

На правах рукописи



Ившин Камиль Анатольевич

**СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ И ПРИРОДА МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В КОМПЛЕКСАХ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА НА ОСНОВЕ
ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И РЯДА АКЦЕПТОРОВ
ХИНОИДНОЙ СТРУКТУРЫ**

Специальность 1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Казань – 2024

Работа выполнена в Институте органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленном структурном подразделении Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук»

Научный руководитель: доктор химических наук
Катаева Ольга Николаевна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор, профессор РАН
Хрусталёв Виктор Николаевич
Заведующий кафедрой общей и неорганической химии,
Директор Объединенного института химических исследований
Российского университета дружбы народов им. Патриса
Лумумбы, г. Москва

кандидат химических наук
Вологжанина Анна Владимировна
старший научный сотрудник лаборатории рентгеноструктурных
исследований Института элементоорганических соединений им.
А.Н. Несмеянова Российской академии наук, г. Москва

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт «**Международный томографический центр**»
Сибирского отделения Российской академии наук, г.
Новосибирск.

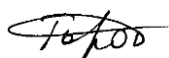
Защита диссертации состоится 29 мая 2024 года в 14 часов на заседании диссертационного совета 24.1.225.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» по адресу: 420088, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8, ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, большой конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН и на сайте <http://www.iopc.ru/>.

Отзывы на автореферат просим присылать по адресу: 420088, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8, ИОФХ им. А.Е. Арбузова, ученому секретарю совета,
e-mail: toropchina@iopc.ru.

Автореферат разослан 9 апреля 2024 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук



Торопчина А.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы и степень разработанности темы исследования. Органические функциональные материалы на основе делокализованных π -систем вызывают большой интерес у исследователей в силу своих уникальных физических свойств, благодаря которым они находят применение в молекулярной электронике при создании органических полупроводников, фотодиодов, солнечных батарей, сенсорных элементов, молекулярных интерфейсов, в медицине при разработке контрастных агентов для магнитно-резонансной томографии, фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии рака и прочее.

Наиболее перспективным классом органических молекулярных материалов являются многокомпонентные кристаллы (или сокристаллы) комплексов с переносом заряда. В результате объединения донорных и акцепторных молекул в одном кристалле можно получить функциональные свойства, не характерные для кристаллов отдельных компонентов. Кроме того, большое разнообразие сравнительно простых донорных и акцепторных соединений предоставляет широкие возможности создания новых многокомпонентных систем. Наряду с этим, главными преимуществами инженерии сокристаллов по сравнению с традиционным технологиями являются:

1) отказ от сложных и дорогостоящих процедур синтеза: сокристаллы могут быть успешно получены методом контролируемой сублимации компонентов или путем их выращивания из раствора;

2) возможность тонкой настройки функциональных параметров материалов путем выбора донорных и акцепторных молекул с учетом их размеров, топологических характеристик, наличия функциональных групп. При этом получение сокристаллов может идти как за счет слабых нековалентных взаимодействий, так и за счет химических превращений донорных и акцепторных составляющих.

Особенно важным аспектом при создании органических функциональных материалов является управление супрамолекулярной организацией донорных и акцепторных компонентов в сокристаллах и установление взаимосвязи между структурой многокомпонентных кристаллов, межмолекулярными взаимодействиями и функциональными свойствами.

Несмотря на большое количество известных сокристаллов комплексов с переносом заряда, до сих пор проблематично предсказать их кристаллическую упаковку, зная структуру отдельных компонентов. Причиной этих трудностей является то, что супрамолекулярная организация молекул в кристалле определяется тонким балансом множества межмолекулярных взаимодействий, включая слабые дисперсионные и $\pi \cdots \pi$ взаимодействия, водородные связи, галоген-галоген взаимодействия и другие.

Таким образом, необходимы более глубокие исследования природы нековалентных взаимодействий, их силы и направленности; механизмов переноса заряда в сокристаллах и факторов, определяющих подвижность носителей заряда; взаимосвязи между межмолекулярными взаимодействиями, кристаллической упаковкой и физическими свойствами

соединений. Решение этих проблем является актуальной задачей, которая обеспечит рациональный дизайн сокристаллов с заданными свойствами.

Объекты и методы исследования. Выбор донорных и акцепторных составляющих предоставил возможность получить сокристаллы с различной величиной переноса заряда, а вариация относительных размеров компонентов позволила проанализировать основные межмолекулярные взаимодействия, влияющие на супрамолекулярную организацию молекул в сокристаллах.

В качестве донорных составляющих для получения сокристаллов нами были выбраны ароматические углеводороды различного размера и топологии: толуол, антрацен, тетрацен, хризен, а также фталоцианин марганца (MnPc), как представитель металлсодержащих полициклических ароматических соединений.

В качестве акцепторных соединений использовались как широко известные хиноновые молекулы 7,7,8,8-тетрацианохинодиметан (TCNQ) и его монофтор-, дифтор- и тетрафторзамещенные производные (F₁TCNQ, F₂TCNQ и F₄TCNQ, соответственно), так и совершенно новый акцептор –октафторантрахинон (перфторантрахинон, PFAQ).

В ходе выполнения исследований по теме диссертации применялись физические и физико-химические методы, включая монокристалльный и порошковый рентгеноструктурный анализ, электронную и ИК спектроскопию, дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК), циклическую и дифференциальную импульсную вольтамперометрию, ЭПР спектроскопию, измерения намагниченности и статической магнитной восприимчивости, а также проводились квантово-химические расчеты в программах Crystal, Gaussian и AIMall.

Цель и задачи работы. Целью работы является установление взаимосвязи между межмолекулярными взаимодействиями, супрамолекулярной организацией молекул, величиной переноса заряда и физическими свойствами сокристаллов на основе ароматических органических и металлсодержащих соединений и хиноновых производных.

Достижение поставленных целей включает решение следующих задач:

1. Установление закономерностей кристаллического строения ряда бикомпонентных сокристаллов с переносом заряда на основе PFAQ, F₁TCNQ, F₂TCNQ, F₄TCNQ и ароматических углеводородов различного размера и топологии. Установление закономерностей строения ряда сокристаллов с переносом заряда на основе TCNQ, F₄TCNQ и MnPc. Определение основных факторов, влияющих на супрамолекулярную организацию молекул в сокристаллах.

2. Оценка механизма переноса заряда и количества переноса заряда в выше указанных системах на основе структурных данных, спектроскопических методов и прецизионных рентгеновских экспериментов в сочетании с квантово-химическими расчетами. Изучение электронной структуры, электрохимических и оптических свойств.

3. Исследование распределения теоретической статической деформационной электронной плотности сокристаллов антрацен/F₂TCNQ, тетрацен/F₂TCNQ и хризен/F₂TCNQ с целью выяснения природы нековалентных взаимодействий.

4. Исследование распределения экспериментальной статической деформационной электронной плотности в сокристалле тетрацен/ F_4TCNQ с целью выяснения природы нековалентных взаимодействий.

5. Изучение электронного строения и магнитных свойств многокомпонентных кристаллов с переносом заряда на основе $TCNQ$, F_4TCNQ и $MnPc$.

Научная новизна. Получены и охарактеризованы новые сокристаллы комплексов с переносом заряда антрацен/ $PFAQ$, тетрацен/ $PFAQ$, толуол/ F_1TCNQ , толуол/ F_2TCNQ , толуол/ F_4TCNQ , антрацен/ F_2TCNQ , тетрацен/ F_2TCNQ , хризен/ F_2TCNQ , исследованы закономерности супрамолекулярной организации донорных и акцепторных компонентов в сокристаллах, оценена величина переноса заряда. Выявлено влияние относительных размеров компонентов сокристалла, топологии молекул, взаимодействий в подсистемах акцептор-акцептор и акцептор-донор на кристаллическое строение сокристаллов.

Впервые исследовано распределение теоретической статической деформационной электронной плотности в сокристаллах антрацен/ F_2TCNQ , тетрацен/ F_2TCNQ и хризен/ F_2TCNQ , полученное с помощью квантово-химических расчётов и топологического анализа и распределение экспериментальной статической деформационной электронной плотности в сокристалле тетрацен/ F_4TCNQ , полученной с помощью топологического анализа на основе данных из прецизионного рентгеноструктурного эксперимента; исследованы межмолекулярные взаимодействия и механизм переноса заряда.

Установлено строение первых комплексов сокристаллов $MnPc \cdot 2(H_2O)$ с анион-радикалами $TCNQ^{\cdot -}$ и $F_4TCNQ^{\cdot -}$. Показано, что данные комплексы имеют необычную супрамолекулярную организацию в кристалле за счет $C-H \cdots \pi$ взаимодействий.

Установлено строение новых комплексов, полученных в результате реакции $MnPc$ с F_4TCNQ , сопровождающееся химическим превращением молекулы акцептора в новый 4-(дицианометанидо)тетрафторбензоат дианион, изучены магнитные свойства термодинамически стабильного комплекса.

Теоретическая и практическая значимость работы. Теоретическая значимость работы заключается в получении результатов фундаментального характера в области дизайна сокристаллов по изучению природы межмолекулярных взаимодействий и исследованию взаимосвязи между супрамолекулярной организацией, межмолекулярными взаимодействиями, кристаллической структурой, переносом заряда и физическими свойствами. Полученные в работе результаты исследования могут быть использованы для дизайна новых органических функциональных материалов.

Положения, выносимые на защиту

1. Молекулярная и кристаллическая структура серии новых сокристаллов комплексов с переносом заряда на основе полициклических ароматических углеводородов в качестве доноров и фторсодержащих производных $TCNQ$ и $PFAQ$ в качестве акцепторных молекул.

2. Закономерности влияния топологии донорных молекул и относительного размера донорных и акцепторных составляющих, $F \cdots F$ взаимодействий и слабых водородных связей на супрамолекулярную организацию сокристалла и величину переноса заряда.

3. Распределение экспериментальной электронной плотности в сокристалле тетрацен/ F_4TCNQ , демонстрирующее природу взаимодействий молекул в сокристалле.

4. Распределение теоретической электронной плотности в сокристаллах антрацен/ F_2TCNQ , тетрацен/ F_2TCNQ и хризен/ F_2TCNQ и природа взаимодействий молекул в сокристаллах

5. Молекулярная и кристаллическая структура продуктов реакции $MnPc$ с акцепторными молекулами $TCNQ$ и F_4TCNQ , структура комплекса $MnPc$ с 4-(дицианометанидо)тетрафторбензоат дианионом.

6. Супрамолекулярная организация сокристаллов $Mn^{III}Pc \cdot 2(H_2O)$ с анион-радикалами $TCNQ^{\cdot-}$ и $F_4TCNQ^{\cdot-}$, их магнитные свойства.

