

СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 539.21:537.31

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА АНИОН-РАДИКАЛЬНОЙ СОЛИ
(N-CH₃-2-NH₂-5-Cl-Py)(TCNQ)(CH₃CN)© 2020 г. Т. Н. Стародуб^{1,*}, Д. Фенске^{2,3,4}, О. Фур^{3,4}, О. Н. Кажева⁵, В. А. Стародуб^{1,*}¹ Институт химии Университета Яна Кохановского, Кельце, Польша² Институт неорганической химии Технологического института, Карлсруэ, Германия³ Институт нанотехнологии и Карлсруэ нано-микроотделение Технологического института Карлсруэ, Еггенштайн-Леопольдсгафен, Германия⁴ Лен-Институт функциональных материалов Института химии и химической инженерии Университета Сунь-Ят-Сена, Гуанчжоу, Китай⁵ Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

* E-mail: starodub@ujk.edu.pl

Поступила в редакцию 14.03.2019 г.

После доработки 14.03.2019 г.

Принята к публикации 22.05.2019 г.

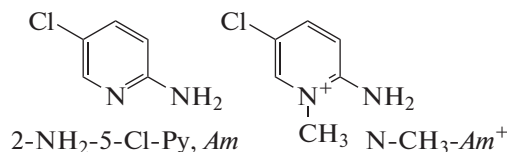
Представлена структура анион-радикальной соли (АРС) 7,7,8,8-тетрацианохинодиметана (TCNQ) с катионом на основе 2-амино-5-хлоро-пиридина (2-NH₂-5-Cl-Py, Am) – (N-CH₃-2-NH₂-5-Cl-Py)(TCNQ)(CH₃CN) (I). В отличие от большинства АРС TCNQ, которые содержат стопки плоских частиц TCNQ, в АРС I содержатся практически изолированные π-димеры (TCNQ)₂²⁻ с необычно коротким межплоскостным расстоянием между анион-радикалами в димере 3.24 Å. В ИК-спектре АРС I проявляются особенности, связанные с вибранным взаимодействием молекулярных колебаний.

DOI: 10.31857/S0023476120020253

ВВЕДЕНИЕ

Создание многофункциональных органических материалов является перспективным направлением современной микро- и наноэлектроники. Для решения этой проблемы перспективно использование анион-радикальной соли (АРС) 7,7,8,8-тетрацианохинодиметана (TCNQ) с катионами, способными к образованию водородных связей с анион-радикалом [1]. Наличие таких связей способствует образованию каналов косвенного магнитного обменного взаимодействия. В [2] была описана АРС (N-Me-2-NH₂-Pz)(TCNQ)₂ (где Pz – пиразин), содержащая катион, способный к образованию водородных связей с анион-радикалом. Однако в этом случае аминогруппа катиона (N-Me-2-NH₂-Pz)⁺ связана не с атомом азота нитрильной группы TCNQ, а с неквадратизованным атомом азота соседнего катиона, что приводит к образованию димеризованного катиона (рис. 1).

В работе описана впервые синтезированная АРС TCNQ с катионом на основе 2-амино-5-хлоропиридина (2-NH₂-5-Cl-Py, Am):



В этом случае можно ожидать образования водородных связей между атомами азота аминогруппы катиона N-CH₃-Am⁺ и анион-радикалами TCNQ^{•-}.

