

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА НИТРОПРОИЗВОДНЫХ 9,10-ФЕНАНТРЕНХИНОНА С ФЕНАНТРЕНОМ. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА КОМПЛЕКСА 2,4,7-ТРИНИТРО-9,10-ФЕНАНТРЕНХИНОНА С ФЕНАНТРЕНОМ (1:1)

© 2020 г. Р. В. Линко^{а,*}, М. А. Рябов^а, П. В. Страшнов^а, Н. А. Полянская^а, В. В. Давыдов^а,
П. В. Дороватовский^б, В. Н. Хрусталева^{а,с}

^а Российский университет дружбы народов, ул. Миклухо-Маклая 6, Москва, 117198 Россия

^б Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, 123182 Россия

^с Институт органической химии имени Н. Д. Зелинского Российской академии наук, Москва, 119991 Россия

*e-mail: linko-rv@rudn.ru

Поступило в Редакцию 14 мая 2020 г.

После доработки 14 мая 2020 г.

Принято к печати 22 мая 2020 г.

На основании квантово-химических расчетов получены данные о строении и свойствах комплексов с переносом заряда нитропроизводных 9,10-фенантренхинона (акцептор) с фенантреном (донор). Рассчитаны энергии образования комплексов, средние расстояния между плоскостями донора и акцептора, величины переноса заряда с донора на акцептор. Установлено, что 1,3,6-тринитро-9,10-фенантренхинон является наиболее сильным акцептором в изученном ряду. Методом РСА определена кристаллическая и молекулярная структура комплекса 1:1 2,4,7-тринитро-9,10-фенантренхинона с фенантреном $[C_{14}H_5N_3O_8 \cdot C_{14}H_{10}]$.

Ключевые слова: нитропроизводные 9,10-фенантренхинона, фенантрен, комплексы с переносом заряда, квантово-химическое моделирование, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0044460X20100091

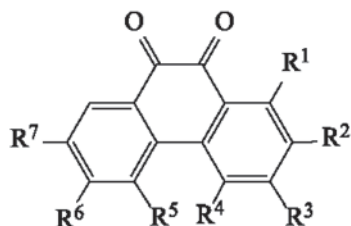
Комплексы с переносом заряда (КПЗ) обладают широким спектром уникальных физических свойств. Они демонстрируют свойства изолятора [1] и металла [2, 3], сверхпроводимость [4, 5] и фотопроводимость [6], ферромагнетизм [3, 7], антиферромагнетизм [8, 9] и сегнетоэлектричество [10, 11], а также другие свойства [12].

Основным фактором, определяющим свойства КПЗ, является природа донора (Д) и акцептора (А) π -электронов, и, в частности, разность энергий низшей свободной молекулярной орбитали (НСМО) акцептора и высшей занятой молеку-

лярной орбитали (ВЗМО) донора [13, 14]. Кроме того, на свойства КПЗ влияет стехиометрический состав комплексов [15] и их полиморфная модификация [16, 17].

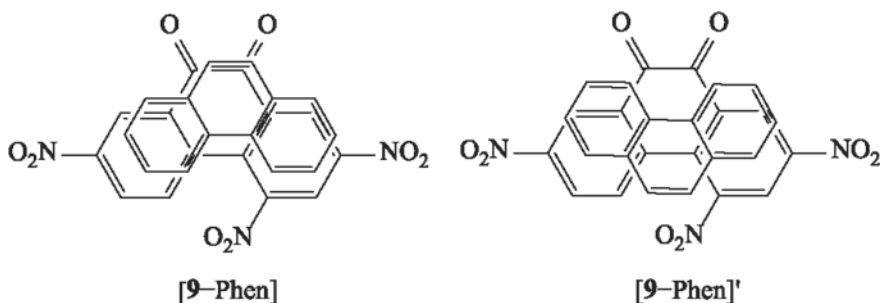
Поиски новых эффективных акцепторов, получение на их основе КПЗ с различными донорами и изучение их свойств по-прежнему остаются актуальными и перспективными. Достаточно широкий ряд акцепторов π -электронов, содержащих разное число нитрогрупп, сформирован на основе 9,10-фенантренхинона, однако изучению КПЗ на их основе посвящена только одна работа [18].

Схема 1.