Степень достоверности результатов. Достоверность результатов проведённых исследований основана на использовании современных физических методов, в том числе рентгеноструктурного анализа монокристаллов, выполненного на современных приборах при температурах от 100 К до 293 К, и подтверждена низкими значениями факторов расходимости и результатами квантово-химических расчётов.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на IX Национальной кристаллохимической конференции (Суздаль, 2018), на научной конференции «Динамические процессы в химии элементоорганических соединений» (Казань, 2018), XXII Всероссийской конференции молодых ученых (с международным участием) (Нижний Новгород, 2019), Динамические процессы в химии элементоорганических соединений (Казань, 2020), X Национальная кристаллохимическая конференция (Приэльбрусье, 2021), IV Байкальский Материаловедческий форум (Улан-Удэ, 2022), две итоговые научные конференции Федерального исследовательского центра «Казанский Научный Центр Российской Академии Наук» (Казань, 2020 и 2022), а также были заочно представлены на научной конференции «XI International Conference on Chemistry for Young Scientists “Mendeleev 2019”» (Санкт-Петербург, 2019).

Публикации. По материалам диссертации опубликованы 6 статей в журналах, входящих в перечень ВАК РФ и тезисы 6 докладов, которые написаны в соавторстве с доктором химических наук О.Н. Катаевой, осуществлявшей руководство исследованиями, а также д.х.н. Ш.К. Латыповым, д.х.н. В.А. Альфонсовым, д.х.н. Ю.Г. Будниковой, к.х.н. К.Е. Метлушкой, коллегами из IFW Dresden V. Kataev, M. Knupfer, B. Büchner, A. Alfonsov. Основная экспериментальная работа, обсуждение результатов и выводы сделаны самим автором.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения, списка условных обозначений и сокращений, списка использованных источников и приложения. Общий объем диссертации составляет 157 страниц, включает 12 таблиц, 5 схем и 64 рисунка. Библиографический список насчитывает 261 ссылку.

Личный вклад автора. Автор диссертации самостоятельно анализировал литературные данные, принимал участие в постановке цели и задач исследования. Все экспериментальные и расчётные данные, приведенные в диссертационной работе, получены автором лично или при его непосредственном участии в процессах выполнения рентгеноструктурного анализа, проведения квантово-химических расчётов. Также личный вклад автора заключается в обсуждении

полученных результатов, формулировке научных выводов, подготовке публикаций по теме исследования и апробации результатов работы.

Работа выполнена в лаборатории дифракционных методов исследований Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» в рамках государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН. Работа проведена при финансовой поддержке гранта РНФ № 21-13-00220.

Автор искренне благодарен научному руководителю диссертационной работы д.х.н. Катаевой О.Н. за руководство, неоценимую помощь и поддержку, оказанную на всех этапах работы. Автор признателен коллективу лаборатории дифракционных методов исследований за поддержку и ценные советы. Автор выражает благодарность лаборатории МКС и в частности к.х.н. Метлушке К.Е. за синтез и кристаллизацию соединений; д.х.н. Латыпову Ш.К. за проведение квантово-химических расчётов; сотрудникам лаборатории ЭХС Хризанфоровой В.В. и Хризанфорову М.Н. за проведение экспериментов по циклической и дифференциальной импульсной вольтамперометрии; к.х.н. Файзуллину Р.Р. за помощь в исследовании распределения электронной плотности, коллегам V. Kataev, M. Knupfer, B. Büchner, Y. Krupskaya, A. Alfonsov и S. Avdoshenko из IFW Dresden за спектроскопические исследования, измерения магнитных свойств и теоретический расчёт зонной структуры соединений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность, сформулированы цель и задачи диссертационной работы, представлены научная новизна проведенных исследований, их теоретическая и практическая значимость.

В **первой главе** представлен литературный обзор, посвященный типам межмолекулярных взаимодействий и супрамолекулярной организации органических сокристаллов, а также зависимости физических свойств от переноса заряда и супрамолекулярной организации молекул в сокристаллах.

Вторая глава представляет собой экспериментальную часть, в которой приведены методы кристаллизации соединений, а также описание использованных методов исследования.

Третья глава посвящена обсуждению полученных результатов. В ней проведен анализ структур и свойств соединений, полученных широким спектром современных методов, в том числе теоретическое исследование физических свойств некоторых сокристаллов.

Комплексы полициклических ароматических углеводородов с новым акцептором - PFAQ

Были получены и исследованы кристаллы индивидуального перфторантрахинона (PFAQ) и сокристаллы комплексов с переносом заряда антрацен/PFAQ и тетрацен/PFAQ.

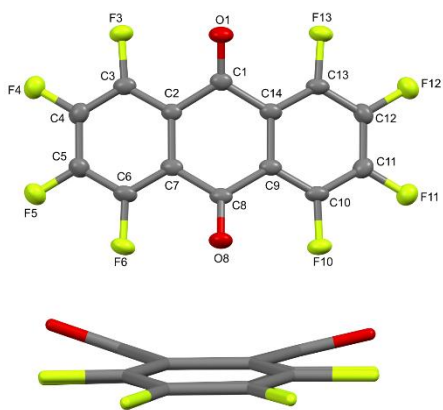


Рисунок 1. Геометрия молекулы PFAQ в кристалле в двух проекциях.

Молекула PFAQ имеет неплоскую структуру в кристалле индивидуального соединения (рис.1), вероятно, вследствие кулоновского отталкивания между соседними атомами кислорода и фтора, расстояние между которыми равно $2.649(2) - 2.677(2)$ Å. Эти внутримолекулярные взаимодействия приводят к тому, что центральное хиноновое кольцо принимает конформацию ванны: атомы углерода C1 и C8 выходят из плоскости остальных четырех атомов углерода на расстояния $0.190(3)$ и $0.259(2)$ Å, а атомы кислорода при них – на расстояния $0.449(3)$ и $0.663(3)$ Å, соответственно.

Квантово-химические расчёты методом теории функционала плотности (DFT-расчёты) показали, что в случае молекулы PFAQ наиболее энергетически выгодной является неплоская структура, наблюдаемая в кристалле. Однако разница энергий между плоской и неплоской структурой мала и равна 0.75 ккал/моль.

PFAQ с антраценом и тетраценом образует сокристаллы антрацен/PFAQ (**1**, **2**) и тетрацен/PFAQ (**3**) состава 1:1 с чередованием донорных и акцепторных молекул. В сокристаллах молекула PFAQ принимает плоскую геометрию, благоприятную для реализации плотной кристаллической упаковки и $\pi \cdots \pi$ взаимодействий.

Молекулы в стопках практически параллельны в обоих комплексах, расстояние между плоскостями, вычисленное как расстояние между центроидом центрального кольца молекулы PFAQ и плоскостью донора, лежит в интервале $3.465(3) - 3.521(3)$ Å для комплекса антрацена и $3.354(2)$ Å для комплекса тетрацена. В комплексе тетрацен/PFAQ наблюдается оптимальное для донорно-акцепторных $\pi \cdots \pi$ взаимодействий ориентация «кольцо над связью» (рис.2а), в комплексе антрацен/PFAQ наблюдается значительный сдвиг в направлении, перпендикулярном длинным осям молекул (рис.2б). Результат оптимизации геометрии димеров PFAQ-антрацен и PFAQ-тетрацен показал ориентацию по типу «кольцо над связью» для обоих димеров, что соответствует взаимной ориентации молекулы донора и акцептора в сокристалле тетрацен/PFAQ, но сильно отличается от ориентации, наблюдаемой в сокристалле антрацен/PFAQ.

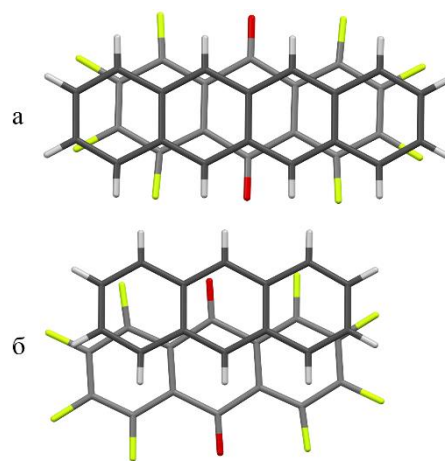


Рисунок 2. Взаимная ориентация молекул донора и акцептора в стопках в проекции на плоскость молекулы донора в сокристаллах тетрацен/PFAQ (а) и антрацен/PFAQ (б).

Таким образом, в соответствии с более сильными донорными свойствами тетрацена, имеющего более протяженную ароматическую систему по сравнению с антраценом, наблюдается более эффективное донорно-акцепторное $\pi \cdots \pi$ взаимодействие, что видно из расстояний между плоскостями донора и акцептора в кристаллах и их взаимной ориентации.

Молекулы из соседних стопок во всех соединениях связаны посредством множественных

C–H...O и C–H...F взаимодействий (рис.3). Таким образом, донорные и акцепторные молекулы образуют цепочки, перпендикулярные длинной оси молекул. В комплексе антрацен/PFAQ наблюдаются множественные акцептор-акцептор F...F взаимодействия, которые отсутствуют в комплексе тетрацен/PFAQ. Причиной этого является размер молекул доноров. Наибольший размер молекулы PFAQ составляет 10.1 Å. Размер молекулы антрацена 9.2 Å, меньше, чем акцептора, а молекулы тетрацена 11.5 Å, немного больше. Таким образом, молекула тетрацена экранирует молекулу PFAQ в кристалле, препятствуя F...F взаимодействиям.

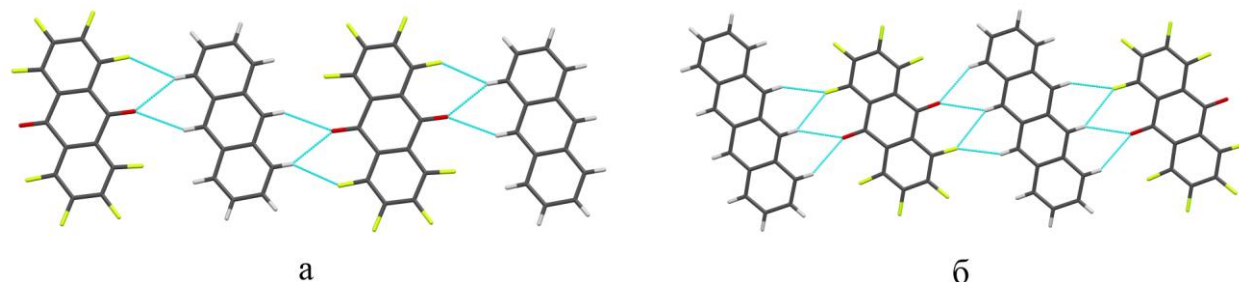


Рисунок 3. Фрагмент кристаллической упаковки соединения антрацен/PFAQ (а) и тетрацен/PFAQ (б), демонстрирующий межмолекулярные C–H...O и C–H...F взаимодействия.

