КРИСТАЛЛОГРАФИЯ, 2021, том 66, № 3, с. 412-416

_____ СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ __ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 539.21:537.31

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА АНИОН-РАДИКАЛЬНОЙ СОЛИ 7,7,8,8-ТЕТРАЦИАНОХИНОДИМЕТАНА С КАТИОНОМ N-МЕТИЛ-2,2'-ДИПИРИДИЛА

© 2021 г. Т. Н. Стародуб^{1,*}, Д. Фенске^{2,3,4}, О. Фур^{3,4}, С. Мишкевич¹, О. Н. Кажева⁵, В. А. Стародуб¹

¹ Институт химии Университета им. Яна Кохановского, Кельце, Польша ² Институт неорганической химии Технологического института, Карлсруэ, Германия ³ Институт нанотехнологии и Карлсруэ наномикроотделение Технологического института Карлсруэ, Еггениттайн-Деопольдсгафен, Германия ⁴ Лен-институт функциональных материалов Института химии и химической инженерии Университета Сень-Ят-Сена, Гуанчжоу, Китай ⁵ Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия *E-mail: tstarodub@ujk.edu.pl Поступила в редакцию 02.06.2020 г.

После доработки 02.06.2020 г. Принята к публикации 22.07.2020 г.

Синтезирована анион-радикальная соль 7,7,8,8-тетрацианохинодиметана с катионом N-метил-2,2'-дипиридила. Методами электронной спектроскопии и элементного анализа установлен ее состав. Методом рентгеноструктурного анализа определена кристаллическая и молекулярная структура соли. Соль содержит однородные стопки частиц 7,7,8,8-тетрацианохинодиметана, что является необходимым условием высокой электрической проводимости. В ИК-спектре соли наблюдаются особенности, характерные для органических металлов – непрерывное поглощение (электронный континуум) и проявление электронно-фононного взаимодействия. Это позволяет отнести данную соль к органическим металлам.

DOI: 10.31857/S0023476121030267

введение

Анион-радикальные соли (**APC**) на основе 7,7,8,8-тетрацианохинодиметана (**TCNQ**) вызывают большой интерес с конца 60-х годов прошлого столетия, когда на основе **TCNQ** были получены первые органические металлы [1, 2]. После открытия органических металлов, а затем и сверхпроводников на основе катион-радикальных солей [2] интерес к APC на основе **TCNQ** ослабел, однако во второй половине 80-х годов прошлого столетия он вновь возник и с тех пор не ослабевает. Это связано прежде всего с открытием плавких проводящих органических проводников на их основе.

Исследования магнитных свойств APC на основе TCNQ привели к открытию магнитоупорядоченных структур — ферро- и антиферромагнитных [3, 4]. Использование в качестве противоионов органических катионов, содержащих в своем составе более одного донорного атома, привело к открытию квазидвумерных органических проводников на основе APC [5]. Наличие в составе катиона некватернизованных донорных атомов создает возможность косвенного магнитного обмена между спинами анион-радикалов соседних стопок, что было продемонстрировано на примере APC TCNQ с катионами на основе пиразина [6–8].

С целью расширения подобных исследований было проведено исследование APC TCNQ с катионом N-метил-2,2'-дипиридила:



Комплексы 2,2'-дипиридила проявляют свойства антиоксидантов, а также антибактериальные и антигрибковые свойства [9]. На основе *Dipy* могут быть сконструированы эффективные биосенсоры для обнаружения патогенной биофлоры в продуктах питания [10]. Поэтому APC TCNQ с катионами на основе *Dipy* могут найти применение в биотехнологии.

В работе описано получение монокристаллов APC (N-*Me*-*Dipy*)(TCNQ)₂ (1), их кристаллическая и молекулярная структура, а также данные, полученные на основе ИК-спектров.