$R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = R^6 = R^7 = H$ (1); $R^1 = R^2 = R^3 = R^5 = R^6 = R^7 = H, R^4 = NO_2$ (2); $R^1 = R^3 = R^4 = R^5 = R^6 = R^7 = H, R^2 = NO_2$ (3); $R^1 = R^3 = R^4 = R^6 = R^7 = H, R^2 = R^5 = NO_2$ (4); $R^1 = R^3 = R^5 = R^6 = H, R^2 = Br, R^4 = R^7 = NO_2$ (5); $R^1 = R^3 = R^4 = R^5 = R^6 = H, R^2 = R^7 = NO_2$ (6); $R^1 = R^3 = R^5 = R^6 = H, R^4 = Br, R^2 = R^7 = NO_2$ (7); $R^1 = R^2 = R^4 = R^5 = R^7 = H, R^3 = R^6 = NO_2$ (8); $R^1 = R^3 = R^5 = R^6 = H, R^2 = R^4 = R^7 = NO_2$ (9); $R^2 = R^4 = R^5 = R^7 = H, R^1 = R^3 = R^6 = NO_2$ (10).

Схема 2.



Целью настоящего исследования являлось получение и изучение строения и свойств КПЗ нитропроизводных 9,10-фенантренхинона с фенантреном (Phen). Для достижения поставленной цели в качестве акцепторов изучены 9,10-фенантренхинон **1** и его производные **2–10**, содержащие от одной до трех нитрогрупп, а также атом брома (схема 1).

При образовании КПЗ с участием нитропроизводных 9,10-фенантренхинона и фенантрена возможны разные варианты взаимного расположения молекул Phen над молекулами акцепторов **1–10**, а именно конгруэнтное (тип «кольцо над кольцом», [A–Phen]) и инконгруэнтное (тип «кольцо над связью», [A–Phen]'), показанные на схеме 2. Поэтому квантово-химический расчет выполняли для каждой из двадцати возможных моделей КПЗ (табл. 1).

Выполненные в рамках приближения теории функционала плотности квантово-химические расчеты позволили получить данные, содержащие электронные и энергетические характеристики для молекул донора, акцепторов **1–10** и КПЗ (табл. 1). Энергии образования КПЗ (ΔE_f) существенно воз-

растают от -55.0 и -58.5 кДж/моль для комплексов [1–Phen] и [1–Phen]' до -92.9 и -89.9 кДж/моль для комплексов [10–Phen] и [10–Phen]' соответственно (табл. 1). Следует обратить внимание на тот факт, что значения ΔE_f отличаются также и для комплексов различных типов [A–Phen] и [A–Phen]', что подтверждает обоснованность рассмотрения таких моделей. Одновременно с ростом ΔE_f в рассматриваемом ряду наблюдается уменьшение средних расстояний (R) между плоскостями А и Д в КПЗ от 3.33 и 3.29 Å для комплексов [1–Phen] и [1–Phen]' до 3.15 и 3.14 Å для комплексов [10–Phen] и [10–Phen]' (табл. 1).

Свойства КПЗ в значительной степени зависят от энергий ВЗМО доноров ($E_{ВЗМО}^D$) и энергий НСМО акцепторов ($E_{НСМО}^A$). Рассчитанное значение $E_{ВЗМО}^D$ равно -5.98 эВ, а значения $E_{НСМО}^A$ акцепторов **1–10** понижаются от -3.16 до -4.57 эВ (табл. 1). Такое изменение $E_{НСМО}^A$ свидетельствует о росте акцепторных свойств в ряду соединений **1–10** и, как следствие, разность энергий $E_{НСМО}^A$ и $E_{ВЗМО}^D$ изолированных акцепторов и доноров ($\Delta E_{МО}$) уменьшается от 2.82 до 1.41 эВ.

Таблица 1. Результаты расчетов методом DFT энергий образования КПЗ, средних межплоскостных расстояний, энергий НСМО и ВЗМО акцептора, разностей энергий НСМО акцептора и ВЗМО донора, энергий НСМО и ВЗМО в комплексе и их разностей, длин волн поглощения, величин переноса заряда в основном ($\Delta q_{\text{пра}}$) и в первом возбужденном состоянии ($\Delta q_{\text{пра}}^*$)