Наличие акцептор-акцептор взаимодействий приводит к ёлочной кристаллической упаковке в сокристалле антрацен/PFAQ, тогда как в сокристалле тетрацен/PFAQ стопки параллельны между собой и наблюдается слоистая структура.

Таким образом, в комплексе тетрацен/PFAQ преобладают донорно-акцепторные $\pi\cdots\pi$ взаимодействия, а в комплексе антрацен/PFAQ кристаллическая упаковка является балансом множественных взаимодействий разного типа, но примерно равной энергии, что приводит к образованию полиморфов: моноклинный полиморф (1) кристаллизуется в пространственной группе $P2_1/c$, триклинный полиморф (2) – в пространственной группе $P-1$. Параметры элементарных ячеек близки по значениям, как и кристаллическое строение соединений. Основное различие между двумя полиморфами заключается во F...F взаимодействиях, которые изменяют взаимную ориентацию соседних стопок в кристаллах. В триклинном полиморфе наблюдаются трёхцентровые F...F взаимодействия, а в моноклинном полиморфе присутствуют только двухцентровые контакты. Присутствие двух полиморфов было также доказано методом дифференциальной сканирующей калориметрии.

Методом дифференциальной импульсной и циклической вольтамперометрии показано, что молекула тетрацена является более сильным донором, чем молекула антрацена. Перенос заряда подтвержден методом электронной спектроскопии: в спектрах обоих комплексов были обнаружены характерные широкие полосы переноса заряда, отсутствующие в спектрах отдельных компонентов (рис.4). Ширина запрещенной зоны для комплекса антрацен/PFAQ примерно равна 1.8 эВ, для комплекса тетрацен/PFAQ – 1.6 эВ.

Заметным отличием является отсутствие смещения полос электронного спектра антрацена в комплексе по сравнению со спектром в индивидуальном веществе, что указывает на незначительное изменение электронной структуры антрацена при образовании комплекса. В комплексе тетрацена, в свою очередь, наблюдается высокочастотный сдвиг по сравнению со спектром индивидуального соединения.

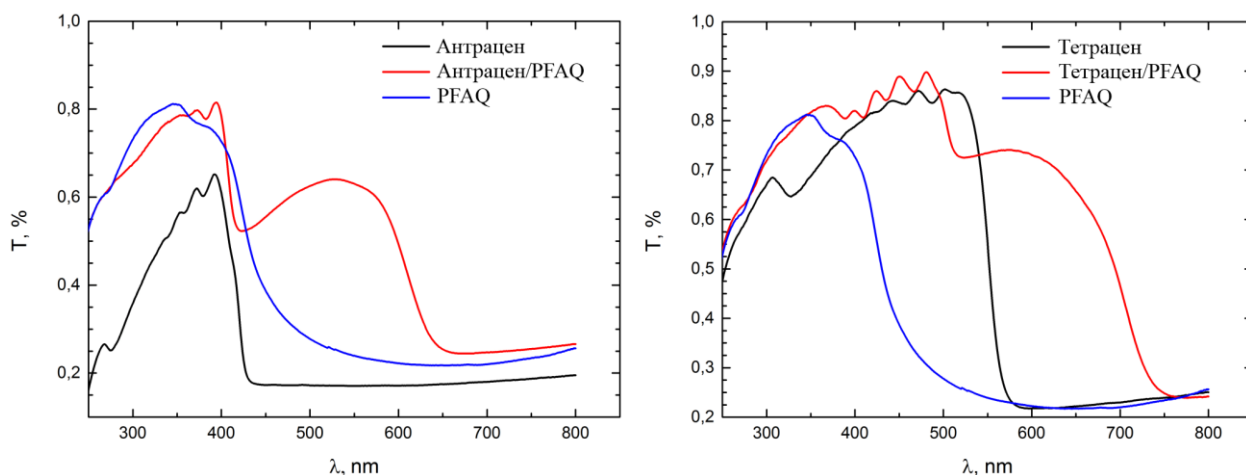


Рисунок 4. Электронные спектры пропускания соединений индивидуальных донора и акцептора и их комплексов для систем антрацен/PFAQ и тетрацен/PFAQ.

Квантово-химический расчёт в рамках теории «Атомы в Молекулах» Р. Бейдера для димеров донор-акцептор показал множественные связевые пути между каждой молекулой донора и акцептора, соответствующие $\pi \cdots \pi$ взаимодействиям, энергия которых оценена в 3.54 ккал/моль для пары антрацен-PFAQ и 5.33 ккал/моль для димера тетрацен-PFAQ. Энергия латеральных взаимодействий $C-H \cdots O$ и $C-H \cdots F$ в расчете на одну молекулу PFAQ составляет 8.97 ккал/моль для комплекса антрацен/PFAQ, что превышает энергию $\pi \cdots \pi$ взаимодействий (7.08 ккал/моль). Суммарная энергия стабилизирующих $F \cdots F$ взаимодействий составляет 6.15 ккал/моль. Таким образом, существует несколько типов межмолекулярных взаимодействий, определяющих кристаллическую упаковку комплекса антрацен/PFAQ. Для димеров тетрацен/PFAQ преобладающими являются $\pi \cdots \pi$ взаимодействия. Величина переноса заряда была оценена равной 0.08 e для комплекса тетрацен/PFAQ и 0.04 e для комплекса антрацен/PFAQ.

Сокристаллы толуол/ F_x TCNQ

Были получены сокристаллы толуол/ F_x TCNQ ($x=1, 2, 4$) (**4**, **5**, **6**) состава 1:1. Молекулы толуола образуют с молекулами акцептора F_x TCNQ смешанные стопки с чередованием донорных и акцепторных компонентов.

Поскольку толуол является очень слабым донором, $\pi \cdots \pi$ взаимодействия во всех сокристаллах малы. DFT-расчёты димеров «донор-акцептор» показали, что энергия образования комплекса не превышает 4 ккал/моль, а также были выявлены три основных супрамолекулярных мотива: при параллельной ориентации минимуму энергии соответствуют структуры, в которых фенильное кольцо толуола находится над экзоциклической или эндоциклической двойной связью акцептора; кроме того, возможна T-образная взаимная ориентация, которая стабилизируется $C-H \cdots \pi$ взаимодействиями.

Незначительная энергия $\pi \cdots \pi$ взаимодействий между донорами и акцепторами в данном ряду сокристаллов проявляется в их непараллельной организации в стопках, при этом угол между плоскостями уменьшается с увеличением акцепторной способности производных TCNQ: толуол/ F_1 TCNQ (9.4°), толуол/ F_2 TCNQ (8.9°), а в комплексе толуол/ F_4 TCNQ донорные и акцепторные молекулы практически параллельны (3.4°) (рис.5).

В комплексах монофтор- и дифторпроизводных смещение молекулы акцептора происходит в поперечном направлении, при этом оба этих комплекса имеют нерегулярную организацию донорных и акцепторных молекул в стопках с неэквивалентной взаимной ориентацией молекул, в комплексе толуол/ F_4TCNQ кольцо донора находится над экзоциклической связью акцептора, при этом две соседние с акцептором молекулы донора смещены вдоль цепи сопряжения и наблюдается эквивалентная взаимная ориентация.

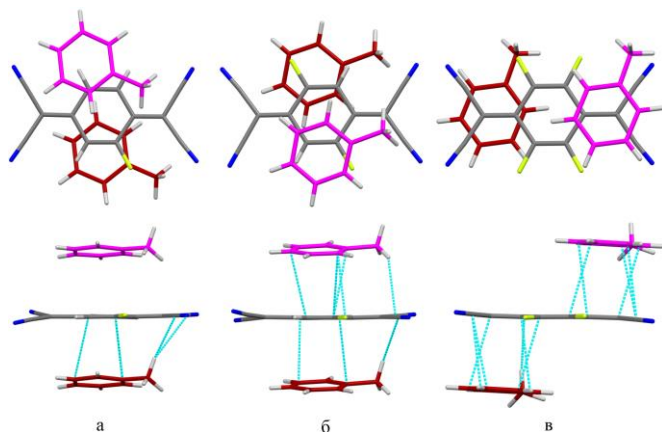


Рисунок 5. Взаимная ориентация донорных и акцепторных компонентов в двух проекциях в стопках в комплексах толуола с F_1TCNQ (а), F_2TCNQ (б) и F_4TCNQ (в). Короткие контакты в стопках показаны голубыми пунктирными линиями.

В целом взаимная ориентация донорных и акцепторных компонентов в стопках совпадает с геометрией, полученной согласно DFT-расчётам, то есть несмотря на малую энергию $\pi \cdots \pi$ взаимодействий, они вносят существенный вклад в супрамолекулярную организацию кристалла.

Кристаллическая упаковка всех сокристаллов существенно различается, что определяется наличием слабых межмолекулярных взаимодействий с участием атомов фтора и водорода, в том числе в подсистеме «акцептор-акцептор».

В сокристалле толуол/ F_1TCNQ формирование плоской супрамолекулярной организации молекул в кристалле определяется парными $C-H \cdots N$ акцептор-акцептор и донор-акцептор водородными связями.

В сокристалле толуол/ F_2TCNQ симметрично расположенные атомы фтора, а также малый размер молекулы донора способствуют диполь-дипольным межмолекулярным взаимодействиям полярных $C-F$ связей и $F \cdots F$ взаимодействиям, при этом наблюдается ёлочная упаковка в кристалле.

В сокристалле толуол/ F_4TCNQ молекула акцептора взаимодействует с другими молекулами акцептора посредством $F \cdots C$ контактов с атомом углерода циано-группы, который несет частичный положительный заряд, и слабых $F \cdots F$ взаимодействий, а также с молекулами донора посредством $C-H \cdots N$ взаимодействий. В сокристалле наблюдается чередование слоёв из молекул доноров и акцепторов.

Квантово-химический расчёт в рамках теории «Атомы в Молекулах» Р. Бейдера для геометрии димеров донор-акцептор, полученной из эксперимента, показал аттрактивные взаимодействия между молекулами донора и акцептора, энергия которых не превышает 4 ккал/моль, а величина переноса заряда лежит в пределах 0.03-0.06e.

Сокристаллы полициклических ароматических углеводородов с F_2TCNQ

Была получена серия сокристаллов антрацен/ F_2TCNQ (7), тетрацен/ F_2TCNQ (8) и хризен/ F_2TCNQ (9) с чередованием молекул донора и акцептора в стопках в стехиометрическом соотношении 1:1.

Было показано, что донорная способность молекулы увеличивается с увеличением протяженности π -системы в аценовом ряду (тетрацен по сравнению с антраценом), углеводороды зигзагообразного строения (хризен) проявляют меньшие донорные свойства (рис.6).

