoud A., Mito, M., Tse, S.J., Desgreniers, S., Hirao, N., Dube, P.A., Oakley, R.T. Pushing T_C to 27.5 K in a heavy atom radical ferromagnet // *Chem. Commun.* – 2016. – V. 52. – P. 13877–13880.
 30. Bates, D., Robertson, C.M., Leitch, A.A., Dube, P.A., Oakley, R.T. Magnetic bistability in naphtho-1,3,2-dithiazolyl: solid state interconversion of a thiazyl π -radical and its N–N σ -bonded dimer // *J. Am. Chem. Soc.* – 2018. – V. 140. – P. 1846–1849.
 31. Legin, K., Phan, H., Winter, S.M., Wong, J.W.L., Leitch, A.A., Laniel, D., Yong, W., Secco, R.A., Tse, J.S., Desgreniers, S., Dube, P.A., Shatruk, M., Oakley, R.T., Heat, pressure and light-induced interconversion of bisdithiazolyl radicals and dimers // *J. Am. Chem. Soc.* – 2014. – V. 136. – P. 8050–8062.
 32. Mailman, A., Wong, J.W.L., Winter, S.M., Claridge, R.C.M., Robertson, C.M., Assoud, A., Yong, W., Steven, E., Dube, P.A., Tse, J.S., Desgreniers, S., Secco, R.A., Oakley, R.T., Fine tuning the performance of multiorbital radical conductors by substituent effects // *J. Am. Chem. Soc.* – 2017. – V. 139. – P. 1625–1635.
 33. a) Oakley, R.T. Cyclic and heterocyclic thiazenes // *Prog. Inorg. Chem.* – 1988. – V. 36. – P. 299-391; b) Parsons, S., Passmore, J. Rings, radicals, and synthetic metals: the chemistry

- of SNS⁺ // *Acc. Chem. Res.* – 1994. – V. 27. – P. 101-108; c) Rawson, J.M., Banister, A.J., Lavender I. The chemistry of dithiadiazolylum and dithiadiazolyl // *Adv. Heterocyclic Chem.* – 1995. – V. 62. – P. 137-247.
34. a) Fujita, W., Agawa, K. Room-temperature magnetic bistability in organic radical crystals // *Science*. – 1999. – V. 286. – N 5438. – P. 261-262. b) Fujita, W., Agawa, K. Organic ferromagnetism of T_c=6.7 K driven by evaporation of crystal solvent // *Chem. Phys. Lett.* – 2002. – V. 357. – N 5-6. – P. 385-388 c) Fujita, W., Agawa, K., Takahashi, M., Takeda, M., Yamazaki, T. Spontaneous magnetization below 44 K in (benzo[1,2-d:4,5-d']bis[1,3,2]dithiazole)·FeCl₄ driven by evaporation of crystal solvent // *Chem. Phys. Lett.* – 2002. – V. 362. – N 1-2. – P. 97-102. d) Fujita, W.; Agawa, K. Paramagnetic-diamagnetic phase transition and magnetic ordering in thiazyl radicals // *Synth. Met.* – 2003. – V. 137. – N 1-3. – P. 1263-1265.
 35. Konstantinova, L.S., Bobkova, I.E., Nelyubina, Yu.V., Chulanova, E.A., Irtegorova, 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 // *Eur. J. Org. Chem.* – 2015. – V. 2015. – N 25. – P. 5585–5593;
 36. Bock, H., Hänel, P., Neidlein, R. Radikationen 80^{1,2} mehrfach thiadiazol-überbrückte benzol- und P-benzochinon-radikal-anionen und ihre Cr-, Mo- und W-pentacarbonylkomplexe // *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* – 1988. – V.39. – N 3. – P. 235 - 252.
 37. Kaim, W. Mono- and bi-nuclear pentacarbonyl complexes of chromium, molybdenum and tungsten with the anion radicals of 2,1,3-benzoxadiazole, 2,1,3-benzothiadiazole and 2,1,3-benzoselenadiazole // *J. Organomet. Chem.* – 1984. – V. 264. – N 3. – P. 317-326.
 38. Hanson, P. Heteroaromatic radicals, part II: radicals with group VI and groups V and VI ring heteroatoms // *Adv. Heterocycl. Chem.* / Ed. A.R. Katritzky, A.J. Boulton. – Academic Press, 1981. – P. 31-149.
 39. Kamiya, M., Akahori, Y. An electron spin resonance study of the anion radicals of 2,1,3-benzoselenadiazole and related compounds // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1970. – V. 43. – N 1. – P. 268-271.
 40. Fajer, J., Bielski, B.H.J., Felton, R.H. Electronic and electron spin resonance spectra of the perfluoro-2,1,3-benzoselenadiazole anion radical // *J. Phys. Chem.* – 1968. – V. 72. – N 4. – P. 1281-1288.
 41. 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, Physical, Theoretical.* – 1967. – P. 771-777.

42. Strom, E.T., Russell, G.A. The electron spin resonance spectra of 2,1,3-benzoxadiazole, -benzothiadiazole, and -benzoselenadiazole radical anions. Electron Withdrawal by Group VI Elements1 // J. Am. Chem. Soc. – 1965. – V. 87. – N 15. – P. 3326-3329.
43. Gritsan, N.P., Zibarev, A.V. Chalcogen-nitrogen π -heterocyclic radical anion salts: the synthesis and properties // Russ. Chem. Bull. – 2011. – V. 60. – N 11. – P. 2131-2140.
44. Makarov, A.Yu., Irtegova, I.G., Vasilieva, N.V., Bagryanskaya, I.Yu., Borrmann, T., Gatilov, Yu.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. – V. 44. – N 20. – P. 7194-7199.
45. 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. – V. 162. – N 24. – P. 2267-2276.
46. Warburton, W. K. Arylthiazathiolium salts and o-aminoaryl thiols - the Herz reaction // Chem. Rev. – 1957. – V. 57. – P. 1011–1020.
47. Schneller, S. W. Name reactions in sulfur chemistry. Part II // Int. J. Sulfur Chem. – 1976. – V. 8. – P. 579–597.
48. Mayer, R., Domschke, G., Bleisch, S., Fabian, J., Bartl, A., Stachko, A. 1,2,3-Dithiazolyle, eine neue Klasse persistenter Radikale // Collect. Czech. Chem. Commun. – 1984. – V. 49. – P. 684–703.
49. Rawson, J.M., McManus, G.D. Benzo-fused dithiazolyl radicals: from chemical curiosities to materials chemistry // Coord. Chem. Rev. – 1999. – V. 189. – P. 135–168.
50. Wang, Z. Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents. – Wiley, 2010.
51. Appel, R., Janssen, H., Siray, M., Knoch, F. Synthese und Reaktionen des 4,5-Dichlor-1,2,3-dithiazolium-chlorids // Chem. Ber. – 1985. – V. 118. – P. 1632–1643.
52. Rees, C.W. Polysulfur-nitrogen heterocyclic chemistry // J. Heterocycl. Chem. – 1992. – V. 29. – P. 639–651.
53. Rakitin, O.A., Zibarev, A.V. Synthesis and applications of 5-membered chalcogen-nitrogen π -heterocycles with three heteroatoms // Asian J. Org. Chem. – 2018. – V. 7. – P. 2397-2416.
54. Sullivan, D.J., Clérac, R., Jennings, M., Loughe, A.J., Preuss, K.E. Trinuclear Mn(II) complex with paramagnetic bridging 1,2,3-dithiazolyl ligands // Chem. Commun. – 2012. – V. 48. – P. 10963-10965.

