

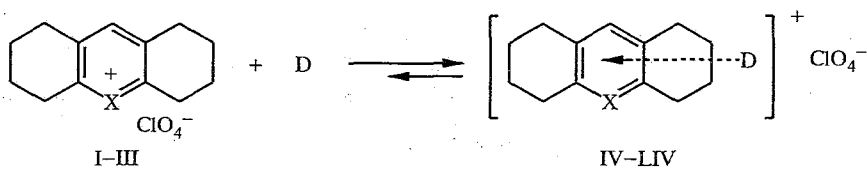
А. Ф. Блинохватов, О. В. Марковцева, С. В. Чивокин, А. С. Арчегова,  
Н. Т. Берберова, К. К. Калниныш, О. Ю. Охлобыстин

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ СОЛЕЙ  
*сим*-ОКТАГИДРО-10-ХАЛЬКОГЕНОНИААНТРАЦЕНА  
С АРОМАТИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Перхлораты *сим*-октагидро-10-халькогенониаантрацена образуют с ароматическими углеводородами, двух- и трехатомными фенолами, нафтолами, ароматическими аминами легко выделяемые в твердом состоянии комплексы. Выявлен эффект отчетливого влияния комплексообразования на снижение окислительной способности гетероароматических катионов.

Образование молекулярных комплексов халькогенапирилиевых солей с органическими электронодонорами (D) часто фиксируется в растворах [1]. Тем не менее выделить эти соединения в твердом состоянии ранее удавалось лишь в единичных случаях [2, 3]. Возможно, что причиной этого послужило использование пространственно-затрудненных 2,4,6-триарилзамещенных пирилиевых и тиопирилиевых солей. Плоскости арильных заместителей в них образуют с плоскостью гетероцикла углы 10...30° [4], что создает препятствия для сближения донора и акцептора на расстоянии, достаточные для эффективного межмолекулярного взаимодействия.

Мы предположили, что данную ситуацию можно изменить за счет использования легкодоступных перхлоратов *сим*-октагидро-10-халькогенониаантрацена (I—III), которые выгодно отличаются от арилзамещенных халькогенапирилиевых солей меньшим отклонением от планарности и, судя по электрохимическим данным [5], не уступают им в способности служить акцепторами электрона. Найдено, что соли I—III образуют с нафталином, антраценом и рядом функциональных производных бензола окрашенные комплексы (IV—LIV, см. табл. 1) большинство которых выпадает в осадок при сливании концентрированных ацетоновых растворов компонентов самопроизвольно либо при разбавлении этих растворов эфиром.



I X=O; II X=S; III X=Se

Наиболее высокие и близкие к количественным выходы этих комплексов достигаются при использовании в качестве акцептора тиопирилиевой соли II.

Несколько более низкая по сравнению с солями II, III электроноакцепторность пирилиевой соли I, очевидно, послужила причиной того, что ее комплексы с относительно слабыми донорами (фенилацетиленом, нафталином, фенолами и 4-нитроанилином) выделить в кристаллическом состоянии не удалось. Особо следует отметить тот факт, что соль I, будучи не способной сосаждаться из раствора с 1-нафтолом, образует прекрасно выделяющийся

