Обзоры

УДК 547.7+548.8+548.7

Синтез и свойства халькоген-азотных *π*-гетероциклических анион-радикальных солей*

Н. П. Грицан,^{а,б*} А. В. Зибарев^{б,в}

^aИнститут химической кинетики и горения Сибирского отделения Российской академии наук, Poccuйская Федерация, 630090 Новосибирск, ул. Институтская, 3. Факс: (383) 330 7350. E-mail: gritsan@kinetics.nsc.ru ⁶Новосибирский государственный университет, Физический факультет, Poccuйская Федерация, 630090 Новосибирск, ул. Пирогова, 2 ^вНовосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук, Poccuйская Федерация, 630090 Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, 9. Факс: (383) 330 9752. E-mail: zibarev@nioch.nsc.ru

Рассмотрены методы синтеза, молекулярная, электронная и кристаллическая структуры, а также магнитные свойства нового класса парамагнитных химических веществ: халькоген-азотных π-гетероциклических анион-радикальных солей — производных 1,2,5-халькогенадиазольной системы.

Ключевые слова: азот, анион-радикалы, антиферромагнетики, гетероциклы, парамагнетики, синтез, соли, строение, халькогены.

Конструирование, синтез и изучение функциональных свойств новых молекулярных материалов электропроводящих, сверхпроводящих и магнитных во многом определяют современный научно-технический прогресс в области электроники и спинтроники. В качестве структурных элементов — носителей заряда и (или) спина — в таких материалах часто используют заряженные и нейтральные радикалы, взаимодействия между которыми в твердом теле формируют целевые макроскопические электрические и (или) магнитные свойства¹⁻¹⁴. Поиск новых структурных элементов — важное направление дальнейших исследований.

Интересные перспективы связаны с халькогеназотной химией^{15,16}. В последнее время многочисленные халькоген-азотные π -гетероциклические радикалы и катион-радикалы (в индивидуальном состоянии или как лиганды в координационных соединениях) успешно применяют при создании молекулярных проводников и магнетиков^{2,5,9,15–28}. Халькоген-азотные π -гетероциклические анион-радикалы (AP), наблюдаемые^{29–34} методом ЭПР еще с середины 1960 гг., не использовали для синтеза функциональных мате-

© 2011 «Известия Академии наук. Серия химическая», Российская академия наук, Отделение химии и наук о материалах Российской академии наук, Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук

^{*} Посвящается академику Российской академии наук О. М. Нефедову в связи с его 80-летием.

риалов из-за отсутствия методов их выделения в виде стабильных солей. Недавно такие методы были найдены^{35–42}.

В настоящей работе дан краткий обзор методов синтеза и свойств солей халькоген-азотных π -гетероциклических AP — производных 6π -электронной 1,2,5-халькогенадиазольной системы, которые представляют новый класс парамагнитных химических веществ. Отличительная особенность этого класса наличие в анионе 7π -электронного 1,2,5-халькогенадиазольного фрагмента, несущего отрицательный заряд и обладающего спином S = 1/2. Катион может быть произвольным.



E = S, Se, Te

Молекулярный дизайн предшественников АР

Важное свойство 1,2,5-халькогенадиазолов — положительное сродство к электрону (СЭ). Вследствие этого АР термодинамически стабильнее нейтральных молекул, что создает предпосылки для их выделения в виде солей, несмотря на заведомую кинетическую активность АР. Величина первого адиабатического СЭ 1,2,5-халькогенадиазолов заметно варьирует в зависимости от состава и структуры молекул. Структуры некоторых 1,2,5-халькогенадиазолов **1—16** и рассчитанные для них методом (U)B3LYP/6-31+G(d) (базис для Te — Def2-SVP с ECP) значения СЭ (эВ, в скобках) представлены ниже. Отметим, что рассчитанное тем же методом СЭ тетрацианоэтилена, одного из самых сильных органических акцепторов, составляет 3.48 эВ.

В изоструктурных рядах СЭ возрастает с атомным номером халькогена — от S к Se и Te. Оно также зави-

сит от природы заместителей в 1,2,5-халькогенадиазольном цикле и характера аннелирования этого цикла другими карбо- и (или) гетероциклами. Таким образом, существуют широкие возможности молекулярного дизайна предшественников целевых AP, который учитывает свойства различных восстанавливающих агентов. Наиболее перспективны молекулы с числом циклов, не превышающим трех. Это требуется для того, чтобы спиновые плотности на атомных центрах целевых AP не были слишком низкими. Последнее является необходимым условием эффективного обменного взаимодействия между парамагнитными центрами в кристаллах их солей³⁵.