Связь	Длина, Å	Связь	Длина, Å
N1-C1	1.367(5)	C27–C33	1.404(5)
N1-C5	1.363(4)	C28-C29	1.356(4)
N1-C11	1.490(5)	C30-C31	1.430(6)
N2-C6	1.356(4)	C30-C32	1.424(6)
N2-C10	1.338(5)	C33–C34	1.420(6)
C1-C2	1.358(5)	C33–C35	1.421(5)
C2-C3	1.374(6)	N3-C19	1.142(5)
C3–C4	1.373(5)	N4-C20	1.146(5)
C4–C5	1.381(5)	N5-C22	1.154(5)
C5-C6	1.483(5)	N6-C23	1.139(5)
C6-C7	1.383(5)	C12-C13	1.445(5)
C7–C8	1.381(5)	C12–C17	1.439(5)
C8–C9	1.367(6)	C12-C18	1.390(5)
C9-C10	1.379(5)	C13–C14	1.347(5)
N7-C31	1.142(5)	C14–C15	1.438(5)
N8-C32	1.150(5)	C15-C16	1.435(5)
N9-C34	1.149(5)	C15-C21	1.389(5)
N10-C35	1.150(5)	C16-C17	1.345(4)
C24–C25	1.435(5)	C18-C19	1.436(6)
C24–C29	1.429(5)	C18-C20	1.436(6)
C24-C30	1.398(5)	C21-C22	1.427(6)
C25-C26	1.350(5)	C21-C23	1.431(5)
C26-C27	1.431(5)	N11-C36	1.138(6)
C27-C28	1.425(5)	C36–C37	1.450(6)

Таблица 1. Длины связей в структуре 1

Таблица 2. Валентные углы в структуре 1

Связь	Угол, град	Связь	Угол, град
C1-N1-C11	116.3(3)	C32-C30-C31	117.04(3)
C5-N1-C1	120.7(3)	N7-C31-C30	178.3(5)
C5-N1-C11	123.0(3)	N8-C32-C30	178.6(5)
C10-N2-C6	116.3(4)	C27-C33-C34	122.0(4)
C2-C1-N1	120.6(4)	C27-C33-C35	122.6(4)
C1-C2-C3	120.1(4)	C34–C33–C35	115.3(3)
C4–C3–C2	118.7(4)	N9-C34-C33	178.5(5)
C3–C4–C5	121.5(3)	N10-C35-C33	177.7(5)
N1-C5-C4	118.3(3)	C17-C12-C13	117.6(3)
N1-C5-C6	122.1(3)	C18-C12-C13	120.9(3)
C4-C5-C6	119.6(3)	C18-C12-C17	121.4(3)
N2-C6-C5	112.9(3)	C14-C13-C12	120.9(3)
N2-C6-C7	122.8(3)	C13-C14-C15	121.2(3)
C7-C6-C5	124.0(3)	C16-C15-C14	117.9(3)
C8-C7-C6	118.8(4)	C21-C15-C14	120.9(3)
C9-C8-C7	119.5(4)	C21-C15-16	121.2(3)
C8-C9-C10	118.2(4)	C17-C16-C15	121.2(3)
N2-C10-C9	124.4(4)	C16-C17-C12	121.2(3)
C29-C24-C25	117.4(3)	C12-C18-C19	121.9(4)
C30-C24-C25	121.2(4)	C12-C18-C20	121.6(4)
C30-C24-C29	121.4(3)	C19-C18-C20	116.5(3)
C26-C25-C24	121.2(3)	N3-C19-C18	179.3(4)
C25-C26-C27	121.3(3)	N4-C20-C18	179.6(5)
C28-C27-C26	117.6(3)	C15-C21-C22	122.4(4)
C33-C27-C26	121.1(3)	C15-C21-C23	123.0(3)
C33-C27-C28	121.3(3)	C22-C21-C23	114.6(3)
C29-C28-C27	121.3(3)	N5-C22-C21	177.4(4)
C28-C29-C24	121.2(3)	N6-C23-C21	177.3(4)
C24-C30-C31	121.6(4)	N11-C36-C37	178.7(6)
C24-C30-C32	121.4(4)		

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

7,7,8,8-тетрацианохинодиметан, 2,2'-дипиридил, хлористый метил и йодид лития фирмы Aldrich использовали без дополнительной очистки. Соль LiTCNQ синтезировали в ацетонитриле, реакцию кватернизации дипиридила проводили также в ацетонитриле.

Для синтеза АРС использовали реакцию

 $N-Me-Dipy^+Br^- + LiTCNQ + TCNQ \rightarrow$

 \rightarrow (N-*Me*-*Dipy*)(TCNQ)₂ \downarrow + LiBr.

Кристаллы 1 отфильтровывали, промывали диэтиловым эфиром и сушили на воздухе. Состав АРС был установлен спектрофотометрически по методике [11]. Он был подтвержден элементным анализом. Найдено: С 71.53, Н 3.74, N 24.91 мас. %. Получена химическая формула $C_{37}H_{22}N_{11}$. Вычислено: С 71.60, Н 3.57, N 24.82 мас. %.

