

## ОТЗЫВ

Официального оппонента

Вологжаниной Анны Владимировны

на диссертационную работу Ившина Камиля Анатольевича

«Супрамолекулярная организация и природа межмолекулярных

взаимодействий в комплексах с переносом заряда на основе

полициклических ароматических соединений и ряда акцепторов хиноидной

структуры», представленную на соискание ученой степени кандидата

химических наук

по специальности 1.4.4. Физическая химия

### **Актуальность темы диссертации**

Сокристаллы соединений с переносом заряда, созданные на основе молекул с делокализованными  $\pi$ -системами перспективны для получения таких функциональных материалов как органические полупроводники, фотодиоды, солнечные батареи, сенсорные элементы и др. Выявление факторов, влияющих на функциональные свойства этого класса соединений, а именно, наличие электронодонорных и электроноакцепторных групп в молекулах коформеров, взаимное расположение молекул в пространстве в зависимости от межмолекулярных взаимодействий и понимание механизма переноса заряда являются актуальной задачей для молекулярной электроники. Однако ее решение затруднено тем фактом, что многочисленные взаимодействия, отвечающие за образование кристаллической структуры донорно-акцепторных комплексов, являются слабыми и, зачастую, ненаправленными, что обуславливает интерес к изучению многокомпонентных кристаллов на основе молекул с делокализованными  $\pi$ -системами, структура которых образована за счет конкурирующих слабых межмолекулярных взаимодействий. Исходя из этого, диссертационная работа К.А. Ившина, посвященная синтезу, физико-химическому исследованию и поиску взаимосвязей между кристаллическим строением, особенностями

межмолекулярных взаимодействий и физическими свойствами донорно-акцепторных комплексов на основе полициклических ароматических соединений и акцепторов хиноидной структуры, является актуальной для направленного синтеза функциональных материалов на основе донорно-акцепторных комплексов на основе молекул с делокализованными  $\pi$ -системами.

### **Оценка новизны и достоверности результатов**

Синтезированы пятнадцать новых соединений, изучено экспериментальное и теоретическое распределение функции электронной плотности в четырех сокристаллах, соответственно, а также теоретическое распределение функции электронной плотности в ряде модельных димеров коформеров. С помощью теории Р.Ф. Бейдера «Атомы в молекулах» выявлены межмолекулярные взаимодействия, оценена их прочность и заряд молекул. Достоверность полученных данных обусловлена совокупностью результатов большого числа физико-химических (рентгенодифракционные исследования, электронная, ИК- и ЭПР-спектроскопия, ДСК, вольтамперометрия, измерения магнитной восприимчивости) и расчетно-теоретических методов исследования.

### **Оценка практической значимости работы**

Полученные данные о взаимосвязи между строением коформеров с одной стороны и природой, прочностью межмолекулярных взаимодействий, величиной переноса заряда и физическими свойствами полученных из них сокристаллов с другой могут быть использованы для направленного синтеза материалов на основе донорно-акцепторных сокристаллов с практически важными свойствами.

### **Оценка теоретической значимости работы**

Квантовохимические расчеты димеров коформеров и сокристаллов, проведенные диссертантом, позволили предложить оптимальную схему для выявления структурообразующих межмолекулярных взаимодействий в сокристаллах на основе молекул с делокализованными  $\pi$ -системами, а также

сравнения величины переноса заряда, рассчитанной разными методами, с физическими свойствами материалов.

### **Степень обоснованности научных положений, вынесенных на защиту и заключения**

На защиту вынесены результаты, полученные с помощью ряда физико-химических методов и квантовохимических расчетов в рамках теории функционала плотности. Рентгенодифракционные исследования, включая прецизионное, выполнены на современных дифрактометрах и, судя по приведенным факторам расходимости, отвечают необходимым требованиям, касающимся определения природы и координат атомов. Данные ИК-спектроскопии свидетельствуют, что сдвиг частоты  $C\equiv N$  колебаний акцептора зависит от электроноакцепторных свойств производных 7,7,8,8-тетрацианохиндиметана. Перенос заряда был также подтвержден электронными спектрами пропускания. Квантовохимические расчеты кристаллических структур и ассоциатов проведены при использовании современного программного обеспечения (CRYSTAL17, VASP и Gaussian16). Уровень теории, выбранные функционалы и базисные наборы позволили воспроизвести экспериментальную геометрию молекул и соответствуют поставленной задаче по анализу межмолекулярных взаимодействий. Таким образом, можно заключить, что выводы о строении полученных соединений и особенностях распределения электронной плотности в кристаллах и ассоциатах, влиянии строения молекул и межмолекулярных взаимодействий на супрамолекулярную организацию кристаллов и величину переноса заряда, обоснованы в полной мере экспериментальными и теоретическими методами.

### **Оценка основного содержания работы**

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав (литературный обзор, экспериментальная часть и обсуждение результатов), заключения, списка сокращений, списка использованных источников и приложения (основы теории «Атомы в молекулах»). Объем диссертации составляет 157 страниц; работа содержит 12 таблиц, 5 схем и 64 рисунка. Во введении сформулированы

цель и задачи диссертационного исследования, описаны объекты и методы исследования, актуальность и научная новизна работы, теоретическая и практическая значимость, приведена информация о личном вкладе диссертанта, апробации работы и публикациях. Литературный обзор содержит информацию о типах межмолекулярных взаимодействий, особенностях супрамолекулярной организации и характерных тектонах органических сокристаллов комплексов с переносом заряда, а также зависимости физических свойств от величины переноса заряда в сокристалле.

