

**Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова –
обособленное структурное подразделение Федерального
государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный
исследовательский центр
«Казанский научный центр Российской академии наук»**

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**

1.4.4. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук
Катаева Ольга Николаевна

Казань – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	12
1.1. Введение	12
1.2. Взаимодействия в сокристаллах	13
1.3. Структура и свойства сокристаллов	17
1.4. Перенос заряда	22
1.5. Оценка величины переноса заряда	24
1.6. Применение КПЗ	28
1.7. Многофункциональные материалы	30
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	32
2.1. Кристаллизация исследованных соединений	32
2.2. Рентгеноструктурное исследование	35
2.3. Мультипольное уточнение	41
2.4. Квантовохимические расчеты и топологический анализ	43
2.5. Дифференциально сканирующая калориметрия	45
2.6. Дифференциальная импульсная и циклическая вольтамперометрия	45
2.7. Спектроскопические исследования	46
2.8. Магнитные измерения.....	47
2.9. Порошковая дифракция	47
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ	48
3.1. Сокристаллы антрацена и тетрацена с PFAQ	48
3.1.1. Кристаллическая структура молекулы PFAQ	48
3.1.2. Кристаллическая структура сокристаллов антрацен/PFAQ и тетрацен/PFAQ.	49
3.1.3. Термохимическая стабильность, донорные свойства антрацена и тетрацена и оценка величины переноса заряда в сокристаллах антрацен/PFAQ и тетрацен/PFAQ.	54
3.1.4. Выводы	58
3.2. Сокристаллы толуола с фторзамещенными производными тетрацианохинодимера.....	59

3.2.1. Кристаллическая и молекулярная структура сокристаллов на основе толуола и фторпроизводных тетрацианохинодимера F_xTCNQ ($x = 1, 2, 4$)... 59	59
3.2.2. Оценка величины переноса заряда в сокристаллах толуол/ F_xTCNQ ($x = 1, 2, 4$) 64	64
3.3. Молекулярная и кристаллическая структура и природа взаимодействий в сокристаллах полициклических ароматических углеводородов с F_xTCNQ 66	66
3.3.1. Супрамолекулярная организация сокристаллов на основе полициклических ароматических углеводородов антрацена, тетрацена и хризена и F_2TCNQ 67	67
3.3.2. Донорные свойства и оценка величины переноса заряда в сокристаллах на основе полициклических ароматических углеводородов антрацена, тетрацена и хризена с F_2TCNQ 71	71
3.3.4. Квантово-химическое исследование и топологический анализ электронной плотности нековалентных взаимодействий в сокристаллах полициклических ароматических углеводородов с F_2TCNQ 75	75
3.3.5. Квантово-химическое исследование и топологический анализ экспериментальной электронной плотности сокристалла тетрацен/ F_4TCNQ ... 86	86
3.3.6. Оценка величины переноса заряда..... 100	100
3.3.5. Выводы..... 104	104
3.4. Молекулярная и кристаллическая структура сокристаллов $MnPc$ с $TCNQ$ и F_4TCNQ 106	106
3.4.1. Молекулярная структура продуктов реакции $MnPc$ с F_4TCNQ , содержащих 4-(дицианометанидо)тетрафторбензоат дианион..... 106	106
3.4.2. Кристаллическая и молекулярная структура сокристаллов $Mn^{III}Pc \cdot 2H_2O/TCNQ^{\bullet-}$ и $Mn^{III}Pc \cdot 2H_2O/F_4TCNQ^{\bullet-}$ 111	111
3.4.3. Физические свойства и оценка величины переноса заряда в соединениях на основе $MnPc$, $TCNQ$ и F_4TCNQ 113	113
3.4.4. Выводы..... 121	121
ЗАКЛЮЧЕНИЕ..... 123	123
СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ 125	125
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ 126	126
Приложение..... 154	154

ВВЕДЕНИЕ

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 сокристаллы (или многокомпонентные кристаллы) комплексов с переносом заряда. В результате объединения донорных и акцепторных молекул в одном кристалле можно получить функциональные свойства, не характерные для кристаллов отдельных компонентов. Использование же металлсодержащих соединений в качестве донорных или акцепторных составляющих в сокристаллах обеспечивает многофункциональность полученных молекулярных материалов. 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 традиционными 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.

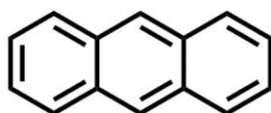
Таким образом, необходимы более глубокие исследования природы нековалентных взаимодействий, их силы и направленности; механизмов переноса заряда в сокристаллах и факторов, определяющих подвижность носителей заряда; взаимосвязи между межмолекулярными взаимодействиями, кристаллической упаковкой и физическими свойствами соединения. Решение этих проблем является **актуальной задачей**, которая обеспечит рациональный дизайн многокомпонентных кристаллов с заданными свойствами.

Объекты и методы исследования.

Выбор донорных и акцепторных составляющих предоставил возможность получить сокристаллы комплексов с разной 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 металлосодержащих полициклических ароматических соединений. Структуры молекул представлены на рисунке 1.

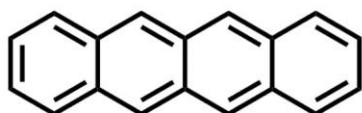
В качестве акцепторных соединений использовались как широко известные хиноновые молекулы тетрацианохинодиметан (TCNQ) и его монофтор-, дифтор- и тетрафторзамещенные производные (F_1 TCNQ, F_2 TCNQ и F_4 TCNQ, соответственно), так и совершенно новый акцептор: октафторантрахинон (PFAQ).

Доноры

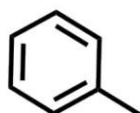
Антрацен



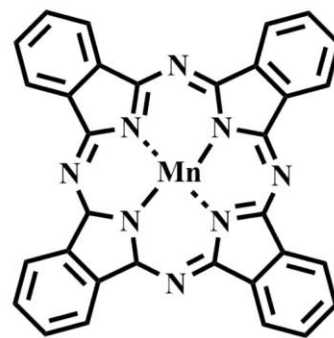
Хризен



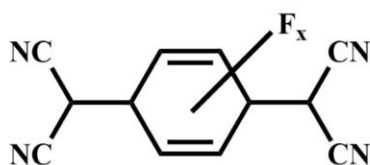
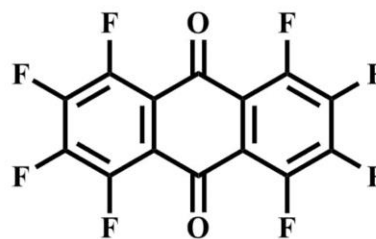
Тетрацен



Толуол



MnPc

Акцепторы
 F_x -TCNQ
 $x=0,1,2,4$


PFAQ

Рисунок 1 – Структуры донорных и акцепторных молекул.

В ходе выполнения исследований по теме диссертации применялись физические и физико-химические методы, включая рентгеноструктурный анализ монокристаллов, дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК), циклическую и дифференциальную импульсную вольтамперометрию, ЭПР спектроскопию, измерение намагниченности и статической магнитной восприимчивости, а также проводились квантово-химические расчеты в программах Crystal и AIMall на основе теории «Атомы в Молекулах» Р. Бейдера и Gaussian.

Цель и задачи работы.

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

Достижение поставленных целей включает решение следующих задач:

1. Установление закономерностей кристаллического строения ряда бикомпонентных сокристаллов комплексов с переносом заряда на основе PFAQ, F₁TCNQ, F₂TCNQ, F₄TCNQ и ароматических углеводородов различного размера и топологии. Установление закономерностей кристаллического 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 рентгеноструктурных 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/F₄TCNQ с целью выяснения природы нековалентных взаимодействий в нём.

5. Изучение электронного строения и магнитных свойств многокомпонентных сокристаллов с переносом заряда на основе TCNQ, F₄TCNQ и MnPc.

Научная новизна.

Получены и охарактеризованы новые сокристаллы комплексов с переносом заряда антрацен/PFAQ, тетрацен/PFAQ, толуол/F₁TCNQ, толуол/F₂TCNQ, толуол/F₄TCNQ, антрацен/F₂TCNQ, тетрацен/F₂TCNQ, хризен/F₂TCNQ, 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 , полученное 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 $TCNQ^{\bullet-}$ и $F_4TCNQ^{\bullet-}$. 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. Закономерность влияния топологии донорных молекул и относительного размера донорных и акцепторных составляющих, $F \cdots F$

взаимодействий и слабых водородных связей на супрамолекулярную организацию молекул в сокристалле 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 , демонстрирующее природу взаимодействий молекул в сокристаллах

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

6. Супрамолекулярная организация в сокристаллах $MnPc \cdot 2(H_2O)$ с анион-радикалами $TCNQ^{\bullet-}$ и $F_4TCNQ^{\bullet-}$, их магнитные свойства.

Степень достоверности результатов.

Достоверность результатов проведённых исследований основана на использовании современных физико-химических и физических методов, в том числе рентгеноструктурного анализа монокристаллов, выполненного на современных приборах при температурах от 100 К до 293 К, что подтверждается 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 д.х.н. 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.

Работа выполнена в лаборатории дифракционных методов исследования ИОФХ им. А. Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН.

Объем и структура работы.

Диссертационная работа изложена на 157 страницах, включает 64 рисунка, 12 таблиц, 5 схем и состоит из введения, 3 глав, заключения, списка условных обозначений и сокращений, списка использованных источников, включающего 261 наименование и приложения. 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. Вторая глава представляет собой экспериментальную часть, в которой приведена кристаллизация соединений, а также описание использованных методов исследования. Третья глава посвящена обсуждению полученных результатов. В ней проведен анализ структуры и свойств соединений, полученных широким спектром современных методов, в том числе теоретическое исследование физических свойств некоторых сокристаллов. После третьей главы следуют заключение, список условных обозначений и сокращений, список использованной литературы и приложение, объемом 4 страницы.

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.

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; д.х.н. Будниковой Ю.Г. и сотрудникам лаборатории ЭХС к.х.н. Хризанфоровой В.В. и к.х.н. 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, A. Alfonsov, Y. Krupskaya и S. Avdoshenko из IFW Dresden за спектроскопические исследования, измерения магнитных свойств, рост кристаллов и теоретический расчёт зонной структуры соединений.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Введение

Разработка новых молекулярных функциональных материалов на основе органических молекул в последнее время привлекает большое внимание исследователей. В отличие от неорганических соединений, органические материалы имеют значительные преимущества с точки зрения крупномасштабного производства технологичностью этого процесса, низкой стоимостью, небольшой массой, простотой синтеза и очистки, возможностью тонкой настройки функциональных параметров [1-4].

Монокристаллические образцы многокомпонентных материалов по сравнению с поликристаллическими или аморфными материалами демонстрируют лучшие характеристики устройств на их основе. Например, органические полевые транзисторы или органические светодиоды имеют лучшие параметры в силу однородности образца: малого количества дефектов, геометрически правильные грани монокристалла могут в значительной степени подавлять рекомбинацию экситонов и таким образом ускорять эффективный перенос заряда [5], отдельно исследуется анизотропия транспортных свойств кристаллов [6-8]. Кроме того, *сокристаллы, представляющие собой кристаллический однофазный материал, состоящий из двух или более различных молекулярных и/или ионных соединений, как правило, в стехиометрическом соотношении*, [9, 10] открывают большие возможности для оптимизации функциональных свойств благодаря широкому набору донорных и акцепторных компонент и позволяют изучать взаимосвязь между молекулярными взаимодействиями, структурой и свойствами кристаллов.

Разработкой новых органических материалов с заданными физико-химическими свойствами и исследованием зависимости свойств от состава, межмолекулярных взаимодействий, супрамолекулярной организации, переноса заряда и кристаллической упаковки занимается инженерия сокристаллов [11]. Главный вопрос инженерии сокристаллов можно сформулировать следующим образом: зная молекулярную структуру составляющих сокристалл соединений, можно ли предсказать кристаллическую структуру и свойства сокристаллов?

Учитывая широкий спектр потенциальных применений органических сокристаллов в различных областях: в микроэлектронике, в частности, в создании

органических полупроводников и молекулярных интерфейсов, устройств хранения данных за счет сегнетоэлектрических свойств; в оптоэлектронике для создания светодиодов, фотодетекторов и лазеров; в медицине при разработке контрастных агентов для магнитно-резонансной томографии, фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии рака [4, 12-17], инженерия органических сокристаллов обеспечивает высокоэффективный и удобный способ разработки новых материалов с требуемыми свойствами.

Однако, поскольку это новая область исследований, она по-прежнему полна трудностей и нерешенных вопросов. Во-первых, до сих пор неясны фундаментальные принципы дизайна сокристаллов, так как не каждая комбинация молекул самопроизвольно собирается в сокристалл. Во-вторых, до сих пор отсутствует понимание основного механизма взаимодействия во время кристаллизации, а также взаимосвязей между кристаллической упаковкой и свойствами сокристалла. Кроме того, еще только предстоит полностью прояснить методологию проектирования и оптимизации упаковки и структур сокристаллов с целью синтеза кристаллов с требуемыми свойствами [18].

Таким образом, необходимы более глубокие исследования межмолекулярных нековалентных взаимодействий, чтобы решить эти проблемы и обеспечить разработку многофункциональных материалов на основе сокристаллов.

1.2. Взаимодействия в сокристаллах

Сокристаллы обычно содержат два компонента, которые могут кристаллизоваться посредством нековалентных взаимодействий, включая донорно-акцепторные взаимодействия, $\pi \cdots \pi$ взаимодействия, диполь-дипольные взаимодействия, галоген-галоген взаимодействия, водородные связи и др.

Водородные связи играют важную роль в дизайне органических сокристаллов, поскольку они являются самыми сильными нековалентными взаимодействиями и имеют выраженную направленность, что упрощает прогнозирование влияния водородных связей на структуру комплекса. Комплексы на основе водородных связей могут образовываться как в твердом состоянии, так и в растворе, и наличие водородных связей тесно связано с супрамолекулярной организацией молекул и свойствами этих сокристаллов [19-21]. Водородная связь

часто используется для синтеза фармацевтических сокристаллов [22, 23], в которых оба коформера имеют фрагмент карбоновой кислоты или амино группу (рис. 1.1).

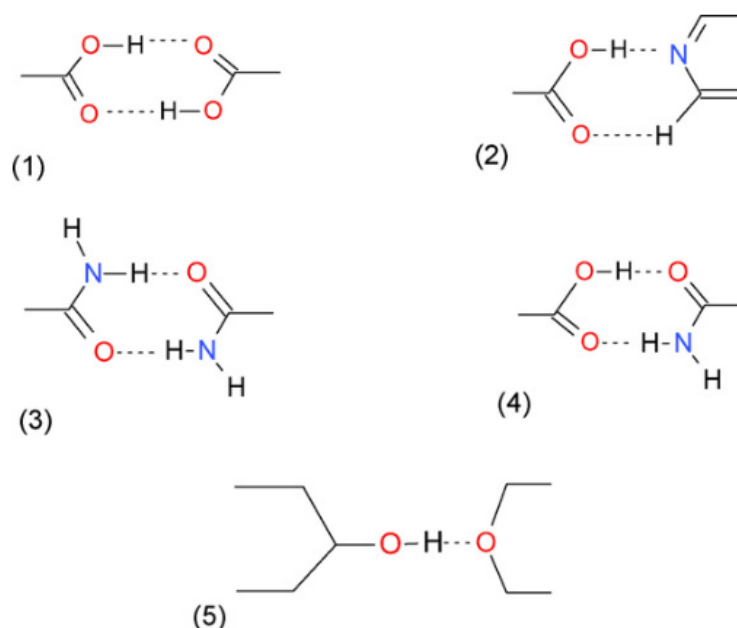


Рисунок. 1.1 – Супрамолекулярные синтоны, образованные водородными связями.

Двумя группами ученых под руководством Ф.К. Пигге и К. Бирадхас было показано, что водородная связь также используется для создания сокристаллов, обладающих полупроводниковыми свойствами [24, 25]. Следует отметить, что высокие характеристики полупроводниковых свойств зависят от $\pi \cdots \pi$ взаимодействий и, соответственно, перекрывание молекулярных орбиталей играет значительную роль в улучшении транспортных свойств кристаллов [26, 27].

На рисунках 1.2 и 1.3 показаны некоторые часто встречающиеся доноры и акцепторы. Например, при кристаллизации TCNQ, с тетрагидрофульваленом (TTF) [28, 29], периленом [30] или пиреном [31], донорно-акцепторное взаимодействие обычно является доминирующим. Межмолекулярные $\pi \cdots \pi$ донорно-акцепторные взаимодействия интерпретируются в терминах частичного переноса заряда с высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) донора на низшую свободную молекулярную орбиталь (НСМО) акцептора.

Величина переноса заряда ρ зависит от потенциала ионизации донора, сродства к электрону акцептора, электростатических кулоновских взаимодействий в комплексе и взаимной ориентации доноров и акцепторов. Комплексы с переносом заряда (КПЗ) являются одними из самых ранних описанных типов сокристаллов. Было показано, что различные комплексы с переносом заряда проявляют высокую

проводимость при комнатной температуре, высокотемпературную сверхпроводимость, магнитные свойства, оптоэлектронные свойства и полупроводниковые свойства. Получение и исследование органических полупроводников активно развивается и сейчас, особое внимание уделяется амбиполярному транспорту заряда, люминесцентным свойствам, получению полупроводников с заданной шириной запрещенной зоны [32-36].

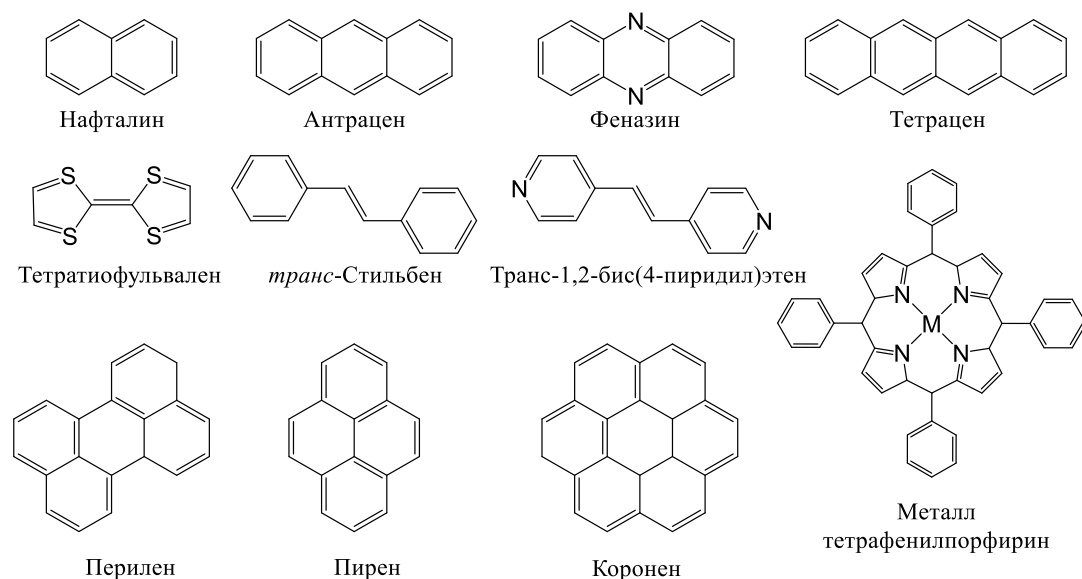


Рисунок 1.2 – Структуры некоторых донорных молекул.

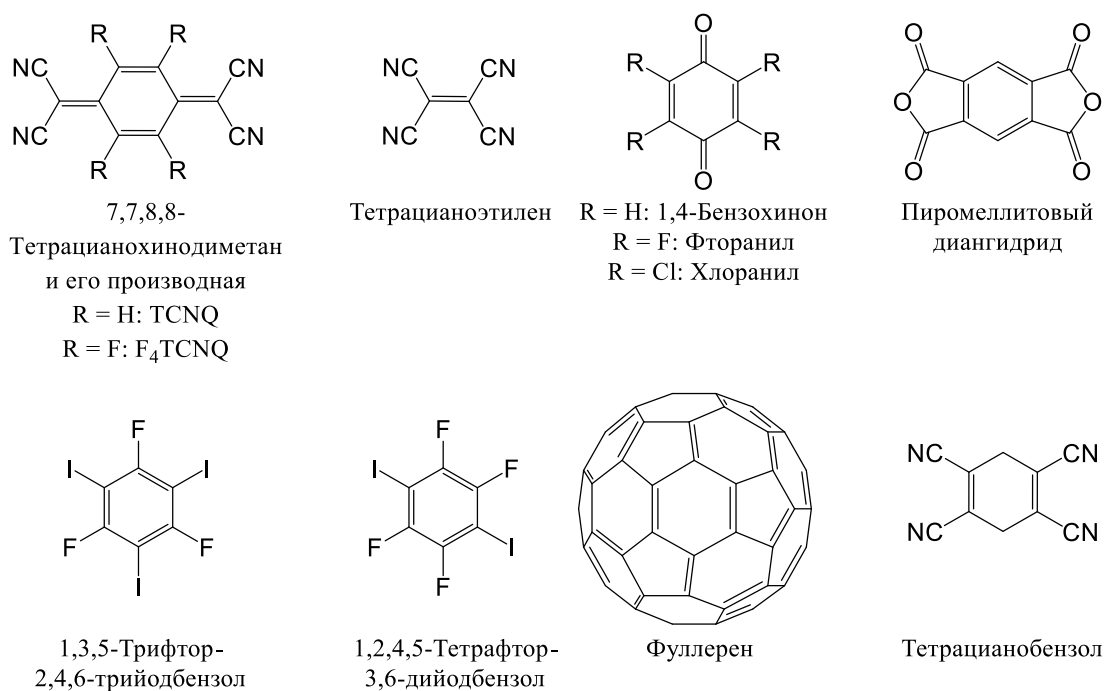


Рисунок 1.3 – Структуры некоторых акцепторных молекул.

Нековалентные $\pi \cdots \pi$ взаимодействия в сокристаллах, содержащих π -сопряженные ароматические системы способствуют плотной упаковке молекул, а также транспорту экситонов, электронов и дырок. Ключевым параметром, который зависит от силы $\pi \cdots \pi$ взаимодействий, является расстояние d между плоскостями взаимодействующих систем. Часто данный тип взаимодействия сопровождается переносом заряда между молекулой донора и акцептора. Сокристаллы с данным типом взаимодействия проявляют электронные свойства, в частности амбиполярный транспорт заряда, фотогальванические и светоэмиссионные свойства [37, 38].

Также было показано, что $\pi \cdots \pi$ взаимодействия между молекулами одного типа препятствуют разупорядоченности и вращению молекул, что способствует большей стабильности кристалла, как, например, в сокристалле 1,7-фенантролина с 1,4-дийодтетрафторбензолом [39], в сокристалле перилена с TCNQ и его фторпроизводными [40]. Кроме того, в сокристаллах флороглуцинола и феназина было замечено, что с увеличением стехиометрического соотношения донора и акцептора уменьшаются межплоскостные расстояния и энергия водородных связей [41].

С. Гримме было показано, что $\pi \cdots \pi$ взаимодействия молекул донора без участия молекулы акцептора имеют место быть между полициклическими ароматическими углеводородами с более чем 10-15 атомами углерода [42] и, очевидно, в случае более протяженных ароматических систем (коронена [43], фуллерена [44, 45] и графена), а также в случае порфиринов [46].

Галогеновая связь представляет собой нековалентное взаимодействие между атомом галогена (донор галогеновой связи) и нуклеофильной областью акцептора галогеновой связи (например, N, O, S, P или атомы галогенов) [47, 48]. Галогеновые связи признаны высокоориентированными взаимодействиями, которые можно эффективно регулировать путем изменения атомов галогенов и замещаемых групп [49]. Сокристаллы с галогеновыми связями обладают многообещающими свойствами, такими как светоэмиссионные свойства, проводимость и магнетизм [50].

Хотя существует множество видов межмолекулярных взаимодействий, и каждое взаимодействие имеет свой уникальный характер, трудно выделить доминирующее звено при образовании сокристаллов, обычно кристаллическая

структура является результатом баланса нескольких нековалентных взаимодействий.

1.3. Структура и свойства сокристаллов

Донор, акцептор и их взаимное расположение, супрамолекулярная организация являются важными факторами, влияющими на величину переноса заряда и на физические свойства кристалла [51].

Сокристаллы обычно проявляют свои уникальные свойства, отличные от свойств их компонентов, однако они в некоторой степени отражают индивидуальные свойства донора и акцептора. Например, TCNQ является сильным акцептором, который демонстрирует высокую подвижность электронов (n-тип) величиной $1.6 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$, высокую светочувствительность, низкое сопротивление [52]; тетрацианобензол (TCNB) производит синюю флуоресценцию [53]. В соответствии с этими характеристиками сокристаллы на основе TCNQ обычно обладают хорошими электрическими свойствами, тогда как TCNB в основном используется для получения сокристаллов с оптическими свойствами [15]. Таким образом, при разработке сокристалла, обладающего конкретными свойствами, следует учитывать характеристики, как донора, так и акцептора.

Некоторые сокристаллы, такие как дибензотетрафлуорвален/TCNQ (DBTTF/TCNQ) и *мезо*-дифенилтетрафенил[2.2]аннулен[2.1.2.1]/F₂TCNQ демонстрируют полупроводниковые свойства – сбалансированный амбиполярный транспорт заряда [54-56]. При замене TCNQ на его перфторированное производное F₄TCNQ образуется сокристалл DBTTF/F₄TCNQ, обладающий уже диэлектрическими свойствами [57]. Другой сокристалл TTF/TCNQ [28] демонстрирует металлическую проводимость, имеет ряд приложений в оптоэлектронике [29], именно с его открытия в 1973 году началось активное развитие органической электроники. В 2004 году был синтезирован сокристалл бис(этилендитио)тетрафлуорвален/F₂TCNQ (BEDT-TTF/F₂TCNQ), который впервые продемонстрировал амбиполярный транспорт заряда при низкой температуре вплоть до 2К [58]. Сокристалл тетраметилтетраселенафульвален/гексафторфосфат (TMSTF/PF₆), в свою очередь, впервые проявил свойство сверхпроводимости [59]. Кроме того, несмотря на то, что большинство сегнетоэлектрических материалов представляют собой

неорганические соединения или органические полимеры, органические сокристаллы также могут иметь многообещающие сегнетоэлектрические свойства вблизи комнатной температуры [60].

К часто используемым органическим акцепторам относятся: TCNQ [61, 62], F₄TCNQ [63] и их производные [64-67], 11,11,12,12-тетрацианоафто-2,6-хинодиметан (TNAP) и фторированный TNAP [68], тетрацианоэтилен [69], гексацианобутадиен [70], 1,4-бензохинон [71] и галогенированный 1,4-бензохинон [72-74], тетрацианобензол [75], 1,3,5-тринитробензол [76], пиромеллитовый диангидрид (PMDA) [77], пиромеллитовый диимид [78], диангидрид нафталинтетракарбоновой кислоты [79], нафталинтетракарбондиимид [55], фуллерены [80-82], галогенированные металлсодержащие порфирины [83], галогенированные фталоцианины металлов [84, 85], в то время как доноры представлены в огромном количестве целыми классами соединений: полициклические ароматические углеводороды с π -сопряженной системой [4], тиофены [86], TTF и его производные [87], порфирины [88], фталоцианины [89], в том числе и металлсодержащие [90, 91].

В сокристаллах КПЗ соотношение доноров и акцепторов теоретически может иметь любое значение Донор(n):Акцептор(m) (D(n):A(m)). Для стехиометрии 1:1 наблюдаются два типа упаковки кристаллов: однородные и смешанные стопки (рис. 1.4). В первом случае донор и акцептор образуют индивидуальные стопки типа ...A-A-A... и ...D-D-D.... Например, сокристаллы комплекса TTF/TCNQ [29, 68, 92] и TMSTF/PF₆ (рис. 1.5) [59]. Второй тип организации донора и акцептора в сокристалле – это смешанная стопка с чередованием донорных и акцепторных компонентов типа ...D-A-D-A..., например, комплексы антрацен/PMDA [93], DBTTF/TCNQ [94], перилен/TCNQ [30, 40, 63, 95].

Различие кристаллической структуры приводит к разным свойствам: системы с однородными стопками обычно демонстрируют высокую проводимость, например, TTF/TCNQ – первый органический металл, который сохраняет металлические свойства вплоть до $T_p = 55\text{K}$ [28] и первый органический сверхпроводник TMSTF/PF₆ [59]. Сокристаллы со смешанными стопками обычно представляют собой полупроводники или диэлектрики.

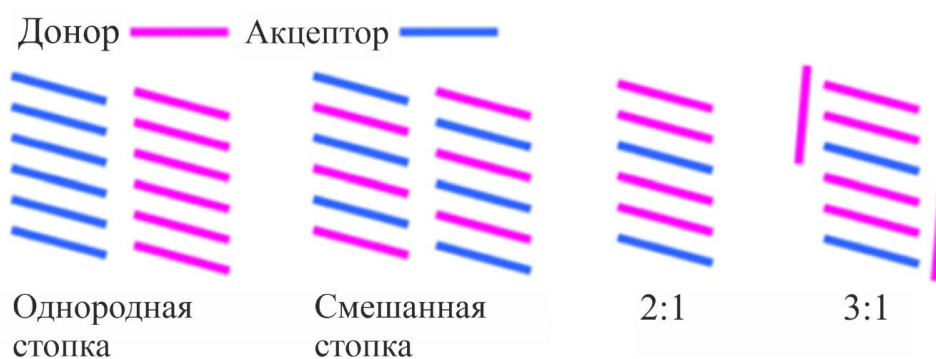


Рисунок 1.4 – Виды упаковок донорных и акцепторных молекул в кристалле для различной стехиометрии.

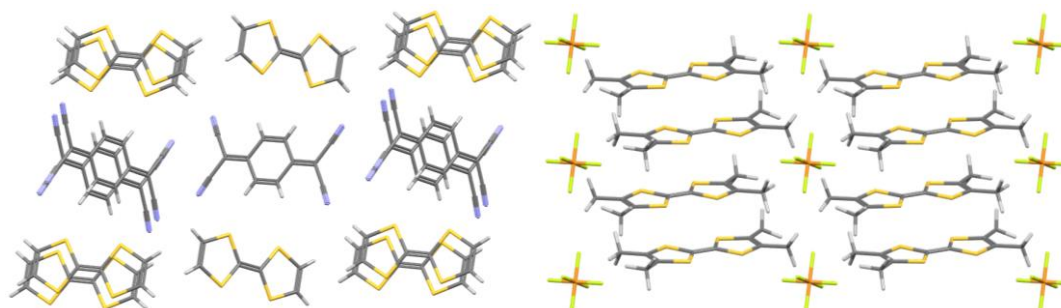


Рисунок 1.5 – Однородные стопки в кристаллах соединений TTF/TCNQ и TMSTF/PF₆.

Кроме того, существуют некоторые сочетания донорных и акцепторных молекул, для которых могут быть выращены сокристаллы как с однородными, так и со смешанными стопками. Так, в кристалле TMTSF/TCNQ черного цвета молекулы организованы в однородные стопки (рис. 1.6(a)). Этот кристалл проявляет металлические свойства. В случае же, когда сокристалл состоит из молекул, организованных в смешанные стопки (рис. 1.6(б)), кристалл имеет красный цвет и проявляет полупроводниковые свойства [64, 96].

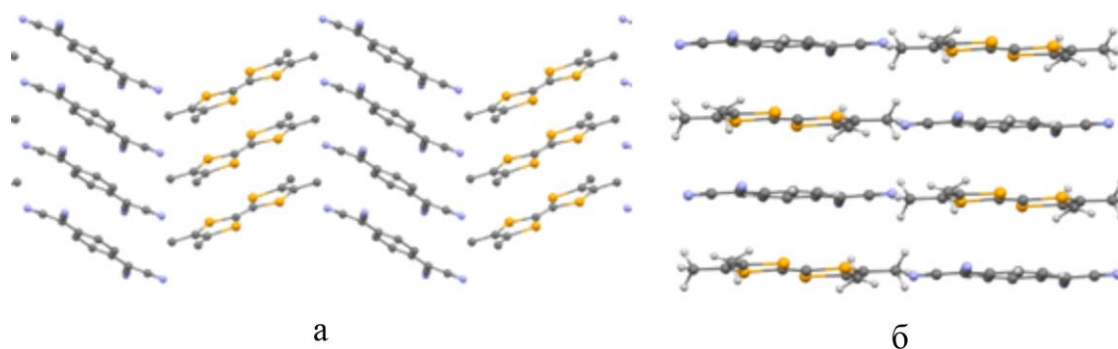


Рисунок 1.6 – Фрагмент кристаллической упаковки TMTSF/TCNQ в случае однородных стопок (а) и смешанных стопок (б).

Второй пример – кристаллы BEDT-TTF/TCNQ [97]. Моноклинный (β) и триклинные (α и γ) полиморфы кристалла образованы смешанными и однородными стопками, соответственно. Полиморф α претерпевает фазовый переход металл–полупроводник при температуре ~ 320 К, полиморф γ проявляет металлические свойства вплоть до температуры 20К, вблизи которой происходит магнитное упорядочение.

В случае полупроводниковых материалов, кристаллическая упаковка соединений обычно состоит из смешанных стопок. Свойства таких сокристаллов сильно зависят от компонентов сокристалла и кристаллической упаковки. Например, первый фактор может быть продемонстрирован свойствами в ряду сокристаллов перилена с TCNQ и его фторпроизводными $F_x\text{TCNQ}$ ($x = 1, 2, 4$), в которых наблюдается постепенное возрастание величины переноса заряда и уменьшение ширины запрещенной зоны с увеличением сродства к электрону молекулы акцептора [40, 63]. В паре сокристаллов, содержащих один и тот же донор (производные тиофена) с различными акцепторами, тип проводимости меняется с дырочной на электронную при переходе от сокристаллов с TCNQ к $F_4\text{TCNQ}$ [98]. Изменение молекул донора или акцептора в серии сокристаллов с циано- или галогензамещенными бензолами позволяет регулировать флуоресцентные свойства [99, 100].

В настоящее время в кристаллической упаковке сокристаллов со смешанными стопками можно выделить 4 основных супрамолекулярных мотива:

- 1) ёлочная упаковка «край к плоскости» (рис. 1.7(а)),
- 2) ёлочная упаковка «край к краю» (рис. 1.7(б)),
- 3) 1D слоевая структура, со слабым эффективным перекрыванием граничных орбиталей только внутри стопки (рис. 1.7(в)),
- 4) 2D слоевая структура, с эффективным перекрыванием граничных орбиталей молекул в соседних слоях и эффективными взаимодействиями в различных направлениях (рис. 1.7(г)).

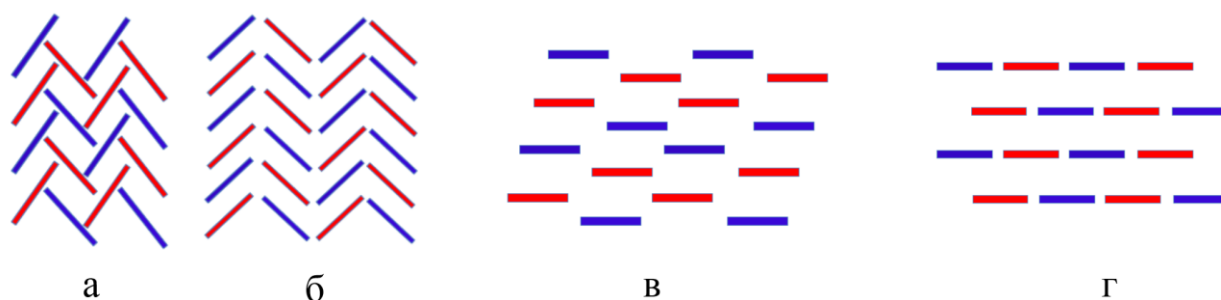


Рисунок 1.7 – Супрамолекулярная организация донорных и акцепторных компонентов в сокристаллах 1:1.

В последнем случае (рис. 1.7(г)) один слой смещен относительно другого по причине балансировки электростатического отталкивания между соседними плоскостями.

Показано, что сокристаллы с 2D слоевой структурой и ёлочной упаковкой «край к краю» обладают наибольшей подвижностью носителей заряда [101, 102].

Даже незначительные вариации в относительной ориентации донорных и акцепторных молекул в сокристаллах могут привести к серьезным различиям их свойств (рис. 1.8). Например, в сокристалле антрацен/TCNQ изменение ориентации молекулы антрацена на несколько градусов приводит к вариациям типа проводимости в полупроводнике [103].

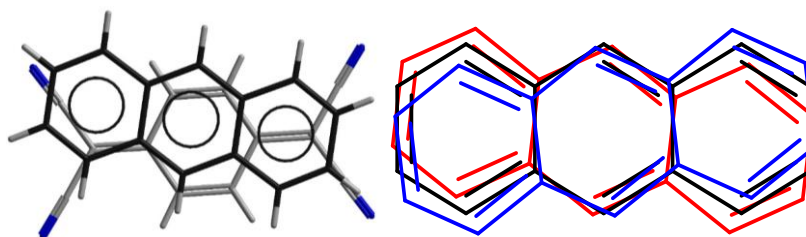


Рисунок 1.8 – Взаимная ориентация антрацена и TCNQ, и разупорядоченность молекулы антрацена.

Стехиометрические соотношения, отличные от 1:1, в кристаллах КПЗ встречаются реже. Получение таких сокристаллов требует соответствующего выбора донора и акцептора и метода получения. В этих случаях, дополнительные донорные или акцепторные молекулы находятся либо внутри стопки, либо лежат в пространстве между стопками.

Например, перилен с TCNQ и его фторпроизводными образуют сокристаллы различного стехиометрического состава: в сокристалле перилен/TCNQ 3:1 организуются стопки 2:1, а третья молекула донора располагается перпендикулярно

стопке. В случае стехиометрического соотношения 2:1 – образуются смешанные стопки состава 1:1, а вторая молекула донора располагается перпендикулярно им. В сокристалле перилена/ F_2TCNQ состава 3:2 супрамолекулярная организация молекул определяется взаимодействиями тримеров донор-акцептор-донор, связанных $\pi \cdots \pi$ взаимодействиями, с соседними тримерами за счет латеральных водородных связей и НЭП $\cdots \pi$ взаимодействий между неподеленной электронной парой атома азота и π -системы молекулы перилена [40, 104]. Аналогичное расположение донорных и акцепторных молекул вне стопки наблюдается в сокристаллах коронен/ $TCNQ$ [105-107]. Фрагменты кристаллической упаковки сокристалла перилена/ $TCNQ$ состава 3:1 и сокристалла перилена/ F_2TCNQ состава 3:2 представлены на рисунке 1.9.

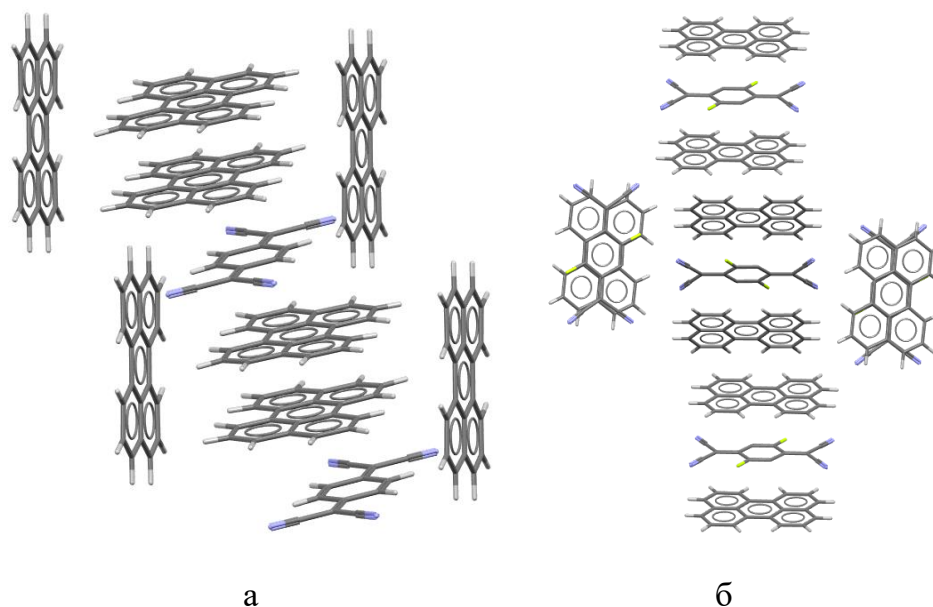


Рисунок 1.9 – Фрагмент кристаллической упаковки сокристаллов перилена/ $TCNQ$ состава 3:1 (а) и перилена/ F_2TCNQ состава 3:2 (б).

1.4. Перенос заряда

Выявлена эмпирическая зависимость проводимости от величины переноса заряда (рис. 1.10). Можно выделить 2 группы сокристаллов. Первая группа сокристаллов КПЗ проявляет свойства диэлектрика или полупроводника. Величина переноса заряда для таких сокристаллов принимает или низкие значения от 0 до примерно $0.5e$, или высокие значения от примерно $0.75e$ до $1e$. При средних значениях величины переноса заряда от $0.50e$ до $0.75e$ материал проявляет металлические свойства и имеет высокую проводимость. Исключением является, например, комплекс феназин/ $TCNQ$ [108, 109] с низкой величиной проводимости

при среднем значении переноса заряда. Причем все кристаллы с высокой проводимостью имеют однородные стопки. Также необходимо отметить, что все описанные органические металлы претерпевают фазовый переход второго рода в сверхпроводник при низких температурах около 50К.

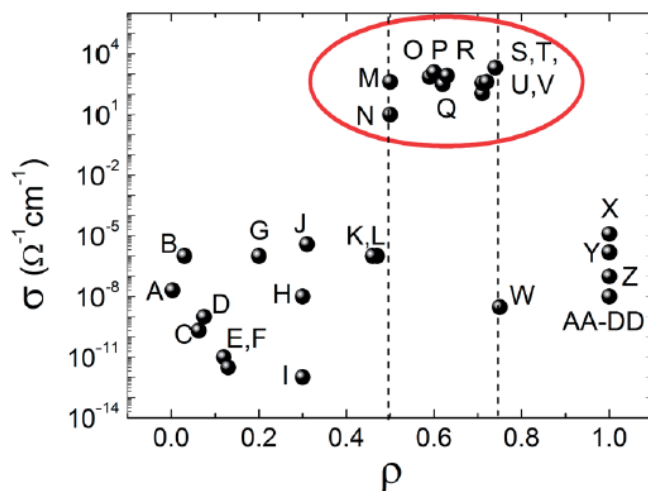


Рисунок 1.10 – Зависимость проводимости от величины переноса заряда для нескольких ранее описанных КПЗ.

Таким образом, наличие однородных стопок в сокристалле является необходимым условием для проявления металлических свойств. Сокристаллы с переносом заряда выше $0.75e$ являются диэлектриками, так как зона проводимости полупроводника практически занята, в то время как сокристаллы, в которых величина переноса заряда имеет среднее значение (от $0.5e$ до $0.75e$) потенциально обладают высокой проводимостью [110].

Для переноса заряда от донора к акцептору необходимо, чтобы разница между энергиями ВЗМО донора и НСМО акцептора была минимальна. Например, в случае молекул доноров – полиароматических систем, таких как тетрацен [111] или бензо[а]пирен [112], или комплексов переходных металлов: чем меньше разница между энергиями ВЗМО донора и НСМО акцептора, тем эффективнее взаимодействия. Высокая подвижность π -электронов также означает, что большие ароматические системы (например, графеновые наноленты) обладают хорошей проводимостью и являются полупроводниками, в случае если запрещенная зона мала (до 1.5 эВ), или проводниками, в случае перекрывания зоны проводимости и валентной зоны. Таким образом, прочность связи и другие физико-химические

свойства молекулярных комплексов обусловлены перекрытием ВЗМО донора и НСМО акцептора, и, как следствие, величиной переноса заряда.

Зонная структура сокристалла, связанная с оптоэлектронными свойствами, тесно связана с выбором донора и акцептора. Теоретическими исследованиями было продемонстрировано, что ВЗМО и НСМО сокристалла наиболее тесно коррелирует с ВЗМО донора и НСМО акцептора, соответственно [113].

1.5. Оценка величины переноса заряда

Существует несколько методов определения величины переноса заряда: дифракционный метод (включающий дифракцию рентгеновских лучей и рассеяние нейтронов) и спектроскопический метод (комбинационное рассеяние, ИК-спектроскопия и т.д. [51]).

При образовании комплекса с переносом заряда происходит изменение геометрии молекул. Таким образом, величина переноса заряда может быть оценена по изменениям длин связи. Наиболее полно зависимость величины переноса заряда от изменения длин связей изучена в сокристаллах на основе TCNQ [96, 108, 114]. Перенос заряда на TCNQ увеличивает степень ароматичности молекулы, при этом увеличиваются длины кратных связей a и c и уменьшаются длины одинарных связей b и d [115] (рис. 1.11).

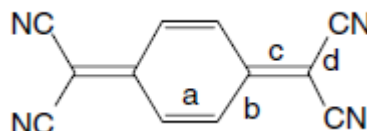


Рисунок 1.11 – Структурная формула молекулы TCNQ и обозначение длин связей.

Используя рентгеноструктурный анализ для монокристаллов КПЗ, в которых акцепторными молекулами являются TCNQ и его производные [108, 116], можно определить значения длин связей a , b , c , d , рассчитать значение $\alpha = c/(b + d)$, которое позволяет оценить величину переноса заряда по формуле:

$$\rho = \frac{\alpha_{CT} - \alpha_0}{\alpha_{-1} - \alpha_0} [96],$$

где ρ – перенос заряда, α_{CT} , α_0 , α_{-1} относятся к комплексу с переносом заряда, нейтральной молекуле акцептора и аниону соответственно. Также ранее были предложены другие уравнения для определения переноса заряда в комплексе с молекулой акцептора TCNQ:

$$\rho_{TCNQ} = 7.25(b - c) - 8.07(c - d) - 1 [117],$$

$$\rho_{\text{TCNQ}} = 26.24 - 29.92[(a + c)/(b + d)] \text{ [114]},$$

$$\rho_{\text{TCNQ}} = 19.83 - 41.67c/(b + d) \text{ [63]},$$

$$\rho_{\text{TCNQ}} = -1.374 + 8.13\{(b + d) - (a + c)\} \text{ [118]}.$$

Известно также, что в 2014 году величина переноса заряда в сокристалле *транс*-стильбен/ $F_4\text{TCNQ}$ была рассчитана как

$$\rho_{F_4\text{TCNQ}} = \frac{1}{2} \left(\left[1 - \frac{b_{CT} - c_{CT}}{b_N - c_N} \right] + \left[1 - \frac{d_{CT} - c_{CT}}{d_N - c_N} \right] \right) \text{ [119]},$$

где b , c , d – длины связей в молекуле $F_4\text{TCNQ}$, индексы CT и N относятся к комплексу с переносом заряда и нейтральной молекуле $F_4\text{TCNQ}$.

При доступных уровнях точности определения длин связей нет оснований отдавать предпочтение какому-то одному уравнению. Следует отметить, что все уравнения предполагают линейную зависимость переноса заряда ρ от длин связей в молекуле, что, безусловно, является чрезмерным упрощением. Величина переноса заряда также зависит от длины связи нейтральной молекулы и иона. В Кембриджском банке данных можно найти несколько структур, в которой молекула акцептора является ионом. Таким образом, при выборе конкретной ионной структуры при расчете величины переноса заряда используется свой уникальный набор длин связей, и соответственно, величина переноса заряда зависит от этого выбора. Для нейтральной молекулы доступен только один набор длин связей, что упрощает расчёты. Чтобы уменьшить влияние тепловых колебаний, длины связей нейтральной и входящей в комплекс молекулы акцептора необходимо сравнивать при одинаковой температуре.

ИК-спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния также широко используются при исследовании сокристаллов. Электронная плотность донорных и акцепторных молекул перераспределяется при комплексообразовании, и структуры донорных и акцепторных молекул изменяются в разной степени, что может отражаться в их ИК- и рамановском спектрах. Обычно ИК- и рамановские спектры сокристалла представляют собой комбинации ИК- или рамановского спектров их компонентов, хотя и со смещенными полосами [119].

Для комплекса ТТФ/ TCNQ показано, что в рамановских спектрах частота колебания экзоциклической связи $\text{C}=\text{C}$ равна 1454 см^{-1} в нейтральной молекуле TCNQ и 1379 см^{-1} в ионе TCNQ^- . Линейная аппроксимация (в данном случае также предполагается линейная зависимость величины переноса заряда от частоты

колебания связи, что, конечно же, является упрощением) зависимости величины переноса заряда от частоты колебаний экзоциклической связи C=C выражается уравнением:

$$\rho_{\text{TCNQ}} = -0.01333\nu_{\text{C=C}} + 19.39 \text{ [120]}.$$

Так как разрешение спектроскопических методов составляет примерно $1\text{-}3 \text{ см}^{-1}$, то точность определения величины переноса заряда составляет $0.01\text{-}0.03e$. Однако эффекты кристаллического поля могут изменять частоты колебаний связи до 10 см^{-1} .

Для фуллерена (C_{60}) пик на частоте 1429 см^{-1} в его ИК-спектре наиболее чувствителен к изменениям в окружении молекулы. Зависимость сдвига $\Delta\nu$ этого пика от величины переноса заряда почти линейная: $\rho = 0.03\Delta\nu$ [121]. Однако следует отметить, что это уравнение применимо только при отсутствии расщепления пиков и полос поглощения растворителей и доноров. Следует добавить, когда $\Delta\nu$ меньше 2.5 см^{-1} , сдвиг не всегда связан с переносом заряда, а может быть связан с влиянием кристаллического поля.

Поскольку доноры обычно не вносят никаких наблюдаемых изменений в область колебания связи $\text{C}\equiv\text{N}$ в молекуле TCNQ, величину переноса заряда можно исследовать с помощью колебаний связи $\text{C}\equiv\text{N}$, которая также очень чувствительна к переносу заряда. Для оценки величины переноса заряда используется уравнение:

$$\rho_{\text{TCNQ}} = -0.02273\nu_{\text{C-N}} + 50.61 \text{ [122]}.$$

В ИК-спектре комплекса пицен/ F_4TCNQ появляется пик 2193 см^{-1} , отсутствующий в спектрах отдельных компонент, указывающий на перенос заряда, спектр представлен на рисунке 1.12 [123]. Кроме того, наблюдается смещение некоторых пиков: в нейтральной молекуле F_4TCNQ пики при 2227 см^{-1} и 2212 см^{-1} , в комплексе – при 2222 см^{-1} и 2214 см^{-1} .

