

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова
Российской академии наук

на правах рукописи



ЧУЛАНОВА Елена Александровна

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

02.00.04 «Физическая химия»

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2019

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Новосибирский Национальный Исследовательский Государственный Университет».

Научный руководитель: **Грицан Нина Павловна**,
доктор химических наук, профессор,
заведующая лабораторией механизмов реакций
Института химической кинетики и горения им.
В.В. Воеводского Сибирского отделения
Российской академии наук (ИХКГ СО РАН)

Официальные оппоненты: **Кетков Сергей Юлиевич**,
доктор химических наук,
заведующий лабораторией строения
металлорганических и координационных
соединений Института металлоорганической
химии им. Г.А. Разуваева Российской академии
наук (ИМХ РАН)

Стужин Павел Анатольевич,
доктор химических наук, заведующий кафедрой
органической химии Ивановского
государственного химико-технологического
университета (ИГХТУ)

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

Защита состоится «28» ноября 2019 г. в 11:00 часов на заседании диссертационного совета Д 002.250.01 по присуждению ученой степени кандидата химических наук при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН) по адресу: 119991, ГСП-1, г. Москва, В-334, ул. Вавилова, д. 28.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНЭОС РАН.

Автореферат диссертации разослан «3» октября 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 002.250.01,
к.х.н.



Ольшевская В.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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, электропроводящих, т.д.). Среди этих веществ особое место занимают 1,2,5-халькогенадиазолы – льюисовски-амбифильные 6 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. 10 π -электронные 2,1,3-бензотиа(селена)диазолы), электроноакцепторные структурные блоки материалов с узкой запрещенной зоной, применяемых в солнечных батареях.

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. Такие КПЗ могут также применяться как увеличивающие электропроводность n- или p-допирующие агенты полупроводниковых материалов для ОПТ. Одним из наиболее широко используемых акцепторов при создании органических КПЗ является тетрацианохинодиметан, 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.

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. Методы

теории функционала плотности (**DFT**) обладают оптимальным балансом между ресурсоемкостью и точностью описания физико-химических свойств веществ. Однако, корректное использование методов DFT требует тщательного подбора функционала, адекватно предсказывающего рассматриваемое свойство или свойства целого класса соединений.

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 (**СЭ**) 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 (**АР**) 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 Бейдеровского анализа по теории атомов в молекулах (**QTAIM**).

Методология и методы исследования. Методология исследования включала квантово-химический дизайн целевых веществ и их химический синтез, в случае АР солей – с использованием инертной атмосферы, вакуумных линий и сосудов Шленка. Для достоверной характеристики полученных соединений и исследования их свойств применялись современные инструментальные методы: рентгеноструктурный анализ (**РСА**); элементный анализ; циклическая вольтамперометрия (**ЦВА**); спектроскопия электронного поглощения; спектроскопия электронного парамагнитного и ядерного магнитного резонанса (**ЭПР** и **ЯМР**, соответственно); инфракрасная спектроскопия. Кван-

тово-химические расчеты проведены с использованием функционалов и базисов, полностью отвечающим поставленным задачам.

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 2-300 К;
- 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;
- впервые обнаружены и исследованы химические превращения анион-радикалов 2,1,3-безохалькогенадиазолов при их контакте с воздухом. Найдено, что разложение АР 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 и спектроскопии электронного поглощения, 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.

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. А.В. Зибаревым использовались при планировании синтетических экспериментов, интерпретации и обсуждении полученных результатов. Физико-химические исследования и квантово-химические расчеты, выполненные автором, проведены с применением оборудования лаборатории механизмов реакций ИХКГ СО РАН. Расчеты также проводились с использованием оборудования Информационно-вычислительного центра Новосибирского государственного университета.

Положения, выносимые на защиту:

1. Получены первые анион-радикалы 1,2,3-дитиазолов посредством как электрохимического, так и химического восстановления;
2. Обнаружено, что распад анион-радикалов 2,1,3-бензотиа(селена)диазолов и 2,1,3-бензотеллурадиазола при контакте с воздухом приводит к продуктам разного типа, что указывает на различие механизмов распада;
3. 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;
4. 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.

Степень достоверности и апробация результатов. 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 подтверждена мировым научным сообществом в виде принятия результатов работы к публикации в рецензируемых журналах высокого уровня. Основные результаты работы были представлены 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 Seleni-

um 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).

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»).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 6 статей в международных рецензируемых журналах, входящих в международную базу научного цитирования Web of Science, и тезисы 7 докладов на научных конференциях.

Объем и структура 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 включает 201 наименование.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе (обзор литературы) рассмотрены основные физико-химические, включая окислительно-восстановительные, свойства известных производных 1,2,3-дитиазолов и 1,2,5-халькогенадиазолов, релевантные данной работе. Основное внимание уделено процессам переноса электрона. Проанализированы особенности применения методов DFT для описания свойств халькогенадиазолов.

Во второй главе приведены характеристики использованных в работе материалов и реактивов, описаны физико-химические методы исследования полученных соединений. Представлены методики выполненных квантово-химических расчетов и химических синтезов.

В третьей главе представлены и обсуждены основные результаты исследования процессов с переносом заряда с участием халькоген-азотных π -гетероциклов.

В первом разделе третьей главы приведены результаты исследования процессов с полным переносом электрона, приводящих к получению AP халькогеназолов.

Первый и второй подразделы посвящены производным 1,2,3-дитиазолильной системы. Результаты расчетов показали, что малоизученное соединение **1** и его ранее неизвестный 1,2,5-халькогенадiazольный гибрид **2** обладают высоким положительным СЭ (схема 1).