Синтез и кристаллическая структура солей АР

Для превращения 1,2,5-халькогенадиазолов в соли АР использовали различные восстанавливающие агенты^{35–42}. Гетероциклы 4 и 5 восстановлены тиофенолят-анионом^{37,38} (схема 1). Этот подход позволил получить гомоспиновые соли АР с диамагнитными катионами (Li⁺, Na⁺, K⁺), инкапсулированными в соответствующие краун-эфиры, и (Me₂N)₃S⁺ (см. схему 1). Строение всех солей подтверждено методом РСА (примеры приведены на рисунке 1), а их парамагнитный характер — методом ЭПР в твердом теле и растворе (рис. 2). Сравнение экспериментальных геометрических параметров показывает, что при переходе от гетероцикла 4 к его АР связи S—N и С—С несколько удлиняются, а связи С—N и угол N—S—N

Схема 1



 4: E = S, [Cat]⁺ = [Li(12-crown-4)₂]⁺, [Na(15-crown-5)]⁺, [K(18-crown-6)]⁺, [K(18-crown-6)(MeCN)]⁺, [(Me₂N)₃S]⁺
5: E = Se, [Cat]⁺ = [K(18-crown-6)]⁺





Рис. 1. Кристаллические структуры солей АР $[(Me_2N)_3S][4]$ (*a*) и [K(18-crown-6)][5] (*b*), полученных при восстановлении гетероциклов 4 и 5 тиофенолят-анионом.





Рис. 2. Экспериментальный (*a*) и симулированный (*b*) спектры ЭПР АР гетероцикла **4** в MeCN при комнатной температуре; $a_N/mT_T = 0.314/0.238$ (эксперимент/расчет методом UB3LYP/6-311+G(d)), g = 2.0045.

остаются неизменными. Эти эффекты объясняются структурой полузанятой π -MO AP (см. ниже), следующей из DFT-расчетов. Для спектров ЭПР в растворе экспериментальные значения констант СТВ хорошо согласуются с результатами расчетов методом UB3LYP^{36–38}.

Возможности этого метода, однако, ограничены: с соединениями 1 и 7 тиофенолят-ион не реагирует, а в случае гетероцикла 2 получен продукт его гиперкоординации по атому Se (схема 2), строение которого подтверждено методом PCA (рис. 3)⁴³. Такой тип реакционной способности для 1,2,5-халькогенадиазолов ранее никогда не наблюдали. Результаты кван-





[Cat]⁺ = [K(18-crown-6)]⁺

тово-химических расчетов термодинамики и кинетики реакций ряда 1,2,5-халькогенадиазолов с тиофенолят-ионом (см. схемы 1 и 2) во всех случаях согласуются с экспериментальными данными⁴³. Из результатов расчетов следует, что найденное необычное присоединение, скорее всего, является первым примером реакций нового типа.

При использовании $(Me_2N)_2C=C(NMe_2)_2$ (TDAE) для восстановления гетероцикла **4** получена анионрадикальная соль соответствующего дикатиона (схема 3). По данным PCA (рис. 4) в кристалле этой соли AP образуют центросимметричные π -димеры с меж-



Рис. 3. Структура продукта реакции тиофенолят-иона с гетероциклом **2** (*a*) в сравнении со структурой [K(18-crown-6)]⁺[PhS]⁻ (*b*).



Рис. 4. Структура соли АР [TDAE][**4**]₂.

Схема 3



 $TDAE = (Me_2N)_2C=C(NMe_2)_2$

плоскостным расстоянием 3.25 Å, заметно меньшим суммы ван-дер-ваальсовых радиусов двух атомов S (3.60 Å). Эта гомоспиновая соль AP не дает сигнала ЭПР в твердом теле. Однако в растворе спектр ЭПР AP гетероцикла 4 наблюдают, так как при растворении происходит диссоциация π -димеров³⁹.

Восстановление гетероцикла 4 металлоценами СоСр₂ и CrCp^{*}₂ (Cp^{*} = η^5 -C₅Me₅) позволило получить гомоспиновую (S = 1/2) и первую гетероспиновую ($S_1 = 1/2$ и $S_2 = 3/2$) соли АР соответственно (схема 4), строение которых подтверждено данными РСА (рис. 5). Соль АР [СоСр₂][4] дает спектр ЭПР в растворе и твердом теле, тогда как для соли [CrCp*₂][4] зарегистрировать спектр ЭПР в обоих случаях не удалось^{40,41}. По-видимому, это связано со свойствами катиона [CrCp*2]+, обусловливающими значительное расщепление в нулевом поле и быструю релаксацию⁴⁴. В растворе соль $[CrCp_{2}^{*}][4]$ существует, вероятно, в виде ионной пары, что характерно для обсуждаемых АР^{30,31,33}. Этим, скорее всего, обусловлена очень быстрая релаксация АР, препятствующая регистрации его спектра ЭПР в растворе. Эффективный магнитный момент соли при 300 K (4.27 $\mu_B)$ соответству-





 $Cp = \eta^5 - C_5 H_5$, $Cp^* = \eta^5 - C_5 Me_5$



Рис. 5. Структура солей АР [CoCp₂][**4**] (*a*) и [CrCp*₂][**4**] (*b*).