КПЗ	$\Delta E_{\text{f}}, \text{кДж/моль}$	$R, \text{\AA}$	$E_{\text{ВЗМО}}^{\text{A}}, \text{эВ}$	$E_{\text{НСМО}}^{\text{A}}, \text{эВ}$	$\Delta E_{\text{МО}}, \text{эВ}$	$E_{\text{ВЗМО}}^{\text{КПЗ}}, \text{эВ}$	$E_{\text{НСМО}}^{\text{КПЗ}}, \text{эВ}$	$\Delta E_{\text{МО}}^{\text{КПЗ}}, \text{эВ}$	$\lambda, \text{нм}$	$\lambda_{\text{max}} (\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{толуол}), \text{нм}^{\text{a}}$	$\Delta q_{\text{пра}}, e$	$\Delta q_{\text{пра}}^*, e$
[1-Phen]	-55.0	3.33	-6.79	-3.16	2.82	-5.98	-2.97	3.01	412	—	0.016	0.003
[1-Phen]'	-58.5	3.29				-6.00	-2.97	3.03	408		0.017	0.048
[2-Phen]	-65.9	3.32	-7.13	-3.51	2.47	-6.25	-3.28	2.96	418	—	0.039	0.031
[2-Phen]'	-65.6	3.27				-6.14	-3.29	2.85	434		0.035	0.173
[3-Phen]	-68.9	3.28	-7.23	-3.67	2.31	-6.20	-3.43	2.77	447	427/—	0.022	0.929
[3-Phen]'	-72.1	3.24				-6.24	-3.44	2.80	442		0.028	0.830
[4-Phen]	-78.6	3.22	-7.59	-4.04	1.94	-6.43	-3.71	2.72	456	446/—	0.046	0.925
[4-Phen]'	-79.3	3.25				-6.37	-3.77	2.60	476		0.036	0.948
[5-Phen]	-83.4	3.22	-7.65	-4.11	1.87	-6.50	-3.83	2.67	464	446/469	0.048	0.930
[5-Phen]'	-83.6	3.22				-6.44	-3.90	2.54	488		0.036	0.954
[6-Phen]	-79.2	3.18	-7.64	-4.15	1.83	-6.55	-3.84	2.71	457	—/448	0.050	0.923
[6-Phen]'	-80.2	3.19				-6.47	-3.89	2.57	481		0.033	0.954
[7-Phen]	-83.7	3.22	-7.68	-4.20	1.78	-6.54	-3.93	2.60	476	442/463	0.050	0.923
[7-Phen]'	-81.8	3.21				-6.50	-4.00	2.50	495		0.040	0.960
[8-Phen]	-82.5	3.15	-7.66	-4.25	1.73	-6.53	-3.93	2.60	477	—/470	0.051	0.931
[8-Phen]'	-78.7	3.18				-6.46	-3.98	2.48	500		0.038	0.955
[9-Phen]	-88.0	3.23	-7.92	-4.47	1.51	-6.70	-4.14	2.56	485	470/472	0.063	0.939
[9-Phen]'	-86.9	3.21				-6.62	-4.22	2.39	517		0.045	0.962
[10-Phen]	-92.6	3.15	-7.94	-4.57	1.41	-6.65	-4.22	2.43	509	490/495	0.054	0.940
[10-Phen]'	-89.9	3.14				-6.47	-3.89	2.57	481		0.028	0.964

^a В системе.

В составе КПЗ ВЗМО и НСМО остаются образованными преимущественно молекулярными орбиталями фрагментов донора и акцептора соответственно. Однако их энергии ($E_{\text{ВЗМО}}^{\text{КПЗ}}$ и $E_{\text{НСМО}}^{\text{КПЗ}}$) претерпевают изменения: значения $E_{\text{ВЗМО}}^{\text{КПЗ}}$ лежат ниже значений $E_{\text{ВЗМО}}^{\text{D}}$ (–5.98 эВ), а значения $E_{\text{НСМО}}^{\text{КПЗ}}$ лежат выше соответствующих энергий $E_{\text{НСМО}}^{\text{A}}$ в молекулах **1–10** (табл. 1, рис. 1). В результате, разности значений $E_{\text{НСМО}}^{\text{КПЗ}}$ и $E_{\text{ВЗМО}}^{\text{КПЗ}}$ в комплексах ($\Delta E_{\text{МО}}^{\text{КПЗ}}$) заметно больше (от 2.39 до 3.03 эВ), чем соответствующие $\Delta E_{\text{МО}}$ (от 1.41 до 2.82 эВ), однако они существенно меньше разности энергий НСМО и ВЗМО в доноре (4.70 эВ) и в акцепторах **1–10** (от 3.37 до 3.61 эВ) (табл. 1, рис. 1).