55. Konstantinova, L.S., Baranovsky, I.V., Irtegora, I.G., Bagryanskaya, I.Yu., Shundrin, L.A., Zibarev, A.V., Rakitin, O.A. Fused 1,2,3-dithiazoles: Convenient synthesis, structural characterization and electrochemical properties // *Molecules*. – 2016. – V. 21. – article 596.
56. Konstantinova, L.S., Baranovsky, I.V., Pritchina, E.A., Mikhailov, M.S., Bagryanskaya, I.Yu., Semenov, N.A., Irtegora, 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 via selective chalcogen exchange // *Chem. Eur. J.* – 2017. – V. 23. – P. 17037-17047.
57. Constantinides, C.P., Ioannou, T.A., Koutentis, P.A. Manipulating the singlet–triplet energy gaps of arene-fused bis(1,2,3-dithiazoles): A computational study // *Polyhedron*. – 2013. – V. 64. – P. 172–180.
58. Mailman, A., Leitch, A.A., Yong, W., Steven, E., Winter, S.M., Claridge, R.C.M., Assoud, A., Tse, J.S., Desgreniers, S., Secco, R.A., Oakley, R.T. The power of packing: metallization of an organic semiconductor // *J. Am. Chem. Soc.* – 2017. – V. 139. – P. 2180–2183.
59. Tian, D., Winter, S.M., Mailman, A., Wong, J.W.L., Yamaguchi, H., Jia, Y., Tse, J.S., Desgreniers, S., Julian, S.R., Jin, C., Mito, M., Ohishi, Y., Oakley, R.T., The metallic state in neutral radical conductors: dimensionality, pressure and multiple orbital effects // *J. Am. Chem. Soc.* – 2015. – V. 137. – P. 14136–14148.
60. Vasilieva, N.V., Irtegora, I.G., Gritsan, N.P., Lonchakov, A.V., Makarov, A.Yu., Shundrin, L.A., Zibarev, A.V. Redox properties and radical anions of fluorinated 2,1,3-benzothia(selena)diazoles and related compounds // *J. Phys. Org. Chem.* – 2010. – V. 23. – N 6. – P. 536-543.
61. 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*. – 2013. – V. 18. – N 8. – P. 9850-9900.
62. Zibarev, A.V., Mews, R. A new class of paramagnetics: 1,2,5-Chalcogenadiazolidyl salts as potential building blocks for molecular magnets and conductors // *Selenium and Tellurium Chemistry* / Ed. J.D. Woollins, R. Laitinen. – Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg. 2011. – P. 123-149.
63. a) Chowdhury, S., Kebarle, P. Electron affinities of di- and tetracyanoethylene and cyanobenzenes based on measurements of gas-phase electron-transfer equilibria // *J. Am. Chem. Soc.* – 1986. – V. 108. – P. 5453-5459; b) Zhu, G.-Z., Wang, L.-S. Communication: Vibrationally resolved photoelectron spectroscopy of the tetracyanoquinodimethane

- (TCNQ) anion and accurate determination of the electron affinity of TCNQ // *J. Chem. Phys.* – 2015. – V. 143. – P. 221102
63. Greenwood, N.N., Earnshaw, A. *Chemistry of the Elements* (Second Edition). – Butterworth-Heinemann, 1997. – P. 645-788.
 65. Linder, T., Badiola, E., Baumgartner, T., Sutherland, T.C. Synthesis of π -extended thiadiazole (oxides) and their electronic properties // *Org. Lett.* – 2010. – V. 12. – N 20. – P. 4520-4523.
 66. 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.* – 1992. – V. 114. – N 8. – P. 3034-3043.
 67. 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.* – 1985. – V.15. – P. 1044-1045.
 68. Yamashita, Y., Suzuki, T., Saito, G., Mukai, T. Highly conductive complexes of bis-1,2,5-thiadiazolo-tetracyanoquinodimethan (btda-tcnq) with amines // *Chem. Lett.* – 1985. – V. 14. – N 11. – P. 1759-1762.
 69. Gieren, A., Lamm, V., Hübner, T., Rabben, M., Neidlein, R., Droste, D. Charge-Transfer-Komplexe von Tetrathiafulvalen (TTF) mit 1,2,5-Thiadiazolchinonen // *Chemische Berichte.* – 1984. – V. 117. – N 5. – P. 1940-1953.
 70. Kimura, K., Katsumata, S., Achiba, Y., Yamazaki, T., Iwata, S., *Handbook of HeI photoelectron spectra of fundamental organic molecules.* – Halsted Press, 1980. – p. 188.
 71. Akamatu, H., Inokuchi, H., Matsunaga, Y. Electrical conductivity of the perylene–bromine complex // *Nature.* – 1954. – V. 173. – P. 168.
 72. Ferraris, J., Cowan, D.O., Walatka, V., Perlstein, J.H. Electron transfer in a new highly conducting donor-acceptor complex // *J. Am. Chem. Soc.* – 1973. – V. 95. – N 3. – P. 948-949.
 73. Berionni, G., Gonçalves, A., 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.* – 2011. – V. 13. – N 7. – P. 2857-2869.
 74. Singh, H.B., McWhinnie, W.R., Ziolo, R.F., Jones, C.H.W. Donor-acceptor complexes of organotellurium compounds. Physical studies: tellurium-125 Mossbauer spectroscopy for the measure of charge transfer. Crystal and molecular structure of the complex

