

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор
государственного
учреждения науки
«Международный
центр» Сибирского
Российской академии наук,
д.ф.-м.н., профессор РАН
Матвей Владимирович Федин

Федерального
бюджетного
Института
томографического
отделения

« 06 » мая 2024 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации 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 по специальности 1.4.4. Физическая химия

В последние десятилетия комплексы с переносом заряда (КПЗ) привлекли пристальное внимание исследователей благодаря широким возможностям варьирования химического состава, высокой атомной экономичности и замечательным физическим свойствам. Фактически, инженерия комплексов с переносом заряда (КПЗ) стала универсальным и эффективным способом создания органических функциональных материалов с перспективами использования их при создании органических фотоэлектрических элементов, органических светоизлучающих диодов (OLED) и хемо- и биосенсоров. Одним из подходов на пути к созданию таких материалов служит получение сокристаллов "донор-акцептор", структура и свойства исходных компонентов которых благоприятны для переноса заряда. Подбор как доноров, так акцепторов, и формирование из них с учетом возможных межмолекулярных взаимодействий определенной кристаллической структуры – сложнейшая задача. Её решение требует всесторонних систематических исследований, проводимых первоначально на отдельных группах соединений для выявления зависимостей между способом получения, строением и свойствами, которые впоследствии возможно распространить и на другие объекты.

В круг выбранных диссертантом для проведения исследования вошли молекулы плоских ароматических углеводородов, отличающиеся размером, топологией и донорной способностью, а также Mn-содержащий макроцикл – фталоцианин марганца. Для формирования комплексов с переносом заряда с этими донорами идеальными партнерами представлялись тетрацианохинодиметан (TCNQ) и его фторированные производные – мощные и широко используемые акцепторы. Необходимо отметить, что статьи и обзоры последних лет посвящены, главным образом, исследованию физических свойств и электронной структуры соединений, степени переноса заряда, электропроводности, но крайне редко детально анализируются межмолекулярные взаимодействия.

В связи с этим, проведенное Камилем Анатольевичем Ившиным детальное исследование межмолекулярных взаимодействий в комплексах с переносом заряда (КПЗ) на основе полициклических ароматических соединений и производных тетрацианохинодиметана, несомненно актуально.

Представленная диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия – "Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик", а также пункту 12 "Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов".

Порядок изложения материала в диссертации классический. Во *Введении* обосновывается актуальность исследования, формулируются основная цель работы и задачи, необходимые для ее достижения.

Далее следует *Литературный обзор*, в котором рассматриваются типы межмолекулярных взаимодействий в кристаллах, подходы к оценке величины переноса заряда в комплексах, обладающих таким свойством, возможности практического использования КПЗ. Заканчивается обзор заключением о необходимости детального исследования межмолекулярных взаимодействий в КПЗ для установления их роли в организации кристаллических структур и выявления корреляций с наблюдаемыми свойствами, для чего на первом этапе, естественно, желательно начинать работу с более простых компонентов.

В Экспериментальной части (Глава 2) кратко описаны методы получения сокристаллов (хотя эта часть работы выполнялась коллегами диссертанта). Приведены кристаллографические характеристики и детали экспериментов для 16 исследованных соединений. Здесь хочется отметить, что в строках "Количество отражений/ограничений/параметров уточнения" Таблицы 2.1. желательно приводить именно количество наблюдаемых отражений ($I_{\text{набл}}$, т.е. $I > 2\sigma_1$), поскольку это сразу

показывает качество массива данных по отношению числа $I_{\text{набл}}$ к числу уточняемых параметров и объясняет (в какой-то мере) значения R-факторов.

Далее достаточно подробно в этой части (а затем еще и в Приложении) рассматриваются методы мультипольного уточнения структуры, квантово-химических расчетов и топологического анализа распределения электронной плотности и электронной структуры соединений. Кратко описаны методы ДСК, ЦВА и ДИВА, ИК-спектроскопии, магнитных измерений и порошковой рентгенографии.

Самая большая глава (Глава 3) посвящена изложению и обсуждению полученных результатов и состоит из 4-х разделов.

В разделе 3.1. сразу озадачивает подзаголовок 3.1.1 "(стр. 48д "Кристаллическая структура молекулы PFAQ". Здесь и далее: буква "д" возле номера страницы означает номер страницы в диссертации).