В электронном спектре КПЗ при его образовании появляется новая полоса поглощения, обусловленная переносом электронной плотности с ВЗМО донора на НСМО акцептора при поглощении кванта света [13]. Эту полосу называют полосой переноса заряда, а ее появление считается надежным подтверждением образования КПЗ. Исходя из значений $\Delta E_{\text{МО}}^{\text{КПЗ}}$ для изучаемых КПЗ были рассчитаны длины волн (λ) электронных переходов, которые удовлетворительно согласуются с полученными экспериментально в электронных спектрах поглощения (ЭСП) значениями длин волн (λ_{max}) полос переноса заряда КПЗ в растворах в области 427–495 нм (табл. 1). Поскольку фенантрен не имеет в видимой области полос поглоще-

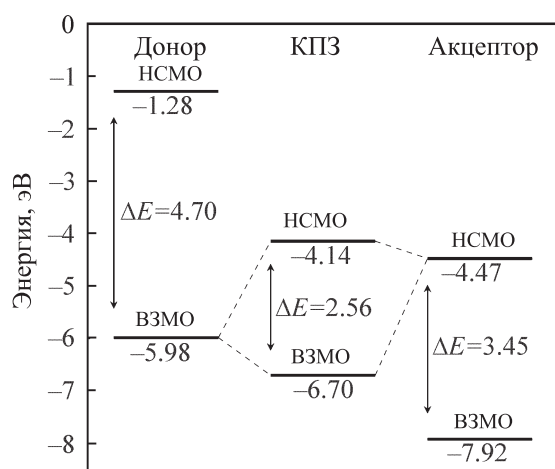


Рис. 1. Энергетические диаграммы донора Phen, акцептора **9** и образуемого ими комплекса [9–Phen] по данным DFT.

ния, то вычитание из ЭСП КПЗ полос поглощения акцепторов **3–10** позволило получить собственно полосы переноса заряда комплексов.

Смещение $\lambda_{\max}$ полосы переноса заряда в длинноволновую область свидетельствует о сближении $E_{\text{HOMO}}^{\text{КПЗ}}$ и $E_{\text{VMO}}^{\text{КПЗ}}$, а при постоянном доноре – об увеличении акцепторной способности в изучаемом ряду нитропроизводных 9,10-фенантренина. Полученные данные ($E_{\text{HOMO}}^{\text{А}}$, $\Delta E_{\text{МО}}^{\text{КПЗ}}$ и $\lambda_{\max}$, табл. 1) свидетельствуют о зависимости акцепторной способности нитропроизводных 9,10-фенантренина **1–10** не только от числа нитрогрупп, но и их положения. Молекулы **8** ($\lambda_{\max} = 470$ нм в толуоле) и **10** ($\lambda_{\max} = 495$ нм в толуоле), содержащие соответственно две или три группы NO_2 в *para*- или

орто-положениях к карбонильным группам, являются наиболее сильными акцепторами среди ди- и три-замещенных нитропроизводных 9,10-фенантренина. Следует отметить, что наличие атома Вг в молекулах **5** и **7** не изменяет существенно их акцепторные свойства в сравнении с молекулами **4** и **6** соответственно.

Величины переноса заряда с донора на акцептор в КПЗ в основном состоянии, вычисленные как разность сумм зарядов на атомах акцептора в составе КПЗ и в свободном состоянии ($\Delta q_{\text{пра}}$), весьма невелики и лежат в пределах от 0.016 до 0.054 e (табл. 1).

При переходе КПЗ от основного состояния к первому возбужденному состоянию происходит перенос электронной плотности с атомов донора на атомы акцептора ($\Delta q_{\text{пра}}^*$), и эта величина должна быть близкой к одному электрону. Действительно, для комплексов с акцепторами **3–10** значения $\Delta q_{\text{пра}}^*$ лежат в пределах от 0.830 до 0.964 e . Крайне малые значения $\Delta q_{\text{пра}}^*$ и отсутствие полосы переноса заряда в ЭСП для комплексов с акцепторами **1** и **2** (табл. 1) не позволяют отнести эти комплексы к комплексам с переносом заряда. Причина – малые акцепторные свойства молекул **1** и **2**: в первой из них нитрогрупп вообще нет, а во второй нитрогруппа в положении 4 выключена из сопряжения, поскольку вследствие стерических препятствий она развернута относительно плоскости 9,10-фенантренина.