Общая формула оценки величины переноса заряда по изменению частоты колебаний связи $\text{C}\equiv\text{N}$ имеет вид:

$$\rho = \frac{2\Delta\nu}{\nu_0} \left(1 - \frac{\nu_{-1}^2}{\nu_0^2}\right)^{-1} \text{ [122]},$$

где $\Delta\nu = \nu_0 - \nu_{\text{CT}}$ и ν_0 , ν_{CT} , ν_{-1} – частоты колебаний связи $\text{C}\equiv\text{N}$ для нейтральной молекулы акцептора, комплекса с переносом заряда и аниона акцептора, соответственно.

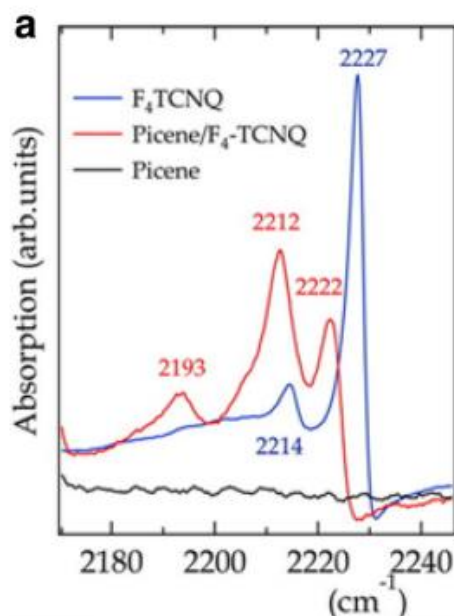


Рисунок 1.12 – ИК спектры акцептора, донора и комплекса пицен/ F_4TCNQ .

Данная формула применима для оценки величины переноса заряда для комплексов, в которых акцептором является молекула TCNQ и фторпроизводные TCNQ [72, 123, 124], а также и некоторые другие акцепторы, например, нитрокарбоксилированные производные флуорена [125].

К другим методам оценки величины переноса заряда можно отнести фонон-фононное рассеяние [126], нейтрон-фононное рассеяние [127], рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию [128], ядерный магнитный резонанс [34], электрохимию [129] и, например, расчет на основе абсолютно локализованных молекулярных орбиталей [130].

Все перечисленные методы имеют свои ограничения. Так, спектроскопические методы не всегда технически осуществимы. При использовании электрохимических методов на электродах и в растворе происходит множество процессов, которые могут повлиять на окислительные и восстановительные потенциалы. Оценка величины переноса заряда по изменению геометрии молекулы также имеет множество недостатков, поскольку на результат влияют условия эксперимента, качество кристаллов, тепловые колебания атомов, температура, предел разрешения эксперимента. Оценка величины переноса заряда по ИК-спектрам различается для колебаний разных связей и дает различные значения переноса заряда.

Прямое наблюдение распределения электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$ в сокристаллах из прецизионных рентгеноструктурных экспериментов в совокупности с квантово-химическими расчётами и топологическим анализом, в свою очередь, позволяет напрямую посчитать величину переноса заряда, а также более подробно изучить ковалентные и нековалентные взаимодействия.

Научные работы по исследованию экспериментальной электронной плотности в сокристаллах КПЗ немногочисленны. Первые исследования были выполнены П. Коппенсом для сокристалла TTF/TCNQ [131, 132]. Интерпретация результатов была осложнена металлическими свойствами кристалла, которые приводили к делокализации электронной плотности. Перенос заряда в основном наблюдался от атомов серы донора TTF к тройным связям $C\equiv N$ акцептора TCNQ в соседних однородных стопках. Величина переноса заряда была оценена в диапазоне $0.48\text{--}0.60e$ ($\pm 0.15e$). Подобные взаимодействия между однородными стопками наблюдались в сокристалле бис(тиодиметилен)тетрафторфульвален/TCNQ, где перенос заряда был оценен в $\sim 0.7e$. Причем электронная плотность в основном была сконцентрирована на атомах азота акцептора [133]. Исследования электронной плотности сокристалла со смешанными стопками были выполнены только для TTF/хлоранила [134], в котором значение величины переноса заряда оценено в пределах $0.53\text{--}0.59e$, и для фенантрен/тетрафтор-1,4-бензохинона [135], где величина переноса заряда была оценена примерно $0.37e$.

1.6. Применение КПЗ

Следует отдельно отметить, что само явление переноса заряда играет важную роль в различных технологических областях применения [136]. Так, в фотоэлектрических элементах перенос заряда лежит в основе преобразования энергии фотонов в электрическую энергию [137]. В батареях происходит перенос заряда в электролите [138]. В светодиодах рекомбинация заряда определяет преобразование электрического тока в видимый свет [139]. В молекулярных интерфейсах происходит транспорт носителей заряда, что играет решающее значение для всех электронных и оптоэлектронных устройств [140].

Перенос заряда играет важную роль и в биологических системах: в фотосинтезе транспорт возбужденных π -электронов, обеспечивающий аккумуляцию солнечной энергии в макроэргических связях АТФ, происходит в

хлорофилл-содержащих бактериях и зеленых растениях. Хлорофилл обладает уникальной способностью быть как донором, так и акцептором электронов в зависимости от действия на него солнечного света. В исходном состоянии (когда на него не действует свет) хлорофилл служит донором электронов. Поглотив фотон, этот пигмент теряет электрон, окисляется и приобретает акцепторные свойства. Принимая электрон от сопряженных с ним веществ, он снова восстанавливается и становится готовым отдать электроны, если на него вновь подействует свет. В органической химии механизмы, включающие разрушение или образование связей (например, образование радикалов) очень часто протекают по механизму переноса электронов [141].

В основе современных материалов с нелинейно-оптическими свойствами лежат органические молекулы, нелинейно-оптические свойства которых зависят от внутримолекулярных донорно-акцепторных взаимодействий. Наличие сопряженной π -системы с соответствующими донорно-акцепторными группами увеличивает внутримолекулярное асимметричное распределение заряда, что приводит к улучшению нелинейно-оптических свойств [142].

Количество всевозможных систем с переносом заряда растет экспоненциально со временем. К системам с переносом заряда можно также отнести полимеры, в которых заряд переносится в пределах одной молекулы. Полимеры проявляют полупроводниковые свойства из-за перекрывания p -орбитальных волновых функций атомов, составляющих основную цепь полимера, образуя, таким образом, делокализованную электронную систему. Область применения органических проводящих полимеров довольно широка: светочувствительные диоды, органические электронные устройства, такие как: органические полевые транзисторы (ОПТ), органические полупроводники (ОП), органические диоды, органические фотоэлектрические элементы, солнечные батареи, блоки памяти и т.д. [143-145]

Классические доноры и акцепторы, такие как молекулы TCNQ и его производные, как и полимеры, могут участвовать в создании молекулярных интерфейсов, которые могут использоваться в качестве ОП в ОПТ, инъекционных зарядных и транспортных материалах в органических светодиодах и органических фотоэлектрических элементах [146, 147].

Таким образом, потенциал применения комплексов с переносом заряда в органической микроэлектронике обширен. Тонкие пленки являются предпочтительной формой для многочисленных применений, включая органические солнечные элементы, органические светодиоды или печатные схемы [148]. Однако, как было отмечено ранее, исследования сокристаллов КПЗ имеют фундаментальное значение и позволяют изучить механизмы переноса заряда и влияние межмолекулярных взаимодействий, супрамолекулярной организации на перенос заряда и свойства кристалла. Сама монокристалльная форма образца улучшает физические свойства материала.

Особенно актуально получение сокристаллов на основе простых донорных и акцепторных молекул, так как этот подход позволяет получить разнообразные системы с совершенно новыми свойствами для различных сочетаний компонентов. Полученные закономерности сокристаллов простых молекул можно переносить на более сложные системы, в частности, тонкие пленки, молекулярные интерфейсы.

1.7. Многофункциональные материалы

Недавно группой немецких ученых было показано, что в тонких пленках, состоящих из MnPc и 1,3,4,5,7,8-гексафтортетрацианоафтохинодиметана и F_4TCNQ происходит перенос одного электрона, при котором MnPc окисляется и восстанавливается молекула акцептора [149].

Наличие иона переходного металла, имеющего магнитный момент (например, Mn , Fe , Co , Ni , Cu или Zn), в центральной полости фталоцианина позволяет фталоцианинам металлов (MPc) проявлять магнитные свойства [150].

Ион переходного металла может иметь различную степень окисления. Так, для металла с формальной степенью окисления $2+$ фталоцианиновый лиганд (сокращенно Pc^{2-}) образует нейтральный комплекс и связь между лигандом и центральным ионом переходного металла проявляет значительный ковалентный характер [151]. MPc в таком случае имеют планарную структуру с точечной симметрией D_{4h} , которая хорошо подтверждена экспериментами и расчетами [152, 153].

Основное электронное и спиновое состояние переходного металла во фталоцианине регулируется взаимодействием между ионом двухвалентного переходного металла с окружающим его π -лигандом [154-156]. По этой причине

MPc представляют собой простые модельные соединения для исследования основных электронных, оптических и магнитных свойств многих других молекул, содержащих переходные металлы, в том числе молекулярных магнитных комплексов или молекулярных магнетиков [150]. Включение различных ионов переходных металлов во фталоцианиновый лиганд позволяет настраивать электронные и магнитные свойства.

Для MnPc гибридизированные состояния между 3d-орбиталями марганца и π -орбиталями лиганда приводят к физическим свойствам, отличным от других фталоцианинов. Например, MnPc демонстрирует небольшой потенциал ионизации 4.5 эВ, большое сродство к электрону и небольшую ширину запрещенной зоны [157-162]. Кроме того, MnPc ведет себя иначе, чем другие фталоцианины переходных металлов с точки зрения переноса заряда на границах раздела или в объеме системы [149, 163-169].

Несмотря на преимущества фталоцианинов металлов, такие как каталитическая активность, светостойкость, устойчивость к кислотам и основаниям, а также возможность их использования в качестве донорных или акцепторных компонентов в молекулярной электронике [170-179], возможность применения в медицине [180-182] и др. [183-187] в Кембриджском банке структурных данных отсутствуют сведения, касающиеся сокристаллов какого-либо MPc с любым донором или акцептором.

Чтобы понять процесс переноса электрона и свойства молекулярного интерфейса в зависимости от супрамолекулярной организации молекул донора и акцептора важно изучить структуру сокристалла, а исследование сокристаллов на основе простых донорных и акцепторных молекул позволяет изучить механизмы переноса заряда, влияние межмолекулярных взаимодействий на его физические свойства. Полученные закономерности можно экстраполировать на более сложные системы с переносом заряда, например, тонкие пленки.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Кристаллизация исследованных соединений

Кристаллы исследованных соединений, кроме PFAQ и тетрацен/F₄TCNQ, выращены в лаборатории МКС с.н.с., к.х.н. Кириллом Метлушкой, н.с., к.х.н. Кристиной Никитиной и м.н.с. Рузалем Зиннатуллиным. Кристаллы PFAQ получены У. Krupskaya, а кристаллы тетрацен/F₄TCNQ – М. Nohr в Институте физики и материаловедения г. Дрезден, Германия. Кратко опишем методологию выращивания кристаллов.

Октафторантрахинон (PFAQ). Кристаллы выращивали с использованием метода горизонтального физического переноса пара (PVT) в атмосфере аргона. Порошок PFAQ загружали в область печи с температурой ~190°C и выдерживали в потоке аргона (скоростью 25 мл/мин) в течение 11 часов.

Сокристаллы антрацен/PFAQ (1 и 2 – полиморфы) и тетрацен/PFAQ (3). Суспензии PFAQ (59 мг, 0.168 ммоль) и антрацена (30 мг, 0.168 ммоль) или тетрацена (0.038 г, 0.168 ммоль) в толуоле (10 мл) нагревали с перемешиванием до 105°C до полного растворения исходных соединений. Полученные окрашенные растворы продолжали перемешивать при этой температуре в течение 30 минут. Затем медленно охлаждали их до комнатной температуры (~4 часа), при этом наблюдалось образование мелких кристаллов. Кристаллические осадки отфильтровывали и сушили в вакууме с получением 58 мг (65.3%) комплекса (1) и 69 мг (71.0%) комплекса (3) соответственно.

Проведение взаимодействия антрацена и PFAQ в более концентрированном растворе (с использованием 6 мл толуола вместо 10 мл) позволяло получить кристаллический осадок с преимущественным содержанием полиморфной модификации (2) (61 мг (68.7%)).

Сокристаллы толуол/F₁TCNQ (4), толуол/F₂TCNQ (5) и толуол/F₄TCNQ (6). F₁TCNQ (8.9 мг, 0.04 ммоль); F₂TCNQ (9.6 мг, 0.04 ммоль) или F₄TCNQ (11 мг, 0.04 ммоль) растворяли в 4 мл толуола при нагревании до 105°C. Охлаждали и выдерживали их при комнатной температуре с медленным испарением растворителя до образования кристаллов. Кристаллические осадки отфильтровывали и высушивали на вакууме масляного насоса. Получали 8 мг (63.9 %) (4), 8мг (60.6%) (5) и 10 мг (68.2%) (6).

Сокристаллы антрацен/F₂TCNQ (7), тетрацен/F₂TCNQ (8) и хризен/F₂TCNQ (9). Смесь F₂TCNQ (15 мг, 0.0625 ммоль) и антрацена (11.1 мг, 0.0625 ммоль); тетрацена (14.3 мг, 0.0625 ммоль) или хризена (14.3 мг, 0.0625 ммоль) в 6 мл, 8 мл или 24 мл толуола соответственно, нагревали с перемешиванием до 100°C, до полного растворения исходных соединений. Полученные окрашенные растворы продолжали перемешивать при этой температуре в течение 30 мин. Затем медленно охлаждали их до комнатной температуры (~6 часов), при этом наблюдалось образование мелких кристаллов. Кристаллические осадки отфильтровывали и сушили в вакууме масляного насоса с получением 19 мг (72.7%) комплекса (7); 20 мг (68.3%) комплекса (8) и 22 мг (75.2%) комплекса (9).

Сокристаллы тетрацен/F₄TCNQ (10). Кристаллы (10) выращивали методом PVT. F₄TCNQ и тетрацен совместно измельчали и насыпали в кварцевую ампулу размером 10 см в длину и 1 см в диаметре. Ампулу запаивали в вакууме (при давлении менее $1.0 \cdot 10^{-4}$ мбар) и помещали в печь на несколько часов. Для оптимизации роста кристаллов, а также улучшения их качества систематически изменялись следующие экспериментальные параметры: масса (m), соотношение исходных материалов, температурный градиент между зонами реактора ($\Delta T = T_2 - T_1$) и время пребывания (Δt). Для физической транспортировки использовался двухзонный реактор. При температуре T₂ тетрацен и сублимат F₄TCNQ в первой зоне транспортировались во вторую и осаждались при температуре T₁. Через определенное время печь выключали, и ампула естественным образом охлаждалась. Были найдены следующие оптимальные условия для роста монокристаллов: T₂ = 180°C, $\Delta T = 50^\circ\text{C}$, $\Delta t = 120$ часов, m = 5 мг (тетрацен) и 6 мг (F₄TCNQ). Необходимо отметить, что независимо от соотношения донорных и акцепторных компонентов образуются только эквимольные комплексы 1:1 (10).

$[(\text{MnPc})(\text{C}_{10}\text{F}_4\text{N}_2\text{O}_2)(\text{C}_5\text{H}_9\text{NO})] \cdot [(\text{MnPc})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4[\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}]$ (11) и $[(\text{MnPc})_2(\text{C}_{10}\text{F}_4\text{N}_2\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4[\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (12). MnPc (0.1 г, 0.176 ммоль) помещали в кристаллизатор ($\varnothing = 60$ мм) с N-метил-2-пирролидоном (NMP) (20 мл) и частично растворяли при нагревании и перемешивании, а затем добавляли F₄TCNQ (0.024 г, 0.088 ммоль). Кристаллизатор помещали в полипропиленовую баночку (объемом 410 мл) с дистиллированной водой, которую закрывали завинчивающейся крышкой. Через неделю выдерживания реакционной смеси при комнатной

температуре образовывался кристаллический осадок, состоящий из смеси кристаллов (11) и (12). Ещё шесть недель выдерживания при комнатной температуре приводило к гомогенизации кристаллического осадка, в кристаллической фазе оставалось только соединение (12) (по данным порошковой рентгенографии). Более быстрое превращение (11) в (12) осуществлялось при нагревании реакционной смеси до 90°C и выдерживании в течение 4 часов. Кристаллы комплекса (12) отфильтровывали и сушили при комнатной температуре; однако они оставались влажными. Их дальнейшая сушка при 80°C в вакууме масляного насоса приводила к потере кристалличности. По этой причине кристаллы сушили в вакууме без нагревания в течение двух недель с получением 0.054 г (33.3 %) соединения (12). По данным порошковой рентгеновской дифракции кристаллическая структура оставалась неизменной. Этот образец в дальнейшем использовался для магнитных измерений.

$[(\text{MnPc})(\text{CN})_2] \cdot [(\text{MnPc})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}]$ (13). Реакцию в 1,3-диметил-3,4,5,6-тетрагидро-2(1H)-пиримидиноне (DMPU) проводили аналогично взаимодействию в NMP. Кристаллы (13) (массой 0.065 г (42.6 %) после сушки) образовывались после выдерживания раствора в течение шести недель при комнатной температуре.

$[(\text{MnPc})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O})_4] \cdot [\text{C}_{12}\text{H}_4\text{N}_4]$ (14) и $[(\text{MnPc})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_9\text{NO})_4] \cdot [\text{C}_{12}\text{H}_4\text{N}_4]$ (15). MnPc (40 мг, 0.07 ммоль) и TCNQ (15 мг, 0.0735 ммоль) помещали в кристаллизатор ($\varnothing = 50$ мм) со смесью DMPU (6 мл) и *N,N*-диметилацетамида (DMAc) (6 мл) или с DMAc (12 мл) и растворяли при нагревании и перемешивании. Затем кристаллизаторы помещали в полипропиленовые баночки (объемом 410 мл) с дистиллированной водой, которые закрывали завинчивающимися крышками. Реакционные смеси выдерживали при комнатной температуре в течение трёх недель (соединение (14)) или двух недель (соединение (15)). Образовавшиеся кристаллы отфильтровывали и сушили в вакууме масляного насоса без нагревания, что давало 36 мг (38.7 %) (14) и 43 мг (43.9 %) (15).

$[(\text{MnPc})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O})_4] \cdot [\text{C}_{12}\text{F}_4\text{N}_4]$ (16). Реакцию проводили в смеси DMPU/DMAc с использованием F₄TCNQ вместо TCNQ. Метод синтеза такой же, как для соединения (14). Получали 40 мг (49.1 %) (16).

2.2. Рентгеноструктурное исследование

Рентгеноструктурное исследование кристаллов PFAQ и (2) проведено на дифрактометре Bruker AXS D8 Venture, кристаллов (1), (3)-(9) – на дифрактометре Bruker D8 Quest, кристаллов (11), (13) и (16) – на дифрактометре Bruker AXS Каппа APEX Duo, кристаллов (12), (14) и (15) – на дифрактометре Bruker AXS Smart APEX II CCD.

Использованные программы: сбор и обработка данных APEX3 [188], SAINT [189], учет поглощения TWINABS [190] для кристаллов (2), (3) и (11), SADABS [191] для всех остальных расшифровка структуры SHELXT [192], уточнение структуры методом наименьших квадратов SHELXL [192]. Положения атомов водорода при атомах углерода рассчитаны геометрически и включены в уточнение в модели «наездника». Кристаллографические данные представлены в таблице.

Таблица 2.1 – Кристаллографические и экспериментальные данные кристаллов.

	PFAQ	(1)	(2)	Тетрацен/PFAQ	Толуол/F ₁ TCNQ	Толуол/F ₂ TCNQ
CCDC	1907011	1907008	1907009	1907010	2211215	2211214
Брутто формула	C ₁₄ F ₈ O ₂	C ₁₄ F ₈ O ₂ , C ₁₄ H ₁₀	C ₁₄ F ₈ O ₂ , C ₁₄ H ₁₀	C ₁₄ F ₈ O ₂ , C ₁₈ H ₁₂	C ₁₂ H ₃ FN ₄ , C ₇ H ₈	C ₁₂ H ₂ F ₂ N ₄ , C ₇ H ₈
M, г моль ⁻¹	352.14	530.36	530.36	580.42	314.32	332.31
T, К	100(2)	150(2)	140(2)	150(2)	150(2)	100(2)
λ, Å	1.54178	0.71073	1.54178	0.71073	0.71073	0.71073
Сингония	Моноклинные	Моноклинные	Триклинные	Триклинные	Триклинные	Моноклинные
Пространственная группа, Z	P2 ₁ /c, Z=4	P2 ₁ /c, Z=2	P-1, Z=2	P-1, Z=1	P-1, Z=2	P2 ₁ , Z=2
a, Å	9.1659(3)	7.990(2)	6.2481(12)	6.728(2)	7.7058(6)	7.367(5)
b, Å	5.9024(2)	6.2110(17)	7.6458(15)	7.684(3)	9.7724(7)	6.217(4)
c, Å	20.5754(7)	21.049(6)	21.645(4)	11.878(4)	11.4387(9)	16.748(11)
α, град.	90	90	82.25(3)	95.005(8)	106.060(2)	90
β, град.	90.8780(10)	96.092(8)	84.10(3)	102.639(8)	91.141(2)	93.419(18)
γ, град.	90	90	89.99(3)	103.735(8)	109.473(2)	90
V, Å ³	1113.02(6)	1038.7(5)	1019.0(4)	575.7(3)	774.41(10)	765.8(9)
ρ _{выч} , г см ⁻³	2.101	1.696	1.728	1.674	1.348	1.441
μ, мм ⁻¹	2.103	0.155	1.397	0.148	0.092	0.106
F(000)	688	532	532	292	324	340
Размеры кристалла, мм ³	0.420 x 0.079 x 0.064	0.274 x 0.081 x 0.023	0.265 x 0.155 x 0.029	0.578 x 0.211 x 0.046	0.204 x 0.133 x 0.021	0.478 x 0.348 x 0.072
θ _{мин} , θ _{макс} , град.	4.30, 72.42	3.01, 23.57	4.145, 77.356	1.776, 30.733	1.867, 28.718	2.437, 28.900
Диапазон индексов	-11 ≤ h ≤ 11, -7 ≤ k ≤ 7, -25 ≤ l ≤ 25	-7 ≤ h ≤ 10, -8 ≤ k ≤ 8, -28 ≤ l ≤ 27	-7 ≤ h ≤ 7, -9 ≤ k ≤ 9, -27 ≤ l ≤ 27	-9 ≤ h ≤ 9, -11 ≤ k ≤ 10, 0 ≤ l ≤ 16	-10 ≤ h ≤ 10, -13 ≤ k ≤ 13, -15 ≤ l ≤ 15	-9 ≤ h ≤ 9, -8 ≤ k ≤ 8, -22 ≤ l ≤ 22
Общее число отражений	30355	8397	16229	6511	43244	14669
Число независимых отражений	2194	2568	16229	6511	4023	3986
Число наблюдаемых отражений [I ≥ 2σ(I)]	1462	1552	14435	4260	2862	2208
R _{int}	0.1755	0.0325	0.0516	0.0301	0.0558	0.1165

	PFAQ	(1)	(2)	Тетрацен/PFAQ	Толуол/F₁TCNQ	Толуол/F₂TCNQ
Полнота эксперимента, %	100	99.8	99.0	100	99.9	99.9
Goof	1.097	1.019	1.076	1.018	1.038	0.990
Кол-во отражений / ограничений / параметров уточнения	2194 / 0 / 218	2568 / 0 / 172	16229 / 0 / 344	6511 / 0 / 191	4023 / 184 / 263	3986 / 16 / 250
R [$I \geq 2\sigma(I)$]	R(F)= 0.0634 wR(F)= 0.1612	R(F)= 0.0451 wR(F)= 0.0939	R(F)= 0.0609 wR(F)= 0.1801	R(F)= 0.0445 wR(F)= 0.1138	R(F)= 0.0517 wR(F)= 0.1347	R(F)= 0.0751 wR(F)= 0.1840
R (по всем отражениям)	R(F)= 0.1034 wR(F)= 0.1918	R(F)= 0.0874 wR(F)= 0.1090	R(F)= 0.0727 wR(F)= 0.1834	R(F)= 0.0793 wR(F)= 0.1329	R(F)= 0.0774 wR(F)= 0.1536	R(F)= 0.1421 wR(F)= 0.2218
Макс. (мин) остаточная электронная плотность, $e \cdot \text{Å}^{-3}$	0.456 (–0.429)	0.315 (–0.171)	0.348 (–0.303)	0.421 (–0.233)	0.397 (–0.218)	0.361 (–0.407)

	Толуол/F₄TCNQ	Антрацен/F₂TCNQ	Тетрацен/F₂TCNQ	Хризен/F₂TCNQ	Тетрацен/F₄TCNQ	(11)
CCDC	2211216	2117263	2117264	2117265	2032370	1580545
Брутто формула	C ₁₂ F ₄ N ₄ , C ₇ H ₈	C ₁₂ H ₂ F ₂ N ₄ , C ₁₄ H ₁₀	C ₁₂ H ₂ F ₂ N ₄ , C ₁₈ H ₁₂	C ₁₂ H ₂ F ₂ N ₄ , C ₁₈ H ₁₂	C ₁₂ F ₄ N ₄ , C ₁₈ H ₁₂	C ₄₇ H ₂₅ F ₄ MnN ₁₁ O ₃ , C ₃₂ H ₂₀ MnN ₈ O ₂ , 4(C ₅ H ₉ NO)
M, г моль ⁻¹	368.29	418.40	468.45	468.45	504.44	1922.74
T, К	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)	100.0(5)	198(2)
λ , Å	0.71073	1.54178	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Сингония	Моноклинные	Моноклинные	Триклинные	Триклинные	Моноклинные	Триклинные
Пространственная группа, Z	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> , Z=2	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> , Z=2	<i>P</i> -1, Z=1	<i>P</i> -1, Z=1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> , Z=2	<i>P</i> -1, Z=2
a, Å	8.093(3)	7.8110(2)	6.8820(4)	7.1134(3)	8.6418(10)	16.1020(10)
b, Å	7.392(3)	9.0609(2)	9.0165(5)	7.9798(4)	7.0430(8)	17.9980(10)
c, Å	13.664(5)	13.6173(3)	9.5064(6)	9.3013(4)	18.648(2)	18.9720(10)
α , град.	90	90	98.527(2)	100.055(2)	90	117.456(2)
β , град.	100.364(11)	98.2660(10)	107.415(2)	90.498(2)	96.918(3)	111.383(2)
γ , град.	90	90	101.966(2)	93.087(2)	90	92.258(2)

	Толуол/F ₄ TCNQ	Антрацен/F ₂ TCNQ	Тетрацен/F ₂ TCNQ	Хризен/F ₂ TCNQ	Тетрацен/F ₄ TCNQ	(11)
V, Å ³	804.1(5)	953.75(4)	536.46(6)	519.02(4)	1126.7(2)	4397.4(4)
ρ _{выч} , г см ⁻³	1.521	1.457	1.450	1.499	1.487	1.452
μ, мм ⁻¹	0.126	0.846	0.100	0.103	0.113	0.372
F(000)	372	428	240	240	512	1988
Размеры кристалла, мм ³	0.208 x 0.108 x 0.101	0.122 x 0.115 x 0.079	0.195 x 0.120 x 0.085	0.142 x 0.112 x 0.075	0.356 x 0.193 x 0.179	0.582 x 0.549 x 0.080
θ _{мин} , θ _{макс} , град.	2.558, 28.845	5.724, 68.284	2.305, 28.775	2.224, 28.347	2.200, 41.154	1.315, 27.135
Диапазон индексов	-10 ≤ h ≤ 10, -9 ≤ k ≤ 9, -18 ≤ l ≤ 18	-9 ≤ h ≤ 9, -10 ≤ k ≤ 10, -16 ≤ l ≤ 16	-9 ≤ h ≤ 9, -12 ≤ k ≤ 12, -12 ≤ l ≤ 12	-9 ≤ h ≤ 9, -10 ≤ k ≤ 10, -12 ≤ l ≤ 12	-15 ≤ h ≤ 14, -12 ≤ k ≤ 12, -33 ≤ l ≤ 34	-20 ≤ h ≤ 20, -23 ≤ k ≤ 23, -24 ≤ l ≤ 24
Общее число отражений	19682	10662	30027	18604	88975	156146
Число независимых отражений	2075	1751	2794	2600	7434	113104
Число наблюдаемых отражений [I ≥ 2σ(I)]	1415	1669	2316	1938	5921	69886
R _{int}	0.1113	0.0202	0.0491	0.0350	0.0312	0.0976
Полнота эксперимента, %	99.9	99.8	100	100	98.7	99.9
Кол-во отражений / ограничений / параметров уточнения	2075 / 0 / 128	1751 / 0 / 145	2794 / 0 / 163	2600 / 45 / 191	5921 / 0 / 172	113104 / 51 / 1319
Goof	1.165	1.058	1.022	1.042	1.032	1.033
R [I ≥ 2σ(I)]	R(F)= 0.1071 wR(F)= 0.3349	R(F)= 0.0289 wR(F)= 0.0718	R(F)= 0.0396 wR(F)= 0.1021	R(F)= 0.0549 wR(F)= 0.1505	R(F)= 0.0389 wR(F)= 0.1158	R(F)= 0.0824 wR(F)= 0.1664
R (по всем отражениям)	R(F)= 0.1380 wR(F)= 0.3528	R(F)= 0.0300 wR(F)= 0.0725	R(F)= 0.0505 wR(F)= 0.1101	R(F)= 0.0756 wR(F)= 0.1660	R(F)= 0.0524 wR(F)= 0.1254	R(F)= 0.1522 wR(F)= 0.2013

	Толуол/F ₄ TCNQ	Антрацен/F ₂ TCNQ	Тетрацен/F ₂ TCNQ	Хризен/F ₂ TCNQ	Тетрацен/F ₄ TCNQ	(11)
Макс. (мин) остаточная электронная плотность, $e \cdot \text{Å}^{-3}$	0.642 (-0.457)	0.158 (-0.198)	0.357 (-0.262)	0.574 (-0.480)	0.707 (-0.195)	1.082 (-0.994)

	(12)	(13)	(14)	(15)	(16)
CCDC	1580546	1580547	1940628	1940630	1940627
Брутто формула	C ₇₄ H ₃₆ F ₄ Mn ₂ N ₁₈ O ₄ , 4(C ₅ H ₉ NO), H ₂ O	C ₃₄ H ₁₆ MnN ₁₀ , C ₃₂ H ₂₀ MnN ₈ O ₂ , 4(C ₆ H ₁₂ N ₂ O)	C ₃₂ H ₂₀ MnN ₈ O ₂ , C ₁₂ H ₄ N ₄ , 4(C ₆ H ₁₂ N ₂ O)	C ₃₂ H ₂₀ MnN ₈ O ₂ , C ₁₂ H ₄ N ₄ , 4(C ₄ H ₉ NO)	C ₃₂ H ₂₀ MnN ₈ O ₂ , C ₁₂ F ₄ N ₄ , 4(C ₆ H ₁₂ N ₂ O)
M, г моль ⁻¹	1841.63	1735.71	1320.39	1156.18	1392.36
T, К	296(2)	198(2)	100(2)	100(2)	198(2)
λ, Å	0.71073	1.54178	0.71073	0.71073	1.54178
Сингония	Триклинные	Моноклинные	Триклинные	Триклинные	Триклинные
	(12)	(13)	(14)	(15)	(16)
Пространственная группа, Z	<i>P</i> -1, Z=2	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> , Z=2	<i>P</i> -1, Z=1	<i>P</i> -1, Z=1	<i>P</i> -1, Z=1
a, Å	15.330(7)	18.389(3)	8.7610(8)	8.5252(5)	8.7022(2)
b, Å	16.629(8)	13.272(2)	11.1909(10)	10.6614(7)	11.6296(3)
c, Å	18.201(8)	17.214(3)	17.2255(15)	16.8696(10)	16.8340(4)
α, град.	73.500(6)	90	71.657(6)	74.183(4)	74.6000(10)
β, град.	67.806(6)	92.961(6)	76.151(5)	75.806(3)	79.8630(10)
γ, град.	81.253(6)	90	87.937(6)	85.511(4)	89.0450(10)
V, Å ³	4114(3)	4195.6(12)	1555.0(2)	1430.09(16)	1616.03(7)
ρ _{выч} , г см ⁻³	1.487	1.374	1.410	1.342	1.431
μ, мм ⁻¹	0.394	3.035	0.285	0.298	2.354
F(000)	1900	1808	693	605	725
Размеры кристалла, мм ³	0.420 x 0.079 x 0.064	0.143 x 0.085 x 0.053	0.222 x 0.183 x 0.040	0.683 x 0.361 x 0.120	0.231 x 0.093 x 0.043
θ _{мин} , θ _{макс} , град.	4.30, 72.42	2.406, 68.430	2.567, 27.958	2.581, 28.408	2.767, 66.641
Диапазон индексов	-19 ≤ h ≤ 19, -21 ≤ k ≤ 21, -23 ≤ l ≤ 23	-21 ≤ h ≤ 22, -15 ≤ k ≤ 15, -20 ≤ l ≤ 20	-11 ≤ h ≤ 11, -14 ≤ k ≤ 14, -22 ≤ l ≤ 22	-11 ≤ h ≤ 11, -14 ≤ k ≤ 14, -22 ≤ l ≤ 22	-10 ≤ h ≤ 10, -13 ≤ k ≤ 13, -20 ≤ l ≤ 20

	(12)	(13)	(14)	(15)	(16)
Общее число отражений	108482	105281	30426	46196	19514
Число независимых отражений	18587	7698	7287	7133	5632
Число наблюдаемых отражений [$I \geq 2\sigma(I)$]	3943	6115	4895	4028	4855
R_{int}	0.4103	0.0496	0.0758	0.1193	0.0603
Полнота эксперимента, %	100	100	97.8	99.5	98.6
Кол-во отражений / ограничений / параметров уточнения	18587 / 137 / 1225	7698 / 2 / 570	7287 / 0 / 442	7133 / 126 / 457	5632 / 0 / 470
Goof	0.774	0.979	1.076	1.015	1.056
$R [I \geq 2\sigma(I)]$	$R(F)= 0.0921$ $wR(F)= 0.2075$	$R(F)= 0.0457$ $wR(F)= 0.1122$	$R(F)= 0.0638$ $wR(F)= 0.1444$	$R(F)= 0.0707$ $wR(F)= 0.1634$	$R(F)= 0.0572$ $wR(F)= 0.1644$
R (по всем отражениям)	$R(F)= 0.3438$ $wR(F)= 0.2911$	$R(F)= 0.0583$ $wR(F)= 0.1225$	$R(F)= 0.1050$ $wR(F)= 0.1651$	$R(F)= 0.1441$ $wR(F)= 0.2006$	$R(F)= 0.0677$ $wR(F)= 0.1779$
Макс. (мин) остаточная электронная плотность, $e \cdot \text{\AA}^{-3}$	1.356 (-0.545)	0.464 (-0.438)	0.940 (-0.433)	0.421 (-0.233)	0.667 (-0.549)

2.3. Мультипольное уточнение

Статические теоретические структурные факторы для сокристаллов (7)-(10) были рассчитаны с использованием модуля XFAC [193, 194] программного обеспечения CRYSTAL17 [195]. Пороговое значение для максимального и минимального индексов hkl было установлено на ± 70 .

Модель, уточненная против теоретических структурных факторов, была получена путем теоретического мультипольного уточнения, выполненного с помощью пакета программ MoProSuite v21.0673 [196] для уточнения электронной плотности, согласно формализму мультиполей Сю Хансена-Коппенса [197] для описания статической плотности асферических электронов в кристалле с использованием суперпозиции плотностей псевдоатомных зарядов:

$$\rho_a(\mathbf{r}) = P_c \rho_c(r) + P_v \kappa^3 \rho_v(\kappa r) + \sum_{l=0}^{l_{max}} \kappa'^3 R_l(\kappa' r) \sum_{m=0}^l P_{lm\mp} d_{lm\mp}(\theta, \varphi),$$

где ρ_c и ρ_v сферические плотности ядра и валентной оболочки, нормированные на один электрон, P_c , P_v и $P_{lm\mp}$ – заселенности ядра, валентной оболочки и мультиполей, κ и κ' – параметры расширения/сжатия сферической валентной оболочки и плотности деформации, и $d_{lm\mp}(\theta, \varphi)$ – локально определенные, атомоцентрированные сферические гармоники, нормированные на электронную плотность. Использовались валентные функции деформации $R_l(\kappa' r)$ с единственным- ζ радиальными функциями слэтеровского типа, умноженные на нормированные по плотности сферические гармоники. Были использованы основные и сферические валентные факторы рассеяния, полученные из релятивистских аналитических волновых функций Сю и Коппенса [198].

Чтобы рассмотреть статическую модель, положения атомов были зафиксированы в соответствии со значениями, полученными из теоретических расчетов, полученных путём оптимизации кристаллической структуры, параметры тепловых колебаний были установлены равными нулю. Параметры элементарной ячейки были определены из рутинного эксперимента. На уточняемую модель налагалось ограничение электронейтральности. Разрешение данных было усечено до 0.2 Å. Уточнение производилось против теоретических структурных факторов F . Была использована следующая процедура уточнения:

1. Производилось последовательное уточнение заселенностей мультиполей от $l = 0$ до $l = 4$ (до уровня гексадекаполя) для атомов, отличных от H, и

до $l = 2$ (до уровня квадруполья) для атомов водорода (рассматривались только функции, ориентированные вдоль связи).

2. Производилось последовательное одновременное уточнение двух, трех, четырех заселенностей мультиполей.

3. Уточнение параметра k с последующим повторением пункта 1-2.

4. Уточнение параметра k' с последующим повторением пунктов 1-3.

5. В случае необходимости пункты 1-4 повторяли до тех пор, пока параметр среднеквадратичной ошибки не принимал значение ниже 0.005 и не переставал изменяться.

Уточнение против экспериментальных структурных факторов производилось по предыдущей процедуре, но с добавлением следующих пунктов перед предыдущей процедурой:

1. Уточнение трех пространственных координат и 6 параметров анизотропного смещения для неводородных атомов (уточнение по высокоугловым данным).

2. Уточнение тех же параметров для атомов водорода (уточнение по низкоугловым данным).

Заселенности мультиполей уточнялись следующим образом:

1. Данные были обрезаны до разрешения $\sin(\theta)/\lambda > 0.70 \text{ \AA}^{-1}$.

2. Мультипольное расширение было обрезано на октупольном уровне ($l = 3$) для неводородных атомов и дипольном уровне ($l = 1$) для атомов водорода.

3. Для всех H-атомов уточнялись только диполи, ориентированные вдоль C–H связи P_{10} .

4. Были применены ограничения подобия k и k' для пар фтора, азота и некоторых подходящих атомов углерода.

5. Длины связей C–H были установлены равными расчетным значениям, полученным из оптимизированной кристаллической структуры.

6. Параметры анизотропного смещения атомов водорода оценивались с помощью алгоритма SHADE3 [199].

2.4. Квантовохимические расчеты и топологический анализ

Квантово-химические расчеты димеров донор-акцептор для PFAQ и соединений (1)-(9) проводились с использованием программного пакета Gaussian16 [200] в рамках метода DFT.

Для индивидуальных PFAQ, тетрацена, антрацена и для димеров тетрацен-PFAQ, антрацен-PFAQ использовался функционал PBE1PBE1 с базисным набором def2TZVP с функционалом Гримме GD3 и демпфированием Бекке-Джонсона для эмпирической дисперсии. Для димеров толуол- F_x TCNQ ($x = 1, 2, 4$), антрацен- F_2 TCNQ, тетрацен- F_2 TCNQ и хризен- F_2 TCNQ использовался функционал PBE0 с базисным набором 6-31+G(d), ошибка суперпозиции базисного набора (BSSE) была проведена с использованием противovesных поправок [201].

Энергия межмолекулярных взаимодействий димеров толуол- F_x TCNQ ($x = 1, 2, 4$), антрацен- F_2 TCNQ, тетрацен- F_2 TCNQ и хризен- F_2 TCNQ была рассчитана как сумма энергий компонентов за вычетом энергии (с поправкой на BSSE) димерного комплекса. В качестве стартового приближения для оптимизации были использованы геометрии, полученные из эксперимента.

Модели димеров толуол- F_x TCNQ ($x = 1, 2, 4$) были соответствующим образом отредактированы для каждого из акцепторов (программа GaussView). Отдельно вручную была сгенерирована T-образная модель. Для каждого варианта систематически сканировалась ориентация толуола вокруг оси перпендикулярной плоскости цикла и проходящей через ее центр (вращение на 60 град.), и только изомер с минимальной энергией рассматривался далее. Для несимметричных акцепторов (F_1 TCNQ и F_2 TCNQ) систематически варьировалось положение соответствующих атомов фтора и только изомер с минимальной энергией приведен в работе.

Топологический анализ распределение электронной плотности димеров донор-акцептор и индивидуальной молекулы PFAQ в рамках квантовой теории «Атомы в Молекулах» Р. Бейдера [202] был выполнен с использованием программного пакета AIMAll [203]. Энергия межмолекулярных взаимодействий была посчитана по формуле Эспинозы-Молинса-Лекомта [204].

Оценка электронной структуры с использованием метода PAW. Оптимальная геометрия сокристаллов (7)-(9) оценивалась на уровне теории

DFT/PBE с использованием пакета VASP [205] и метода усиленной волны проектора (PAW), реализованного в коде и стандартном псевдопотенциале [206, 207]. Оптимизация и сходимость плотности были выполнены до 10^{-4} эВ/Å с $3 \times 3 \times 3$ k-точками. Ширина запрещенной зоны в точке Г была дополнительно пересчитана с использованием гибридного функционала V3LYP. Заряды Бейдера рассчитывались с использованием кода Бейдера [208].

Оценка электронной структуры с использованием атомно-центрированных функций гауссового типа. Оптимизацию геометрии сокристаллов (7)-(10) и расчеты периодической волновой функции проводили на уровне ω B97X/rob-TZVP-rev2 [209, 210] с использованием программы CRYSTAL17 [195]. Исходная геометрия была взята из экспериментальных данных. Для сокристалла (9) был выбран мажорный компонент. Координаты атомов были оптимизированы, а параметры ячейки были сохранены постоянными. Был использован допуск сходимости (конвергенции) по полной энергии 10^{-10} , а значения критериев усечения для биелектронных интегралов (ряды обмена Кулона и Хартри-Фока) ITOL1, ITOL2, ITOL3, ITOL4 и ITOL5 были установлены равными 8, 8, 8, 8 и 24 соответственно. Параметр сжатия был установлен равным 8 в сетке Г.Д. Монкхорста и 8 в сетке Г. Гилата, что дало 170 k-точек в независимой части зоны Бриллюэна. Использовалась встроенная программа. Для топологического анализа распределения теоретической электронной плотности периодических систем была использована программа TOPOND [193]. Была выбрана полностью автоматизированная стратегия поиска критической точки (КТ) в распределении электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$ в модуле TRHO. Максимальное количество шагов собственного вектора и максимальное количество симметричных атомов, которые должны быть включены в кластеры, генерируемые вокруг переменной исходной точки, были установлены на 30 и 20, соответственно. Максимальный радиус атомных кластеров был установлен равным 10 Å с помощью переменной RMAX. Поиск КТ (3, +3) в распределении лапласиана электронной плотности $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ для сокристалла (10) осуществлялся в пределах концентрационной оболочки каждого неэквивалентного атома с использованием автоматической стратегии. Двумерное распределение деформационной электронной плотности было рассчитано с шагом 0.05 Å с использованием модуля PL2D TOPOND.

Топологический анализ распределения электронной плотности модели, уточненной по теоретическим структурным факторам, проводился с использованием программ WinXPRO и 3Dplot [211-213]. Для расчета плотности кинетической энергии было применено приближение Киржница [214, 215]. Был использован многоконфигурационный банк волновых функций Сю и Коппенса [198] Был произведен поиск КТ в скалярном поле электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$. Максимальное расстояние «атом-атом» было выбрано равным 4.5 Å.

Атомные ρ -бассейны определялись с допуском на радиус межатомной поверхности равным 10^{-5} Å. Угловые параметры $n\theta$ и $n\phi$, определяющие количество узлов сетки внутри β -сферы, были установлены равными 96 и 120 соответственно. Коэффициент приращения для поиска связевого пути был равен 0.01 Å. Заряды Бейдера рассчитывались путем интегрирования $\rho(\mathbf{r})$ по объему атомного ρ -бассейна и вычитания заряда ядер из итогового значения.

2.5. Дифференциально сканирующая калориметрия

Термограммы снимали на дифференциальном сканирующем калориметре Netzsch DSC 204 F1 Phoenix (τ -сенсор) в алюминиевых кюветах с отверстиями в крышках. Скорость нагрева и охлаждения составляла $10\text{ }^\circ\text{C мин}^{-1}$. Масса образцов составляла 1-2 мг. Взвешивание производилось весами Sartorius CPA 2P.

2.6. Дифференциальная импульсная и циклическая вольтамперометрия

Эксперименты по циклической вольтамперометрии (ЦВА) и дифференциальной импульсной вольтамперометрии (ДИВ) проводили на потенциостате BASi Epsilon E2P (США) и с использованием программы обработки вольтамперограмм Epsilon-EC-USB-V200. В качестве рабочего электрода использовали модифицированный углеродно-пастовый электрод (УПЭ), в котором редокс-активный образец наносили в виде пасты на стеклоуглеродную поверхность. УПЭ готовили по ранее описанной методике: графитовый порошок (CAS 7782-42-5), соль фосфония (тетрафторборат додецил(тритретбутил)фосфония) в соотношении 90/10 (вес/вес) и исследуемые образцы (около 5 %) растирали в однородные пасты, которые наносили на поверхность стекло углеродного электрода.

В состав приборного комплекса входит измерительный блок с программным обеспечением Epsilon-EC-USB-V200 и электрохимическая ячейка С3. В качестве фонового электролита использовали 0.1 М раствор тетрафторбората тетрабутил

(либо этил) аммония в MeCN. В качестве электрода сравнения использовали Ag/AgCl. В качестве внутреннего стандарта использовали ферроцен. До и после каждого эксперимента ЦВА и каждого ДИВ в аналогичных условиях регистрировали 1.5 мМ раствор ферроцена-стандарта. Потенциал воспроизводился и оставался постоянным во всех случаях. В качестве вспомогательного электрода использовалась платиновая проволока диаметром 0.5 мм. Измерения проводились в инертной атмосфере азота.

Ацетонитрил очищали и обезвоживали кипячением над P₂O₅ и KMnO₄, затем перегоняли над молекулярными ситами и хранили в атмосфере сухого аргона. Фоновые электролиты (Et₄NBF₄ или Bu₄NBF₄) перекристаллизовывали из этанола и сушили в вакууме в камере при 100 °С в течение двух суток.

2.7. Спектроскопические исследования

ИК спектры поглощения монокристаллов и порошкообразных образцов (7)-(9) регистрировались в режиме пропускания на ИК-Фурье-спектрометре Vertex 80 (Bruker). ИК спектр соединения (10) проводили на ИК-Фурье-спектрометре IFS113v (Bruker) со спектральным разрешением 2 см⁻¹ в диапазоне 400-4000 см⁻¹.

Электронные спектры порошкообразных образцов (7)-(9), смешанных с BaSO₄, а также образец (10), смешанный с KBr и прессованный в таблетку, измеряли на спектрофотометре Shimadzu MPC-3100 в диапазоне 0.5-3.1 эВ. В последнем случае регистрация спектров проводилась в вакууме.

ИК-спектры соединений (14)-(16) регистрировали на Фурье-спектрометре Bruker Tensor 27 с ИК-микроскопом Hyperion 2000. Количество сканирований – 128; диапазон – 400–4000 см⁻¹; и оптическое разрешение – 4 см⁻¹.

Измерения высокочастотного ЭПР (ВЧ ЭПР) рыхлых микрокристаллических порошков соединений (12) и (14) проводились с использованием самодельного спектрометра [216] на основе векторного анализатора цепей (PNA-X) компании Keysight Technologies в магнитных полях до 14 Тл при частотах возбуждения 70-330 ГГц и температурах от 2 до 200К для соединения (12) и в магнитных полях до 16 Тл при частотах возбуждения от 75 до 330 ГГц и двух различных температурах 3 и 20 К для соединения (14). Более высокие частоты возбуждения до 720 ГГц для соединения (14) генерировались цепочкой усилителя/умножителя (АМС от Virginia Diodes Inc.)

и регистрировались с помощью InSb-болметра на «горячих электронах» (QMC Instruments).

2.8. Магнитные измерения

Измерения статической намагниченности (M) соединений (12) и (14) проводились с помощью коммерческого SQUID-VSM (сверхпроводящего квантового интерференционного устройства с вибрирующим образцом магнитометра) от Quantum Design в статических магнитных полях до 7 Тл при температурах от 1.8 до 300 К.

2.9. Порошковая дифракция

Порошковые дифрактограммы для соединения (12) получены при симметричном сканировании на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance с использованием медного $K\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) излучения, в геометрии Брэгга–Брентано, с временем экспозиции 5с, диапазон угла 2θ 3° – 40° , шаг 0.015° .

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Сокристаллы антрацена и тетрацена с PFAQ

3.1.1. Кристаллическая структура молекулы PFAQ

Структура молекулы PFAQ впервые была описана в 1973 году [217], при этом использовалась визуальная оценка интенсивностей отражений, поэтому нами было проведено повторное исследование кристаллической структуры PFAQ на современном уровне и при низкой температуре $T = 100\text{K}$ [218].

Главная особенность геометрии молекулы PFAQ по сравнению с молекулой антрахинона [219, 220] в том, что она имеет неплоскую структуру в кристалле (рис. 3.1), 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 $0.190(3)$ Å и $0.259(2)$ Å, а атомы кислорода при них – на расстояния $0.449(3)$ Å и $0.663(3)$ Å, соответственно. Торсионные углы C1-O1-C14-C9 и C1-O1-C2-C7 равны $22.9(2)^\circ$ и $21.2(2)^\circ$, а торсионные углы C8-O8-C9-C14 и C8-O8-C7-C2 равны $33.0(2)^\circ$ и $34.4(2)^\circ$ соответственно.