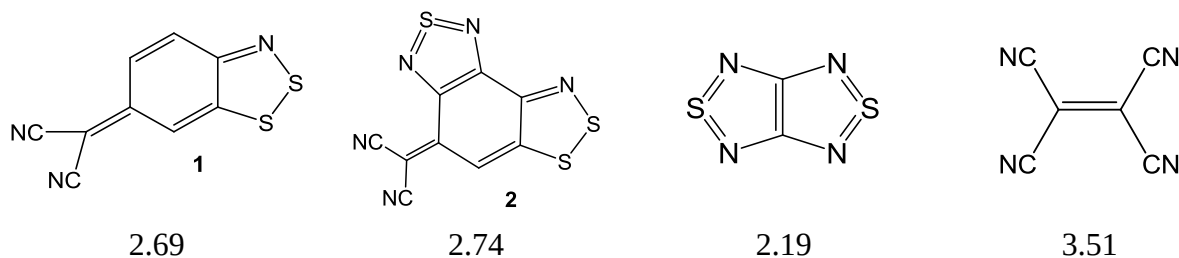


Схема 1 – Величины сродства к электрону (эВ) соединений **1** и **2**, рассчитанные методом (U)B3LYP/6-31+G(d).

Соединения **1** и **2** были синтезированы и охарактеризованы методом РСА. По данным ЦВА их одноэлектронное восстановление является обратимым, т.е. приводящим к долгоживущим АР, охарактеризованным методами ЭПР и DFT.

Соединение **1** также было восстановлено химически действием *тетра-кис*(диметиламино)этилена (TDAE). В спектре ЭПР реакционного раствора присутствовал лишь сигнал АР $1^{\bullet-}$, сигнал катион-радикала (КР) $TDAE^{\bullet+}$ не наблюдался, что свидетельствовало об образовании в реакции диамагнитного дикатиона $TDAE^{2+}$. Полученный в анаэробных условиях экспериментальный электронный спектр поглощения (ЭСП) хорошо согласуется с теоретическим спектром АР $1^{\bullet-}$, рассчитанным методом TD-UB3LYP/6-31+G(d) (Рис. 1). При контакте раствора с атмосферой ЭСП медленно изменяется, указывая на нестабильность АР в присутствии кислорода и влаги воздуха.

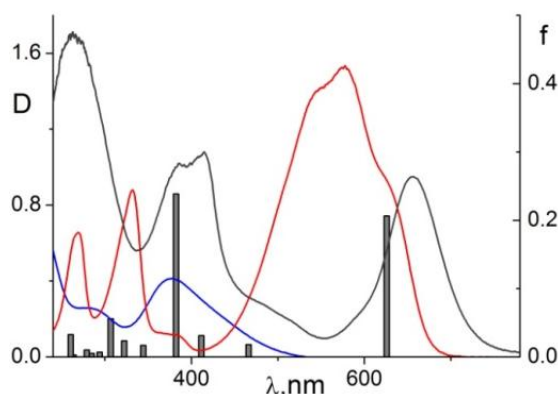


Рис. 1 – Экспериментальные ЭСП в CH_3CN соединения **1** (красным, $C = 5.5 \cdot 10^{-5}$ моль·л $^{-1}$), TDAE (синим, $C = 5.5 \cdot 10^{-4}$ моль·л $^{-1}$) и продукта их реакции (черным). Вертикальными линиями обозначены энергии переходов и силы осцилляторов для ЭСП АР $1^{\bullet-}$, рассчитанные методом TD-UB3LYP/6-31+G(d).

Таким образом, вся совокупность полученных экспериментальных и теоретических данных свидетельствует о том, что химическое восстановление соединения **1** действием TDAE приводит к гомоспиновой АР соли $[TDAE]^{2+}[1]^{\bullet-}_2$.

При взаимодействии соединения **1** с бис(толуол)хромом (CrTol_2) в ДМФА или ТГФ в растворе образуется гетероспиновая ($S_1 = 1/2$ и $S_2 = 1/2$) соль $[\text{CrTol}_2]^{*+}[\mathbf{1}]^{-}$ (соль **3**), что подтверждается наличием сигналов обеих парамагнитных частиц в спектре ЭПР реакционного раствора.

Магнитная восприимчивость поликристаллического образца соли **3** измерена в интервале 2-300 К (Рис. 2). В широком диапазоне 100-300 К величина χT (χ – молярная магнитная восприимчивость) соли **3** не зависит от температуры, составляя $0.33 \pm 0.01 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$, в то время как эффективный магнитный момент (μ_{eff}) равен $1.64 \mu_{\text{B}}$ при 300 К. Эти значения близки к теоретически ожидаемым величинам для системы невзаимодействующих спинов с $S = 1/2$ и $g = 2$ ($0.375 \text{ см}^3 \text{ К моль}^{-1}$ и $1.73 \mu_{\text{B}}$, соответственно). Отметим, что молярная магнитная восприимчивость рассчитывается на 1 моль соли **3**, в которой имеется не один, а два парамагнитных иона со спином $1/2$. Поэтому следует предположить, что в кристаллической фазе соли **3** АР $\mathbf{1}^{-}$ образуют диамагнитные π -димеры (диссоциирующие при ее растворении), а наблюдаемые магнитные свойства обусловлены только КР $[\text{CrTol}_2]^{*+}$. Ниже 10 К значение χT соли **3** резко уменьшается, указывая на слабые АФ взаимодействия между КР $[\text{CrTol}_2]^{*+}$.

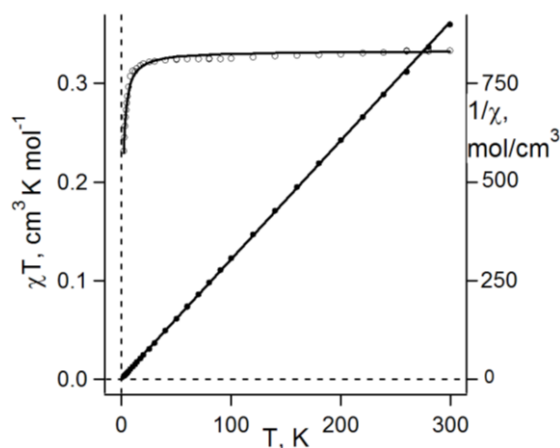


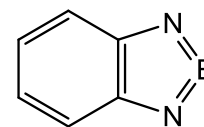
Рис. 2 – Температурные зависимости молярной магнитной восприимчивости в виде произведения χT (○) и $1/\chi$ (●) для поликристаллического образца соли **3** и их аппроксимация законом Кюри-Вейса с константой Кюри $C = 0.33 \pm 0.01 \text{ см}^3 \text{ К моль}^{-1}$ и температурой Кюри $T_C = -1.0 \pm 0.1 \text{ К}$.

