

СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ  
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 539.21:537.31

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА АНИОН-РАДИКАЛЬНЫХ СОЛЕЙ  
7,7,8,8-ТЕТРАЦИАНОХИНОДИМЕТАНА С КАТИОНАМИ  
N-КСИЛИЛ-ПИРИДИНИЯ И N-КСИЛИЛ-ИЗОХИНОЛИНИЯ© 2022 г. Т. Н. Стародуб<sup>1,\*</sup>, Д. Фенске<sup>2,3,4</sup>, О. Фур<sup>2,3</sup>, В. О. Ярошенко<sup>5,6</sup>, Д. Степень<sup>1</sup><sup>1</sup> Институт химии университета Яна Кохановского, Кельце, Польша<sup>2</sup> Институт неорганической химии Технологического института, Карлсруэ, Германия<sup>3</sup> Институт нанотехнологии и Карлсруэ наномикроотделение Технологического института Карлсруэ, Еггенштайн–Деопольдсгафен, Германия<sup>4</sup> Лен-институт функциональных материалов Института химии и химической инженерии Университета Сень-Ят-Сена, Гуанчжоу, Китай<sup>5</sup> Институт химии университета в Хельсинки, Хельсинки, Финляндия<sup>6</sup> Кафедра химии, факультет естественных наук, университет Матейя Беля, Банска-Бистрица, Словакия

\*E-mail: tstarodub@ujk.edu.pl

Поступила в редакцию 02.09.2021 г.

После доработки 30.09.2021 г.

Принята к публикации 05.10.2021 г.

Синтезированы новые анион-радикальные соли 7,7,8,8-тетрацианохинодиметана (TCNQ) с катионами N-ксилил-пиридиния и N-ксилил-изохинолиния сложного состава: (N-Ху-Ру)(TCNQ)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN) (**1**) и (N-Ху-иQn)(TCNQ)<sub>2</sub> (**2**). Методом рентгеноструктурного анализа определены кристаллическая и молекулярная структура **1** и **2**. Соли кристаллизуются в разных сингониях: структура (N-Ху-Ру)(TCNQ)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN) относится к ромбической системе, структура (N-Ху-иQn)(TCNQ)<sub>2</sub> – к триклинной. В кристаллах соли **1** наблюдаются димеризованные стопки анион-радикалов типа *ABAB*, в структуре **2** стопки тетрамеризованы. Подобное структурное искажение не способствует высокой электропроводности, что подтверждается данными ИК-спектров: спектры солей **1** и **2** не содержат особенностей, присущих высокопроводящим солям TCNQ, отсутствуют непрерывное поглощение и аномальное уширение линий. Причиной этого может быть неустойчивость Пайерлса, в результате которой происходит димеризация стопок в кристаллах соли **1** и тетрамеризация стопок в кристаллах соли **2**.

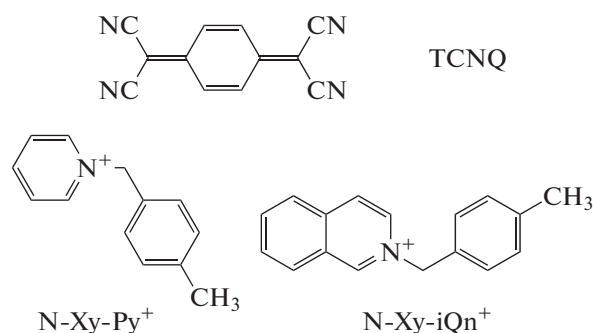
DOI: 10.31857/S0023476122030201

## ВВЕДЕНИЕ

Анион-радикальные соли (АРС) 7,7,8,8-тетрацианохинодиметана (TCNQ) представляют большой интерес вследствие их необычных физических свойств [1, 2]. Эти АРС находят применение как проводящие материалы, способные плавиться без разложения [1, 3], магнитно-упорядоченные структуры (включая спиновые лестницы) [1, 4], материалы для производства полевых транзисторов [1, 5], фотодиодов и других устройств микро- и нанoeлектроники [1, 2]. Структура и природа катиона существенно влияют на физические свойства АРС TCNQ, поэтому изучение этого влияния представляется очень важным.