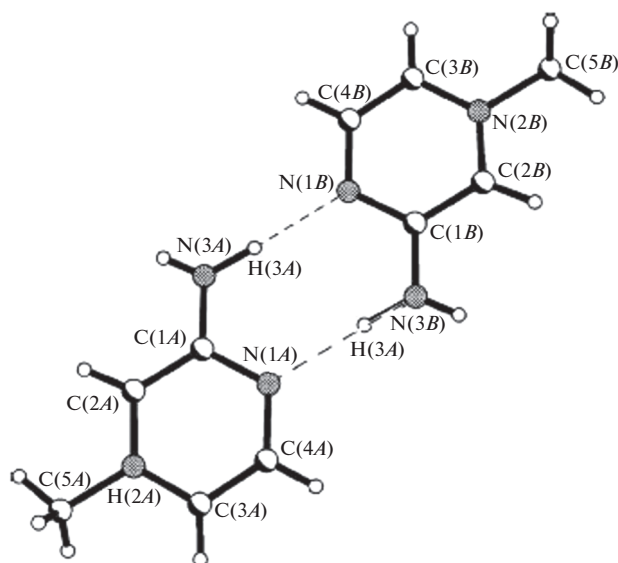


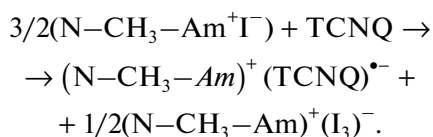
Рис. 1. Димеризованный катион (N-Me-2-NH₂-Pz)₂²⁺ в структуре АРС (N-Me-2-NH₂-Pz)(TCNQ)₂.

Таблица 1. Длины связей (Å) и углы между связями (град)

C11–C5	1.728(2)	C16–C18	1.410(3)
N1–C2	1.357(2)	C16–C17	1.420(2)
N1–C6	1.369(2)	N7–C19	1.135(3)
N1–C1	1.469(3)	C19–C20	1.445(3)
N2–C2	1.326(2)	C2–N1–C6	121.1(2)
C6–C5	1.352(3)	C2–N1–C1	119.5(1)
C5–C4	1.407(3)	C6–N1–C1	119.4(1)
C4–C3	1.356(3)	C5–C6–N1	121.0(2)
C3–C2	1.416(3)	C6–C5–C4	119.5(2)
N3–C14	1.153(2)	C6–C5–C11	120.0(1)
N4–C15	1.150(2)	C4–C5–C11	120.4(1)
N5–C17	1.155(2)	C3–C4–C5	119.4(2)
N6–C18	1.157(3)	C4–C3–C2	120.5(2)
C7–C13	1.413(3)	N2–C2–N1	119.9(2)
C7–C12	1.420(2)	N2–C2–C3	121.6(2)
C7–C8	1.422(2)	N1–C2–C3	118.5(2)
C8–C9	1.357(3)	C13–C7–C12	121.6(2)
C9–C10	1.427(2)	C13–C7–C8	121.2(1)
C10–C16	1.412(2)	C12–C7–C8	117.2(2)
C10–C11	1.417(2)	C9–C8–C7	121.7(2)
C11–C12	1.364(3)	C8–C9–C10	121.1(2)
C13–C14	1.413(3)	C16–C10–C11	121.6(1)
C13–C15	1.422(2)	C16–C10–C9	121.1(2)
C11–C10–C9	117.3(2)	N4–C15–C13	178.5(2)
C12–C11–C10	121.5(2)	C18–C16–C10	120.9(1)
C11–C12–C7	121.2(2)	C18–C16–C17	117.1(2)
C14–C13–C7	122.0(1)	C10–C16–C17	121.8(2)
C14–C13–C15	116.3(2)	N5–C17–C16	178.9(2)
C7–C13–C15	121.6(2)	N6–C18–C16	177.9(2)
N3–C14–C13	179.1(2)	N7–C19–C20	178.9(2)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез и кристаллизация. Амин *Am* растворяли в метил-йодиде и раствор перемешивали на магнитной мешалке до образования осадка иодида $(N-CH_3-Am^+)I^-$. Выход в пересчете на амин – 100%. APC I синтезировали по реакции



Осадок APC отфильтровывали, промывали эфиром и гексаном и сушили в вакууме. Для получения монокристаллов и очистки использовали перекристаллизацию в ацетонитриле. Образуются

темно-фиолетовые иглы длиной до 5 мм. Выход APC составляет 55%.

Элементный анализ APC проводили с использованием анализатора VarioMICRO Superuser. Вычислено, %: C – 62.16, N – 24.16, H – 3.48, Cl – 10.19; найдено, %: C – 62.31, N – 24.21, H – 3.57, Cl – 10.23.

Состав APC определяли спектрофотометрически, как описано в [3]. Он соответствует формуле $(N-CH_3-Am)^+(TCNQ)^{\bullet-}$ (I).