ет теоретически ожидаемому (4.24 μ_B) для системы хаотически ориентированных некоррелированных спинов *S* = 3/2 и *S* = 1/2 с *g* = 2.

Гетероцикл 7 восстановить тиофенолят-ионом не удается, поэтому он был восстановлен элементным калием в ТГФ (схема 5)⁴². Строение выделенной соли AP [K(THF)][7] подтверждено методом PCA (рис. 6).

Перспективными предшественниками целевых АР являются полифторированные производные

Схема 5



Рис. 6. Структура соли АР [К(ТНF)][7].

(см. структуры 10—13). Замещение атомов H атомами фтора повышает сродство к электрону. В отличие от нестабильных AP полифтораренов (например, октафторнафталина), быстро элиминирующих фторидион⁴⁵, электрохимически генерированные AP соединений 10, 11, 13 и их аналогов оказались по данным ЭПР долгоживущими⁴⁶. Это создает предпосылки для выделения полифторированных AP в виде солей.

Синтезированные соли AP чувствительны к влаге и кислороду воздуха. Их разложение на воздухе, однако, не является быстрым. Гетерогенный гидролиз кристаллической соли AP [Na(15-crown-5)][4] насыщенным водяным паром при комнатной температуре показал, что он протекает довольно медленно, приводя к неожиданному продукту — соли тритионатного дианиона (схема 6), строение которой подтверждено методом PCA⁴⁷.

Схема 6

 $[Cat]^{+} \left[S \bigvee_{N} \bigcup_{N} \bigcup_{N} S \right]^{-} \xrightarrow{H_2O} [Cat]_2^{+} [O_3S - S - SO_3]^{2^{-}}$

 $[Cat]^{+} = [Na(15 - crown - 5)]^{+}$

Электронная структура АР и магнитные свойства солей АР

Электронная структура полученных AP изучена методами теории функционала плотности и постхартри-фоковскими методами^{36,38–43,46,47}. Во всех случаях подтвержден π -характер AP. Полузанятая π -MO AP гетероцикла **4** является разрыхляющей для связей S—N и несвязывающей для связей C—N (рис. 7). Это объясняет отмеченные выше структурные эффекты, сопровождающие превращение нейтральной молекулы в AP (удлинения связей S—N и C—C в AP, причем удлинения связей С—C компенсируют удлинения связей S—N и Pace-N.

Расчеты многоконфигурационным методом CASSCF предсказывают необычную электронную структуру π -димеров AP, обнаруженных у соли [TDAE][4]₂ (см. рис. 4). Установлено³⁹, что преобладающий вклад (~80%) в волновую функцию основного синглетного состояния димера вносит электронная конфигурация, в которой два электрона находятся на связывающей MO, образованной слабо взаимодействующими MO неспаренных электронов AP. Од-



Рис. 7. Структура полузанятой л-МО АР гетероцикла 4.

нако и вклад бирадикальной составляющей в это состояние достаточно велик (~20%)³⁹.

Теоретически предсказанное распределение спиновой плотности в исследованных АР показывает, что на их ван-дер-ваальсовой поверхности спиновая плотность преимущественно положительна и существуют лишь небольшие области отрицательных значений (в основном в области связи С-С гетероцикла (рис. 8))^{41,46}. Таким образом, в кристаллах гомоспиновых солей для соседних парамагнитных частиц наиболее вероятны контакты областей со спиновой плотностью одного знака. Это должно приводить к антиферромагнитным обменным взаимодействиям между АР48,49. Преимущественный контакт двух парамагнитных частиц в области спиновой плотности разных знаков может привести к ферромагнитным взаимодействиям^{48,49}. В этом контексте интересна гетероспиновая соль [CrCp*2][4] со значительными областями отрицательной спиновой плотности на ван-дерваальсовой поверхности катиона (см. рис. 8)⁴¹.