В случае линейных аценов супрамолекулярная организация определяется множественными $C-H \cdots N$ и $C-H \cdots F$ латеральными взаимодействиями между водородами молекул донора и циано-группой и атомами фтора молекул акцептора, причем в сокристалле антрацен/ F_2TCNQ во взаимодействии участвуют атомы водорода при атомах углерода донора в положении 2 и 3, в сокристалле тетрацен/ F_2TCNQ – в положениях 4-7 (рис.7), что объясняет взаимную ориентацию стопок в сокристаллах: в комплексе антрацена соседние стопки повернуты примерно на 100° друг относительно друга, тогда как в комплексе тетрацена стопки параллельны между собой. Латеральные взаимодействия лежат практически в одной плоскости, таким образом формируя слоистую структуру в комплексах антрацена и тетрацена.

Расстояние между молекулами донора и акцептора в стопках равно $3.473(1) \text{ \AA}$ для сокристалла антрацен/ F_2TCNQ и $3.373(5) \text{ \AA}$ для комплекса тетрацена, что согласуется с более высокой донорной способностью молекулы тетрацена по сравнению с молекулой антрацена. В стопках наблюдается сдвиг молекулы акцептора вдоль длинной и короткой оси молекулы донора для сокристаллов линейных аценов, причем в случае тетрацена – вдоль обоих направлений, по причине множественных латеральных акцептор-акцептор и донор-акцептор взаимодействий.

В сокристалле хризен/ F_2TCNQ взаимное расположение молекул донора и акцептора в стопке по типу «кольцо над связью» оптимально для донорно-акцепторных $\pi \cdots \pi$ взаимодействий (рис.8). Расстояние между донором и акцептором наименьшее в данной серии сокристаллов ($3.313(2) \text{ \AA}$), несмотря на меньшую донорную способность хризена по сравнению с тетраценом и антраценом. Таким образом, донорно-акцепторные $\pi \cdots \pi$ взаимодействия в данном сокристалле



Рисунок 6. Данные дифференциальной импульсной (красный) и циклической (черный) вольтамперометрии полициклических ароматических соединений тетрацена, антрацена и хризена, характеризующие их донорные свойства.

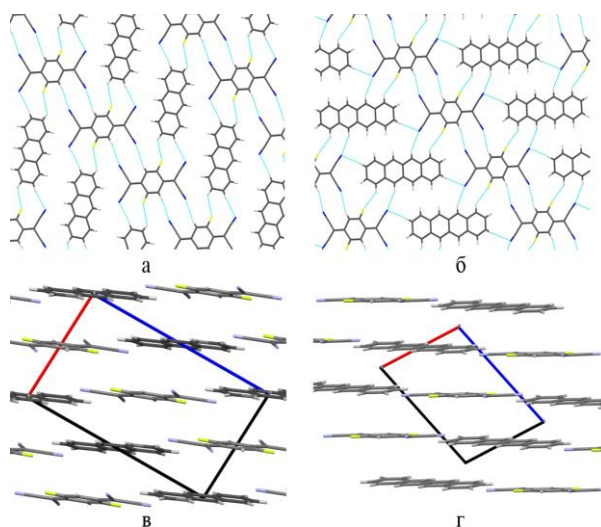


Рисунок 7. Фрагменты кристаллической упаковки, демонстрирующие слои и $C-H \cdots N$ и $C-H \cdots F$ латеральные взаимодействия в слоях в сокристаллах антрацен/ F_2TCNQ (а,в) и тетрацен/ F_2TCNQ (б,г)

доминирующие и акцептор-акцептор взаимодействия минимальны в силу размеров молекулы хризена, которая экранирует молекулу акцептора.

Энергия межмолекулярных взаимодействий в сокристаллах полициклических ароматических углеводородов с F₂TCNQ представлена в таблице 1.

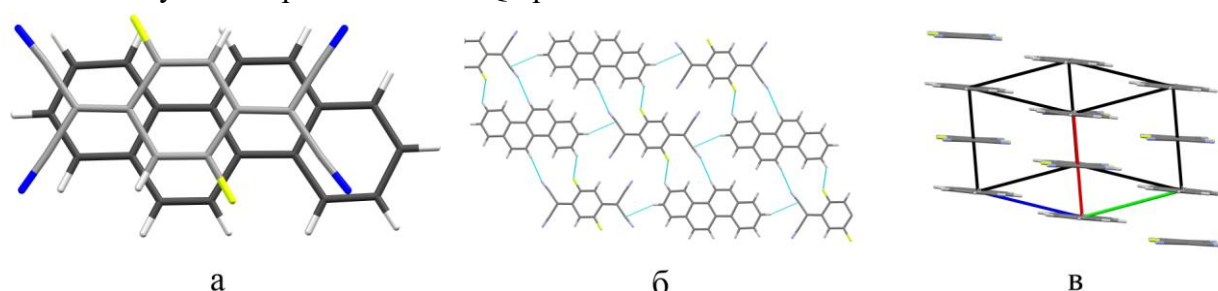


Рисунок 8. Взаимная ориентация донора и акцептора в стопке (а), межмолекулярные взаимодействия в плоскости кольца акцептора (б) и фрагмент кристаллической упаковки соединения хризен/F₂TCNQ (в).

Таблица 1. Энергия (ккал/моль) межмолекулярных взаимодействий в сокристаллах полициклических ароматических углеводородов с F₂TCNQ (взаимодействия рассчитаны для независимой части элементарной ячейки).

Антрацен/F ₂ TCNQ	Тетрацен/F ₂ TCNQ	Хризен/F ₂ TCNQ
π ⋯ π взаимодействия		
4.70	6.06	6.26
Акцептор-акцептор взаимодействия		
4.33	5.59	3.89
Донор-акцептор боковые взаимодействия		
7.38	5.62	7.32
Донор-донор взаимодействия		
2.08	4.69	6.26

Для оценки энергетического зазора ВЗМО–НСМО (ширины запрещенной зоны) в серии комплексов с F₂TCNQ для порошкового образца были сняты электронные спектры в диапазоне 0.5-4 эВ (рис.9).

Комплексы с F₂TCNQ имеют выраженные полосы переноса заряда. Наименьший максимум полосы переноса заряда расположен при примерно 0.9 эВ для комплекса тетрацен/F₂TCNQ, для комплексов антрацен/F₂TCNQ и хризен/F₂TCNQ – в районе 1.4-1.5 эВ, ширина запрещенной зоны равна примерно 0.6, 1.0 и 0.9 эВ для комплексов тетрацена, антрацена и хризена соответственно.

Были проведены DFT-расчёты зонной структуры кристаллов комплексов F₂TCNQ с антраценом, тетраценом и хризенем. Следует отметить, что оптимизированные кристаллические структуры не имеют существенных отклонений от экспериментальной геометрии. Сокристалл тетрацен/F₂TCNQ демонстрирует необычную электронную структуру вблизи уровня Ферми (рис.9). В точке Г эта система представляет собой узкозонный полупроводник, еще более необычным является то, что вершина валентной зоны смещена в точку Y, а нижние значения зоны проводимости – в точку V, и они почти вырождены, что предполагает непрямой перенос заряда. В то же время комплексы антрацен/F₂TCNQ и хризен/F₂TCNQ имеют более традиционную структуру энергетических уровней с наименьшими промежутками в точках Г и Y соответственно.

Величина переноса заряда была оценена по сдвигу частоты C≡N колебаний акцептора (рис.10), по изменению геометрии акцептора и рассчитана различными методами (таблица 2).

Разные методы оценки величины переноса заряда дают разные значения, однако большинство подходов дают больший перенос заряда для комплекса тетрацен/ F_2TCNQ .

Оценка оптимальных ориентаций донорных и акцепторных молекул, связанных $\pi \cdots \pi$ взаимодействиями, была выполнена с помощью оптимизации геометрии пар донор-акцептор. DFT-расчёт димера хризен- F_2TCNQ показал взаимную ориентацию донор-акцептор, которая совпадает с ориентацией хризена и F_2TCNQ , наблюдаемой в сокристалле. Для димеров антрацен- F_2TCNQ и тетрацен- F_2TCNQ наблюдается расхождение оптимизированной и экспериментально наблюдаемой геометрии, что показывает влияние латеральных взаимодействий.

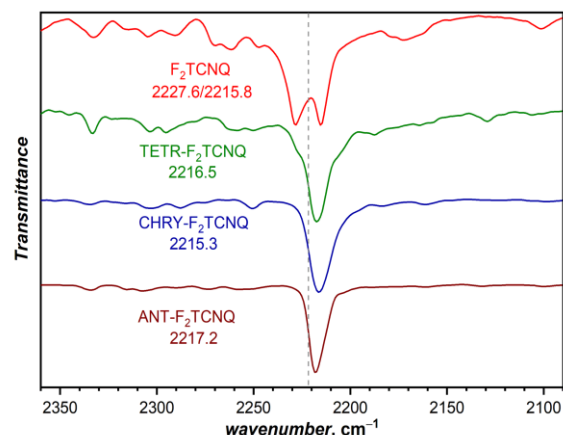
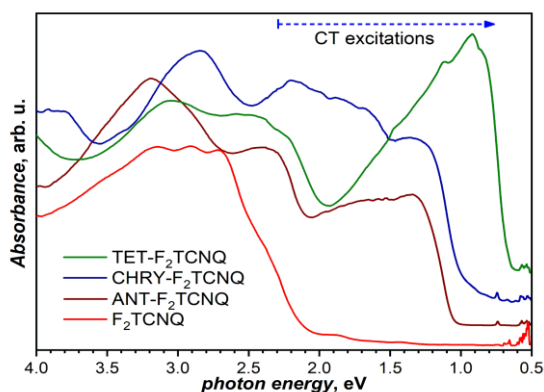


Рисунок 10. ИК спектры в диапазоне колебания связи CN F_2TCNQ и его комплексов с антраценом, тетраценом и хризеном

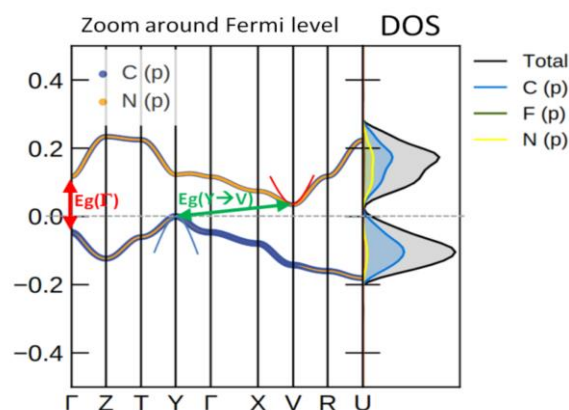


Рисунок 9. UV/VIS/NIR спектры поглощения соединений (а) зонная электронная структура и плотность электронных состояний (б) (C(p-оболочка), F(p-оболочка), N(p-оболочка)) оцененная на уровне DFT/PBE/PAW комплекса тетрацен/ F_2TCNQ .