Таблица 1

## Молекулярные комплексы IV—LIV

Акцептор	Донор	Молекулярный комплекс	Брутто-формула	Цвет	T <sub>пл</sub> , °C	Выход, %
I	Фенил-ацетилен	IV*	C <sub>21</sub> H <sub>23</sub> ClO <sub>5</sub>	Бесцветный	—	—
II		V	C <sub>21</sub> H <sub>23</sub> ClO <sub>4</sub> S	Бесцветный	119...121	68
III		VI	C <sub>21</sub> H <sub>23</sub> ClO <sub>4</sub> Se	Бесцветный	110...111	51
I	Нафталин	VII*	C <sub>23</sub> H <sub>25</sub> ClO <sub>5</sub>	Светло-желтый	—	—
II		VIII	C <sub>23</sub> H <sub>25</sub> ClO <sub>4</sub> S	Светло-желтый	154...155	98
III		IX	C <sub>23</sub> H <sub>25</sub> ClO <sub>4</sub> Se	Желтый	149...150	92
I	Антрацен	X	C <sub>27</sub> H <sub>27</sub> ClO <sub>5</sub>	Светло-желтый	145...146	82
II		XI	C <sub>27</sub> H <sub>27</sub> ClO <sub>4</sub> S	Оранжево-красный	157...158	92
III		XII	C <sub>27</sub> H <sub>27</sub> ClO <sub>4</sub> Se	Бордовый	149...150	92
I	Пирокатехин	XIII*	C <sub>19</sub> H <sub>23</sub> ClO <sub>7</sub>	Светло-желтый	—	—
II		XIV	C <sub>19</sub> H <sub>23</sub> ClO <sub>6</sub> S	Светло-желтый	118...120	88
III		XV	C <sub>19</sub> H <sub>23</sub> ClO <sub>6</sub> Se	Желтый	93...95	89
I	Резорцин	XVI*	C <sub>19</sub> H <sub>23</sub> ClO <sub>7</sub>	Светло-желтый	—	—
II		XVII	C <sub>19</sub> H <sub>23</sub> ClO <sub>6</sub> S	Светло-желтый	96...97	81
III		XVIII	C <sub>19</sub> H <sub>23</sub> ClO <sub>6</sub> Se	Желтый	90...92	95
I	Гидрохинон	XIX*	C <sub>19</sub> H <sub>23</sub> ClO <sub>7</sub>	Светло-желтый	—	—
II		XX	C <sub>19</sub> H <sub>23</sub> ClO <sub>6</sub> S	Темно-желтый	113...114	83
III		XXI	C <sub>19</sub> H <sub>23</sub> ClO <sub>6</sub> Se	Желто-оранжевый	128...129	91
I	Пирогаллол	XXII*	C <sub>19</sub> H <sub>23</sub> ClO <sub>8</sub>	Желтый	—	—
II		XXIII	C <sub>19</sub> H <sub>23</sub> ClO <sub>7</sub> S	Темно-желтый	123...124	81
III		XXIV	C <sub>19</sub> H <sub>23</sub> ClO <sub>7</sub> Se	Темно-желтый	119...120	93
I	1-Нафтол	XXV*	C <sub>23</sub> H <sub>25</sub> ClO <sub>6</sub>	Светло-желтый	—	—
II		XXVI	C <sub>23</sub> H <sub>25</sub> ClO <sub>5</sub> S	Темно-желтый	156...157	90
III		XXVII	C <sub>23</sub> H <sub>25</sub> ClO <sub>5</sub> Se	Желто-оранжевый	157...158	87
I	2-Нафтол	XXVIII	C <sub>23</sub> H <sub>25</sub> ClO <sub>6</sub>	Светло-желтый	160...161	87
II		XXIX	C <sub>23</sub> H <sub>25</sub> ClO <sub>5</sub> S	Темно-желтый	178...179	95
III		XXX	C <sub>23</sub> H <sub>25</sub> ClO <sub>5</sub> Se	Оранжево-коричневый	172...173	90
I	Анилин	XXXI	C <sub>19</sub> H <sub>24</sub> NO <sub>5</sub>	Желтый	90...92	78
II		XXXII	C <sub>19</sub> H <sub>24</sub> ClNO <sub>4</sub> S	Оранжево-красный	110...111	84
III		XXXIII* <sup>2</sup>	C <sub>19</sub> H <sub>24</sub> ClNO <sub>4</sub> Se	Красный	—	—
I	4-Аминобензойная кислота	XXXIV	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> ClNO <sub>7</sub>	Желтый	157...158	97
II		XXXV	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> ClNO <sub>6</sub>	Оранжевый	174...176	98
III		XXXVI	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> ClNO <sub>6</sub> Se	Бордовый	163...164	96
I	4-Нитроанилин	XXXVII*	C <sub>19</sub> H <sub>23</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Желтый	—	—
II		XXXVIII	C <sub>19</sub> H <sub>24</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>6</sub> S	Темно-красный	112...113	96
III		XXXIX	C <sub>19</sub> H <sub>24</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Se	Оранжево-желтый	105...106	87
I	4-Аминоазобензол	XL	C <sub>25</sub> H <sub>28</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	Оранжево-желтый	118...120	73
II		XLI	C <sub>25</sub> H <sub>28</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S	Темно-красный	100...102	80
III		XLII* <sup>2</sup>	C <sub>25</sub> H <sub>28</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Se	Темно-красный	—	—
I	2-Аминонафталин	XLIII	C <sub>23</sub> H <sub>26</sub> ClNO <sub>5</sub>	Красный	120...121	85
II		XLIV	C <sub>23</sub> H <sub>26</sub> ClNO <sub>4</sub> S	Бордовый	125...126	91
III		XLV* <sup>2</sup>	C <sub>23</sub> H <sub>26</sub> ClNO <sub>4</sub> Se	Темно-бордовый	—	—
I	1,8-Диаминонафталин	XLVI	C <sub>23</sub> H <sub>27</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Темно-фиолетовый	146...148	98
II		XLVII	C <sub>23</sub> H <sub>27</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S	Темно-синий	156...158	99
III		XLVIII	C <sub>23</sub> H <sub>27</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Se	Сине-черный	140...141	84
I	Дифениламин	XLIX	C <sub>25</sub> H <sub>28</sub> ClNO <sub>5</sub>	Желто-оранжевый	112...113	65
II		L	C <sub>25</sub> H <sub>28</sub> ClNO <sub>4</sub> S	Темно-красный	106...108	77
III		LI	C <sub>25</sub> H <sub>28</sub> ClNO <sub>4</sub> Se	Коричнево-фиолетовый	90...91	77
I	Карбазол	LII	C <sub>25</sub> H <sub>26</sub> ClNO <sub>5</sub>	Светло-желтый	136...137	78
II		LIII	C <sub>25</sub> H <sub>26</sub> ClNO <sub>4</sub> S	Желто-оранжевый	144...145	99
III		LIV	C <sub>25</sub> H <sub>26</sub> ClNO <sub>4</sub> Se	Оранжево-красный	134...135	97