В работе представлены результаты исследования структурных и оптических свойств АРС TCNQ с катионами на основе пиридина и изохинолина, которые становятся существенно неплюскими при введении соответствующих ради-

калов. Для синтеза новых АРС TCNQ были использованы катионы N-ксилил-пиридиния и N-ксилил-изохинолиния:



Данный выбор обусловлен тем, что катионы на основе пиридина и изохинолина кроме применения в качестве материалов современной элект-

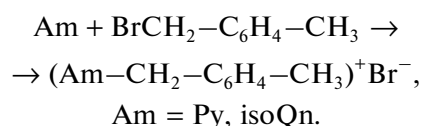
**Таблица 1.** Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структур APC (N-Xy-Py)(TCNQ)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN) (**1**) и (N-Xy-iQn)(TCNQ)<sub>2</sub> (**2**)

Соединение	<b>1</b>	<b>2</b>
Брутто-формула	C <sub>39</sub> H <sub>25</sub> N <sub>10</sub>	C <sub>41</sub> H <sub>24</sub> N <sub>9</sub>
Система, пр. гр., Z	Ромбическая, P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> , 4	Триклинная, P $\bar{1}$ , 2
T, К	180(1)	180(1)
a, b, c, Å	7.8195(2), 12.6842(5), 32.2214(12)	7.6614(2), 14.5310(4), 15.9062(4)
α, β, γ, град	90, 90, 90	112.300(2), 91.603(2), 91.492(2)
V, Å <sup>3</sup>	3195.85(19)	1636.43(8)
D <sub>выч</sub> , г/см <sup>3</sup>	1.317	1.304
λ, мм <sup>-1</sup>	0.083	0.413
Излучение; λ, Å	MoK <sub>α</sub> ; 0.71073	GaK <sub>α</sub> ; 1.34143
Дифрактометр	Stoe StadiVari Eulerian	
Размер кристаллов, мм	0.38 × 0.1 × 0.03	0.36 × 0.34 × 0.05
T <sub>min</sub> , T <sub>max</sub>	0.326, 0.995	0.078, 0.924
Число отражений: измеренных/независимых, R <sub>int</sub> /c I > 2σ(I)	16428/7860, 0.019/6325	22109/7749, 0.016/6479
Число параметров	444	547
R(F <sup>2</sup> )/wR(F <sup>2</sup> )	0.040/0.104	0.035/0.110
S	1.030	1.100
Δρ <sub>min</sub> /Δρ <sub>max</sub> , э·Å <sup>-3</sup>	-0.154/0.230	-0.203/0.221
Программы	SHELXL [12], OLEX2 [13]	

троники и спинтроники [2] имеют очень большое биологическое значение. Органические комплексы с катионами на основе пиридина характеризуются антиоксидантными, антигрибковыми и антибактерицидными свойствами [6]. Катионы на основе изохинолина могут найти применение в медицине, например при количественном определении антибиотиков, замедляющих развитие грамположительных и грамотрицательных бактерий, отвечающих за кожные заболевания [7], а также в био- и нанотехнологии, например при количественном определении алифатических и ароматических аминов в воде, которое важно, поскольку амины — очень токсические соединения [8, 9].

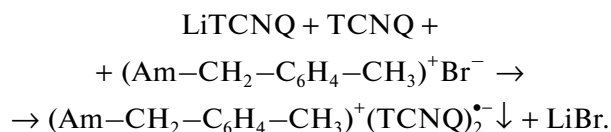
#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали TCNQ фирмы Aldrich, который дополнительно был очищен при перекристаллизации. Соли (N-Xy-Py)<sup>+</sup>Br<sup>-</sup> и (N-Xy-iQn)<sup>+</sup>Br<sup>-</sup> синтезировали по реакции



Соответствующий алкил-бромид (0.2 моль) добавляли по каплям к раствору соответствующего амина (0.1 моль) в ацетоне (200 мл). Смесь перемешивали в атмосфере аргона в течение двух-трех дней (полноту кватернизации контролировали методом бумажной хроматографии). По завершении реакции образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали ацетоном и сушили в вакууме при комнатной температуре (нагревание приводит к разложению). Полученные соли использовали без дальнейшей очистки.