- dibenzotellurophene-7,7,8,8-tetracyano-p-quinodimethane // Dalton Transactions. – 1984. – V. 7. – P. 1267-1273.
75. Hassan, A.F., Radhy, H.A., Essa, A.H. Synthesis and study of charge-transfer complexes for 5,6-dimethyl-2,1,3-benzoselenadiazole // J. Sci. R. – 2009. – V. 1. – N 3 – P. 7.
 76. Konstantinova, L.S., Knyazeva, E.A., Rakitin, O.A. Recent developments in the synthesis and applications of 1,2,5-thia- and selenadiazoles. A review // Org. Prep. Proced. Int.– 2014. – V. 46. – N 6. – P. 475-544
 77. Hou, J., Chen, H., Zhang, S., Li, G., Yang, Y. Synthesis, characterization, and photovoltaic properties of a low band gap polymer based on silole-containing polythiophenes and 2,1,3-benzothiadiazole // J. Am. Chem. Soc. – 2008. – V. 130. – N 48. – P. 16144-16145.
 78. Yuan, J., Huang, X., Dong, H., Lu, J., Yang, T., Li, Y., Gallagher, A., Ma, W. Structure, band gap and energy level modulations for obtaining efficient materials in inverted polymer solar cells // Org. Electron. – 2013. – V. 14. – N 2. – P. 635-643.
 79. Shin, S.A., Park, J.B., Kim, J., Hwang, D. Synthesis and characterization of 2,1,3-benzoselenadiazole-based conjugated polymers for organic photovoltaic cells // Synth. Met. – 2013. – V. 172. – P. 54-62.
 90. Zhao, W., Cai, W., Xu, R., Yang, W., Gong, X., Wu, H., Cao, Y. Novel conjugated alternating copolymer based on 2,7-carbazole and 2,1,3-benzoselenadiazole // Polymer. – 2010. – V. 51. – N 14. – P. 3196-3202.
 81. Kim, J., Choi, H., Lee, J., Kang, M., Song, K., Kang, S., Ko, J. A polymer gel electrolyte to achieve $\geq 6\%$ power conversion efficiency with a novel organic dye incorporating a low-band-gap chromophore // J. Mater. Chem. – 2008. – V. 18. – N 43. – P. 5223-5229.
 82. Chen, L., Li, X., Ying, W., Zhang, X., Guo, F., Li, J., Hua, J. 5,6-bis(octyloxy)benzo[c][1,2,5]thiadiazole-bridged dyes for dye-sensitized solar cells with high open-circuit voltage performance // Eur. J. Org. Chem. – 2013. – V. 2013. – N 9. – P. 1770-1780.
 83. Feng, Q., Jia, X., Zhou, G., Wang, Z. Embedding an electron donor or acceptor into naphtho[2,1-b:3,4-b']dithiophene based organic sensitizers for dye-sensitized solar cells // Chem. Commun. – 2013. – V. 49. – N 67. – P. 7445-7447.
 84. Justin-Thomas, K. R., Lin, J. T., Velusamy, M., Tao, Y.T., Chuen, C.H. Color tuning in benzo[1,2,5]thiadiazole-based small molecules by amino conjugation/deconjugation: bright red-light-emitting diodes // Adv. Funct. Mat. – 2004. – V. 14. – N 1. – P. 83-90.
 85. Du, X., Qi, J., Zhang, Z., Ma, D., Wang, Z.Y. Efficient non-doped near infrared organic light-emitting devices based on fluorophores with aggregation-induced emission enhancement // Chem. Mater. – 2012. – V. 24. – N 11. – P. 2178-2185.

86. Velusamy, M., Thomas, K.R.J., Lin, J.T., Wen, Y.S. Benzo[1,2,5]selenadiazole bridged amines: electro-optical properties // *Tetrahedron Lett.* – 2005. – V. 46. – N 44. – P. 7647-7651.
87. 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. – V. 33. – N 16. – P. 4302-4314.
88. 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. Eur. J.* – 2018. – V. 24. – N 49. – P. 12983-12991.
89. 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. – V. 64. – P. 499-510.
90. Semenov, N.A., Pushkarevsky, N.A., Beckmann, J., Finke, P., Lork, E., Mews, R., Bagryanskaya, I.Yu., Gatilov, Yu.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. 23. – P. 3693-3703
91. 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)][C₆H₄N₂S] salt // *Mendeleev Commun.* – 2009. – V. 19. – N 1. – P. 7-9.
92. Bagryanskaya, I.Yu., Gatilov, Y.V., Gritsan, N.P., Ikorskii, V.N., Irtegora, 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. – V.30. – P. 4751-4761.
93. Ikorskii, V.N., Irtegora, I.G., Lork, E., Makarov, A.Yu., 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. – V. 15. – P. 3061-3067.
94. Konchenko, S.N., Gritsan, N.P., Lonchakov, A.V., Irtegora, 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.* – 2008. – V. 24. – P. 3833-3838.

95. Semenov, N.A., Pushkarevskii, N.A., Suturina, E.A., Lonchakov, A.V., Gritsan, N.P., Konchenko, S.N., 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. – V. 49. – N 16. – P. 7558-7564.
96. 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 ($S_1 = S_2 = 1/2$) radical-ion salt bis(mesitylene)molybdenum(i) [1,2,5]thiadiazolo[3,4-c][1,2,5]thiadiazolidyl // *Inorg. Chem.* – 2015. – V. 54. – N 14. – P. 7007-7013.
97. 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. – V. 52. – N 11. – P. 6654-6663.
98. 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 $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CC}(\text{NMe}_2)_2]^{2+}[(\text{C}_2\text{N}_4\text{S}_2)_2]^{2-}$ salt // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2008. – V. 12. – P. 1994-1998.
99. 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.* – 2009. – V. 19. – N 3. – P. 147-148.
100. Goerigk, L., Grimme, S. A thorough benchmark of density functional methods for general main group thermochemistry, kinetics, and noncovalent interactions // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2011. – V. 13. – N 14. – P. 6670-6688.
101. Steinmetz, M., Hansen, A., Ehrlich, S., Risthaus, T., Grimme, S. Accurate thermochemistry for large molecules with modern density functionals // *Density functionals: thermochemistry* / Ed. E.R. Johnson. – Springer International Publishing: Cham, 2015. – P. 1-23.
102. Grimme, S., Antony, J., Ehrlich, S., Krieg, H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu // *J. Chem. Phys.* – 2010. – V. 132. – N 15. – P. 154104.