ИК-спектр поглощения таблетированных образцов I регистрировали в интервале от 600 до 4000 cm^{-1} при комнатной температуре на спектрометре Thermo Scientific Nicolet is10 с приставкой Smart MIRacle.

Определение кристаллической и молекулярной структуры. Рентгеноструктурное исследование I проведено на дифрактометре StadiVari при 180 K (CuK_{α} -излучение). Для эмпирической коррекции поглощения экспериментальных интенсивностей использовали STOE X-Red32, коррекции поглощения с помощью гауссовской интеграции, подобной P. Coppens, “The Evaluation of Absorption and Extinction in Single-Crystal Structure Analysis”, опубликованной в [4]. Вычисление интенсивностей отражения, также как и сферические коррекции поглощения, провели с использованием STOE LANA [5]. Кристаллическая структура решена прямыми методами и последующими фурье-синтезами по программе SHELXS-97 [6] и уточнена методом наименьших квадратов по программе SHELXL-97 в анизотропном полноматричном приближении для всех неводородных атомов [7].

Основные кристаллографические и экспериментальные данные: $C_{20}H_{15}ClN_7$, $M = 388.84$, моноклинный, $P2_1/c$, $a = 9.2556(4)$, $b = 16.8791(6)$, $c = 13.0972(5)$ Å, $\beta = 106.804(3)^\circ$, $V = 1958.7(1)$ Å³, $Z = 4$, $D_{\text{выч}} = 1.32$ г·см⁻³, $\mu = 1.891$ мм⁻¹, $2\theta_{\text{max}} = 137.02^\circ$, общее число отражений 7945, независимых отражений 3004, 314 уточняемых параметров, диапазон h, k, l : $-10 \rightarrow h \rightarrow 10$, $-19 \rightarrow k \rightarrow 12$, $-14 \rightarrow l \rightarrow 15$, $R = 0.046$ для 2691 отражений с $[F_0 > 4\sigma(F_0)]$. Длины связей и валентные углы приведены в табл. 1.

Кристаллографические данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 1850699) и могут быть получены через www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving (CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ, UK; факс: +44 1223 336 033; deposit@ccdc.cam.ac.uk).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кристаллическая структура APC I образована анион-радикалом $TCNQ^{\bullet-}$, катионом $(N-CH_3-2-NH_2-5-Cl-Py)^+$ и молекулой рас-

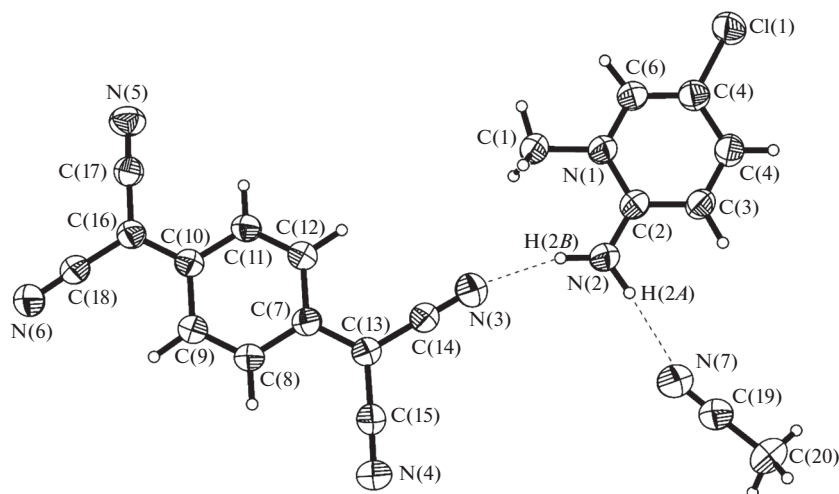


Рис. 2. Структура и водородные связи между анион-радикалом, катионом и молекулой ацетонитрила в I (эллипсоиды тепловых колебаний показаны с 50%-ным уровнем вероятности).