Таблица 2. Результаты оценки величины переноса заряда (e) в сокристаллах полициклических ароматических соединений антрацена, тетрацена и хризена с F_2TCNQ .

Метод	Антрацен / F_2TCNQ	Тетрацен / F_2TCNQ	Хризен / F_2TCNQ
По геометрии акцептора	0.00	0.19	0.13
$\Delta\nu(C\equiv N)$	0.13	0.15	0.18
Заряд по Р. Бейдеру			
PAW/PBE	0.25	0.37	0.23
PAW/B3LYP	0.18	0.30	0.19
wB97X/pob-TZVP-rev2	0.24	0.30	0.30

Далее была проведена оптимизация кристаллических структур исследуемых соединений для оценки общего энергетического баланса и характера нековалентных взаимодействий с помощью программы CRYSTAL с дальнейшим топологическим анализом нековалентных взаимодействий в рамках теории Р. Бейдера. Показано, что для самого слабого донора в

сокристалле хризен/ F_2TCNQ энергия $\pi\cdots\pi$ и донор-донор взаимодействий максимальна, а акцептор-акцептор взаимодействий – минимальна в исследуемой серии сокристаллов полициклических ароматических углеводородов с F_2TCNQ (таблица 1).

Топологические свойства в критических точках связи нековалентных межмолекулярных взаимодействий в этом ряду сокристаллов указывают на то, что все контакты описываются как взаимодействия по типу закрытой оболочки. Разрежение электронной плотности при атоме водорода направлено в сторону неподеленной электронной пары атома азота соседней молекулы акцептора (рис.11), что свидетельствует о направленной электростатической природе водородных связей $C(sp^2)-H\cdots N\equiv C$. В случае $\pi\cdots\pi$ взаимодействий показано, что аккумуляция электронной плотности «сверху» и «снизу» кратных связей молекулы акцептора направлена в области разрежения электронной плотности на ароматических кольцах молекулы донора (рис 11).

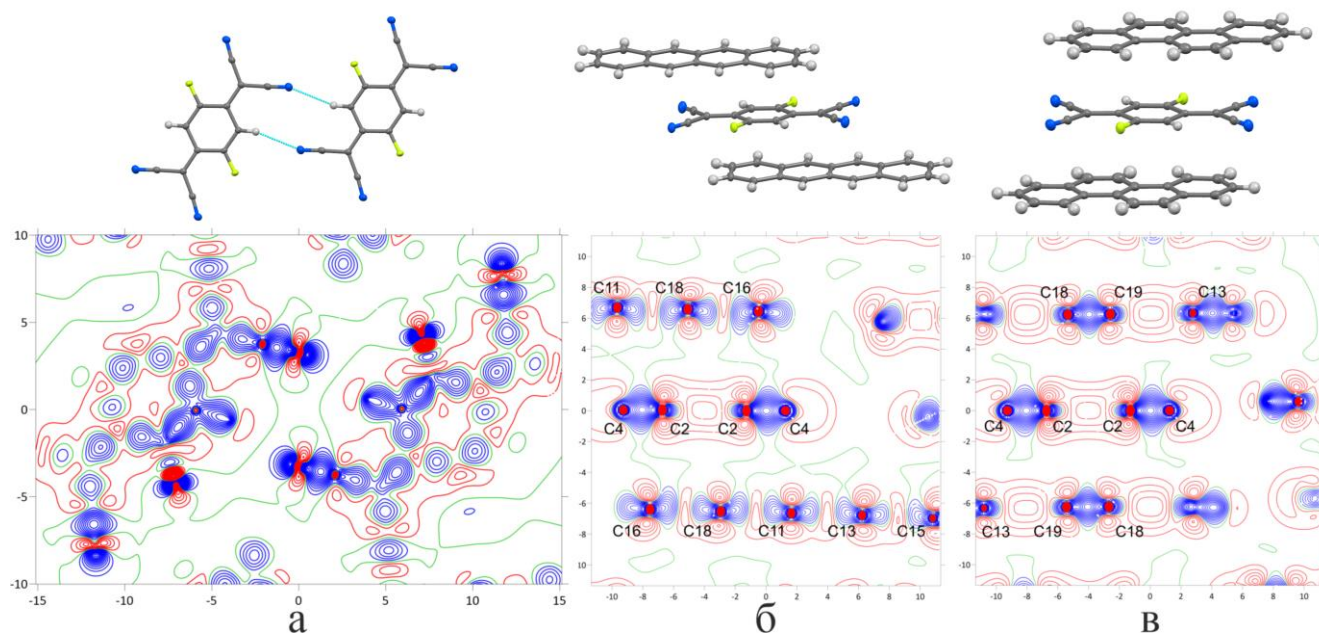


Рисунок 11. Контурные карты статической деформационной электронной плотности, демонстрирующие водородную связь (а) и $\pi\cdots\pi$ взаимодействия в сокристалле тетрацена/ F_2TCNQ (б) и в сокристалле хризен/ F_2TCNQ (в). Шаг контура равен 0.01 а.е. Положительные, нулевые и отрицательные контуры показаны синим, зеленым и красным.

С целью исследования природы взаимодействий между молекулой тетрацена и молекулой F_4TCNQ и распределения экспериментальной электронной плотности в сокристалле тетрацен/ F_4TCNQ (**10**) был проведен прецизионный рентгеноструктурный эксперимент высокого разрешения. По результатам эксперимента установлено, что распределение деформационной электронной плотности молекулы донора имеет признаки, характерные для ароматических систем, с небольшим изменением аккумуляции электронной плотности в областях ароматических связей $C-C$ в соответствии с чередованием длин связей. Молекула акцептора обладает всеми характеристиками хинона, что указывает на небольшую величину переноса заряда в сокристалле.

Как и ожидалось, относительно высокая аккумуляция электронной плотности наблюдается в областях хиноновых эндо- и экзоциклических двойных связей, а также между атомами азота и углерода тройных связей. В целом распределение электронной плотности и свойства лапласиана электронной плотности для всех ковалентных связей соответствуют взаимодействиям с обобществленной оболочкой, кроме связи $C-F$, которая имеет сильно полярный характер с

областью разрежения электронной плотности на линии связи.

Анализ приведенного градиента электронной плотности показал наличие множественных связывающих нековалентных взаимодействий: внутримолекулярные взаимодействия $C \cdots F$, $\pi \cdots \pi$ взаимодействия и слабые водородные связи $C-H \cdots F$ и $C-H \cdots N$. Энергия (на одну акцепторную молекулу) $\pi \cdots \pi$ взаимодействий оценена примерно в 11.3 ккал/моль, латеральных $C-H \cdots N$ и $C-F \cdots H$ взаимодействий – 11.4 ккал/моль, 5.1 ккал/моль соответственно. Все нековалентные взаимодействия являются взаимодействиями по типу закрытой оболочки.

Наличие переноса заряда было подтверждено методом UV/VIS/NIR спектроскопии (рис.12). В спектре сокристалла тетрацен/ F_4TCNQ наблюдаются несколько пиков поглощения при энергиях примерно равных 0.8 эВ, 1.0 эВ, 1.4 эВ, отсутствующих в спектрах индивидуальных донора и акцептора.

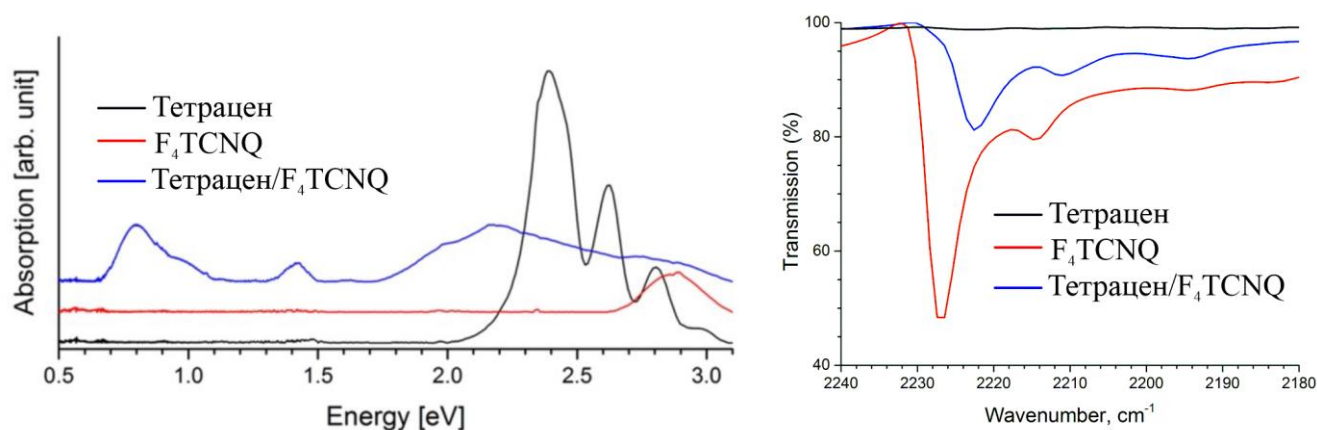


Рисунок 12. UV/VIS/NIR и ИК спектры индивидуальных соединений тетрацен (черный), F_4TCNQ (красный) и сокристалла тетрацен/ F_4TCNQ (синий).

Величина переноса заряда оценена по ИК-спектру комплекса, в котором наблюдается смещение частоты $C \equiv N$ колебаний акцептора в длинноволновую область, и равняется $0.14e$, по экспериментальному распределению электронной плотности путем интегрирования электронной плотности по объему атомных бассейнов $V(\Omega)$, из величины атомного заряда на валентной оболочке атома $q_{P_{val}}$, полученной из мультипольной модели и по изменению геометрии акцептора, и равняется $0.26e$, $0.24e$ и $0.09-0.10e$ соответственно.

Молекулярная и кристаллическая структура кристаллов на основе фталоцианина марганца $MnPc$ и $TCNQ$ и F_4TCNQ .

При смешении фталоцианина марганца и $F_4TCNQ/TCNQ$ в зависимости от растворителя были получены различные кристаллы, причём кристаллизация сопровождалась химическими превращениями как молекул донора, так и акцептора.

Кристаллизация в N-метил-2-пирролидоне (NMP) привела к двум типам кристаллов (**11**) и (**12**) (схема 1). Соединение (**11**) имеет солевую структуру, состоящую из фталоцианина марганца $Mn^{III}Pc$, координированного 4-(дицианометанидо)тетрафтор-бензоат дианионом (рис.13) и катиона $Mn^{III}Pc$, координированного двумя молекулами воды.