В спектре ЭПР продуктов, полученных при восстановлении соединения **1** бис(толуол)молибденом (MoTol_2) в ДМФА, присутствовали сигналы КР $[\text{MoTol}_2]^{*+}$, подтверждая протекание редокс-процесса, но сигнал АР $\mathbf{1}^{-}$ не наблюдался. Это может быть обусловлено очень быстрой релаксацией АР $\mathbf{1}^{-}$ в присутствии другой парамагнитной частицы – КР $[\text{MoTol}_2]^{*+}$, или быстрым разложением АР в растворе, что менее вероятно, так как при восстановлении соединения **1** комплексом CrTol_2 сигнал АР $\mathbf{1}^{-}$ легко регистрировался.

В целом, полученные результаты согласуются 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 **1** и **2** – редкий пример долгоживущих в растворе 1,2,3-дитиазолидильных частиц, детектированных методом ЭПР, а АР **1**^{•–} – первый и, насколько нам известно, единственный пример 1,2,3-дитиазолидила, выделенного в виде соли.

Третий, четвертый и пятый подразделы посвящены восстановлению 2,1,3-бензохалькогенадиазолов.

В ряду 2,1,3-бензохалькогенадиазолов в виде соли катиона [K(THF)]⁺ был выделен и охарактеризован методом РСА только один АР – 2,1,3-бензотиадиазолидил. В данной работе детально изучены АР всего ряда 2,1,3-бензохалькогенадиазолов (халькоген = S, Se, Te, схема 2).



4: E=S, 5: E=Se, 6: E=Te

Схема 2 – 2,1,3-бензохалькогенадиазолы 4-6.

Электрохимическое восстановление соединений **4** и **5** приводит к стабильным АР, идентифицированным методом ЭПР. На рисунке 3 приведен спектр ЭПР АР **5**^{•–}, g-фактор которого ($g = 2.0064$) близок к электронному. Константы СТВ (мТ) для АР **5**^{•–} хорошо соотносятся с расчетными – эксперимент / расчет методом UB3LYP/def2-tzvp: 0.573 / 0.417 (N1, N3), 0.236 / 0.296 (H4, H7), 0.161 / 0.147 (H5, H6).

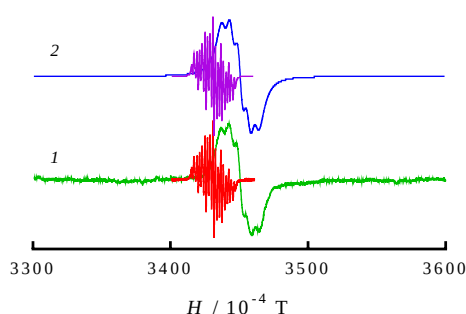


Рис. 3 – ЭПР спектры АР **5**^{•–} (красные и фиолетовые линии) и **6**^{•–} (зеленые и синие линии), демонстрирующие сдвиг по g-фактору и существенное уширение линий (1 – эксперимент, 2 – математическая реконструкция).

В отличие от тиа- и селенадиазолов **4** и **5**, электрохимическое восстановление теллурадиазола **6** по данным ЦВА является многостадийным необратимым процессом. В диапазоне потенциала $-0.5 > E > -1.6$ В, охватывающего только первую стадию восстановления, при высокой скорости его развертки $2.0 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ процесс становится квазиобратимым. В этих условиях удалось определить потенциал полуволны одноэлектронного восстановления соединения

6 $E_{1/2} = (E_p^{1C} + E_p^{1A})/2 = -1.24$ В. Это первый случай определения потенциала полуволны электрохимического восстановления какого-либо производного 1,2,5-теллурадиазола.

Для серии 2,1,3-бензохалькогенадиазолов **4-6** наблюдается линейная корреляция расчетных значений СЭ и электрохимических потенциалов E_p^{1C} и $E_{1/2}$ (Рис. 4).

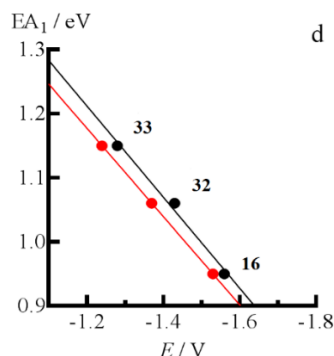


Рис. 4 – Линейная корреляция расчетных значений СЭ (EA_1) соединений **4-6** с потенциалами полуволны $E_{1/2}$ (красным цветом) и с E_p^{1C} (черным цветом), полученными методом ЦВА; для корректности, в случае **6** использовано значение E_p^{1C} , измеренное при $\nu = 0.1$ В·с⁻¹.

Таким образом, экспериментально подтверждено увеличение СЭ 2,1,3-бензохалькогенадиазолов с увеличением атомного номера халькогена. Данная тенденция противоречит уменьшению электроотрицательности в ряду S – Те и может быть объяснена большей делокализацией заряда и спина в диффузных полузанятых π -МО АР, содержащих более тяжелый халькоген.

При восстановлении соединения **5** элементарным калием или KC_8 в ТГФ в присутствии / отсутствии циклического полиэфира 18-краун-6 удалось выделить АР в форме солей $[K(ТГФ)]^+[5]^-$ и $[K(18\text{-краун-6})]^+[5]^-$, соответственно. Обе соли были охарактеризованы методом РСА. Парамагнитный характер солей подтвержден их спектрами ЭПР в твердом теле и растворе (Рис. 3).

При контакте с воздухом АР **4**^{•-} и **5**^{•-} подвергаются быстрому разложению как в растворе, так и в твердом состоянии, с образованием анионов $[ECN]^-$ ($E = S, Se$). При разложении солей $[K(18\text{-краун-6})]^+[4]^-$ и $[K(18\text{-краун-6})]^+[5]^-$ в растворе были выделены соли $[K(18\text{-краун-6})]^+[ECN]^-$, структура которых подтверждена данными РСА.