\* Из раствора не выделяется.  
<sup>2</sup> Быстро претерпевает вторичные превращения.

комплекс с 2-нафтолом. Это создает возможность эффективного разделения указанных изомеров.

Выделение комплексов селенопирилиевой соли III с ароматическими аминами осложняется быстро протекающими процессами ее депротонирования за счет аномально высокой подвижности атомов водорода в  $\alpha, \alpha'$ -метиленовых группах боковых алициклов [6].

Установление различия в способности солей *сим*-октагидро-10-халькогенаантрацена к соосаждению в виде комплексов со слабыми донорами электронов создает реальную возможность их использования для препаративного разделения сложных смесей. Дополнительным фактором, свидетельствующим в пользу данного предположения, является то, что комплексы довольно легко поддаются разделению на исходные компоненты. Медленное введение в их разбавленные растворы эфира вызывает выпадение в осадок незакомплексованного акцептора.

Все комплексы, за исключением тех, в которых донорами являются летучие (фенилацетилен, анилин) и легкоокисляющиеся (пирогаллол, 1,8-диаминонафталин) вещества, отличаются высокой стабильностью и в темноте сохраняются без признаков разложения в течение года. Оценка их устойчивости ( $K_{равн}$ ) в растворах по методу Бенеша—Гильдебранта позволила установить, что максимальной стабильностью обладают комплексы селенопирилиевой соли, а минимальной — комплексы пирилиевой соли (см. табл. 2).