103. Kaplan, I.G. Calculation of Intermolecular Interactions // Intermolecular Interactions. – Wiley, 2006. – P. 81-140.
104. Maitra, N.T. Perspective: Fundamental aspects of time-dependent density functional theory // J. Chem. Phys. – 2016. – V. 144. – N 22. – P. 220901.
105. Zhao, Y., Truhlar, D.G. Density functional for spectroscopy: no long-range self-interaction error, good performance for rydberg and charge-transfer states, and better performance on average than B3LYP for ground states // J. Phys. Chem. A. – 2006. – V. 110. – N 49. – P. 13126-13130.
106. Zhao, Y., Truhlar, D.G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals // Theor. Chem. Acc. – 2008. – V. 120. – N 1. – P. 215-241.
107. Jacquemin, D., Perpète, E.A., Ciofini, I., Adamo, C., Valero, R., Zhao, Y., Truhlar, D.G. On the Performances of the M06 family of density functionals for electronic excitation energies // J. Chem. Theory Comp. – 2010. – V. 6. – N 7. – P. 2071-2085.
108. Peverati, R., Truhlar, D.G. Performance of the M11 and M11-L density functionals for calculations of electronic excitation energies by adiabatic time-dependent density functional theory // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2012. – V. 14. – N 32. – P. 11363-11370.
109. Zhao, Y., Truhlar, D.G. Density functionals with broad applicability in chemistry // Acc. Chem. Res. – 2008. – V. 41. – N 2. – P. 157-167.
110. Tiwary, A.S., Datta, K., Mukherjee, A.K. Performance of the M06 family of functionals in predicting the charge transfer transition energies of molecular complexes of TCNE with a series of methylated indoles // Comp. Theor. Chem. – 2015. – V. 1068. – P. 123-127.
111. Van Regemorter, T., Guillaume, M., Sini, G., Sears, J.S., Geskin, V., Brédas, J., Beljonne, D., Cornil, J. Density functional theory for the description of charge-transfer processes at TTF/TCNQ interfaces // Theor. Chem. Acc. – 2012. – V. 131. – N 10. – P. 1273.
112. Bader, R.F.W., Matta, C.F. Atoms in molecules as non-overlapping, bounded, space-filling open quantum systems // Foundations of Chemistry. – 2013. – V. 15. – N 3. – P. 253-276.
113. Chan, W.-T., Hamilton, I.P. Valence shell structures in the distributions of the Laplacian of the electron density and the one-electron potential for diatomic molecules // J. Chem. Phys. – 1998. – V. 108. – N 6. – P. 2473-2485.
114. Popelier, P.L.A., On the full topology of the Laplacian of the electron density // Coord. Chem. Rev. – 2000. – V. 197. – N 1. – P. 169-189.

115. Gibbs, G.V., Spackman, M.A., Jayatilaka, D., Rosso, K.M., Cox, D.F. Bond length and local energy density property connections for non-transition-metal oxide-bonded interactions // *J. Phys. Chem. A.* – 2006. – V. 110. – N 44. – P. 12259-12266.
116. Gibbs, G.V., Downs R.T., Cox D.F., Ross N.L., Prewitt C.T., Rosso K.M., Lippmann, T., Kirfel, A. Bonded interactions and the crystal chemistry of minerals: a review // *Z. Kristallogr. – Cryst. Mater.* – 2008. – V. 223. – N 1-2. – P. 01.
117. Kohout, M. Bonding indicators from electron pair density functionals // *Faraday Discuss.* – 2007. – V. 135. – P. 43-54.
118. Kohout, M. A measure of electron localizability // *Int. J. Quantum Chem.* – 2003. – V. 97. – N 1. – P. 651-658.
119. Silvi, B. The synaptic order: a key concept to understand multicenter bonding // *J. Mol. Struct.* – 2002. – V. 614. – N 1. – P. 3-10.
120. Weinhold, F., Landis, C.R. Natural bond orbitals and extensions of localized bonding concepts // *Chemistry Education Research and Practice.* – 2001. – V. 2. – N 2. – P. 91-104.
121. Weinhold, F., Landis, C.R. *Discovering chemistry with natural bond orbitals.* – Wiley, 2012. – 319 p.
122. Wu, W., Su, P., Shaik, S., Hiberty, P.C. Classical valence bond approach by modern methods // *Chem. Rev.* – 2011. – V. 111. – N 11. – P. 7557-7593.
123. Ziegler, T., Rauk, A. Carbon monoxide, carbon monosulfide, molecular nitrogen, phosphorus trifluoride, and methyl isocyanide as .sigma. donors and .pi. acceptors. A theoretical study by the Hartree-Fock-Slater transition-state method // *Inorg. Chem.* – 1979. – V. 18. – N 7. – P. 1755-1759.
124. Bickelhaupt, F.M., Ziegler, T. Oxidative insertion as frontside SN2 substitution: a theoretical study of the model reaction system Pd + CH₃Cl // *Organometallics.* – 1995. – V. 14. – N 5. – P. 2288-2296.
125. Bickelhaupt, F.M. Understanding reactivity with Kohn–Sham molecular orbital theory: E2–SN2 mechanistic spectrum and other concepts // *J. Comp. Chem.* – 1999. – V. 20. – N 1. – P. 114-128.
126. Dolomanov, O.V., Bourhis, L.J., Gildea, R.J., Howard, J.A.K., Puschmann, H., OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program // *J. Appl. Cryst.* – 2009. – V. 42. – P. 339-341.
127. Sheldrick G.M., A short history of SHELX // *Acta Crystallogr. A.* – 2008. – V. 64. – P. 112-122.