APC **1** и **2** синтезировали согласно реакции



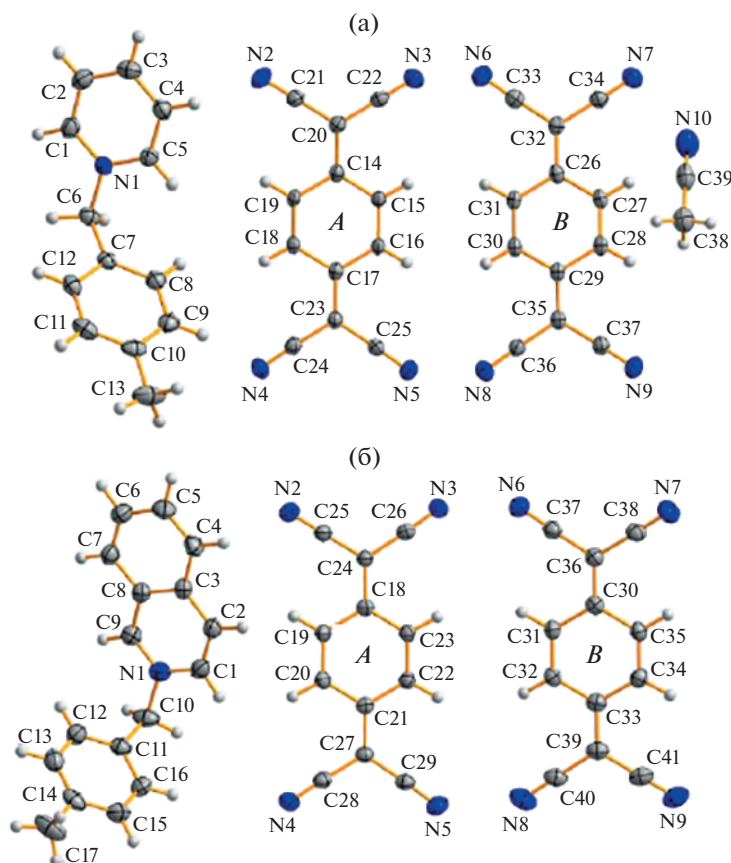


Рис. 1. Структуры молекул и схема нумерации в: а – APC (N-Xy-Py)(TCNQ)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN), б – APC (N-Xy-iQn)(TCNQ)<sub>2</sub>.

Состав образовавшихся APC определяли спектрофотометрически [10] с использованием спектрометра Merck Spectroquant Pharo 300. Использовали растворы APC в ацетонитриле в кюветах толщиной 1 см. Для подтверждения полученных результатов проводили также элементный анализ на углерод, водород и азот с использованием прибора VarioMICRO Suprase. Согласно полученным данным APC имеют состав: (N-Xy-Py)(TCNQ)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN) (**1**) и (N-Xy-iQn)(TCNQ)<sub>2</sub> (**2**).

Для **1** найдено: С 73.78, Н 4.03, N 22.17 мас. %. Для C<sub>39</sub>H<sub>25</sub>N<sub>10</sub> вычислено: С 73.92, Н 3.98, N 22.10 мас. %. Для **2** найдено: С 76.53, Н 3.85, N 19.68 мас. %. Для C<sub>41</sub>H<sub>24</sub>N<sub>9</sub> вычислено: С 76.62, Н 3.76, N 19.61 мас. %.

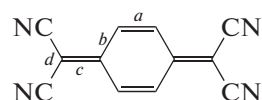
Рентгеноструктурное исследование APC **1** и **2** проведено на монокристалльном дифрактометре Stoe StadiVari Eulerian при 180 К с детектором Dectris Pilatus 300К с использованием монохроматического излучения MoK<sub>α</sub> (λ = 0.71073 Å) для APC **1** и с детектором Dectris EIGER4M с GaK<sub>α</sub> (λ = 1.34143 Å) для APC **2**. Кристаллическая структура решена методом внутреннего фазирования с использованием пакета программ ShelXT [11] и уточнена полноматричным методом наи-

меньших квадратов с использованием программ SHELXL [12] и OLEX2 [13]. Все атомы, кроме водорода, уточнены в анизотропном приближении параметров смещений. Атомы водорода были локализованы из карты Фурье и в случае APC **2** уточнены независимо от остальных атомов с использованием изотропных параметров смещения, а для APC **1** использовали модель “наездника” ( $U_{iso} = 1.5U_{eq}$  для метильных групп,  $U_{iso} = 1.2U_{eq}$  для прочих).

Основные кристаллографические и экспериментальные данные представлены в табл. 1. Для визуализации структурных данных использована программа Diamond 3.2k [14]. Молекулярные структуры изученных соединений представлены на рис. 1. Экспериментальные длины связей и углы представлены в ESI (табл. S1–S4).

CCDC № 2016745 (APC **1**) и 1983621 (APC **2**) содержат дополнительные кристаллографические данные. Их можно получить в Кембриджском банке структурных данных через [www.ccdc.cam.ac.uk/structures](http://www.ccdc.cam.ac.uk/structures).

