

В. Ф. КАМИНСКИЙ, Р. П. ШИБАЕВА, Л. О. АТОВМЯН,
Э. Б. ЯГУВСКИЙ, М. Л. ХИДЕКЕЛЬ

ИОН-РАДИКАЛЬНАЯ СОЛЬ СО СМЕШАННЫМ АНИОНОМ ($C_{13}H_{21}N_2S_2$)⁺[($C_{12}H_4N_4$) · ($C_{16}H_5O_6$)]⁻

(Представлено академиком Я. К. Сыркиным 30 X 1973)

Ион-радикальные соли 7,7,8,8-тетрацианхинодимера (ТЦХМ) представляют большой интерес в связи с их необычными физическими и структурными свойствами (¹⁻³). Некоторые из этих соединений обладают гигантскими значениями диэлектрической постоянной; с ними связаны надежды на получение органических сверхпроводников. Известны два типа солей ТЦХМ: простые — состава (катион) · (анион-радикал ТЦХМ) и комплексные, содержащие вторую формально нейтральную молекулу ТЦХМ.

В настоящей работе мы сообщаем о получении и свойствах представителя нового типа ион-радикальных солей, содержащих смешанный комплексный анион. При действии на простую соль (3,3'-диэтилтиазолинкарбоцианин)⁺ (ТЦХМ)⁻ акцептором 9-дицианометил-2,4,7-тринитрофлуореном (ДТФ) под аргоном в смеси растворителей ацетонитрил — абсолютный

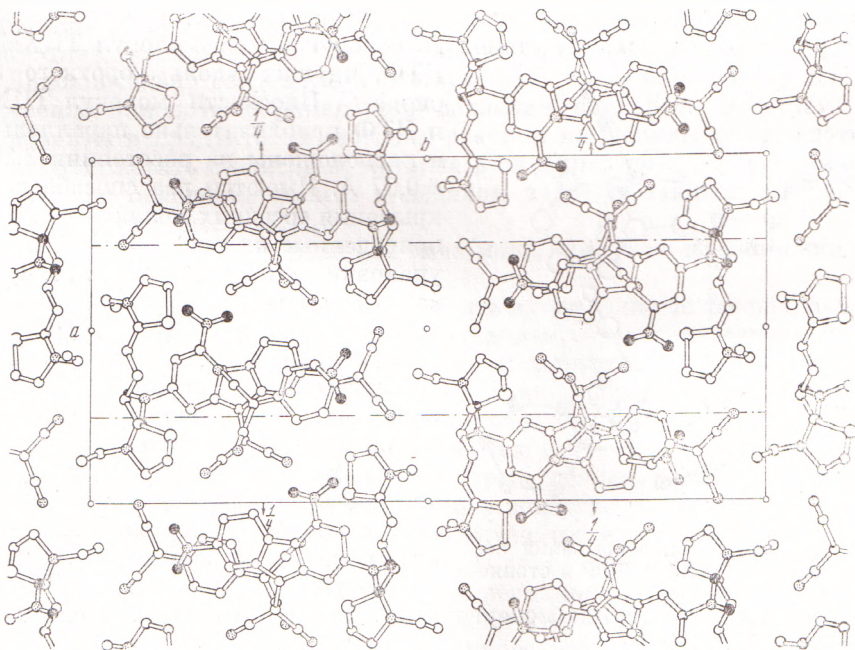


Рис. 1. Проекция структуры вдоль [001]

этиловый спирт (1 : 1) был выделен продукт состава (3,3'-диэтилтиазолинкарбоцианин)⁺ ТЦХМ⁻ ДТФ. Комплекс был идентифицирован с помощью элементного анализа *, электронных и и.-к. спектров. В растворе ацетонитрила комплекс диссоциирует на компоненты: катион красителя, ТХЦМ⁻ и нейтральную молекулу ДТФ. В электронном спектре поглощения при $C=10^{-5}$ мол/л, наряду с полосами красителя (443 мμ) и ТХЦМ⁻

*

Найдено %: С 58,68; Н 4,03; N 18,60; S 7,70
 $C_{41}H_{39}N_{11}O_6S_2$. Вычислено %: С 58,80; Н 3,61; N 18,60; S 7,66