Магнитная восприимчивость синтезированных солей АР (х) изучена в температурном интервале 2-300 К. Для гомоспиновой соли [TDAE][4]₂, образующей центросимметричные π-димеры, величина $\chi(T)$ в интервале 2—300 К не зависит от температуры и за вычетом диамагнитных вкладов равна нулю³⁹. Для остальных исследованных солей АР наблюдали существенный рост магнитной восприимчивости при понижении температуры, что характерно для парамагнетиков (рис. 9). При очень низких температурах (~10 К) для некоторых из солей ([K(THF)][7] и $[CoCp_2][4])$ величина $\chi(T)$ достигала максимума при температуре Нееля и уменьшалась при дальнейшем понижении температуры. Более наглядное качественное представление о магнитных взаимодействиях между парамагнитными частицами в образце можно получить, анализируя температурную зависимость эффективного мольного магнитного момента, рассчитанного по уравнению⁴⁸

$$\mu_{\rm eff} = \left(\frac{3k}{N\beta^2} \chi T\right)^{1/2} \approx (8\chi T)^{1/2},\tag{1}$$

где *N* — число Авогадро, β — магнетон Бора, *k* — постоянная Больцмана.



Рис. 8. Распределение спиновой плотности (ρ) на ван-дервальсовой поверхности АР гетероцикла **4** (*a*) и катиона [CrCp*₂]⁺ (*b*) по результатам расчета методом UB3LYP/ 6-31+G(d): черным цветом показаны области с $\rho > 0$, серым области с $\rho < 0$.



Рис. 9. Экспериментальные температурные зависимости молярной магнитной восприимчивости ($\chi(T)$) (точки) и их теоретические аппроксимации (линии) для различных солей AP: a - [K(18-crown-6)][4] (J) и [K(18-crown-6)][5] (2), расчет $\chi(T)$ по модели Бонэ—Фишера^{50,51} для однородных цепочек с J = -1.22 (J) и -1.65 см⁻¹ (2); b - [K(THF)][7], расчет $\chi(T)$ по формуле Ван-Флека⁴⁸ для образца, состоящего из кластеров AP размером [3×4] с замкнутыми граничными условиями; $c - [CoCp_2][4]$, расчет $\chi(T)$ по формуле Ван-Флека⁴⁸ для образца, состоящего из кластеров AP размером [3×4] с замкнутыми граничными условиями; $c - [CoCp_2][4]$, расчет $\chi(T)$ по формуле Ван-Флека⁴⁸ для образца, состоящего из кластеров AP размером [3×4] с замкнутыми граничными условиями; $c - [CoCp_2][4]$, расчет $\chi(T)$ по формуле Рашбрука и Вуда^{52,53} для 2D-модели Гейзенберга (пунктирная линия, T > |J|/k); $d - [CrCp*_2][4]$, расчет $\chi(T)$ по формуле Ван-Флека⁴⁸ для образца из антиферромагнитно связанных пар AP ($J_1 = -40$ см⁻¹) и катионов [CrCp*_2]⁺...[CrCp*_2]⁺ ($J_2 = -0.58$ см⁻¹).

Такие зависимости для ряда халькоген-азотных анион-радикальных солей приведены на рисунке 10. Для всех исследованных солей величина µ_{eff} монотонно растет с температурой и выходит на плато при T > 200 - 250 К, приближаясь к теоретически ожидаемому значению для системы хаотически ориентированных некоррелированных спинов с $g \approx 2$, равному 1.73 μ_B для гомоспиновых солей и 4.24 μ_B для гетероспиновой соли [CrCp*2][4] (см. рис. 10). Значительное уменьшение эффективного магнитного момента при криогенных температурах, наблюдаемое для всех исследованных солей, свидетельствует о преобладании в них антиферромагнитных взаимодействий между парамагнитными частицами. Для получения количественной информации о величине таких взаимодействий необходимо проводить количественный анализ зависимостей $\chi(T)$.

На молекулярном уровне магнитные свойства исследованных солей АР описываются феноменологическим изотропным спин-гамильтонианом Гейзенберга—Дирака—Ван-Флека⁴⁸

$$\hat{H} = -2\sum_{i,j}^{N} J_{ij} \hat{S}_{i} \hat{S}_{j},$$
(2)

где J_{ij} — симметричная матрица интегралов обменного взаимодействия между частицами *i* и *j* со спинами \vec{S}_i и \vec{S}_j соответственно. Значения $J_{ij} < 0$ соответствуют антиферромагнитному спариванию, а значения $J_{ij} > 0$ — ферромагнитному. Знание всех обменных параметров J_{ij} позволяет определить магнитный мотив молекулярного магнетика. В случае простых магнитных мотивов, таких, например, как набор однородных ($J_{i,i+1} = J_{i-1,i} = J$) или альтернирующих ($J_{i,i+1} = J, J_{i-1,i} = \alpha J$) одномерных цепочек радикаль-



Рис. 10. Температурные зависимости эффективного мольного магнитного момента ($\mu_{eff}(T)$) для различных солей AP: [K(18-crown-6)][**4**] (1) и [K(18-crown-6)][**5**] (2) (a), [K(THF)][**7**] (b), [CoCp₂][**4**] (c) и [CrCp^{*}₂][**4**] (d).