В отличие от серных и селеновых аналогов, АР никаких теллур-азотных соединений никогда ранее методом ЭПР не наблюдались. В настоящей работе зарегистрирован спектр ЭПР АР **6**^{•-}, полученного восстановлением соединения **6** действием KC_8 в присутствии 18-краун-6 в ТГФ при комнатной температуре. По сравнению со спектром АР **5**^{•-}, спектр ЭПР АР **6**^{•-} значительно

уширен и сдвинут в сильное поле (Рис. 3), а его g-фактор заметно отличается от чисто электронного ($g = 1.9952$).

Зарегистрированный методом ЭПР АР $6^{\bullet-}$, 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 $4^{\bullet-}$ и $5^{\bullet-}$, приводящего к анионам $[ECN]^-$, при разложении АР $6^{\bullet-}$ соль $[K(18\text{-краун-6})]^+ [TeCN]^-$ не обнаружена.

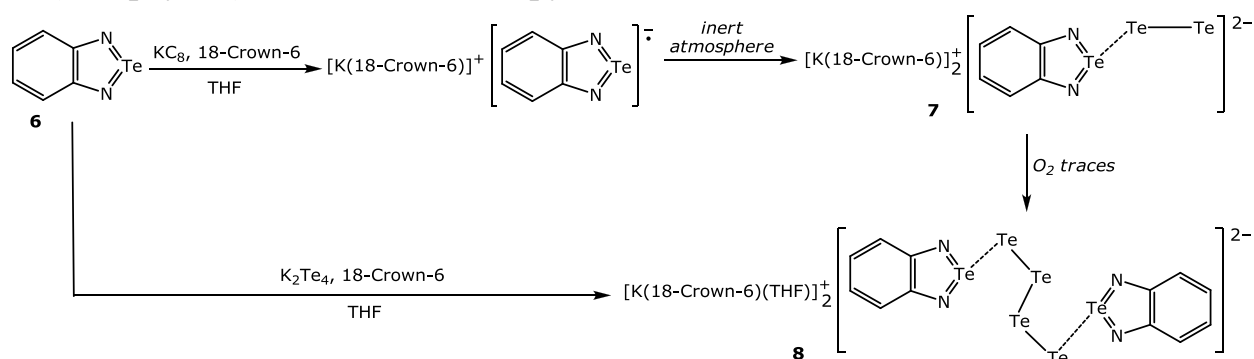


Схема 3 – Синтез солей 7 и 8.

Из реакционной смеси удалось выделить и охарактеризовать методом РСА необычный продукт – соль $[K(18\text{-краун-6})]^+_2 [6\text{-Te}_2]^{2-}$ (7; схема 3; Рис. 5). Ее дианион $[6\text{-Te}_2]^{2-}$ является комплексом исходного соединения **6** и известного дианиона $[Te_2]^{2-}$, образовавшегося при разложении АР $6^{\bullet-}$. При контакте раствора соли **7** с воздухом получена соль $[K(18\text{-краун-6})(THF)]^+_2 [6\text{-Te}_4\text{-}6]^{2-}$ (**8**, схема 3), также охарактеризованная методом РСА (Рис. 5). Ее дианион – комплекс двух молекул соединения **6** и редкого дианиона $[Te_4]^{2-}$. Следует отметить, что это первый пример координации полихалькогенидных анионов к нейтральным молекулам. Соль **8** была также получена встречным синтезом при добавлении к раствору соединения **6** в ТГФ соли K_2Te_4 и полиэфира 18-краун-6.

Данные комплексы представляют собой первые дианионные аналоги недавно открытых донорно-акцепторных (Д-А) комплексов 1,2,5-халькогенадиазолов с моноанионами (галогенидами, псевдогалогенидами и халькогенолями). В комплексе $[6\text{-Te}_4\text{-}6]^{2-}$ дианион $[Te_4]^{2-}$ является мостиковым лигандом, что ранее не наблюдалось.

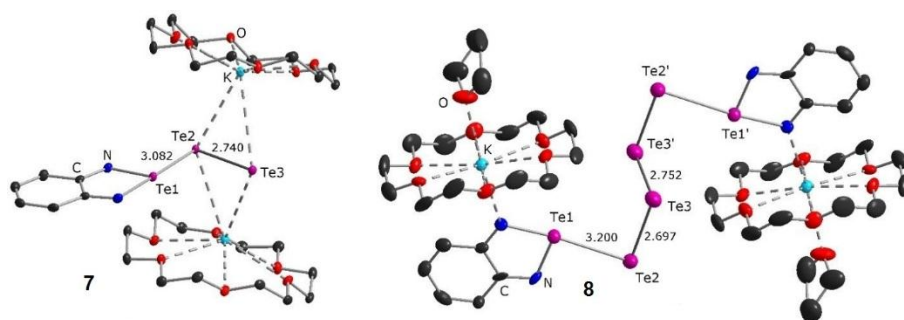


Рис. 5 – Структура солей 7 и 8 по данным РСА.

Для анализа природы связывания в координационных комплексах $[6\text{-Te}_2]^{2-}$ и $[6\text{-Te}_4\text{-}6]^{2-}$ были проведены квантово-химические расчеты термодинамики связывания и топологических дескрипторов координационных связей $\text{Te}\dots\text{Te}$ по теории Бейдера. Энергия координационных связей $\text{Te}\dots\text{Te}$ составила -61.5 ккал·моль $^{-1}$ для $[6\text{-Te}_2]^{2-}$ и -35.4 ккал·моль $^{-1}$ для $[6\text{-Te}_4\text{-}6]^{2-}$, а перенос заряда на гетероциклический фрагмент – 0.77 и 0.90, соответственно. Из данных QTAИМ анализа следует, что в комплексах $[6\text{-Te}_2]^{2-}$ и $[6\text{-Te}_4\text{-}6]^{2-}$ электронные плотности (ρ_b) в критических точках (ВСП) координационных связей $\text{Te}\dots\text{Te}$ очень низки: 0.03-0.04 а.е. Значения лапласиана электронной плотности ($\nabla^2\rho_b$) в этих ВСП также малы и положительны ($\sim 0.03\text{-}0.04$). Отношение модулей плотностей потенциальной и кинетической энергий ($|V_b|/G_b$) в ВСП составляет $\sim 1.3\text{-}1.4$. Оно лежит между значениями $|V_b|/G_b > 2$, характерными для ковалентных связей, и $|V_b|/G_b < 1$, типичными 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 $[6\text{-Te}_2]^{2-}$ и $[6\text{-Te}_4\text{-}6]^{2-}$ являются частично ковалентными Д-А связями.