В независимой части элементарной ячейки присутствуют еще 5 молекул NMP. Геометрия акцепторного лиганда указывает на его преобразование из исходной хиноновой структуры в ароматический бензольный фрагмент. Соседние фталоцианиновые фрагменты анионов связаны $\pi \cdots \pi$ взаимодействиями, $C-H \cdots N$ и $C-H \cdots \pi$ взаимодействиями, анион и катион связаны $C-H \cdots O$, $H \cdots H$ и $\pi \cdots \pi$ взаимодействиями, одна молекула растворителя образует очень слабую координационную связь с ионом Mn (расстояние $Mn \cdots O$ равно 2.611(8) Å), препятствуя аксиальной координации иона Mn^{III} молекулой воды.

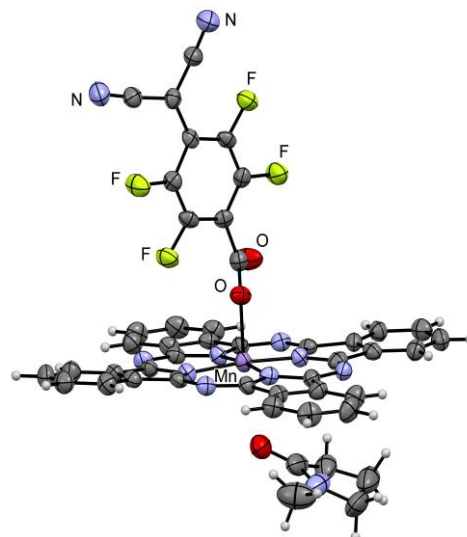


Рисунок 13. Молекулярная структура аниона комплекса (11).

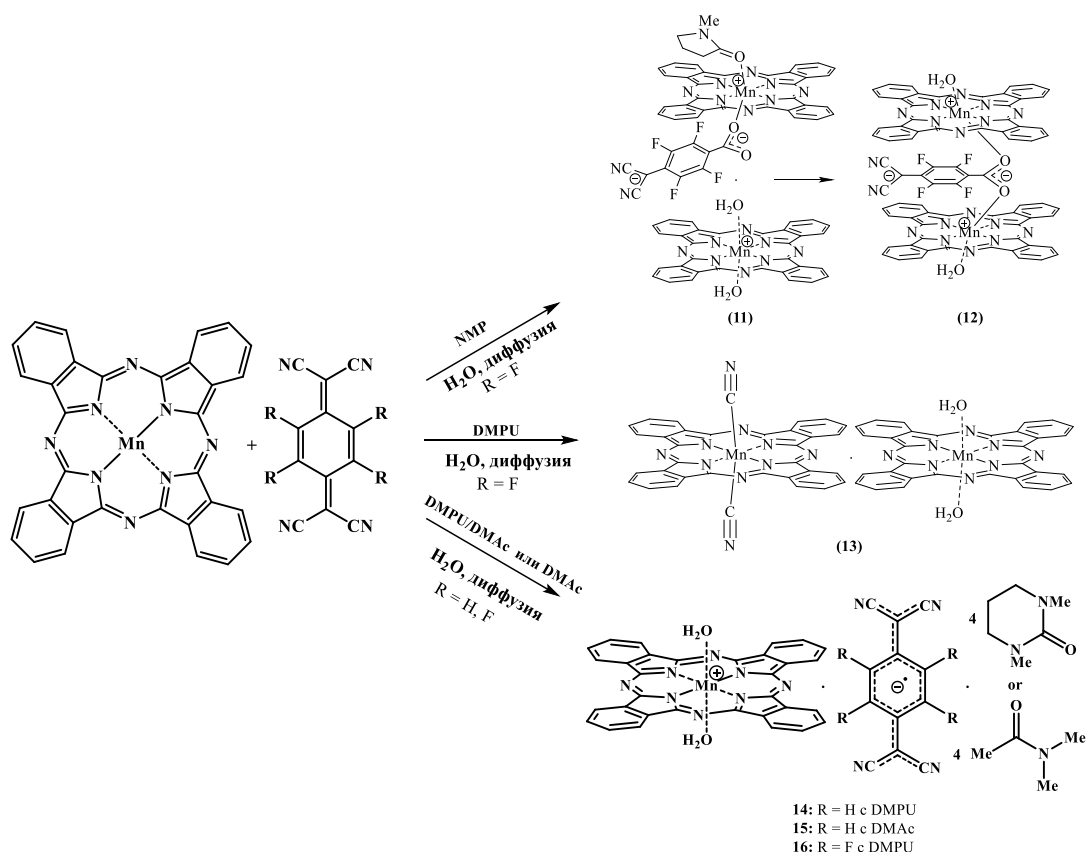


Схема 1. Реакция фталоцианина марганца $MnPc$ с $TCNQ$ и F_4TCNQ .

Соединение (12) представляет собой комплекс, состоящий из двух фрагментов $Mn^{III}Pc$, каждый из которых координирован молекулой воды в одном аксиальном положении, а между собой соединены мостиковым 4-(дицианометанидо)тетрафторбензоат дианионом. В независимой части элементарной ячейки также находятся четыре молекулы растворителя NMP и одна молекулы воды.

Молекула акцептора соединяет два фталоцианиновых фрагмента Mn^{III} , причем все три

ароматических фрагмента почти параллельны. Два фталоцианиновых фрагмента в кристалле (**12**) имеют практически оптимальную для эффективного взаимодействия ориентацию по типу «кольцо над связью» (рис. 14а), наименьший торсионный угол N-Mn-Mn-N равен $42.5(3)^\circ$. Таким образом, полученный комплекс подтверждает, что 4-(дицианометанидо)тетрафторбензоатный лиганд можно использовать в качестве хорошего мостикового звена для конструирования одномерных координационных полимеров, состоящих из параллельных ароматических фрагментов.

Сольватные молекулы посредством водородных связей участвуют в образовании супрамолекулярных 1D цепочек (рис. 14б). Соседние цепочки взаимопроникают друг в друга из-за чередующейся ориентации мостиковых дианионов в цепочке и множественных C-H...F взаимодействий.

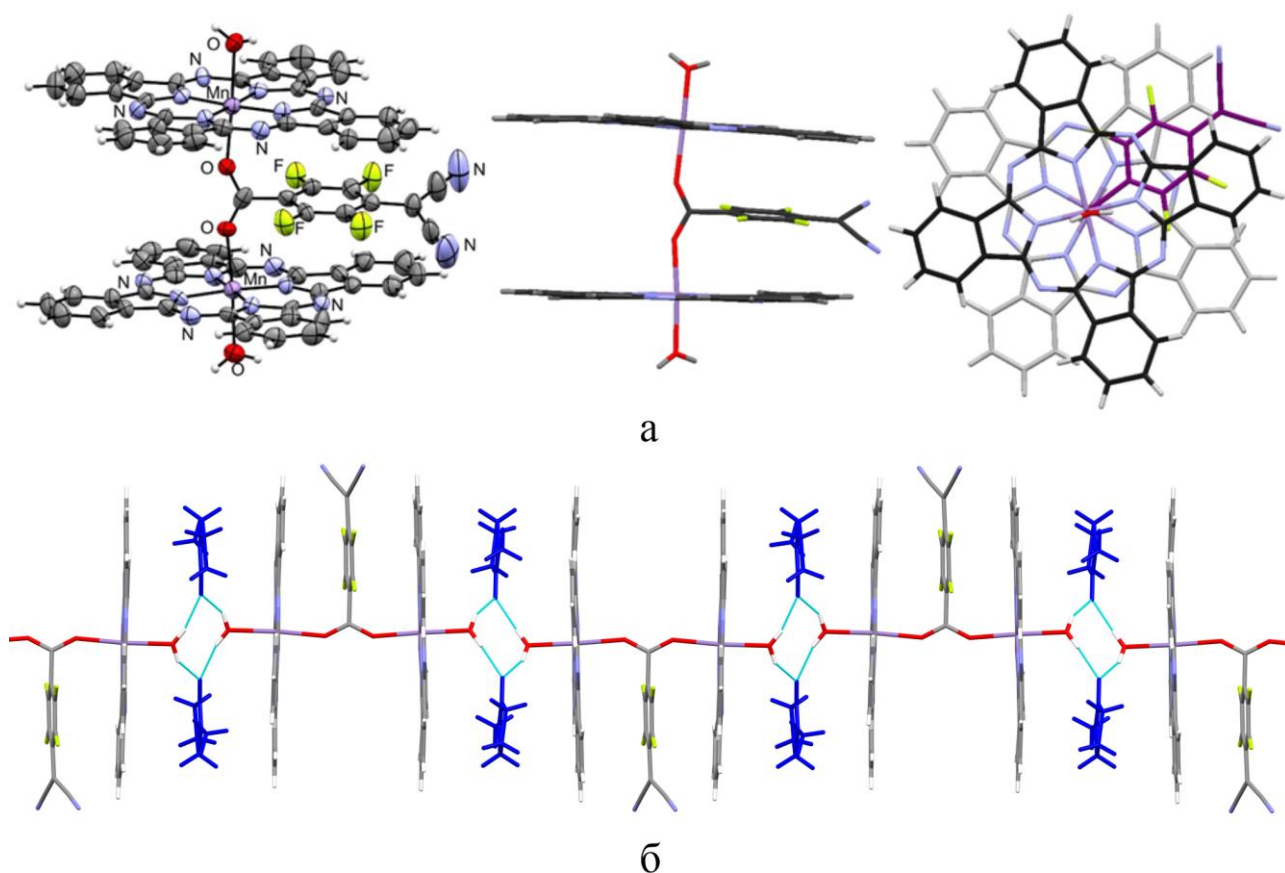


Рисунок 14. Молекулярная (а) и супрамолекулярная структура комплекса (**12**) (б). Растворители показаны синими, водородные связи показаны голубыми линиями.

Таким образом, соединения (**11**) и (**12**) образуются при взаимодействии MnPc и F₄TCNQ в соотношении 2:1 и приводят к образованию комплексов Mn^{III}. Комплекс (**12**) термодинамически более устойчив. Комплекс (**11**) превращается во второй тип (**12**) при длительном стоянии или нагреве.

Косвенным доказательством процесса замещения двух циано-групп при превращении F₄TCNQ в 4-(дицианометанидо)тетрафторбензоат дианион является образование комплекса (**13**), полученного в результате реакции MnPc и F₄TCNQ в 1,3-Диметил-3,4,5,6-тетрагидро-2(1H)-пиримидиноне (DMPU).

В ходе реакции между $Mn^{II}Pc$ и TCNQ или F_4TCNQ в смеси 1:1 растворителей DMPU и N,N-диметилацетамид (DMAc) или самого DMAc были получены 2 комплекса с одноэлектронным переносом заряда, которые состоят из фталоцианина марганца $Mn^{III}Pc \cdot 2H_2O$, координированного водой и анион-радикалов $TCNQ^{\cdot-}$ (**14**, **15**) или $F_4TCNQ^{\cdot-}$ (**16**) каждый в стехиометрическом соотношении 1:1. Это первые сокристаллы фталоцианина металла с TCNQ и его производными.