Низкая оптическая плотность разбавленных растворов комплексов в области полос переноса заряда (ППЗ) послужила причиной того, что эти новые полосы удалось зарегистрировать лишь в спектрах соединений X—XII, XLII—XLV. Как и следовало ожидать, максимумы ППЗ претерпевают bathochromный сдвиг при переходе от кислород- к серо- и селеносодержащим комплексам. Положение ППЗ существенно зависит от полярности используемых растворителей. Переход от хлороформа к менее полярному метиленхлориду сопровождается сдвигом максимумов ППЗ в низкочастотную область спектров  $2000...3120 \text{ см}^{-1}$ , что соответствует снижению энергии переноса заряда ( $E_{H\nu}$ ) на  $0,25...0,38 \text{ эВ}$ . Наиболее сильно эффект замены растворителя проявляется в случае комплексов пирилиевой соли I.

Исходя из рассчитанных значений  $E_{H\nu}$  и значений первых потенциалов ионизации доноров ( $I_D$ ) по известному эмпирическому уравнению  $E_{H\nu} = I_D - E_A + 1,2 \text{ эВ}$  [7] ориентировочно оценено сродство к электрону ( $E_A$ ) катионов солей I—III (I :  $E_A = 5,57...5,95$ ; II :  $E_A = 5,69...6,02 \text{ эВ}$ ; III :  $E_A = 5,86...6,10 \text{ эВ}$ ). Высокие значения  $E_A$  халькогенапирилиевых катионов позволяют рассматривать их как активные одноэлектронные окислители.

Таблица 2

Положение полос переноса заряда ( $\nu_{ППЗ}$ ), значения энергий переноса заряда ( $E_{H\nu}$ ), констант комплексообразования ( $K_{равн}$ ) в молекулярных комплексах и сродство к электрону ( $E_A$ ) катионов

Комплекс	Растворитель	$K_{равн}$	$\nu_{ППЗ}, \text{ см}^{-1}$	$E_{H\nu}, \text{ эВ}$	$E_A, \text{ эВ}$
X	$\text{CHCl}_3$	—	24320	3,01	5,57
XI	$\text{CHCl}_3$	—	23300	2,89	5,69
XII	$\text{CHCl}_3$	—	22000	2,72	5,86
X	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	—	21200	2,63	5,95
XI	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	1,32	20660	2,56	6,02
XII	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	17,72	20000	2,48	6,10
XLIII	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	6,36	21500	2,66	5,79
XLIV	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	10,68	21000	2,60	5,85
XLV	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	33,6	19500	2,41	6,04

Анализ колебательных спектров всех выделенных комплексов свидетельствует о том, что комплексообразование практически не сказывается на положении характеристических полос поглощения акцепторов, находящихся в области  $1540...1620 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu$  гетероароматических ядер), но вызывает заметные изменения спектральных характеристик донорных ингредиентов. Так, например, характеристичные для фенилацетиленов полосы поглощения при  $2115 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C} \equiv \text{C}}$ ) и  $3300 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C}-\text{H}}$ ) сдвигаются при комплексообразовании соответственно на  $90$  и  $60 \text{ см}^{-1}$  в низкочастотную область. Спектры резорцина и гидрохинона в составе комплексов отличаются от спектров свободных образцов сдвигом полос поглощения гидроксильных групп соответственно на  $90$  и  $150 \text{ см}^{-1}$  в высокочастотную область. Для нафтолов аналогичное по направлению смещение полос поглощения гидроксильных групп достигает лишь  $25...50 \text{ см}^{-1}$ . Напротив, комплексообразование пирокатехина сопровождается сдвигом полос поглощения групп  $\text{OH}$  в низкочастотную область спектров на  $70...90 \text{ см}^{-1}$ .

На основании того, что величины сдвигов полос поглощения гидроксильных групп очень незначительно зависят от акцепторной способности солей I—III, можно заключить, что наблюдаемый эффект обусловлен лишь разобщением ассоциированных в свободных образцах молекул доноров, что приводит к ослаблению межмолекулярных и усилению внутримолекулярных водородных связей.