128. Spek, A.L. PLATON SQUEEZE: a tool for the calculation of the disordered solvent contribution to the calculated structure factors // *Acta Crystallogr. Sect. C.* – 2015. – V. 71. – N 1. – P. 9–18.
129. Duling, R.D. Simulation of multiple isotropic spin-trap EPR spectra // *J. Magn. Reson., Series B.* – 1994. – V. 104. – N 2. – P. 105–110
130. Kubelka, P. New contributions to the optics of intensely light-scattering materials. Part I // *J. Opt. Soc. Am.* – 1948. – V. 38. – N 5. – P. 448–457.
131. Lee, C., Yang, W., Parr, R.G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // *Phys. Rev. B.* – 1988. – V. 37. – P. 785–789.
132. a) Becke, A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // *J. Chem. Phys.* – 1993. – V. 98. – P. 5648–5652; b) Soda, T., Kitagawa, Y., Onishi, T., Takano, Y., Shigeta, Y., Nagao, H., Yoshioka, Y., Yamaguchi, K. Ab initio computations of effective exchange integrals for H-H, H-He-H and Mn₂O₂ complex: comparison of broken-symmetry approaches // *Chem. Phys. Lett.* – 2000. – V. 319. – N 3. – P. 223–230.
133. a) Reiher, M. Douglas–Kroll–Hess Theory: a relativistic electrons-only theory for chemistry // *Theor. Chem. Acc.* – 2006. – V. 116. – N 1-3. – P. 241–252; b) Wolf, A., Reiher, M., Hess, B.A. The generalized Douglas–Kroll transformation // *J. Chem. Phys.* – 2002. – V. 117. – P. 9215–9226.
134. Pantazis, D.A., Chen, X.Y., Landis, C.R., Neese, F. All-electron scalar relativistic basis sets for third-row transition metal atoms // *J. Chem. Theory Comput.* – 2008. – V. 4. – P. 908–919
135. Grimme, S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction // *J. Comput. Chem.* – 2006. – V. 27. – N 15. – P. 1787–1799
136. Weigend F., Ahlrichs, R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2005. – V. 7. – N 18. – P. 3297–3305.
137. Grimme, S., Ehrlich, S., Goerigk, L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory // *J. Comput. Chem.* – 2011. – V. 32. – N 7. – P. 1456–1465
138. Kruse H., Grimme, S. A geometrical correction for the inter- and intra-molecular basis set superposition error in Hartree-Fock and density functional theory calculations for large systems // *J. Chem. Phys.* – 2012. – V. 136. – N 15. – P. 154101
139. Sinnecker, S., Rajendran, A., Klamt, A., Diedenhofen, M., Neese, F. Calculation of solvent shifts on electronic g-tensors with the conductor-like screening model (COSMO) and its

- self-consistent generalization to real solvents (direct COSMO-RS) // *J. Phys. Chem. A.* – 2006. – V. 110. – N 6. – P. 2235–2245.
140. Neese, F. An improvement of the resolution of the identity approximation for the formation of the Coulomb matrix // *J. Comput. Chem.* – 2003. – V. 24. – N 14. – P. 1740–1747.
 141. Motta, C.F., Boid, R.J. *The Quantum Theory of Atoms in Molecules.* – Wiley, Weinheim, 2007.
 142. Bader, R.F.W. *The Quantum Mechanical Basis of Conceptual Chemistry* // *Monatsh. Chem.* – 1985. – Bd 136. – № 6. – S. 819-854.
 143. Bader, R.F.W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory.* – Oxford University Press, Oxford, 1990. – 458 p.
 144. Lu, T., Chen, F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer // *J. Comput. Chem.* – 2012. – V. 33. – N 5. – P. 580–592
 145. Dreuw, A., Head-Gordon, M. Single-reference ab initio methods for the calculation of excited states of large molecules // *Chem. Rev.* – 2005. – V. 105. – N 11. – P. 4009–4037.
 146. Grimme, S., Neese, F. Double-hybrid density functional theory for excited electronic states of molecules // *J. Chem. Phys.* – 2007. – V. 127. – N 15. – P. 154116.
 147. Gaussian 09, Revision A.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox. – Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
 148. Neese, F. The ORCA program system // *WIREs.* – 2012. – V. 2. – N 1. – P. 73–78.
 149. Konstantinova, L.S., Khyazeva, E.A., Obruchnikova, N.V., Gatilov, Yu.V., Zibarev, A.V., Rakitin, O.A. Reactions of vicinal nitroamines with sulfur monochloride—a short and convenient route to fused 1,2,5-thiadiazoles and their N-oxides // *Tetrahedron Lett.* – 2013. – V. 54. – N 24. – P. 3075–3078

150. Стрелец, Б.Х., Эфрос, Л.С., О строении бензотиазатиониевых соединений (соединений Герца) и продуктов их гидролиза // Ж. орг. хим. – 1969. – Т. 5. – С. 153-158
151. Stephens, F.F., Wibberly, D.G., Some potential trypanocidal and antibacterial compounds in the heterocyclic series. Part I. Benzothiazoles // J. Chem. Soc.– 1950. – P. 3336-3340
152. Песин, В.Г., Успехи химии 2,1,3-бензотиа- и селенадиазолов // Успехи химии. –1970. –Т. 39. – С. 1950-1988
153. 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 2,1,3-benzothiadiazoles for coordination chemistry and crystal engineering // RSC Adv. – 2014. – V. 4. – N 54. – P. 28309–28316;
154. 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. Eur. J. – 2017. – V. 23. – N 46. – P. 10987–10991
155. Bella, M., Schultz, M., Milata, V., Konarikova, K., Breza, M., Application of the Gould–Jacobs reaction to 4-amino-2,1,3-benzoselenadiazole // Tetrahedron. – 2010. – V. 66. – N 41. – P. 8169–8174.
156. Drew, H.D.K. XXXIII.—Cyclic organo-metallic compounds. Part I. Compounds of tellurium // J. Chem. Soc. – 1926. – V. 129. – P. 223–231
157. Konstantinova, L.S., Knyazeva, E.A., Obruchnikova, N.V., Vasilieva, N.V., Irtegova, I.G., Nelyubina, Yu.V., Bagryanskaya, I.Yu., Shundrin, L.A., Sosnovskaya, Z.Yu., Zibarev, A.V., Rakitin, O.A. 1,2,5-Thiadiazole 2-oxides: selective synthesis, structural characterization, and electrochemical properties // Tetrahedron. – 2014. – V. 70. – N 35. – P. 5558 – 5568
158. Fischer, E.O., Seeholzer, J., Über Aromatenkomplexe von Metallen. LI. Untersuchungen zur Di-benzol-chrom-Synthese mittels Aluminium(III)-halogeniden // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1961. – Bd. 312. – S. 244-263.
159. Herrmann, W.A., Zybill, C. Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry, Vol. 1. – Thieme, Stuttgart, 1999.
160. Koutentis, P.A., Rees, C.W., Reaction of Herz salts with malononitrile: a general route to (6H-1,2,3-benzodithiazol-6-ylidene)malononitriles // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1. – 2002. – N 1. – P. 315-319.