Из раствора, содержащего эквимольные количества 2,4,7-тринитро-9,10-фенантренина **9** и фенантрена, получены монокристаллы соединения

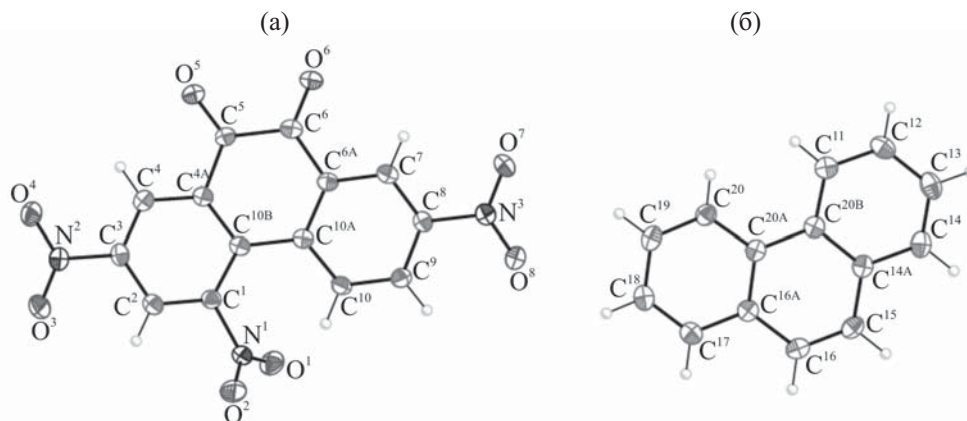


Рис. 2. Строение молекул **9** и Phen в структуре комплекса **11** по данным РСА.

11 темно-красного цвета в форме призм. Кристаллическая и молекулярная структура соединения **11** определена методом рентгеноструктурного анализа. Кристаллы относятся к моноклинной сингонии с пространственной группой $C2/c$ (табл. 2). Данные РСА подтверждают образование комплекса с участием молекул **9** и фенантрена в соотношении 1:1 [$C_{14}H_5N_3O_8 \cdot C_{14}H_{10}$].

В структуре комплекса **11** основные геометрические характеристики молекулы **9** (табл. 3, рис. 2) не отличаются существенным образом от аналогичных параметров в сольвате **9** с бензолом **12** [19]. Длины связей $C=O$ в комплексе **11** [1.211(2) и 1.216(2) Å] незначительно увеличены, хотя и остаются в рамках погрешности, относительно аналогичных величин в сольвате **12** [1.208(6) и 1.213(6) Å] [19]. В комплексе **11** связь C^5-C^6 1.526(2) Å существенно длиннее стандартной одинарной связи типа $C(sp^2)-C(sp^2)$ 1.479 Å [20], что обусловлено несвязанными взаимодействиями атомов О в *o*-хинонах и было обнаружено ранее в соединении **12** (1.523(7) Å) [19]. Валентные углы при атомах C^5 и C^6 в молекуле комплекса **11** находятся в пределах от 117.53(14) до 123.28(16)° и практически совпадают с аналогичными величинами в соединении **12** [от 117.6(4) до 123.4(4)°] [19]. В комплексе **11** атомы O^5 и O^6 лежат практически в одной плоскости – торсионный угол $O^5C^5C^6O^6$ составляет 0.8(2)°, а в соединении **12** он равен 5.26° [19].

Параметры групп NO_2 в комплексах **11** (табл. 3) и **12** [19] отличаются незначительно и близки к среднестатистическим величинам [21]: длины связей $N-O$ в соединении **11** находятся в пределах от 1.217(2) до 1.230(2) Å {в комплексе **12** – от 1.201(7) до 1.223(6) Å [19]}, валентные углы ONO в молекуле

Таблица 2. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения структуры комплекса **11**