Координированные молекулы воды препятствуют $\pi \cdots \pi$ взаимодействиям фталоцианинов. В комплексах реализуются C–H $\cdots \pi$ взаимодействия с близкой к ортогональной взаимной ориентацией молекул донора и акцептора. Несмотря на похожее расположение, в двух кристаллах есть существенные различия, связанные с межмолекулярными взаимодействиями с участием атомов фтора.

Молекула $TCNQ^{\cdot-}$ в кристалле (**14**) плоская и расположена ортогонально фталоцианиновым фрагментам катионов $Mn^{III}Pc \cdot 2H_2O$. Угол между среднеквадратичной плоскостью $MnPc$ и кольца молекулы TCNQ равен $90.5(1)^\circ$. При этом взаимодействия реализуются между периферическими атомами водорода фталоцианина марганца и областями $TCNQ^{\cdot-}$, где накапливается максимальная электронная плотность. В кристалле (**16**) наблюдаются множественные контакты между атомами фтора и периферическими атомами углерода катионов $Mn^{III}Pc \cdot 2H_2O$, а также C–H $\cdots \pi$ взаимодействий с π -системой цианогрупп. В результате цианогруппы в анионе $F_4TCNQ^{\cdot-}$ выходят из плоскости кольца, угол между среднеквадратичной плоскостью кольца $F_4TCNQ^{\cdot-}$ и плоскостью дицианометанидной группы равен $14.6(2)^\circ$. В кристалле (**16**) двугранный угол между среднеквадратичной плоскостью кольца $F_4TCNQ^{\cdot-}$ и плоскостью фталоцианинового фрагмента $MnPc$ равен $62.3(1)^\circ$. Следует отметить, что аналогичная кристаллическая структура наблюдается в кристалле (**15**), который является сольватом DMAc. Таким образом, следует, что вышеописанное расположение ионов в сокристаллах $MnPc \cdot 2H_2O/TCNQ^{\cdot-}$ воспроизводится независимо от растворителя.

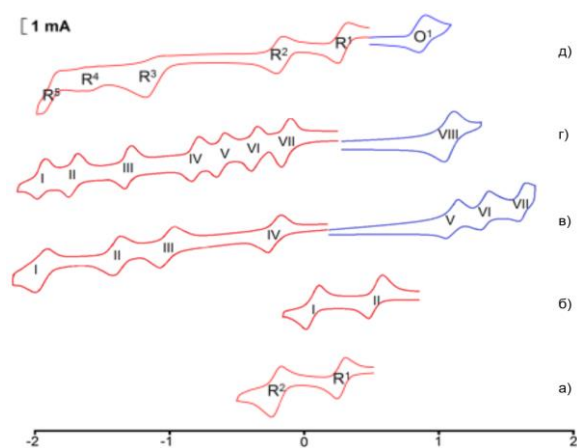


Рисунок 15. Циклические вольтамперограммы TCNQ (а), F_4TCNQ (б), $MnPc$ (в), комплекс (**12**) (г), комплекс (**14**) (д).

Нами были изучены твердотельные электрохимические и магнитные свойства соединений (**12**) и (**14**). Для обоих образцов были обнаружены необычные окислительно-восстановительные свойства, которые значительно отличаются от свойств исходных соединений $Mn^{II}Pc$, TCNQ и F_4TCNQ (рис.15). Соединение (**12**) способно обратимо принимать 7 электронов и отдавать один электрон, соединение (**14**) способно обратимо принять 5 электронов и отдать один электрон.

Для исследования магнитных свойств комплексов (**12**) и (**14**) были проведены измерения статической намагниченности M и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

Анализ температурной зависимости магнитной восприимчивости (рис.16) показал, что в

результате переноса заряда в комплексах (12) и (14) происходит изменение степени окисления с Mn^{II} на Mn^{III} , что приводит к увеличению значения спина от $S = 3/2$ до $S = 2$ и соответствующему увеличению магнитного момента иона металла. Кроме того, мостиковый 4-(дицианометанидо)тетрафторбензоат дианион в комплексе (12) обеспечивает путь антиферромагнитного взаимодействия между двумя ионами Mn^{III} в молекуле димера.

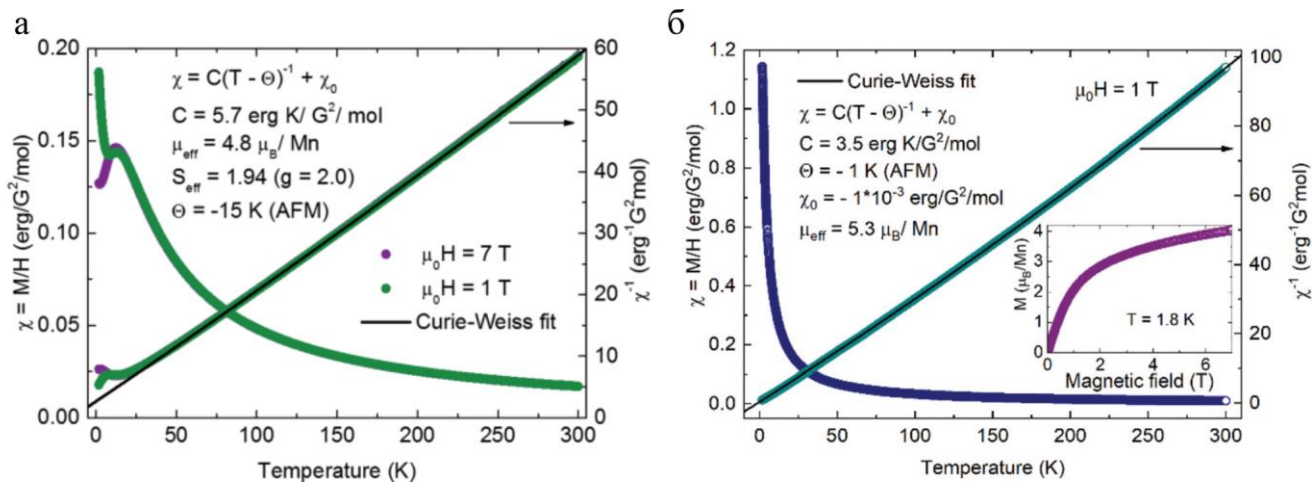


Рисунок 16. Температурная зависимость статической магнитной восприимчивости $\chi(T) = M(T)/H$ и соответствующей обратной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$ комплекса (12) (а) и комплекса (14) (б). Сплошная черная линия представляет собой аппроксимацию экспериментальных данных закону Кюри–Вейсса. Фиолетовые точки в (а) относятся к вкладу непрореагировавших молекул $Mn^{II}Pc$. Вставка в (б) – зависимость статической намагниченности M от магнитного поля при $T = 1.8$ К.

ЭПР спектроскопия комплексов (12) и (14) при температуре $T = 20$ К подтвердила образование комплексов иона марганца Mn^{III} и наличие анион-радикала для комплекса (14). Набор резонансных ветвей, расщепленных в нулевом поле для комплекса (12), соответствуют высокоспиновому состоянию $S=2$ иона Mn^{III} (рис.17а), резонансные ветви 1 и 2 (рис.17б) представляют собой типичный спектр ЭПР спиновой системы с $S=2$ с большой отрицательной одноосной магнитной анизотропией при параллельной ориентации к внешнему магнитному полю, где линия 2 имеет термоактивационную природу, линия 3 относится к анион-радикалу с $S=1/2$.

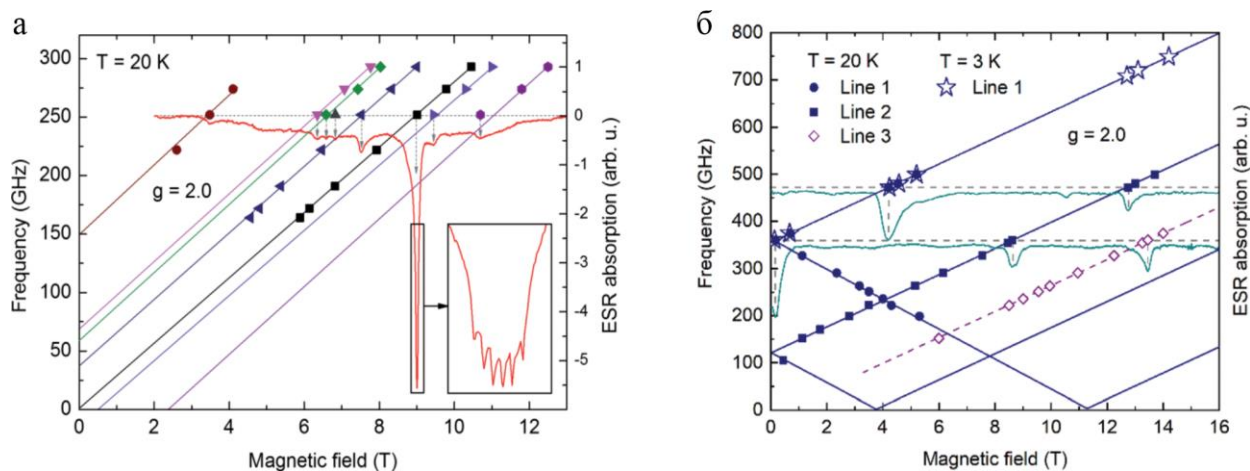
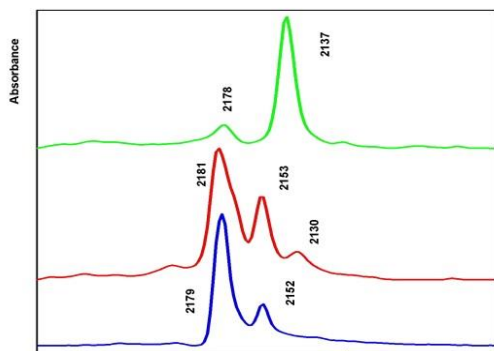


Рисунок 17. Диаграмма зависимости частоты от резонансного магнитного поля и спектр ЭПР, измеренные при $T=20$ К (а): комплекс (12), частота возбуждения 252 ГГц (красная линия) (б): комплекс (14), частоты возбуждения 360 и 472 ГГц (синяя и бирюзовая линии). Прямые линии (резонансные ветви) представляют собой линейную экстраполяцию экспериментальных данных.

Перенос одного электрона в комплексах (14), (15) и (16) также подтверждается ИК-спектроскопией.



² Рисунок 18. ИК-спектр сокристаллов $Mn^{III}Pc \cdot 2H_2O/TCNQ^{\bullet-}$ и $Mn^{III}Pc \cdot 2H_2O/F_4TCNQ^{\bullet-}$ в области колебаний цианогруппы ((14), (15), (16) снизу вверх).