ных центров, в литературе имеются феноменологические зависимости магнитной восприимчивости от температуры^{50,51}, параметрически зависящие от величин J или α и J. Если магнитный мотив достаточно сложный, т.е. имеется несколько отличных от нуля значений J_{ij} , можно аппроксимировать экспериментальную зависимость $\chi(T)$ теоретической, рассчитанной для вещества, состоящего из достаточно больших кластеров частиц. Для кластера частиц необходимо диагонализовать матрицу обменного гамильтониана (см. уравнение (2)) и найти уровни энергии (E_n) различных состояний с полным спином S_n . Температурная зависимость магнитной восприимчивости вещества, состоящего из таких кластеров, описывается формулой Ван-Флека

$$\chi = \frac{g^2 \mu_B^2}{3kT} \left[\frac{\sum_n S_n (S_n + 1)(2S_n + 1) \exp\left(-\frac{E_n - E_0}{kT}\right)}{\sum_n (2S_n + 1) \exp\left(-\frac{E_n - E_0}{kT}\right)} \right], \quad (3)$$

где S_n — спин *n*-го энергетического уровня кластера, E_n — его энергия, g - g-фактор, μ_B — магнетон Бора, k — постоянная Больцмана, T — температура. Таким образом, если известны параметры спин-гамильтониана, то зависимость $\chi(T)$ может быть рассчитана, по крайней мере, приближенно.

Параметры спинового гамильтониана, в том числе обменные параметры J_{ij} , можно рассчитать из первых принципов методами квантовой химии^{38–42,49,54,55}. Современный уровень развития расчетных методов, прежде всего теории функционала плотности, позволяет с удовлетворительной точностью рассчитывать величину обменного взаимодействия даже между парамагнитными частицами, содержащими до ста атомов.

Для определения магнитных мотивов исследованных нами солей AP проведен расчет парных обменных взаимодействий (для гомоспиновых солей между AP, для гетероспиновой соли — между AP, AP и катионами хромоцения и между катионами хромо-

Соль АР	T _N /K	Приближенный магнитный мотив ^а		
			Расчет	Эксперимент
[Na(15-crown-5)][4]	8	Альтернирующая цепочка	_	-3.42, -1.12
[K(18-crown-6)][4]	<2	Однородная цепочка	$-2.13(-1.62^{b}), -0.09, -0.026$	-1.22 ± 0.10
[K(18-crown-6)][5]	<2	Разупорядоченная цепочка	$-8.08, -0.37; -4.02, -0.37, -1.69; -0.26^{c}$	-1.65^{d}
[K(THF)][7]	15	Двумерный	-8.97, +4.81, -1.87	-13.5, +7.2, -2.8
[CoCp ₂][4]	10	2D-изотропная модель	$-2.8 (-4.39^{b}), -0.13$	-4.2 ± 0.7
$[CrCp_{2}][4]$	<2	Изолированные пары	-61.0, -0.28	$-40\pm9, -0.58\pm0.03$

Таблица 1. Температура Нееля (*T*_N) и параметры обменного гамильтониана (*J*), описывающего магнитные свойства исследованных солей АР

Примечание. Температура Нееля отвечает максимуму на зависимости $\chi(T)$. Экспериментальные значения *J* получены аппроксимацией температурных зависимостей магнитной восприимчивости с использованием расчетных магнитных мотивов, теоретические значения *J* рассчитаны для ближайших пар парамагнитных частиц неограниченным по спину методом с нарушенной симметрией в приближении UB3LYP/6-31+G(d).

^{*а*} В пренебрежении малыми значениями *J*. ^{*b*} Расчет с базисом TZVP. ^{*c*} <*J*>: -4.60, -0.33. ^{*d*} В предположении однородной цепочки.

цения)^{38–42} для реальных кристаллических упаковок. Благодаря симметрии кристаллической решетки и тому, что обменные взаимодействия экспоненциально уменьшаются с расстоянием, число ненулевых значений J_{ij} конечно. Чтобы найти их величину, необходимо выделить в решетке все структурно уникальные пары парамагнитных частиц, отстоящих друг от друга на расстоянии не более ~10 Å, и провести для каждой такой пары квантово-химический расчет энергии различных спиновых состояний.