Параметр	Значение
Брутто-формула	$C_{28}H_{15}N_3O_8$
Сингония	Моноклинная
Пространственная группа	$C2/c$
Z	8
a , Å	38.761(8)
b , Å	8.5374(17)
c , Å	13.874(3)
β , град	107.61(3)
V , Å ³	4376.0(17)
$d_{\text{выч}}$, г/см ³	1.583
λ , Å	0.80246
μ , мм ⁻¹	0.156
T , К	100(2)
$T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$	0.960/0.970
θ_{max} , град	30.88
Пределы h, k, l	$-49 \leq h \leq 49$, $-10 \leq k \leq 10$, $-17 \leq l \leq 17$
Число отражений измеренных/независимых (N_1) наблюдаемых с $I > 2\sigma(I)$ (N_2)	29432/4782
R_{int}	0.067
Число параметров	353
R_1/wR_2 по N_1	0.0603/0.1448
R_1/wR_2 по N_2	0.0539/0.1396
S	1.040
$\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}}$, e/Å ³	-0.294/0.504

куле **11** равны от 123.93(15) до 125.10(16)° {в комплексе **12** – от 122.9(5) до 125.0(4)° [19]}. В структуре **11** углы поворота групп NO_2 относительно связанной с ней плоскости ароматического цикла

Таблица 3. Основные длины связей и валентные углы в молекуле комплекса **11** по данным РСА

Связь	d , Å	Связь	d , Å	Угол	ω , град	Угол	ω , град
O^5-C^5	1.211(2)	N^3-C^8	1.468(2)	$O^2N^1O^1$	125.10(16)	$N^1C^1C^{10B}$	123.41(15)
O^6-C^6	1.216(2)	C^5-C^6	1.526(2)	$O^2N^1C^1$	117.29(15)	$O^5C^5C^{4A}$	122.39(16)
O^1-N^1	1.221(2)	$C^{10A}-C^{10B}$	1.485(2)	$O^1N^1C^1$	117.56(14))	$O^5C^5C^6$	119.76(15)
O^2-N^1	1.219(2)	$C^{11}-C^{12}$	1.376(3))	$O^4N^2O^3$	124.45(15)	$C^{4A}C^5C^6$	117.84(14)
O^3-N^2	1.229(2)	$C^{11}-C^{20B}$	1.410(2)	$O^4N^2C^3$	117.83(15)	$C^4C^{4A}C^5$	115.12(15)
O^4-N^2	1.219(2)	$C^{12}-C^{13}$	1.402(3)	$O^3N^2C^3$	117.71(15)	$C^1C^{10B}C^{4A}$	114.41(15)
O^7-N^3	1.230(2)	$C^{13}-C^{14}$	1.371(3)	$O^7N^3O^8$	123.93(15)	$C^1C^{10B}C^{10A}$	125.22(15)
O^8-N^3	1.217(2)	$C^{14A}-C^{15}$	1.436(2)	$O^7N^3C^8$	118.31(15)	$C^{11}C^{12}C^{13}$	120.57(17)
N^1-C^1	1.483(2)	$C^{15}-C^{16}$	1.345(3)	$O^8N^3C^8$	117.76(14)	$C^{11}C^{20B}C^{14A}$	117.94(16)
N^2-C^3	1.468(2)	$C^{20A}-C^{20B}$	1.452(2)	$N^1C^1C^2$	112.65(14)	$C^{11}C^{20B}C^{20A}$	123.20(16)