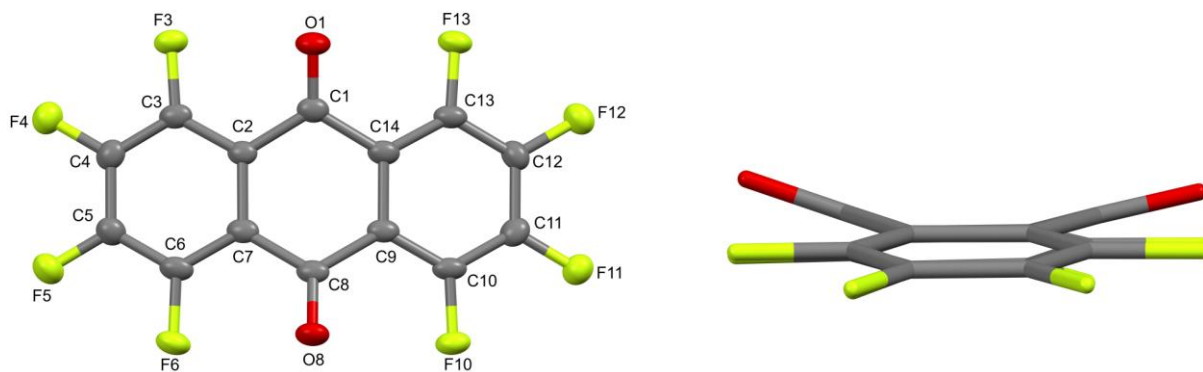


Рисунок 3.1 – Геометрия молекулы PFAQ в кристалле в двух проекциях.

Фторирование антрахинона оказывает существенное влияние не только на молекулярную структуру соединения, но также на кристаллическую упаковку [220]. Так, для незамещенного антрахинона характерны слабые $\pi \cdots \pi$ взаимодействия в кристалле с межплоскостным расстоянием $3.4756(4)$ Å и взаимным расположением соседних молекул в кристалле «кольцо над связью». В свою очередь, кристаллическая упаковка PFAQ стабилизируется множественными $F \cdots \pi^*$, $O \cdots \pi^*$, а

также $F \cdots F$ взаимодействиями, $\pi \cdots \pi$ взаимодействия в кристалле отсутствуют (рис. 3.2).

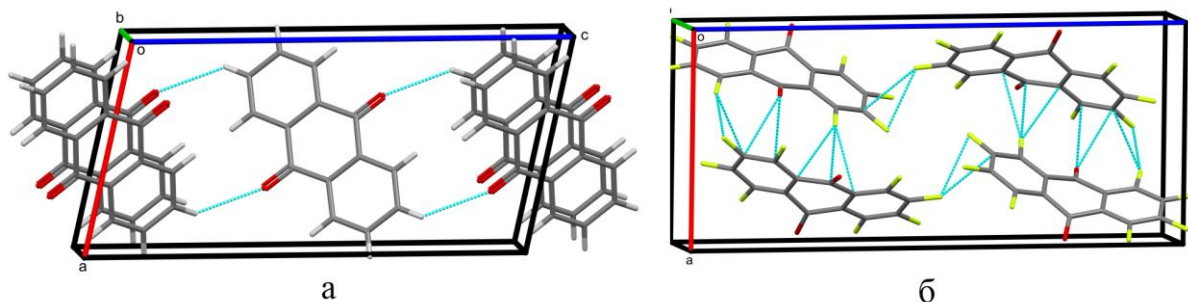


Рисунок 3.2 – Фрагмент кристаллической упаковки, демонстрирующий $\pi \cdots \pi$ взаимодействия в антрахиноне (а) и $F \cdots F$, $F \cdots \pi^*$, $O \cdots \pi^*$ взаимодействия в кристалле PFAQ (б). Межмолекулярные взаимодействия показаны голубыми пунктирными линиями.

Незамещенный антрахинон является слабым акцептором: в немногих структурах сокристаллов обнаружены относительно большие межплоскостные расстояния между молекулой донора и акцептора, связанных π - π взаимодействием, лежащие в промежутке значений 3.4-3.6 Å [221-223]. Введение атомов фтора должно увеличивать акцепторную способность производного соединения антрахинона, хотя неплоская структура PFAQ менее благоприятна для кристаллизации с плоскими полициклическими ароматическими соединениями.

Квантово-химические DFT-расчеты показали, что в случае PFAQ наиболее энергетически выгодной является неплоская структура, наблюдаемая в кристалле. Однако разница энергий между плоской и неплоской структурой равна 0.75 ккал/моль. В сокристаллах с донорными молекулами эта разница может быть преодолена за счет донорно-акцепторных взаимодействий и энергии кристаллической упаковки.

3.1.2. Кристаллическая структура сокристаллов антрацен/PFAQ и тетрацен/PFAQ.

PFAQ с антраценом и тетраценом образует сокристаллы состава 1:1 с чередованием донорных и акцепторных молекул. За счет донорно-акцепторных взаимодействий в комплексах 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 среднего кольца молекулы PFAQ и плоскостью донора лежит в промежутке 3.465(3)-3.521(3) Å для комплекса антрацена и 3.354(2) Å для комплекса тетрацена. Взаимная ориентация молекул донора и акцептора в стопках различна: в комплексе тетрацен/PFAQ наблюдается оптимальное для донорно-акцепторных $\pi \cdots \pi$ взаимодействий ориентация «кольцо над связью», тогда как в комплексе антрацен/PFAQ наблюдается значительный сдвиг в направлении перпендикулярном длинным осям молекул. Взаимная ориентация молекул донора и акцептора в стопках представлена на рисунке 3.3.

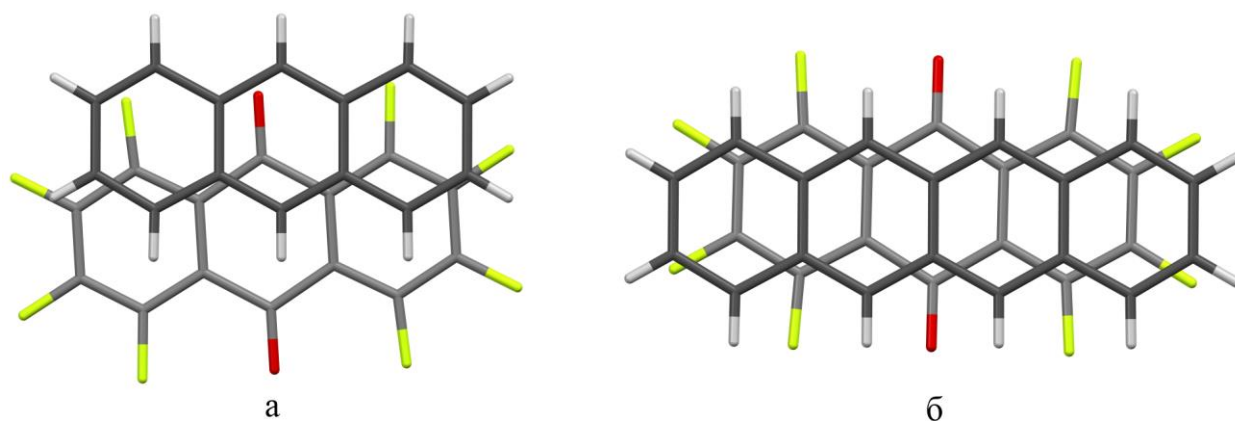


Рисунок 3.3 – Взаимная ориентация молекул донора и акцептора в стопках в комплексах антрацен/PFAQ (а) и тетрацен/PFAQ (б). Проекция на плоскость молекулы донора.

Для проверки оптимальной взаимной ориентации молекул донора и акцептора, наиболее благоприятной для эффективного взаимодействия между ними, были проведены квантово-химические DFT-расчеты соответствующих димеров антрацен-PFAQ и тетрацен-PFAQ. Результат оптимизации геометрии показал ориентацию по типу «кольцо над связью» для обоих димеров, что идеально соответствует взаимной ориентации молекулы донора и акцептора в сокристалле тетрацен/PFAQ, но сильно отличается от ориентации, наблюдаемой в сокристалле антрацен/PFAQ. Оптимизированная геометрия димера антрацен-PFAQ представлена на рисунке 3.4.

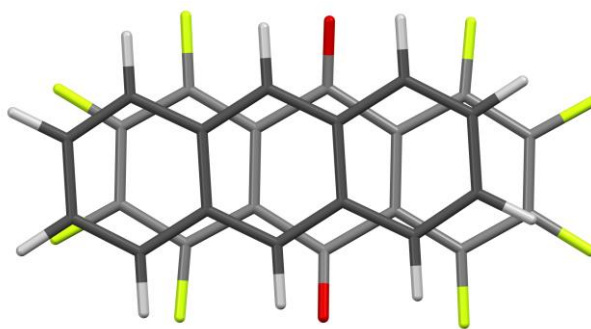


Рисунок 3.4 – Оптимизированная геометрия димера антрацен-PFAQ.

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 на основании расстояний между плоскостями донора и акцептора в кристаллах и их взаимной ориентации.

Молекулы из соседних стопок во всех соединениях связаны посредством множественных $C-H \cdots O$ и $C-H \cdots F$ взаимодействий. Этим взаимодействиям способствует схожая форма донорных и акцепторных молекул и наличие электроотрицательных атомов фтора и кислорода на периферии акцептора. Таким образом, донорные и акцепторные молекулы образуют цепочки, распространяющиеся перпендикулярно длинной оси молекул. Фрагменты кристаллической упаковки представлены на рисунке 3.5.

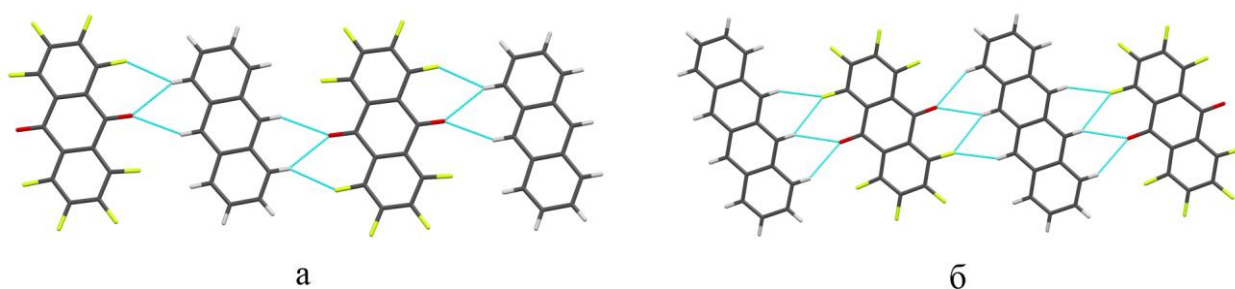


Рисунок 3.5 – Фрагмент кристаллической упаковки соединений антрацен/PFAQ (а) и тетрацен/PFAQ (б), демонстрирующий межмолекулярные $C-H \cdots O$ и $C-H \cdots F$ взаимодействия.

Следует отметить, что в комплексе антрацен/PFAQ наблюдаются множественные короткие $F \cdots F$ контакты, которые отсутствуют в комплексе тетрацен/PFAQ. Причиной этого является размер молекул доноров. Наибольший линейный размер молекулы PFAQ составляет 10.1 Å. Размер молекулы антрацена – 9.2 Å, меньше, чем у акцептора, а молекулы тетрацена – 11.5 Å (немного больше).

Таким образом, молекула тетрацена экранирует молекулу PFAQ в кристалле, препятствуя $F \cdots F$ взаимодействиям.

В сокристалле антрацен/PFAQ каждая молекула PFAQ имеет четыре $F \cdots F$ контакта с соседними молекулами акцептора. Контакты представлены на рисунке 3.6. Согласно геометрическому критерию взаимной ориентации атомов фтора, участвующих во взаимодействии, представленных в таблице 3.1, взаимодействия являются аттрактивными [224].

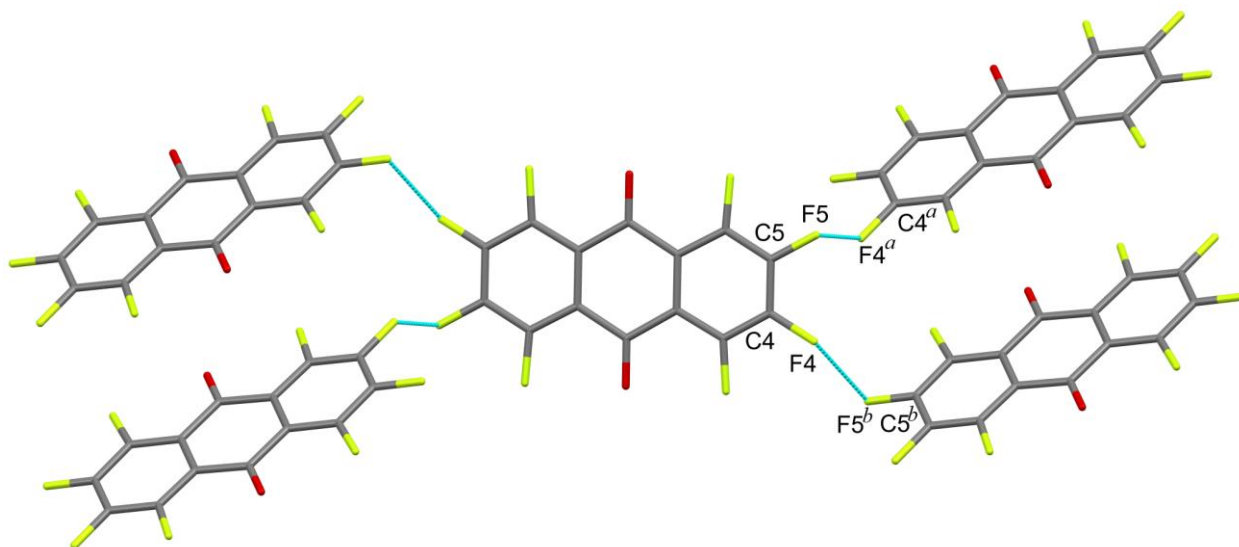


Рисунок 3.6 – $F \cdots F$ взаимодействия в комплексе антрацен/PFAQ.

Наличие данных взаимодействий приводит к ёлочной кристаллической упаковке в сокристалле антрацен/PFAQ, тогда как в сокристалле тетрацен/PFAQ стопки параллельны между собой. Фрагменты кристаллической упаковки соединений представлены на рисунке 3.7.

Таблица 3.1 – Углы $C-F \cdots F-C$ взаимодействий в сокристалле антрацен/PFAQ.

Взаимодействующие атомы (рис. 3.6)	Симметрия	Угол, град
$C5-F5 \cdots F4^a-C4^a$	$1-x, 1-y, 1-z$	95.99(10)
$C4^a-F4^a \cdots F5-C5$	$1-x, 1-y, 1-z$	126.33(10)
$C4-F4 \cdots F5^b-C5^b$	$1-x, 2-y, 1-z$	126.33(10)
$C5^b-F5^b \cdots F4-C4$	$1-x, 2-y, 1-z$	95.99(10)

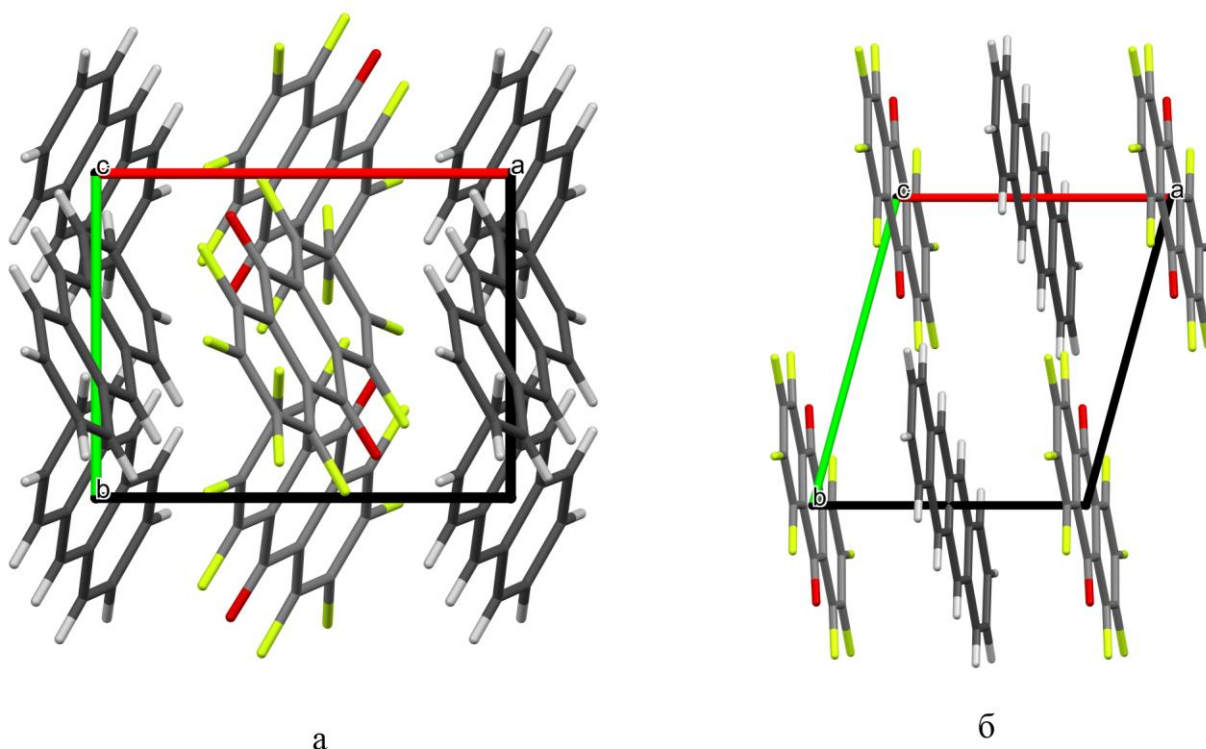


Рисунок 3.7 – Фрагмент кристаллической упаковки соединений антрацен/PFAQ (а) и тетрацен/PFAQ (б).

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, что приводит к образованию полиморфов.

Образование двух полиморфов для соединения антрацен/PFAQ, в зависимости от условий кристаллизации, объясняется наличием различных взаимодействий примерно равной энергии: моноклинный полиморф кристаллизуется в пространственной группе $P2_1/c$, триклинный полиморф – в пространственной группе $P-1$. Параметры элементарных ячеек близки по значениям (см. экспериментальную часть), как и кристаллическое строение соединений. Основное различие между двумя полиморфами заключается в $F \cdots F$ взаимодействиях, которые изменяют взаимную ориентацию соседних стопок в кристаллах. В триклинном полиморфе наблюдаются трёхцентровые $F \cdots F$ взаимодействия, а в моноклинном полиморфе присутствуют только двухцентровые контакты (рис. 3.8).

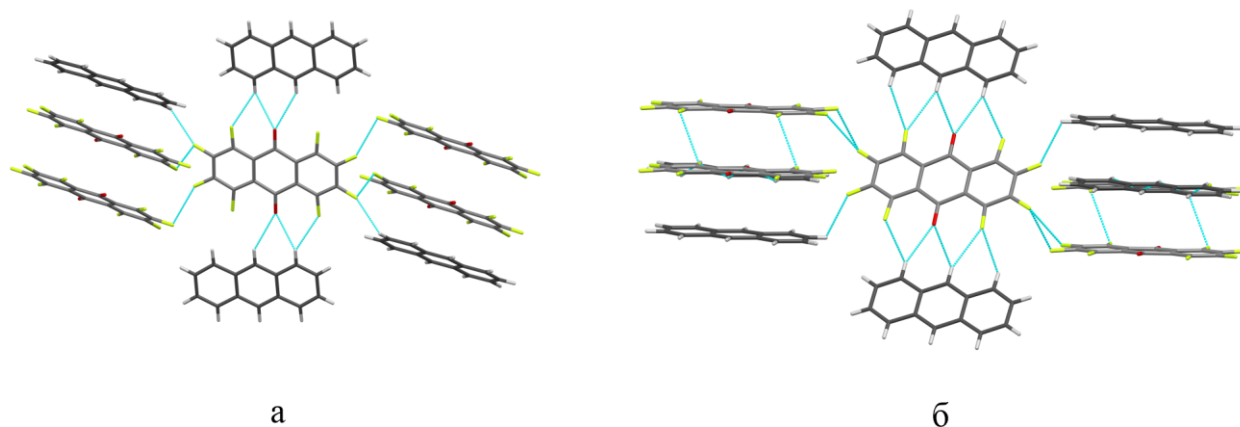


Рисунок 3.8 – Фрагмент кристаллической упаковки для моноклинного полиморфа (а) и триклинного полиморфа (б) соединения антрацен/PFAQ.

3.1.3. Термохимическая стабильность, донорные свойства антрацена и тетрацена и оценка величины переноса заряда в сокристаллах антрацен/PFAQ и тетрацен/PFAQ.

Стабильность сокристаллов и их термодинамические характеристики были исследованы с помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). ДСК-исследования комплекса антрацен/PFAQ свидетельствуют о фазовой неоднородности образца, о наличии полиморфных модификаций (рис 3.9). На рисунке 3.9(а-1) виден небольшой эндотермический эффект при температуре примерно 226°C, температура плавления образца составляет примерно 238°C. При последующем нагревании образца после цикла нагрев-охлаждение (рис. 3.9(а-4)) этот минорный эффект отсутствует, однако фазовая неоднородность образца сохранилась, на что указывает бимодальный характер пика плавления. Кристаллизация из расплава при охлаждении протекает легко с небольшим температурным гистерезисом (рис 3.9(а-2)). Дальнейшие циклы плавления-кристаллизации приводят к уменьшению пиков плавления, что свидетельствует о распаде образца (рис. 3.9(а-3)).

Комплекс тетрацен/PFAQ имеет более высокую температуру плавления, равную примерно 327°C (рис. 3.9(б-1)). Кристаллизация из расплава протекает легко (рис. 3.9(б-2)), однако дальнейшее нагревание даёт совершенно другую кривую плавления (рис. 3.9(б-3)). Форма этой кривой свидетельствует о нестабильности комплекса при нагревании. Кривая ДСК образца, хранившегося в течение полугода,

также свидетельствует о его изменении в условиях окружающей среды (рис. 3.9(б-4)).

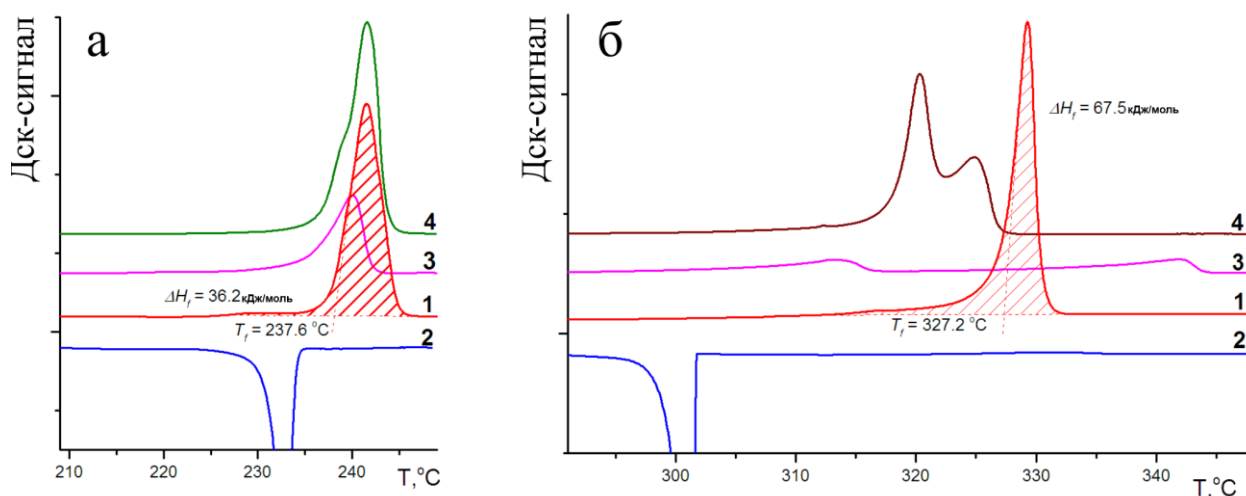


Рисунок 3.9 – ДСК-термограммы для комплексов антрацен/PFAQ (а) и тетрацен/PFAQ (б): а-1, б-1 – исходные образцы; а-2, б-2 – кривые охлаждения расплава; а-3, б-3 – кривые плавления образца, полученные кристаллизацией из расплава; а-4 – кривая плавления образца антрацен/PFAQ, предварительно нагретого до 233°C с последующим охлаждением; б-4 – кривая плавления образца тетрацен/PFAQ, хранившегося в течение полугода.

Трудность в оценке величины переноса заряда ρ в сокристаллах с новой акцепторной молекулой заключается в том, что для новых акцепторов не установлены эмпирические закономерности, позволяющие ее оценить. Реорганизация молекулы PFAQ в сокристаллах связана с преобразованием в плоскую структуру, что может быть объяснено эффектами кристаллической упаковки. Длины связей и валентные углы молекулы PFAQ совпадают в пределах экспериментальных погрешностей для молекулы в кристалле индивидуального компонента и в сокристаллах антрацен/PFAQ и тетрацен/PFAQ.

Для изучения донорных свойств молекул тетрацена и антрацена были проведены электрохимические исследования методом дифференциальной импульсной и циклической вольтамперометрии, которые показали, что молекула с более протяженной ароматической системой является более сильным донором (рис 3.10).

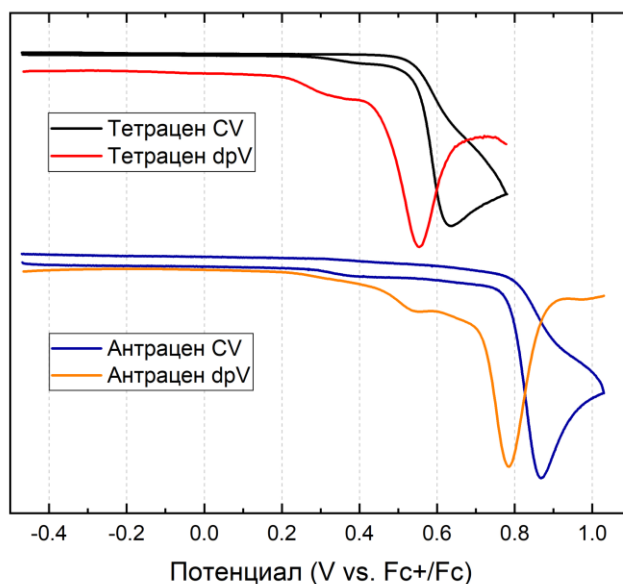


Рисунок 3.10 – Данные дифференциальной импульсной (dPV) и циклической вольтамперометрии (CV) полициклических ароматических соединений тетрацена и антрацена, характеризующие их донорные свойства.

Для подтверждения переноса заряда в комплексах тетрацен/PFAQ и антрацен/PFAQ был использован метод электронной спектроскопии. Спектры кристаллов отдельных компонентов (тетрацена, антрацена и PFAQ) и сокристаллов, снятых в диапазоне длин волн от 200 нм до 800 нм, представлены на рисунке 3.11. Спектры соединений индивидуальных доноров имеют широкие полосы в области 300-400 нм для антрацена и 400-550 нм для тетрацена с отчетливо выделенной колебательной тонкой структурой, что согласуется с литературными данными [225]. В спектрах обоих комплексов были обнаружены характерные широкие полосы переноса заряда, отсутствующие в спектрах отдельных компонентов, которые позволили оценить ширину запрещенной зоны в данных сокристаллах. Ширина запрещенной зоны для комплекса антрацен/PFAQ примерно равна 1.8 эВ, для комплекса тетрацен/PFAQ – 1.6 эВ.

Заметным отличием является отсутствие смещения сигнала 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.

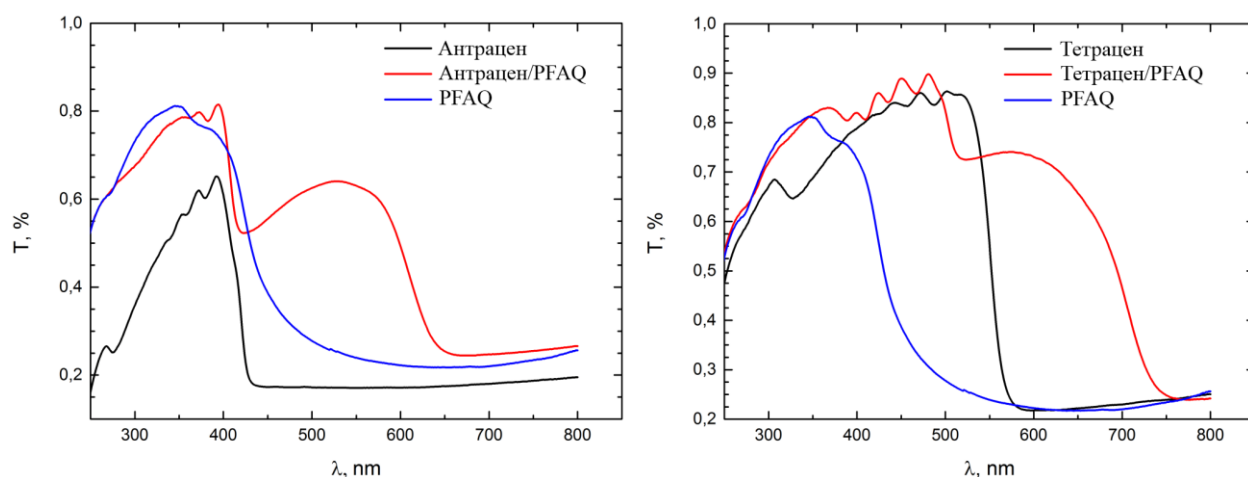


Рисунок 3.11 – УФ спектры соединений индивидуальных донора и акцептора и их комплексов для систем антрацен/PFAQ и тетрацен/PFAQ.

Оценка величины переноса заряда была проведена в рамках квантовой теории «Атомы в Молекулах» Р. Бейдера [202] для геометрии димеров донор-акцептор, полученной из эксперимента. Расчет показал множественные связевые пути между каждой молекулой донора и акцептора, соответствующие $\pi \cdots \pi$ взаимодействиям (рис. 3.12).

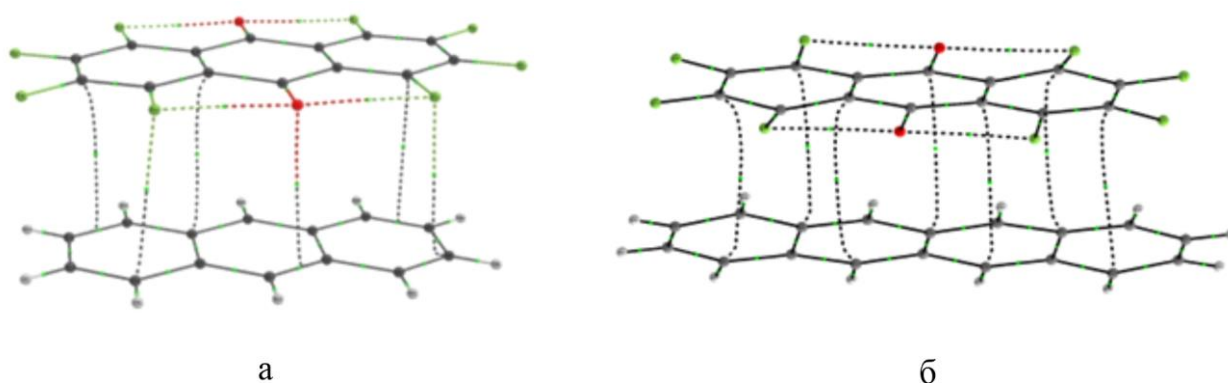


Рисунок 3.12. Связевые пути меж- и внутримолекулярных взаимодействий в димерах антрацен/PFAQ (а) и тетрацен/PFAQ (б).

Используя плотность потенциальной энергии в критической точке связи (3,-1) и уравнение Эспинозы-Моленса-Лекомта [204], была оценена энергия взаимодействия для димеров донор-акцептор, которая примерно равна 3.54 ккал/моль для димера антрацен-PFAQ и 5.33 ккал/моль для димера с участием более протяженной ароматической системы 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 примерно равной энергии, определяющих кристаллическую упаковку комплекса антрацен/PFAQ. Для димеров тетрацен/PFAQ преобладающими являются $\pi \cdots \pi$ взаимодействия. Величина переноса заряда была оценена равной $0.08e$ для комплекса тетрацен/PFAQ и $0.04e$ для комплекса антрацен/PFAQ.

3.1.4. Выводы

1. Антрацен и тетрацен образуют с PFAQ сокристаллы состава 1:1 с чередованием донорных и акцепторных молекул, при этом молекула PFAQ в комплексах принимает плоскую геометрию за счёт эффекта кристаллического поля, в отличие от структуры, наблюдаемой в индивидуальном кристалле PFAQ.

2. Относительные размеры компонентов кристаллов и энергия донорно-акцепторных взаимодействий имеют ключевое значение в их структурной организации. Вследствие более протяженной ароматической π -системы молекулы донора в сокристалле тетрацен/PFAQ она экранирует молекулу акцептора, препятствуя акцептор-акцептор латеральным $F \cdots F$ взаимодействиям. В кристалле преобладают донорно-акцепторные взаимодействия, реализуется оптимальная для них взаимная ориентация молекул «кольцо над связью». Отсутствие акцептор-акцептор взаимодействий приводит к различию в кристаллической: к скрещенным стопкам в комплексах антрацен/PFAQ и параллельным стопкам в комплексе тетрацен/PFAQ.

3. В сокристалле антрацен/PFAQ реализуется множество различных взаимодействий примерно равной энергии $\pi \cdots \pi$, $C-H \cdots O$ и $C-H \cdots F$, $F \cdots F$, что приводит к сдвигу донорных и акцепторных компонентов от оптимальной ориентации. Вследствие наличия множества слабых межмолекулярных взаимодействий примерно равной энергии антрацен с PFAQ образует два полиморфных сокристалла, различающихся типом $F \cdots F$ взаимодействий.

3.2. Сокристаллы толуола с фторзамещенными производными тетрацианохинодимера

3.2.1. Кристаллическая и молекулярная структура сокристаллов на основе толуола и фторпроизводных тетрацианохинодимера $F_x\text{TCNQ}$ ($x = 1, 2, 4$).

Молекулы толуола в полученной серии сокристаллов [226] образуют с молекулами акцептора $F_x\text{TCNQ}$ смешанные стопки состава 1:1 с чередованием донорных и акцепторных компонентов (рис. 3.13). Толуол является слабым донором, наличие метильной группы приводит к возникновению множества неэквивалентных вариантов взаимной ориентации молекул акцептора и донора. Кроме того, малый размер толуола по сравнению с молекулами $F_x\text{TCNQ}$ не препятствует различным межмолекулярным взаимодействиям в подсистеме акцептор-акцептор. В ряду использованных производных TCNQ акцепторные свойства возрастают с увеличением числа атомов фтора в молекуле и максимальны для $F_4\text{TCNQ}$.

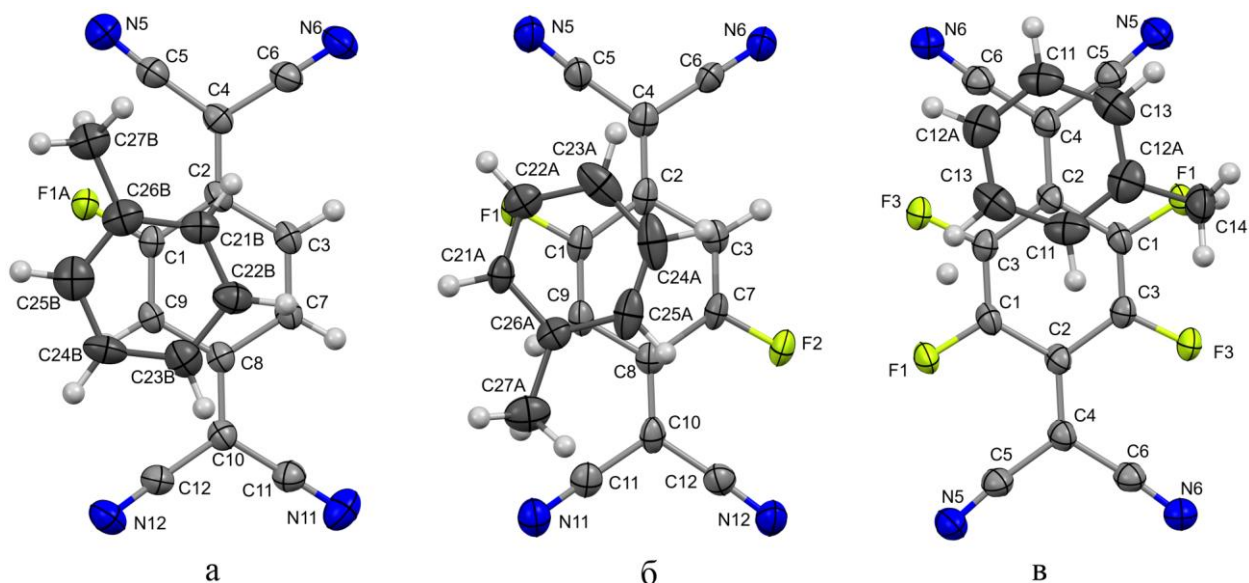


Рисунок 3.13 – Молекулярная структура и взаимная ориентация донорных и акцепторных молекул в комплексах толуола с $F_1\text{TCNQ}$ (а), $F_2\text{TCNQ}$ (б) и $F_4\text{TCNQ}$ (в). Эллипсоиды анизотропных смещений показаны с вероятностью 50%.

Поскольку толуол является очень слабым донором, $\pi \cdots \pi$ взаимодействия во всех сокристаллах малы. Для их оценки в данном ряду сокристаллов были проведены квантово-химические DFT расчеты в димерах донор-акцептор. При сканировании серии взаимных ориентаций были выявлены три основных супрамолекулярных фрагмента. В димерах с параллельной ориентацией минимуму

энергии соответствуют структуры, в которых фенильное кольцо толуола находится над экзоциклической или эндоциклической двойной связью акцептора (рис. 3.14). Кроме того, возможна T-образная взаимная ориентация, которая стабилизируется C-H \cdots π взаимодействиями (рис. 3.14).

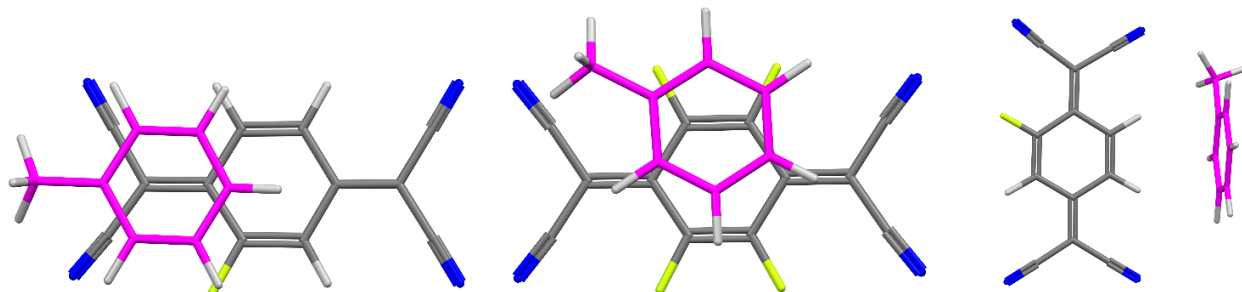


Рисунок 3.14 – Взаимная ориентация донорных и акцепторных молекул F₁TCNQ и F₄TCNQ с толуолом по данным DFT расчетов.

Энергия образования комплексов, вычисленная как разница между суммой энергий индивидуальных молекул и энергией димерного комплекса, не превышает 4 ккал/моль. При этом увеличение числа атомов фтора в акцепторе увеличивает энергию взаимодействия примерно на 1 ккал/моль на каждый атом фтора, а вклад метильной группы в толуоле по сравнению с комплексами бензола составляет 0.5-0.6 ккал/моль.

Незначительность энергии $\pi\cdots\pi$ взаимодействий между донорами и акцепторами в данном ряду сокристаллов проявляется в их непараллельной организации в стопках, причем наблюдается тенденция уменьшения угла между плоскостями колец донора и акцептора с переходом от комплекса толуол/F₁TCNQ (9.4°) к толуол/F₂TCNQ (8.9°), а в комплексе толуол/F₄TCNQ донорные и акцепторные молекулы практически параллельны (3.4°). Необходимо отметить, что в случае TCNQ, который является самым слабым акцептором в ряду, нам не удалось вырастить сокристаллы с толуолом: из раствора, при любых условиях кристаллизации, выпадают кристаллы индивидуального TCNQ.

Взаимная ориентация толуола и молекул акцепторов показана на рисунке 3.15. Основное отличие наблюдается между комплексами F₁TCNQ и F₂TCNQ, с одной стороны и комплексом F₄TCNQ, с другой стороны. В первом случае фенильное кольцо толуола находится над эндоциклической двойной связью акцептора. Во втором – кольцо донора находится над экзоциклической связью акцептора, при этом

две соседние с акцептором молекулы донора смещены вдоль цепи сопряжения. В комплексах монофтор- и дифторпроизводных смещение происходит в поперечном направлении, при этом оба этих комплекса имеют нерегулярную организацию донорных и акцепторных молекул в стопках с неэквивалентной взаимной ориентацией молекул (рис. 3.15). В комплексе F_1TCNQ взаимодействия в стопке столь малы, что между донором и акцептором практически нет контактов короче удвоенного Ван-дер-Вальсового радиуса атома углерода, и одна из соседних молекул акцептора не перекрывается с молекулой донора. Кроме того, во всех перечисленных ранее комплексах наблюдается различное направление метильных групп относительно осей второго порядка молекулы акцептора.

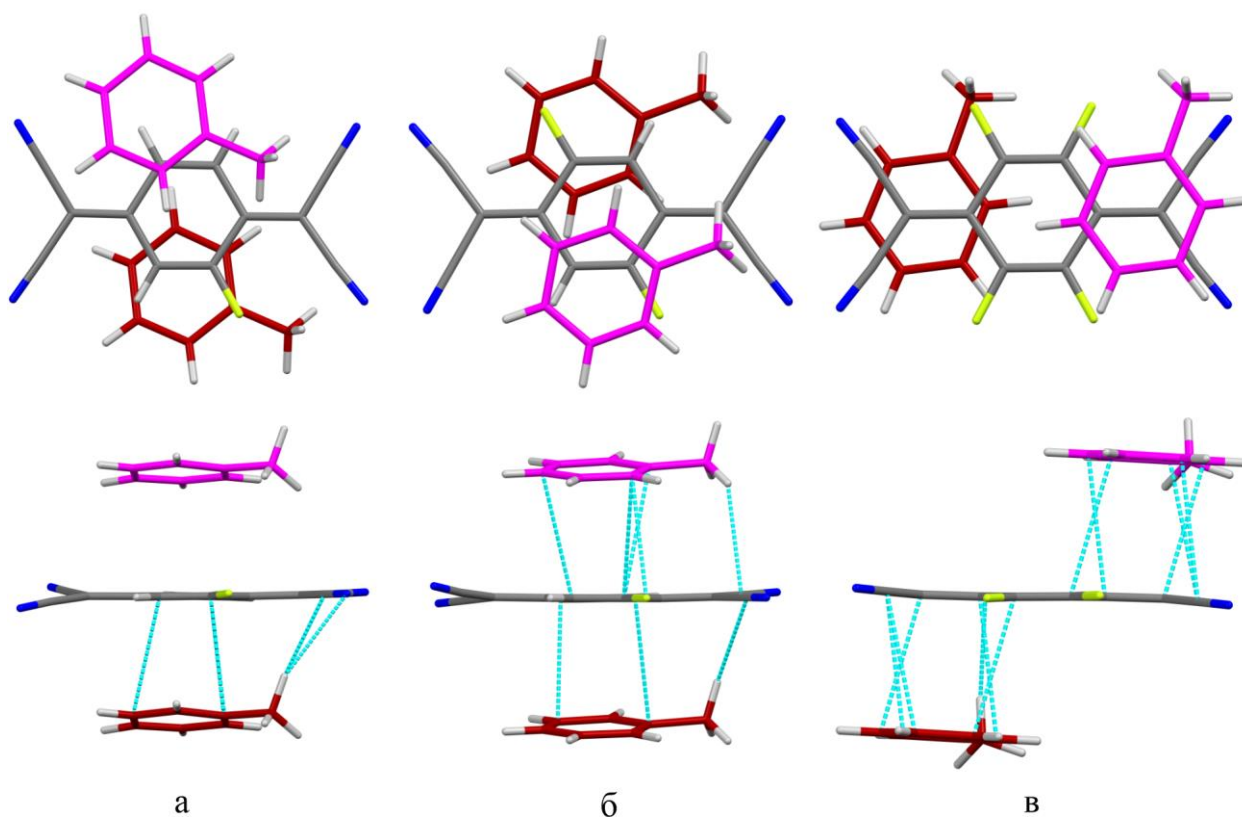


Рисунок 3.15 – Взаимная ориентация донорных и акцепторных компонентов в двух проекциях в стопках в комплексах толуола с F_1TCNQ (а), F_2TCNQ (б) и F_4TCNQ (в). Короткие контакты в стопках показаны голубыми пунктирными линиями.

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

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.

Так, в сокристалле толуол/ F_1 TCNQ соседние молекулы акцептора взаимодействуют между собой посредством парных $C-H \cdots N$ водородных связей (таблица 3.2), циано-группы также участвуют в водородных связях с молекулами толуола, что приводит к формированию плоской супрамолекулярной организации молекул в кристалле (рис. 3.16).

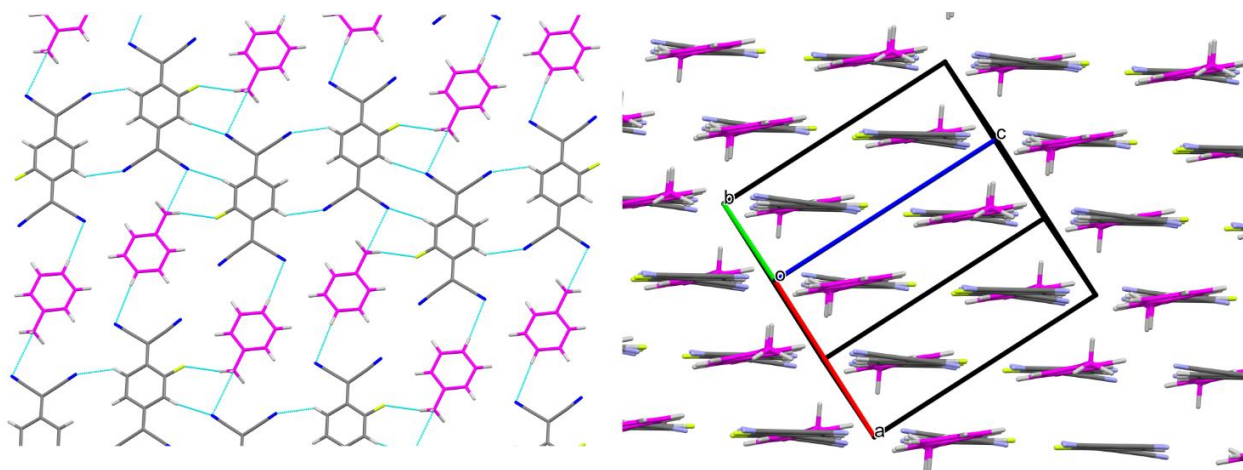


Рисунок 3.16 – Фрагмент кристаллической упаковки сокристалла толуол/ F_1 TCNQ.

Короткие контакты показаны голубыми пунктирными линиями.

В сокристалле толуол/ F_2 TCNQ 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 (рис. 3.17).

В сокристалле толуол/ F_4 TCNQ 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 (таблица 3.2). В сокристалле наблюдается чередование слоёв из молекул доноров и акцепторов (рис. 3.18).

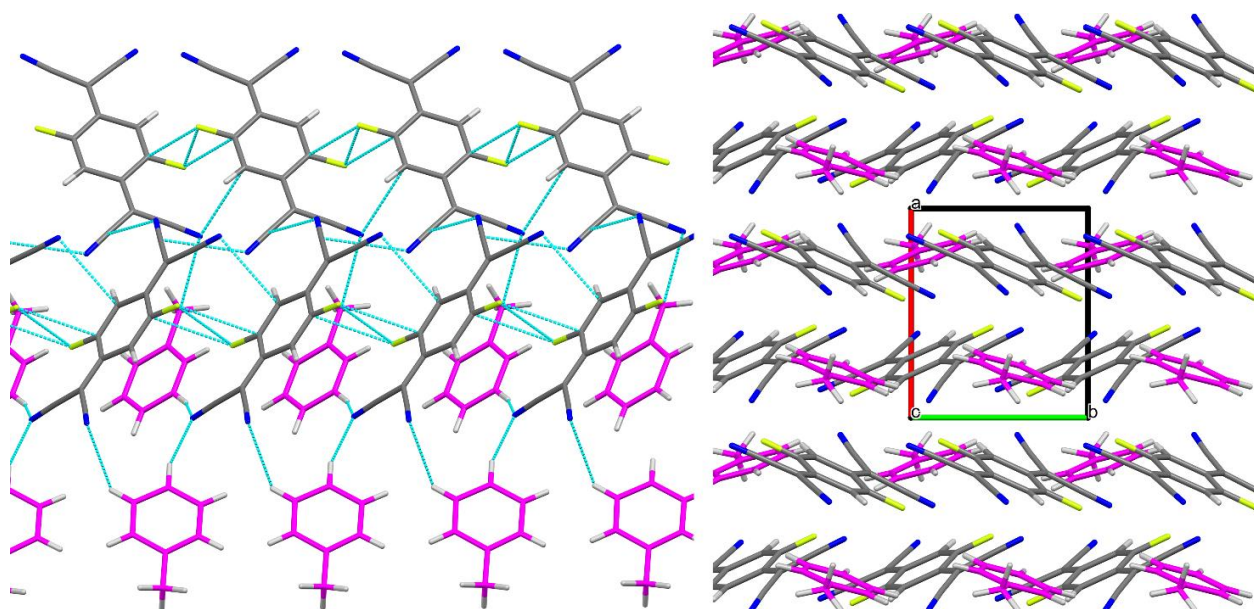


Рисунок 3.17 – Фрагмент кристаллической упаковки сокристалла толуол/ F_2 TCNQ.

Короткие контакты показаны голубыми пунктирными линиями.

Таблица 3.2 – Параметры водородных связей в сокристаллах толуол/ F_x TCNQ ($x = 1, 2, 4$).