Для определения структуры синтезированной APC использовали дифрактометр Stoe StadiVari. Съемку проводили при температуре 140.15 К. Для решения структуры использовали программы Olex2 [12] и ShelXT [13]. Уточнение проводили

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 66 № 3 2021

методом наименьших квадратов по программе ShelXL [13].

Основные кристаллографические параметры $C_{37}H_{22}N_{11}$ (M = 620.65 г/моль): ромбическая пр. гр. $P2_12_12_1$ (\mathbb{N}_{2} 19), a = 7.5644(4), b = 12.7028(7), c = 31.7026(15) Å, V = 3046.3(3) Å³, Z = 4, T = 140.15 K, μ (Ga K_{α}) = = 0.442 мм⁻¹, $D_{\text{выч}} = 1.353$ г/см³, 20772 измеренных отражений ($6.522^{\circ} \le 2\theta \le 119.978^{\circ}$), 6779 независимых отражений ($R_{int} = 0.0514$, $R_{\text{sigma}} = 0.0790$), которые были использованы во всех расчетах. Финальные значения: $R_1 = 0.0477$ ($I > 2\sigma(I)$) и $wR_2 = 0.1272$ (по всем данным).

Длины связей и валентные углы приведены в табл. 1 и 2, на рис. 1 представлена структура соединения 1 с нумерацией атомов. Кристаллогра-



Рис. 1. Строение анион-радикалов (*A* и *B*), катиона и молекулы ацетонитрила в структуре **1**, эллипсоиды изображены с вероятностью 30%.

фические данные депонированы в Кембриджский банк структурных данных (ССDС № 2006758) и могут быть получены через www.ccdc.cam.uk.conts/retrieving (ССDС, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ, UK; факс: +44 1223 336 033; deposit@ccdc.cam.ac.uk).

ИК-спектры получали на приборе Nicoletis 10 (Thermo Scientific) с приставкой SmartMIRacle в



Рис. 2. ИК-спектр АРС 1.

интервале 600-4000 см⁻¹. На рис. 2 представлен ИК-спектр соли **1**.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кристаллическая структура АРС 1 образована двумя анион-радикалами $TCNQ^{-\bullet}$ (*A* и *B*), катионом N-метил-2,2'-дипиридила и молекулой растворителя, расположенными в общих позициях элементарной ячейки (рис. 3). Геометрия катиона отклоняется от планарной, что, видимо, обусловлено стерическим эффектом метильной группы двугранный угол между плоскостями *N*-циклов равен 41.3°. Анион-радикалы ТСОО-• характеризуются планарным строением – максимальный выход всех атомов, кроме атомов водорода, из их усредненных плоскостей не превышает 0.06 и 0.03 Å (атомы N(3) и N(9) соответственно). Соль характеризуется слоистой кристаллической структурой, в которой вдоль оси с происходит чередование слоев, образованных катионами и молекулами растворителя, со слоями анион-радикалов TCNQ^{-•} (рис. 3). Анион-радикалы образуют стопки (рис. 4), в которых чередуются в последовательности А...В...А...В. Расстояние между усредненными плоскостями анион-радикалов в стопке составляет 3.19 Å, двугранные углы между этими плоскостями равны 179.9°. Соседние стопки в слое сдвинуты друг относительно друга вдоль

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 66 № 3 2021



Рис. 3. Фрагменты кристаллической структуры АРС **1** (атомы водорода не показаны).

длинной оси анион-радикала примерно на половину его длины, а стопки из слоев, разделенных катионами, еще различаются углом наклона катион-радикалов в стопке (рис. 4).

На основании химической формулы 1 можно сделать вывод, что усредненная величина заряда на частицах $TCNQ^{-q}$ равна -0.5 или -1.0 на две формульные единицы TCNQ. Учитывая наличие в структуре APC 1 двух кристаллографически неэквивалентных частиц TCNQ, заряды на них можно оценить на основании предложенного Кистенмахером соотношения:

$$q = -41.67[c/(b+d)] + 19.83,$$

где параметры c, b и d — длины соответствующих связей (схема 1) [14, 15]:



Схема 1. Параметры, используемые в формуле Кистенмахера.

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 66 № 3 2021



Рис. 4. Чередование анион-радикалов в стопке 1 (атомы водорода не показаны).