Выявить какие-либо закономерности во влиянии комплексообразования на изменение картины колебательных спектров доноров, содержащих аминогруппы, не удалось. Наиболее существенные изменения зарегистрированы в случае использования 1,8-диаминонафталина. Вместо характеристичных для этого соединения трех полос поглощения аминогрупп при  $3280$ ,  $3300$  и  $3800 \text{ см}^{-1}$  в спектрах его комплексов регистрируется лишь одна интенсивная полоса при  $3350 \text{ см}^{-1}$ . Одновременно отмечено и заметное снижение интенсивности полос поглощения акцепторов. Не исключено, что эти изменения вызваны высокой степенью переноса заряда. Подтверждением является наличие в спектрах ЭПР твердых образцов комплексов

Т а б л и ц а 3

Электрохимические характеристики молекулярных комплексов\*

Комплекс	Растворитель	$-E_{\text{пк}}^{\text{ком}}$ , В	$-E_{\text{пк}}^{\text{акц}}$ , В	$\Delta E_{\text{пк}}$ , В
X	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	0,813	0,767	0,046
XI	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	0,732	0,596	0,136
XII	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	0,573	0,496	0,077
X	$\text{CHCl}_3$	0,700	0,700	—
XI	$\text{CHCl}_3$	0,580	0,570	0,010
XIII	$\text{CHCl}_3$	0,340	0,430	—
XIX	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	0,791	0,767	0,024
XX	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	0,692	0,596	0,096
XXI	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	0,558	0,496	0,077
XLIII	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	1,075	0,767	0,208
XLIV	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	0,849	0,596	0,253
XLV	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	0,690	0,496	0,194
XLIX	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	1,011	0,767	0,244
L	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	0,879	0,596	0,283
LI	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	0,679	0,496	0,183

\*  $-E_{\text{пк}}^{\text{ком}}$  — потенциал пика катодного восстановления молекулярного комплекса;

$-E_{\text{пк}}^{\text{акц}}$  — потенциал пика катодного восстановления свободного акцептора;

$\Delta E_{\text{пк}} = E_{\text{пк}}^{\text{ком}} - E_{\text{пк}}^{\text{акц}}$ .

XLVI—XLVIII сигналов неспаренного электрона, выраженных в виде синглетных линий с шириной  $\Delta H = 3,6$  мТл (XLVI), 2,0 мТл (XLVII) и 4,7 мТл (XLVIII).

Существенный интерес представляло изучение электрохимических свойств комплексов, так как данные, полученные при этом, могли бы послужить основой для оценки влияния комплексообразования на изменение реакционной способности халькогенопирилиевых солей в окислительно-восстановительных процессах.

Изучение катодного восстановления комплексов методом циклической вольтамперометрии в метиленхлориде показало, что эффект комплексообразования проявляется очень отчетливо и выражается в затруднении восстановления солей, связанных в комплекс, по сравнению со свободными солями ( $\Delta E_{\text{пк}} 0,024...0,283$  В, см. табл. 3). Следует отметить, что для большинства ранее изученных молекулярных комплексов эффект комплексообразования либо вовсе не проявлялся, либо проявлялся очень незначительно и величины изменения редокс-потенциалов их ингредиентов находились в пределах 0,02...0,08 В [8—13]. Неожиданностью оказалось то, что величины сдвигов потенциалов восстановления не коррелируют ни со сродством солей I—III к электрону, ни со стабильностью образуемых ими комплексов.

Установлено также, что при использовании растворителя с большей ионизирующей способностью — ацетонитрила — эффект комплексообразования не проявляется. Это позволяет предположить, что заметного влияния комплексообразования на изменение реакционной способности халькогенопирилиевых солей следует ожидать лишь при использовании малополярных растворителей.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сняты на приборе Specord 75-IR в вазелиновом масле. Полосы переноса заряда в комплексах зарегистрированы на спектрофотометре Specord M-40 в метиленхлориде. Спектры ЭПР сняты на радиоспектрометре SEK/X-2543 фирмы Radiopan в вакуумированных ампулах ( $4,5 \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст.).