D–H \cdots A	Операция симметрии	D–H, Å	H \cdots A, Å	D \cdots A, Å	\angle DHA, град.
Толуол/F_1TCNQ					
C3–H3 \cdots N11	$-x, -y, -z$	0.95	2.549	3.353(2)	142.5
C9–H9 \cdots N12	$1-x, -y, 1-z$	0.95	2.548	3.485(3)	168.9
Толуол/F_2TCNQ					
C21A–H21A \cdots N12	$x, -1+y, z$	0.95	2.616	3.451(2)	146.9
C24A–H24A \cdots N5	$1+x, 1+y, z$	0.95	2.550	3.433(2)	154.9
Толуол/F_4TCNQ					
C14–H14C \cdots N5	$-x, 1/2+y, 1/2-z$	0.98	2.511	3.373(2)	146.7

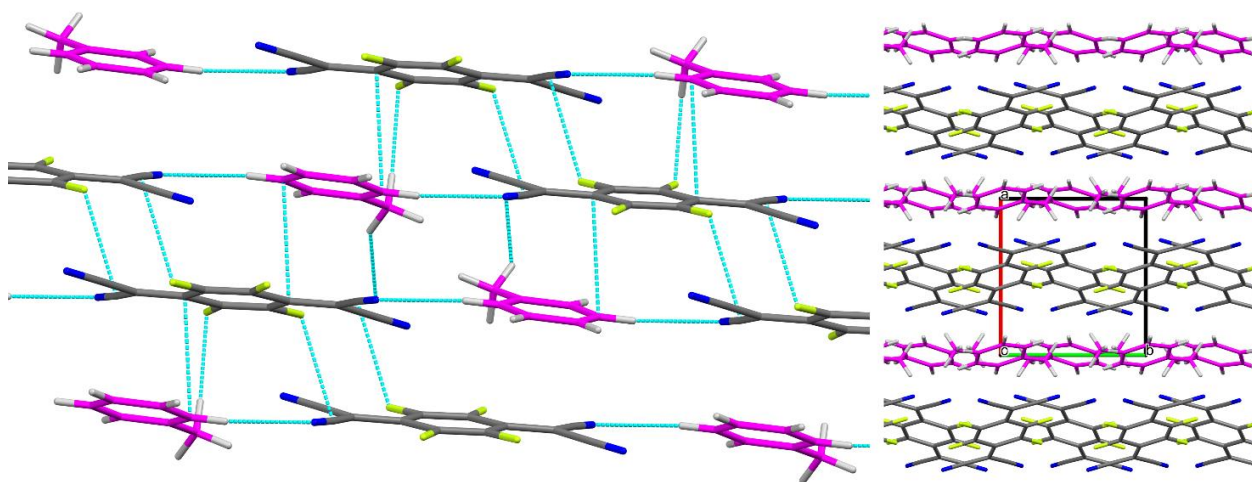


Рисунок 3.18 – Фрагмент кристаллической упаковки сокристалла толуол/ F_4TCNQ .
Короткие контакты показаны голубыми пунктирными линиями.

3.2.2. Оценка величины переноса заряда в сокристаллах толуол/ F_xTCNQ ($x = 1, 2, 4$)

Одним из основных параметров, характеризующих донорно-акцепторные комплексы, является перенос заряда, который можно оценить по изменению геометрии молекул акцептора при образовании комплексов. Однако в случае частично замещенных фторпроизводных $TCNQ$, применение такого подхода затруднительно. Поэтому оценка переноса заряда нами была проведена с помощью расчетов в рамках теории Р. Бейдера «Атомы в Молекулах» [202] на основе экспериментальной геометрии димеров донор-акцептор. Полученные значения переноса заряда вполне реалистичны для слабых донорно-акцепторных комплексов и лежат в пределах 0.03-0.06 e . Наличие критических точек связи (3, -1) (рис. 3.19) свидетельствует об аттрактивных взаимодействиях между молекулами донора и акцептора, энергия которых не превышает 4 ккал/моль. Энергия $\pi \cdots \pi$ взаимодействий в сокристаллах сильного донора и сильного акцептора, например, в сокристалле тетрацена/ F_4TCNQ , равна 11 ккал/моль [227], а с более слабым акцептором (PFAQ) 5 ккал/моль [218].

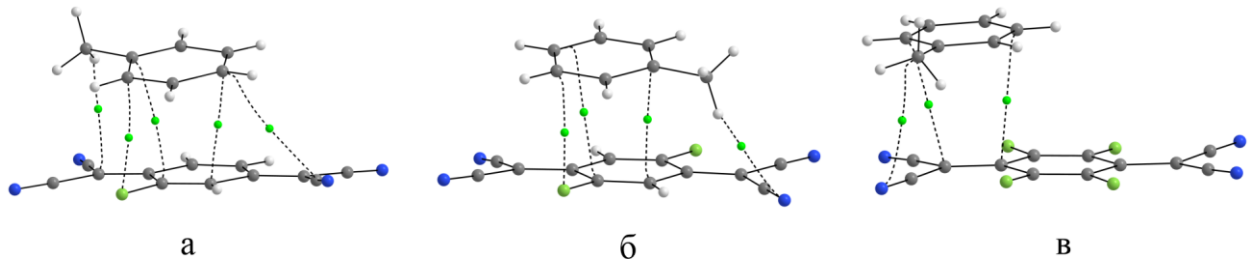


Рисунок 3.19 – Межмолекулярные взаимодействия в димерах сокристаллов толуол/ F_x TCNQ ($x = 1, 2, 4$ соответствует а, б, в) по данным топологического анализа. Зеленым цветом обозначены критические точки связи $(3, -1)$, связевые пути обозначены пунктирными линиями.

3.3. Молекулярная и кристаллическая структура и природа взаимодействий в сокристаллах полициклических ароматических углеводородов с F_xTCNQ

Обычно трудно выделить доминирующее взаимодействие, приводящее к образованию сокристаллов, поскольку наблюдается одновременное участие нескольких нековалентных взаимодействий. Отметим, что при рассмотрении органических сокристаллов для молекулярной электроники основное внимание направлено на донорно-акцепторные $\pi \cdots \pi$ взаимодействия в стопке. Однако донор-донор или акцептор-акцептор взаимодействия, а также латеральные донор-акцептор взаимодействия играют важную роль в формировании кристаллической структуры, которая определяет свойства материалов.

Например, латеральные взаимодействия определяют динамические свойства компонентов в сокристаллах [228-232]. Водородные связи могут значительно влиять на энергию молекулярных орбиталей и перенос заряда, регулировать стехиометрическое соотношение донор:акцептор. Их высокая энергия и направленность что оказывает позволяют достичь воспроизводимости кристаллической структуры [233]. Помимо водородной связи, галоген-галоген взаимодействия, которые также являются направленными, могут значительно влиять на супермолекулярную организацию молекул в кристаллах [234]. Примечательно, что незначительные изменения в молекулярной структуре одного из компонентов могут привести к резким изменениям в кристаллической структуре КПЗ, например, комплексы, несущие молекулы ацена и их *N*-замещенные аналоги, обладают различными электронными свойствами [235].

Яркий пример различия электронных свойств наблюдается в серии фторзамещенных производных TCNQ. Было показано, что только монокристалл F_2TCNQ обладает исключительными свойствами транспорта заряда. Также он имеет необычную супрамолекулярную организацию молекул и распределение электронной плотности, меньшую электрон-фононную связь [236-239]. В связи с вышеизложенным, возникает вопрос: какие взаимодействия определяют супрамолекулярную организацию в сокристаллах доноров с частично замещенными TCNQ и как влияют на свойства полученных соединений?

Частично фторзамещенный акцептор F_2TCNQ , хотя и обладает меньшим сродством к электрону, чем перфторированный F_4TCNQ , но обладает уникальным

свойством наличия акцептор-акцептор взаимодействий через водородные C–H \cdots N и C–H \cdots F связи, что приводит к организации слоистой супрамолекулярной сети в кристалле. Установлено, что слоистая структура является основным фактором, определяющим исключительные транспортные свойства кристалла F₂TCNQ [236].

Таким образом, использование частично замещенного акцептора F₂TCNQ в сокристаллах с полициклическими ароматическими углеводородами может привести к получению оптимальной кристаллической структуры, обладающей хорошими транспортными свойствами.

При анализе кристаллических структур можно обсудить несколько структурных аспектов:

- геометрия и взаимное расположение молекул в стопке, позволяющее исследовать донорно-акцепторные $\pi\cdots\pi$ взаимодействия;
- вклад различных межмолекулярных взаимодействий: латеральных донор-акцептор взаимодействий и взаимодействий донор-донор и акцептор-акцептор в кристаллическую структуру комплексов;
- структурные различия комплексов частично фторзамещенных производных F_xTCNQ (x = 1, 2, 4) и структурные изменения геометрии комплексов в зависимости от размера донора и его топологии, влияющих на кристаллическую структуру комплексов.

3.3.1. Супрамолекулярная организация сокристаллов на основе полициклических ароматических углеводородов антрацена, тетрацена и хризена и F₂TCNQ

Была получена серия сокристаллов [240] антрацен/F₂TCNQ, тетрацен/F₂TCNQ и хризен/F₂TCNQ с чередованием молекул донора и акцептора в стопках в стехиометрическом соотношении 1:1. Взаимная ориентация донорных и акцепторных молекул в стопке показана на рисунке 3.20.

В случае линейных аценов супрамолекулярная организация определяется множественными C–H \cdots N и C–H \cdots F латеральными взаимодействиями между циано-группой и атомами фтора молекулы акцептора и водородными молекулами донора (рис. 3.20). Так в сокристалле антрацен/F₂TCNQ во взаимодействии участвуют атомы водорода при атомах углерода C14 и C15 молекулы донора, в сокристалле тетрацен/F₂TCNQ – атомы водорода при атомах углерода C17 и C19.

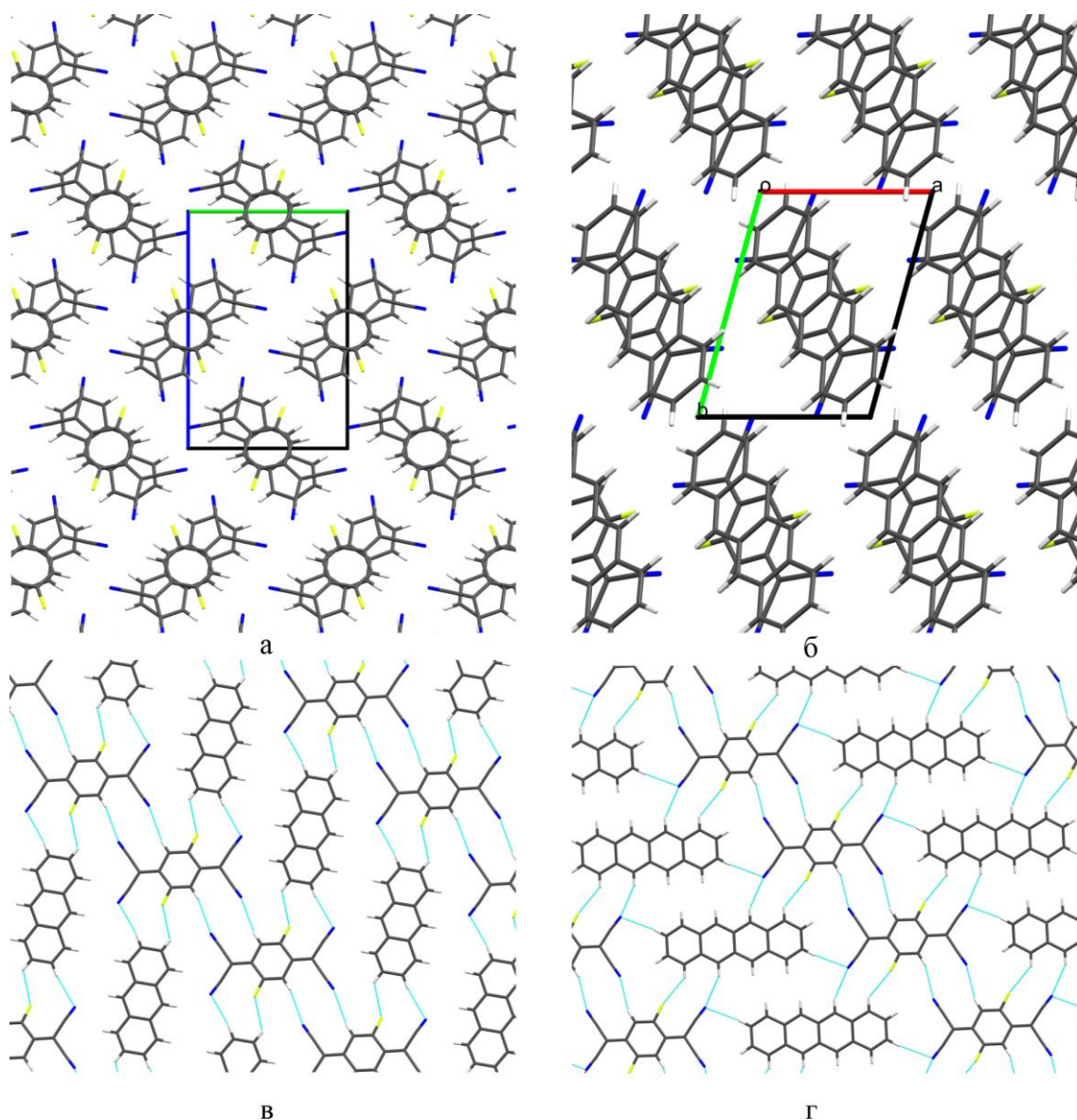


Рисунок 3.21 – Фрагменты кристаллической упаковки, демонстрирующие стопки (сверху) и C–H···N и C–H···F латеральные взаимодействия в слоях в сокристаллах антрацен/F₂TCNQ (а, в) и тетрацен/F₂TCNQ (б, г).

Латеральные взаимодействия лежат практически в одной плоскости, таким образом формируя слоистую структуру в комплексах антрацена и тетрацена. Таким образом, присутствие двух атомов водорода в частично замещенном F₂TCNQ кардинально меняет супрамолекулярную организацию и кристаллическую упаковку соединений по сравнению с полностью замещенным F₄TCNQ (рис. 3.22) [113]. Еще одним важным фактором, который способствует плоской слоистой структуре комплексов антрацен/F₂TCNQ и тетрацен/F₂TCNQ, является линейная топология доноров.

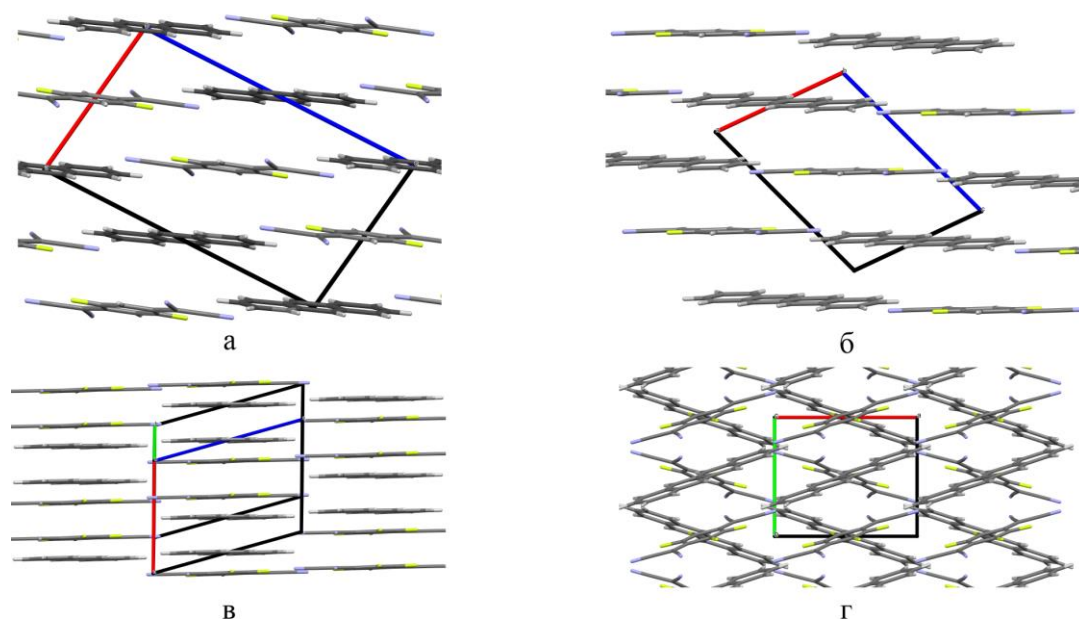


Рисунок 3.22 – Фрагменты кристаллической упаковки в сокристаллах антрацен/ F_2TCNQ (а), тетрацен/ F_2TCNQ (б) и антрацен/ F_4TCNQ (в), тетрацен/ F_4TCNQ (г).

В сокристалле хризен/ F_2TCNQ взаимное расположение молекул донора и акцептора в стопке «кольцо над связью», что оптимально для донорно-акцепторных $\pi \cdots \pi$ взаимодействий. Расстояние между донором и акцептором наименьшее в данной серии сокристаллов и равняется $3.313(2) \text{ \AA}$, несмотря на меньшую донорную способность хризена по сравнению с тетраценом и антраценом. Таким образом, донорно-акцепторные $\pi \cdots \pi$ взаимодействия в данном сокристалле доминирующие и акцептор-акцептор взаимодействия не наблюдаются, по-видимому, в силу поперечных размеров молекулы хризена, которая экранирует молекулу акцептора (рис 3.23).

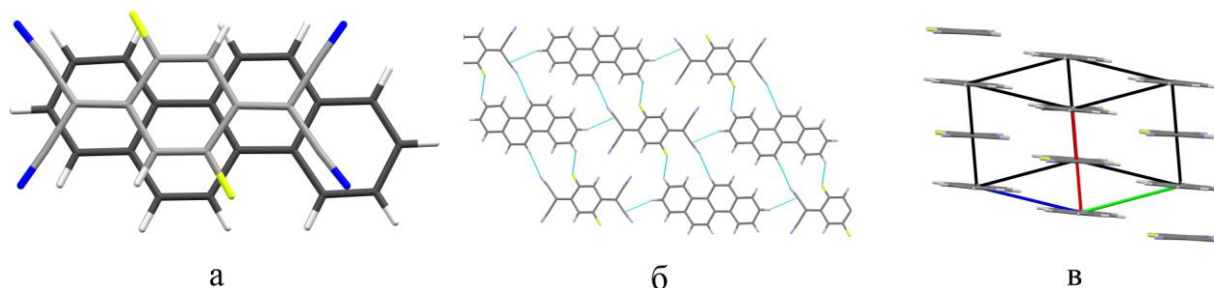


Рисунок 3.23 – Взаимная ориентация донора и акцептора в стопке (а), межмолекулярные взаимодействия в плоскости перпендикулярной плоскости кольца акцептора (б) и фрагмент кристаллической упаковки соединения хризен/ F_2TCNQ (в).

3.3.2. Донорные свойства и оценка величины переноса заряда в сокристаллах на основе полициклических ароматических углеводородов антрацена, тетрацена и хризена с F₂TCNQ

Методом дифференциальной и циклической вольтамперометрии (на основании величин потенциалов ионизации) было показано, что более протяженная π-система в аценовом ряду (тетрацен по сравнению с антраценом) имеет более высокую донорную способность. В свою очередь, сопряженная система зигзагообразного типа (хризен) проявляет наименьшие донорные свойства (рис. 3.24).

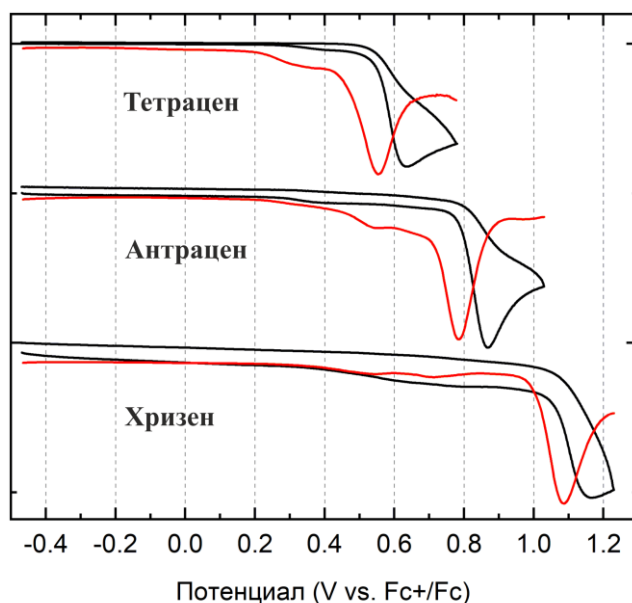


Рисунок 3.24 – Данные дифференциальной импульсной (красный) и циклической (черный) вольтамперометрии полициклических ароматических соединений тетрацена, антрацена и хризена характеризующие их донорные свойства.

Для оценки энергетического зазора ВЗМО–НСМО (ширины запрещенной зоны) в серии комплексов полициклических ароматических углеводородов с F₂TCNQ для порошкового образца были сняты спектры поглощения УФ/ИК в режиме отражения (рис. 3.25). Индивидуальные полициклические ароматические углеводороды поглощали свет с энергией фотонов, превышающей 2.2 эВ (тетрацен), 3.1 эВ (антрацен) и 3.9 эВ (хризен) [218, 241, 242], тогда как комплексы с F₂TCNQ показывают выраженные полосы поглощения при более низких энергиях, вызванные фотоиндуцированными возбуждениями, связанными с переносом заряда. Наименьший максимум полосы переноса заряда расположен при примерно 0.9 эВ для комплекса тетрацен/F₂TCNQ, для комплексов антрацен/F₂TCNQ и

хризен/ F_2TCNQ величины максимумов энергии полосы поглощения находятся в районе 1.4-1.5 эВ, ширина запрещенной зоны равны примерно 0.6, 1.0 и 0.9 эВ для комплексов тетрацена, антрацена и хризена соответственно.

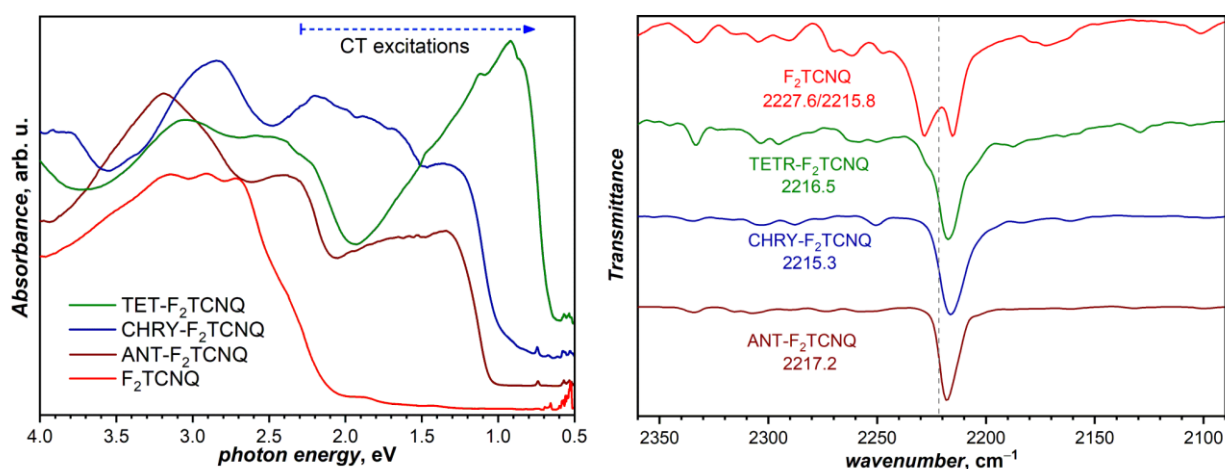


Рисунок 3.25 – УФ-спектры (слева) и ИК спектры в диапазоне колебания связи CN (справа) F_2TCNQ и его комплексов с антраценом, тетраценом и хризеном.

Величина переноса заряда была оценена по сдвигу частоты $C\equiv N$ колебаний акцептора, которая коррелирует с величиной переноса заряда и может быть рассчитана согласно уравнению:

$$\rho = \frac{2\Delta\nu}{\nu_0} \left(1 - \frac{\nu_1^2}{\nu_0^2}\right)^{-1} [122].$$

ИК-спектр индивидуального F_2TCNQ имеет два пика в диапазоне частот колебаний $C\equiv N$ связи, что, по-видимому, вызвано давидовским расщеплением, так как симметричные колебания связи $C\equiv N$ должны быть запрещены в F_2TCNQ . Дополнительным доказательством давидовского расщепления является равная интенсивность двух полос. Поэтому при оценке величины переноса заряда было использовано среднее из двух значений. В сокристаллах F_2TCNQ с антраценом, тетраценом и хризеном обнаружен только один пик колебания $C\equiv N$, смещенный в область более низких частот. Сдвиг пика в более длинноволновую область согласуется с отрицательным зарядом, полученным молекулой F_2TCNQ в комплексах. Значения частот и величина переноса заряда приведены в таблице 3.3.

Величина переноса заряда была оценена и по изменению геометрии молекулы акцептора по формуле [96]:

$$\rho = A_1 \frac{c}{b+d} - A_2,$$

где $A_1 = 45.756$, $A_2 = 21.846$. (формула и соответствующие параметрам b , c , d длины связи описаны в литературном обзоре).

Таблица 3.3 – Величина переноса заряда (e) в сокристаллах полициклических ароматических соединений антрацена, тетрацена и хризена с F_2TCNQ , оцененная с использованием различных подходов.

Метод	Антрацен / F_2TCNQ	Тетрацен / F_2TCNQ	Хризен / F_2TCNQ
По геометрии акцептора	0.00	0.19	0.13
По сдвигу частоты колебания связи $\Delta\nu(C\equiv N)$	0.13	0.15	0.18
Заряд Бейдера			
PAW/PBE	0.25	0.37	0.23
PAW/B3LYP	0.18	0.30	0.19
wB97X/rob-TZVP-rev2	0.24	0.30	0.30

Результаты, полученные с помощью различных методов, несколько отличаются: оценка величины переноса заряда по изменению геометрии молекулы акцептора дает значение в комплексе антрацен/ F_2TCNQ , равное 0, наибольшее значение наблюдается для комплекса тетрацен/ F_2TCNQ , равное $0.19e$. Величина переноса заряда по изменению частоты колебаний связи $C\equiv N$ примерно близки для всех трех комплексов.

Нами были проведены DFT расчёты зонной структуры вдоль линий, соединяющих точки высокой симметрии кристаллов комплексов с переносом заряда F_2TCNQ с антраценом, тетраценом и хризенем. Следует отметить, что оптимизированные кристаллические структуры не имеют существенных отклонений от экспериментальной геометрии.

Наблюдается, что для оптимизированных геометрий разные методы оценки величины переноса заряда дают разные значения (таблица 3.3). Относительное сравнение показывает, что большинство подходов дают больший перенос заряда для комплекса тетрацен/ F_2TCNQ .

Кроме того, тетрацен/ F_2TCNQ демонстрирует необычную электронную структуру вблизи уровня Ферми, как показано на рисунке 3.26. В точке Γ эта система

представляет собой узкозонный полупроводник с шириной запрещенной зоны примерно 0.2 эВ, что само по себе очень интересно. Однако более необычным является то, что вершина валентной зоны смещена в точку Y , а низ зоны проводимости — в точку V , и они почти вырождены с зазором 0.02 эВ, что предполагает непрямой перенос заряда.

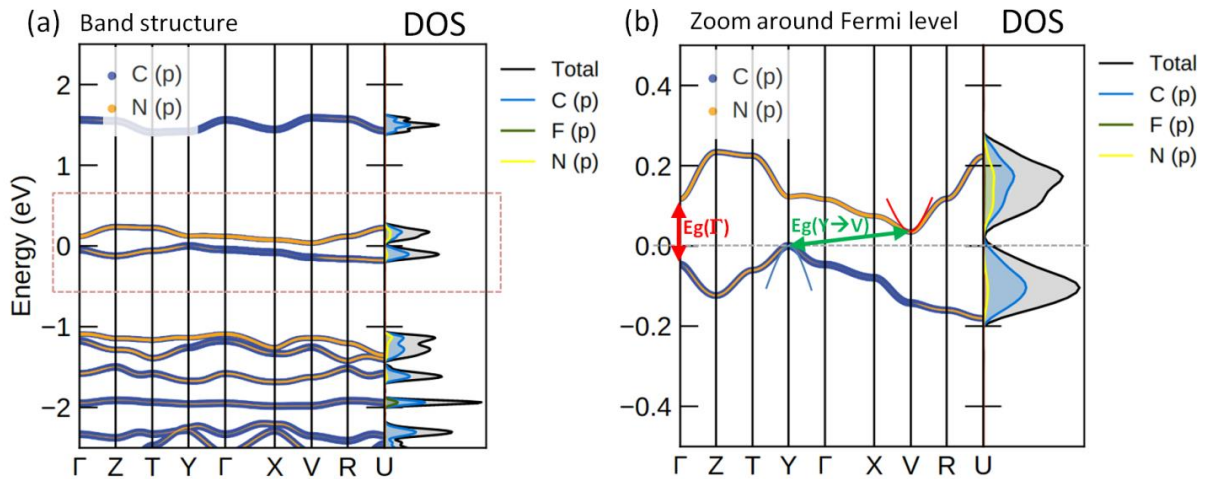


Рисунок 3.26 – Электронная структура комплекса тетрацен/ F_2TCNQ (а). Зонная электронная структура и прогнозируемая плотность состояний (C(p-оболочка), F(p-оболочка), N(p-оболочка)) оцененная на уровне DFT/PBE/PAW. Полосы выделены в соответствии с массами p-оболочек атомов C и N и (б) увеличенная зонная структура с указанием прямых и непрямых запрещенных зон.

В то же время комплексы антрацен/ F_2TCNQ и хризен/ F_2TCNQ имеют более традиционную структуру энергетических уровней с наименьшими промежутками в точках Γ и Y соответственно (рис. 3.27).

Согласно данным электронной спектроскопии ширина запрещенной зоны составляет 0.6, 1.0 и 0.9 эВ для тетрацен/ F_2TCNQ , антрацен/ F_2TCNQ и хризен/ F_2TCNQ , соответственно. Расчетная модель на уровне PBE предсказывает гораздо меньшие значения ширины запрещенной зоны, чем в экспериментах по УФ спектроскопии: для тетрацена/ F_2TCNQ $E_g \approx 0.20$ эВ в точке Γ , для антрацена/ F_2TCNQ $E_g \approx 0.35$ эВ и для хризена/ F_2TCNQ $E_g \approx 0.40$ эВ. Тем не менее тенденции, наблюдаемые в этой серии комплексов с примерно одинаковыми промежутками в комплексах антрацен/ F_2TCNQ и хризен/ F_2TCNQ и гораздо меньшим промежутком в тетрацен/ F_2TCNQ , согласуются с экспериментальными данными.

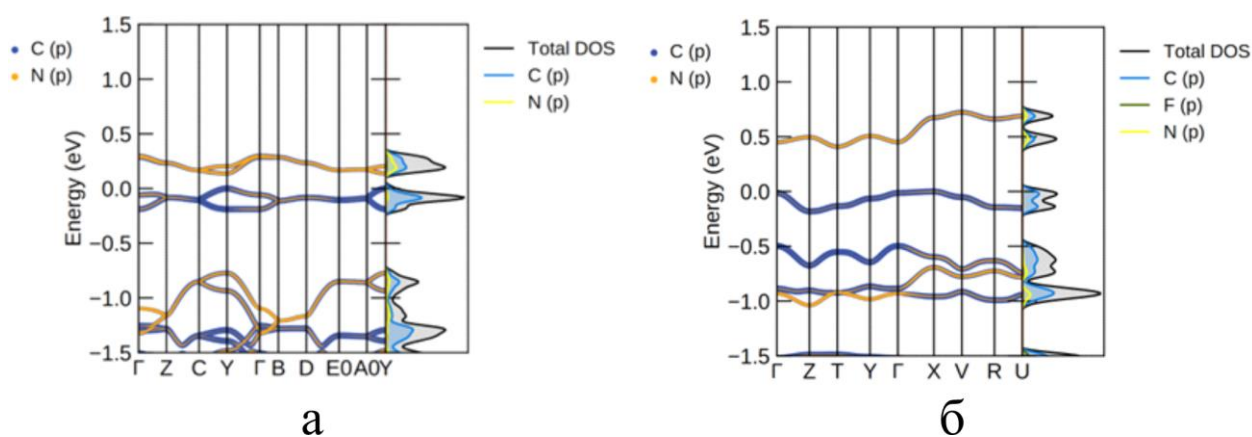


Рисунок 3.27 – Электронная структура комплекса антрацен/ F_2TCNQ (а) и хризен/ F_2TCNQ (б). Зонная электронная структура и прогнозируемая плотность состояний (C(p-оболочка), F(p-оболочка), N(p-оболочка)) оцененная на уровне DFT/PBE/PAW. Полосы выделены в соответствии с массами p-оболочек атомов C и N.

Формализм B3LYP, учитывающий метод Хартри-Фока (HF), ожидаемо дает гораздо более высокие значения ширины запрещенной зоны (0.70, 1.03 и 1.28 эВ для комплексов F_2TCNQ с тетраценом, антраценом и хризенном соответственно), уменьшает делокализацию заряда, и как следствие, величину переноса заряда (таблица 3.3). Таким образом, учет части Хартри-Фока при DFT расчёте дает значения ширины запрещенной зоны в точке Г, близкие к экспериментальным значениям.

3.3.4. Квантово-химическое исследование и топологический анализ электронной плотности нековалентных взаимодействий в сокристаллах полициклических ароматических углеводородов с F_2TCNQ

С целью более детального анализа вклада различных нековалентных взаимодействий в кристаллическую структуру сокристаллов F_2TCNQ с полициклическими ароматическими углеводородами был проведен ряд квантово-химических расчетов.

Грубая оценка оптимальных ориентаций донорных и акцепторных молекул, связанных $\pi \cdots \pi$ взаимодействиями, была выполнена с помощью оптимизации геометрии пар донор-акцептор. Для димеров антрацена- F_2TCNQ и тетрацено- F_2TCNQ было обнаружено несколько локальных минимумов с разностью энергий, не превышающей 1 ккал/моль. Энергия $\pi \cdots \pi$ взаимодействий была оценена примерно в 5-6 ккал/моль. Следует отметить, что ни одна из этих взаимных ориентаций не

наблюдается в сокристаллах антрацена и тетрацена с F₂TCNQ. Для хризена ситуация отличается. DFT расчёты димера хризен-F₂TCNQ показали единственную взаимную ориентацию донора и акцептора, которая очень близка к взаимной ориентации хризена и F₂TCNQ, наблюдаемой в соответствующем сокристалле. Энергия $\pi \cdots \pi$ взаимодействий была оценена примерно в 5 ккал/моль. Расхождение оптимизированной и наблюдаемой экспериментально геометрии пар донор-акцептор показывает важность латеральных взаимодействий в сокристаллах антрацена и тетрацена с F₂TCNQ.

Для оценки общего энергетического баланса и характера нековалентных взаимодействий в данном ряду сокристаллов, были оптимизированы кристаллические структуры с помощью программы CRYSTAL, с дальнейшим топологическим анализом нековалентных взаимодействий в рамках теории «Атомы в Молекулах» Р. Бейдера [202]. Теоретические квантово-топологические параметры в критических точках связи нековалентных взаимодействий приведены в таблицах 3.4-3.6.

Таблица 3.4 – Некоторые геометрические параметры и теоретические квантово-топологические свойства в критических точках связи (3,-1) нековалентных взаимодействий для соединения антрацен/F₂TCNQ (для независимой части элементарной ячейки). Во второй строке показаны теоретические данные для неоптимизированной геометрии.

Межмолекулярные нековалентные взаимодействия								
	Геометрия		(3, -1) в ρ					
Взаимодействующие атомы	d_1	d_2	ρ_b	$\nabla^2 \rho_b$	G_b 10^3	$-V_b$ 10^3	H_b 10^3	E_b
F1-C5	1.307	1.312	0.0945	1.5730	12.99	9.67	3.33	3.0329
	1.308	1.313	0.0938	1.5616	12.89	9.57	3.31	3.0042
Взаимодействия F₂TCNQ-F₂TCNQ								
N5-N3 ^a	1.540	1.224	0.0528	0.6463	5.55	4.39	1.16	1.3785
	1.586	1.347	0.0434	0.5377	4.57	3.57	1.00	1.1202
N5-N6 ^b	1.710	1.691	0.0265	0.3886	2.97	1.92	1.05	0.6013
	1.717	1.693	0.0259	0.3804	2.91	1.86	1.05	0.5849
N6-N3 ^b	1.599	1.025	0.0453	0.5891	4.54	2.98	1.56	0.9345
	1.644	1.075	0.0377	0.4969	3.82	2.49	1.33	0.7800
N6-N6 ^b	1.717	1.717	0.0237	0.3547	2.68	1.68	1.00	0.5257
	1.711	1.711	0.0241	0.3595	2.72	1.71	1.01	0.5367
F1-N5 ^b	1.520	1.985	0.0340	0.4648	3.82	2.83	0.99	0.8870
	1.542	1.933	0.0309	0.4164	3.43	2.55	0.88	0.7997

Коды симметрии: (a) $x, \frac{1}{2}-y, -\frac{1}{2}+z$; (b) $1-x, -\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$; (c) $1-x, -\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$; (d) $1-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$; (e) $1-x, 1-y, 1-z$; (f) $1+x, y, z$; (g) $1-x, -y, 1-z$; (h) $-x, -\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$; (i) $-x, 1-y, 1-z$. Единицы измерения величин: расстояния d_1, d_2 [Å]; электронная плотность ρ_b [e Å⁻³]; Лапласиан электронной плотности $\nabla^2 \rho_b$ [e Å⁻⁵]; плотность кинетической, потенциальной и полной энергии G_b, V_b, H_b [H Bohr⁻³]; Энергия взаимодействия (была рассчитана из плотности потенциальной энергии по уравнению Эспинозы) E_b ккал/моль; n.f – не найдено.

Таблица 3.5 – Некоторые геометрические параметры и теоретические квантово-топологические свойства в критических точках связи (3,-1) нековалентных взаимодействий для соединения тетрацен/F₂TCNQ (для независимой части элементарной ячейки). Во второй строке показаны теоретические данные для неоптимизированной геометрии.

Межмолекулярные нековалентные взаимодействия								
	Геометрия		(3, -1) in ρ					
Взаимодействующие атомы	d_1	d_2	ρ_b	$\nabla^2 \rho_b$	G_b 10 ³	$-V_b$ 10 ³	H_b 10 ³	E_b
F1-C5	1.313	1.321	0.0915	1.5139	12.48	9.25	3.23	2.9012
	1.321	1.314	0.0913	1.5109	12.44	9.21	3.23	2.8907
Взаимодействия F₂TCNQ-F₂TCNQ								
F1-F1 ^a	1.442	1.442	0.0432	0.7572	6.00	4.14	1.84	1.2990
	1.468	1.468	0.0387	0.6505	5.18	3.60	1.42	1.1310
N5-C3 ^b	1.587	1.873	0.0446	0.5325	4.61	3.70	0.91	1.1611
	1.621	1.890	0.0387	0.4640	3.98	3.15	0.83	0.9887
N5-F1 ^a	2.177	1.574	0.0262	0.3719	3.01	2.17	0.84	0.6796
	2.243	1.610	0.0226	0.3165	2.57	1.85	0.72	0.5814
N6-H3 ^c	1.566	0.978	0.0521	0.6960	5.35	3.48	1.87	1.0905
	1.631	1.049	0.0396	0.5378	4.10	2.62	1.48	0.8232
N5-N6 ^a	1.920	1.688	0.0284	0.3808	2.98	2.02	0.96	0.6333
	1.967	1.706	0.0262	0.3524	2.73	1.81	0.92	0.5691
N6-N6 ^c	1.727	1.727	0.0228	0.3361	2.53	1.57	0.96	0.4923
	1.736	1.736	0.0219	0.3233	2.42	1.48	0.94	0.4645
N6-N6 ^a	2.533	2.533	0.0122	0.1673	1.24	0.75	0.49	0.2361
	2.543	2.543	0.0115	0.1604	1.19	0.71	0.48	0.2232
Сумма								5.5919
								4.7811
Боковые взаимодействия F₂TCNQ-тетрацен								
F1-H17 ^a	1.464	1.177	0.0344	0.5228	4.19	2.95	1.24	0.9258
	1.466	1.176	0.0333	0.5196	4.14	2.89	1.25	0.9066
N5-H19 ^a	1.547	1.026	0.0566	0.6886	5.62	4.09	1.53	1.2830
	1.555	1.026	0.0547	0.6879	5.55	3.97	1.58	1.2450

Взаимодействующие атомы	d_1	d_2	ρ_b	$\nabla^2 \rho_b$	G_b 10^3	$-V_b$ 10^3	H_b 10^3	E_b
N5-H15 ^a	1.557	1.019	0.0490	0.6352	5.00	3.42	1.58	1.0724
	1.584	1.056	0.0431	0.5681	4.46	3.02	1.44	0.9470
N5-H17 ^a	1.607	1.132	0.0402	0.4969	4.05	2.94	1.11	0.9225
	1.625	1.154	0.0370	0.4659	3.78	2.72	1.06	0.8531
N6-H16 ^a	1.648	1.114	0.0348	0.4239	3.31	2.22	1.09	0.6974
	1.681	1.162	0.0296	0.3703	2.88	1.93	0.95	0.6043
N6-H14 ^c	1.674	1.530	0.0305	0.3676	3.05	2.29	0.76	0.7179
	1.700	1.687	0.0275	0.3353	2.76	2.05	0.71	0.6432
Сумма								5.6190
								5.1992
Взаимодействия F₂TCNQ–тетрацен в стопке								
C2-C16	1.691	1.909	0.0417	0.4204	3.83	3.29	0.54	1.0327
	1.672	1.960	0.0425	0.4272	3.91	3.38	0.53	1.0602
C3-C15 ^d	1.778	2.226	0.0367	0.3765	3.42	2.93	0.49	0.9195
	1.781	2.137	0.0353	0.3657	3.33	2.87	0.46	0.8992
C1-C13	1.774	1.997	0.0409	0.4133	3.82	3.35	0.47	1.0516
	1.754	1.841	0.0416	0.4214	3.90	3.42	0.48	1.0725
F1-C13	1.529	2.241	0.0336	0.4193	3.58	2.81	0.77	0.8815
	1.529	2.335	0.0337	0.4214	3.60	2.83	0.76	0.8869
N5-C19 ^e	1.677	1.796	0.0328	0.4172	3.45	2.57	0.88	0.8068
	1.663	1.799	0.0341	0.4284	3.57	2.69	0.88	0.8451
C6-C15	2.054	1.941	0.0193	0.2440	1.98	1.43	0.55	0.4491
	n.f	n.f	n.f	n.f	n.f	n.f	n.f	n.f
C2-C19 ^d	2.093	1.757	0.0374	0.3747	3.41	2.93	0.48	0.9190
	2.111	1.735	0.0403	0.3942	3.64	3.19	0.45	0.9994
Сумма								6.0602
								5.7633
Взаимодействия тетрацен - тетрацен								
C15-C15 ^f	1.761	1.761	0.0368	0.3907	3.50	2.95	0.55	0.9256
	1.764	1.764	0.0377	0.3928	3.54	3.00	0.54	0.9409
H12-H17 ^g	1.362	1.513	0.0387	0.4081	3.66	3.08	0.58	0.9672
	1.456	1.555	0.0315	0.3469	3.05	2.51	0.54	0.7869
H19-H19 ^h	1.487	1.487	0.0355	0.3912	3.46	2.86	0.60	0.8965
	1.640	1.640	0.0284	0.3294	2.86	2.30	0.56	0.7205
H14-H12 ⁱ	1.190	1.191	0.0341	0.3407	2.82	2.11	0.71	0.6618
	1.271	1.257	0.0235	0.2519	2.06	1.51	0.55	0.4747
H17-H19 ^h	1.462	1.573	0.0315	0.3628	3.18	2.59	0.59	0.8124
	1.510	1.843	0.0256	0.3093	2.66	2.11	0.55	0.6631
H14-H14 ⁱ	1.355	1.355	0.0208	0.2161	1.80	1.36	0.44	0.4256
	1.470	1.470	0.0119	0.1492	1.17	0.80	0.37	0.2501
Сумма								4.6891
								3.8362

Коды симметрии: (a) 2-x, 1-y, 1-z, (b) 1+x, y, z, (c) 1-x, 2-y, 1-z, (d) 1-x, 1-y, 1-z, (e) x, y, -1+z, (f) 2-x, 2-y, 2-z, (g) -1+x, y, z. Единицы измерения величин: расстояния d_1 ,

Взаимодействующие атомы	d_1	d_2	ρ_b	$\nabla^2 \rho_b$	$G_b 10^3$	$-V_b 10^3$	$H_b 10^3$	E_b
N6-H12 ^g	1.618	1.225	0.0414	0.4630	3.95	3.10	0.85	0.9716
	1.652	1.298	0.0360	0.4119	3.50	2.73	0.77	0.8562
N6-H15 ^d	2.010	1.160	0.0363	0.4171	3.39	2.46	0.93	0.7703
	2.027	1.212	0.0295	0.3545	2.86	2.04	0.82	0.6392
N6-H16 ^d	1.758	1.355	0.0210	0.2657	2.12	1.49	0.63	0.4686
	1.785	1.396	0.0181	0.2446	1.93	1.33	0.60	0.4165
F1-H16 ^f	1.387	1.071	0.0561	0.8763	7.09	5.08	2.01	1.5944
	1.426	1.129	0.0457	0.7154	5.78	4.13	1.65	1.2972
Сумма								7.3177
								5.4917
Взаимодействия F₂TCNQ–хризен в стопке								
C2-C19 ^h	1.741	1.934	0.0407	0.4255	3.89	3.36	0.53	1.0533
	1.695	1.840	0.0414	0.4372	3.99	3.45	0.54	1.0814
C1-C18 ^b	2.199	2.128	0.0427	0.4360	4.03	3.53	0.50	1.1087
	2.046	2.111	0.0442	0.4446	4.13	3.65	0.48	1.1464
C3-C11 ^h	1.803	2.039	0.0404	0.4193	3.86	3.36	0.50	1.0547
	1.838	2.029	0.0420	0.4301	3.98	3.49	0.49	1.0958
C4-C15 ^b	1.666	1.776	0.0446	0.4475	4.22	3.79	0.43	1.1891
	1.656	1.761	0.0468	0.4612	4.39	3.99	0.40	1.2530
C5-C16 ^b	1.758	1.959	0.0324	0.4061	3.37	2.53	0.84	0.7942
	1.760	1.914	0.0325	0.4061	3.38	2.56	0.82	0.8017
C4-C13 ^h	1.704	1.823	0.0392	0.4032	3.74	3.31	0.43	1.0371
	1.695	1.748	0.0406	0.4159	3.88	3.45	0.43	1.0815
C3-C13 ^h	1.735	2.008	0.0419	0.4300	3.95	3.44	0.53	1.0806
	1.745	2.017	0.0425	0.4308	3.97	3.47	0.50	1.0879
Сумма								6.2630
								7.5477
Взаимодействия хризен–хризен								
H16-H11 ^b	1.351	1.336	0.0427	0.4489	4.01	3.37	0.64	1.0571
	1.410	1.434	0.0308	0.3468	3.03	2.45	0.58	0.7701
H12-H14 ⁱ	1.180	1.181	0.0338	0.3545	2.88	2.08	0.80	0.6541
	1.275	1.282	0.0213	0.2430	1.96	1.39	0.57	0.4369
H12-H12 ⁱ	1.252	1.252	0.0273	0.2834	2.34	1.74	0.60	0.5457
	1.352	1.352	0.0172	0.1972	1.59	1.14	0.45	0.3582
H15-H15 ^j	1.799	2.015	0.0310	0.3423	2.99	2.43	0.56	0.7626
	1.856	1.856	0.0263	0.2983	2.56	2.03	0.52	0.6367
Взаимодействующие атомы	d_1	d_2	ρ_b	$\nabla^2 \rho_b$	$G_b 10^3$	$-V_b 10^3$	$H_b 10^3$	E_b
H17-H17 ^k	1.320	1.320	0.0389	0.4045	3.56	2.93	0.62	0.9187
	1.393	1.393	0.0275	0.3079	2.64	2.09	0.55	0.6549
Сумма								6.2630
								7.5477

Коды симметрии: (a) 1-x, 3-y, -z; (b) x, 1+y, z; (c) 1-x, 3-y, 1-z; (d) 1-x, 2-y, 1-z; (e) -1+x, 2+y, z; (f) 1-x, 2-y, -z, (g) 1-x, 1-y, 1-z; (h)-1+x,1+y, z; (i) 2-x, -y, 1-z; (j) 2-x, 1-

$y, 1-z; (k) 2-x, 1-y, -z$. Единицы измерения величин: расстояния d_1, d_2 [Å]; электронная плотность ρ_b [$e \text{ \AA}^{-3}$]; Лапласиан электронной плотности $\nabla^2 \rho_b$ [$e \text{ \AA}^{-5}$]; плотность кинетической, потенциальной и полной энергии G_b, V_b, H_b [H Bohr^{-3}]; Энергия взаимодействия (была рассчитана из плотности потенциальной энергии по уравнению Эспинозы) E_b ккал/моль; n.f – не найдено.

Следует отметить, что хотя в сокристалле антрацен/ $F_2\text{TCNQ}$ расстояние между плоскостями молекул велико, были найдены критические точки связи (3,-1) и связевые пути, указывающие на существование нековалентных взаимодействий в стопке (рис. 3.28). Энергия этих взаимодействий, представленная в таблице 3.4, была рассчитана с помощью уравнения Эспинозы–Молина–Лекомта [204] и составляет 4.7 ккал/моль (таблица 3.7). Следует отметить, что в комплексе антрацен/ $F_2\text{TCNQ}$ боковые взаимодействия между молекулами донора и акцептора почти в два раза больше, чем в стопке, энергия взаимодействий между молекулами доноров имеют небольшие значения.

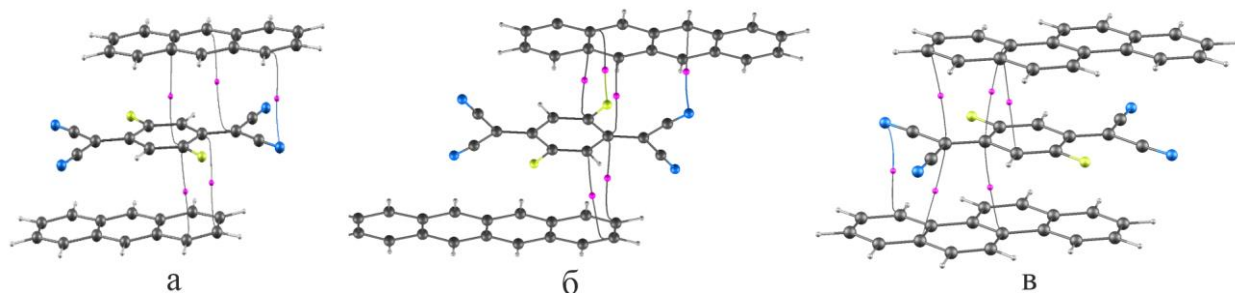


Рисунок 3.28 – Связевые пути и критические точки связи (3,-1) нековалентных взаимодействия в стопке в серии комплексов $F_2\text{TCNQ}$ с антраценом (а), тетраценом (б) и хризеном (в). Показаны для симметрично независимых частей молекул.