В этом разделе детально показано влияние кристаллической структуры сокристалла на форму молекулы перфторантрахинона, продемонстрирована связь линейных размеров структурных фрагментов сокристалла с возможностью образования латеральных контактов и наличия донорно-акцепторных $\pi \dots \pi$ взаимодействий. Исследование сокристаллов антрацен/TCNQ позволило К.А. Ившину сделать вывод о том, что наличие большого числа слабых межмолекулярных контактов близких по энергии может служить причиной образования полиморфных модификаций у этого соединения.

В разделе 3.2 рассмотрено строение сокристаллов толуола (PhMe) с фторзамещенными производными тетрацианохинодиметана и отмечено, что в силу слабой донорной способности PhMe и наличия метильной группы структуры сокристаллов с различными акцепторами существенно различаются, а величина переноса заряда не превышает 0.06 e при оценке ее значения разными методами.

Большой раздел 3.3 посвящен детальному изучению и анализу строения сокристаллов полициклических углеводородов с фторированными производными $F_x\text{TCNQ}$, для чего использован полный комплекс экспериментальных структурных и расчетных методов, включая теоретическое и экспериментальное изучение распределения электронной плотности. В результате диссертанту удалось показать, что связи C–F в $F_x\text{TCNQ}$ в значительной степени поляризованы, что определяет направленность контактов с их участием. Установлено, что в ряду сокристаллов хризен/ $F_2\text{TCNQ}$ –тетрацен/ $F_2\text{TCNQ}$ –антрацен/ $F_2\text{TCNQ}$ энергия $\pi \dots \pi$ взаимодействий уменьшается, а энергия латеральных взаимодействий акцептор-акцептор и акцептор-донор увеличивается.

В последнем разделе 3.4 приведены результаты изучения продуктов реакции фталоцианина Mn(II) с тетрафтор-замещенным и незамещенными TCNQ. В случае

F₄TCNQ происходит окисление Mn(II) до Mn(III) и замещение двух циано-групп в F₄TCNQ на атомы кислорода с образованием карбоксильной группы. Данный процесс подтверждается строением соединений, кристаллы которых были выделены в результате реакции. Интересно, что образовавшийся карбоксилат-анион имеет не хиноидную, а ароматическую структуру, и он может быть связан с фталоцианином Mn как монодентатно, так и выступать в качестве мостика, соединяя два фрагмента {MnPc}. Изменение условий реакции (смена растворителя) позволило избежать трансформации F₄TCNQ и получить КПЗ, содержащие фрагменты {MnPc(H₂O)₂}⁺ и анион-радикалы F₄TCNQ⁻ или TCNQ⁻. Исследование данной группы соединений показало, что в них ион Mn(III) находится в высокоспиновом состоянии. Величина переноса заряда в аквакомплексах равна 1, а в комплексах с бензоат-анионом близка к 2.

Следует отметить, что каждая глава диссертации заканчивается краткими выводами, подчеркивающими основные результаты по представленному материалу. Но последняя – итоговая часть работы – носит название "Заключение", в которой перечисляются важнейшие результаты, отмечается необходимость расширения исследования и направленного, с учетом выявленных корреляций, подбора компонентов для получения сокристаллов

Нельзя не отметить, что в целом текст диссертации и, соответственно, автореферата достаточно хорошо выверены. Сложность при прочтении представляет огромное и очень подробное изложение всех параметров исследованных соединений. Содержание автореферата полностью соответствует тексту диссертации.

Тем не менее, соискателю ученой степени кандидата ХИМИЧЕСКИХ наук следовало привести список исследованных соединений с нормальными химическими формулами (т.е. не русс/lat), а не довольствоваться условными формулами типа "тетрацен/F₄TCNQ" или "Mn^{III}Pc·2H₂O/F₄TCNQ⁻". Написание последней неверно даже в том смысле, что *молекулы воды координированы ионом металла* наравне с фталоцианином. Соответственно, некорректны выражения, например, на стр. 111 диссертации (и во многих местах при описании строения комплексов) "... получены два комплекса, состоящие из Mn^{III}Pc, координированного водой ...".

Очень жаль, что не приведены данные по геометрии координационного окружения ионов Mn.