Полосы $\nu(C\equiv N)$ в спектрах кристалла (14) и (15) очень похожи (рис.18), что соответствует их сходной кристаллической структуре. Частоты $\nu(C\equiv N)$ во всех кристаллах хорошо согласуются со спектрами солей комплексов с переносом заряда с анионами $TCNQ^{\bullet-}$ и $F_4TCNQ^{\bullet-}$, в которых окислительно-восстановительное состояние $TCNQ$ или F_4TCNQ определено однозначно.

Величина переноса заряда оценена по изменению геометрии молекулы акцептора и составила 0.90(6)–1.65(6) e.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлена структура ряда новых сокристаллов с переносом заряда, полученных на основе ароматических углеводородов (толуола, антрацена, тетрацена, хризена) и фторзамещенных производных тетрацианохинодиметана (F_xTCNQ , $x = 1, 2, 4$), а также перфторантрахинона (PFAQ). Показано, что молекулы донора и акцептора в сокристаллах образуют чередующиеся стопки, при этом величина переноса заряда в данных системах равна 0.04-0.30 e. Супрамолекулярная организация кристаллов в большей степени зависит от относительных размеров используемых компонентов, а не от их донорной и акцепторной способности:

- в случае превосходящих размеров донорных молекул (тетрацен/PFAQ, хризен/ F_2TCNQ) относительная ориентация молекул в стопках определяется $\pi \cdots \pi$ взаимодействиями и соответствует оптимальной для них структуре в стопках «кольцо над связью»;

- в кристаллах, в которых размеры молекул донора меньше, чем размеры молекул акцептора (толуол/ F_xTCNQ ($x = 1, 2, 4$), антрацен/ F_2TCNQ) доминируют латеральные акцептор-акцептор взаимодействия, влияющие на относительную ориентацию компонентов в стопках, при этом кристаллическая структура зависит от числа атомов фтора.

- при соизмеримых размерах молекул донора и акцептора (антрацен/PFAQ) реализуются множественные латеральные взаимодействия, которые приводят к появлению полиморфных сокристаллов, различающихся типом $F \cdots F$ контактов.

2. На основе анализа распределения теоретической и экспериментальной статической деформационной электронной плотности в сокристаллах антрацен/ F_2TCNQ , тетрацен/ F_2TCNQ , хризен/ F_2TCNQ и тетрацен/ F_4TCNQ показано, что направленность латеральных взаимодействий определяется взаимодействиями неподелённых электронных пар атомов азота и фтора с областями разрежения электронной плотности на атомах водорода. Распределение деформационной электронной плотности на эндо- и экзоциклических $C=C$ и $C\equiv N$ связях молекулы акцептора

соответствует $\pi \cdots \pi$ взаимодействиям по типу «ключ-замок»: области положительной и отрицательной деформационной электронной плотности направлены друг на друга.

3. Показано, что при взаимодействии фталоцианина марганца(II) с тетрацианохинодиметаном и его перфторированным производным образуются комплексы, в которых ион марганца имеет степень окисления III, и находится в высокоспиновом состоянии $S = 2$:

- при использовании в качестве среды N,N-диметилацетамида или его смеси с 1,3-диметил-3,4,5,6-тетрагидро-2(1H)-пиримидиноном впервые были получены сокристаллы диаквафталоцианина марганца ($Mn^{III}Pc \cdot 2H_2O$) с анион-радикалами тетрацианохинодиметанов $TCNQ^{\cdot -}$ и $F_4TCNQ^{\cdot -}$ состава 1:1 за счёт переноса одного электрона. Их супрамолекулярная организация определяется C–H $\cdots\pi$ взаимодействиями, при этом наблюдается близкая к ортогональной взаимная ориентации катионов и анионов.

- при использовании N-метил-2-пирролидона происходит образование нового 4-(дицианометанидо)тетрафторбензоат дианиона с переносом двух электронов и последовательная кристаллизация комплекса состава 2:1 с ортогональной монодентатной координацией дианиона с ионом марганца, и термодинамически стабильного димерного комплекса с параллельной ориентацией двух фталоцианиновых фрагментов и дианиона тетрафторбензоата, являющегося мостиковым и обеспечивающим антиферромагнитное взаимодействие между ионами марганца.

Перспективы дальнейшей разработки темы. Выявленные в результате работы закономерности, а именно: зависимости между топологией молекул, межмолекулярными взаимодействиями и их природой, супрамолекулярной организацией молекул, величиной переноса заряда и физическими свойствами сокристаллов на основе ароматических органических и металлсодержащих соединений и хиноновых производных, предоставляют фундаментальные знания о связи структура-свойства. Полученные результаты показывают, с одной стороны, возможности расширения границ применения сокристаллов, а с другой стороны, позволяют сделать осознанный выбор донорных и акцепторных молекул для целенаправленного дизайна материалов на основе сокристаллов с оптимальными свойствами.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Kataeva, O. Electron Transfer and Unusual Chemical Transformations of F_4 -TCNQ in a Reaction with Mn-Phthalocyanine / O. Kataeva, K. Metlushka, **K. Ivshin**, A. Kiiamov, V. Alfonsov, M. Khrizanforov, Y. Budnikova, O. Sinyashin, Y. Krupskaya, V. Kataev, B. Büchner, M. Knupfer // *Eur J Inorg Chem.* – 2018. – Vol. 2018. – № 28. – P. 3344-3353.
2. Kataeva, O. An unusual donor–acceptor system $Mn^{II}Pc$ -TCNQ/ F_4 -TCNQ and the properties of the mixed single crystals of metal phthalocyanines with organic acceptor molecules / O. Kataeva, K. Metlushka, **K. Ivshin**, K. Nikitina, V. Alfonsov, A. Vandyukov, M. Khrizanforov, Y. Budnikova, O. Sinyashin, Y. Krupskaya, V. Kataev, B. Büchner, M. Knupfer // *Dalton Trans.* – 2019. – Vol. 48. – № 46. – P. 17252-17257.
3. Kataeva, O. Charge-Transfer Complexes of Linear Acenes with a New Acceptor Perfluoroanthraquinone. The Interplay of Charge-Transfer and F \cdots F Interactions / O. Kataeva, **K. Ivshin**, K. Metlushka, S. Latypov, K. Nikitina, D. Zakharychev, A. Laskin, V. Alfonsov, O. Sinyashin, E. Mgeladze, A. Jäger, Y. Krupskaya, B. Büchner, M. Knupfer // *Crystal Growth & Design.* – 2019. – Vol. 19. – № 9. – P. 5123-5131.

4. Kataeva, O. Understanding Intermolecular Interactions in a Tetracene–F₄TCNQ Cocrystal via Its Electron Density Distribution and Topology / O. Kataeva, M. Nohr, **K. Ivshin**, S. Hampel, B. Büchner, M. Knupfer // *Crystal Growth & Design*. – 2021. – Vol. 21. – № 1. – P. 471-481.
5. Kataeva, O. New Charge Transfer Cocrystals of F₂TCNQ with Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Acceptor–Acceptor Interactions and Their Contribution to Supramolecular Arrangement and Charge Transfer / O. Kataeva, **K. Ivshin**, K. Metlushka, K. Nikitina, V. Khrizanforova, Y. Budnikova, R.R. Fayzullin, S. Latypov, S. Schiemenz, M. Bretschneider, A. Popov, S. Avdoshenko, Y. Krupskaya, B. Büchner, M. Knupfer // *Crystal Growth & Design*. – 2022. – Vol. 22. – New Charge Transfer Cocrystals of F₂TCNQ with Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. – № 1. – P. 751-762.
6. **Ившин, К.А.** Нековалентные взаимодействия в слабых донорно-акцепторных системах на основе толуола и производных тетрацианохинодиметана // К.А. Ившин, А.П. Федонин, Р.Г. Зиннатуллин, К.Е. Метлушка, Ш.К. Латыпов, О.Н. Катаева // *Журнал общей химии*. – 2022 – Т.92. – С. 1826-1834.
7. **Ившин, К.А.** Новые комплексы с переносом заряда на основе фталоцианина марганца / К.А. Ившин, О.Н. Катаева, К.Е. Метлушка, В.А. Альфонсов, М.Н. Хризанфоров, Ю.Г. Будникова, О.Г. Сияшин, Ю. Крупская, В. Катаев, Б. Бюхнер, М. Кнупфер // Тезисы IX Национальной кристаллохимической конференции. Суздаль, 4–8 июня, 2018. – С. 150.
8. **Ivshin, K.A.** Charge transfer complexes of linear acenes with a new acceptor perfluoroanthraquinone. the interplay of charge transfer and F···F interaction / O. Kataeva, K. Ivshin, K. metlushka, S. Latypov, K. Nikitina, D. Zakharychev, A. Laskin, V. Alfonsov, O. Sinyashin, E. Mgeladze, A. Jager, Y. Krupskaya, B. Buchner, M. Knupfer // Book of abstracts XI International Conference on Chemistry for Young Scientists. Saint-Peterburg, 09-13 сентября, 2019. – С. 270.
9. **Ivshin, K.** Understanding intermolecular interactions in co-crystal of tetracene-F₄TCNQ via electron density distribution and its topology / K. Ivshin, O. Kataeva, M. Nohr, S. Hampel, B. Buchner, M. Knupfer // Тезисы докладов II Научная конференция "Динамические процессы в химии элементоорганических соединений", посвященная 75-летию ИОФХ им. А.Е. Арбузова и Казанского научного центра РАН. Казань, 11-13 ноября, 2020. – С. 56.
10. **Ившин, К.** Исследование межмолекулярных взаимодействий в сокристалле тетрацен-F₄TCNQ посредством топологического анализа распределения экспериментальной электронной плотности / К. Ившин, О. Катаева, М. Нор, С. Хампел, Б. Бюхнер, М. Кнупфер // Тезисы X Национальной кристаллохимической конференции. Приэльбрусье, 5–9 июля, 2021. – С. 142.
11. **Ившин, К.** Новые комплексы с переносом заряда на основе полициклических ароматических углеводородов и F_xTCNQ (X=2,4) / К. Ившин, К. Метлушка, Р. Зиннатуллин, К. Никитина, Ю. Крупская, М. Кнупфер, О. Катаева // Тезисы X Национальной кристаллохимической конференции. Приэльбрусье, 5–9 июля, 2021. – С. 140-141.
12. **Ившин, К.** Новые комплексы с переносом заряда на основе ароматических полициклических углеводородов и F₂TCNQ: акцептор-акцептор взаимодействия и их вклад в супрамолекулярную организацию и перенос заряда / К.А. Ившин, О.Н. Катаева, К.Е. Метлушка, К.А. Никитина, В.В. Хризанфорова, Ю.Г. Будникова, Р.Р. Файзуллин, Ш.К. Латыпов, М. Кнупфер // Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием «IV Байкальских материаловедческий форум». Улан-Удэ – оз. Байкал, 01-07 июля, 2022. – С.85.