Спектры ИК-поглощения порошкообразных образцов **1** и **2** регистрировали на приборе Nicoletis 10 instrument (Thermo Scientific) с при-

**Таблица 2.** Анализ длин связей в TCNQ и корреляция между длинами связей и зарядом частиц TCNQ

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>b</i> – <i>c</i>	<i>c</i> – <i>d</i>	<i>c</i> /( <i>b</i> + <i>d</i> )	<i>Q</i>
TCNQ <sup>0</sup>	1.345	1.448	1.374	1.441	0.074	–0.067	0.476	–0.001
TCNQ <sup>–0.5</sup>	1.354	1.434	1.396	1.428	0.040	–0.032	0.488	–0.500
TCNQ <sup>–</sup>	1.374	1.423	1.420	1.416	0.003	0.004	0.500	–0.999
(1)								
TCNQ <i>A</i>	1.356	1.431	1.404	1.425	0.027	–0.021	0.492	–0.660
TCNQ <i>B</i>	1.351	1.441	1.387	1.431	0.054	–0.044	0.483	–0.290
(2)								
TCNQ <i>A</i>	1.365	1.426	1.412	1.421	0.014	–0.009	0.496	–0.830
TCNQ <i>B</i>	1.354	1.442	1.388	1.431	0.054	–0.044	0.483	–0.300

Примечание. Все расстояния усреднены и рассчитаны с использованием экспериментальных данных для соответствующих связей без учета погрешностей.

ставкой Smart MIRacle в диапазоне частот от 500 до 4000 см<sup>–1</sup> при комнатной температуре.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Асимметричная часть элементарной ячейки обеих APC содержит органический катион и два независимых анион-радикала TCNQ (*A* и *B*) (рис. 1). Кроме того, в структуре APC 1 содержится одна молекула ацетонитрила. На основе формул APC 1 и 2 средний заряд на частицах TCNQ<sup>*q*</sup> должен быть равен –0.5 (или –1 на две частицы TCNQ). Известно, однако, что степень окисления TCNQ хорошо отражается на длинах связей в нем. Учитывая наличие в структуре двух кристаллографически неэквивалентных анион-радикалов, использовали соотношение Кистенмахера

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

для нахождения распределения зарядов в стопках TCNQ [15, 16] (табл. 2). По данным табл. S1 и S3 найдены неодинаковые заряды частиц типа *A* и *B*. Отметим, что диспропорционирование зарядов должно привести к увеличению сопротивления по сравнению со стопками с одинаковыми зарядами –0.5 на частицах TCNQ.

Структуры обеих APC образованы стопками анион-радикалов TCNQ, между которыми расположены катионы и молекулы растворителя (рис. 2). Подобный тип упаковки характерен для APC

TCNQ, что связано с сильным взаимодействием π-систем анион-радикалов, что обычно способствует высокой электропроводности вследствие делокализации π-электронов.

Стопки анион-радикалов в кристаллах APC 1 и 2 представлены на рис. 3, 4. Вследствие пайерлсовской и спин-пайерлсовской неустойчивости должна происходить *n*-меризация стопок (здесь 1/*n* – степень заполнения зоны, в данном случае *n* = 4) [1, 2]. В кристаллах APC 1 стопки анион-радикалов слегка димеризованы по типу *ABAB* с межплоскостными расстояниями между соседними частицами TCNQ 3.24 и 3.32 Å. В кристаллах APC 2 анион-радикалы упакованы по типу *ABBA* и проявляют тенденцию к тетрамеризации; соответствующие расстояния *A*··*B*, *A*··*A* и *B*··*B* равны соответственно 3.19, 3.32 и 3.36 Å.

В обеих кристаллических структурах имеются очень слабые водородные связи C–H···N (расстояния N···N находятся в пределах 2.47–2.70 Å). Можно предположить, что это скорее эффекты упаковки, и структурные элементы в кристалле связаны в основном за счет электростатических взаимодействий между катионами и анионами, а также упомянутых выше взаимодействий в стопках TCNQ. Следует также отметить наличие интересного взаимодействия C–H···π: C6–H6A...C7–12<sup>*i*</sup> (*i*: 0.5 + *x*, 1.5 – *y*, 1 – *z*) в структуре 1 и C5–H5...C11–16<sup>*ii*</sup> (*ii*: 2 – *x*, 1 – *y*, –*z*) в структуре 2 (рис. 5).