Используя данные табл. 1, находим для двух типов частиц TCNQ следующие заряды: -0.55 и -0.32. Учитывая приближенность метода, эти величины можно считать удовлетворительными; в кристаллах APC существует слабое альтернирование заряда частиц TCNQ.

Как известно [1, 2], в ИК-спектрах проводящих АРС ТСNQ проявляются особенности, обусловленные электронно-фононным взаимодействием. В частности, проявляется непрерывное поглощение, начало которого соответствует ширине запрещенной зоны, и на его фоне проявляются линии полносимметричных колебаний (эти линии в отсутствие такого взаимодействия запрещены в ИК-спектрах).

Как видно из рис. 2, в спектре АРС 1 наблюдается непрерывное поглощение во всем исследованном интервале волновых чисел, линии в области 900-1400, 1800-2100 см⁻¹ сильно уширены. Эти особенности характерны для высокопроводящих APC TCNQ и обусловлены электроннофононным взаимодействием [1, 2]. Следствием этого взаимодействия является "возгорание" запрещенных правилами отбора полносимметричных колебаний TCNQ и их значительное уширение. Они проявляются на фоне электронного континуума, начало которого определяется шириной запрещенной зоны. Это позволяет сделать вывод, что данная АРС является органическим металлом либо узкозонным полупроводником. Ширина запрешенной зоны ограничена соотношением [2]:

$\Delta \leq h v_0$,

где Δ — ширина запрещенной зоны, v_0 — начало непрерывного поглощения. В данном случае получаем оценку: $\Delta \le 0.07$ эВ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированная в работе APC содержит изолированные стопки анион-радикалов TCNQ, в которых наблюдается слабое альтернирование заряда. Структура и строение APC благоприятствуют образованию проводящего состояния соли. Это подтверждают ИК-спектры соли: непрерывное поглощение в спектре позволяет отнести данную АРС к органическим металлам либо к узкозонным полупроводникам (ширина запрещенной зоны не превышает 0.07 эВ).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Стародуб В.А., Стародуб Т.Н. // Успехи химии. 2014. Т. 83. № 5. С. 391.
- 2. Стародуб В.А., Стародуб Т.Н., Кажева О.Н., Брегадзе В.И. Материалы современной электроники и спинтроники. М.: Физматлит, 2018. 424 с.
- Ueda K., Sugimoto T., Endo S. et al. // Chem. Phys. Lett. 1996. V. 261. P. 295.
- https://doi.org/10.1016/0009-2614(96)00982-7
- Sugimoto T., Ueda K., Tsujii M. et al. // Chem. Phys. Lett. 1996. V. 249. P. 304. https://doi.org/10.1016/0009-2614(95)01418-7
- 5. Ziolkovsky D.V., Kravchenko A.V., Starodub V.A. et al. // Funct. Mater. 2005. V. 12. P. 577.
- 6. Ziolkovskiy D.V., Kazheva O.N., Shilov G.V. et al. // Funct. Mater. 2006. V. 13. P. 119.
- Barszcz B., Graja A., Ziolkovskiy D.V., Starodub V.A. // Synth. Met. 2008. V. 158. P. 246. https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2008.01.010

- Radvakova A., Ziolkovskiy D.V., Cheranovskii V.O. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 2009. V. 70. P. 1471. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2009.09.004
- 9. *Piotrowska A., Drzeźdźon J., Jacewicz D., Chmurzyński L. //* Wiadomości Chemiczne. 2017. V. 71. P. 220. http://www.dbc.wroc.pl/dlibra/docmetadata?id=36712&from=publication
- Tichoniuk M., Ligaj M., Filipiak M. // Sensors. 2008. V. 8. P. 2118. https://doi.org/10.3390/s8042118
- Starodub V.A., Gluzman E.M., Kaftanova Yu.A., Olejniczak J. // Theor. Experim. Chem. 1997. V. 33. № 2. P. 95. https://doi.org/10.1007/BF02765953
- Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339. https://doi.org/10.1107/S0021889808042726
- 13. *Sheldrick G.M.* // Acta Cryst. A. 2015. V. 71. P. 3. https://doi.org/10.1107/S2053273314026370
- Üngör Ö., Phan H., Sang Choi E. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2020. V. 497. P. 165984. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165984
- Kistenmacher Th.J., Emge Th.J., Bloch A.N., Cowan D.O. // Acta Cryst. B. 1982. V. 38. P. 1193. https://doi.org/10.1107/S0567740882005275