161. a) Björqvinnsson, M., Schrobilgen, G.L. Homo- and heteropolychalcogenide anions Ch_2^- , HCh^- , Ch_2^{2-} , Ch_3^{2-} , and Ch_4^{2-} (Ch = selenium and/or tellurium): solution proton, selenium-77, tellurium-123 and -125 NMR study // *Inorg. Chem.* – 1991. – V. 30. – N 11. – P. 2540–2547; b) Thiele, G., Lichtenberger, N., Tonner, R., Dehnen, S. Syntheses, structures, and electronic properties of a new series of tellurides of the type [sequestered cation]₂(Te_x) (x = 1–4) // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2013. – V. 639. – N 15. – P. 2809–2815.
162. Makarov, A.Yu., Chulanova, E.A., Semenov, N.A., Pushkarevsky, N.A., Lonchakov, A.V., Bogomyakov, A.S., Irtegov, I.G., Vasilieva, N.V., Lork, E., Gritsan, N.P., Konchenko, S.N., Ovcharenko, V.I., Zibarev, A.V. A novel sulfur-nitrogen π -heterocyclic radical anion, (6H-1,2,3-benzodithiazol-6-ylidene)malononitrilidyl, and its homo- and heterospin salts // *Polyhedron*. – 2014. – V. 72. – P. 43-49.
164. a) Huestis L.D., Walsh M.L., Hahn N., The Herz reaction. The formation and hydrolysis of Herz compounds // *J. Org. Chem.* – 1965. – Vol. 30. – P. 2763-2766; b) Hope P., Wiles L.A., The action of sulfur monochloride on aromatic primary amines: The Herz reaction // *J. Chem. Soc. C.* – 1967. – P. 1642-1644.
165. a) Kirby P., Soloway S.B., Davies J.H., Webb S.B., 1,2,3-Benzothiadiazoles. Part I. A simplified synthesis of 2,1,3-benzothiadiazoles // *J. Chem. Soc. C.* – 1970. – P. 2250-2253; b) Arsenescu N., Arylthiazathiolium salts. The action of sulfur monochloride on N-sulfinylarylamines // *Rev. Roumaine Chim.* – 1967. – Vol. 12. – P. 427-428.
166. Будников Г.К., Майстренко В.Н., Вяселев М.Р. Основы современного электрохимического анализа. – М.: Мир, Бином. 2003. – 592 с.
167. Bock H., Ruppert K., Naether C., Havlas Z., Herrmann H.-F., Arad C., Goebel, I., John A., Meuret J., Nick S., Rauschenbach A., Seitz W., Vaupel T., Solouki B., Distorted molecules: design, synthesis and structures // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1992. – Vol. 31. – N 5 – P. 550-581.
168. Грицан Н.П., Зибарев А.В., Синтез и свойства халькоген-азотных π -гетероциклических анион-радикальных солей // *Изв. АН. Сер. Хим.* – 2011. – N 11. – С. 2091-2100.
169. a) Miller J.S., O'Hare D.M., Chakraborty A., Epstein A.J., Ferromagnetically coupled linear electron-transfer complexes. Structural and magnetic characterization of $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_x\text{H}_{6-x})_2][\text{TCNE}]$ (x = 0, 3, 6) and $\text{S} = 0$ $[\text{TCNE}]_2^{2-}$ // *J. Am. Chem. Soc.* – 1989. – Vol. 111. – N 20. – P. 7853-7860; b) O'Hare D.M., Miller J.S., One-dimensional solids containing bis(η -arene)chromium cations // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 1989. – Vol. 176. – P. 381-383; c) Zvarykina A.V., Karimov Yu.S., Ljubovsky R.B., Makova M.K., Khidekel M.L., Shchegolev I.F., Yagubskii E.B., Magnetic properties of complexes of TCNQ with

- arenchromium compounds // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 1970. – Vol. 11. – P. 217-228; d) Shibaeva R.P., Atovmyan L.O., Rozenberg L.P., The crystal structure of the ionic 1:1 complex of ditoluenechromium and 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane, $[(C_6H_5CH_3)_2Cr]^+[C_{12}H_4N_4]^-$ // *Chem. Commun.* – 1969. – P. 649-650; e) Shibaeva R.P., Atovmyan L.O., Orfanova M.N., The crystal structure of the 1:2 complex of ditoluenechromium and 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane, $[(C_6H_5CH_3)_2Cr]^+[C_{12}H_4N_4]^- (C_{12}H_4N_4)$ // *Chem. Commun.* – 1969. – P. 1494-1495.
170. a) Myers B.E., Berger L., Friedberg S., Low-temperature magnetization of $Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$ // *J. Appl. Phys.* – 1969. – Vol. 40. – P. 1149-1151; b) O'Connor C.J., Magnetochemistry – advances in theory and experimentation // *Prog. Inorg. Chem.* – 1982. – Vol. 29. – P. 203-283.
 171. Mota F., Miller J.S., Novoa J.J., Comparative analysis of the multicenter, long bond in $[TCNE]^{\cdot-}$ and phenalenyl radical dimers: a unified description of multicenter, long bonds // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – Vol. 131. – N 22. – P. 7699-7707.
 172. Awaga K., Tanaka T., Shirai T., Umezono Y., Fujita W., Spin, charge and lattice correlation in thiazyl radicals and their molecular compounds // *C. R. Chimie.* – 2007. – Vol. 10. – N 1. – P. 52-59.
 173. Kahn O., *Molecular Magnetism.* – VCH Publishers, New York, NY, USA, 1993.
 174. a) Ohrstrom L., Can DFT calculations help the molecular designer to construct molecule based magnetic materials? // *C. R. Chim.* – 2005. – Vol. 8. – N 9-10. – P. 1374-1385; b) Hirel C., Luneau D., Pecaut J., Ohrstrom L., Bussiere G., Reber C., The cyano nitronyl nitroxide radical: experimental and theoretical evidence for the fourth case of the McConnell-I mechanism // *Chem. Eur. J.* – 2002. – Vol. 8. – N 14. – P. 3157-3161.
 175. a) Kaupp, M., Koehler, F. H. Combining NMR spectroscopy and quantum chemistry as tools to qualify spin density distribution in molecular magnetic compounds // *Coord. Chem. Rev.* – 2009. – V 253. – N 19-20. – P. 2376–2386. b) Heise, H., Koehler, F.H., Herker, M., Hiller, W. Inter- and intramolecular spin transfer in molecular magnetic materials. Solid-state NMR spectroscopy of paramagnetic metallocenium ions // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – V. 124. – N 36. – P. 10823–10832. (c) Kollmar, C., Kahn, O. J. Spin polarization and ferromagnetic coupling in metallocenium charge transfer complexes // *Chem. Phys.* – 1992. – V. 96. – N 4. – P. 2988–2997.
 176. Jungfleisch, M.B., Zhang, W., Hoffmann, A. Perspectives of antiferromagnetic spintronics // *Physics Letters A.* – 2018. – V. 382. – P. 865–871.