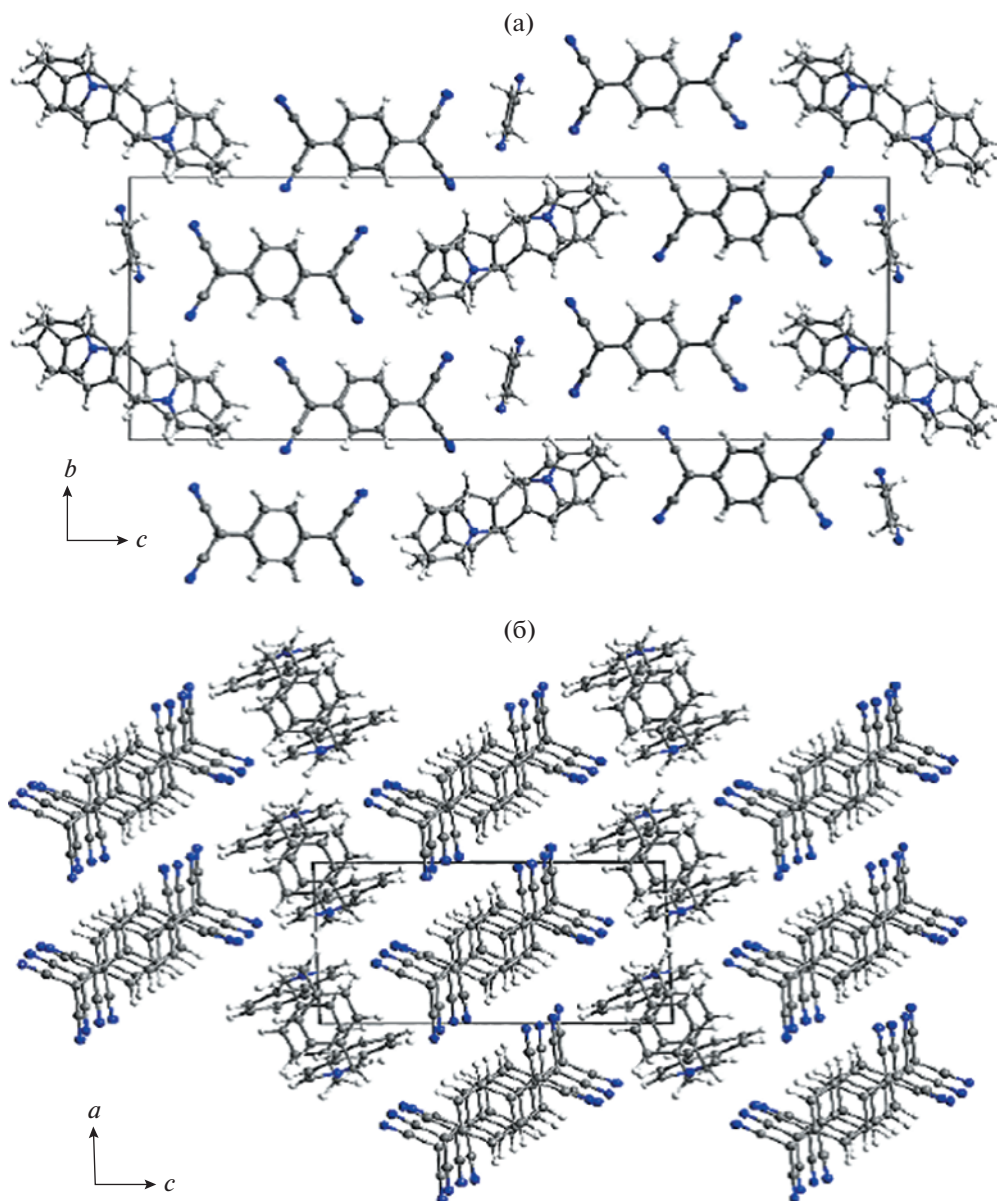
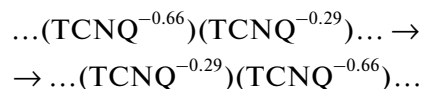


Рис. 2. Кристаллические структуры APC: а –  $(N\text{-Xu-Py})(\text{TCNQ})_2(\text{CH}_3\text{CN})$ , б –  $(N\text{-Xu-iQn})(\text{TCNQ})_2$ .