Обсуждение результатов состоит из четырех подразделов (соединения перфторантрахинона, кристаллосольваты толуола со фторзамещенными производными 7,7,8,8-тетрацианохиндиметана  $F_xTCNQ$ , сокристаллы ПАУ и  $F_2TCNQ$ , комплексы фталоцианина марганца), построенных по общему принципу. В каждом подразделе рассматривается кристаллическое строение синтезированных соединений, их физико-химические свойства, в том числе оценка величины переноса заряда, и анализ межмолекулярных взаимодействий в рамках теории «Атомы в молекулах» для некоторых пар молекул и/или кристаллов (кроме металл-содержащих соединений). Сравнение взаимного положения донорно-акцепторных пар, образованных стеклинг-взаимодействиями, в расчетах и эксперименте позволяет оценить эффект кристаллического поля на ориентацию молекул и оценить изменение переноса заряда при переходе от изолированных молекул к кристаллам.

Использование теории «Атомы в молекулах», ставшей необходимым методом исследования межмолекулярных взаимодействий для современной кристаллохимии, позволило диссертанту выявить структурообразующие контакты, оценить их энергию и вычислить заряды на атомах и молекулах. Значения величины переноса заряда сравнивались также с величинами, полученными по данным ИК-спектроскопии и геометрических данных. Важно отметить, что диссертант сравнивал также значения ширины запрещенной зоны из квантовохимических расчетов различными методами, и наиболее

близкие к экспериментальным значения были получены с учетом точной обменной энергии.

В экспериментальной части приведены все сведения, позволяющие воспроизвести синтез полученных соединений и оценить достоверность использованных экспериментальных и теоретических методов исследования.

### **Вопросы и замечания**

По тексту диссертации сформулирован ряд замечаний и вопросов, касающихся в основном описания результатов и неудачных фраз и выражений.

1. Основным объектом исследования диссертанта стали донорно-акцепторные комплексы, образующие за счет стекинг-взаимодействий смешанные стопки с чередующимися молекулами донора и акцептора электронной плотности и полупроводниковыми свойствами. Однако функциональные материалы на основе однородных стопок также представляют интерес как функциональные материалы с высокой проводимостью. Проводились ли попытки синтеза соединений с образованием однородных стопок, например, за счет изменения мольного соотношения коформеров в реакционной смеси?

2. Поскольку толуол при н.у. является жидкостью, соединения, содержащиеся в кристаллической структуре молекулы толуола, правильнее называть кристаллосольватами, а не сокристаллами.

3. Вывод на стр. 70 о том, что в сокристалле хризен/ $F_2TCNQ$  «донорно-акцепторные  $\pi \dots \pi$  взаимодействия доминирующие и акцептор-акцептор взаимодействия не наблюдаются», противоречит результатам анализа данной структуры по Р.Бейдеру, согласно которым суммарная энергия латеральных взаимодействий, как и в сокристаллах  $F_2TCNQ$  с антраценом и тетраценом, существенно превышает энергию взаимодействий в стопках, причем взаимодействия акцептор-акцептор также были обнаружены (табл. 3.7).

4. Сравнение энергии взаимодействий, вычисленной в рамках теории «Атомы в молекулах», требует понимания ошибки их определения. Указанная

в диссертации точность до десятитысячных ккал/моль кажется явно избыточной.

5. С учетом того, что перенос заряда коррелирует с изменениями степени ароматичности молекулы, последнюю можно было бы отследить по данным эллиптичности связей C–C, оцененной в рамках теории «Атомы в молекулах», однако, к сожалению, эти данные приведены только для молекулы F<sub>4</sub>TCNQ в сокристалле с тетраценом.

6. Рисунки 3.10 и 3.24` частично совпадают, предпочтительно было бы оставить только второй из них.

7. Данные порошковой рентгеновской дифракции (рисунок 3.45) желательнее приводить в форме Ритвельдовского уточнения, а не графического сравнения теоретических и экспериментальных дифрактограмм.

8. Наличие некоторого количества неудачных формулировок («высокие характеристики полупроводниковых свойств, стр. 14; «что оказывает позволяют достичь воспроизводимости», стр. 66) и опечаток («рентгеновскую», стр. 27; «методологию выращивание», стр. 32; «в отличии от», стр. 58) и др.

### **Заключение**

Выдвинутые вопросы и замечания не ставят под сомнение результаты проведенных исследований, уровень их интерпретации и не позволяют сомневаться в обоснованности и научной состоятельности сделанных выводов.

Несмотря на сформулированные замечания и вопросы, диссертация Ившина Камиля Анатольевича, «Супрамолекулярная организация и природа межмолекулярных взаимодействий в комплексах с переносом заряда на основе полициклических ароматических соединений и ряда акцепторов хиноидной структуры», является самостоятельным завершённым научно-квалификационным исследованием, в котором систематизированы данные об особенностях межмолекулярных взаимодействий, кристаллической упаковки и величине переноса заряда в донорно-акцепторных сокристаллах на основе делокализованных π-систем. Публикации, в которых описаны результаты

работы, соответствуют основному содержанию работы, изложенному в тексте диссертации, а их общее количество в рецензируемых журналах, входящих в основные научно-информационные базы данных и перечень ВАК РФ, составило 6, что превышает рекомендации для принятия работы к защите.

Диссертационная работа соответствует всем критериям «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 (в действующей редакции), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Ившин Камилль Анатольевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент:

Кандидат химических наук,

с.н.с. лаборатории рентгеноструктурных исследований Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

Вологжанина Анна Владимировна

Дата подписания:

7 мая 2024 года

Контактные данные:

тел.: +7(499) 135-92-02, e-mail: [vologzhanina@mail.ru](mailto:vologzhanina@mail.ru)

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

02.00.01 – Неорганическая химия

Адрес места работы:

119334 Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1