творителя — ацетонитрила, расположенными в общих позициях элементарной ячейки. Особенность кристаллической структуры — наличие межмолекулярного бифуркационного Н-взаимодействия с участием аминогруппы катиона со следующими параметрами: $N2 \cdots N3 = 2.899(3)$, $N3 \cdots H2B = 2.04(2)$ Å, $N2-H2B \cdots N3 = 163(2)^\circ$, $N2 \cdots N7 = 3.009(3)$, $N7 \cdots H2A = 2.12(2)$ Å, $N2-H2A \cdots N7 = 173(2)^\circ$ (сумма Ван-дер-Ваальсовых радиусов: $N \cdots N = 3.10$, $N \cdots H = 2.75$ Å [8]) (рис. 2). Геометрия анион-радикала и катиона максимально близка к плоской: максимальное отклонение атомов от соответствующей средней плоскости, проведенной через все неводородные атомы молекулы, равны 0.07 Å (атом N3) и 0.01 Å (атом C11) соответственно.

Вероятно, можно говорить о наличии существенного супрамолекулярного сопряжения катиона с анион-радикалом — максимальное отклонение неводородных атомов от средней плоскости, проведенной через все неводородные атомы катиона и анион-радикала, не превышает 0.27 Å (атом C1), и двугранный угол между плоскостями этих частиц равен 172.3° .

На основании молекулярной структуры частиц TCNQ можно определить их заряд [9, 10]. Он находится в пределах 0.91–0.95 электрон/молекулу. Это означает отсутствие заметного переноса заряда от анион-радикала к катиону $(N-CH_3-2-NH_2-5-Cl-Py)^+$ — супрамолекулярное сопряжение между ними проявляется лишь в понижении локальной симметрии анион-радикала.

Молекулы в структуре I организованы в слои (рис. 3). В структуре можно выделить смешанные стопки, образованные катионами и π -димерами анион-радикалов, между стопками располагают-

ся молекулы растворителя (рис. 3). Межплоскостное расстояние в димерах равно 3.24 Å, диэдральный угол по условиям симметрии равен 0° (рис. 4). Заметим, что межплоскостное расстояние в димере такое же, как и в низкотемпературной фазе APC $K^+(TCNQ)^{\bullet-}$, где, однако, причиной димеризации является Пайерлсовская неустойчивость стопок TCNQ [11].

Примечательно наличие в структуре I необычных π -димеров $(TCNQ)_2^{2-}$ — в большинстве известных APC TCNQ такие димеры образуются из анион-радикала и нейтральной молекулы — $(TCNQ_2)^{\bullet-}$, или образуются σ -димеры с необычайно длинными связями C—C $[(TCNQ-TCNQ)^{2-}]$ [1]. Как видно из рис. 3, π -димеры $(TCNQ)_2^{2-}$ связаны в бесконечные цепочки за счет супрамолекулярных связей с катионами $(N-CH_3-2-NH_2-5-Cl-Py)^+$. Подобные структуры, необычные для APC TCNQ, были найдены в APC $[Mn(phen)_3](TCNQ)_2 \cdot H_2O$ [12], где π -димеры $(TCNQ)_2^{2-}$ связаны между собой посредством катионов $[Mn(phen)_3]^{2+}$. Наличие супрамолекулярных контактов обуславливает антиферромагнетизм этой APC [13].

Супрамолекулярные контакты приводят к понижению локальной симметрии TCNQ от D_{2h} до C_{2h} . Это отражается в различии длин связей C13—C14, C16—C18 (связанных инверсно друг с другом) и, соответственно, длин связей C13—C15, C16—C17 (табл. 1), а также в укорочении длин связей цианогрупп, образующих водородные связи с аминогруппами катиона $(N-CH_3-2-NH_2-5-Cl-Py)^+$.