ИК-спектры APC 1 и 2 не содержат особенностей, присущих высокопроводящим APC TCNQ (рис. 6, 7). Отсутствует непрерывное поглощение, соответствующее возбуждению электронов проводимости, а также нет линий внутримолекулярных колебаний, аномально уширенных вследствие электрон-фононного взаимодействия [1, 2]. Причиной этого может быть неустойчивость Пайерлса, в результате которой происходит димеризация стопок в кристаллах APC 1 и тетрамеризация стопок в кристаллах APC 2. В ИК-спектре APC 1 в области  $3000\text{--}3600\text{ см}^{-1}$  наблюдается широкая полоса с максимумом при  $3409\text{ см}^{-1}$

(рис. 6). Эту полосу, согласно [17], можно отнести к полосе с переносом заряда в стопках TCNQ. Как следует из табл. 2, это соответствует переходу



Из ИК-спектров можно получить оценку ширины щели в результате перехода Пайерлса: 0.42 эВ. Это соответствует выигрышу энергии в результате перехода от гомогенных стопок TCNQ к димеризованным стопкам.

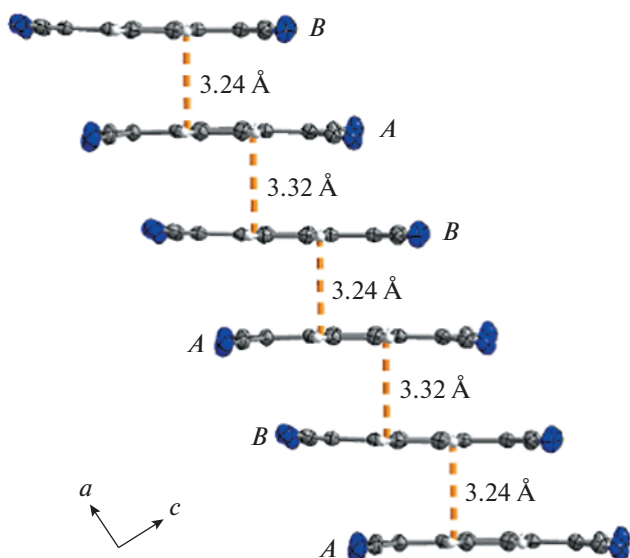


Рис. 3. Стопки анион-радикалов TCNQ вдоль оси *a* в APC 1.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы две новые APC TCNQ с катионами, содержащими пара-ксилильные радикалы. Обе соли относятся к солям сложного состава: (N-Ху-Рy)(TCNQ)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN) и (N-Ху-иQn)(TCNQ)<sub>2</sub>.

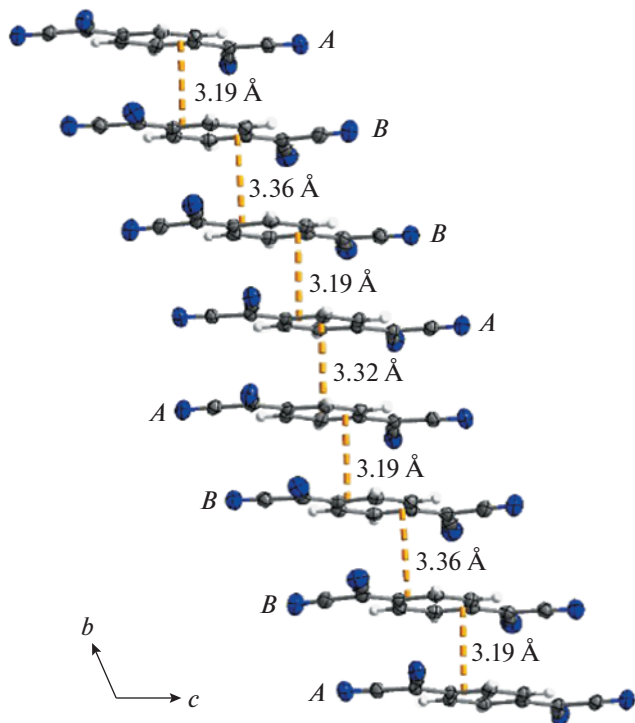


Рис. 4. Стопки анион-радикалов TCNQ вдоль оси *b* в APC 2.

Несмотря на слабое различие в строении катионов, структуры новых APC различаются. APC (N-Ху-Рy)(TCNQ)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN) кристаллизуется в ромбической кристаллической системе, APC (N-Ху-иQn)(TCNQ)<sub>2</sub> – в триклинной.

