

ЗАКЛЮЧЕНИЕ диссертационного совета **24.1.225.01**,
созданного на базе Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
«Федеральный исследовательский центр
«Казанский научный центр Российской академии наук»
Министерства науки и высшего образования Российской Федерации
по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

Аттестационное дело № _____

Решение диссертационного совета от 29 мая 2024 г., протокол № 21

о присуждении Ившину Камилю Анатольевичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Супрамолекулярная организация и природа межмолекулярных взаимодействий в комплексах с переносом заряда на основе полициклических ароматических соединений и ряда акцепторов хиноидной структуры» по специальности 1.4.4. Физическая химия принята к защите 28 марта 2024 года, протокол № 15, диссертационным советом 24.1.225.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» (ФИЦ КазНЦ РАН) Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, 420111, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Лобачевского, д. 2/31, приказ Минобрнауки РФ № 553/нк от 23.05.2018.

Соискатель, **Ившин Камиль Анатольевич**, 29.10.1993 года рождения, в 2016 г. окончил магистратуру Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет» по направлению 03.04.03 «Радиофизика». В 2016-2020 гг. обучался в аспирантуре ФИЦ КазНЦ РАН по направлению подготовки 04.06.01 Химические науки, направленность (профиль) подготовки Физическая химия (02.00.04). В период подготовки диссертации и по настоящее время соискатель Ившин Камиль Анатольевич является младшим научным сотрудником лаборатории дифракционных

методов исследований ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН.

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

Научный руководитель – доктор химических наук **Катаева Ольга Николаевна**, главный научный сотрудник лаборатории дифракционных методов исследований ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор **Хрусталёв Виктор Николаевич**, заведующий кафедрой общей и неорганической химии, директор Объединенного института химических исследований Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Российский университет дружбы народов им. Патриса Лумумбы»,

кандидат химических наук **Вологжанина Анна Владимировна**, старший научный сотрудник лаборатории рентгеноструктурных исследований Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук

дали положительные отзывы на диссертацию. В отзывах официальных оппонентов имеются следующие замечания:

Хрусталёв В.Н.: 1) *«Ряд выбранных объектов исследования в части доноров логически хотелось бы дополнить нафталином и фенантроном для получения более цельной картины; 2) Отсутствие единообразия в использованных системах функционала и базиса для квантовохимических расчетов; 3) Отсутствие достаточного объема фактического материала для обобщающего заключения «Супрамолекулярная организация кристаллов в большей степени зависит от относительных размеров используемых компонентов, а не от их донорной и акцепторной способности...»;*

Вологжанина А.В.: 1) соединения, содержащие в кристаллической структуре молекулы толуола, правильнее называть кристаллосольватами, а не сокристаллами; 2); несоответствие между результатами анализа структуры хризен/ F_2TCNQ по Р. Бейдеру и выводе об отсутствии взаимодействий акцептор-акцептор; 3) избыточная точность величин энергии взаимодействий, вычисленная в рамках теории «Атомы в молекулах»; 4) отсутствие данных по эллиптичности связей С-С для F_2TCNQ .

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт «**Международный томографический центр Сибирского отделения Российской академии наук**», г. Новосибирск – в своем положительном заключении, подписанном главным научным сотрудником лаборатории многоспиновых координационных соединений, доктором химическим наук Романенко Галиной Владиславовной, отметила в качестве замечаний *Отсутствие данных по геометрии координационного окружения ионов Mn*. Отмечено, 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 Ившиным К.А. диссертацию рассматривать как законченное научно-квалификационное исследование, в котором на примере серии сокристаллов ... 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».

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации проводился из числа специалистов, компетентных в области физической и квантовой химии, особенно в области исследования кристаллической структуры и свойств веществ, обосновывался их публикационной активностью в рамках данной тематики и способностью предоставить профессиональную оценку новизны, практической и теоретической значимости рассматриваемой диссертационной работы.

На автореферат диссертации поступило 10 отзывов, все положительные.

Отзывы получены от:

1) д.х.н. Шлыкова Сергея Александровича. (Ивановский государственный химико-технологический университет), *отзыв содержит вопросы 1) об отсутствии информации о барьере конформационного перехода и разнице энергий Гиббса между плоской и неплоской структурами свободной молекулы RFAQ; об отсутствии сравнения экспериментальных и расчетных электронных спектров изученных соединений;*

2) д.ф.-м.н. Цирельсона Владимира Григорьевича (Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева), *отзыв содержит замечание об определении понятия переноса заряда и обосновании выбора применённого подхода к этому эффекту;*

3) д.х.н. Багрянской Ирины Юрьевны (Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН), *отзыв содержит замечания об отсутствии диапазона значений межатомных расстояний для некоторых межмолекулярных контактов; об отсутствии указания системы ван-дер-ваальсовых радиусов; о наличии стабилизирующих H...H взаимодействий; об отсутствии взаимосвязи между межмолекулярными взаимодействиями и физическими свойствами исследуемых соединений;*