В комплексе тетрацен/ $F_2\text{TCNQ}$, энергия донорно-акцепторных $\pi \cdots \pi$ взаимодействий больше, чем в комплексе антрацен/ $F_2\text{TCNQ}$. Баланс энергии выглядит следующим образом: энергия донорно-акцепторных $\pi \cdots \pi$ взаимодействий, боковых взаимодействий между донором и акцептором и акцептор-акцептор взаимодействий почти одинаковы.

В случае комплекса хризена, следует подчеркнуть большую энергию донорно-акцепторных $\pi \cdots \pi$ взаимодействий, по сравнению с комплексами с линейными аценами и большую энергию боковых взаимодействий между донорами и акцептором и взаимодействий между молекулами доноров, в то время как энергия

акцептор-акцептор взаимодействий имеет небольшое значение. Последнее может быть объяснено топологией молекулы хризена, которая экранирует акцептор.

В целом, латеральные взаимодействия в рядах исследуемых сокристаллов полициклических ароматических углеводородов с F₂TCNQ играют значительную роль: они изменяют супрамолекулярную организацию молекул в стопке, таким образом, уменьшая вклад донорно-акцепторных взаимодействий и играют важную роль в реализации планарной слоистой структуры аценовых комплексов.

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.

Таблица 3.7 – 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		
4.7005	6.0602	6.2630
Акцептор-акцептор взаимодействия		
4.3270	5.5919	3.8865
Донор-акцептор боковые взаимодействия		
7.3781	5.6190	7.3177
Донор-донор взаимодействия		
2.0844	4.6891	6.2630

Все ковалентные взаимодействия в исследуемой серии сокристаллов могут быть классифицированы как взаимодействия по типу обобществленных оболочек, за исключением C–F связей. Топологический анализ свойств в критических точках связи для связи C–F указывает на то, что данное взаимодействие можно классифицировать как промежуточное взаимодействие [243]: на что указывает положительное значение Лапласиана электронной плотности и отрицательное значение общей плотности энергии в соответствующих критических точках связи: $\nabla^2\rho_b=4.3517 \text{ e A}^{-5}$ и $H_b = -0.3715 \text{ H Bohr}^{-3}$, $\nabla^2\rho_b=4.2905 \text{ e A}^{-5}$ и $H_b = -0.3753 \text{ H Bohr}^{-3}$, $\nabla^2\rho_b=4.2424 \text{ e A}^{-5}$ и $H_b = -0.3780 \text{ H Bohr}^{-3}$ для комплексов F₂TCNQ с антраценом, тетраценом и хризеном.

Довольно подробно данную картину взаимодействий можно наблюдать на картах статической деформационной электронной плотности (рис. 3.29). Продемонстрирована высокая полярность С–F связей, различное распределение электронной плотности для эндоциклической связи С=C в молекуле F₂TCNQ (рис. 3.29(а)) по сравнению с молекулой F₄TCNQ (рис. 3.29(б)). Наблюдается асимметрия электронной плотности при атоме углерода связи С–F.

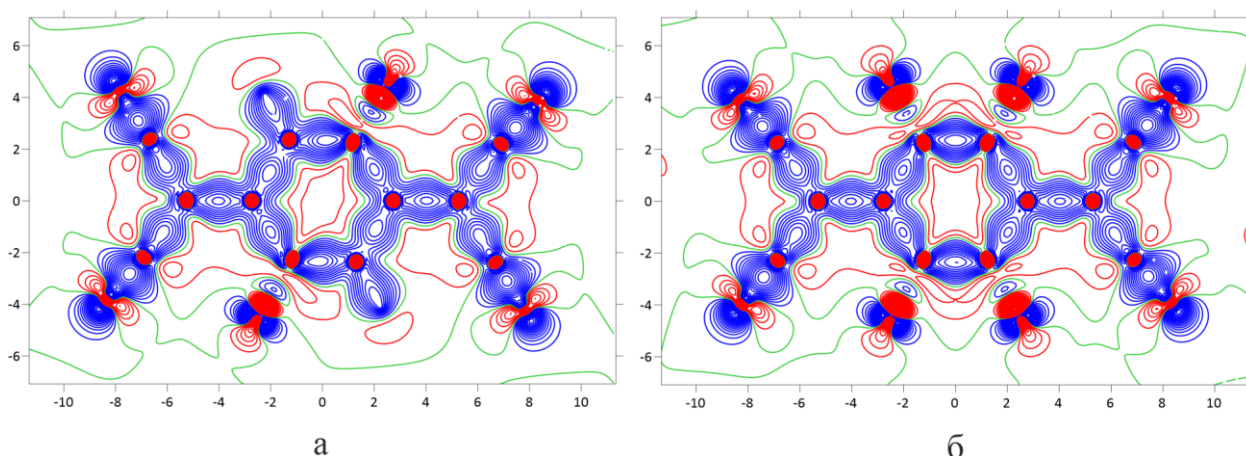


Рисунок 3.29 – Контурные карты статической электронной деформационной плотности для F₂TCNQ (а) и F₄TCNQ (б) в сокристаллах с тетраценом. Шаг контура равен 0.01 а.е. Положительные, нулевые и отрицательные контуры показаны синим, зеленым и красным.

Наиболее яркой особенностью, важной для межмолекулярных взаимодействий в плоскости молекулы акцептора, является аккумуляция электронной плотности в областях вблизи атома фтора, перпендикулярно линии С–F связи, и атома азота за пределами ковалентных С≡N связей, связанная с наличием электронной плотности валентных оболочек или неподеленных электронных пар атомов фтора и азота. Разрежение электронной плотности при атоме водорода направлено в сторону неподеленной электронной пары атома азота соседней молекулы акцептора (рис. 3.30), что свидетельствует о направленной электростатической природе водородных связей C(sp²)–H···N≡C

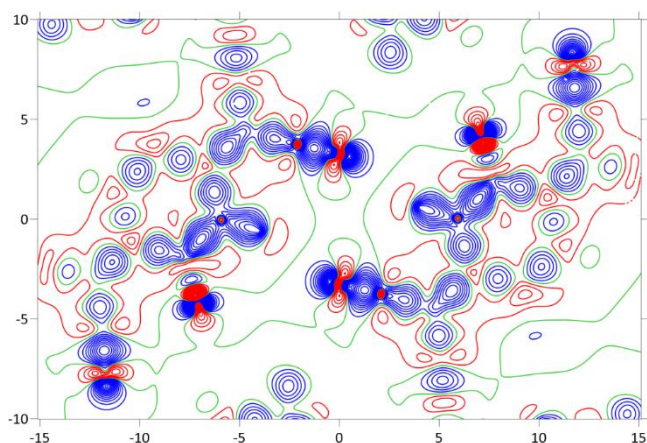


Рисунок 3.30 – Контурные карты статической электронной деформационной плотности (в плоскости, пересекающей два атома азота и один атом водорода). Шаг контура равен 0.01 а.е. Положительные, нулевые и отрицательные контуры показаны синим, зеленым и красным.

На рисунке 3.31 показаны контурные карты статической деформационной электронной плотности сечений стопки D...A...D, проходящие через экзоциклические связи C2=C4 молекулы F₂TCNQ и перпендикулярные её плоскости. В комплексе тетрацен/F₂TCNQ аккумуляция электронной плотности «снизу» и «сверху» этих связей направлена в сторону разрежения электронной плотности на атоме C16. В случае комплекса хризен/F₂TCNQ аккумуляция электронной плотности «сверху» и «снизу» связей C2=C4 направлена на разреженную область электронной плотности на ароматических кольцах.

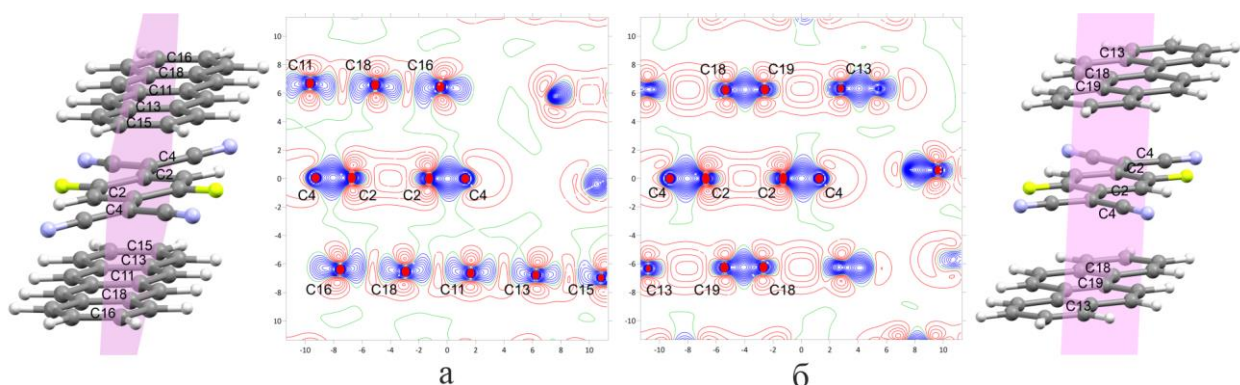


Рисунок 3.31 – Контурные карты статической электронной деформационной плотности для сокристалла тетрацен/F₂TCNQ (слева, в плоскости, пересекающей атомы C2, C4 и C16) и для сокристалла хризен/F₂TCNQ (справа, в плоскости, пересекающей атомы C2, C4 и C19). Положительные, нулевые и отрицательные контуры показаны синим, зеленым и красным. Для наглядности показаны соответствующие объекты по краям рисунка.

3.3.5. Квантово-химическое исследование и топологический анализ экспериментальной электронной плотности сокристалла тетрацен/ F_4TCNQ

С целью исследования природы взаимодействий между молекулой тетрацена и молекулой F_4TCNQ , а также распределения экспериментальной электронной плотности в сокристалле был проведен прецизионный рентгеноструктурный эксперимент высокого разрешения.

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 (рис. 3.32). Самые короткие связи C–C, равные 1.3648(5)-1.3706(6) Å, расположены в концевых кольцах, а самая длинная, равная 1.4471(7) Å, – центральная связь C–C (таблица 3.8).

Топологические характеристики ковалентных взаимодействий в сокристалле тетрацен/ F_4TCNQ приведены в таблице 3.8. Электронная плотность в критических точках связи (3, –1) относительно велика и находится в диапазоне от 1.7–1.8 $e\text{Å}^{-3}$ для связей C–H и до 1.9–2.3 $e\text{Å}^{-3}$ для ароматических связей в тетраcene.

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 эндоциклических связей C1–C3^a и в области экзоциклических двойных связей C2–C4, а также между атомами азота и углерода тройных связей N5–C5, N6–C6, для последних электронная плотность в критической точке связи $\rho(r)$ равна 3.3 $e\text{Å}^{-3}$ (таблица 3.8).

В целом распределение электронной плотности и свойства лапласиана электронной плотности для всех ковалентных связей соответствуют взаимодействиям с обобществленной оболочкой в соответствии с классификацией атомных взаимодействий с отрицательными значениями лапласиана $\nabla^2\rho(r)$ и удвоенной величиной кинетической энергии, превосходящей потенциальную энергию по модулю $2G_b > |V_b|$ [243]

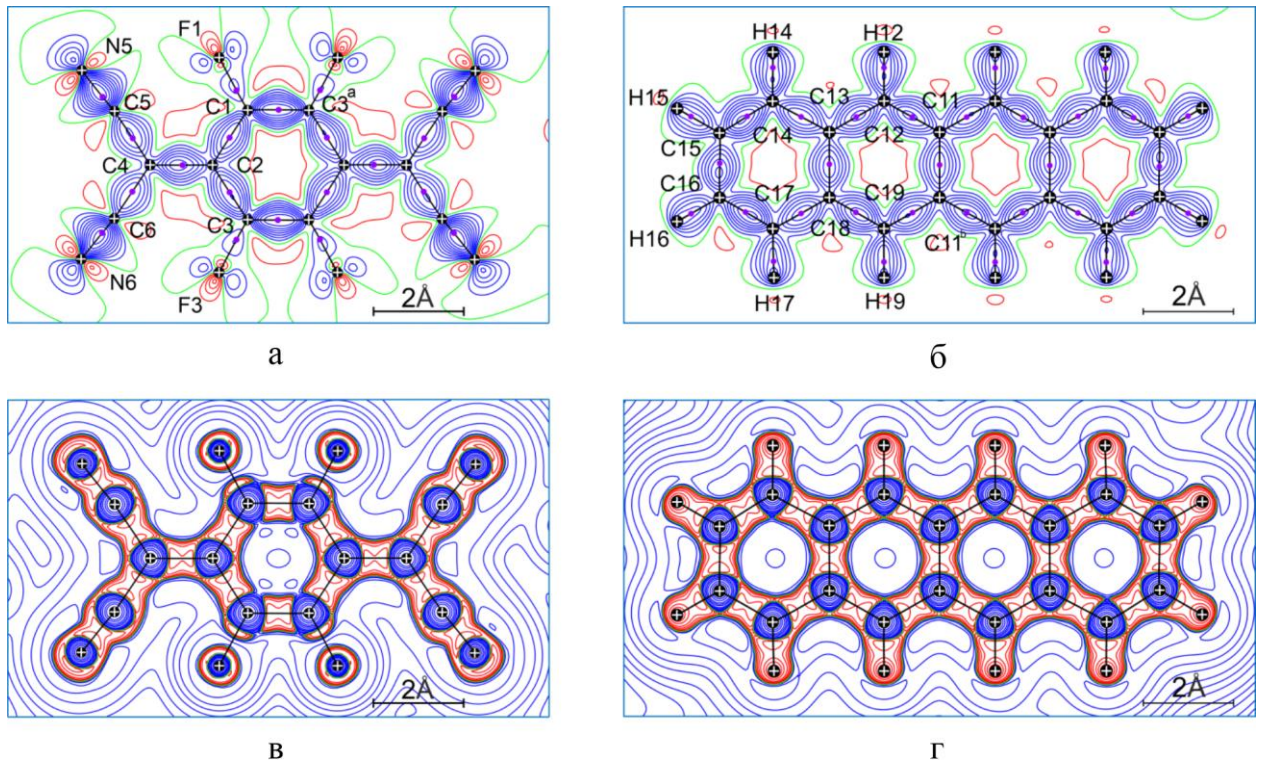


Рисунок 3.32 – Контурные карты статической деформационной электронной плотности и лапласиана электронной плотности для молекулы F₄TCNQ (а, в) и молекулы тетрацена (б, г). Положительные, нулевые и отрицательные контуры показаны синим, зеленым и красным. Шаг контура равен $0.05 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ для статической электронной деформационной плотности и контурная карта лапласиана электронной плотности представлена в логарифмической шкале.

Отличительные особенности электронной плотности в областях связей C–F очевидны из лапласиана электронной плотности вдоль связевых путей (рис. 3.33). Функция лапласиана электронной плотности вдоль всех связей, кроме связей C–F, имеет непрерывные отрицательные области концентрации электронной плотности с двумя минимумами и двумя критическими точками (3,+3). Для связей C–F наблюдается разрежение электронной плотности в промежутке от 0.45 \AA до 0.72 \AA с положительными значениями лапласиана электронной плотности. Для атомов азота и фтора наблюдаются критические точки (3,+3) лапласиана электронной плотности вне области связи атомов: для атомов азота вдоль линии связи, для атомов фтора – перпендикулярно линии связи, указывающих на концентрацию электронной плотности в областях неподеленных электронных пар (рис. 3.32).

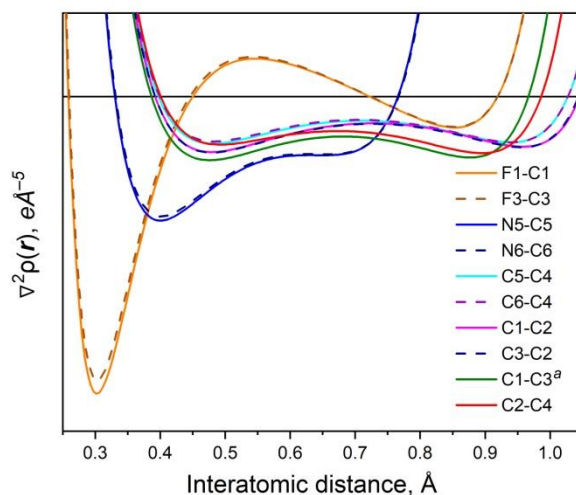


Рисунок 3.33 – Распределение лапласиана электронной плотности вдоль линий связи.

Сравнение с теоретическими результатами показывает различное поведение высокополярных связей С–F в молекуле F₄TCNQ в сокрystalле, а именно, различный знак лапласиана электронной плотности $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$. Подобное расхождение теории и эксперимента для связи С–F ранее наблюдалось для тетрафторфталонитрила, тетрафторизофталонитрила и *N*-(4-фторфенил)пиrolла [244, 245].

Таблица 3.8 – Некоторые геометрические параметры и квантово-топологические свойства экспериментальной электронной плотности в критических точках связи ковалентных взаимодействий для сокристалла тетрацен/F₄TCNQ. Во второй строке приведены теоретические данные.

N	Взаимодействующие атомы $i \cdots j$	Геометрия			$(3, -1)$ в ρ					
		R_{ij}	d_1	d_2	ρ_b	$-\nabla^2 \rho_b$	$G_b \cdot 10^3$	$-V_b \cdot 10^3$	$-H_b \cdot 10^3$	ε
1	F(1)–C(1)	1.3273(5)	0.828	0.499	2.026	17.222	2.674	7.134	4.460	0.039
		1.337	0.891	0.447	1.779	-1.247	3.928	7.728	3.799	0.033
2	F(3)–C(3)	1.3281(6)	0.825	0.504	2.005	16.456	2.659	7.025	4.366	0.050
		1.337	0.892	0.447	1.776	-1.291	3.924	7.714	3.790	0.031
3	C(1)–C(2)	1.4432(5)	0.729	0.714	1.954	16.011	2.530	6.721	4.191	0.191
		1.458	0.737	0.723	1.918	19.603	0.705	3.443	2.738	0.122
4	C(3)–C(2)	1.4407(5)	0.728	0.713	1.976	16.286	2.581	6.852	4.271	0.198
		1.455	0.736	0.722	1.926	19.722	0.713	3.472	2.759	0.125
5	N(5)–C(5)	1.1579(6)	0.751	0.407	3.304	13.550	7.797	16.999	9.202	0.013
		1.154	0.748	0.407	3.218	9.006	8.105	17.144	9.039	0.028
6	N(6)–C(6)	1.1594(7)	0.751	0.409	3.270	14.251	7.599	16.677	9.078	0.014
		1.154	0.748	0.407	3.218	9.028	8.107	17.150	9.043	0.025
7	C(5)–C(4)	1.4306(5)	0.705	0.726	1.896	14.542	2.453	6.415	3.962	0.107
		1.436	0.675	0.764	1.903	19.575	0.772	3.575	2.803	0.074
8	C(6)–C(4)	1.4307(6)	0.724	0.707	1.876	14.031	2.430	6.315	3.885	0.111
		1.436	0.762	0.676	1.904	19.568	0.770	3.570	2.800	0.076

N	Взаимодействующие атомы $i \cdots j$	R_{ij}	d_1	d_2	ρ_b	$-\nabla^2 \rho_b$	$G_b \cdot 10^3$	$-V_b \cdot 10^3$	$-H_b \cdot 10^3$	ε
9	C(2)–C(4)	1.3812(4)	0.661	0.721	2.168	20.666	2.897	7.938	5.041	0.265
		1.353	0.675	0.681	2.236	22.855	1.262	4.895	3.633	0.343
10	C(1)–C(3) ^a	1.3553(4)	0.687	0.669	2.371	23.852	3.373	9.221	5.848	0.388
		1.335	0.669	0.668	2.391	25.834	1.375	5.429	4.055	0.518
11	C(11)–C(11) ^b	1.4471(7)	0.724	0.724	1.929	15.134	2.514	6.599	4.084	0.144
		1.434	0.718	0.718	1.979	19.836	0.848	3.753	2.905	0.127
12	C(11)–C(12)	1.4105(4)	0.695	0.716	2.076	18.407	2.752	7.413	4.661	0.198
		1.409	0.698	0.713	2.055	20.935	0.935	4.042	3.107	0.154
13	C(12)–C(13)	1.3959(5)	0.709	0.687	2.119	19.248	2.835	7.666	4.831	0.225
		1.383	0.698	0.687	2.151	22.143	1.075	4.447	3.372	0.205
14	C(13)–C(14)	1.4339(5)	0.715	0.719	1.988	16.771	2.584	6.907	4.323	0.173
		1.441	0.710	0.734	1.945	19.529	0.794	3.614	2.820	0.101
15	C(14)–C(15)	1.3706(6)	0.656	0.715	2.250	21.872	3.091	8.450	5.360	0.224
		1.352	0.675	0.679	2.261	23.649	1.251	4.956	3.705	0.258
16	C(15)–C(16)	1.4316(6)	0.669	0.763	1.984	17.259	2.538	6.866	4.328	0.144
		1.436	0.717	0.721	1.959	19.796	0.812	3.677	2.865	0.092
17	C(16)–C(17)	1.3648(5)	0.653	0.712	2.272	22.420	3.128	8.581	5.453	0.255
		1.350	0.674	0.679	2.270	23.795	1.262	4.992	3.730	0.259

N	Взаимодействующие атомы $i \cdots j$	R_{ij}	d_1	d_2	ρ_b	$-\nabla^2 \rho_b$	$G_b \cdot 10^3$	$-V_b \cdot 10^3$	$-H_b \cdot 10^3$	ε
18	C(17)–C(18)	1.4329(5)	0.710	0.723	1.958	15.886	2.551	6.750	4.199	0.164
		1.439	0.708	0.734	1.953	19.694	0.799	3.641	2.842	0.099
19	C(18)–C(19)	1.3934(4)	0.674	0.719	2.143	19.753	2.879	7.808	4.928	0.237
		1.381	0.687	0.696	2.157	22.249	1.081	4.471	3.389	0.207
20	C(19)–C(11) ^b	1.4122(5)	0.723	0.689	2.041	17.659	2.690	7.212	4.522	0.205
		1.410	0.713	0.699	2.053	20.932	0.931	4.033	3.102	0.151
21	C(18)–C(13)	1.4452(5)	0.736	0.709	1.934	15.833	2.483	6.608	4.125	0.152
		1.438	0.721	0.720	1.964	19.677	0.826	3.694	2.868	0.116
22	C(12)–H(12)	1.09(15)	0.741	0.347	1.819	17.561	2.014	5.850	3.836	0.056
		1.088	0.708	0.366	1.890	23.358	0.349	3.122	2.773	0.014
23	C(14)–H(14)	1.09(15)	0.747	0.339	1.785	16.805	1.968	5.678	3.711	0.053
		1.087	0.703	0.370	1.890	23.335	0.357	3.134	2.777	0.013
24	C(15)–H(15)	1.09(16)	0.737	0.349	1.778	16.590	1.962	5.645	3.683	0.052
		1.086	0.703	0.369	1.898	23.552	0.353	3.148	2.796	0.009
25	C(16)–H(16)	1.08(8)	0.730	0.355	1.787	16.886	1.968	5.687	3.720	0.064
		1.085	0.704	0.368	1.902	23.671	0.348	3.152	2.804	0.009
26	C(17)–H(17)	1.09(16)	0.724	0.361	1.784	16.056	2.015	5.696	3.681	0.042
		1.085	0.701	0.370	1.899	23.498	0.362	3.161	2.799	0.012
27	C(19)–H(19)	1.08(15)	0.739	0.349	1.786	16.821	1.969	5.683	3.714	0.055

Взаимодействующие атомы $i \cdots j$	R_{ij}	d_1	d_2	ρ_b	$-\nabla^2 \rho_b$	$G_b \cdot 10^3$	$-V_b \cdot 10^3$	$-H_b \cdot 10^3$	ε
C(19)–H(19)	1.088	0.706	0.368	1.886	23.254	0.352	3.116	2.764	0.013

Код симметрии: (a) $-x, 1-y, -z$; (b) $-x, 2-y, -z$; Единицы измерения геометрических свойств и квантово-топологических свойств экспериментальной электронной плотности: расстояние R_{ij} ; d_1 и d_2 [\AA]; электронная плотность ρ_b [$e\text{\AA}^{-3}$]; Лапласиан электронной плотности $\nabla^2 \rho_b$, собственные значения матрицы Гессиана $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ [$e\text{\AA}^{-5}$]; кинетическая, потенциальная и полная плотности энергии G_b, V_b, H_b [H Bohr^{-3}]

Для оценки нековалентных взаимодействий был использован анализ приведенного градиента электронной плотности:

$$s(\mathbf{r}) = \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{2(3\pi)^{1/3}\rho(\mathbf{r})^{4/3}} [246].$$

Анализ экспериментальной электронной плотности и приведенного градиента электронной плотности позволяет дифференцировать молекулярные взаимодействия: ковалентной связи отвечает небольшая величина s , большая величина ρ , не взаимодействующим областям – большое s , небольшое ρ , слабым нековалентным взаимодействиям – небольшое s , небольшое ρ . Обычно это иллюстрируется графиком зависимости приведенного градиента плотности $s(\mathbf{r})$ от $\text{sign}(\lambda_2)\rho(\mathbf{r})$ (рис. 3.34). Знак второго собственного значения матрицы гессиана электронной плотности должен быть отрицательным для связывающих взаимодействий.

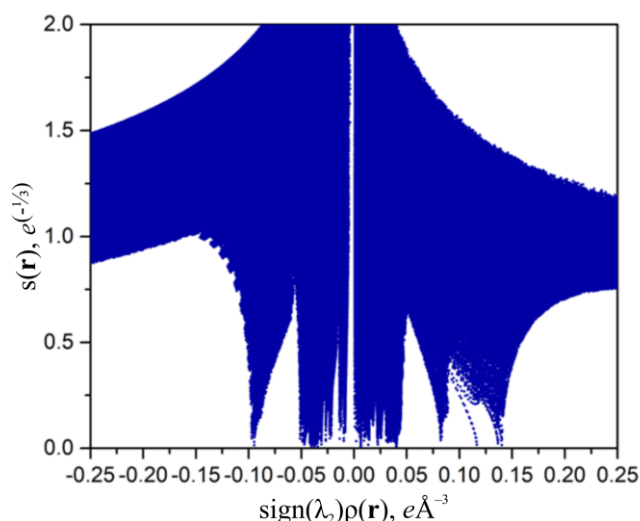


Рисунок 3.34 – Зависимость приведенного градиента $s(\mathbf{r})$ электронной плотности от электронной плотности, умноженной на знак λ_2 , $\text{sign}(\lambda_2)\rho(\mathbf{r})$.

Таким образом, можно наблюдать группу пиков в области небольшого значения s (условно от 0 до $0.1 e^{-1/3}$) со значением параметра $\text{sign}(\lambda_2)\rho(\mathbf{r})$ в пределах от $-0.10 e\text{\AA}^{-3}$ до 0, отвечающих множественным нековалентным взаимодействиям. Первый пик с относительно большой электронной плотностью, равной $0.10 e\text{\AA}^{-3}$, соответствует слабым нековалентным внутримолекулярным взаимодействиям $\text{C5}\cdots\text{F1}$ и $\text{C6}\cdots\text{F3}$, тогда как целая область от $-0.05 e\text{\AA}^{-3}$ до 0 соответствует слабым межмолекулярным взаимодействиям, таким как $\pi\cdots\pi$ взаимодействия и слабые водородные связи $\text{C-H}\cdots\text{F}$ и $\text{C-H}\cdots\text{N}$.

Наличие нековалентных внутримолекулярных взаимодействий $C5 \cdots F1$ и $C6 \cdots F3$ также очевидно из топологии электронной плотности молекулы акцептора. Соответствующие критические точки связи электронной плотности КТ1 и КТ2 показаны на рисунке 3.35.

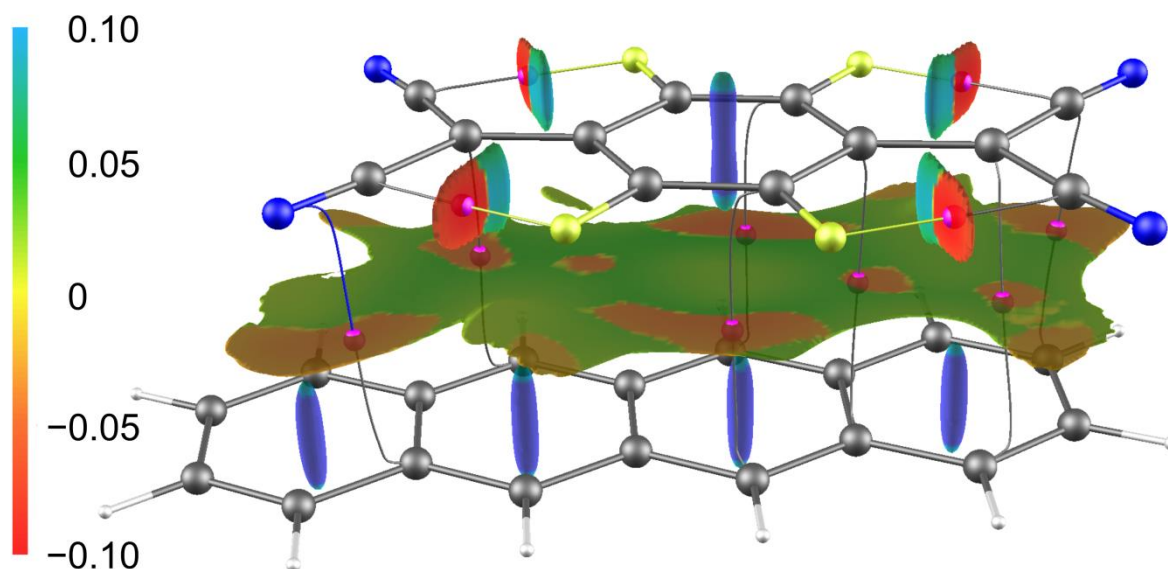


Рисунок 3.35 – Изоповерхности приведенного градиента электронной плотности, окрашенные в соответствии со значениями величины $sign(\lambda_2)\rho(\mathbf{r})$, демонстрирующие области связывающих взаимодействий (окрашены в красный-желтый цвет), области несвязывающих взаимодействий (окрашены в сине-зеленый цвет). Критические точки связи $(3,-1)$ электронной плотности (лиловый цвет) соответствуют связывающим нековалентным взаимодействиям.

Значения экспериментальной электронной плотности ρ в критических точках КТ1 и КТ2 равны $0.095 e\text{\AA}^{-3}$ и $0.097 e\text{\AA}^{-3}$ (таблица 3.9). Значения лапласиана в этих критических точках связи для экспериментальных данных $\nabla^2\rho_b$ равны $1.646 e\text{\AA}^{-5}$ и $1.617 e\text{\AA}^{-5}$. Большая величина ρ и $\nabla^2\rho_b$ указывает на высокую стабилизирующую природу этих внутримолекулярных взаимодействий. Связь НЭП $\cdots\pi^*$ данного внутримолекулярного контакта дополнительно подтверждается 2D-картой экспериментальной деформационной электронной плотности и 2D-картой лапласиана электронной плотности, в которой область с концентрацией заряда на фторе, расположенная перпендикулярно линии связи C–F, явно направлена в область разрежения электронной плотности на атоме углерода C–N тройной связи

(рис. 3.32). Полученные экспериментальные результаты хорошо согласуются с теоретическими исследованиями фторзамещенных производных TCNQ [239].

Важность анализа природы межмолекулярных взаимодействий в данном сокристалле определяется возможностью выявления взаимодействий, ответственных за образование сокристалла и его свойства. Так, можно наблюдать множественные стабилизирующие $\pi \cdots \pi$ взаимодействия внутри донорно-акцепторных стопок, соответствующие связевые пути и критические точки связи, которые показаны на рисунке 3.35.

Энергия $\pi \cdots \pi$ взаимодействий, вычисленная по уравнению Эспинозы-Моленса-Лекомта [204] на одну акцепторную молекулу оценена примерно в 11.3 ккал/моль:

$$E_{\text{вз}}[\text{ккал/моль}] = -313,7545 \cdot |v_b|[a. u.],$$

где v_b - плотность потенциальной энергии в критической точке связи.

Природа этих взаимодействий отчетливо видна на картах деформационной электронной плотности (рисунок 3.36): области аккумуляции электронной плотности взаимодействующих молекул направлены в области разрежения электронной плотности соседних молекул в стопке, что является своего рода взаимодействиями по типу «ключ-замок».

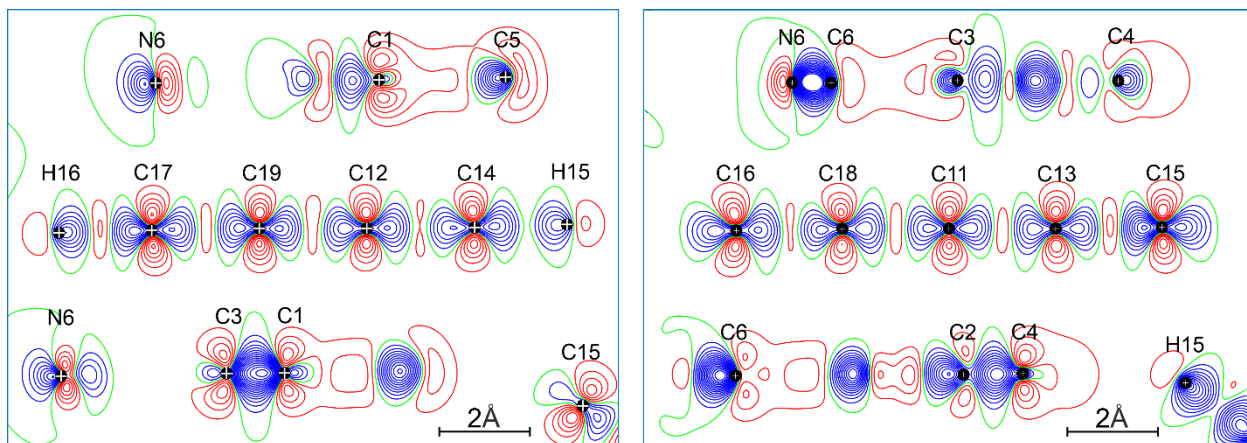


Рисунок 3.36 – Экспериментальная статическая деформационная электронная плотность в стопках комплекса тетрацен/ F_4 TCNQ. Вид перпендикулярно плоскости молекулы тетрацена. Контуры построены с шагом $0.05 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. Отрицательные значения, нуль и положительные значения соответствуют контурам красного, зеленого, синего цветов.

Латеральные взаимодействия также играют важную роль в супрамолекулярной организации комплекса. Молекула акцептора участвует во множественных C–H···N взаимодействиях, которые столь же сильны, как и $\pi \cdots \pi$ взаимодействия. Их энергия оценена в 11.4 ккал/моль на одну молекулу акцептора. Атомы фтора участвуют в слабых межмолекулярных латеральных C–F···N взаимодействиях, некоторые из которых являются бифуркатными, их энергия составляет 5.1 ккал/моль (рис. 3.37).

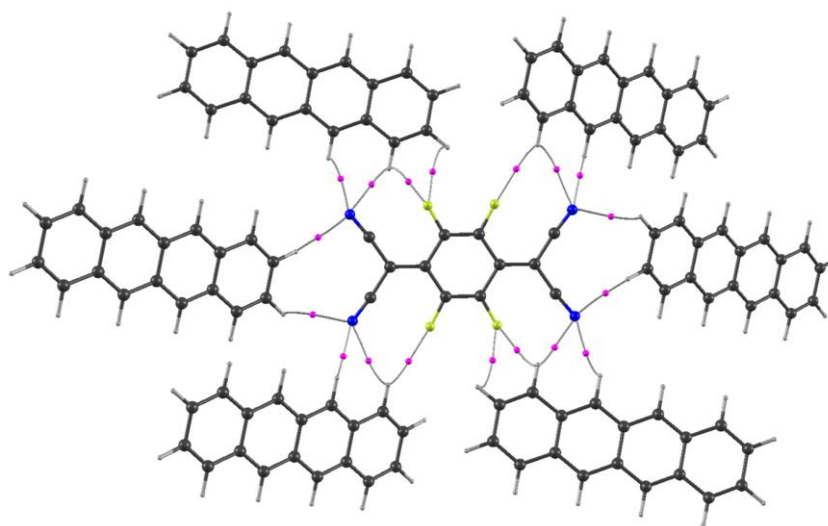


Рисунок 3.37 – Латеральные нековалентные взаимодействия молекулы акцептора в сокристалле тетрацен/ F_4TCNQ . Критические точки связи (3, –1) – лиловые, соответствующие связевые пути – серые.

Все описанные выше взаимодействия имеют малые значения электронной плотности ρ_b и положительные значения лапласиана электронной плотности $\nabla^2 \rho_b$, модуль потенциальной энергии меньше чем кинетическая энергия $|V_b| < |G_b|$, полная энергия H_b отрицательна, две кривизны электронной плотности ($\lambda_{1,2}$) отрицательны, а оставшаяся кривизна (λ_3) положительна и ее значение намного больше двух других (таблица 3.9). Таким образом, все вышеописанные нековалентные взаимодействия являются взаимодействиями по типу закрытой оболочки [243].

Таблица 3.9 – Некоторые геометрические параметры и квантово-топологические свойства экспериментальной электронной плотности в критических точках связи нековалентных взаимодействий для сокристалла тетрацен-F₄TCNQ. Во второй строке приведены теоретические данные

N	Связь (x-)i··j(-y)	Геометрия			(3, -1) в ρ				
		R_{ij}	$x-i··j$	$i··j-y$	ρ_b	$\nabla^2\rho_b$	$G_b \cdot 10^3$	$-V_b \cdot 10^3$	$H_b \cdot 10^3$
1	C(1)–F(1)··C(5)–C(4)	2.6046(6)	91.44(3)	83.54(2)	0.095	1.646	13.726	10.377	3.349
					0.100	1.729	14.294	10.654	3.640
2	C(3)–F(3)··C(6)–C(4)	2.6104(5)	91.41(2)	83.24(2)	0.097	1.617	13.624	10.471	3.153
					0.097	1.668	13.793	10.287	3.506
3	C(3)··C(19) ^a	3.4057(6)	n/a	n/a	0.047	0.485	4.089	3.143	0.946
					0.048	0.445	4.227	3.839	0.388
4	C(4)··C(12)	3.4189(6)	n/a	n/a	0.042	0.456	3.754	2.776	0.978
					0.045	0.430	4.071	3.687	0.384
5	C(1)··C(12) ^a	3.4128(6)	n/a	n/a	0.041	0.420	3.478	2.594	0.884
					0.043	0.415	3.891	3.477	0.415
6	C(6)··C(16) ^a	3.3185(7)	n/a	n/a	0.037	0.437	3.523	2.511	1.012
					0.041	0.422	3.715	3.056	0.659
7	C(2)··C(13) ^a	3.4062(6)	n/a	n/a	0.038	0.411	3.347	2.431	0.916
					0.039	0.420	3.818	3.277	0.541

N	СВЯЗЬ (x-)i...j(-y)	R_{ij}	$x-i...j$	$i...j-y$	ρ_b	$\nabla^2 \rho_b$	$G_b \cdot 10^3$	$-V_b \cdot 10^3$	$H_b \cdot 10^3$
8	N(6)···C(18)	3.5494(7)	n/a	n/a	0.036	0.413	3.329	2.373	0.956
					0.037	0.423	3.689	2.988	0.702
9	C(4)···C(14) ^a	3.5163(6)	n/a	n/a	0.035	0.380	3.066	2.188	0.878
					0.041	0.399	3.713	3.287	0.426
10	C(3)–F(3)···H(17)–C(17) ^b	2.467(16)	146.5(10)	120(7)	0.051	0.856	6.758	4.634	2.124
					0.047	0.766	6.092	4.240	1.852
11	C(5)–N(5)···H(12)–C(12) ^c	2.48(13)	145(2)	153(4)	0.049	0.852	6.676	4.509	2.167
					0.058	0.732	5.857	4.121	1.736
12	C(6)–N(6)···H(15)–C(15) ^d	2.57(16)	95.7(8)	153(4)	0.042	0.661	5.168	3.482	1.686
					0.049	0.627	5.048	3.593	1.455
13	C(6)–N(6)···H(17)–C(17) ^b	2.65(16)	99.8(2)	145(4)	0.037	0.581	4.498	2.971	1.527
					0.042	0.527	4.254	3.042	1.212
14	C(5)–N(5)···H(16)–C(16) ^d	2.72(5)	121.8(12)	132.3(8)	0.037	0.530	4.162	2.822	1.340
					0.044	0.542	4.478	3.332	1.146
15	C(6)–N(6)···H(19)–C(19) ^b	2.72(7)	149(2)	142(6)	0.033	0.528	4.062	2.644	1.418
					0.038	0.448	3.610	2.577	1.033
16	C(3)–F(3)···H(16)–C(16) ^b	2.77(3)	126.4(15)	109.5(10)	0.031	0.514	3.92	2.504	1.416
					0.031	0.492	3.953	2.806	1.147

N	СВЯЗЬ (x-)i...j(-y)	R_{ij}	$x-i...j$	$i...j-y$	ρ_b	$\nabla^2\rho_b$	$G_b \cdot 10^3$	$-V_b \cdot 10^3$	$H_b \cdot 10^3$
17	C(17)–H(17)⋯H(19)–C(19) ^b	2.67(6)	104(7)	104(7)	0.031	0.381	2.993	2.038	0.955
					0.035	0.374	3.280	2.681	0.599
18	C(17)–H(17)⋯H(17)–C(17) ^b	2.71(8)	105(4)	105(4)	0.027	0.342	2.653	1.757	0.896
					0.031	0.350	3.058	2.483	0.575
19	C(3)–F(3)⋯N(6)–C(6) ^b	3.2473(7)	121.98(3)	113.55(3)	0.022	0.368	2.744	1.671	1.073
					0.028	0.447	3.400	2.158	1.242
20	C(5)–N(5)⋯H(14)–C(14) ^c	2.91(3)	114(3)	140(10)	0.023	0.353	2.661	1.663	0.998
					0.023	0.280	2.203	1.505	0.699
21	C(1)–F(1)⋯H(14)–C(14) ^c	2.87(15)	167.7(5)	154(6)	0.012	0.252	1.822	1.029	0.793
					0.016	0.233	1.770	1.122	0.648
22	C(1)–F(1)⋯N(5)–C(5) ^c	3.4327(7)	127.06(3)	142.45(4)	0.014	0.238	1.738	1.007	0.731
		n.f	n.f	n.f	n.f	n.f	n.f	n.f	n.f
23	C(1)–F(1)⋯N(6)–C(6) ^e	3.6339(8)	109.85(2)	144.54(4)	0.010	0.164	1.185	0.670	0.515
		n.f	n.f	n.f	n.f	n.f	n.f	n.f	n.f
24	C(15)⋯H(15)–C(15) ^d	3.60(4)	n/a	127(6)	0.008	0.101	0.737	0.429	0.308
					0.008	0.112	0.837	0.508	0.329

Код симметрии: (a) $-x, 1-y, -z$; (b) $-x, 2-y, -z$; Единицы измерения геометрических свойств и квантово-топологических свойств экспериментальной электронной плотности: расстояние R_{ij} ; d_1 и d_2 [Å]; электронная плотность ρ_b [$e\text{Å}^{-3}$]; Лапласиан электронной плотности $\nabla^2\rho_b$, собственные значения матрицы Гессииана $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ [$e\text{Å}^{-5}$]; кинетическая, потенциальная и полная плотности энергии G_b, V_b, H_b [H Bohr^{-3}]

3.3.6. Оценка величины переноса заряда

Наличие переноса заряда было подтверждено методом электронной и ИК-спектроскопии (рис. 3.38). В электронном спектре индивидуального тетрацена не наблюдаются сигналы поглощения в диапазоне 0.5–2.1 эВ, а в спектре индивидуального F₄TCNQ ярко выражен сигнал поглощения около 2.9 эВ. В электронном спектре сокристалла тетрацен/F₄TCNQ наблюдаются несколько пиков поглощения при энергиях примерно равных 0.8 эВ, 1.0 эВ, 1.4 эВ, 2.0 эВ и 2.2 эВ. Появление низкоэнергетических возбуждений в комплексе с переносом заряда, скорее всего, является результатом образования гибридных орбиталей между тетраценом и F₄TCNQ, аналогично ситуации в сокристалле пицен/F₄TCNQ [123, 230]. Эти низкоэнергетические возбуждения также указывают на то, что КПЗ на основе полициклических углеводородов и акцептора F₄TCNQ можно рассматривать как одну из возможностей получения органических полупроводников с относительно узкой запрещенной зоной.

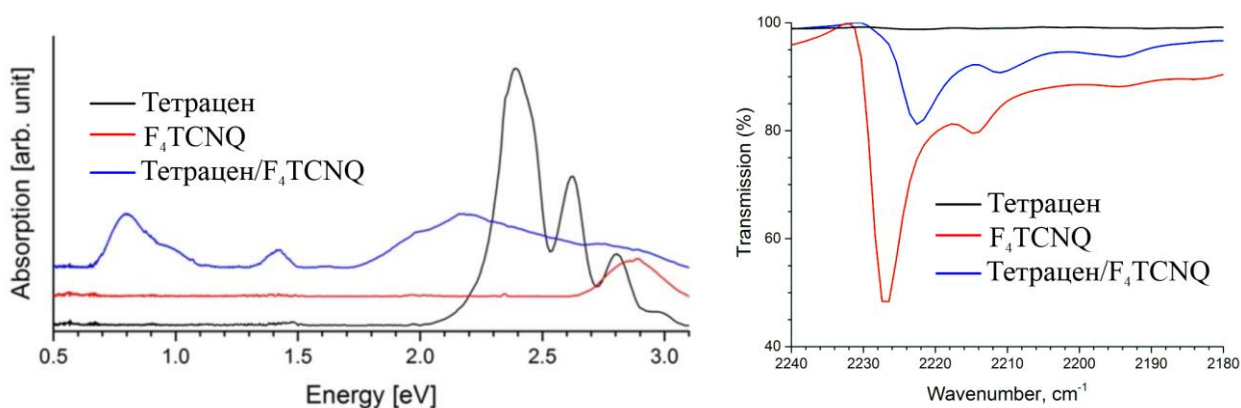


Рисунок 3.38 – Электронные и ИК-спектры индивидуальных соединений тетрацен (черный), F₄TCNQ (красный) и сокристалла тетрацен/F₄TCNQ (синий).

Величина переноса заряда была оценена по сдвигу частоты C≡N колебаний акцептора F₄TCNQ, которая коррелирует с величиной переноса заряда и может быть рассчитана согласно следующему уравнению [122] и равняется 0.14e.

$$\rho = \frac{2\Delta\nu}{\nu_0} \left(1 - \frac{\nu_1^2}{\nu_0^2}\right)^{-1},$$

где $\nu_0 = 2227 \text{ см}^{-1}$, $\nu_1 = 2190 \text{ см}^{-1}$ (энергия C≡N колебаний нейтральной молекулы и аниона F₄TCNQ, соответственно) и $\Delta\nu = 5 \text{ см}^{-1}$ (сдвиг частоты C≡N колебаний в сокристалле по отношению к спектру индивидуального акцептора).

Величина переноса заряда была оценена и другими методами. Согласно теории «Атомы в Молекулах» Р. Бейдера величину переноса заряда можно напрямую оценить по экспериментальному распределению электронной плотности путем интегрирования электронной плотности по объему атомных бассейнов $\mathcal{V}(\Omega)$. При мультипольном уточнении возможно получение величины атомного заряда как параметра уточнения $q_{P_{val}}$. Также величину переноса заряда можно оценить по изменению геометрии акцептора F₄TCNQ.

В таблице 3.10 представлены атомные параметры, такие как бейдеровский атомный заряд $q(\Omega)$ и кинетическая энергия атома $G(\Omega)$, атомные заряды $q_{P_{val}}$, полученные непосредственно из мультипольного уточнения.

Бейдеровский заряд $q(\Omega)$ сосредоточен преимущественно на атомах фтора и азота и примерно равен $-0.6e$ и $-1.1e$ соответственно; перенос заряда составляет $0.26e$.

Отрицательный заряд $q_{P_{val}}$ в молекуле акцептора в основном сосредоточен также на атомах фтора F1 и F2 и равен $-0.110(15)e$ и $-0.08(16)e$, а также на углероде C4 с величиной $-0.16(8)e$. Перенос заряда составляет примерно $0.24e$.

Величина переноса заряда, оцененная по изменению геометрии акцептора F₄TCNQ, проведенного группой ученых К. Клока и соавторами [113], имеет значение $0.072e$, в то время как мы получили значение в промежутке $0.089-0.097e$, используя геометрию акцептора из нашего рутинного эксперимента.

Таблица 3.10 – Заряд атома $q_{P_{val}}$, полученный из мультипольного уточнения, заряд $q(\Omega)$, кинетическая энергия $G(\Omega)$ и объем атомного бассейна $V(\Omega)$ в сокристалле тетрацен/F₄TCNQ*.