177. Han T.-H., Helton J.S., Chu S., Rodriguez-Rivera J.A., Broholm C., Lee Y.S., Fractionalized excitations in the spin-liquid state of a kagome-lattice antiferromagnet // *Nature*. – 2012. – Vol. 492. – P. 406-410.
178. **Chulanova, E.A.**, Pushkarevsky, N.A., Shundrin, L.A., Smolentsev, A., Salnikov, G.E., Pritchina, E.A., Genaev, A., Irtegova, I.G., Bagryanskaya, I.Yu., Konchenko, S.N., Gritsan, N.P., Beckmann, J., Zibarev, A.V. Radical anions, radical-anion salts and anionic complexes of 2,1,3-benzochalcogenadiazoles (S, Se, Te) // *Chem. Eur. J.* – 2019. – V. 25. – N. 3. – P. 806-816.
179. Alvarez, S. A cartography of the van der Waals territories // *Dalton Trans.* – 2013. – V. 42. – P. 8617–8636.
180. Cordero, B., Gómez, V., Platero-Prats, A.E., Revés, M., Echeverría, J., Cremades, E., Barragán, F., Alvarez, S. Covalent radii revisited // *Dalton Trans.* – 2008. – V 21. – P. 2832–2838.
181. Mantina, M., Chamberlin, A.C., Valero, R., Cramer, C.J., Truhlar, D.G. Consistent van der Waals radii for the whole main group // *J. Phys. Chem. A*. – 2009. – V. 113. – N 19. – P. 5806–5812.
182. Batsanov, S.S. Van der Waals radii of elements // *Inorg. Mater.* – 2001. – V. 37. – N 9. – P. 871–885.
183. Bondi, A. Van der Waals Volumes and Radii // *J. Phys. Chem.* – 1964. – V. 68. – N 3. – P. 441–451.
184. a) Zibarev, A.V., Fugaeva, O.M., Miller, A.O., Konchenko, S.N., Korobeinicheva, I.K., Furin, G.G. Cyclic aryleneazachalcogens: synthesis, vibrational spectra, and π -electron structures // *Khim. Geterotsikl. Soedin.* – 1990. – P. 1124–1133 (in Russian); Zibarev, A.V., Fugaeva, O.M., Miller, A.O., Konchenko, S.N., Korobeinicheva, I.K., Furin, G.G. Cyclic aryleneazachalcogens: synthesis, vibrational spectra, and π -electron structures // *Chem. Heterocycl. Comp.* – 1990. – V. 26. – N 8. – P. 941–949 (in English); b) Fugaeva O.M., Zibarev A.V., Korobeinicheva I.K., Furin G.G. On the “selenation” method of assignment of organic sulphur compounds vibrational spectra // *J. Mol. Struct.* – 1990. – V. 218. – P. 169–173; c) Zibarev, A.V., Beregovaya, I.V. Polyfluorinated 2,1,3-benzothia(selena)diazoles: heuristic and applied aspects // *Rev. Heteroatom. Chem.* – 1992. – V. 7. – P. 171–190.
185. Seiler, P., Dobler, M., Dunitz, J.D. Potassium thiocyanate complex of 1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclooctadecane // *Acta Cryst. B*. – 1974. – V. 30. – P. 2744–2745.

186. Fedotov, D.G., Koseki, S., Schmidt, M.W., Gordon, M.S., Spin-orbit coupling in molecules: Chemistry beyond the adiabatic approximation // *Int. Rev. Phys. Chem.* – 2003. – V. 22. – N 3. – P. 551–592
187. Suturina, E.A., Semenov, N.A., Lonchakov, A.V., Gritsan, N.P., Bagryanskaya, I.Yu., Gatilov, Yu.V., Irtegova, I.G., Vasilieva, N.V., Lork, E., Mews, R., 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. – P. 4851–4860.
188. Супрамолекулярная ассоциация 1,2,5-халькогенадиазолов хорошо известна, эффект увеличивается в ряду S, Se, Te: a) 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. – V. 127. – N 9. – P. 3184–3190; b) 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.* – 2013. – V. 91. – N 5. – P. 338–347; c) Cozzolino, A.F., Dimopoulos-Italiano, G., Lee, L.M., Vargas-Baca, I. Chalcogen–nitrogen secondary bonding interactions in the gas phase – spectrometric detection of ionized benzo-2,1,3-telluradiazole dimers // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2013. – V. 2013. – N 15. – P. 2751–2756.
189. a) Zeng, X., Antognini, A.F., Beckers, H., Willner, H. Isomers of disulfur dinitride, S₂N₂ // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2015. – V. 54. – N 9. – P. 2758–2761; b) Perrin, A., Antognini A.F., Zeng, X., Beckers, H., Willner, H., Rauhut, G. Vibrational spectrum and gas-phase structure of disulfur dinitride (S₂N₂) // *Chem. Eur. J.* – 2014. – V. 20. – N 33. – P. 10323–10331; c) Takaluoma, T.T., Laasonen, K., Laitinen, R.S., Molecular dynamics simulation of the solid-state topochemical polymerization of S₂N₂ // *Inorg. Chem.* – 2013. – V. 52. – N 8. – P. 4648–4657; d) Tuononen, H.M., Suontamo, R., Valkonen, J., Laitinen, R.S., Chivers, T. Electronic structures and molecular properties of chalcogen nitrides Se₂N₂ and SeSN₂ // *J. Phys. Chem. A.* – 2005. – V. 109. – N 28. – P. 6309–6317; e) Banister, A.J., Gorrell, I.B. Poly(sulfur nitride): the first polymeric metal // *Adv. Mater.* – 1998. – V. 10. – N 17. – P. 1415–1429; f) Kelly, P.F., Slawin, A.M.Z., Metal adducts of diselenium dinitride // *Phosph. Sulf. Silicon.* – 1997. – V. 124. – N 1. – P. 437–440; g) Kelly, P.F., Slawin, A.M.Z., The preparation of salts of [Pd-2(MU-Se₂N₂)CL-6]⁽²⁻⁾, the first adducts of diselenium dinitride // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1995. – V. 34. – N 16. – P. 1758–1759.
190. a) Huffman, J.C., Haushalter, R.C. Preparation and crystal structure of (Ph₄P)₂Te₄ 2 CH₃OH // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1984. – V. 518. – N 11. – P. 203–209; b) Devereux, L.A., Sawyer, J.F., Schrobilgen, G. (4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-