В структуре APC 1 стопки TCNQ димеризованы, в структуре APC 2 – тетрамеризованы. Согласно данным ИК-спектроскопии обе APC низкочастотные: в спектрах отсутствует непрерывное поглощение, обусловленное возбуждением электронов проводимости, и отсутствуют линии, аномально уширенные вследствие электрон-фонного взаимодействия.

В ИК-спектре APC (N-Ху-Рy)(TCNQ)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN) наблюдается одна интенсивная широкая полоса в области 3000–3600 см<sup>-1</sup>, которая соответствует возбуждению с переносом заряда в стопках TCNQ. Энергетический выигрыш вследствие перехода Пайерлса равен 0.42 эВ.

Полученные результаты способствуют расширению данных в области химии TCNQ и APC на его основе, а также могут послужить стимулом для дальнейших исследований солей 7,7,8,8-тетрацианохинодимертана с катионами на основе производных пиридина и изохинолина, что, в

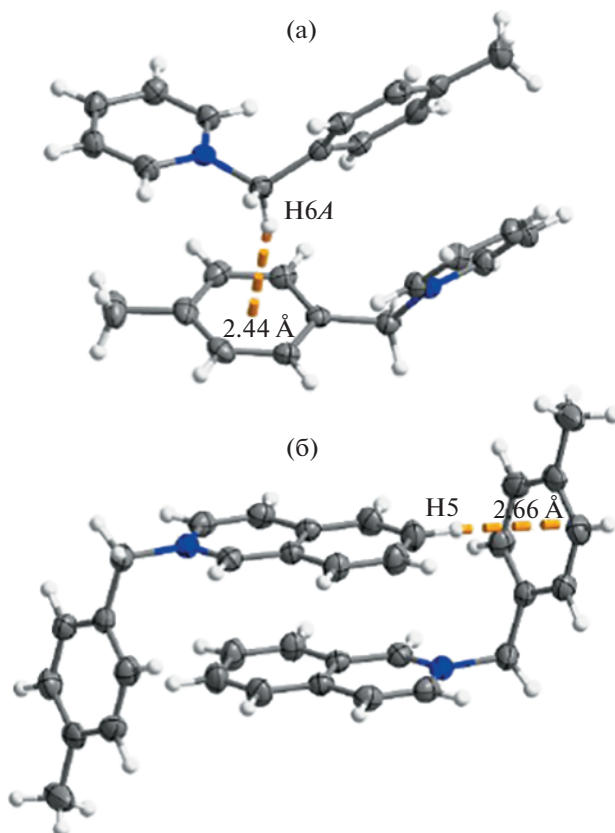


Рис. 5. Взаимодействие C–H...π в кристаллах 1 (а) и 2 (б).

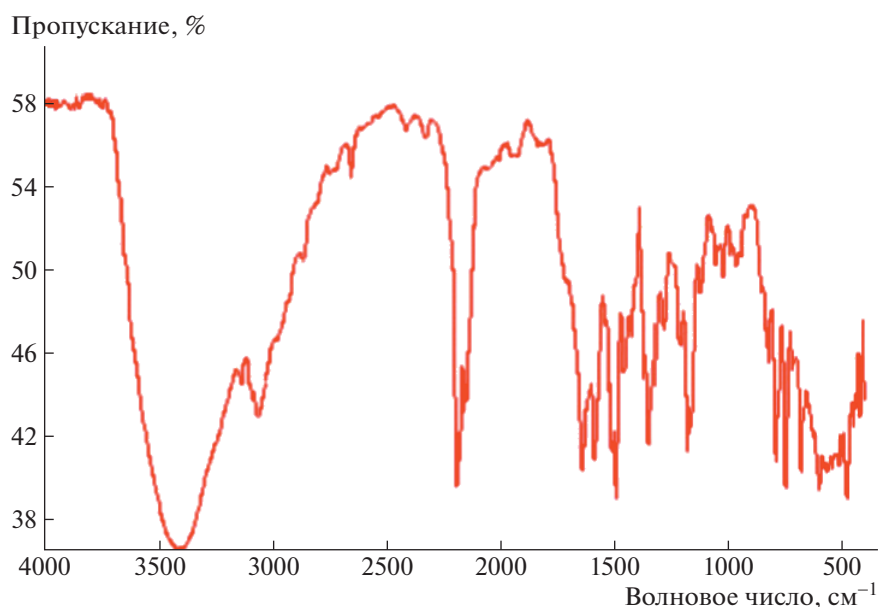


Рис. 6. ИК-спектр APC 1.