Атом	$q_{P_{val}}$	$q(\Omega)$	$V(\Omega)$	$G(\Omega)$
F1	-0.110(15)	-0.622	18.084	99.552
	-0.050(7)	-0.632	18.028	100.359
F3	-0.108(16)	-0.620	15.203	99.529
	-0.054(7)	-0.635	15.075	100.362
N5	0.02(5)	-1.121	26.565	55.307
	0.144(16)	-1.087	26.370	55.318

Атом	$q_{P_{val}}$	$q(\Omega)$	$V(\Omega)$	$G(\Omega)$
N6	0.04(5)	-1.068	23.514	55.225
	0.162(15)	-1.077	23.769	55.313
C1	0.09(3)	0.546	7.800	37.935
	0.078(15)	0.639	7.655	37.692
C2	0.13(8)	0.146	8.624	38.223
	0.05(3)	0.099	8.701	38.034
C3	0.10(3)	0.567	7.720	37.907
	0.065(15)	0.639	7.662	37.695
C4	-0.16(8)	0.070	9.192	38.329
	0.04(3)	0.186	9.149	37.920
C5	-0.04(6)	1.020	9.243	37.560
	-0.235(18)	0.914	9.557	37.632
C6	-0.07(6)	0.955	9.271	37.613
	-0.230(17)	0.908	9.321	37.636
C11	0.06(5)	0.076	8.828	38.283
	-0.039(19)	-0.044	9.176	38.114
C12	-0.17(5)	-0.208	11.798	38.527
	-0.07(2)	-0.053	11.224	38.090
H12	0.152(11)	0.147	7.530	0.522
	0.086(13)	0.083	7.975	0.581
C13	-0.02(4)	0.045	9.032	38.323
	-0.00(2)	-0.043	9.241	38.110
C14	-0.01(5)	-0.051	12.833	38.345
	-0.076(20)	-0.039	12.350	38.077
H14	0.167(13)	0.175	8.290	0.498
	0.087(13)	0.064	9.235	0.589
C15	-0.14(4)	-0.106	13.649	38.444
	-0.03(2)	-0.040	13.123	38.073
H15	0.169(13)	0.150	7.885	0.511
	0.122(9)	0.064	8.239	0.590

Атом	$q_{P_{val}}$	$q(\Omega)$	$V(\Omega)$	$G(\Omega)$
C16	-0.19(4)	-0.095	12.676	38.466
	-0.11(2)	-0.028	12.299	38.070
H16	0.150(13)	0.117	7.897	0.536
	0.126(9)	0.07	8.010	0.588
C17	-0.05(5)	-0.156	11.669	38.480
	-0.107(20)	-0.031	11.205	38.081
H17	0.112(12)	0.116	5.655	0.545
	0.090(12)	0.062	5.824	0.593
C18	-0.08(4)	-0.001	9.038	38.397
	-0.05(3)	-0.037	9.202	38.111
C19	-0.18(5)	-0.218	11.780	38.534
	-0.07(2)	-0.049	11.237	38.089
H19	0.153(11)	0.146	7.117	0.518
	0.088(13)	0.075	7.434	0.583
All	≈ 0.00	0.012	280.891	886.111
	≈ 0.00	0.008	281.061	881.304
Acceptor	≈ -0.24	-0.250	270.431	1074.363
	≈ -0.07	-0.091	270.573	1072.275
Donor	≈ 0.24	0.274	291.351	697.859
	≈ 0.07	0.106	291.549	690.333

*верхние строчки содержат экспериментальные результаты, нижние – теоретические, основанные на расчетах *ab initio*. Каждая вторая строчка для столбца $q_{P_{val}}$ содержит значение, полученное в рамках мультипольной модели, уточненной против теоретических структурных факторов, которые, в свою очередь, рассчитаны для экспериментальной геометрии. Экспериментальная кинетическая энергия $G(\Omega)$ рассчитывалась с использованием приближения Киржница. Единицы измерения: заряды, рассчитанные по уточненной валентности в рамках мультипольной модели $q_{P_{val}}$ [e] и бейдеровские заряды $q(\Omega)$ [e], объем атомного бассейна $V(\Omega)$ [\AA^3], кинетическая энергия $G(\Omega)$ интегрированная по объему атомного бассейна [a.u.].

3.3.5. Выводы

1. Распределение теоретической деформационной электронной плотности в сокристаллах антрацена, тетрацена и хризена с F₂TCNQ показало, что область накопления статической деформационной электронной плотности на двойных эндо- и экзоциклических связях акцептора направлено в сторону разрежения электронной плотности в молекуле донора при рассмотрении взаимодействий в стопке. Область накопления статической деформационной электронной плотности на атомах азота, соответствующая неподеленной электронной паре, направлена в сторону разрежения электронной плотности при атоме водорода при рассмотрении латеральных акцептор-акцептор взаимодействий.

2. $\pi \cdots \pi$ Взаимодействия не всегда максимальны для самого сильного донора и акцептора, а могут значительно варьироваться в зависимости от латеральных взаимодействий: для самого слабого донора молекулы хризена в сокристалле хризен/F₂TCNQ энергия $\pi \cdots \pi$ взаимодействий максимальна, энергия акцептор-акцептор взаимодействий минимальна в исследуемой серии сокристаллов. В сокристалле антрацен/F₂TCNQ энергия латеральных донорно-акцепторных взаимодействий больше, чем энергия $\pi \cdots \pi$ взаимодействий и энергия акцептор-акцептор взаимодействий. В сокристалле тетрацен/F₂TCNQ энергия $\pi \cdots \pi$ взаимодействий, энергия латеральных акцептор-акцептор и акцептор-донор латеральных взаимодействий примерно равны между собой. Таким образом, латеральные акцептор-акцептор взаимодействия приводят к смещению молекулы донора в стопке: вдоль длинной оси молекулы донора в сокристалле антрацен/F₂TCNQ и вдоль длинной и короткой осей молекулы донора в сокристалле тетрацен/F₂TCNQ.

3. Согласно распределению теоретической и экспериментальной статической деформационной электронной плотности связь C–F имеет сильно полярный характер, области накопления статической деформационной электронной плотности атома фтора располагаются перпендикулярно линии C–F связи, что определяет направленность межмолекулярных взаимодействий с участием атома фтора.

4. Распределение экспериментальной статической деформационной электронной плотности в комплексе тетрацен/F₄TCNQ показывает хиноидную

структуру молекулы акцептора с областями накопления электронной плотности на эндо- и экзоциклических двойных связях, а также альтернирование С-С связей в молекуле донора.

5. $\pi \cdots \pi$ Взаимодействия в сокристалле тетрацен/ F_4TCNQ определяются как взаимодействия по типу закрытых оболочек и по типу «ключ-замок» между областями накопления статической деформационной электронной плотности на экзо- и эндоциклических двойных связях и тройных $C \equiv N$ связях молекулы акцептора и областями разряжения статической деформационной электронной плотности молекулы донора.

6. Энергией $\pi \cdots \pi$ взаимодействий и латеральных $C-H \cdots N$ взаимодействий в сокристалле тетрацен/ F_4TCNQ примерно равны, тогда как энергия $C-H \cdots F$ взаимодействий меньше, чем каждая из них.

3.4. Молекулярная и кристаллическая структура сокристаллов MnPc с TCNQ и F₄TCNQ

3.4.1. Молекулярная структура продуктов реакции MnPc с F₄TCNQ, содержащих 4-(дицианометанидо)тетрафторбензоат дианион

Можно было ожидать, что при смешении фталоцианинов металлов и сильных акцепторов, как и в случае с полициклическими ароматическими углеводородами, образуются сокристаллы, в которых данные плоские донорные и акцепторные компоненты будут образовывать стопки. Подобные сокристаллы наблюдаются для комплексов с порфиринами металлов [247, 248].

Следует отметить, что первоначальные попытки выращивания кристаллов MnPc с F₄TCNQ из органических растворителей не приводили к получению монокристаллических образцов, пригодных для рентгеноструктурного исследования. Вместо этого кристаллизация оказалась возможной за счет медленной диффузии воды в реакционные смеси, полученные с использованием в качестве сред NMP и DMPU [249]. При этом наблюдается химическая трансформация молекулы акцептора с участием MnPc (схема 3.1). Кристаллизация из NMP привела к образованию двух типов кристаллов (**11**) и (**12**).

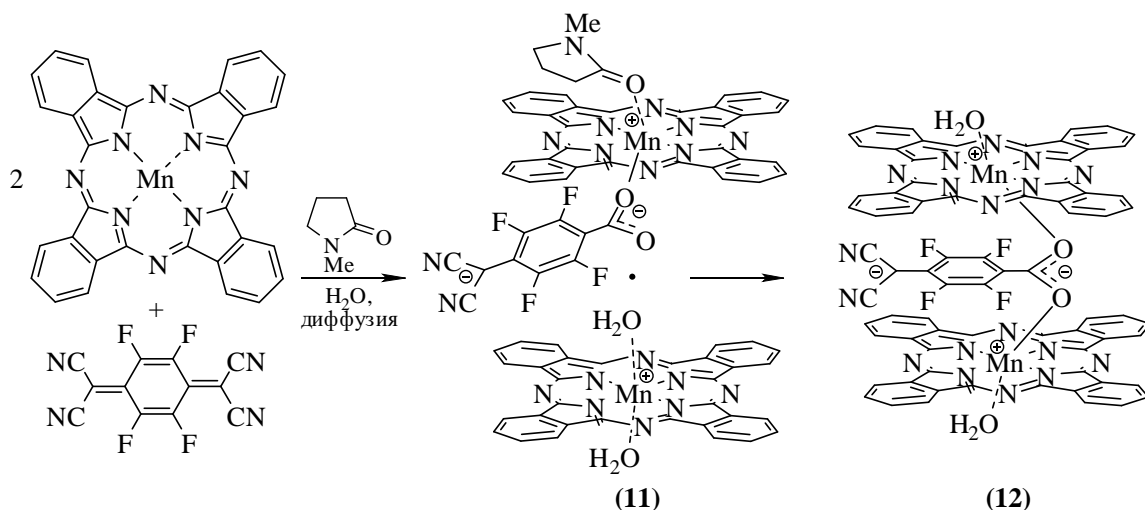


Схема 3.1 – Реакция MnPc с F₄TCNQ в NMP.

Соединение (**11**) имеет солевую структуру, состоящую из фталоцианина марганца Mn^{III}Pc, координированного 4-(дицианометанидо)тетрафторбензоат дианионом, и катиона Mn^{III}Pc, несущего в аксиальных положениях две молекулы воды.

Второе соединение (**12**) представляет собой комплекс, состоящий из двух фрагментов $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Pc}$, каждый из которых координирован молекулой воды, соединённых между собой мостиковым лигандом: 4-(дицианометанидо)тетрафторбензоат дианионом. Комплекс (**12**) термодинамически более устойчив, что подтверждается превращением в него комплекса (**11**) при длительном стоянии или нагреве.

Причиной трансформации молекулы F_4TCNQ в 4-(дицианометанидо)тетрафторбензоат дианион, по-видимому, является замещение двух циано-групп с участием в этом процессе иона металла, косвенным подтверждением чего может служить образование комплекса (**13**) (схема 3.2), полученного в результате реакции MnPc и F_4TCNQ в DMPU.

В комплексе (**13**) две цианогруппы, координируют ион Mn в аксиальных положениях, с образованием формального комплекса Mn^{IV} . Второй компонент этого соединения – MnPc , несущий две молекулы воды в аксиальных положениях, в которых марганец имеет формальную степень окисления II.

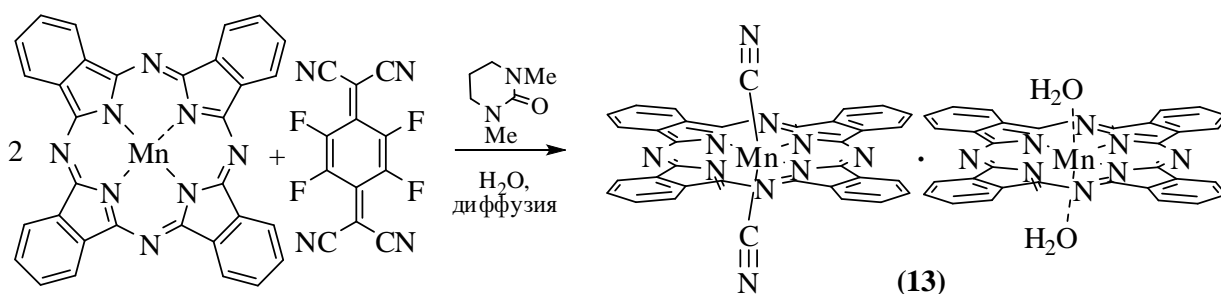


Схема 3.2 – Реакция MnPc с F_4TCNQ в DMPU.

Соединение (**11**) кристаллизуется в триклинной сингонии, пространственная группа $P-1$. Независимая часть элементарной ячейки состоит из катиона $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Pc}$, координированного двумя молекулами воды, аниона $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Pc}$, координированного одним атомом кислорода монодентантно 4-(дицианометанидо)тетрафторбензоат дианионом, а также пяти молекул NMP (рис. 3.39). Геометрия акцепторного лиганда указывает на его ароматическое строение. Угол между среднеквадратичной плоскостью донорного фрагмента и среднеквадратичной плоскостью кольца акцепторного фрагмента равен $89.50(15)^\circ$.

Геометрия 4-(дицианометанидо)тетрафторбензоата неплоская, среднеквадратичная плоскость карбоксилатного фрагмента повернута на угол $45.0(3)^\circ$ относительно среднеквадратичной плоскости бензольного фрагмента, в то

время как среднеквадратичная плоскость дицианометанидной группы повернута на угол $11.9(2)^\circ$. Длина связи С–С между карбоксилатом и бензольной группой типична для одинарных С–С связей и равна $1.514(13) \text{ \AA}$, другая экзоциклическая связь С–С равна $1.437(13) \text{ \AA}$. Катионная часть соединения (**11**) состоит из $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Pc}$, координированного двумя молекулами воды в аксиальных положениях.

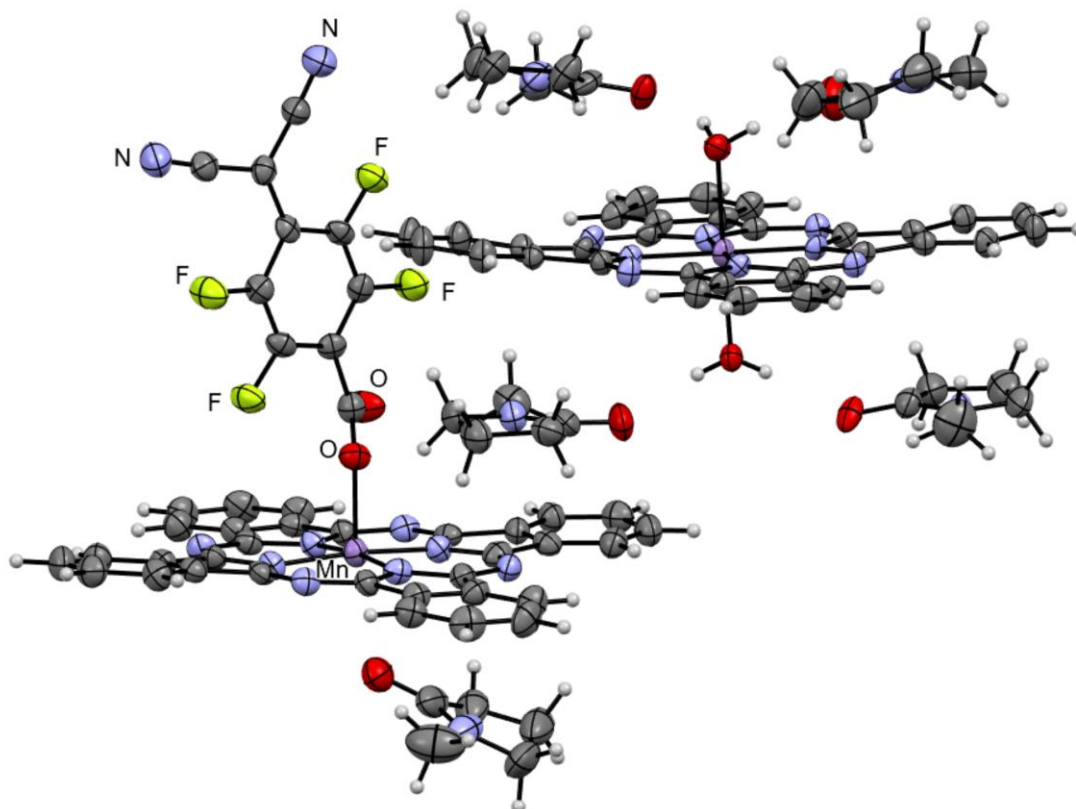


Рисунок 3.39 – Геометрия соединения (**11**).

В кристалле соединения (**11**) одна молекула растворителя образует очень слабую координационную связь с ионом Mn (расстояние $\text{Mn}\cdots\text{O}$ равно $2.611(8) \text{ \AA}$), препятствуя аксиальной координации иона Mn^{III} молекулой воды (рис.3.37). Катион MnPc с двумя молекулами воды в аксиальных положениях образует водородные связи с молекулами сольватов и обеспечивает плотную упаковку, заполняя пространство между ортогональными фрагментами дианиона. Присутствие молекул сольватного растворителя вызывает искажение планарности фталоцианиновых фрагментов. Соседние фталоцианиновые фрагменты анионов связаны $\pi\cdots\pi$ взаимодействиями, С–Н \cdots Н и С–Н \cdots π взаимодействиями, анион и катион связаны С–Н \cdots О, Н \cdots Н и $\pi\cdots\pi$ взаимодействиями. Фрагмент кристаллической упаковки соединения (**11**) показан на рисунке 3.40.

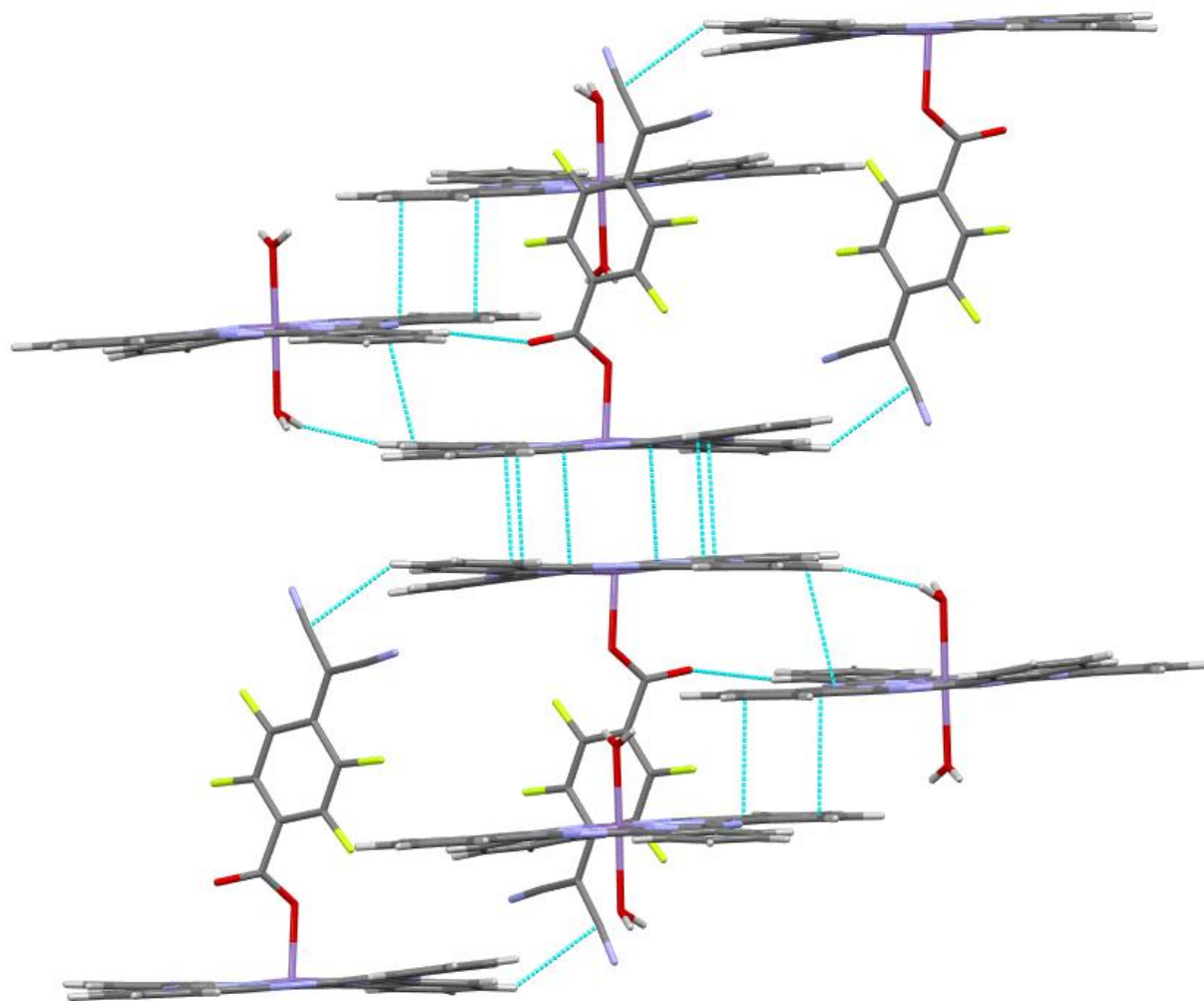


Рисунок 3.40 – Фрагмент кристаллической упаковки соединения (**11**).

Комплекс (**12**) кристаллизуется в триклинной сингонии, пространственная группа $P-1$, независимая часть элементарной ячейки состоит из двух фрагментов $Mn^{III}Pc$, соединенных 4-(дицианометанидо)тетрафторбензоат дианионом, каждый фрагмент дополнительно координирован молекулой воды. В независимой части элементарной ячейки также находятся четыре молекулы NMP и одна молекулы воды.

Таким образом, соединение (**12**) имеет уникальную молекулярную структуру. Молекула акцептора соединяет два фталоцианиновых фрагмента Mn^{III} , причем все три ароматических фрагмента почти параллельны между собой: углы между среднеквадратичными плоскостями бензольного фрагмента акцепторной молекулы и донорного фрагмента равны $6.3(3)^\circ$ и $7.1(3)^\circ$, соответственно. Два фталоцианиновых фрагмента в соединении (**12**) имеют практически оптимальную для эффективного взаимодействия ориентацию относительно друг друга по типу

«кольцо над связью» (рис. 3.41). Наименьший торсионный угол N–Mn–Mn–N равен $42.5(3)^\circ$.

Геометрия акцептора свидетельствует о его ароматической природе, длины связей кольца дианиона лежат в промежутке 1.37-1.40 Å, и переносе заряда $2e$. Угол между среднеквадратичными плоскостями карбоксильного фрагмента и бензольного кольца акцепторной молекулы равен $81.7(4)^\circ$, в то время как угол с плоскостью дицианометанидной группы составляет $21.0(5)^\circ$. Экзоциклические связи C–C не эквивалентны: длина связи между сопряженным бензольным кольцом и дицианометанидо-группой намного короче, чем между карбоксильным и бензольным фрагментами, 1.467(13) Å и 1.532(13) Å соответственно.

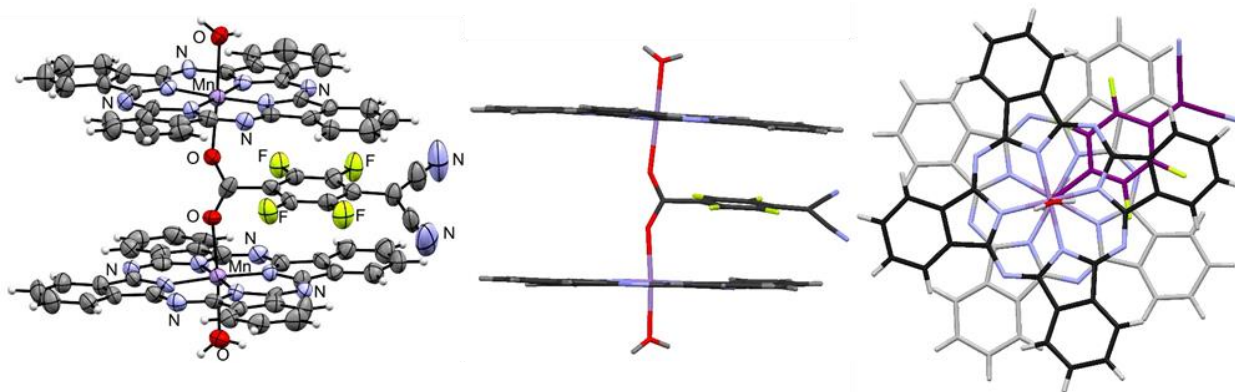


Рисунок 3.41 – Молекулярная структура комплекса (12).

Сольватные молекулы в соединении (12) посредством водородных связей участвуют в образовании супрамолекулярных 1D цепочек (рис. 3.42). Соседние цепочки взаимопроникают друг в друга из-за чередующейся ориентации мостиковых дианионов и множественных C–H \cdots F взаимодействий.

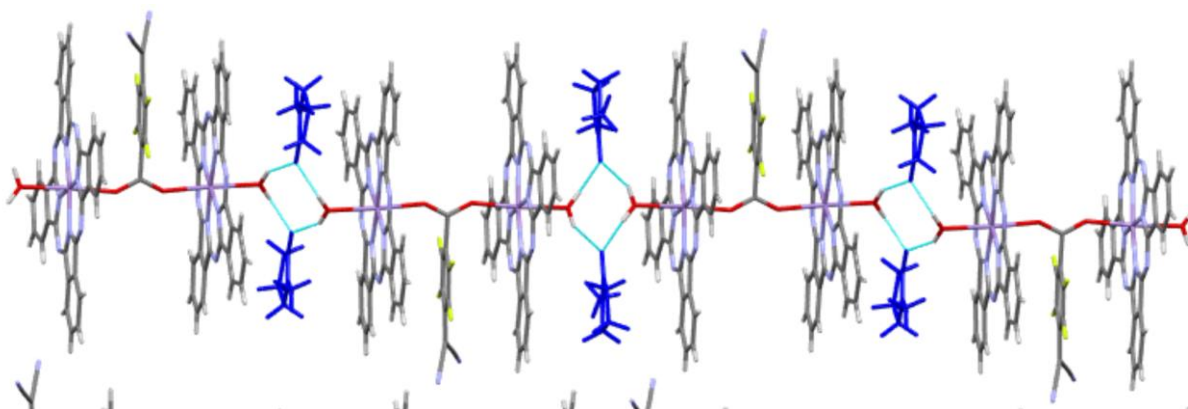


Рисунок 3.42 – Супрамолекулярные 1D цепочки в комплексе (12). Растворители показаны синими, водородные связи показаны голубыми линиями.

3.4.2. Кристаллическая и молекулярная структура сокристаллов

$\text{Mn}^{\text{III}}\text{Pc}\cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{TCNQ}^{\bullet-}$ и $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Pc}\cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{F}_4\text{TCNQ}^{\bullet-}$

Взаимодействие между MnPc и F_4TCNQ при медленной диффузии воды в реакционную смесь приводит к химическому превращению F_4TCNQ , а не к образованию сокристаллов с исходной молекулой акцептора или ее ионом. Кроме того, в случае TCNQ образования кристаллов в реакции с MnPc в тех же условиях не наблюдалось. Чтобы предотвратить химическое превращение акцепторной молекулы и выделить продукты одноэлектронного переноса от MnPc к TCNQ и его производным, были изменены условия реакции и роста кристаллов [250].

Так, реакция между MnPc и TCNQ или F_4TCNQ в смеси DMPU и DMAc (в соотношении 1:1) или только DMAc протекает с окислением MnPc и восстановлением молекул акцептора (схема 3.3).

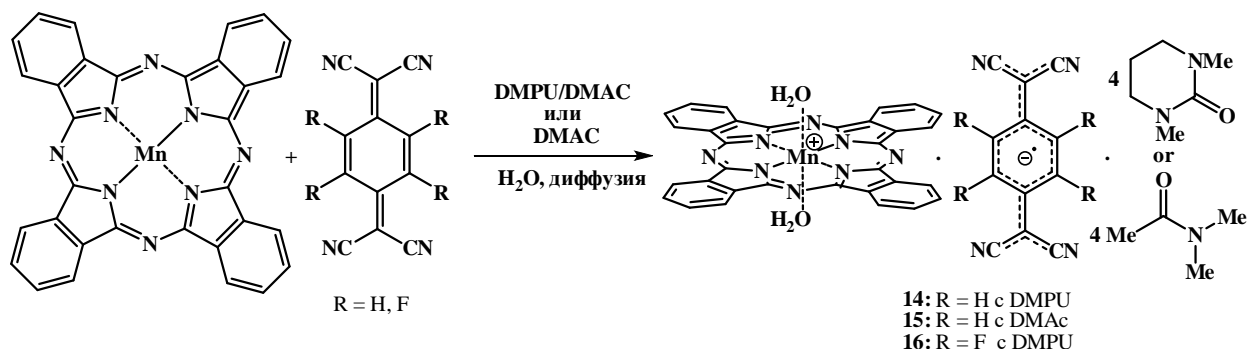


Схема 3.3 – Реакция MnPc с TCNQ или F_4TCNQ в смеси растворителей DMPU/DMAc или только DMAc .

В ходе реакции были получены два комплекса с одноэлектронным переносом заряда, состоящие из $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Pc}$, координированного водой и анион-радикалов $\text{TCNQ}^{\bullet-}$ или $\text{F}_4\text{TCNQ}^{\bullet-}$ каждый в стехиометрическом соотношении 1:1. Отметим, что выделенные сокристаллы являются первыми представителями комплексов фталоцианинов металлов с TCNQ и его производными.

Соединения (14), (15) и (16) кристаллизуются в триклинной сингонии, пространственной группе $P-1$, независимая часть элементарной ячейки состоит из половины молекулы $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Pc}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и половины молекулы TCNQ для (14) и (15) и F_4TCNQ для (16), расположенных в центрах инверсии. В кристалле (14) и (16) в независимой части элементарной ячейки также находятся две молекулы DMPU , в кристалле (15) – две молекулы DMAc . Таким образом, кристаллы состоят из

катионов $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Pc}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, в которых ион металла координирован в аксиальных положениях двумя молекулы воды, и анион-радикалов $\text{TCNQ}^{\bullet-}$ для (14) и (15) или $\text{F}_4\text{TCNQ}^{\bullet-}$ для (16).

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

Молекула $\text{TCNQ}^{\bullet-}$ в кристалле (14) плоская и закреплена между двумя катионами $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Pc}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рис. 3.43). Угол между среднеквадратичной плоскостью MnPc и кольца молекулы TCNQ равен $90.46(11)^\circ$. При этом взаимодействия реализуются между периферическими атомами водорода фталоцианина марганца и областями $\text{TCNQ}^{\bullet-}$, где накапливается максимальная электронная плотность: $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$ взаимодействия с π -системой цианогрупп, а также наблюдается $\pi\cdots\pi$ взаимодействие между фталоцианинами, для которого расстояние $\text{C}\cdots\text{C}$ равно $3.334(5) \text{ \AA}$, что меньше удвоенных Ван-дер-Ваальсовых радиусов атомов углерода.

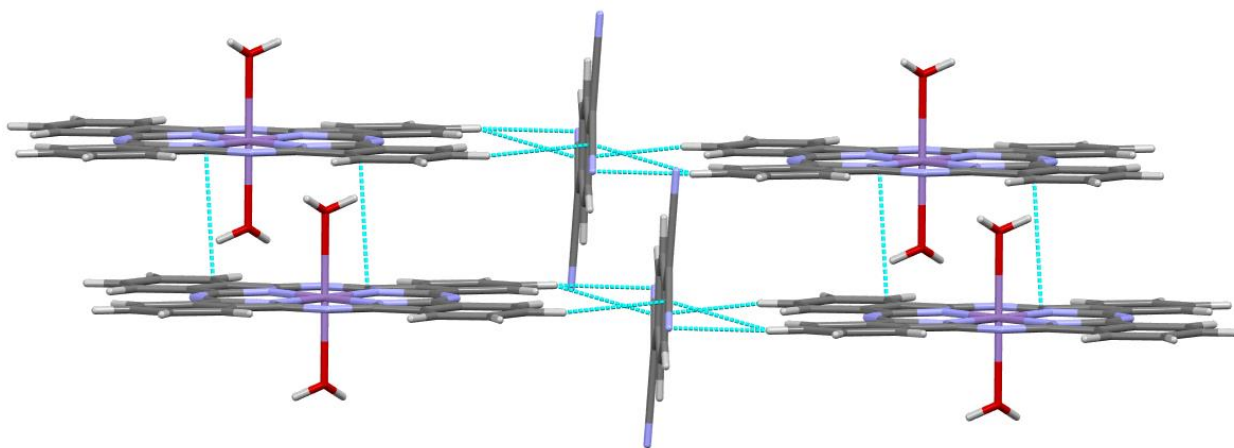


Рисунок 3.43 – Фрагмент кристаллической упаковки соединения (14).

Следует отметить, что аналогичная кристаллическая структура наблюдается в кристалле (15), который является сольватом DMAc. Таким образом, следует, что вышеописанное расположение ионов в сокристаллах $\text{MnPc}\cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{TCNQ}^{\bullet-}$ воспроизводится независимо от используемого в их синтезе растворителя.

В кристалле (16) наблюдаются множественные контакты между атомами фтора и периферическими атомами углерода катионов $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Pc}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а также $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$ взаимодействий с π -системой циано-групп. В результате циано-группы в анионе

$F_4TCNQ^{\bullet-}$ выходят из плоскости кольца (рис. 3.44), угол между среднеквадратичной плоскостью кольца $F_4TCNQ^{\bullet-}$ и плоскостью дицианометанидной группы равен $14.59(15)^\circ$. В кристалле (16) двугранный угол между среднеквадратичной плоскостью кольца $F_4TCNQ^{\bullet-}$ и плоскостью фталоцианинового фрагмента $MnPc$ равен $62.33(12)^\circ$. Также наблюдаются $\pi \cdots \pi$ взаимодействия между фталоцианиновыми фрагментами с взаимным расположением «кольцо над связью», расстояние $C \cdots C$ для которого равно $3.367(4) \text{ \AA}$.

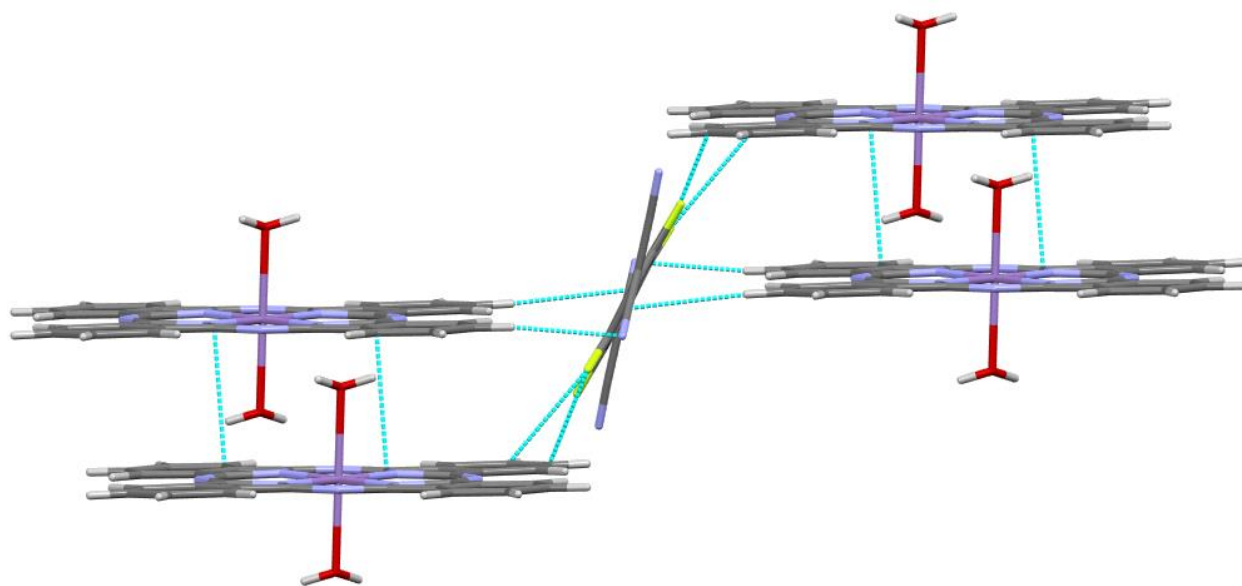


Рисунок 3.44 – Фрагмент кристаллической упаковки соединения (16).

Оба кристалла стабилизированы молекулами сольватного растворителя, которые образуют прочные водородные связи с координированной водой. Каждая молекула воды в апикальном положении взаимодействует с двумя молекулами растворителя через водородную связь с карбонильными атомами кислорода.

3.4.3. Физические свойства и оценка величины переноса заряда в соединениях на основе $MnPc$, $TCNQ$ и F_4TCNQ

Нами были изучены твердотельные электрохимические и магнитные свойства соединений (12) и (14). Следует отметить, что соединение (12) является более термодинамически стабильным, чем соединение (11), и получается в виде однородной кристаллической фазы, о чем свидетельствуют данные порошкового рентгеноструктурного анализа (рис 3.45).

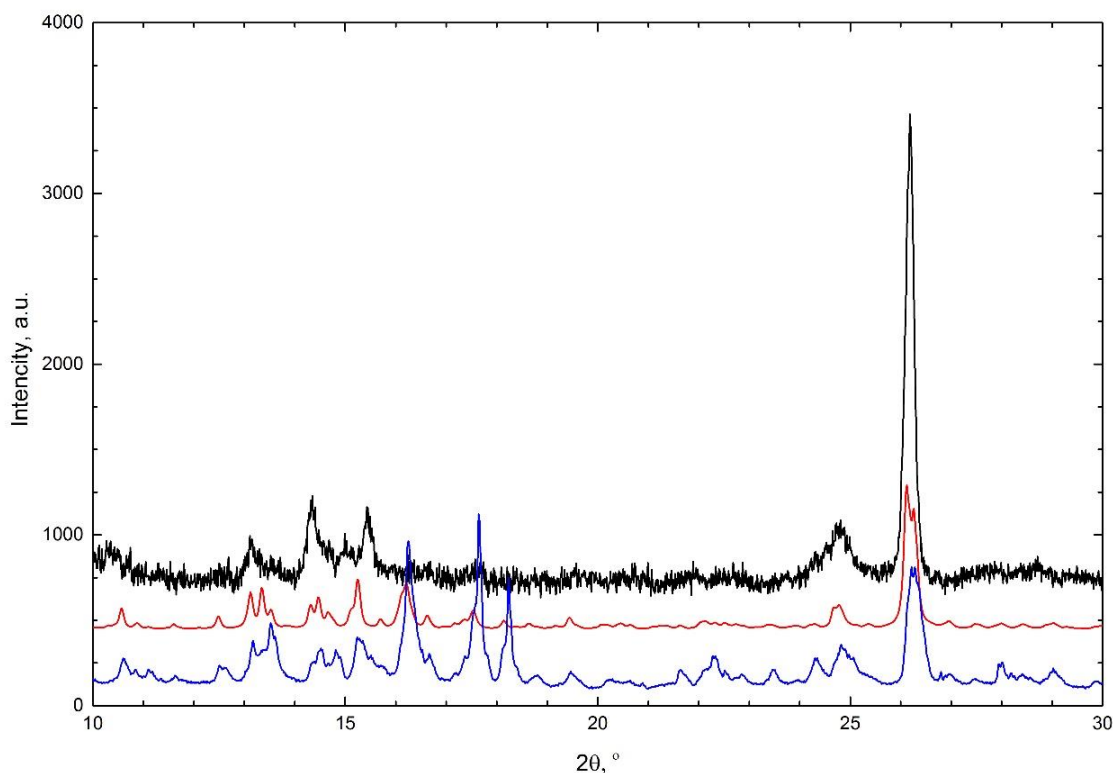


Рисунок 3.45 – Порошковые дифрактограммы соединения **(12)**: а) синий – кристаллы **(12)** отфильтрованы; б) черный – кристаллы **(12)**, высушенные в вакууме; в) красный – смоделированная дифрактограмма из данных монокристаллического PCA соединения **(12)**.

Для обоих образцов были обнаружены необычные окислительно-восстановительные свойства, которые значительно отличаются от свойств исходных соединений MnPc, TCNQ и F₄TCNQ (рис.3.46). Соединение **(12)** способно обратимо принимать семь электронов и отдавать один электрон. Соединение **(14)** способно обратимо принять пять электронов и отдать один электрон. Возможные стадии переноса электрона в образцах **(12)** и **(14)** приведены на схемах 3.4 и 3.5, соответственно.

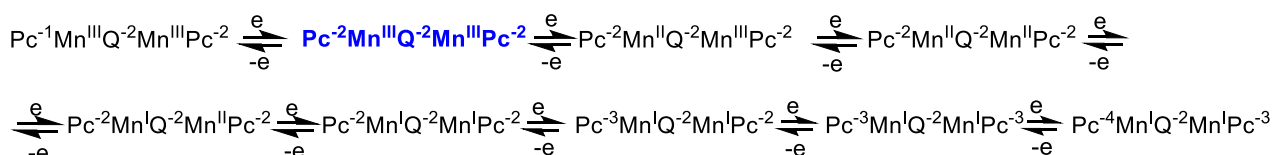


Схема 3.4 – Окислительно-восстановительные реакции для комплекса **(12)**.

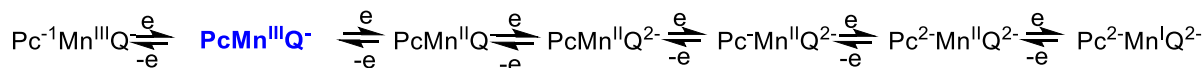


Схема 3.5 – Окислительно-восстановительные реакции для комплекса **(14)**.

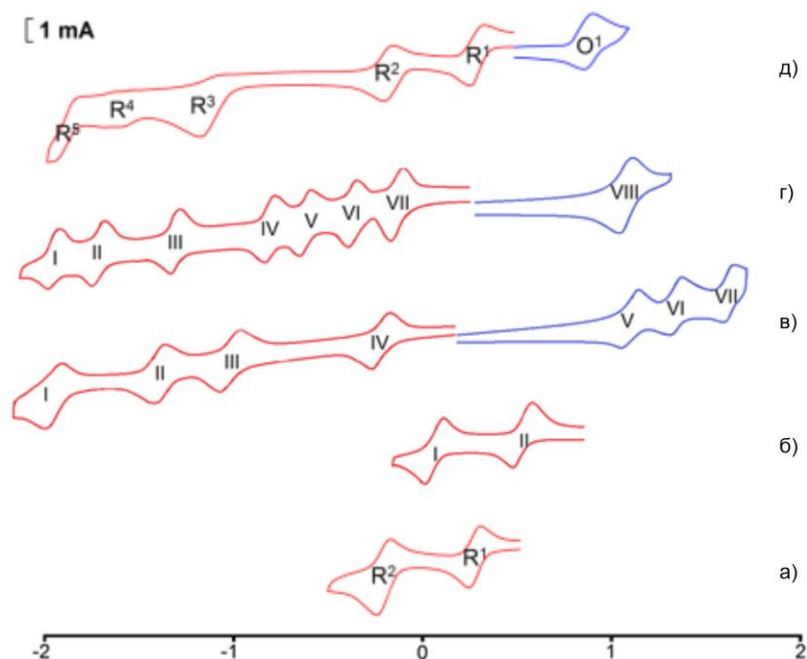


Рисунок 3.46 – Циклические вольтамперограммы TCNQ (а), F₄TCNQ (б), MnPc (в), комплекс (12) (г), комплекс (14) (д).

Ступени восстановления для соединения (12) приведены в соответствии с данными для Mn^{II} фталоцианинов, которые последовательно подвергаются реакциям восстановления металла, второго металла и кольца [251-253]. 4-(Дицианометанидо)тетрафторбензоат дианион не обладает окислительно-восстановительной активностью. При дальнейшем окислении комплекс (12) разлагается. Электрохимические параметры комплексов (12), (14) и исходного MnPc приведены в таблице 3.11.

Соединение (12) можно охарактеризовать как электронный резервуар с сильными акцепторными свойствами, поскольку оно способно захватывать семь электронов, причем восстановление протекает обратимо при низких катодных потенциалах и включает только фрагменты MnPc. Примечательно, что сродство к электрону соединения (12) выше, чем у фуллерена C₆₀, который является известным резервуаром электронов [254]. Важно отметить, что все стадии восстановления-окисления обратимы, протекают с высокой скоростью и без структурных изменений, причем все стадии являются одноэлектронными, что указывает на то, что фрагменты MnPc принимают электроны последовательно, а не синхронно. В ходе восстановления образуется целый ряд парамагнитных комплексов Mn^{III}/Mn^{II}, Mn^{II}/Mn^I и Mn^IL⁴⁻/Mn^IL³⁻. Такие необычные окислительно-восстановительные

свойства имеют решающее значение для материалов, которые будут применяться в молекулярной электронике и фотонике.

Таблица 3.11 – Окислительно-восстановительные потенциалы MnPc, комплексов (12) и (14), TCNQ и F₄TCNQ (потенциал в зависимости от Ag/AgCl).

MnPc		(12)		(14)		TCNQ		F ₄ TCNQ	
	E _{1/2} , В		E _{1/2} , В		E _{1/2} , В		E _{1/2} , В		E _{1/2} , В
I	-2.05	I	-1.85	R1	0.28	R1	0.27	I	0.08
II	-1.38	II	-1.64	R2	-0.21	R2	-0.22	II	0.62
III	-1.00	III	-1.32	R3	-1.18				
IV	-0.29	IV	-0.88	R4	-1.62				
V	1.20	V	-0.51	R5	-1.93				
VI	1.48	VI	-0.40	O1	0.93				
VII	1.85	VII	-0.14						
		VIII	1.15						

Для исследования магнитных свойств комплекса (12) были проведены измерения статической намагниченности M и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). На рисунке 3.47 представлены температурные зависимости статической магнитной восприимчивости $\chi(T) = M(T)/H$ комплекса (12) для двух различных магнитных полей $\mu_0H = 1$ Тл и 7 Тл и соответствующие кривые обратной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$.

В результате переноса заряда в комплексе (12) магнитные свойства существенно отличаются от исходного соединения MnPc. Изменение степени окисления с Mn^{II} на Mn^{III} 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 обеспечивает путь антиферромагнитного взаимодействия между двумя ионами Mn^{III} в молекуле димера.

Спектр ЭПР комплекса (12), измеренный при $T = 20$ К (красная линия на рис. 3.48), состоит из одной отдельной центральной линии поглощения и набора широких линий более слабой амплитуды, распределенных в диапазоне магнитных полей

более 8 Тл. Частотная зависимость ν резонансных полей H_{res} всех сигналов $\nu \sim (g\mu_B/h)H_{res}$ (h – постоянная Планка), так называемых резонансных ветвей, показана на рисунке 3.46.

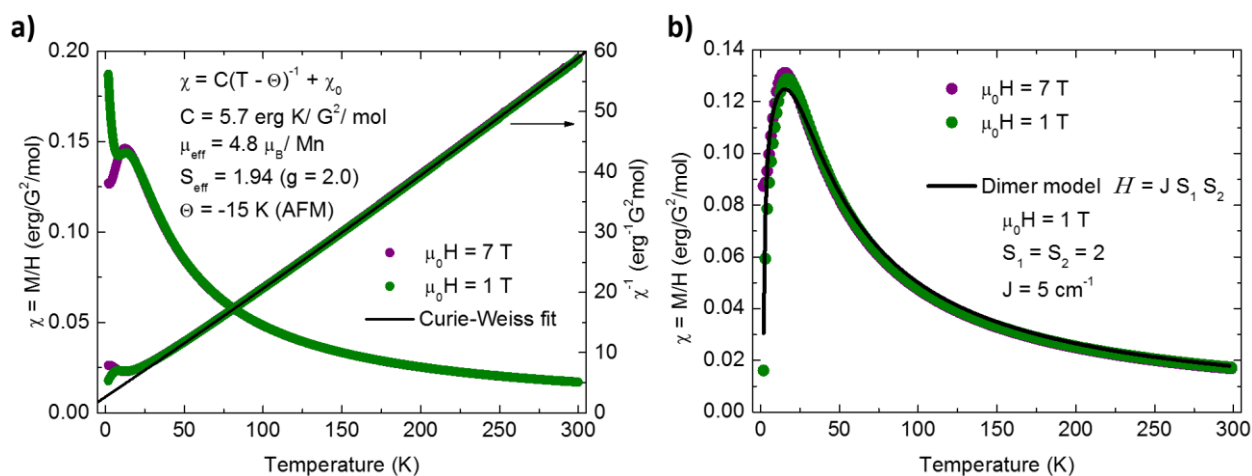


Рисунок 3.47 – (а) Температурная зависимость статической магнитной восприимчивости $\chi(T) = M(T)/H$ и соответствующей обратной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$ комплекса (12) в магнитных полях 1 Тл (зеленая линия) и 7 Тл (фиолетовая линия). Сплошная черная линия представляет собой аппроксимацию экспериментальных данных закону Кюри–Вейсса $\chi = C/(T - \Theta) + \chi_0$, где C – константа Кюри, Θ – температура Кюри–Вейсса, χ_0 – независящая от температуры часть магнитной восприимчивости. (b) $\chi(T)$ комплекса (13) в магнитных полях 1 Тл (зеленый) и 7 Тл (фиолетовый) после вычета вклада примеси. Сплошная черная линия представляет аппроксимацию $\chi(T)$ для модели димера.

Наклоны всех резонансных ветвей соответствуют $g = 2.0$. Узкая центральная линия соответствует простому соотношению $\nu = (g\mu_B/h)H_{res}$, тогда как широкие линии – $\nu = \pm\Delta_i/h + (g\mu_B/h)H_{res}^i$. Подобные многолинейчатые спектры высокоспиновых комплексов на основе $S = 2$ иона Mn^{III} часто встречаются в литературе [255-258]. Отсутствие частотного сдвига центральной линии позволяет предположить ее происхождение от ионов Mn^{II} с полужелтым спином. Эта линия относится к наиболее интенсивному переходу оставшихся непрореагировавших молекул Mn^{II} со спином $S = 3/2$ вносящих вклад в статическую намагниченность. Кроме того, эта линия имеет типичную частично разрешенную секстетную сверхтонкую структуру, обусловленную взаимодействием электронного спина Mn со спином ядра ^{55}Mn $I^{Mn} = 5/2$. Таким образом, примеси Mn^{II} скорее дисперсные и не

взаимодействуют, так как в противном случае магнитная связь между ними привела бы к уширению и усреднению сверхтонкой структуры.

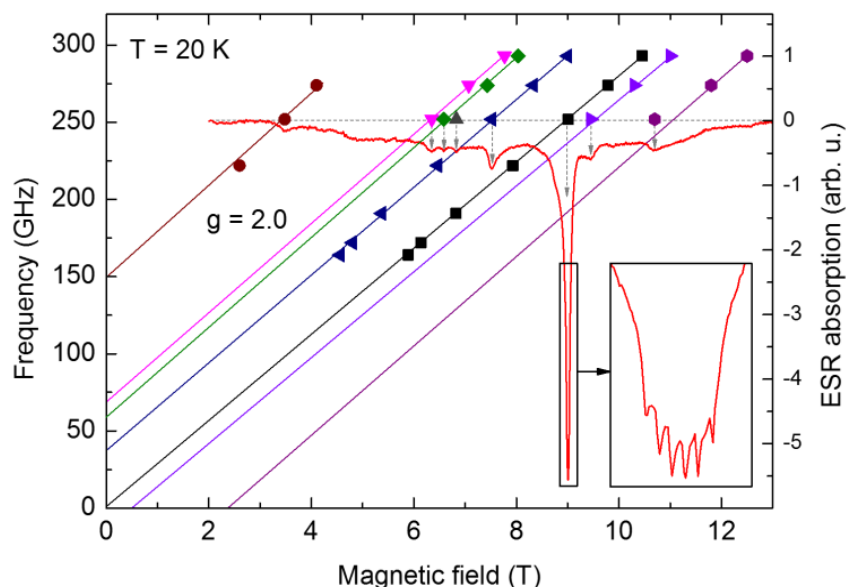


Рисунок 3.48 – Диаграмма зависимости частоты от резонансного магнитного поля, полученная на основе измерений ЭПР комплекса (12) (символы соответствуют пикам спектра ЭПР, показаны стрелками) и спектр ЭПР, измеренному на частоте возбуждения 252 ГГц (красная линия). Прямые линии (резонансные ветви) представляют собой линейную экстраполяцию экспериментальных данных.