4) д.ф.-м.н. Венера Михаила Владимировича (Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН), *отзыв содержит замечание о необходимости использования метода SAPT для выяснения природы нековалентных взаимодействий;*

5) д.х.н. Гавриловой Елены Леонидовны (Казанский национальный исследовательский технологический университет), *отзыв содержит вопрос, касающийся области применения полученных соискателем комплексов с переносом заряда;*

б) к.х.н. Ворониной Юлии Константиновны (Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН), *отзыв содержит вопросы о результатах квантовохимических расчетов; замечания 1) об отсутствии четкой формулировки при определении размера молекул, 2) об отсутствии геометрических параметров нековалентных взаимодействий и величин их*

отклонений при описании структуры сокристаллов толуол/ F_xTCNQ , тетрацен/ F_4TCNQ , $MnPc$ и $TCNQ$ и F_4TCNQ ;

7) к.х.н. Федянина Ивана Владимировича (Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН), *отзыв содержит вопросы 1) о распределении электронной плотности в плоской и неплоской изолированной молекуле перфторантрахинона; 2) о соизмеримости величин энергии стеккинг-взаимодействий систем антрацен/PFAQ, тетрацен/PFAQ, оцененной из распределения электронной плотности, с квантовохимической энергией связывания в изолированных димерах; 3) об обоснованности сравнения акцепторных способностей молекул дифтортетрацианохинодиметана и перфторантрахинона на основании величины переноса заряда и других данных в исследуемых комплексах; 4) о получении других зарядов из квантовохимических расчетов, например, итеративных Хирифельдовских зарядов; замечание об отсутствии указания программы для расчета методом присоединенных плоских волн;*

8) д.х.н. Шубиной Елены Соломоновны (Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН), *отзыв без замечаний;*

9) д.х.н. Вацадзе Сергея Зурабовича (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН), *отзыв без замечаний;*

10) к.х.н. Копцевой Татьяны Сергеевны (Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН); *отзыв без замечаний.*

Соискатель является соавтором 62 статей, из них 6 статей по теме диссертации, которые опубликованы в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России. Работы написаны соискателем в соавторстве с другими исследователями, личный вклад диссертанта заключается в выполнении основной части экспериментальной работы, в анализе литературных данных и обобщении полученных результатов. Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

1. Kataeva, O. Electron Transfer and Unusual Chemical Transformations of F_4TCNQ in a Reaction with Mn-Phthalocyanine / O. Kataeva, K. Metlushka, **К.**

Ivshin, A. Kiiamov, V. Alfonsov, M. Khrizanforov, Y. Budnikova, O. Sinyashin, Y. Krupskaya, V. Kataev, B. Büchner, M. Knupfer // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2018. – Vol. 2018. – № 28. – P. 3344-3353.

2. **Kataeva, O.** An unusual donor–acceptor system Mn(II)Pc-TCNQ/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. – Vol. 48. – № 46. – P. 17252-17257.

3. Kataeva, O. Charge-Transfer Complexes of Linear Acenes with a New Acceptor Perfluoroanthraquinone. The Interplay of Charge-Transfer and F...F Interactions / O. Kataeva, **K. Ivshin**, K. Metlushka, S. Latypov, K. Nikitina, D. Zakharychev, A. Laskin, V. Alfonsov, O. Sinyashin, E. Mgeladze, A. Jäger, Y. Krupskaya, B. Büchner, M. Knupfer // *Crystal Growth & Design.* – 2019. – Vol. 19. – № 9. – P. 5123-5131.

4. Kataeva, O. Understanding Intermolecular Interactions in a Tetracene–F 4 TCNQ Cocrystal via Its Electron Density Distribution and Topology / O. Kataeva, M. Nohr, **K. Ivshin**, S. Hampel, B. Büchner, M. Knupfer // *Crystal Growth & Design.* – 2021. – Vol. 21. – № 1. – P. 471-481.

5. Kataeva, O. New Charge Transfer Cocrystals of F2TCNQ with Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Acceptor–Acceptor Interactions and Their Contribution to Supramolecular Arrangement and Charge Transfer / O. Kataeva, **K. Ivshin**, K. Metlushka, K. Nikitina, V. Khrizanforova, Y. Budnikova, R.R. Fayzullin, S. Latypov, S. Schiemenz, M. Bretschneider, A. Popov, S. Avdoshenko, Y. Krupskaya, B. Büchner, M. Knupfer // *Crystal Growth & Design.* – 2022. – Vol. 22. – № 1. – P. 751-762.

6. **ИВШИН, К.А.** Нековалентные взаимодействия в слабых донорно-акцепторных системах на основе толуола и производных тетрацианохинодиметана // К.А. Ившин, А.П. Федонин, Р.Г. Зиннатуллин, К.Е. Метлушка, Ш.К. Латыпов, О.Н. Катаева // *Журнал общей химии.* – 2022 – Т.92. – С. 1826-1834.