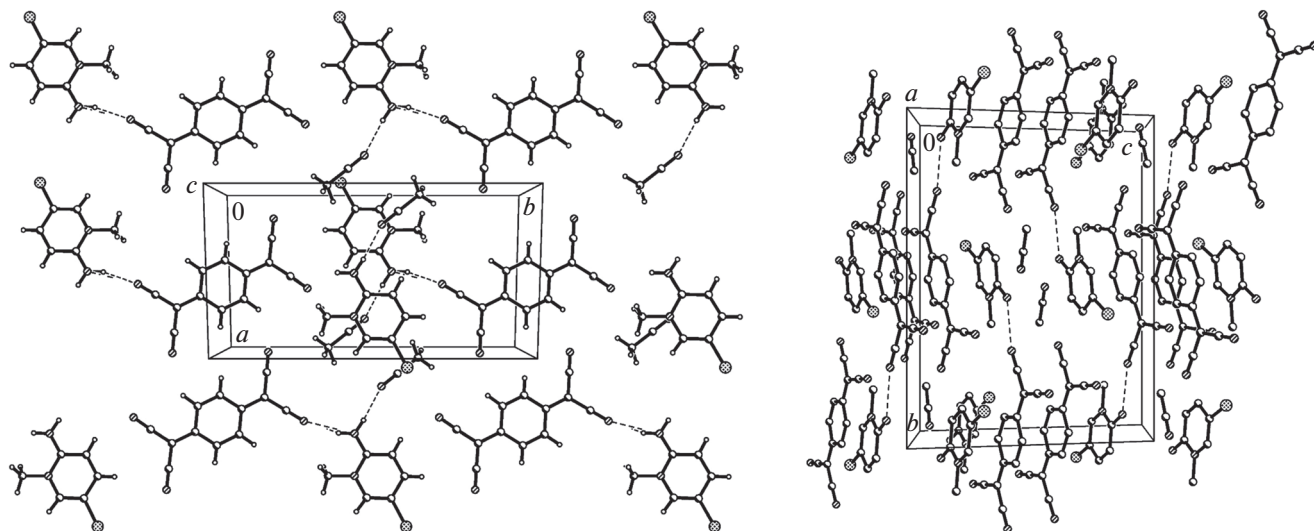


Рис. 3. Фрагменты кристаллической структуры I.

Теоретико-групповой анализ позволяет классифицировать 54 нормальных колебания молекулы TCNQ по неприводимым представлениям группы D_{2h} следующим образом:

$$\Gamma_{54} = 10A_g(\text{КР}) \oplus 9B_{1g}(\text{КР}) \oplus 5B_{2g}(\text{КР}) \oplus 3B_{3g}(\text{КР}) \oplus 4A_u(\text{Неакт.}) \oplus 5B_{1u}(\text{ИК}) \oplus 9B_{2u}(\text{ИК}) \oplus 9B_{3u}(\text{ИК}),$$

где КР – колебание активно в спектре комбинационного рассеяния, Неакт. – неактивно ни в спектре КР, ни в ИК-спектре, ИК – колебание активно в ИК-спектре. Таким образом, в ИК-спектре проявляется 23 колебания, антисимметричные по отношению к инверсии, а в спектре КР – 27 колебаний, симметричных по отношению к инверсии. При понижении симметрии до C_{2h} центр инверсии сохраняется, поэтому сохраняется правило альтернативного запрета. Нор-

мальные колебания молекулы TCNQ классифицируются по неприводимым представлениям группы C_{2h} следующим образом:

$$\Gamma_{54} = 19A_g(\text{КР}) \oplus 9A_u(\text{ИК}) \oplus 8B_g(\text{КР}) \oplus 18B_u(\text{ИК}).$$

В этом случае спектры ИК и КР содержат одинаковое количество линий – 27 в спектре КР соответствует колебаниям, симметричным по отношению к инверсии, и 27 в ИК-спектре – колебаниям, антисимметричным по отношению к инверсии. ИК-спектр АРС I представлен на рис. 5. Линии при 2157 см^{-1} (валентные колебания $\nu(\text{CN})$ цианогрупп) и при 833 см^{-1} (деформационные неплоские колебания связей С–Н) характерны для анион-радикала $\text{TCNQ}^{\bullet-}$ [14, 15].