ВСП интернальных связей $\text{Te}\text{--}\text{Te}$ комплексов $[6\text{-Te}_2]^{2-}$ и $[6\text{-Te}_4\text{-}6]^{2-}$ также характеризуются сравнительно низкой электронной плотностью $\rho_b \sim 0.07$ а.е. и очень малым и положительным лапласианом $\nabla^2\rho_b \sim 0.01$, что характерно 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, типичным для ковалентных связей.

Второй раздел третьей главы посвящен изучению частичного переноса электрона с образованием комплексов с переносом заряда. До настоящей работы КПЗ, в которых и донор и акцептор относятся к 1,2,5-халькогенадиазолам, не были известны. Квантово-химические расчеты показали, что льюисовскую π -амбифильность 2,1,3-бензохалькогенадиазолов можно варьировать замещением в карбоцикле, получая такое соотношение

энергии ионизации (ЭИ) и СЭ, что один 2,1,3-бензохалькогенадиазол станет донором, а второй – акцептором электронной плотности, способными образовывать КПЗ.

КПЗ между 4-амино (**9**) и 4-нитро-2,1,3-бензотиадиазолом (**10**) состава 1:1 (**11**) был получен со-кристаллизацией компонентов, его строение подтверждено РСА. В кристалле комплекса **11** молекулы **9** и **10** образуют альтернированные π -стопки, при этом геометрии **9** и **10** практически неотличимы от геометрий в гомокристаллах. Таким образом, из данных РСА нельзя сделать вывод о переносе заряда в этом комплексе. Расчеты методом B97-D3/def2-TZVP показали, что перенос заряда от **9** к **10** в комплексе **11** невелик, составляя ~ 0.02 е.

ЭСП комплекса **11** существенно отличается от суммы спектров соединений **9** и **10** – в нем присутствует интенсивная полоса поглощения в области 500-650 нм, полностью отсутствующая в спектрах соединений **9** и **10** (Рис. 6). Положение и относительная интенсивность этой длинноволновой полосы хорошо согласуются с данными расчетов методом M06HF для КПЗ, образованного молекулами **9** и **10**. Длинноволновое поглощение обусловлено электронным переходом с ВЗМО, локализованной на соединении **9**, на НВМО, локализованную на соединении **10**, и, следовательно, соответствующая полоса в ЭСП является полосой переноса заряда. Отметим, что расчетное значение энтальпии образования КПЗ в газовой фазе составляет -11.8 ккал/моль. Полученные результаты позволяют заключить, что комплекс **11** – первый пример КПЗ, в котором и донор и акцептор представляют собой производные 2,1,3-бензотиадиазола.

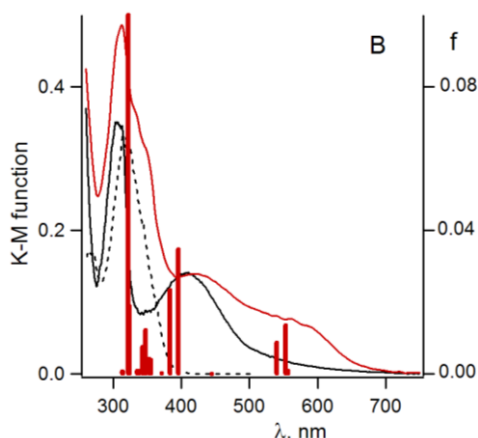


Рис. 6 – Твердотельные спектры ЭСП комплекса **11** (красная линия) и соединений **9** (черная линия) и **10** (пунктирная линия), вертикальные линии – теоретические энергии переходов и силы осцилляторов, рассчитанные методом M06HF/def2-TZVP для четырехкомпонентной альтернированной стопки **9** и **10** с геометрией комплекса **11** по данным РСА.

Анализ связывания методами теории QTAIM в КПЗ **11** выявляет пять межмолекулярных путей связывания с характерными критическими точками. Все ВСП характеризуются очень низкими значениями электронной плотности

$\rho \sim 0.005$ а.е. и ее лапласиана $\nabla^2 \rho_b \sim 0.015-0.019$ а.е., а также положительной плотностью полной электронной энергии ~ 0.001 а.е. В совокупности это указывает на электростатическую природу связывания и согласуется с достаточно низкой энтальпией образования КПЗ **11**.

Со-кристаллизацией компонентов из раствора в гексане синтезированы новые КПЗ **12** и **13**, в которых и донор и акцептор – 1,2,5-тиадиазолы, и КПЗ **14** с феноксателлурином в качестве донора (схема 4), строение которых подтверждено данным РСА. Как и в случае КПЗ **11**, ЭСП, рассчитанные из данных диффузного отражения образцов **13** и **14**, содержат новую полосу поглощения в длинноволновой области.

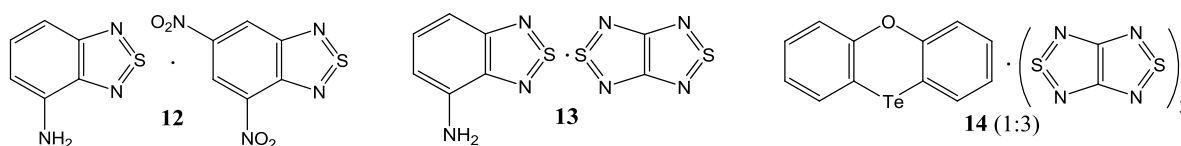


Схема 4 – КПЗ 12-14.