Несмотря на то, что опечаток немного, встречается целый ряд некорректных выражений и фраз, некоторые из них приведены ниже.

(стр. 14д – диссертации) "Комплексы на основе водородных связей могут образовываться как в твердом состоянии, так и в растворе ... "

(стр. 16д) "галогеновая связь" – более корректное выражение – *галогенная связь*

(стр. 29д) "К системам с переносом заряда можно также отнести полимеры, в которых заряд переносится в пределах одной молекулы" – здесь диссертант совсем "забыл" о молекулах-акцепторах

(стр. 62д) " Кристаллическая упаковка всех сокристаллов ... " – упаковка не сокристаллов, а МОЛЕКУЛ в сокристаллах.

(стр. 62д) Непонятно, почему в Таблице 3.2 длина C–H связи в 4х случаях равна 0.95 Å, в пятом – 0.98 Å.

(стр. 76–78д) Таблицы 3.4-3.6 и 3.8 – нет пояснений к расстояниям d1 и d2 – какие это расстояния?

Везде по тексту "латеральные взаимодействия", а в Таблицах 3.4-3.6 – "боковые (взаимодействия)".

(стр. 80д) Табл. 3.6 – энергия взаимодействия H...H 2.,79 ккал/мол????

(стр. 111д) "В кристалле (14) и (16) ... ".

В целом, замечаний, связанных с надежностью и качеством представления полученных результатов, нет. Есть только несколько моментов, которые хотелось бы уточнить: (1) использование в качестве одного из акцепторов симметричного 2,5-дифтор-7,7,8,8-тетрацианохинодиметана представлено очень хорошо, а есть ли примеры сокристаллов с другими производными – 2,3- или 2,6-дифтор-7,7,8,8-тетрацианохинодиметана; (2) при расчетах энергий межмолекулярных взаимодействий рассчитывались энергии отдельных компонентов и димеров, но в ведь в структурах (например, антрацен/TCNQ) в стопке идет чередование молекул и отдельную пару из-за равенства расстояний между соседними молекулами выделить нельзя.

Следует отметить, что вопросы и высказанные замечания (кроме технических недочетов) носят дискуссионный характер и не затрагивают сути работы в плане достоверности полученных экспериментальных данных и корректности их интерпретации, что позволяет представленную К.А. Ившиным диссертацию рассматривать как законченное научно-квалификационное исследование, в котором на примере серии сокристаллов – комплексов с переносом заряда на основе полициклических аренов и фторированных производных антрахинона и тетрацианохинодиметана продемонстрирована роль геометрических параметров и свойств

компонентов в формировании межмолекулярных взаимодействий и кристаллической структуры в целом, а также их взаимосвязь с величиной переноса заряда и физическими свойствами полученных соединений.

Заключение: по актуальности, новизне, объему материала, анализу и представлению полученных результатов диссертационная работа "*Супрамолекулярная организация и природа межмолекулярных взаимодействий в комплексах с переносом заряда на основе полициклических ароматических соединений и ряда акцепторов хиноидной структуры*", отвечает всем требованиям п.п. 9-11,13,14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013 в действующей редакции, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, и автор работы, Камиль Анатольевич Ившин, заслуживает присуждения искомой степени по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Отзыв заслушан и обсужден на семинаре лаборатории многоспиновых координационных соединений ФГБУН Института «Международный томографический центр» СО РАН (протокол №6 от 03.05.2024).

Отзыв подготовлен доктором химических наук (специальность 1.4.4. Физическая химия), главным научным сотрудником лаборатории многоспиновых координационных соединений Галиной Владиславовной Романенко.

Главный научный сотрудник
лаборатории многоспиновых координационных соединений,
доктор химических наук (1.4.4. Физическая химия)

Г.В. Романенко

3 мая 2024 года

Романенко Галина Владиславовна
630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, 3А,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт «Международный томографический центр»
Сибирского отделения Российской академии наук (МТЦ СО РАН)
Тел.: +7 (383) 333-1945 (раб.); +7-913-918-8190 (моб.)
e-mail: romanenko@tomo.nsc.ru

Подпись Г.В. Романенко заверяю
Заведующий отделом кадров МТЦ СО РАН

Е.Е. Позднякова

06.05.2024