В основном расчеты параметров *J* проводили неограниченным по спину методом теории функционала плотности (UB3LYP или UPBE0). Величину *J* рассчитывали по уравнению

$$J_{ij} = -\frac{(E_{\rm HS} - E_{\rm LS}^{\rm BS})}{\left\langle S^2 \right\rangle_{\rm HS} - \left\langle S^2 \right\rangle_{\rm LS}^{\rm BS}},\tag{4}$$

где $E_{\rm HS}$ — энергия высокоспинового состояния пары ($S = S_1 + S_2$), $E_{\rm LS}^{\rm BS}$ — энергия низкоспинового состояния в рамках подхода нарушенной симметрии⁵⁶. В случае гетероспиновой соли [CrCp*₂][4] расчеты параметров *J* проведены также многоконфигурационным методом CASSCF. Расчеты показали, что магнитный мотив исследованных солей AP варьируется от псевдоодномерного ([K(18-crown-6)][4]) до трехмерного ([K(THF)][7]) с обменными взаимодействиями обоих знаков (табл. 1). Однако интегральный эффект во всех случаях антиферромагнитный^{38,40}–42.

Магнитный мотив гомоспиновой соли [K(18crown-6)][4] при пренебрежении малыми значениями J (-0.09 и -0.026; см. табл. 1) соответствует набору бесконечных однородных цепочек³⁸. Действительно, экспериментальная зависимость $\chi(T)$ (см. рис. 9, *a*) прекрасно описывается (r = 0.9997) известной феноменологической моделью Бонэ—Фишера^{50,51}. Магнитный мотив гомоспиновой соли [K(18-crown-6)][5] также представляет собой набор одномерных цепочек. Однако структура этой соли разупорядочена, и в цепочке могут встречаться три различные относительные ориентации AP в обменно-связанной паре: наименьшее расстояние между частицами соответствует расстоянию Se...Se, S...Se или S...S. Обменное взаимодействие является наименьшим при контакте S...S (-1.69 см^{-1}) и наибольшим при контакте Se...Se (-8.08 см^{-1})³⁸. Тем не менее экспериментальную зависимость $\chi(T)$ также удается описать моделью Бонэ—Фишера, но с немного худшей точностью (см. рис. 9, *a*; *r* = 0.997).

Для гомоспиновой соли [CoCp₂][**4**] приближенный (в пренебрежении очень малыми значением *J*, см. табл. 1) магнитный мотив соответствует достаточно хорошо изученной двумерной изотропной модели Гейзенберга. Для нее также имеются феноменологические зависимости $\chi(T)$ для областей низких (T < |J|/k) и высоких (T >> |J|/k)^{52,53} температур. Экспериментальную зависимость $\chi(T)$ удается очень хорошо описать (см. рис. 9, *c*) в рамках модели Гейзенберга (изотропный 2D-слой парамагнитных частиц).

Распределение спиновой плотности на ван-дерваальсовой поверхности ионов гетероспиновой соли [CrCp*₂][4] (см. рис. 8) допускает возможность ферромагнитных взаимодействий. Из температурной зависимости эффективного магнитного момента, однако, следует, что в магнитной системе соли доминируют антиферромагнитные взаимодействия. Теоретический анализ с применением нескольких расчетных методов, в том числе CASSCF, показал, что магнитная структура распадается на две магнитные подрешетки — катионную и анионную. В обеих доминируют антиферромагнитные взаимодействия. Ферромагнитные взаимодействия между катионной и анионной подрешетками пренебрежимо малы.

Наша дальнейшая работа будет сосредоточена на синтезе и изучении свойств гетероспиновых солей АР с катионами, содержащими d- и f-металлы.

* * *

Проведено комплексное исследование — синтетическое, структурное, спектроскопическое, магнито- и квантово-химическое, позволившее обнаружить новый класс парамагнитных химических веществ: соли халькоген-азотных π -гетероциклических AP. Все реакции, использованные для получения солей AP, являются новыми. Предложенный подход уже получил развитие в работах других исследовательских групп⁵⁷.

Важно, что в пределах данного класса принципиально возможно варьирование состава и структуры халькоген-азотного π -гетероцикла, количества и способа аннелирования в АР таких гетероциклов друг с другом и с другими π -циклами (карбо- и гетероциклами), а также химической природы, заряда и спинового состояния катиона. Все это делает данный класс веществ потенциально обширным.

Соединения обнаруженного нового класса веществ могут быть полезны в дизайне и синтезе молекулярных магнетиков и молекулярных проводников, так как полузанятая π -MO AP в кристалле может трансформироваться в полузанятую электронную энергетическую зону. Несомненно, все это требует дальнейшего изучения.

Кроме того, исследования температурной зависимости магнитной восприимчивости с привлечением результатов квантово-химических расчетов продемонстрировали, что расчеты позволили правильно определить магнитные мотивы солей AP, количественно (с точностью до множителя ~2) предсказать величины обменных параметров спин-гамильтониана и объяснить магнитные свойства солей AP. Следовательно, современный уровень квантово-химических расчетов параметров спин-гамильтониана позволяет удовлетворительно предсказывать магнитные свойства молекулярных магнетиков.