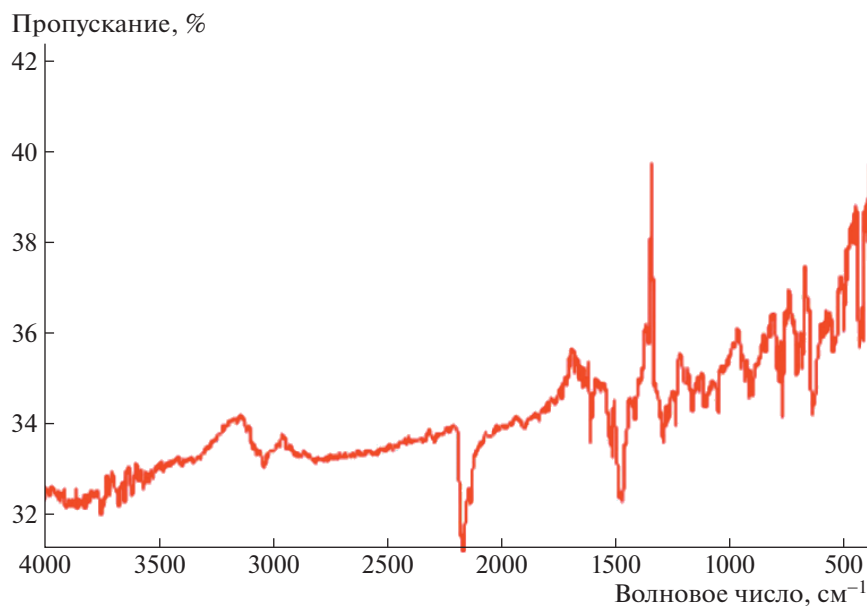


Рис. 7. ИК-спектр APC 2.

свою очередь, может привести к появлению новых органических проводников на основе APC TCNQ.

Вклад доктора В.О. Ярошенко в эту исследовательскую программу поддержан Национальным научным центром “СОНАТА 10” (грант № 2015/19/D/ST5/02774).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Starodub V.A., Starodub T.N. // Russ. Chem. Rev. 2014. V. 83. P. 391. <https://doi.org/10.1070/RC2014v083n05ABEN004299>
2. Стародуб В.А., Стародуб Т.Н., Кажева О.Н., Брегадзе В.И. // Материалы современной электроники и спинтроники. М.: Физматлит, 2018. С. 424.

3. *Saito G., Murata T.* // Philos. Trans. R. Soc. A 2008. V. 366. P. 139.  
<https://doi.org/10.1098/rsta.2007.2146>
4. *Ueda K., Sugimoto T., Endo S. et al.* // Chem. Phys. Lett. 1966. V. 261. P. 295.  
[https://doi.org/10.1016/0009-2614\(96\)00982-7](https://doi.org/10.1016/0009-2614(96)00982-7)
5. *Menard E., Podzorov V., Hur S.-H. et al.* // Adv. Mater. 2004. V. 16. P. 2097.  
<https://doi.org/10.1002/adma.200401017>
6. *Piotrowska A., Drzeżdżon J., Jacewicz D., Chmurzyński L.* // Wiadomości Chemiczne. 2017. V. 71. P. 220.
7. Martindale, The Extra Pharmacopoeia V. 33. London: Royal Pharmaceutical Society, 2020.
8. *Al-Sabha T.N., Al-Karemy N.M.* // J. Anal. Methods Chem. 2013. V. 2013. P. 1.
9. *Wang Ch., Wu Na, Jacobs Daniel L. et al.* // Chem. Commun. 2017. V. 53. P. 1132.
10. *Starodub V.A., Gluzman E.M., Kaftanova Yu.A.* // J. Olejniczak. Theor. Experim. Chem. 1997. V. 33. P. 95.  
<https://doi.org/10.1007/BF02765953>
11. *Sheldrick G.M.* // Acta Cryst. A. 2015. V. 71. P. 3.  
<https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
12. *Sheldrick G.M.* // Acta Cryst. C. 2015. V. 71. P. 3.  
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
13. *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>
14. *Brandenburg K.* Diamond 3.2k. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany (1999).
15. *Üngör Ö., Phan H., Choi E. Sang et al.* // J. Magn. Mater. 2020. V. 497. P. 165984.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165984>
16. *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>
17. *Shirotani I., Sakai N.* // J. Solid State Chem. 1976. V. 18. P. 17.  
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(76\)90074-8](https://doi.org/10.1016/0022-4596(76)90074-8)