Расчеты ЭСП методом TD-M06-HF/def2-TZVP для Д-А пар в геометрии, наблюдаемой в кристалле, в случае **13** и **14** согласуются с экспериментом. Длинноволновые переходы отвечают возбуждению электрона с ВЗМО, локализованной на молекуле донора, на НВМО, локализованную на молекуле акцептора.

В случае **12** экспериментальный ЭСП также существенно отличается от суммы спектров компонентов, но 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 неясны, но, скорее всего, связаны с полным разделением заряда в **12** на поверхности кристаллов под действием света.

Для Д-А пар в геометрии, наблюдаемой в кристалле, расчетные значения переноса заряда малы и составляют $\sim 0.03e$ для **12**, $\sim 0.01e$ для **13** и $\sim 0.02e$ для **14**. Анализ межмолекулярных взаимодействий в КПЗ **11-14** с использованием поверхностей Хиршфельда показал, что их полная энергия содержит несколько вкладов. При этом в Д-А парах энергия водородных связей (в **14** отсутствуют) и латеральных электростатических взаимодействий сравнима с энергией π -стекинг взаимодействий. Более детально связывание в Д-А парах в кристаллах **12-14** с наибольшей энергией π -стекинг взаимодействий изучено методами QТАИМ. Все локализованные ВСР характеризуются очень низкими положительными значениями электронной плотности $\rho = \sim 0.004-0.006$

а.е., ее лапласиана $\nabla^2\rho_b = \sim 0.013\text{--}0.022$ а.е., и плотности полной электронной энергии ~ 0.001 а.е. Эти значения указывают на очень низкую энергию связывания в комплексах, природа которого чисто электростатическая.

Таким образом, в данной работе впервые показано, что 2,1,3-бензотиадиазолы способны проявлять донорные свойства, образуя КПЗ с более акцепторными представителями своего семейства. Все выделенные комплексы являются слабо связанными и диссоциируют в разбавленных растворах, величина переноса заряда, согласно расчетам методами DFT, не превышает $\sim 0.03e$.

Согласно величине ЭИ 4-амино-2,1,3-бензоселенадиазол (**15**) является лучшим донором, чем его тиа-аналог, использованный в синтезе КПЗ **11-13**. С целью синтеза аналогичных комплексов с большей, чем в **11-13**, величиной переноса заряда, изучено взаимодействие **15** с теми же акцепторами. По данным рентгенофазового анализа, однако, при со-кристаллизации в толуоле никаких новых соединений не образуется. В связи с этим **15** был введен во взаимодействие с более сильным, акцептором – бис[1,2,5-тиадиазоло][3,4-*b*;3',4'-*e*]пиразином.

Оказалось, что в кипящем толуоле это взаимодействие реализовалось как беспрецедентная реакция присоединения, приводящая к соединению **16**, строение которого подтверждено данными РСА для его сольвата с толуолом (Рис. 7). В синтетическом отношении данная реакция – это N-арилирование пиразинов, которое, при дальнейшем развитии, может получить препаративное значение. Кристаллы соединения **16** имеют очень пористую сотовую структуру, поры содержат разупорядоченные молекулы толуола. Пористая структура является очень стабильной и сохраняется даже при длительном вакуумировании, при котором не происходит удаления сольватных молекул. В элементарной ячейке полость занимает 40.0% объема.

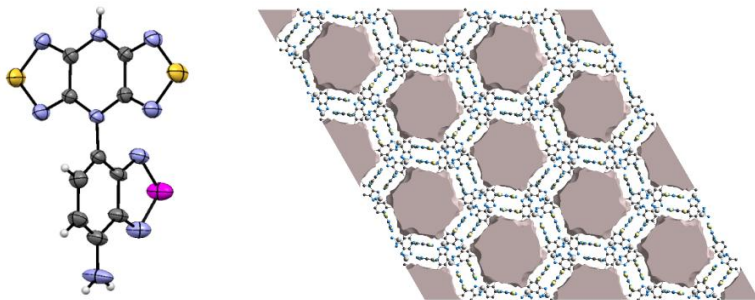


Рис. 7 – строение соединения **16** по данным РСА и полости в его кристаллической структуре (вид вдоль кристаллографической оси *c*, сольватные молекулы толуола не показаны).

Проведено квантово-химическое моделирование механизма найденной реакции посредством расчетов методом B97-D3/def2-TZVP стационарных то-

чек на поверхности потенциальной энергии (ППЭ), отвечающих двум возможным путям образования соединения **16**. Первый принципиально возможный путь начинается с полного переноса электрона с донора на акцептор и образования ион-радикальной пары, рекомбинация которой дает нейтральный дирадикальный σ -комплекс. Последующая многостадийная миграция атома водорода приводит к конечному продукту **16** (схема 4, вверху). Расчеты, однако, предсказывают, что перенос электрона термодинамически невыгоден: это эндотермическая реакция с $\Delta G^0 = 36.4$ ккал·моль⁻¹, поэтому ион-радикальный маршрут реакции был исключен.

Ключевая стадия второго гипотетического пути реакции (схема 5, внизу) – образование дирадикального σ -комплекса через переходное состояние TS1. Геометрия комплекса оптимизирована в триплетном состоянии дирадикала (распределение спиновой плотности показано на схеме 5), 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) – 0.89.