Авторы выражают благодарность проф. Р. Мевсу (Rüdiger Mews) из Бременского университета (ФРГ), в сотрудничестве с которым выполнены обсуждаемые работы по солям АР.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума Российской академии наук (проект № 7.17), Сибирского отделения Российской академии наук (проект № 105), Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 10-03-00735) и Немецкого научно-исследовательского общества (DFG) (грант 436 RUS 113/967/0-1 R). Вычислительные возможности предоставлены Сибирским суперкомпьютерным центром.

Список литературы

- 1. F. Troiani, M. Affronte, *Chem. Soc. Rev.*, 2011 (doi: 10.1039/ c0cs00158a).
- 2. Stable Radicals: Fundamentals and Applied Aspects of Odd-Electron Compounds, Ed. R. G. Hicks, Wiley, New York, 2010.
- 3. D. Awschalom, Physics, 2009, 2, 50.
- 4. F. Fert, Angew. Chem., Int. Ed., 2008, 48, 5956.
- 5. G. Saito, Y. Yoshida, Bull. Chem. Soc. Jpn, 2007, 80, 1.
- 6. J. S. Miller, Dalton Trans., 2006, 2747.
- 7. E. Coronado, D. Gatteschi, J. Mater. Chem., 2006, 16, 2513.
- 8. R. P. Shibaeva, E. B. Yagubskii, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 5347 (и другие статьи этого специального выпуска).

- 9. S. J. Blundell, F. L. Pratt, J. Phys.: Condensed Matter, 2004, 16, R771.
- E. B. Yagubskii, in Organic Conductors, Superconductor, and Magnets: From Synthesis to Molecular Electronics, Eds L. Ouahab, E. Yagubskii, Kluwer, Dordrecht, 2004, p. 45.
- В. А. Иванов, Т. Г. Аминов, В. М. Новоторцев, В. Т. Калинников, Изв. АН. Сер. хим., 2004, 2255 [Russ. Chem. Bull., Int. Ed., 2004, 53, 2357].
- 12. J. S. Miller, Adv. Mater., 2002, 14, 1105.
- 13. R. T. Boere, T. L. Roemmele, *Coord. Chem. Rev.*, 2000, **210**, 369.
- 14. В. И. Овчаренко, Р. З. Сагдеев, *Успехи химии*, 1999, **68**, 381 [*Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.*), 1999, **68**].
- T. Chivers, R. S. Laitinen, in *Handbook of Chalcogen Chemistry. New Perspectives in Sulfur, Selenium and Tellurium*, Ed. F. Devillanova, RSC Press, Cambridge, 2007.
- T. Chivers, A Guide to Chalcogen-Nitrogen Chemistry, World Scientific, Singapore, 2005.
- K. Lekin, S. M. Winter, L. E. Downie, X. Bao, J. S. Tse, S. Desgreniers, R. A. Secco, P. A. Dube, R. T. Oakley, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 16212.
- C. S. Clarke, J. Jornet-Somoza, F. Mota, J. J. Novoa, M. Deumal, J. Am. Chem. Soc., 2010, 132, 17817.
- T. S. Cameron, A. Decken, F. Grein, C. Knapp, J. Passmore, J. M. Rautiainen, K. V. Shuvaev, R. C. Thompson, D. J. Wood, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 7861.
- M. Deumal, J. M. Rawson, J. A. K. Howard, R. C. B. Copley, M. A. Robb, J. J. Novoa, *Chem. Eur. J.*, 2010, 16, 2741.
- J. M. Rawson, A. Alberola, in *Handbook of Chalcogen Chemistry*. New Perspectives in Sulfur, Selenium and Tellurium, Ed. F. Devillanova, RSC Press, Cambridge, 2007.
- 22. K. E. Preuss, Dalton Trans., 2007, 2357.
- 23. K. Awaga, T. Tanaka, T. Shirai, Y. Umezono, W. Fujita, *C. R. Chim.*, 2007, **10**, 52.
- 24. M. Deumal, S. LeRoux, J. M. Rawson, M. A. Robb, J. J. Novoa, *Polyhedron*, 2007, 26, 1949.
- 25. J. M. Rawson, A. Alberola, A. Whalley, J. Mater. Chem., 2006, 16, 2560.
- 26. J. M. Rawson, P. Luzon, F. Palacio, *Coord. Chem. Rev.*, 2005, **249**, 2631.
- 27. J. M. Rawson, F. Palacio, Struct. Bonding, 2001, 100, 93.
- 28. J. M. Rawson, G. D. McManus, Coord. Chem. Rev., 1999, 189, 135.
- 29. Z. V. Todres, *Ion-Radical Organic Chemistry: Principles and Applications*, CRC Press, Boca Raton, 2009.
- 30. P. Hanson, Adv. Heterocycl. Chem., 1980, 27, 31.
- C. L. Kwan, M. Carmack, J. K. Kochi, J. Phys. Chem., 1976, 80, 1786.
- 32. M. Kamiya, Y. Akahori, Bull. Chem. Soc. Jpn, 1970, 43, 268.
- 33. N. M. Atherton, J. N. Ockwell, R. Dietz, J. Chem. Soc. A, 1967, 771.
- 34. H. Bock, P. Haenel, R. Neidlein, *Phosphorus, Sulfur, Relat. Elem.*, 1988, **39**, 235.
- 35. A. V. Zibarev, R. Mews, in *Selenium and Tellurium Chemistry:* From Small Molecules to Biomolecules and Materials, Eds J. D. Woollins, R. S. Laitinen, Springer, Heidelberg, 2011, 123.
- 36. A. Yu. Makarov, I. G. Irtegova, N. V. Vasilieva, I. Yu. Bagryanskaya, T. Borrmann, Yu. V. Gatilov, E. Lork, R. Mews, W.-D. Stohrer, A. V. Zibarev, *Inorg. Chem.*, 2005, 44, 7194.
- 37. V. N. Ikorskii, I. G. Irtegova, E. Lork, A. Yu. Makarov, R. Mews, V. I. Ovcharenko, A. V. Zibarev, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2006, 3061.
- 38. I. Yu. Bagryanskaya, Yu. V. Gatilov, N. P. Gritsan, N. V. Ikorskii, I. G. Irtegova, A. V. Lonchakov, E. Lork, R. Mews, V. I. Ovcharenko, N. A. Semenov, N. V. Vasilieva, A. V. Zibarev, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2007, 4751.