Наклоны этих линий пропорциональны g -фактору $g = 2.0$.

Статическая магнитная восприимчивость $\chi(T)$ соединения (14) также подчиняется закону Кюри-Вейсса (рис.3.49). Небольшое значение температуры Вейсса $\Theta = -1$ К, в пределах погрешности, предполагает, что спин-спиновые взаимодействия незначительны. Следовательно, постоянная Кюри C является суммой вкладов иона Mn^{III} и радикала $S=1/2$, $C = C_{Mn} + C_r$. Учитывая g -фактор $g=2.0$, полученный из измерений ЭПР, $C_r=0.375$ эрг·К·Г⁻²·моль⁻¹ для радикального центра, $C_{Mn} \approx 3.1$ эрг·К·Г⁻²·моль⁻¹. Последнее значение близко к константе Кюри высокоспиновой конфигурации $S=2$ ионов Mn^{III} ($3d^4$) $C_{Mn}(S=2) = 3$ эрг·К·Г⁻²·моль⁻¹. Результат подтверждается измерениями намагниченности $M(H)$ в зависимости от магнитного поля при $T = 1.8$ К, где при максимально возможном значении магнитного поля намагниченность достигает значения $\mu_S = gS = 4\mu_B$, ожидаемого для спинового состояния $S = 2$ и еще не полностью насыщено.

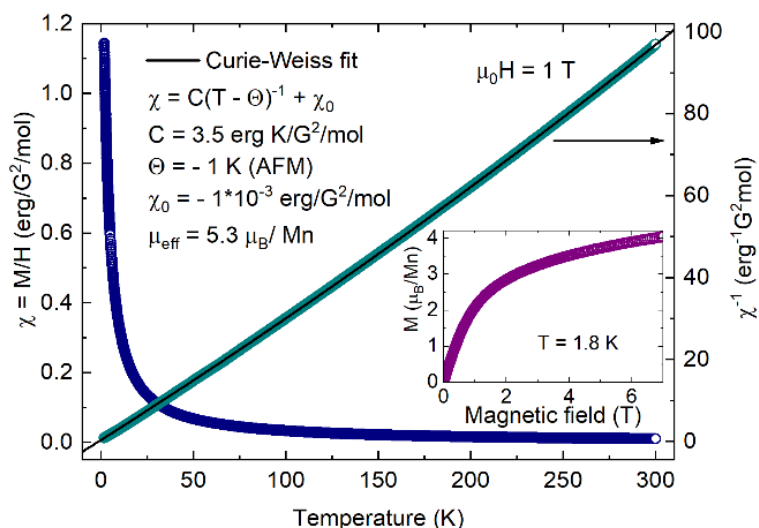


Рисунок 3.49 – Температурная зависимость статической магнитной восприимчивости $\chi(T) = M(T)/H$ и соответствующей обратной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$ комплекса (14) в магнитном поле 1 Тл (синие символы). Сплошная черная линия представляет собой аппроксимацию экспериментальных данных закону Кюри–Вейсса. Вставка: зависимость статической намагниченности M от магнитного поля при $T = 1.8 \text{ K}$.

Спектры ВЧ ЭПР соединения (14), измеренные при $T = 20 \text{ K}$ при частотах возбуждения равных 360 и 472 ГГц, состоят из трех линий (линии 1, 2 и 3 на рисунке 3.50). На диаграмме зависимости частоты от магнитного поля эти линии следуют трем резонансным ветвям (прямые линии, соответствующие экспериментальным данным на рис. 3.48). Все резонансные ветви имеют одинаковый наклон, по которому был определен g -фактор $g = 2$. Из пересечения резонансной ветви линии 1 с осью $H = 0$ была обнаружена магнитная анизотропии с шириной $\Delta = 355 \text{ ГГц}$.

При более низкой температуре $T = 3 \text{ K}$ линия ЭПР 2 исчезает, это указывает на термоактивационную природу этой линии, тогда как линии 1 и 3 представляют собой ЭПР-возбуждения из основного состояния. Линии 1 и 2 представляют типичный спектр ЭПР спиновой системы с $S = 2$ с большой отрицательной одноосной магнитной анизотропией при параллельной ориентации к внешнему магнитному полю, линия 3 относится к анион-радикалу со спином $S = 1/2$.

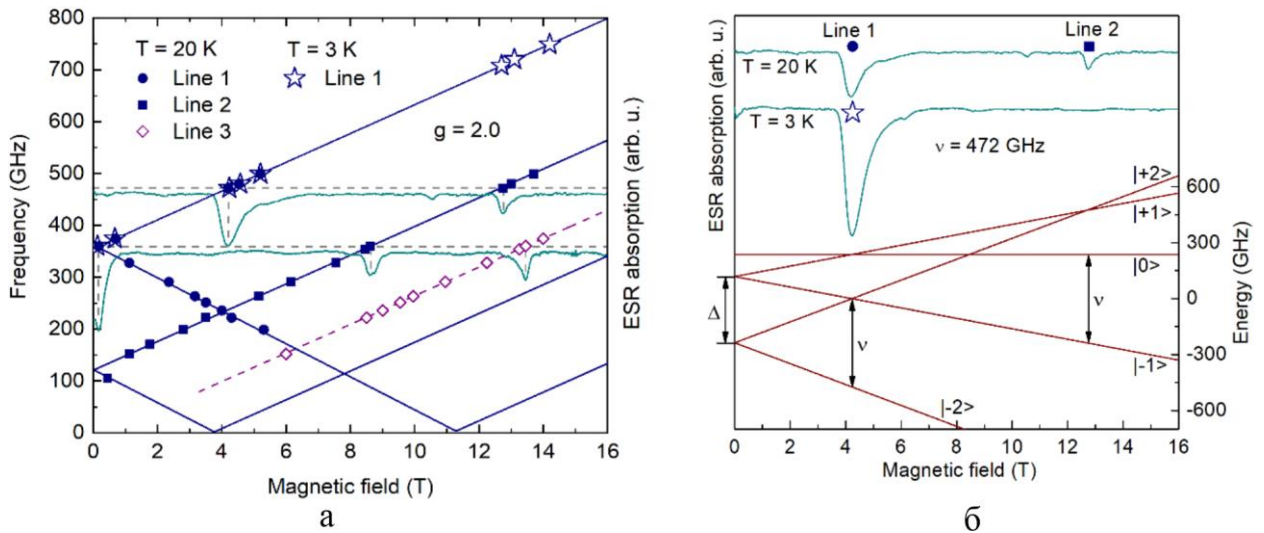


Рисунок 3.50 – (а) Диаграмма зависимости частоты от резонансного магнитного поля, полученная на основе измерений ЭПР комплекса (15), и спектры ЭПР, измеренные на частотах возбуждения 360 и 472 ГГц при $T = 20 \text{ K}$. Символами обозначены резонансные поля наблюдаемых линий ЭПР. Для линии 1 представлены результаты, полученные при двух разных температурах (20 К и 3 К). Прямые линии (резонансные ветви) представляют собой линейную аппроксимацию экспериментальных данных. (б) Спектры ВЧ ЭПР комплекса (15) для $\nu = 472 \text{ ГГц}$, измеренные при двух разных температурах $T = 3 \text{ K}$ и 20 K , и расчетная диаграмма энергетических уровней ионов Mn^{III} с $S = 2$ и $D = -118.3 \text{ ГГц}$ с параллельной осью Oz к внешнему магнитному полю. Наблюдаемые в спектрах переходы ЭПР отмечены на диаграмме. Символами показаны резонансные поля наблюдаемых линий ЭПР.

Схема энергетических уровней рассчитанная для $\Delta = 355 \text{ ГГц}$ и $S = 2$ показана на рисунке 3.47. Здесь линия ЭПР 1 соответствует переходу из основного состояния $|-2\rangle$ в возбужденное состояние $|-1\rangle$, а линия 2 соответствует переходу между двумя возбужденными состояниями $|-1\rangle$ и $|0\rangle$ и, следовательно, активируется при более высоких температурах. Такая схема расщепленных энергетических состояний в нулевом поле типична для ионов Mn^{III} в искаженной октаэдрической координации, наблюдаемой в (14). Кристаллические частицы порошкового образца (14) самоориентируются в сильном внешнем магнитном поле из-за наличия легкой оси магнитной анизотропии, поэтому полученные спектры ЭПР соответствуют монокристаллическим спектрам с магнитным полем, приложенным вдоль легкой оси.

Также для проверки наличия переноса заряда были сняты ИК-спектры монокристаллов (рис.3.51). Валентные колебания связи $C\equiv N$ чувствительны к величине переноса заряда: для нейтрального TCNQ частоты колебания связи равны $2222\text{--}2228\text{ см}^{-1}$, ослабление связи при переносе одного электрона приводит к сдвигу спектров $TCNQ^{\cdot-}$ и $F_4TCNQ^{\cdot-}$ на $44\text{--}45\text{ см}^{-1}$ [118].

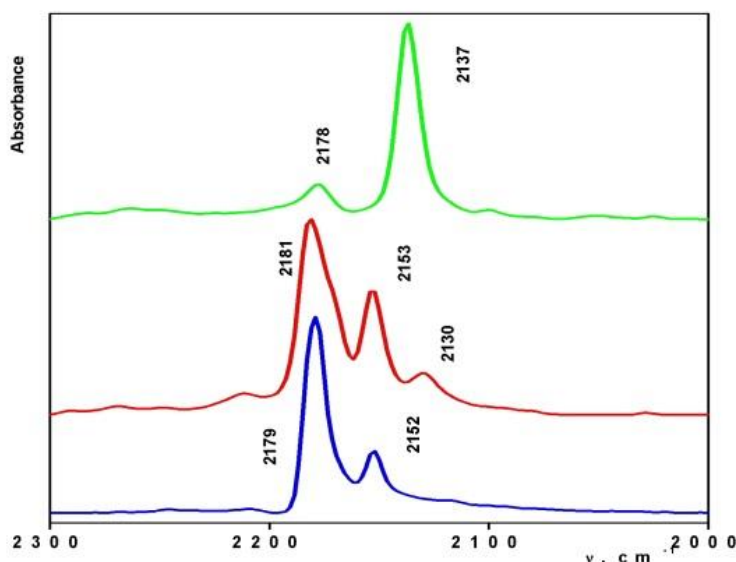


Рисунок 3.51 – ИК-спектр сокристаллов $MnPc\cdot 2H_2O/TCNQ^{\cdot-}$ и $MnPc\cdot 2H_2O/F_4TCNQ^{\cdot-}$ в области колебаний цианогруппы ((14)-(16) снизу вверх).

Полосы $\nu(C\equiv N)$ в спектрах кристалла (14) и (15) очень похожи (рис 3.49), что соответствует их сходной кристаллической структуре. Частоты $\nu(C\equiv N)$ во всех кристаллах хорошо согласуются с данными солей комплексов с переносом заряда с анионами $TCNQ^{\cdot-}$ и $F_4TCNQ^{\cdot-}$, где окислительно-восстановительное состояние TCNQ или F_4TCNQ определено однозначно[259].

Величина переноса заряда оценена по изменению геометрии молекулы акцептора и составила $0.90(6)\text{--}1.65(6) e$.

3.4.4. Выводы

1. Взаимодействие фталоцианина марганца $MnPc$ с F_4TCNQ в зависимости от условий реакции может происходить как с образованием сокристалла состава 1:1, так и с химической трансформацией молекулы акцептора, приводящей к возникновению нового 4-(дицианометанидо)тетрафторбензоат дианиона. Причем дианион может координировать ион марганца, проявляя

монодентатную координацию в комплексе, а также служить мостиковым лигандом между двумя фрагментами фталоцианина марганца.

2. Молекулы сольватного растворителя в комплексе **(12)** играют важную роль, стабилизируя общую супрамолекулярную организацию, образуя прочные межмолекулярные водородные связи с координированными молекулами воды и в то же время участвуя в $\pi \cdots \pi$ взаимодействиях с фталоцианиновыми фрагментами.

3. Сокристаллы $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Pc} \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{TCNQ}^{\bullet-}$ и $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Pc} \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{F}_4\text{TCNQ}^{\bullet-}$ имеют необычную супрамолекулярную организацию за счет $\text{C}-\text{H} \cdots \pi$ взаимодействий и близкой к ортогональной взаимной ориентации ионов противоположного знака.

4. Перенос заряда в сокристаллах **(14)**-**(16)** равен $1e$, в сокристаллах **(11)**, **(12)** равен $2e$

5. Мостиковый 4-(дицианометанидо)тетрафторбензоат дианион обеспечивает путь антиферромагнитного взаимодействия между двумя ионами Mn^{III} в молекуле димера. Ион марганца в комплексах находится в высокоспиновом состоянии $S = 2$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлена структура ряда новых сокристаллов с переносом заряда, полученных на основе ароматических углеводородов (толуола, антрацена, тетрацена, хризена) и фторзамещенных производных тетрацианохинодиметана ($F_x\text{TCNQ}$, $x = 1, 2, 4$), а также октафторантрахинона (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/ $F_2\text{TCNQ}$) 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/ $F_x\text{TCNQ}$ ($x = 1, 2, 4$), антрацен/ $F_2\text{TCNQ}$) 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/ $F_2\text{TCNQ}$, тетрацен/ $F_2\text{TCNQ}$, хризен/ $F_2\text{TCNQ}$ и тетрацен/ $F_4\text{TCNQ}$ 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 N 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..

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

- BEDT-TTF – бис(этилендитио)тетратиофульвален
- DBTTF – дибензотетратиофульвален
- DMAc – *N,N*-диметилацетамид
- DMPU – 1,3-диметил-3,4,5,6-тетрагидро-2(1H)-пиримидинон
- F₁TCNQ – 2-фтор-7,7,8,8-тетрацианохинодиметан
- F₂TCNQ – 2,5-дифтор-7,7,8,8-тетрацианохинодиметан
- F₄TCNQ – 2,3,5,6-тетрафтор-7,7,8,8-тетрацианохинодиметан
- MPc – фталоцианин металла
- MnPc – фталоцианин марганца
- NMP – *N*-метил-2-пирролидон
- PAW - усиленная волна проектора
- PF₆ – гексафторфосфат
- PFAQ - 1,2,3,4,5,6,7,8-октафтор-9,10-антрахинон, перфторантрахинон
- PMDA - пиромеллитовый диангидрид
- PVT – physical vapor transport, физический перенос пара
- TCNB – 2,3,4,5-тетрацианобензол
- TCNQ – 7,7,8,8-тетрацианохинодиметан
- TMSTF – тетраметилтетраселенафульвален
- TTF – тетратиофульвален
- ВЗМО – высшая занятая молекулярная орбиталь
- ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия
- КПЗ – комплекс с переносом заряда
- КТ – критическая точка
- НСМО – нижняя свободная молекулярная орбиталь
- ОП – органический полупроводник
- ОПТ – органические полевые транзисторы
- ЭПР – электронный парамагнитный резонанс

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dong, H. High performance organic semiconductors for field-effect transistors / H. Dong, C. Wang, W. Hu // *Chem. Commun.* – 2010. – V. 46. – № 29. – P. 5211-5222.
2. Zhang, C. Organic field-effect transistor-based gas sensors / C. Zhang, P. Chen, W. Hu // *Chem. Soc. Rev.* – 2015. – V. 44. – № 8. – P. 2087-2107.
3. Wiscons, R.A. Room-Temperature Ferroelectricity in an Organic Cocrystal / R.A. Wiscons, N.R. Goud, J.T. Damron, A.J. Matzger // *Angewandte Chemie.* – 2018. – V. 130. – № 29. – P. 9182-9185.
4. Wang, C. Semiconducting π -Conjugated Systems in Field-Effect Transistors: A Material Odyssey of Organic Electronics / C. Wang, H. Dong, W. Hu, Y. Liu, D. Zhu // *Chem. Rev.* – 2012. – V. 112. – № 4. – P. 2208-2267.
5. Zhang, X. Alignment and Patterning of Ordered Small-Molecule Organic Semiconductor Micro-/Nanocrystals for Device Applications / X. Zhang, J. Jie, W. Deng, Q. Shang, J. Wang, H. Wang, X. Chen, X. Zhang // *Advanced Materials.* – 2016. – V. 28. – № 13. – P. 2475-2503.
6. Li, R. Micro- and Nanocrystals of Organic Semiconductors / R. Li, W. Hu, Y. Liu, D. Zhu // *Acc. Chem. Res.* – 2010. – V. 43. – № 4. – P. 529-540.
7. Podzorov, V. Intrinsic Charge Transport on the Surface of Organic Semiconductors / V. Podzorov, E. Menard, A. Borissov, V. Kiryukhin, J.A. Rogers, M.E. Gershenson // *Phys. Rev. Lett.* – 2004. – V. 93. – № 8. – P. 086602.
8. Reese, C. High-Resolution Measurement of the Anisotropy of Charge Transport in Single Crystals / C. Reese, Z. Bao // *Adv. Mater.* – 2007. – V. 19. – № 24. – P. 4535-4538.
9. Davey, R. From molecules to crystallizers : Oxford chemistry primers / R. Davey, J. Garside. – Oxford: Oxford University Press, 2000. – Вып. 86.
10. Aitipamula, S. Correction for Polymorphs, Salts and Cocrystals: What's in a Name? / S. Aitipamula R. Banerjee, A.K. Bansal, K. Biradha, M.L. Cheney, A.R. Choudhury, G.R. Desiraju, A.G. Dikundwar, R. Dubey, N. Duggirala, P.P. Ghogale, S. Ghosh, P.K. Goswami, N. Rajesh Goud, R.K.R. Jetti, P. Karpinski, P. Kaushik, D. Kumar, V. Kumar, B. Moulton, A. Mukherjee, G. Mukherjee, A. S. Myerson, V. Puri, A. Ramanan, T. Rajamannar, C. Malla Reddy, N. Rodriguez-Hornedo, R.D. Rogers, T.N. Guru Row, P. Sanphui, N. Shan, G. Shete, A. Singh, C.C. Sun, J.A. Swift, R. Thaimattam, T.S. Thakur,

R.K. Thaper, S.P. Thomas, S. Tothadi, V.R. Vangala, P. Vishweshwar, D.R. Weyna, M. J. Zaworotko // *Crystal Growth & Design*. – 2012. – V. 12. – № 8. – P. 4290-4291.

11. Desiraju, G.R. *Crystal Engineering: From Molecule to Crystal* / G.R. Desiraju // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – V. 135. – № 27. – P. 9952-9967.

12. Rupasinghe, T.P. *Mechanical Properties of a Series of Macro- and Nanodimensional Organic Cocrystals Correlate with Atomic Polarizability* / T.P. Rupasinghe, K.M. Hutchins, B.S. Bandaranayake, S. Ghorai, C. Karunatilake, D.-K. Bučar, D.C. Swenson, M.A. Arnold, L.R. MacGillivray, A.V. Tivanski // *J. Am. Chem. Soc.* – 2015. – V. 137. – № 40. – P. 12768-12771.

13. Huang, F. *Water/alcohol soluble conjugated polymers as highly efficient electron transporting/injection layer in optoelectronic devices* / F. Huang, H. Wu, Y. Cao // *Chem. Soc. Rev.* – 2010. – V. 39. – № 7. – P. 2500.

14. Yan, D. *A Cocrystal Strategy to Tune the Luminescent Properties of Stilbene-Type Organic Solid-State Materials* / D. Yan, A. Delori, G.O. Lloyd, T. Friščić, G.M. Day, W. Jones, J. Lu, M. Wei, D.G. Evans, X. Duan // *Angew Chem Int Ed.* – 2011. – V. 50. – № 52. – P. 12483-12486.

15. Lei, Y.L. *Selective Growth of Dual-Color-Emitting Heterogeneous Microdumbbells Composed of Organic Charge-Transfer Complexes* / Y.L. Lei, L.S. Liao, S.T. Lee // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – V. 135. – № 10. – P. 3744-3747.

16. Xiao, J. *Postchemistry of Organic Particles: When TTF Microparticles Meet TCNQ Microstructures in Aqueous Solution* / J. Xiao, Z. Yin, H. Li, Q. Zhang, F. Boey, H. Zhang, Q. Zhang // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V. 132. – № 20. – P. 6926-6928.

17. Collet, E. *Laser-Induced Ferroelectric Structural Order in an Organic Charge-Transfer Crystal* / E. Collet, M.-H. Lemée-Cailleau, M. Buron-Le Cointe, H. Cailleau, M. Wulff, T. Luty, S.-Y. Koshihara, M. Meyer, L. Toupet, P. Rabiller, S. Techert // *Science*. – 2003. – V. 300. – № 5619. – P. 612-615.

18. Wuest, J.D. *Co-crystals give light a tune-up* / J.D. Wuest // *Nature Chem.* – 2012. – V. 4. – № 2. – P. 74-75.

19. Etter, M.C. *Hydrogen bonds as design elements in organic chemistry* / M.C. Etter // *J. Phys. Chem.* – 1991. – V. 95. – № 12. – P. 4601-4610.

20. Bosshard, C. *Nonlinear optical organic co-crystals of merocyanine dyes and phenolic derivatives with short hydrogen bonds* / C. Bosshard, F. Pan, M.S. Wong, S.

Manetta, R. Spreiter, C. Cai, P. Günter, V. Gramlich // *Chemical Physics*. – 1999. – V. 245. – № 1-3. – P. 377-394.

21. Harris, K.D.M. Crystal engineering of hydrogen-bonded co-crystals between cyanuric acid and ‘diamide’ molecules. Investigations on the formation and structure of co-crystals containing cyanuric acid and oxalyl dihydrazide / K.D.M. Harris, N.M. Stainton, A.M. Callan, R.A. Howie // *J. Mater. Chem.* – 1993. – V. 3. – № 9. – P. 947-952.

22. Qiao, N. Pharmaceutical cocrystals: An overview / N. Qiao, M. Li, W. Schlindwein, N. Malek, A. Davies, G. Trappitt // *International Journal of Pharmaceutics*. – 2011. – V. 419. – № 1-2. – P. 1-11.

23. Schultheiss, N. Pharmaceutical Cocrystals and Their Physicochemical Properties / N. Schultheiss, A. Newman // *Crystal Growth & Design*. – 2009. – V. 9. – № 6. – P. 2950-2967.

24. Kapadia, P.P. Semiconducting Organic Assemblies Prepared from Tetraphenylethylene Tetracarboxylic Acid and Bis(pyridine)s via Charge-Assisted Hydrogen Bonding / P.P. Kapadia, L.R. Ditzler, J. Baltrusaitis, D.C. Swenson, A.V. Tivanski, F.C. Pigge // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – V. 133. – № 22. – P. 8490-8493.

25. Roy, S. A Photoswitchable and Photoluminescent Organic Semiconductor Based On Cation- π and Carboxylate-Pyridinium Interactions: A Supramolecular Approach / S. Roy, S.P. Mondal, S.K. Ray, K. Biradha // *Angewandte Chemie*. – 2012. – V. 124. – № 48. – P. 12178-12181.

26. Zhang, Y. Controllable Fabrication of Supramolecular Nanocoils and Nanoribbons and Their Morphology-Dependent Photoswitching / Y. Zhang, P. Chen, L. Jiang, W. Hu, M. Liu // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – V. 131. – № 8. – P. 2756-2757.

27. Zhu, W. Molecular cocrystal odyssey to unconventional electronics and photonics / W. Zhu, X. Zhang, W. Hu // *Science Bulletin*. – 2021. – V. 66. – № 5. – P. 512-520.

28. Ferraris, J. Electron transfer in a new highly conducting donor-acceptor complex / John. Ferraris, D.O. Cowan, V. Walatka, J.H. Perlstein // *J. Am. Chem. Soc.* – 1973. – V. 95. – № 3. – P. 948-949.

29. Odom, S.A. Restoration of Conductivity with TTF-TCNQ Charge-Transfer Salts / S.A. Odom, M.M. Caruso, A.D. Finke, A.M. Prokup, J.A. Ritchey, J.H. Leonard,

S.R. White, N.R. Sottos, J.S. Moore // *Adv Funct Materials*. – 2010. – V. 20. – № 11. – P. 1721-1727.

30. Zhu, W. Self-Assembly: Precisely Tailoring the Stoichiometric Stacking of Perylene-TCNQ Co-Crystals towards Different Nano and Microstructures with Varied Optoelectronic Performances (*Small* 18/2015) / W. Zhu, Y. Yi, Y. Zhen, W. Hu // *Small*. – 2015. – V. 11. – № 18. – P. 2101-2101.

31. Dillon, R.J. Time-Resolved Studies of Charge Recombination in the Pyrene/TCNQ Charge-Transfer Crystal: Evidence for Tunneling / R.J. Dillon, C.J. Bardeen // *J. Phys. Chem. A*. – 2012. – V. 116. – № 21. – P. 5145-5150.

32. Lee, T.-H. Magnetoconductance responses in organic charge-transfer-complex molecules / T.-H. Lee, J.-H. Li, W.-S. Huang, B. Hu, J.C.A. Huang, T.-F. Guo, T.-C. Wen // *Applied Physics Letters*. – 2011. – V. 99. – № 7. – P. 073307.

33. Epstein, A.J. Metal-Insulator Transition and Antiferromagnetism in a One-Dimensional Organic Solid / A.J. Epstein, S. Etemad, A.F. Garito, A.J. Heeger // *Phys. Rev. B*. – 1972. – V. 5. – № 3. – P. 952-977.

34. Butler, M.A. NMR study of partial charge transfer in N-methylphenazinium-tetracyanoquinodimethane (NMP-TCNQ) / M.A. Butler, F. Wudl, Z.G. Soos // *Phys. Rev. B*. – 1975. – V. 12. – № 11. – P. 4708-4719.

35. Hobi, M. Paramagnetic and Semiconducting 1:1 Salts of 1,1'-Disubstituted Ferrocenes and $[\text{Ni}(\text{mnt})_2]^-$. Synthesis, Structure, and Physical Properties / M. Hobi, Stefan Zürcher, V. Gramlich, U. Burckhardt, C. Mensing, M. Spahr, A. Togni // *Organometallics*. – 1996. – V. 15. – № 25. – P. 5342-5346.

36. Krishnan, A. Ferrocenyl donor–organic acceptor complexes for second order nonlinear optics / A. Krishnan, S.K. Pal, P. Nandakumar, A.G. Samuelson, P.K. Das // *Chemical Physics*. – 2001. – V. 265. – № 3. – P. 313-322.

37. Liu, H.-Y. Recent advances in organic donor–acceptor cocrystals: design, synthetic approaches, and optical applications / H.-Y. Liu, Y.-C. Li, X.-D. Wang // *CrystEngComm*. – 2023. – V. 25. – № 21. – P. 3126-3141.

38. Martinez, C.R. Rethinking the term “pi-stacking” / C.R. Martinez, B.L. Iverson // *Chem. Sci*. – 2012. – V. 3. – № 7. – P. 2191.

39. Feng, C. Excited-State Modulation for Controlling Fluorescence and Phosphorescence Pathways toward White-Light Emission / C. Feng, S. Li, X. Xiao, Y. Lei,

H. Geng, Y. Liao, Q. Liao, J. Yao, Y. Wu, H. Fu // *Advanced Optical Materials*. – 2019. – V. 7. – № 20. – P. 1900767.

40. Salzillo, T. Structure, Stoichiometry, and Charge Transfer in Cocrystals of Perylene with TCNQ-F_x / T. Salzillo, M. Masino, G. Kociok-Köhn, D. Di Nuzzo, E. Venuti, R.G. Della Valle, D. Vanossi, C. Fontanesi, A. Girlando, A. Brillante, E. Da Como // *Crystal Growth & Design*. – 2016. – V. 16. – № 5. – P. 3028-3036.

41. Sarma, B. The Role of π -Stacking in the Composition of Phloroglucinol and Phenazine Cocrystals / B. Sarma, L.S. Reddy, A. Nangia // *Crystal Growth & Design*. – 2008. – V. 8. – № 12. – P. 4546-4552.

42. Grimme, S. Do Special Noncovalent π - π Stacking Interactions Really Exist? / S. Grimme // *Angew Chem Int Ed*. – 2008. – V. 47. – № 18. – P. 3430-3434.

43. Zhao, Y. A Prototype for Graphene Material Simulation: Structures and Interaction Potentials of Coronene Dimers / Y. Zhao, D.G. Truhlar // *J. Phys. Chem. C*. – 2008. – V. 112. – № 11. – P. 4061-4067.

44. Grimme, S. Noncovalent Interactions between Graphene Sheets and in Multishell (Hyper)Fullerenes / S. Grimme, C. Mück-Lichtenfeld, J. Antony // *J. Phys. Chem. C*. – 2007. – V. 111. – № 30. – P. 11199-11207.

45. Pérez, E.M. π - π interactions in carbon nanostructures / E.M. Pérez, N. Martín // *Chem. Soc. Rev*. – 2015. – V. 44. – № 18. – P. 6425-6433.

46. Björk, J. Adsorption of Aromatic and Anti-Aromatic Systems on Graphene through π - π Stacking / J. Björk, F. Hanke, C.-A. Palma, P. Samori, M. Cecchini, M. Persson // *J. Phys. Chem. Lett*. – 2010. – V. 1. – № 23. – P. 3407-3412.

47. Cavallo, G. The Halogen Bond / G. Cavallo, P. Metrangolo, R. Milani, T. Pilati, A. Priimagi, G. Resnati, G. Terraneo // *Chem. Rev*. – 2016. – V. 116. – № 4. – P. 2478-2601.

48. Catalano, L. Halogen Bonding in Hypervalent Iodine Compounds / L. Catalano, G. Cavallo, P. Metrangolo, G. Resnati, G. Terraneo // *Hypervalent Iodine Chemistry : Topics in Current Chemistry* / ed. T. Wirth. – Cham: Springer International Publishing, 2016. – V. 373. – P. 289-309.

49. Mukherjee, A. Halogen Bonds in Crystal Engineering: Like Hydrogen Bonds yet Different / A. Mukherjee, S. Tothadi, G.R. Desiraju // *Acc. Chem. Res*. – 2014. – V. 47. – № 8. – P. 2514-2524.

50. Fourmigué, M. Halogen Bonding in Conducting or Magnetic Molecular Materials / M. Fourmigué // Halogen Bonding: Structure and Bonding / eds. P. Metrangolo, G. Resnati. – Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2008. – V. 126. – P. 181-207.

51. Goetz, K.P. Charge-transfer complexes: new perspectives on an old class of compounds / K.P. Goetz, D. Vermeulen, M.E. Payne, C. Kloc, L.E. McNeil, O.D. Jurchescu // J. Mater. Chem. C. – 2014. – V. 2. – № 17. – P. 3065-3076.

52. Menard, E. High-Performance n- and p-Type Single-Crystal Organic Transistors with Free-Space Gate Dielectrics / E. Menard, V. Podzorov, S.-H. Hur, A. Gaur, M.E. Gershenson, J.A. Rogers // Advanced Materials. – 2004. – V. 16. – № 23-24. – P. 2097-2101.

53. Iwata, S. Molecular Complexes between 1,2,4,5-Tetracyanobenzene and Some Aromatic Electron Donors / S. Iwata, J. Tanaka, S. Nagakura // J. Am. Chem. Soc. – 1966. – V. 88. – № 5. – P. 894-902.

54. Wu, H.-D. Preparation and ambipolar transistor characteristics of co-crystal microrods of dibenzotetrathiafulvalene and tetracyanoquinodimethane / H.-D. Wu, F.-X. Wang, Y. Xiao, G.-B. Pan // J. Mater. Chem. C. – 2013. – V. 1. – № 12. – P. 2286.

55. Black, H.T. Crystal Engineering of Dual Channel p/n Organic Semiconductors by Complementary Hydrogen Bonding / H.T. Black, D.F. Perepichka // Angewandte Chemie. – 2014. – V. 126. – № 8. – P. 2170-2174.

56. Qin, Y. Efficient ambipolar transport properties in alternate stacking donor-acceptor complexes: from experiment to theory / Y. Qin, C. Cheng, H. Geng, C. Wang, W. Hu, W. Xu, Z. Shuai, D. Zhu // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2016. – V. 18. – № 20. – P. 14094-14103.

57. Emge, T.J. Structure of an organic charge-transfer salt derived from dibenzotetrathiafulvalene and tetrafluorotetracyanoquinodimethane (DBTTF-TCNQF₄). Observation of a high-temperature phase transition / T.J. Emge, W.A. Bryden, F.M. Wiygul, D.O. Cowan, T.J. Kistenmacher, A.N. Bloch // The Journal of Chemical Physics. – 1982. – V. 77. – № 6. – P. 3188-3197.

58. Hasegawa, T. Ambipolar field-effect carrier injections in organic Mott insulators / T. Hasegawa, K. Mattenberger, J. Takeya, B. Batlogg // Phys. Rev. B. – 2004. – V. 69. – № 24. – P. 245115.

59. Jérôme, D. Superconductivity in a synthetic organic conductor (TMTSF)₂PF₆ / D. Jérôme, A. Mazaud, M. Ribault, K. Bechgaard // *J. Physique Lett.* – 1980. – V. 41. – № 4. – P. 95-98.
60. Tayi, A.S. Supramolecular ferroelectrics / A.S. Tayi, A. Kaeser, M. Matsumoto, T. Aida, S.I. Stupp // *Nature Chem.* – 2015. – V. 7. – № 4. – P. 281-294.
61. Hu, P. Solvent-Dependent Stoichiometry in Perylene-7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane Charge Transfer Compound Single Crystals / P. Hu, L. Ma, K.J. Tan, H. Jiang, F. Wei, C. Yu, K.P. Goetz, O.D. Jurchescu, L.E. McNeil, G.G. Gurzadyan, C. Kloc // *Crystal Growth & Design.* – 2014. – V. 14. – № 12. – P. 6376-6382.
62. Melby, L.R. Substituted Quinodimethans. II. Anion-radical Derivatives and Complexes of 7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane / L.R. Melby, R.J. Harder, W.R. Hertler, W. Mahler, R.E. Benson, W.E. Mochel // *J. Am. Chem. Soc.* – 1962. – V. 84. – № 17. – P. 3374-3387.
63. Hu, P. Crystal Growth, HOMO–LUMO Engineering, and Charge Transfer Degree in Perylene-F_xTCNQ (x = 1, 2, 4) Organic Charge Transfer Binary Compounds / P. Hu, K. Du, F. Wei, H. Jiang, C. Kloc // *Crystal Growth & Design.* – 2016. – V. 16. – № 5. – P. 3019-3027.
64. Andersen, J.R. The crystal and molecular structure of the organic conductor 2,3,6,7-tetramethyl-1,4,5,8-tetraselenafulvalenium 2,5-dimethyl-7,7,8,8-tetracyano-*p*-quinodimethanide (TMTSF–DMTCNQ) / J.R. Andersen, K. Bechgaard, C.S. Jacobsen, G. Rindorf, H. Soling, N. Thorup // *Acta Crystallogr B Struct Sci.* – 1978. – V. 34. – № 6. – P. 1901-1905.
65. Schultz, A.J. The heat capacity, conductivity, and crystal structure of tetrathiafulvalenium 2,5-diethyltetracyanoquinodimethane / A.J. Schultz, G.D. Stucky, R. Craven, M.J. Schaffman, M.B. Salamon // *J. Am. Chem. Soc.* – 1976. – V. 98. – № 17. – P. 5191-5197.
66. Iwasaki, F. An Isomeric Series of Thiophene-Fused Tetracyanoquinodimethanes. III. Crystal Structures of Charge-Transfer Complexes with TTF / F. Iwasaki, S. Hironaka, N. Yamazaki, K. Kobayashi // *BCSJ.* – 1992. – V. 65. – № 8. – P. 2180-2186.
67. Bewick, S.A. Disorder in organic charge-transfer single crystals: Dipolar disorder in CIMePD-DMeDCNQI / S.A. Bewick, R.A. Pascal, D.M. Ho, Z.G. Soos, M.

Masino, A. Girlando // *The Journal of Chemical Physics*. – 2005. – V. 122. – № 2. – P. 024710.

68. Berger, P.A. Structure, conductivity, and electron spin resonance of tetrathiafulvalene 11,11,12,12-tetracyanonaphtho-2, 6-quinodimethane (TTF)(TNAP) / P.A. Berger, D.J. Dahm, G.R. Johnson, M.G. Miles, J.D. Wilson // *Phys. Rev. B*. – 1975. – V. 12. – № 10. – P. 4085-4089.

69. Williams, R.M. Molecular complexes exhibiting polarization bonding. IX. The crystal and molecular structure of the tetracyanoethylene–naphthalene complex / R.M. Williams, S.C. Wallwork // *Acta Cryst.* – 1967. – V. 22. – № 6. – P. 899-906.

70. Saito, G. Crystal Structures and Electrical Properties of Hexacyano-Butadiene (HCBT) Charge Transfer Complexes / G. Saito, T. Enoki, H. Inokuchi, H. Kumagai, C. Katayama, J. Tanaka // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. – 1985. – V. 120. – № 1. – P. 345-348.

71. Shipley, G.G. Molecular complexes exhibiting polarization bonding. VII. The crystal structures of 2:1 complexes formed by p-chlorophenol and p-bromophenol with p-benzoquinone / G.G. Shipley, S.C. Wallwork // *Acta Cryst.* – 1967. – V. 22. – № 4. – P. 585-592.

72. Hanson, A.W. The crystal structure of the 1:1 perylene–fluoranil complex / A.W. Hanson // *Acta Cryst.* – 1963. – V. 16. – № 11. – P. 1147-1151.

73. Jones, N.D. On the crystal structure of the chloranil–hexamethylbenzene complex / N.D. Jones, R.E. Marsh // *Acta Cryst.* – 1962. – V. 15. – № 8. – P. 809-810.

74. Anderson, J.S. Structure of Organic Molecular Compounds / J.S. Anderson // *Nature*. – 1937. – V. 140. – № 3544. – P. 583-584.

75. Kamenar, B. Molecular complexes. Part V. The crystal structure of the 1:1 complex of bis-8-hydroxyquinolinatopalladium(II) and 1,2,4,5-tetracyanobenzene / B. Kamenar, C.K. Prout, J.D. Wright // *J. Chem. Soc., A*. – 1966. – P. 661.

76. Brown, D.S. Molecular complexes exhibiting polarization bonding. IV. The crystal structure of the anthracene–s-trinitrobenzene complex / D.S. Brown, S.C. Wallwork, A. Wilson // *Acta Cryst.* – 1964. – V. 17. – № 2. – P. 168-176.

77. Boeyens, J.C.A. Molecular Compounds and Complexes. III. The Crystal Structures of the Equimolar π -Molecular Compounds of Anthracene and Perylene with

Pyromellitic Dianhydride¹ / J.C.A. Boeyens, F.H. Herbst *J. Phys. Chem.* – 1965. – V. 69. – № 7. – P. 2160-2176.

78. Hamilton, D.G. A Neutral Donor-Acceptor p-Stack: Solid-State Structures of 1 : 1 Pyromellitic Diimide-Dialkoxynaphthalene Cocrystals / D.G. Hamilton, D.E. Lynch, K.A. Byriel, C.H.L. Kennard // *Aust. J. Chem.* – 1997. – V. 50. – A Neutral Donor-Acceptor p-Stack. – № 5. – P. 439.

79. Heywang, G. Radical Anion Salts of Naphthalenetetracarboxylic Acid Derivatives—a Novel Class of Electrically Conducting Compounds / G. Heywang, L. Born, H. Fitzky, T. Hassel, J. Hocker, H. Müller, B. Pittel, S. Roth // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 1989. – V. 28. – № 4. – P. 483-485.

80. Ermer, O. 3:1 Molecular Complex of Hydroquinone and C₆₀ / O. Ermer // *Helvetica Chimica Acta.* – 1991. – V. 74. – № 6. – P. 1339-1351.

81. Bürgi, H.B. The Crystal Structure of C₇₀ · 6(S₈) at 100 K / H.B. Bürgi, P. Venugopalan, D. Schwarzenbach, F. Diederich, C. Thilgen // *Helvetica Chimica Acta.* – 1993. – V. 76. – № 5. – P. 2155-2159.

82. Epple, L. Crystallographic characterization and identification of a minor isomer of C₈₄ fullerene / L. Epple, K. Amsharov, K. Simeonov, I. Dix, M. Jansen // *Chem. Commun.* – 2008. – № 43. – P. 5610.

83. Byrn, M.P. Porphyrin sponges: conservative of host structure in over 200 porphyrin-based lattice clathrates / M.P. Byrn, C.J. Curtis, Y. Hsiou, S.I. Khan, P.A. Sawin, S.K. Tendick, A. Terzis, C.E. Strouse // *J. Am. Chem. Soc.* – 1993. – V. 115. – № 21. – P. 9480-9497.

84. Jiang, H. Fluorination of Metal Phthalocyanines: Single-Crystal Growth, Efficient N-Channel Organic Field-Effect Transistors and Structure-Property Relationships / H. Jiang, J. Ye, P. Hu, F. Wei, K. Du, N. Wang, T. Ba, S. Feng, C. Kloc // *Sci Rep.* – 2014. – V. 4. – № 1. – P. 7573.

85. Jiang, H. Molecular Crystal Engineering: Tuning Organic Semiconductor from p-type to n-type by Adjusting Their Substitutional Symmetry / H. Jiang, P. Hu, J. Ye, Y. Li, H. Li, X. Zhang, R. Li, H. Dong, W. Hu, C. Kloc // *Advanced Materials.* – 2017. – V. 29. – № 10. – P. 1605053.

86. Cinar, M.E. Thienothiophenes, Dithienothiophenes, and Thienoacenes: Syntheses, Oligomers, Polymers, and Properties / M.E. Cinar, T. Ozturk // *Chem. Rev.* – 2015. – V. 115. – № 9. – P. 3036-3140.

87. Jiang, H. Adjusting tetrathiafulvalene (TTF) functionality through molecular design for organic field-effect transistors / H. Jiang, X. Yang, Z. Cui, Y. Liu, H. Li, W. Hu, C. Kloc // *CrystEngComm.* – 2014. – V. 16. – № 27. – P. 5968.

88. Jurow, M. Porphyrins as molecular electronic components of functional devices / M. Jurow, A.E. Schuckman, J.D. Batteas, C.M. Drain // *Coordination Chemistry Reviews.* – 2010. – V. 254. – № 19-20. – P. 2297-2310.

89. Melville, O.A. Phthalocyanine-Based Organic Thin-Film Transistors: A Review of Recent Advances / O.A. Melville, B.H. Lessard, T.P. Bender // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2015. – V. 7. – № 24. – P. 13105-13118.

90. Williams, G. Renewed interest in metal phthalocyanine donors for small molecule organic solar cells / G. Williams, S. Suttly, R. Klenkler, H. Aziz // *Solar Energy Materials and Solar Cells.* – 2014. – V. 124. – P. 217-226.

91. Fierro, C. Electron donor-acceptor properties of porphyrins, phthalocyanines, and related ring chelates: a molecular orbital approach / C. Fierro, A.B. Anderson, D.A. Scherson // *J. Phys. Chem.* – 1988. – V. 92. – № 24. – P. 6902-6907.

92. Kistenmacher, T.J. The crystal structure of the 1:1 radical cation–radical anion salt of 2,2'-bis-1,3-dithiole (TTF) and 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (TCNQ) / T.J. Kistenmacher, T.E. Phillips, D.O. Cowan // *Acta Crystallogr B Struct Sci.* – 1974. – V. 30. – № 3. – P. 763-768.

93. Boeyens, J.C.A. Molecular Compounds and Complexes. II. Exploratory Crystallographic Study of Some Donor-Acceptor Molecular Compounds ¹ / J.C.A. Boeyens, F.H. Herbstein // *J. Phys. Chem.* – 1965. – V. 69. – № 7. – P. 2153-2159.

94. Kobayashi, H. The Crystal Structure of the Charge-transfer Complex of Dibenzotetrathiafulvalene-Tetracyanoquinodimethane, DBTTF–TCNQ / H. Kobayashi, J. Nakayama // *BCSJ.* – 1981. – V. 54. – № 8. – P. 2408-2411.

95. Vermeulen, D. Charge Transport Properties of Perylene–TCNQ Crystals: The Effect of Stoichiometry / D. Vermeulen, L.Y. Zhu, K.P. Goetz, P. Hu, H. Jiang, C.S. Day, O.D. Jurchescu, V. Coropceanu, C. Kloc, L.E. McNeil // *J. Phys. Chem. C.* – 2014. – V. 118. – № 42. – P. 24688-24696.

96. Kistenmacher, T.J. Structure of the red, semiconducting form of 4,4',5,5'-tetramethyl- $\Delta^{2,2'}$ -bi-1,3-diselenole-7,7,8,8-tetracyano- *p*-quinodimethane, TMTSF-TCNQ / T.J. Kistenmacher, T.J. Emge, A.N. Bloch, D.O. Cowan // *Acta Crystallogr B Struct Sci.* – 1982. – V. 38. – № 4. – P. 1193-1199.

97. Yamamoto, H.M. New phase of (BEDT-TTF)(TCNQ) / H.M. Yamamoto, M. Hagiwara, R. Kato // *Synthetic Metals.* – 2003. – V. 133-134. – P. 449-451.

98. Liu, H. Tuning the charge transfer properties by optimized donor –acceptor cocrystal for FET applications: From P type to N type / H. Liu, Z. Liu, W. Jiang, H. Fu // *Journal of Solid State Chemistry.* – 2019. – V. 274. – P. 47-51.

99. Ding, Z. Insight from Molecular Packing: Charge Transfer and Emission Modulation through Cocrystal Strategies / Z. Ding, H. Shang, S. Zhang, W. Han, B. Li, S. Jiang // *Crystal Growth & Design.* – 2020. – V. 20. – № 8. – P. 5203-5210.

100. Jiang, W. Modulation of charge transfer and π - π interaction toward tunable fluorescence emission in binary cocrystals composed of carbazole derivatives and 1,2,4,5-tetracyanobenzene / W. Jiang, X. Ma, D. Liu, G. Zhao, W. Tian, Y. Sun // *Dyes and Pigments.* – 2021. – V. 193. – P. 109519.

101. Jurchescu, O.D. Interface-Controlled, High-Mobility Organic Transistors / O.D. Jurchescu, M. Popinciuc, B.J. van Wees, T.T.M. Palstra // *Adv. Mater.* – 2007. – V. 19. – № 5. – P. 688-692.

102. Yamagishi, M. High-mobility double-gate organic single-crystal transistors with organic crystal gate insulators / M. Yamagishi, J. Takeya, Y. Tominari, Y. Nakazawa, T. Kuroda, S. Ikehata, M. Uno, T. Nishikawa, T. Kawase // *Applied Physics Letters.* – 2007. – V. 90. – № 18. – P. 182117.

103. Yokokura, S. Switching of Transfer Characteristics of an Organic Field-Effect Transistor by Phase Transitions: Sensitive Response to Molecular Dynamics and Charge Fluctuation / S. Yokokura, Y. Takahashi, H. Nonaka, H. Hasegawa, J. Harada, T. Inabe, R. Kumai, H. Okamoto, M.M. Matsushita, K. Awaga // *Chem. Mater.* – 2015. – V. 27. – № 12. – P. 4441-4449.

104. Henderson, J. New Polymorphs of Perylene:Tetracyanoquinodimethane Charge Transfer Cocrystals / J. Henderson, M. Masino, L.E. Hatcher, G. Kociok-Köhn, T. Salzillo, A. Brillante, P.R. Raithby, A. Girlando, E. Da Como // *Crystal Growth & Design.* – 2018. – V. 18. – № 4. – P. 2003-2009.

105. Yoshida, Y. Molecular Rotors of Coronene in Charge-Transfer Solids / Y. Yoshida, Y. Shimizu, T. Yajima, G. Maruta, S. Takeda, Y. Nakano, T. Hiramatsu, H. Kageyama, H. Yamochi, G. Saito // *Chemistry A European J.* – 2013. – V. 19. – № 37. – P. 12313-12324.
106. Chi, X. Structure and Transport Properties of the Charge-Transfer Salt Coronene–TCNQ / X. Chi, C. Besnard, V.K. Thorsmølle, V.Y. Butko, A.J. Taylor, T. Siegrist, A.P. Ramirez // *Chem. Mater.* – 2004. – V. 16. – № 26. – P. 5751-5755.
107. Yoshida, Y. Structure–Property Relationship of Supramolecular Rotators of Coronene in Charge-Transfer Solids / Y. Yoshida, Y. Kumagai, M. Mizuno, G. Saito // *Crystal Growth & Design.* – 2015. – V. 15. – № 3. – P. 1389-1394.
108. Flandrois, S. Longueurs de liaison et transfert de charge dans les sels du tétracyanoquinodiméthane (TCNQ) / S. Flandrois, D. Chasseau // *Acta Crystallogr B Struct Sci.* – 1977. – V. 33. – № 9. – P. 2744-2750.
109. Endres, H. Highly conducting phenazine-doped 5,10-dihydro-5,10-dimethylphenaziniumyl–TCNQ. Physical properties and crystal and molecular structure / H. Endres, H.J. Keller, W. Moroni, D. Nöthe // *Acta Crystallogr B Struct Crystallogr Cryst Chem.* – 1980. – V. 36. – № 6. – P. 1435-1440.
110. Torrance, J.B. The difference between metallic and insulating salts of tetracyanoquinodimethone (TCNQ): how to design an organic metal / J.B. Torrance // *Acc. Chem. Res.* – 1979. – V. 12. – № 3. – P. 79-86.
111. Shokaryev, I. Electronic Band Structure of Tetracene–TCNQ and Perylene–TCNQ Compounds / I. Shokaryev, A.J.C. Buurma, O.D. Jurchescu, M.A. Uijtewaal, G.A. De Wijs, T.T.M. Palstra, R.A. De Groot // *J. Phys. Chem. A.* – 2008. – V. 112. – № 11. – P. 2497-2502.
112. Spanget-Larsen, J. Electronic states of benzo[a]pyrene. Linear and magnetic circular dichroism, polarized fluorescence, and quantum chemical calculations / J. Spanget-Larsen, J. Waluk, S. Eriksson, E.W. Thulstrup // *J. Am. Chem. Soc.* – 1992. – V. 114. – № 6. – P. 1942-1949.
113. Hu, P. Single-crystal growth, structures, charge transfer and transport properties of anthracene-F₄TCNQ and tetracene-F₄TCNQ charge-transfer compounds / P. Hu, H. Li, Y. Li, H. Jiang, C. Kloc // *CrystEngComm.* – 2017. – V. 19. – № 4. – P. 618-624.