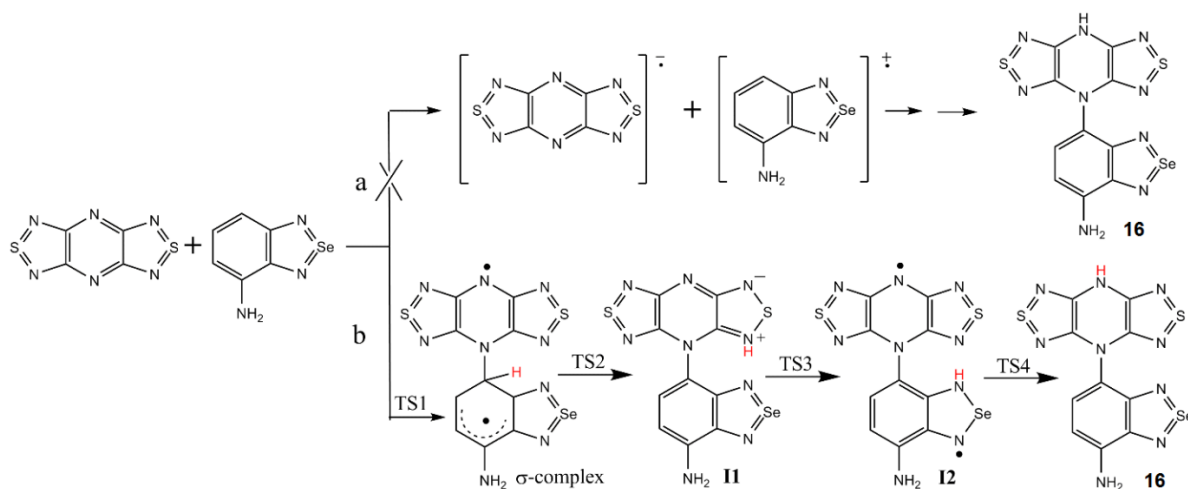


Схема 5 – Гипотетические механизмы образования соединения **16**.

Трансформация σ -комплекса в соединение **16** осуществляется путем трехстадийного внутримолекулярного переноса атома Н, для которого локализованы два интермедиата и три переходных состояния – TS2-TS4 (схема 5, Рис. 8). Один из интермедиатов также является дирадикалом с синглет-триплетным расщеплением -540 см⁻¹, т.е. его основное состояние синглетное. Значение $\langle \hat{S}^2 \rangle$ синглетного состояния нарушенной симметрии – 0.85. В отличие от него, ограниченная по спину синглетная волновая функция второ-

го интермедиата оказалась стабильной, отвечающей 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 ограниченного по спину метода DFT.

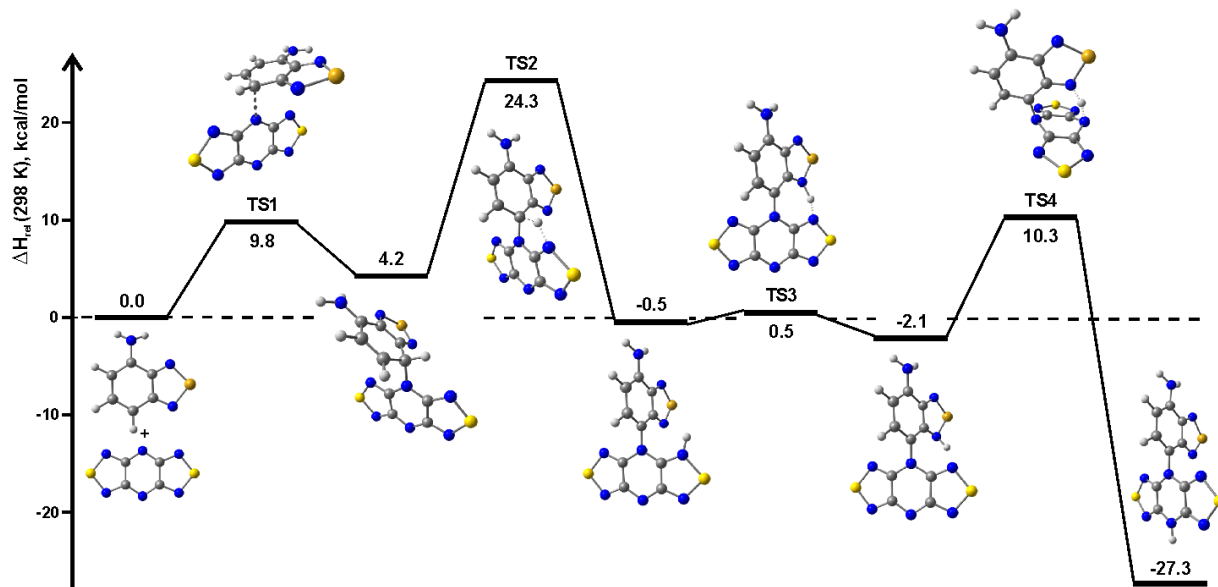


Рис. 8 – Относительные энтальпии (ΔH_{rel} , ккал·моль⁻¹) стационарных точек на ППЭ реакции образования соединения **16**, рассчитанные методом B97-D3/TZVP для $T = 298$ К.

Согласно результатам расчетов (Рис. 8), лимитирующая стадия реакции – первая миграция атома Н, а именно, его перенос от атома С бензоселенадiazольного фрагмента на атом N тиадiazольного фрагмента через переходное состояние TS2. Следующая стадия – практически безбарьерный перенос атома Н на атом N селенадiazольного фрагмента через TS3. Последняя стадия – миграция атома Н на пиразиновый атом N через TS4 (Рис. 8).

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.

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 (6*H*-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 (6*H*-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 $[\text{K}(\text{ТГФ})]^+$ 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-тиадиазоло)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.

ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. A.Yu. Makarov, E.A. Chulanova, N.A. Semenov, N.A. Pushkarevsky, A.V. Lonchakov, A.S. Bogomyakov, I.G. Irtegova, N.V. Vasilieva, E. Lork, N.P. Gritsan, S.N. Konchenko, V.I. Ovcharenko, A.V. Zibarev, A novel sulfur-nitrogen π -heterocyclic radical anion, (6*H*-1,2,3-benzodithiazol-6-ylidene)malononitrilidyl, and its homo- and heterospin salts // Polyhedron. – 2014. – Vol. 72. – P. 43-49.

2. D.A. Bashirov, T.S. Sukhikh, N.V. Kuratieva, E.A. Chulanova, I.V. Yushina, N.P. Gritsan, S.N. Konchenko, A.V. Zibarev, Novel applications of functionalized 2,1,3-benzothiadiazoles for coordination chemistry and crystal engineering // RCS Advances. – 2014. – Vol. 4. – P. 28309-28316.