Электрохимические измерения выполнены с использованием автоматизированной системы, состоящей из импульсного потенциостата ПИ-50, программатора ПР-8 и ЭВМ Искра-226.

Рабочий электрод — платиновый диск площадью  $6,25 \cdot 10^{-2}$  см<sup>2</sup>, электрод сравнения — насыщенный каломельный с водонепроницаемой диафрагмой, вспомогательный электрод — платиновая спираль. Фоновый электролит — 0,1 М раствор перхлората тетрабутиламмония, концентрация деполяризатора  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

Соли I—III синтезированы известными методами [14—16].

Данные элементного анализа выделенных комплексов соответствуют расчетным.

Молекулярные комплексы (IV—LIX). Смешивают раствор 0,001 моль соли I—III в 2 мл ацетона с раствором 0,002 моль донорного компонента в минимальном объеме ацетона (фенилацетилен вводят без растворителя). Разбавляют реакционную смесь 5...10 мл эфира, отфильтровывают кристаллический осадок молекулярного комплекса, промывают эфиром и сушат в эксикаторе над хлоридом кальция.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Харченко В. Г., Чалая С. Н. Тиопираны, соли тиопирилия и родственные соединения. — Саратов: Изд-во Саратовск. ун-та, 1987. — С. 115.
2. Allan J. A., Chang I. C., Costa L. F., Reynolds G. A. // J. Chem. und Eng. Data. — 1977. — Vol. 22. — P. 101.
3. Klandermann B. H., Hoestrey D. C. // J. Chem. Phys. — 1969. — Vol. 51. — P. 377.
4. Бокш Н. Г., Ведринский Р. В., Китаев В. В., Лопатина Н. А., Стручков Ю. Т. // Коорд. химия. — 1976. — Т. 2. — С. 103.
5. Берберова Н. Т., Блинохватов А. Ф., Арчегова А. С., Климов Е. С., Шпаков А. В., Охлобыстин О. Ю. // ХГС. — 1991. — № 1. — С. 47.
6. Блинохватов А. Ф., Иванова Н. Н., Клименко С. К. // ХГС. — 1993. — № 4. — С. 463.

7. Кампар В. Э. // Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим. — 1984. — № 5. — С. 185.
8. Chattopodhyay Z. B., Deshmukh M. N., Jose C. J. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. — 1975. — N 71. — P. 1127.
9. Ramaley L., Gaul S. // Canad. J. Chem. — 1978. — Vol. 56. — P. 2381.
10. Hasen R. L., Toren P. E., Young R. H. // J. Phys. Chem. — 1966. — Vol. 70. — P. 1653.
11. Turovskis I. P., Stradins J. P., Volke J., Freimanis J. F., Gleser V. T. // Coll. Czechsl. Chem. Comm. — 1978. — N 43. — P. 909.
12. Байдер Л. М., Глезер В. Т., Страдынь Я. П. // Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим. — 1979. — № 3. — С. 370.
13. Глезер В. Т., Кравис И. Я., Страдынь Я. П., Фрейманис Я. Ф., Дрегерис Я. Я. // Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим. — 1979. — № 2. — С. 225.
14. Valaban A. T., Barbulescu N. S. // Rev. Roum. Chim. — 1966. — Vol. 11. — P. 109.
15. Харченко В. Г., Клименко С. К., Крупина Т. И. // ЖОрХ. — 1967. — № 3. — С. 1344.
16. Блинохватов А. Ф., Марковцева О. В., Глейдер И. А., Харченко В. Г. // ХГС. — 1981. — № 5. — С. 640.

Пензенский сельскохозяйственный  
институт, Пенза 440014

Поступило в редакцию 22.11.94

Научно-исследовательский институт химии  
свободных радикалов Северо-Осетинского  
государственного университета  
им. К. Л. Хетагурова, Владикавказ 362040