Диссертационная работа не содержит недостоверных сведений об опубликованных соискателем работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

1. **Установлена** структура ряда новых сокристаллов с переносом заряда, полученных на основе ароматических углеводородов (толуола, антрацена, тетрацена, хризена) и фторзамещенных производных тетрацианохинодиметана (F_xTCNQ , $x = 1, 2, 4$), а также перфторантрахинона (PFAQ). Показано, что молекулы донора и акцептора в сокристаллах образуют чередующиеся стопки, при этом величина переноса заряда в данных системах лежит в интервале 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 (в сокристаллах тетрацен/PFAQ, хризен/ F_2TCNQ) относительная ориентация молекул в стопках определяется $\pi \cdots \pi$ взаимодействиями и соответствует оптимальной для них структуре в стопках «кольцо над связью»;

- в кристаллах, в которых размеры молекул донора меньше, чем размеры молекул акцептора (толуол/ F_xTCNQ ($x = 1, 2, 4$), антрацен/ F_2TCNQ), доминируют латеральные акцептор-акцептор взаимодействия, влияющие на относительную ориентацию компонентов в стопках, при этом кристаллическая структура в таких соединениях 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 электронной плотности, полученной из квантовохимических расчетов, в сокристаллах антрацен/ F_2TCNQ , тетрацен/ F_2TCNQ , хризен/ F_2TCNQ и экспериментальной

электронной плотности, полученной из прецизионного рентгеноструктурного эксперимента, в сокристалле тетрацен/ F_4TCNQ **показано**, что

- направленность латеральных $N...N$ взаимодействий определяется положениями областей накопления деформационной электронной плотности и разрежения деформационной электронной плотности, направленных друг на друга;

- для $\pi... \pi$ взаимодействий области накопления деформационной электронной плотности на эндо- и экзоциклических $C=C$ и $C\equiv N$ связях молекулы акцептора и области разрежения на кольцах молекулы донора направлены друг на друга по типу «ключ-замок».

3. **Показано**, что при взаимодействии фталоцианина марганца(II) с тетрацианохинодимером 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)-пиримидином впервые были получены сокристаллы диаквафталоцианина марганца ($Mn(III)Pc \cdot 2H_2O$) с анион-радикалами тетрацианохинодимеров $TCNQ^{\cdot-}$ и $F_4TCNQ^{\cdot-}$ состава 1:1 за счёт переноса одного электрона. Их супрамолекулярная организация определяется $C-H... \pi$ взаимодействиями, при этом наблюдается близкая к ортогональной взаимная ориентации катионов и анионов;

- при кристаллизации фталоцианина марганца(II) с F_4TCNQ в растворе N -метил-2-пирролидона происходит образование нового 4-(дицианометанидо)тетрафторбензоат дианиона с переносом двух электронов с двух молекул фталоцианина марганца(II) и последовательная кристаллизация комплекса состава 2:1 (фталоцианин : дианион) 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.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

получены результаты фундаментального характера в области дизайна сокристаллов на основе полициклических органических и металл содержащих углеводородов (антрацена, тетрацена, хризена и MnPc) и акцепторов хиноидной структуры (TCNQ, F_xTCNQ (x = 1, 2, 4), PFAQ), касающиеся природы межмолекулярных взаимодействий и взаимосвязи супрамолекулярной организации, межмолекулярных взаимодействий, кристаллической структуры, переноса заряда и физических свойств (оптических, электрохимических, магнитных).

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

полученные в работе результаты исследования могут быть использованы для дизайна новых органических функциональных материалов.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что:

данные получены с применением современных физических и физико-химических методов исследования, в том числе рентгеноструктурного анализа монокристаллов, выполненного на современных приборах при температурах от 100 К до 293 К, и подтверждены низкими значениями факторов расходимости и результатами квантовохимических расчётов, данные интерпретированы в рамках современных теоретических представлений, не противоречат имеющимся литературным данным, опубликованы в рецензируемых профильных и междисциплинарных журналах.

Личный вклад соискателя заключается в анализе литературных данных, в участии 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, в обсуждении полученных результатов, формулировке научных выводов, подготовке публикаций по теме исследования и апробации результатов работы.

В ходе заседания критических замечаний высказано не было. Соискатель аргументированно ответил на все заданные вопросы.

На заседании 29 мая 2024 года диссертационный совет принял решение присудить Ившину Камиллю Анатольевичу ученую степень кандидата химических наук за решение актуальной научной задачи, имеющей важное значение для развития физической химии, а именно: систематизации данных об особенностях межмолекулярных взаимодействий, кристаллической упаковки и величине переноса заряда в донорно-акцепторных сокристаллах на основе делокализованных π -систем.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 20 человек, из них 7 докторов наук по специальности 1.4.4. Физическая химия, участвовавших в заседании, из 24 человек, входящих в состав совета, проголосовали за – 20, против – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель совета

академик

Олег Герольдович Синяшин

Ученый секретарь совета

к.х.н.

Асия Васильевна Торопчина

29.05.2024