(744,842 мμ) наблюдаются полосы поглощения нейтральной молекулы ДТФ (255, 300, 350, 368 мμ). В и.-к. спектре комплекса можно выделить колебания связей исходных компонентов: простой соли, ТЦХМ⁻ и ДТФ⁰; фактически спектр представляет сумму мало измененных колебаний этих компонентов. Таким образом, это может указывать на то, что в комплексе электрон локализован в основном на ТЦХМ⁻, и, по-видимому, имеется только слабый перенос заряда на молекулу акцептора. Вероятно, это связано с тем, что сродство к электрону у ДТФ ниже, чем у ТЦХМ (⁴, ⁵). Данные по парамагнитной статической восприимчивости говорят о весьма слабом взаимодействии между спинами в этом комплексе ($\mu_{эф}=1,67 \mu_B$). Электрическое сопротивление комплекса довольно велико ($\rho_{293 \cdot K}=4,5 \cdot 10^7 \text{ ом} \cdot \text{см}$). При медленном охлаждении реакционной смеси были получены монокристаллы комплекса и методом рентгеноструктурного анализа изучена его кристаллическая структура.

Основные кристаллографические данные: $a=17,18 \pm 0,01$, $b=34,01 \pm 0,02$, $c=6,782 \pm 0,005 \text{ \AA}$; $\alpha=82,7 \pm 0,05^\circ$; $V=3933 \text{ \AA}^3$; пространственная группа $P2_1/n$, $Z=4$. Экспериментальный рентгеноструктурный материал 1422 отражения получен в дифрактометре ДАР-УМ на Си-излучении. Кристаллическая структура определена прямым методом (⁶, ⁷). Знаки 433 рефлексов с $|E| \geq 0,91$ были определены по 12 исходным отражениям $3k+9a_i$. Из трехмерной E -карты, вычисленной по этим 433 фазам, были локализованы 57 из 60 неводородных атомов. Остальные три атома были быстро найдены из первого синтеза электронной плотности. Структура уточнена методом наименьших квадратов в изотропном приближении до $R=0,114$.

На рис. 1 приведена проекция структуры вдоль c . Характерным для структуры является наличие стопок из чередующихся молекул ТЦХМ и ДТФ, идущих вдоль короткого периода C . Плоскости молекул ТЦХМ и ДТФ приблизительно параллельны и расположены на расстоянии $3,30 \pm 0,07 \text{ \AA}$. Имеются два способа перекрывания соседних молекул в стопке, приведенные на рис. 2. Такой способ упаковки молекул ТЦХМ и ДТФ говорит о наличии в кристалле взаимодействия в паре ТЦХМ — ДТФ.

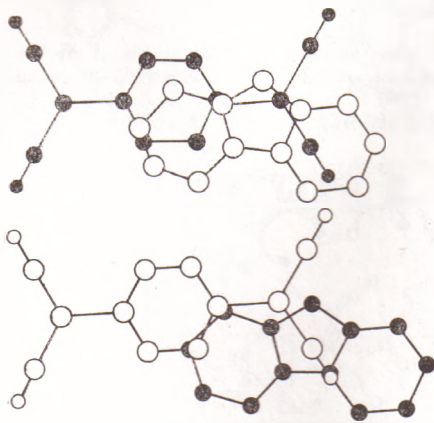


Рис. 2. Два способа перекрывания соседних молекул ТЦХМ и ДТФ в стопке

Дицианметиленовая группа повернута на угол 9° относительно плоскости углеродного остова ДТФ.

Авторы благодарны В. И. Пономареву за помощь при съемке кристалла на дифрактометре ДАР-УМ, Е. Н. Сальниковой и В. И. Короткой за элементный анализ.

Отделение Института химической физики
Черноголовка Московской обл.

Поступило
25 X 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ I. F. Shchegolev, Phys. Status Solidi, Ser. A, v. 12, 9 (1972).
- ² Э. Б. Язубский, М. Л. Хидекель, Усп. хим., т. 41, 2132 (1972).
- ³ Р. П. Шубаева, Л. О. Атовмян, ЖСХ, т. 13, 546 (1972).
- ⁴ T. K. Mukherjee, Tetrahedron, v. 29, 721 (1968).
- ⁵ A. L. Farragher, F. M. Page, Trans. Farad. Soc., v. 63, 2369 (1967).
- ⁶ В. И. Андрианов, В. Л. Тарнопольский, Р. П. Шубаева, ЖСХ, т. 10, 117 (1969).
- ⁷ В. И. Андрианов, З. Ш. Сафина, Б. Л. Тарнопольский, ЖСХ, т. 12, 1052 (1971).
- ⁸ J. Silverman, A. P. Krukonis, N. F. Yannoni, Acta crystallogr., b. 23, 1057 (1957).