3. E.A. Chulanova, I.G. Irtegova, N.V. Vasilieva, I.Yu. Bagryanskaya, N.P. Gritsan, A.V. Zibarev, Novel long-lived π -heterocyclic radical anion: a hybrid of 1,2,5-thiadiazo- and 1,2,3-dithiazolidyls // Mendeleev Communications. – 2015. – Vol. 25. – P. 336-338.

4. E.A. Chulanova, E.A. Pritchina, L.A. Malaspina, S. Grabowsky, F. Mostaghimi, J. Beckmann, I.Yu. Bagryanskaya, M.V. Shakhova, L.S. Konstantinova, O.A. Rakitin, N.P. Gritsan, A.V. Zibarev, Novel charge-transfer complexes with 1,2,5-thiadiazoles as both electron acceptors and donors // Chemistry – A European Journal. – 2017. – Vol. 23. – P. 853-864.

5. E.A. Chulanova, N.A. Pushkarevsky, L.A. Shundrin, A.I. Smolentsev, G.E. Salnikov, E.A. Pritchina, A.M. Genaev, I.G. Irtegova, I.Yu. Bagryanskaya, S.N. Konchenko, N.P. Gritsan, J. Beckmann, A.V. Zibarev, Radical anions, radical-anion salts and anionic complexes of 2,1,3-benzochalcogenadiazoles (S, Se, Te) // Chemistry – A European Journal. – 2019. – Vol. 25. – P. 806-816.

6. E.A. Chulanova, N.A. Semenov, N.A. Pushkarevsky, N.P. Gritsan, A.V. Zibarev, Charge-transfer chemistry of chalcogen–nitrogen π -heterocycles // *Mendeleev Communications*. – 2018. – Vol. 28. – P. 453-460.

7. N.A. Semenov, N.A. Pushkarevsky, E.A. Chulanova, A.V. Lonchakov, E.A. Suturina, A.S. Bogomyakov., N.V. Kuratieva, I.G. Irtegova, N.V. Vasilieva, A.Yu. Makarov, E. Lork, N.P. Gritsan, S.N. Konchenko, V.I. Ovcharenko, R. Mews, A.V. Zibarev, A new class of molecule-based paramagnetics: chalcogen-nitrogen π -heterocyclic radical-anion salts // *Book of abstract of 14th International Conference on Molecule-Based Magnets*. Saint Petersburg, Russia, 2014. – P. 255.

8. E.A. Chulanova, Charge-transfer complexes between 2,1,3-benzochalcogenadiazole derivatives: First example and further prospects // *Book of abstract of IGER Workshop on Molecular Electronics*. Nagoya, Japan, 2014. – P. 17.

9. N.A. Semenov, N.A. Pushkarevsky, E.A. Chulanova, A.V. Lonchakov, E.A. Suturina, A.S. Bogomyakov., N.V. Kuratieva, I.G. Irtegova, N.V. Vasilieva, A.Yu. Makarov, E. Lork, N.P. Gritsan, S.N. Konchenko, V.I. Ovcharenko, R. Mews, A.V. Zibarev, A new class of molecule-based paramagnetics: chalcogen-nitrogen π -heterocyclic radical-anion salts // *Book of abstract of 8th Russian-Japanese Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices*. Kazan, Russia, 2014. – P. 25.

10. E.A. Chulanova, N.P. Gritsan, A.Yu. Makarov, A.V. Zibarev, Novel persistent π -heterocyclic radical anions: 1,2,3-dithiazolidyls and hybrid 1,2,3-dithiazo / 1,2,5-thiadiazolidyls and their thermally stable salts // *Book of abstract of International congress on chemistry of heterocyclic compounds KOST-2015*. Moscow, Russia, 2015. – P. 200.

11. E.A. Chulanova, N.A. Pushkarevsky, N.P. Gritsan, J. Beckmann, S.N. Konchenko, A.V. Zibarev, Beginning chemistry of 2,1,3-benzochalcogenadiazolidyls (chalcogen: S, Se, Te) // *Book of abstract of 13th International Conference on the Chemistry of Selenium and Tellurium*. Gifu, Japan, 2016. – P.161.

12. E.A. Chulanova, E.A. Pritchina, L.A. Malaspina, S. Grabowsky, F. Mostaghimi, J. Beckmann, I.Yu. Bagryanskaya, M.V. Shakhova, L.S. Konstantinova, O.A. Rakitin, N.P. Gritsan, A.V. Zibarev, Novel 2,1,3-benzochalcogenadiazole based charge-transfer complexes // *Book of abstract of*

Core-to-Core / Leverhulme Trust 5th Joint Workshop on Organic Electronics of Highly-Correlated Molecular Systems, Novosibirsk, Russia, 2016. – P.14.

13. N.A. Pushkarevsky, L.A. Shundrin, E.A. Chulanova, S.N. Konchenko, N.P. Gritsan, J. Beckmann, A.V. Zibarev, Structurally defined radical anions of 2,1,3-benzochalcogenadiazoles // Book of abstract of 14th International Conference on the Chemistry of Selenium and Tellurium. Cagliari, Italy, 2019. – OC11.

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.

ЧУЛАНОВА Елена Александровна

**КОМПЛЕКСЫ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА И АНИОН-РАДИКАЛЫ НА ОС-
НОВЕ ХАЛЬКОГЕН-АЗОТНЫХ ПИ-ГЕТЕРОЦИКЛОВ: КВАНТОВО-
ХИМИЧЕСКИЙ ДИЗАЙН, СИНТЕЗ, ПРОСТРАНСТВЕННАЯ И ЭЛЕК-
ТРОННАЯ СТРУКТУРА**

Автореф. дисс. на соискание учёной степени кандидата химических наук.

Подписано в печать 26.09.2019. Заказ №42.

Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 1. Тираж 100 экз.

Отпечатано в «Срочная полиграфия»,
630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева 6/1

<http://www.alexpress.ru>