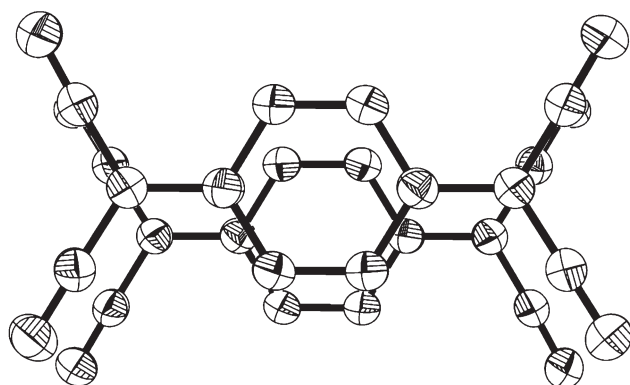


Рис. 4. Перекрывание анион-радикалов $\text{TCNQ}^{\bullet-}$ в димере (атомы водорода не показаны для наглядности).

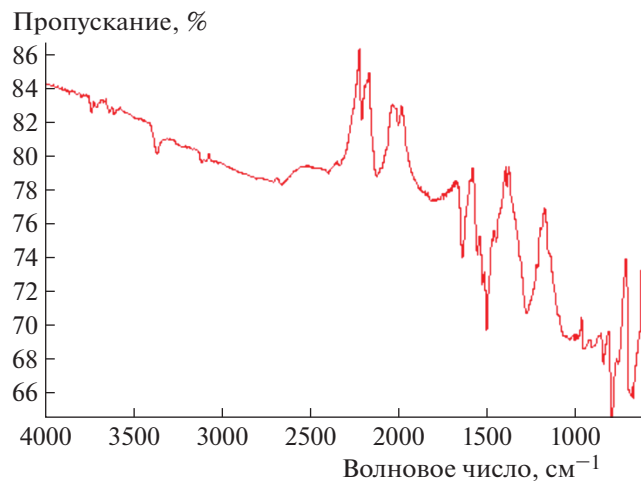


Рис. 5. ИК-спектр АРС I.

Линии колебательной структуры проявляются на фоне непрерывного поглощения, что характерно для проводящих АРС TCNQ [1, 16]. Кроме того, как видно из рис. 4, проявляется уширение линий при 2157, 1494, 1266 и в области 700–1050 см⁻¹. Поскольку структура АРС I не содержит стопок молекул TCNQ, такие особенности ИК-спектра можно объяснить так называемым вибронным взаимодействием в π-димере (взаимодействием π-электронных возбуждений с внутримолекулярными колебаниями частиц TCNQ) [17].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Starodub V.A., Starodub T.N. // Russ. Chem. Rev. 2014. V. 83. P. 391.
2. Kazheva O.N., Ziolkovskiy D.V., Alexandrov G.G. et al. // Synth. Metals. 2006. V. 156. P. 1010.
3. Ziolkovsky D.V., Kravchenko A.V., Starodub V.A. et al. // Funct. Mater. 2005. V. 12. P. 577.
4. Crystallographic Computing / Ed. Ahmed F.R. Copenhagen: Munksgaard. 1970. 255 p.
5. Koziskova J., Hahn F., Richter J., Kožíšek J. // Acta Chimica Slovaca. 2016. V. 9. P. 136.
6. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. A. 2008. V. 64. P. 112.
7. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. C. 2015. V. 71. P. 3.
8. Batsanov S.S. // Inorg. Mater. 2001. V. 37. P. 871.
9. Flandrois S., Chasseau D. // Acta Cryst. B. 1977. V. 33. P. 2744.
10. Krygowski T.M., Anulewicz R., Kruszewski J. // Acta Cryst. B. 1983. V. 39. P. 732.
11. Konno M., Ishii T., Saito Y. // Acta Cryst. B. 1977. V. 33. P. 763.
12. Vasylets G., Starodub V.A., Potočňák I. et al. // Synt. Metals. 2014. V. 189. P. 86.
13. Šoltésová D., Vasylets G., Čížmár E. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 2016. V. 99. P. 182.
14. Lunelli B., Pecile C. // J. Chem. Phys. 1970. V. 52. P. 2375.
15. Khatkale M.S., Devlin J.P. // J. Chem. Phys. 1979. V. 70. P. 1851.
16. Pukacki W., Pawlak M., Graja A. et al. // Inorg. Chem. 1987. V. 26. P. 1328.
17. Duke C.B., Lipari N.O., Pietronero L. // Chem. Phys. Lett. 1975. V. 30. P. 415.