114. Umland, T.C. Relation between geometry and charge transfer in low-dimensional organic salts / T.C. Umland, S. Allie, T. Kuhlmann, P. Coppens // *J. Phys. Chem.* – 1988. – V. 92. – № 22. – P. 6456-6460.

115. Dobrowolski, M.A. Structural diversities of charge transfer organic complexes. Focus on benzenoid hydrocarbons and 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane / M.A. Dobrowolski, G. Garbarino, M. Mezouar, A. Ciesielski, M.K. Cyrański // *CrystEngComm.* – 2014. – V. 16. – № 3. – P. 415-429.

116. Hoekstra, A. The crystal structure of rubidium-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane, Rb-TCNQ, at -160°C / A. Hoekstra, T. Spoelder, A. Vos // *Acta Crystallogr B Struct Crystallogr Cryst Chem.* – 1972. – V. 28. – № 1. – P. 14-25.

117. Delhaes, P. Physical properties of a charge transfer complex with TCNQ and iodine: Evidence of a lattice distortion / P. Delhaes, A. Cougrand, S. Flandrois, D. Chasseau, J. Gaultier, C. Hauw, P. Dupuis // *Organic Conductors and Semiconductors : Lecture Notes in Physics* / eds. L. Pál [et al.]. – Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 1977. – V. 65. – P. 493-498.

118. Hargittai, I. Frank H. Herbstein, *Crystalline Molecular Complexes and Compounds*, Vols. 1 and 2: Oxford University Press, Oxford, UK, 2005, XXVIII 1280 pp / I. Hargittai // *Struct Chem.* – 2008. – V. 19. – № 2. – P. 377-378.

119. Goetz, K.P. Freezing-in orientational disorder induces crossover from thermally-activated to temperature-independent transport in organic semiconductors / K.P. Goetz, A. Fonari, D. Vermeulen, P. Hu, H. Jiang, P.J. Diemer, J.W. Ward, M.E. Payne, C.S. Day, C. Kloc, V. Coropceanu, L.E. McNeil, O.D. Jurchescu // *Nat Commun.* – 2014. – V. 5. – № 1. – P. 5642.

120. Matsuzaki, S. Raman spectra of mixed valent TTF salts; relation between Raman frequency and formal charge / S. Matsuzaki, T. Moriyama, K. Toyoda // *Solid State Communications.* – 1980. – V. 34. – № 11. – P. 857-859.

121. Konarev, D.V. Donor-acceptor complexes of fullerene C₆₀ with organic and organometallic donors / D.V. Konarev, R.N. Lyubovskaya, N.V. Drichko, E.I. Yudanova, Y.M. Shul'ga, A.L. Litvinov, V.N. Semkin, B.P. Tarasov // *J. Mater. Chem.* – 2000. – V. 10. – № 4. – P. 803-818.

122. Chappell, J.S. Degree of charge transfer in organic conductors by infrared absorption spectroscopy / J.S. Chappell, A.N. Bloch, W.A. Bryden, M. Maxfield, T.O. Poehler, D.O. Cowan // *J. Am. Chem. Soc.* – 1981. – V. 103. – № 9. – P. 2442-2443.

123. Mahns, B. Crystal Growth, Structure, and Transport Properties of the Charge-Transfer Salt Picene/2,3,5,6-Tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane / B. Mahns, O. Kataeva, D. Islamov, S. Hampel, F. Steckel, C. Hess, M. Knupfer, B. Büchner, C. Himcinschi, T. Hahn, R. Renger, J. Kortus // *Crystal Growth & Design.* – 2014. – V. 14. – № 3. – P. 1338-1346.

124. Meneghetti, M. Charge-transfer organic crystals: Molecular vibrations and spectroscopic effects of electron-molecular vibration coupling of the strong electron acceptor TCNQF4 / M. Meneghetti, C. Pecile // *The Journal of Chemical Physics.* – 1986. – V. 84. – № 8. – P. 4149-4162.

125. Salmerón-Valverde, A. A Study of the Degree of Charge Transfer in TTF Molecular Complexes with Nitro-Carboxylated Fluorene Derivatives / A. Salmerón-Valverde, J.G. Robles-Martínez, J. García-Serrano, R. Gómez, R.M. Ridaura, M. Quintana, A. Zehe // *Molecular Engineering.* – 1999. – V. 8. – № 4. – P. 419-426.

126. Weyl, C. Diffuse X-ray scattering in the metallic state of TSeF-TCNQ and HMTSeF-TCNQ / C. Weyl, E.M. Engler, K. Bechgaard, G. Jehanno, S. Etemad // *Solid State Communications.* – 1976. – V. 19. – № 9. – P. 925-930.

127. Pouget, J.P. X Ray Observation of 2 k F and 4 k F Scatterings in Tetrathiafulvalene-Tetracyanoquinodimethane (TTF-TCNQ) / J.P. Pouget, S.K. Khanna, F. Denoyer, R. Comès, A.F. Garito, A.J. Heeger // *Phys. Rev. Lett.* – 1976. – V. 37. – № 7. – P. 437-440.

128. Ikemoto, I. X-Ray Photoelectron Spectroscopic Study of Tetrathiafulvalene-Tetracyanoquinodimethane (TTF·TCNQ) and Related High Conductive Organic Complexes / I. Ikemoto, M. Yamada, T. Sugano, H. Kuroda // *BCSJ.* – 1980. – V. 53. – № 7. – P. 1871-1876.

129. Organic Electrochemistry: Revised and Expanded. Organic Electrochemistry / eds. O. Hammerich, B. Speiser. – CRC Press, 2015.

130. Khaliullin, R.Z. Analysis of charge transfer effects in molecular complexes based on absolutely localized molecular orbitals / R.Z. Khaliullin, A.T. Bell, M. Head-Gordon // *The Journal of Chemical Physics.* – 2008. – V. 128. – № 18. – P. 184112.

131. Coppens, P. Direct Evaluation of the Charge Transfer in the Tetrathiafulvalene-Tetracyanoquinodimethane (TTF-TCNQ) Complex at 100°K by Numerical Integration of X-Ray Diffraction Amplitudes / P. Coppens // *Phys. Rev. Lett.* – 1975. – V. 35. – № 2. – P. 98-100.

132. Coppens, P. Net atomic charges and molecular dipole moments from spherical-atom X-ray refinements, and the relation between atomic charge and shape / P. Coppens, T.N. Guru Row, P. Leung, E.D. Stevens, P.J. Becker, Y.W. Yang // *Acta Cryst A.* – 1979. – V. 35. – № 1. – P. 63-72.

133. Espinosa, E. Electron density study of the one-dimensional organic metal bis(thiodimethylene)-tetrathiafulvalene tetracyanoquinodimethane / E. Espinosa, E. Molins, C. Lecomte // *Phys. Rev. B.* – 1997. – V. 56. – № 4. – P. 1820-1833.

134. García, P. On the accurate estimation of intermolecular interactions and charge transfer: the case of TTF-CA / P. García, S. Dahaoui, C. Katan, M. Souhassou, C. Lecomte // *Faraday Discuss.* – 2007. – V. 135. – P. 217-235.

135. Hathwar, V.R. Insights from electron density analysis into the charge transfer mechanism in a photoluminescent cocrystal of phenanthrene and tetrafluoro-1,4-benzoquinone / V.R. Hathwar, R. Bhowal, D. Chopra // *Journal of Molecular Structure.* – 2020. – V. 1208. – P. 127864.

136. Zhu, T. Charge Transfer in Molecular Materials / T. Zhu, T. Van Voorhis, P. De Silva // *Handbook of Materials Modeling* / eds. W. Andreoni, S. Yip. – Cham: Springer International Publishing, 2018. – P. 1-31.

137. Kraabel, B. Subpicosecond photoinduced electron transfer from conjugated polymers to functionalized fullerenes / B. Kraabel, J.C. Hummelen, D. Vacar, D. Moses, N.S. Sariciftci, A.J. Heeger, F. Wudl // *The Journal of Chemical Physics.* – 1996. – V. 104. – № 11. – P. 4267-4273.

138. Goodenough, J.B. The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective / J.B. Goodenough, K.-S. Park // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – V. 135. – № 4. – P. 1167-1176.

139. Nakamura, S. Candela-class high-brightness InGaN/AlGaN double-heterostructure blue-light-emitting diodes / S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh // *Applied Physics Letters.* – 1994. – V. 64. – № 13. – P. 1687-1689.

140. Isikgor, F.H. Molecular engineering of contact interfaces for high-performance perovskite solar cells / F.H. Isikgor, S. Zhumagali, L.V. T. Merino, M. De Bastiani, I. McCulloch, S. De Wolf // *Nat Rev Mater.* – 2022. – V. 8. – № 2. – P. 89-108.

141. Barbara, P.F. Contemporary Issues in Electron Transfer Research / P.F. Barbara, T.J. Meyer, M.A. Ratner // *J. Phys. Chem.* – 1996. – V. 100. – № 31. – P. 13148-13168.

142. Rana, M. Investigation of nonlinear optical (NLO) properties by charge transfer contributions of amine functionalized tetraphenylethylene / M. Rana, N. Singla, A. Chatterjee, A. Shukla, P. Chowdhury // *Optical Materials.* – 2016. – V. 62. – P. 80-89.

143. Liu, S. Polymer charge-transfer complexes for opto-electronic applications / S. Liu, J. Shi, E.W. Forsythe, S.M. Blomquist, D. Chiu // *Synthetic Metals.* – 2009. – V. 159. – № 14. – P. 1438-1442.

144. Sosorev, A.Yu. Charge-Transfer Complexes of Conjugated Polymers / A.Yu. Sosorev, D.Yu. Paraschuk // *Israel Journal of Chemistry.* – 2014. – V. 54. – № 5-6. – P. 650-673.

145. Thomas, A.K. Charge Transfer Doping of Conjugated Polymers with Large Vibrational Activities: Insights into the Regime of Partial Charge Transfer / A.K. Thomas, B.D. Datko, J.K. Grey // *J. Phys. Chem. C.* – 2020. – V. 124. – № 3. – P. 2137-2145.

146. Takahashi, Y. Tuning of electron injections for n-type organic transistor based on charge-transfer compounds / Y. Takahashi, T. Hasegawa, Y. Abe, Y. Tokura, K. Nishimura, G. Saito // *Applied Physics Letters.* – 2005. – V. 86. – № 6. – P. 063504.

147. Zhou, X. Enhanced Hole Injection into Amorphous Hole-Transport Layers of Organic Light-Emitting Diodes Using Controlled p-Type Doping / X. Zhou, J. Blochwitz, M. Pfeiffer, A. Nollau, T. Fritz, K. Leo // *Adv. Funct. Mater.* – 2001. – V. 11. – № 4. – P. 310-314.

148. Jiang, H. Tuning of the degree of charge transfer and the electronic properties in organic binary compounds by crystal engineering: a perspective / H. Jiang, P. Hu, J. Ye, K.K. Zhang, Y. Long, W. Hu, C. Kloc // *J. Mater. Chem. C.* – 2018. – V. 6. – № 8. – P. 1884-1902.

149. Ruckerl, F. Electronic properties of the charge transfer material MnPc/F4TCNQ / F. Ruckerl, B. Mahns, E. Dodbiba, V. Nikolis, M. Herzig, B. Büchner,

M. Knupfer, T. Hahn, J. Kortus // *The Journal of Chemical Physics*. – 2016. – V. 145. – № 11. – P. 114702.

150. Heutz, S. Molecular Thin Films: A New Type of Magnetic Switch / S. Heutz, C. Mitra, W. Wu, A.J. Fisher, A. Kerridge, M. Stoneham, A.H. Harker, J. Gardener, H. - H. Tseng, T.S. Jones, C. Renner, G. Aeppli // *Advanced Materials*. – 2007. – V. 19. – Molecular Thin Films. – № 21. – P. 3618-3622.

151. Lever, A.B.P. The Phthalocyanines / A.B.P. Lever // *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*. – 1965. – V. 7. – P. 27-114.

152. Nguyen, K.A. Ground state electronic structures and spectra of zinc complexes of porphyrin, tetraazaporphyrin, tetrabenzoporphyrin, and phthalocyanine: A density functional theory study / K.A. Nguyen, R. Pachter // *The Journal of Chemical Physics*. – 2001. – V. 114. – № 24. – P. 10757-10767.

153. Rosa, A. The Optical Spectra of NiP, NiPz, NiTBP, and NiPc: Electronic Effects of *Meso*-tetraaza Substitution and Tetrabenz Annulation / A. Rosa, G. Ricciardi, E.J. Baerends, S.J.A. Van Gisbergen // *J. Phys. Chem. A*. – 2001. – V. 105. – № 13. – P. 3311-3327.

154. Liao, M.-S. DFT Study of Unligated and Ligated Manganese^{II} Porphyrins and Phthalocyanines / M.-S. Liao, J.D. Watts, M.-J. Huang // *Inorg. Chem*. – 2005. – V. 44. – № 6. – P. 1941-1949.

155. Reynolds, P.A. Metal phthalocyanine ground states: covalence and ab initio calculation of spin and charge densities / P.A. Reynolds, B.N. Figgis // *Inorg. Chem*. – 1991. – V. 30. – № 10. – P. 2294-2300.

156. Assour, J.M. Electron Spin Resonance of α - and β -Cobalt Phthalocyanine^{1a} / J.M. Assour, W.K. Kahn // *J. Am. Chem. Soc.* – 1965. – V. 87. – № 2. – P. 207-212.

157. Mazur, U. Orbital-Mediated Tunneling, Inelastic Electron Tunneling, and Electrochemical Potentials for Metal Phthalocyanine Thin Films / U. Mazur, K.W. Hipps // *J. Phys. Chem. B*. – 1999. – V. 103. – № 44. – P. 9721-9727.

158. Haidu, F. Influence of film thickness and air exposure on the transport gap of manganese phthalocyanine / F. Haidu, A. Fechner, G. Salvan, O.D. Gordan, M. Fronk, D. Lehmann, B. Mahns, M. Knupfer, D.R.T. Zahn // *AIP Advances*. – 2013. – V. 3. – № 6. – P. 062124.

159. Zahn, D.R.T. The transport gap of organic semiconductors studied using the combination of direct and inverse photoemission / D.R.T. Zahn, G.N. Gavrilu, M. Gorgoi // *Chemical Physics*. – 2006. – V. 325. – № 1. – P. 99-112.

160. Hill, I.G. Charge-separation energy in films of π -conjugated organic molecules / I.G. Hill, A. Kahn, Z.G. Soos, R.A. Pascal, Jr // *Chemical Physics Letters*. – 2000. – V. 327. – № 3-4. – P. 181-188.

161. Grobosch, M. Identification of the electronic states of manganese phthalocyanine close to the Fermi level / M. Grobosch, B. Mahns, C. Loose, R. Friedrich, C. Schmidt, J. Kortus, M. Knupfer // *Chemical Physics Letters*. – 2011. – V. 505. – № 4-6. – P. 122-125.

162. Brumboiu, I.E. Elucidating the 3d Electronic Configuration in Manganese Phthalocyanine / I.E. Brumboiu, R. Totani, M. De Simone, M. Coreno, C. Grazioli, L. Lozzi, H.C. Herper, B. Sanyal, O. Eriksson, C. Puglia, B. Brena // *J. Phys. Chem. A*. – 2014. – V. 118. – № 5. – P. 927-932.

163. Lindner, S. Hybrid States and Charge Transfer at a Phthalocyanine Heterojunction: $\text{MnPc}^{\delta+}/\text{F}^{16}\text{CoPc}^{\delta-}$ / S. Lindner, M. Knupfer, R. Friedrich, T. Hahn, J. Kortus // *Phys. Rev. Lett.* – 2012. – V. 109. – № 2. – P. 027601.

164. Petraki, F. Impact of the 3d Electronic States of Cobalt and Manganese Phthalocyanines on the Electronic Structure at the Interface to Ag(111) / F. Petraki, H. Peisert, F. Latteyer, U. Aygöl, A. Vollmer, T. Chassé // *J. Phys. Chem. C*. – 2011. – V. 115. – № 43. – P. 21334-21340.

165. Mahns, B. Electronic excitations of potassium intercalated manganese phthalocyanine investigated by electron energy-loss spectroscopy / B. Mahns, F. Roth, M. Grobosch, D.R.T. Zahn, M. Knupfer // *The Journal of Chemical Physics*. – 2011. – V. 134. – № 19. – P. 194504.

166. Petraki, F. Modification of the 3d-Electronic Configuration of Manganese Phthalocyanine at the Interface to Gold / F. Petraki, H. Peisert, P. Hoffmann, J. Uihlein, M. Knupfer, T. Chassé // *J. Phys. Chem. C*. – 2012. – V. 116. – № 8. – P. 5121-5127.

167. Uihlein, J. Strong Interaction of MnPc on Ni(111): Influence of Graphene Buffer Layer / J. Uihlein, H. Peisert, H. Adler, M. Glaser, M. Polek, R. Ovsyannikov, M. Bauer, T. Chassé // *J. Phys. Chem. C*. – 2014. – V. 118. – № 49. – P. 28671-28678.

168. Zhong, J.-Q. Reversible Tuning of Interfacial and Intramolecular Charge Transfer in Individual MnPc Molecules / J.-Q. Zhong, Z. Wang, J.L. Zhang, C.A. Wright, K. Yuan, C. Gu, A. Tadich, D. Qi, H.X. Li, M. Lai, K. Wu, G.Q. Xu, W. Hu, Z. Li, W. Chen // *Nano Lett.* – 2015. – V. 15. – № 12. – P. 8091-8098.

169. Ruckerl, F. Charge transfer from and to manganese phthalocyanine: bulk materials and interfaces / F. Ruckerl, D. Waas, B. Büchner, M. Knupfer, D.R.T. Zahn, F. Haidu, T. Hahn, J. Kortus // *Beilstein J. Nanotechnol.* – 2017. – V. 8. – P. 1601-1615.

170. Walzer, K. Highly Efficient Organic Devices Based on Electrically Doped Transport Layers / K. Walzer, B. Maennig, M. Pfeiffer, K. Leo // *Chem. Rev.* – 2007. – V. 107. – № 4. – P. 1233-1271.

171. Van Slyke, S.A. Organic electroluminescent devices with improved stability / S.A. Van Slyke, C.H. Chen, C.W. Tang // *Applied Physics Letters.* – 1996. – V. 69. – № 15. – P. 2160-2162.

172. Armstrong, N.R. Organic/Organic' Heterojunctions: Organic Light Emitting Diodes and Organic Photovoltaic Devices / N.R. Armstrong, W. Wang, D.M. Alloway, D. Placencia, E. Ratcliff, M. Brumbach // *Macromol. Rapid Commun.* – 2009. – V. 30. – № 9-10. – P. 717-731.

173. Ling, M.-M. Copper hexafluorophthalocyanine field-effect transistors with enhanced mobility by soft contact lamination / M.-M. Ling, Z. Bao // *Organic Electronics.* – 2006. – V. 7. – № 6. – P. 568-575.

174. Peumans, P. Very-high-efficiency double-heterostructure copper phthalocyanine/C60 photovoltaic cells / P. Peumans, S.R. Forrest // *Applied Physics Letters.* – 2001. – V. 79. – № 1. – P. 126-128.

175. Rand, B.P. Solar cells utilizing small molecular weight organic semiconductors / B.P. Rand, J. Genoe, P. Heremans, J. Poortmans // *Progress in Photovoltaics.* – 2007. – V. 15. – № 8. – P. 659-676.

176. Chen, L. Mechanism for Negative Differential Resistance in Molecular Electronic Devices: Local Orbital Symmetry Matching / L. Chen, Z. Hu, A. Zhao, B. Wang, Y. Luo, J. Yang, J.G. Hou // *Phys. Rev. Lett.* – 2007. – V. 99. – № 14. – P. 146803.

177. Dediu, V. Room temperature spin polarized injection in organic semiconductor / V. Dediu, M. Murgia, F.C. Matocotta, C. Taliani, S. Barbanera // *Solid State Communications.* – 2002. – V. 122. – № 3-4. – P. 181-184.

178. Naber, W.J.M. Organic spintronics / W.J.M. Naber, S. Faez, W.G.V.D. Wiel // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2007. – V. 40. – № 12. – P. R205-R228.
179. Bao, Z. Organic field-effect transistors with high mobility based on copper phthalocyanine / Z. Bao, A.J. Lovinger, A. Dodabalapur // *Applied Physics Letters*. – 1996. – V. 69. – № 20. – P. 3066-3068.
180. Chan, W.S. Tissue uptake, distribution, and potency of the photoactivatable dye chloroaluminum sulfonated phthalocyanine in mice bearing transplantable tumors / W.S. Chan, J.F. Marshall, G.Y. Lam, I.R. Hart // *Cancer Res.* – 1988. – V. 48. – № 11. – P. 3040-3044.
181. Moreira, L.M. Photodynamic Therapy: Porphyrins and Phthalocyanines as Photosensitizers / L.M. Moreira, F. Vieira Dos Santos, J.P. Lyon, M. Maftoum-Costa, C. Pacheco-Soares, N. Soares Da Silva // *Aust. J. Chem.* – 2008. – V. 61. – № 10. – P. 741.
182. Saini, S.K. MnPcS4: A new MRI contrast enhancing agent for tumor localisation in mice / S.K. Saini, A. Jena, J. Dey, A.K. Sharma, R. Singh // *Magnetic Resonance Imaging*. – 1995. – V. 13. – № 7. – P. 985-990.
183. Leznoff, C.C. Phthalocyanines: properties and applications. Phthalocyanines / C.C. Leznoff, A.B.P. Lever. – Weinheim New York Cambridge: VCH, 1989.
184. The porphyrin handbook / ред. K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard. – San Diego: Academic Press, 2000. – 20 с.
185. Gregory, P. Industrial applications of phthalocyanines / P. Gregory // *J. Porphyrins Phthalocyanines*. – 2000. – V. 04. – № 04. – P. 432-437.
186. Yang, R.D. Analyte chemisorption and sensing on n- and p-channel copper phthalocyanine thin-film transistors / R.D. Yang, J. Park, C.N. Colesniuc, I.K. Schuller, J.E. Royer, W.C. Trogler, A.C. Kummel // *The Journal of Chemical Physics*. – 2009. – V. 130. – № 16. – P. 164703.
187. Ma, J. A simple direct borohydride fuel cell with a cobalt phthalocyanine catalyzed cathode / J. Ma, Y. Liu, P. Zhang, J. Wang // *Electrochemistry Communications*. – 2008. – V. 10. – № 1. – P. 100-102.
188. Wilson, A.J.C. International tables for crystallography / A.J.C. Wilson. – Dordrecht Boston London: publ. for the International union of crystallography by Kluwer academic, 1992.

189. Katritzky, A.R. Comprehensive heterocyclic chemistry II: a review of the literature 1982-1995 the structure, reactions, synthesis, and uses of heterocyclic compounds. Comprehensive heterocyclic chemistry II / A.R. Katritzky, C.W. Rees, E.F.V. Scriven. – 1st ed. – Oxford New York: Pergamon, 1996.

190. Sevvana, M. Non-merohedral twinning: from minerals to proteins / M. Sevvana, M. Ruf, I. Usón, G.M. Sheldrick, R. Herbst-Irmer // Acta Crystallogr D Struct Biol. – 2019. – V. 75. – № 12. – P. 1040-1050.

191. Krause, L. Comparison of silver and molybdenum microfocus X-ray sources for single-crystal structure determination / L. Krause, R. Herbst-Irmer, G.M. Sheldrick, D. Stalke // J Appl Crystallogr. – 2015. – V. 48. – № 1. – P. 3-10.

192. Sheldrick, G.M. A short history of *SHELX* / G.M. Sheldrick // Acta Crystallogr A Found Crystallogr. – 2008. – V. 64. – № 1. – P. 112-122.

193. Gatti, C. Crystal field effects on the topological properties of the electron density in molecular crystals: The case of urea / C. Gatti, V.R. Saunders, C. Roetti // The Journal of Chemical Physics. – 1994. – V. 101. – № 12. – P. 10686-10696.

194. Modern charge-density analysis / ред. C. Gatti, P. Macchi. – Dordrecht ; New York: Springer, 2012. – 783 c.

195. Dovesi, R. Quantum-mechanical condensed matter simulations with CRYSTAL / R. Dovesi, A. Erba, R. Orlando, C.M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, L. Maschio, M. Rérat, S. Casassa, J. Baima, S. Salustro, B. Kirtman // WIREs Comput Mol Sci. – 2018. – V. 8. – № 4. – P. e1360.

196. Jelsch, C. Advances in protein and small-molecule charge-density refinement methods using *MoPro* / C. Jelsch, B. Guillot, A. Lagoutte, C. Lecomte // J Appl Crystallogr. – 2005. – V. 38. – № 1. – P. 38-54.

197. Hansen, N.K. Testing aspherical atom refinements on small-molecule data sets / N.K. Hansen, P. Coppens // Acta Cryst A. – 1978. – V. 34. – № 6. – P. 909-921.

198. Su, Z. Relativistic X-ray Elastic Scattering Factors for Neutral Atoms $Z = 1-54$ from Multiconfiguration Dirac-Fock Wavefunctions in the $0-12\text{Å}^{-1} \sin\theta/\lambda$ Range, and Six-Gaussian Analytical Expressions in the $0-6\text{Å}^{-1}$ Range / Z. Su, P. Coppens // Acta Crystallogr A Found Crystallogr. – 1997. – V. 53. – № 6. – P. 749-762.

199. Madsen, A.Ø. *SHADE* web server for estimation of hydrogen anisotropic displacement parameters / A.Ø. Madsen // *J Appl Crystallogr.* – 2006. – V. 39. – № 5. – P. 757-758.

200. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A. V.; Bloino, J.; Janesko, B. G.; Gomperts, R.; Mennucci, B.; Hratchian, H. P.; Ortiz, J. V.; Izmaylov, A. F.; Sonnenberg, J. L.; Williams-Young, D.; Ding, F.; Lipparini, F.; Egidi, F.; Goings, J.; Peng, B.; Petrone, A.; Henderson, T.; Ranasinghe, D.; Zakrzewski, V. G.; Gao, J.; Rega, N.; Zheng, G.; Liang, W.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Throssell, K.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J. J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T. A.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Millam, J. M.; Klene, M.; Adamo, C.; Cammi, R.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Fox, D. J., *Gaussian 16, Rev. A.03.* Gaussian, Inc., 2016

201. Van Duijneveldt, F.B. State of the Art in Counterpoise Theory / F.B. Van Duijneveldt, J.G.C.M. Van Duijneveldt-van De Rijdt, J.H. Van Lenthe // *Chem. Rev.* – 1994. – V. 94. – № 7. – P. 1873-1885.

202. Bader, R.F.W. *Atoms in molecules: a quantum theory: The international series of monographs on chemistry.* Atoms in molecules / R.F.W. Bader. – Reprinted. – Oxford: Clarendon Press, 2003. – Вып. 22. – 438 с.

203. Keith, T.A. AIMAll / Keith, T.A. – Gristmill Software,

204. Espinosa, E. Hydrogen bond strengths revealed by topological analyses of experimentally observed electron densities / E. Espinosa, E. Molins, C. Lecomte // *Chemical Physics Letters.* – 1998. – V. 285. – № 3-4. – P. 170-173.

205. Kresse, G. *Ab initio* molecular dynamics for liquid metals / G. Kresse, J. Hafner // *Phys. Rev. B.* – 1993. – V. 47. – № 1. – P. 558-561.

206. Perdew, J.P. Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations / J.P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke // *The Journal of Chemical Physics.* – 1996. – V. 105. – № 22. – P. 9982-9985.

207. Kresse, G. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method / G. Kresse, D. Joubert // *Phys. Rev. B.* – 1999. – V. 59. – № 3. – P. 1758-1775.

208. Henkelman, G. A fast and robust algorithm for Bader decomposition of charge density / G. Henkelman, A. Arnaldsson, H. Jónsson // *Computational Materials Science.* – 2006. – V. 36. – № 3. – P. 354-360.

209. Chai, J.-D. Systematic optimization of long-range corrected hybrid density functionals / J.-D. Chai, M. Head-Gordon // *The Journal of Chemical Physics.* – 2008. – V. 128. – № 8. – P. 084106.

210. Vilela Oliveira, D. BSSE-correction scheme for consistent gaussian basis sets of double- and triple-zeta valence with polarization quality for solid-state calculations / D. Vilela Oliveira, J. Laun, M.F. Peintinger, T. Bredow // *J Comput Chem.* – 2019. – V. 40. – № 27. – P. 2364-2376.

211. Stash, A. *WinXPRO*: a program for calculating crystal and molecular properties using multipole parameters of the electron density / A. Stash, V. Tsirelson // *J Appl Crystallogr.* – 2002. – V. 35. – *WinXPRO.* – № 3. – P. 371-373.

212. Stash, A.I. Modern possibilities for calculating some properties of molecules and crystals from the experimental electron density / A.I. Stash, V.G. Tsirelson // *Crystallogr. Rep.* – 2005. – V. 50. – № 2. – P. 177-184.

213. Stash, A.I. Developing *WinXPRO*: a software for determination of the multipole-model-based properties of crystals / A.I. Stash, V.G. Tsirelson // *J Appl Crystallogr.* – 2014. – V. 47. – *Developing WinXPRO.* – № 6. – P. 2086-2089.

214. Kirzhnits, D.A. Quantum Corrections to the Thomas-Fermi Equation / Kirzhnits, D.A. // *Soviet Physics JETP.* – V. 5. – P. 64-71.

215. Abramov, Yu.A. On the Possibility of Kinetic Energy Density Evaluation from the Experimental Electron-Density Distribution / Yu.A. Abramov // *Acta Crystallogr A Found Crystallogr.* – 1997. – V. 53. – № 3. – P. 264-272.

216. Golze, C. Tuning the magnetic ground state of a tetranuclear nickel(II) molecular complex by high magnetic fields / C. Golze, A. Alfonsov, R. Klingeler, B. Büchner, V. Kataev, C. Mennerich, H.-H. Klauss, M. Goiran, J.-M. Broto, H. Rakoto, S. Demeshko, G. Leibelng, F. Meyer // *Phys. Rev. B.* – 2006. – V. 73. – № 22. – P. 224403.

217. Groom, C.R. The Cambridge Structural Database / C.R. Groom, I.J. Bruno, M.P. Lightfoot, S.C. Ward // *Acta Crystallogr B Struct Sci Cryst Eng Mater.* – 2016. – V. 72. – № 2. – P. 171-179.

218. 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. – V. 19. – № 9. – P. 5123-5131.

219. Fu, Y. Temperature Dependence of the Rigid-Body Motion of Anthraquinone / Y. Fu, C.P. Brock // *Acta Crystallogr B Struct Sci.* – 1998. – V. 54. – № 3. – P. 308-315.

220. Slouf, M. Determination of net atomic charges in anthraquinone by means of 5-h X-ray diffraction experiment / M. Slouf // *Journal of Molecular Structure.* – 2002. – V. 611. – № 1-3. – P. 139-146.

221. Sekiya, R. Crystalline Inclusion Compounds Constructed through Self-Assembly of Isonicotinic Acid and Thiocyanato Coordination Bridges / R. Sekiya, S. Nishikiori, K. Ogura // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – V. 126. – № 50. – P. 16587-16600.

222. Li, H.-M. Crystal structure of 10-bromo-9-phenylanthracene–anthracene-9,10-dione (2:1), (C₂₀H₁₃Br)(C₇H₄O), C₂₇H₁₇BrO / H.-M. Li, Z.-Q. Wang, C. Xu // *Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures.* – 2013. – V. 228. – № 2. – P. 183-184.

223. Petroselli, M. Mixed Stacked Charge-Transfer π -Organic Materials Based on Anthracenyl Boronic Acid / M. Petroselli, S. Mosca, J. Martí-Rujas, D. Comelli, M. Cametti // *Eur J Org Chem.* – 2017. – V. 2017. – № 47. – P. 7190-7194.

224. Ibrahim, M.A.A. Type I–IV Halogen \cdots Halogen Interactions: A Comparative Theoretical Study in Halobenzene \cdots Halobenzene Homodimers / M.A.A. Ibrahim, R.R.A. Saeed, M.N.I. Shehata, M.N. Ahmed, A.M. Shawky, M.M. Khowdiary, E.B. Elkaeed, M.E.S. Soliman, N.A.M. Moussa // *IJMS.* – 2022. – V. 23. – № 6. – P. 3114.

225. Ahrens, L. H. Spectrochemical Analysis / L.H/ Ahrens // *Appl. Spectrosc.* 6, 38-38 (1951).

226. Ившин, К. Нековалентные взаимодействия в слабых донорно-акцепторных системах на основе толуола и производных тетрацианохинодимера / К.А. Ившин, А.П. Федонин, Р.Г. Зиннатуллин, К.Е. Метлушка, Ш.К. Латыпов, О.Н. Катаева // *Журнал Общей Химии* – 2022. - Т.92. - № 12. - С. 1826-1834.

227. 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. – V. 21. – № 1. – P. 471-481.

228. Yoshida, Y. Isotropic Three-Dimensional Molecular Conductor Based on the Coronene Radical Cation / Y. Yoshida, M. Maesato, Y. Kumagai, M. Mizuno, K. Isomura, H. Kishida, M. Izumi, Y. Kubozono, A. Otsuka, H. Yamochi, G. Saito, K. Kirakci, S. Cordier, C. Perrin // *Eur J Inorg Chem*. – 2014. – V. 2014. – № 24. – P. 3871-3878.

229. Yoshida, Y. Conducting π Columns of Highly Symmetric Coronene, The Smallest Fragment of Graphene / Y. Yoshida, K. Isomura, H. Kishida, Y. Kumagai, M. Mizuno, M. Sakata, T. Koretsune, Y. Nakano, H. Yamochi, M. Maesato, G. Saito // *Chemistry A European J*. – 2016. – V. 22. – № 17. – P. 6023-6030.

230. Kataeva, O. Crystal Growth, Dynamic and Charge Transfer Properties of New Coronene Charge Transfer Complexes / O. Kataeva, M. Khrizanforov, Y. Budnikova, D. Islamov, T. Burganov, A. Vandyukov, K. Lyssenko, B. Mahns, M. Nohr, S. Hampel, M. Knupfer // *Crystal Growth & Design*. – 2016. – V. 16. – № 1. – P. 331-338.

231. Yoshida, Y. Cationic π -Stacking Columns of Coronene Molecules with Fully Charged and Charge-Disproportionated States / Y. Yoshida, K. Isomura, M. Maesato, T. Koretsune, Y. Nakano, H. Yamochi, H. Kishida, G. Saito // *Crystal Growth & Design*. – 2016. – V. 16. – № 10. – P. 5994-6000.

232. Yoshida, Y. Charge-transfer complexes based on C_{2v} -symmetric benzo[*ghi*]perylene: comparison of their dynamic and electronic properties with those of D_{6h} -symmetric coronene / Y. Yoshida, S. Tango, K. Isomura, Y. Nakamura, H. Kishida, T. Koretsune, M. Sakata, Y. Nakano, H. Yamochi, G. Saito // *Mater. Chem. Front*. – 2018. – V. 2. – № 6. – P. 1165-1174.

233. Liu, C. Strong Enhancement of π -Electron Donor/Acceptor Ability by Complementary DD/AA Hydrogen Bonding / C. Liu, M.R. Niazi, D.F. Perepichka // *Angew Chem Int Ed*. – 2019. – V. 58. – № 48. – P. 17312-17321.

234. Gilday, L.C. Halogen Bonding in Supramolecular Chemistry / L.C. Gilday, S.W. Robinson, T.A. Barendt, M.J. Langton, B.R. Mullaney, P.D. Beer // *Chem. Rev*. – 2015. – V. 115. – № 15. – P. 7118-7195.

235. Maly, K.E. Acenes vs N-Heteroacenes: The Effect of N-Substitution on the Structural Features of Crystals of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons / K.E. Maly // *Crystal Growth & Design*. – 2011. – V. 11. – № 12. – P. 5628-5633.

236. Krupskaya, Y. Band-Like Electron Transport with Record-High Mobility in the TCNQ Family / Y. Krupskaya, M. Gibertini, N. Marzari, A.F. Morpurgo // *Advanced Materials*. – 2015. – V. 27. – № 15. – P. 2453-2458.

237. Chernyshov, I.Yu. Inhibiting Low-Frequency Vibrations Explains Exceptionally High Electron Mobility in 2,5-Difluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (F_2 -TCNQ) Single Crystals / I.Yu. Chernyshov, M.V. Vener, E.V. Feldman, D.Yu. Paraschuk, A.Yu. Sosorev // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2017. – V. 8. – № 13. – P. 2875-2880.

238. Ji, L.-F. Theoretical study on the charge transport in single crystals of TCNQ, F_2 -TCNQ and F_4 -TCNQ / L.-F. Ji, J.-X. Fan, S.-F. Zhang, A.-M. Ren // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2018. – V. 20. – № 5. – P. 3784-3794.

239. Shukla, R. Insight from electron density and energy framework analysis on the structural features of F_x -TCNQ ($x = 0, 2, 4$) family of molecules / R. Shukla, C. Ruzié, G. Schweicher, A.R. Kennedy, Y.H. Geerts, D. Chopra, B. Chattopadhyay // *Acta Crystallogr B Struct Sci Cryst Eng Mater.* – 2019. – V. 75. – № 1. – P. 71-78.

240. Kataeva, O. New Charge Transfer Cocrystals of F_2 TCNQ 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. – V. 22. – № 1. – P. 751-762.

241. Lopes, W.A. Electrochemical reduction potentials of 1-nitropyrene, 9-nitroanthracene, 6-nitrochrysene and 3-nitrofluoranthene and their correlation with direct-acting mutagenicities / W.A. Lopes, P.A.D.P. Pereira, H. Viertler, J.B.D. Andrade // *J. Braz. Chem. Soc.* – 2005. – V. 16. – № 6a. – P. 1099-1103.

242. Khorev, O. Observation of the rare chrysene excimer / O. Khorev, C.D. Bösch, M. Probst, R. Häner // *Chem. Sci.* – 2014. – V. 5. – № 4. – P. 1506-1512.

243. Gatti, C. Chemical bonding in crystals: new directions / C. Gatti // *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials.* – 2005. – V. 220. – № 5-6. – P. 399-457.

244. Hibbs, D.E. Experimental and Theoretical Charge Density Studies of Tetrafluorophthalonitrile and Tetrafluoroisophthalonitrile / D.E. Hibbs, J. Overgaard, J.A. Platts, M.P. Waller, M.B. Hursthouse // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. – V. 108. – № 11. – P. 3663-3672.

245. Meindl, K. Experimental Charge Density Studies of Disordered *N*-Phenylpyrrole and *N*-(4-Fluorophenyl)pyrrole / K. Meindl, J. Henn, N. Kocher, D. Leusser, K.A. Zachariasse, G.M. Sheldrick, T. Koritsanszky, D. Stalke // *J. Phys. Chem. A.* – 2009. – V. 113. – № 35. – P. 9684-9691.

246. Johnson, E.R. Revealing Noncovalent Interactions / E.R. Johnson, S. Keinan, P. Mori-Sánchez, J. Contreras-García, A.J. Cohen, W. Yang // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V. 132. – № 18. – P. 6498-6506.

247. Johnson, M.T. Structure and Magnetic Properties of Tetrakis(3,4,5-trimethoxy-phenyl)porphinatomanganese(III) 2,3,5,6-Tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethenide: The First Example of an Isolated [TCNQF₄]^{•-} / M.T. Johnson, A.M. Arif, J.S. Miller // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2000. – V. 2000. – № 8. – P. 1781-1787.

248. Hibbs, W. Structure and Magnetic Properties of Tetraarylporphinatomagnesium(II) Electron Transfer Salts of 2,3,5,6-Tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane, TCNQF₄ / W. Hibbs, A.M. Arif, M. Botoshansky, M. Kaftory, J.S. Miller // *Inorg. Chem.* – 2003. – V. 42. – № 7. – P. 2311-2322.

249. Kataeva, O. Electron Transfer and Unusual Chemical Transformations of F₄-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. – V. 2018. – № 28. – P. 3344-3353.

250. Kataeva, O. An unusual donor–acceptor system Mn^{II} Pc-TCNQ/F₄-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. – V. 48. – № 46. – P. 17252-17257.

251. Obirai, J. Synthesis, spectral and electrochemical characterization of mercaptopyrimidine-substituted cobalt, manganese and Zn (II) phthalocyanine complexes

/ J. Obirai, T. Nyokong // *Electrochimica Acta*. – 2005. – V. 50. – № 16-17. – P. 3296-3304.

252. Koca, A. Spectroelectrochemistry of Phthalocyanines / A. Koca // *Electrochemistry of N₄ Macrocyclic Metal Complexes* / eds. J.H. Zagal, F. Bedioui. – Cham: Springer International Publishing, 2016. – P. 135-200.

253. Zagal, J.H. *Electrochemistry of N₄ macrocyclic metal complexes* / J.H. Zagal, F. Bedioui. – 2nd ed. – Cham: Springer, 2016.

254. Kamat, P. *Semiconductor nanoparticles* / P. Kamat, K. Murakoshi, Y. Wada, S. Yanagida // *Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology*. – Elsevier, 2000. – V. 3. – P. 291-344.

255. Barra, A. *Electronic Structure of Manganese(III) Compounds from High-Frequency EPR Spectra* / A. Barra, D. Gatteschi, R. Sessoli, G.L. Abbati, A. Cornia, A.C. Fabretti, M.G. Uytterhoeven // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 1997. – V. 36. – № 21. – P. 2329-2331.

256. Campbell, K.A. *Dual-Mode EPR Study of Mn(III) Salen and the Mn(III) Salen-Catalyzed Epoxidation of cis - β -Methylstyrene* / K.A. Campbell, M.R. Lashley, J.K. Wyatt, M.H. Nantz, R.D. Britt // *J. Am. Chem. Soc.* – 2001. – V. 123. – № 24. – P. 5710-5719.

257. Krzystek, J. *High frequency and field EPR spectroscopy of Mn(III) complexes in frozen solutions* / J. Krzystek, J. Telser // *Journal of Magnetic Resonance*. – 2003. – V. 162. – № 2. – P. 454-465.

258. Krzystek, J. *Magnetic Properties and Electronic Structure of Manganese-Based Blue Pigments: A High-Frequency and -Field EPR Study* / J. Krzystek, J. Telser, J. Li, M.A. Subramanian // *Inorg. Chem.* – 2015. – V. 54. – № 18. – P. 9040-9045.

259. Sutton, A.L. *Structural and optical investigations of charge transfer complexes involving the radical anions of TCNQ and F₄TCNQ* / A.L. Sutton, B.F. Abrahams, D.M. D'Alessandro, T.A. Hudson, R. Robson, P.M. Usov // *CrystEngComm*. – 2016. – V. 18. – № 46. – P. 8906-8914.

260. Hirshfeld, F.L. *Difference densities by least-squares refinement: fumaramic acid* / F.L. Hirshfeld // *Acta Crystallogr B Struct Sci*. – 1971. – V. 27. – № 4. – P. 769-781.

261. Stewart, R.F. *Generalized X-Ray Scattering Factors* / R.F. Stewart // *The Journal of Chemical Physics*. – 1969. – V. 51. – № 10. – P. 4569-4577.

Приложение

Основы теории «Атомы в Молекулах» Р. Бейдера и введение в топологический анализ электронной плотности¹

Чтобы описать основное состояние многоэлектронной системы (молекулы), достаточно воспользоваться одночастичной плотностью Лангранжиана, связанной с функцией электронной плотности (ЭП) $\rho(\mathbf{r})$ основного состояния системы следующим соотношением:

$$L(\mathbf{r}) = -\frac{1}{4}\nabla^2\rho(\mathbf{r}).$$

Учет теоремы вириала для любой многоэлектронной равновесной системы приводит к выражению:

$$-L(\mathbf{r}) = 2g(\mathbf{r}) + v(\mathbf{r}),$$

где $g(\mathbf{r})$ и $v(\mathbf{r})$ – плотности потенциальной и кинетической энергии в точке \mathbf{r} , соответственно.

Таким образом, лапласиан ЭП $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ напрямую связан с плотностями потенциальной и кинетической энергии

$$2g(\mathbf{r}) + v(\mathbf{r}) = \frac{1}{4}\nabla^2\rho(\mathbf{r})$$

Р. Бейдером было показано, что структура многоэлектронной системы полностью и единственным образом описывается набором и типом критических точек электронной плотности (КТ ЭП), в которых градиент электронной плотности равен нулю $\nabla\rho(\mathbf{r}_c) = 0$ [202]. Тип критических точек определяется её рангом p , и сигнатурой q . Ранг p равен количеству ненулевых собственных значений матрицы кривизны электронной плотности (гессиан ЭП) λ_1 , λ_2 и λ_3 . Сигнатура q – это алгебраическая сумма знаков этих собственных значений. Соответственно, тип КТ обозначается как (p, q) .

Ранг КТ в окрестности энергетически стабильных конфигураций ядер $p = 3$, поэтому возможны всего четыре типа невырожденных КТ ЭП:

- точка $(3,-3)$ соответствует локальному максимуму ЭП и отвечает положению ядра;

¹ Bushmarinov I.S. Atomic energy in the ‘Atoms in Molecules’ theory and its use for solving chemical problems / I.S. Bushmarinov, K.A. Lyssenko, M. Yu. Antipin // Russian Chemical Reviews. – 2009. – V. 78. – № 4. – P. 283-302.

- точка (3,+3) соответствует локальному минимуму ЭП и называется клеточной критической точкой;

- точка (3,+1) соответствует наличию цикла и называется циклической или кольцевой критической точкой;

- точка (3,-1) соответствует наличию химической связи и называется критической точкой связи.

Градиентные линии, проходящие одновременно через критические точки (3,-1) и (3,-3), называются связевыми путями.

Анализ собственных значений λ_1 , λ_2 и λ_3 гессиана ЭП позволяет детально описать характер взаимодействия атомов. След собственных значений равен лапласиану ЭП в данной КТ.

$$\nabla^2 \rho(\mathbf{r}) = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3$$

В КТ (3,-1) отрицательные собственные значения λ_1 и λ_2 соответствуют собственным векторам, перпендикулярным линии связи, а положительное собственное значение λ_3 – вектору, ориентированному вдоль линии связи. Таким образом, значения λ_1 и λ_2 являются мерой сжатия электронной плотности вдоль линии связи, а λ_3 , напротив, является мерой сдвига электронной плотности от КТ (3,-1) к атомным ядрам. Если связь имеет цилиндрическую симметрию, то в КТ (3,-1) $\lambda_1 = \lambda_2$. Отношение собственных значений λ_1 и λ_2 позволяет оценить степень отклонения электронной плотности в КТ (3,-1) от цилиндрической симметрии. Для количественной оценки вклада π -составляющей в химическую связь было предложено использовать параметр эллиптичности

$$\varepsilon = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} - 1.$$

Отношение собственных значений λ_1/λ_3 позволяет описать характер взаимодействия между атомами. Обычно когда $|\lambda_1/\lambda_3| > 1$ [$\nabla^2 \rho(\mathbf{r}) < 0$], такое межатомное взаимодействие характеризуется сжатием электронной плотности вдоль линии связи в сторону КТ (3, -1), что приводит к разделению электронной плотности между обоими атомами. Такой характер взаимодействия типичен для ковалентных связей и в терминах теории Р. Бейдера «Атомы в Молекулах» и называется взаимодействием с обобществленной оболочкой (shared shell

interactions). Для таких взаимодействий характерны высокие значения модуля лапласиана $|\nabla^2 \rho(\mathbf{r})|$ и электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$ в КТ (3,-1).

В случае $|\lambda_1/\lambda_3| < 1$ [$\nabla^2 \rho(\mathbf{r}) > 0$], для такого межатомного взаимодействия преобладает отток ЭП из КТ (3,-1) в направлении ядер, и таким образом, ЭП $\rho(\mathbf{r})$ больше сконцентрирована в атомных бассейнах. Такое взаимодействие называется взаимодействием с закрытой оболочкой (closed-shell interactions) и типично для ионных, высокополярных ковалентных и водородных связей, а также для ван-дер-Ваальсовых взаимодействий. Для взаимодействий с закрытой оболочкой значения $|\nabla^2 \rho(\mathbf{r})|$ и $\rho(\mathbf{r})$ в КТ (3,-1) значительно меньше, чем для ковалентных связей.

В свою очередь, критические точки лапласиана электронной плотности позволяют судить о наличии неподеленных электронных пар или концентрации заряда валентной оболочки, которым отвечают критические точки (3,+3) лапласиана ЭП.

Прецизионный рентгеноструктурный анализ является экспериментальным методом исследования электронной плотности в кристаллах. Этот метод позволяет определять точные координаты атомов и параметры тепловых колебаний, восстанавливать с точностью примерно 0.05 eA^{-3} распределение электронной плотности (ЭП) в элементарной ячейке кристалла.

Для количественного описания статической асферической электронной плотности в кристалле существует три основных модели – Хиршфельда [260], Стюарта [261] и Ханса-Коппенса [197]. В данной работе применялся мультипольный формализм по модели Хансена-Коппенса, в которой для описания статической асферической электронной плотности в кристалле используется суперпозиция псевдоатомных плотностей заряда.

$$\rho_a(\mathbf{r}) = P_c \rho_c(\mathbf{r}) + P_v \kappa^3 \rho_v(\kappa \mathbf{r}) + \sum_{l=0}^{l_{max}} \kappa'^3 R_l(\kappa' r) \sum_{m=0}^l P_{lm\mp} d_{lm\mp}(\theta, \varphi),$$

где ρ_c и ρ_v – электронная плотность сферического ядра нормированная и электронная плотность валентной оболочки, P_c , P_v и $P_{lm\mp}$ – заселенность ядра, валентной оболочки и мультиполей, κ и κ' – параметры расширения/сжатия сферических валентных и деформационных плотностей заряда, $d_{lm\mp}(\theta, \varphi)$ – реальные части локальных, атомоцентрированных сферических гармоник

соответственно. Эта модель позволяет количественно описать химическую связь и зависящих от ЭП свойств кристаллов.

Очевидно, что функция распределения электронной плотности в кристалле – не только важнейшая характеристика особенности химической связи, но и непосредственно количественно связана с волновой функцией, являясь квадратом ее модуля. Поэтому определение распределения электронной плотности различными способами – по данным рассеяния рентгеновских лучей и электронов, методами ядерного гамма-резонанса, по комптоновским профилям и другими методами – важнейшая задача экспериментального исследования химической связи и представляет собой экспериментальную основу квантовой химии.