- diazabicyclo[8.8.8]hexacosane)sodium tetratelluride(²⁻) // J. Acta Crystallogr. C. – 1985. – V. 41. – P. 1730–1733; c) Ruzin, E., Massa, W., Dehnen, S. Treating $[K_4(H_2O)_{0.5}][SnTe_4]$ with PPh_4^+ or $AsPh_4^+$: Formation of a highly air-stable tellurostannate salt, a tellurolate with one-coordinate Te atoms, and a polytelluride salt with $\infty^1[Te_4(H_2O)_2]^{2-}$ chains // Eur. J. Inorg. Chem. – 2007. – V. 2007. – N 28. – P. 4429–4433; d) Kysliak, O., Marcus, M., Bredow, T., Beck, J. Polytellurides of Mn, Fe, and Zn from mild solvothermal reactions in liquid ammonia // Inorg. Chem. – 2013. – V. 52. – N 15. – P. 8327–8333.
191. Adenis, C., Langer, V., Lindquist, O. Reinvestigation of the structure of tellurium // Acta Crystallogr. C. – 1989. – V. 45. – P. 941–942.
 192. Pendes, A.M., Francisco, E., Blanco, M.A., Gatti, C. Bond paths as privileged exchange channels // Chem. Eur. J. – 2007. – V. 13. – N 33. – P. 9362–9371;
 193. a) Bader, R.F.W., Essen, H.J. The characterization of atomic interactions // Chem. Phys. – 1983. – V. 80. – N 5. – P. 1943–1984; b) Bone, R.G.A., Bader, R.F.W. Identifying and analyzing intermolecular bonding interactions in van der waals molecules // J. Phys. Chem. – 1996. – V. 100. – N 26. – P. 10892–10911.
 194. Espinosa, 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. – 2002. – V. 117. – P. 5529–5542.
 195. Chulanova, E.A., Semenov, N.A., Pushkarevsky, N.A., Gritsan, N.P., Zibarev, A.V. Charge-transfer chemistry of chalcogen–nitrogen π -heterocycles // Mendeleev Commun. – 2018. – V. 28. – N 5. – P. 453–460
 196. Chulanova, E.A., Pritchina, E.A., Malaspina, L.A., Grabowsky, S., Mostaghimi, F., Beckmann, J., Bagryanskaya, I.Yu., Shakhova, M.V., Konstantinova, L.S., Rakitin, O.A., Gritsan, N.P., Zibarev, A.V. Novel charge-transfer complexes with 1,2,5-thiadiazoles as both electron acceptors and donors // Chem. Eur. J. – 2017. – V. 23. – N 4. – P. 853–864.
 197. Chivers, T., Laitinen, R.S. Tellurium: a maverick among the chalcogens // Chem. Soc. Rev. – 2015. – V. 44. – P. 1725–1739.
 198. a) Heller, C.A., Zingaro, R.A., Meyers, E.A. A Study of the Donor Properties of the Phenoxachalcogenines.: I. Tetracyanoethylene and Chloranil as Acceptors // Can. J. Chem. – 1974. – V. 52. – N 22. – P. 3814–3824. b) Rainville, D.P., Zingaro, R.A., Ferrais, J.P. A study of the donor properties of the phenoxachalcogenines II: 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane as the acceptor // Can. J. Chem. – 1980. – V. 58. – N 11. – P. 1133–1137;

199. Rowland, R.S., Taylor, R. Intermolecular nonbonded contact distances in organic crystal structures: comparison with distances expected from van der Waals radii // *J. Phys. Chem.* – 1996. – V.100. – N 18. – P. 7384–7391.
200. a). Turner, M.J., McKinnon, J.J., Jayatilaka, D., Spackman, M.A. Visualisation and characterisation of voids in crystalline materials // *CrystEng-Comm.* – 2011. – V. 13. – N 6. – P. 1804–1813; b) M.J. Turner, J.J. McKinnon, S.K. Wolff, D.J. Grimwood, P.R. Spackman, D. Jayatilaka, M.A. Spackman, *CrystalExplorer 3.3*, The University of Western Australia, Crawley, Australia, 2005–2016; c) Turner, M.J., Grabowsky, S., Jayatilaka, D., Spackman, M.A. Accurate and efficient model energies for exploring intermolecular interactions in molecular crystals // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2014. – V. 5. – N 24. – P. 4249–4255.
201. a) Spackman, M.A., Byrom, P.G. A novel definition of a molecule in a crystal // *Chem. Phys. Lett.* – 1997. – V. 267. – N 3-4. – P. 215–220; b) McKinnon, J.J., Mitchell, A.S., Spackman, M.A. Hirshfeld surfaces: a new tool for visualising and exploring molecular crystals // *Chem. Eur. J.* – 1998. – V. 4. – N 11. – P. 2136–2141; c) McKinnon, J.J., Spackman, M.A., Mitchell, A.S. Novel tools for visualizing and exploring intermolecular interactions in molecular crystals // *Acta Crystallogr. Sect. B.* – 2004. – V. 60. – N 6. – P. 627–668; d) Spackman, M.A., Jayatilak, D. Hirshfeld surface analysis // *CrystEngComm.* – 2009. – V. 11. – N 1. – P. 19–32.