- N. P. Gritsan, A. V. Lonchakov, E. Lork, R. Mews, E. A. Pritchina, A. V. Zibarev, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2008, 1994.
- 40. S. N. Konchenko, N. P. Gritsan, A. V. Lonchakov, I. G. Irtegova, R. Mews, V. I. Ovcharenko, U. Radius, A. V. Zibarev, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2008, 3833.
- N. A. Semenov, N. A. Pushkarevsky, A. V. Lonchakov, A. S. Bogomyakov, E. A. Pritchina, E. A. Suturina, N. P. Gritsan, S. N. Konchenko, R. Mews, V. I. Ovcharenko, A. V. Zibarev, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 7558.
- 42. S. N. Konchenko, N. P. Gritsan, A. V. Lonchakov, U. Radius, A. V. Zibarev, *Mendeleev Commun.*, 2009, 19, 7.
- 43. E. A. Suturina, N. A. Semenov, A. V. Lonchakov, I. Yu. Bagryanskaya, Yu. V. Gatilov, I. G. Irtegova, N. V. Vasilieva, E. Lork, R. Mews, N. P. Gritsan, A. V. Zibarev, *J. Phys. Chem. A*, 2011, **115**, 4851.
- 44. С. П. Солодовников, Успехи химии, 1982, **51**, 1674 [Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.), 1982, **51**].
- 45. В. Д. Штейнгарц, Л. С. Кобрина, И. И. Билькис, В. Ф. Стариченко, Химия полифтораренов: механизмы реакций, интермедиаты, Наука, Новосибирск, 1991, 272 с.
- 46. N. V. Vasilieva, I. G. Irtegova, N. P. Gritsan, A. V. Lonchakov, A. Yu. Makarov, L. A. Shundrin, A. V. Zibarev, J. Phys. Org. Chem., 2010, 23, 536.

- 47. E. Lork, R. Mews, A. V. Zibarev, *Mendeleev Commun.*, 2009, 19, 147.
- O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH Publishers, New York, 1993.
- 49. J. J. Novoa, M. Deumal, Struct. Bonding, 2001, 100, 33.
- 50. J. C. Bonner, M. E. Fisher, Phys. Rev., 1964, 135, A640.
- 51. W. E. Hatfield, J. Appl. Phys., 1985, 52, 1985.
- 52. G. S. Rushbrooke, P. J. Wood, Proc. Phys. Soc. A, 1955, 68, 1161.
- 53. G. S. Rushbrooke, P. J. Wood, Mol. Phys., 1958, 1, 257.
- 54. C. S. Clarke, J. Jornet, M. Deumal, J. J. Novoa, *Polyhedron*, 2009, 28, 1614.
- 55. P. R. Moreira, F. Illas, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006, **8**, 1645.
- 56. L. Noodleman, D. A. Case, J. M. Mouesca, *Coord. Chem. Rev.*, 1995, **144**, 199.
- J. S. Morgan, M. Jennings, A. Vindigni, R. Clerac, K. E. Preuss, *Cryst. Growth Des.*, 2011, **11** (doi: 10.1021/cg2002783).

Поступила в редакцию 20 мая 2011