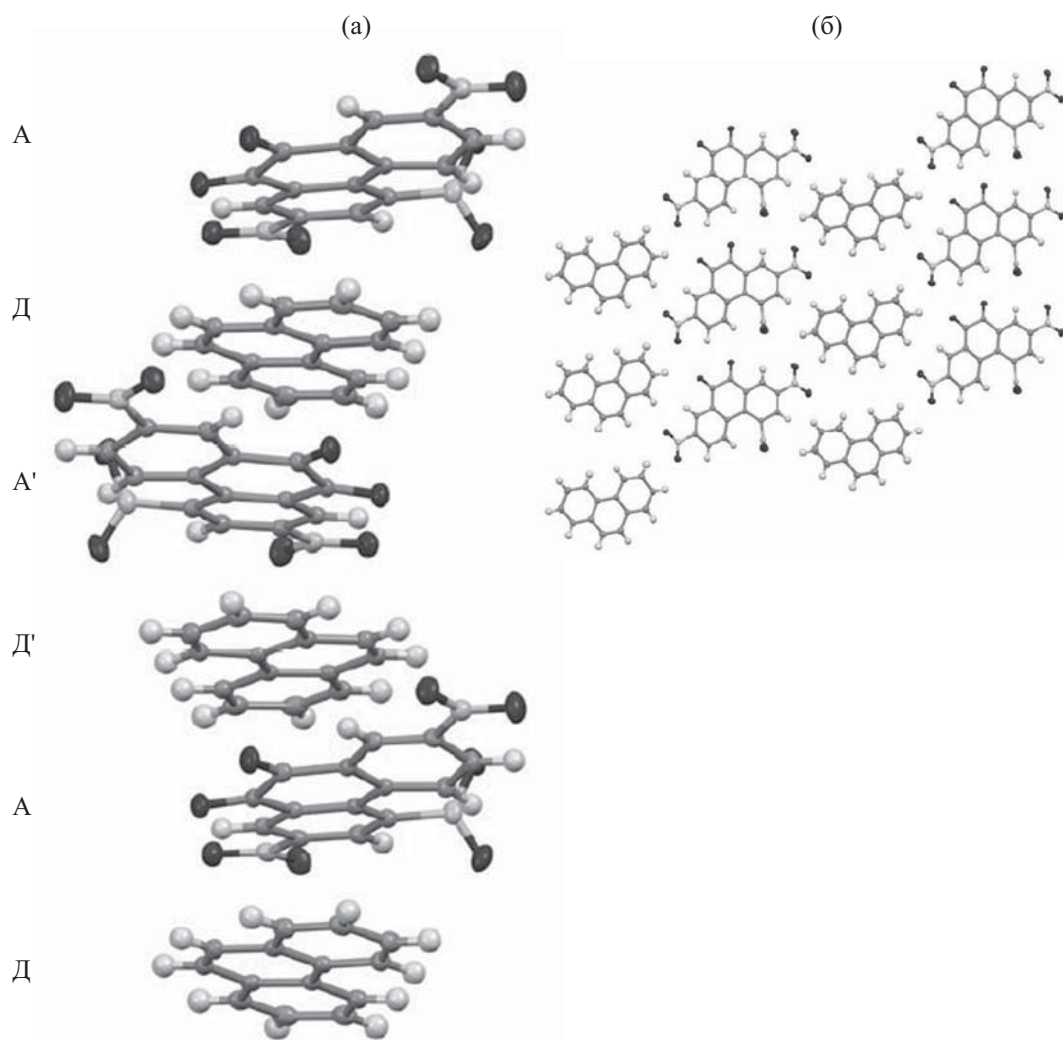


Рис. 3. Кристаллическая структура комплекса **11**. (а) фрагмент стопки $\{\cdots[A-D]\cdots[A-D]\cdots\}_{\infty} \equiv \{\cdots[D-A]\cdots[D-A]\cdots\}_{\infty}$; (б) проекция на плоскость *ab*, демонстрирующая строение слоев.

при атомах C^1 , C^3 и C^8 равны $73.8(2)$, $1.35(15)$ и $0.95(15)^\circ$ соответственно, что существенно отличается от аналогичных значений в соединении **12** (59.7 , 8.9 , 15.7° [19]). Как и в структуре **12**, в комплексе **11** наибольший угол поворота имеет группа NO_2 при атоме C^1 , испытывающая значительное стерическое отталкивание от атомов C^{10} и H^{10} . Следует обратить внимание на удлинение связи C^1-N^1 $1.483(2)$ Å относительно других связей $C-N$, равных $1.468(2)$ Å в молекуле **11**, чего не наблюдалось в случае комплекса **12** [19].

Молекула фенантрена в комплексе **11** имеет длины связей $C-C$ от $1.345(3)$ до $1.452(2)$ Å и валентные углы в пределах $117.94(16)$ – $123.20(16)^\circ$, которые практически совпадают с соответствующими

величинами в свободной молекуле Phen [22] и в его КПЗ с 2,3,5,6-тетрахлор-1,4-дицианобензолом [23].

Согласно данным РСА, в кристалле комплекса **11** молекулы акцептора **9** и донора Phen располагаются параллельно друг другу и образуют стопки вдоль кристаллографической оси *c*. Молекулы акцептора и донора в стопках чередуются с попарным поворотом на 180° в собственных плоскостях. В результате такого чередования молекул акцептора и донора образуются тесные пары $[A-D]$ и $[D-A]'$, которые и формируют в кристалле комплекса **11** стопки смешанного типа $\{\cdots[A-D]\cdots[A-D]\cdots\}_{\infty} \equiv \{\cdots[D-A]'\cdots[D-A]'\cdots\}_{\infty}$ (рис. 3а). Соседние стопки в кристалле комплекса **11** располагаются таким

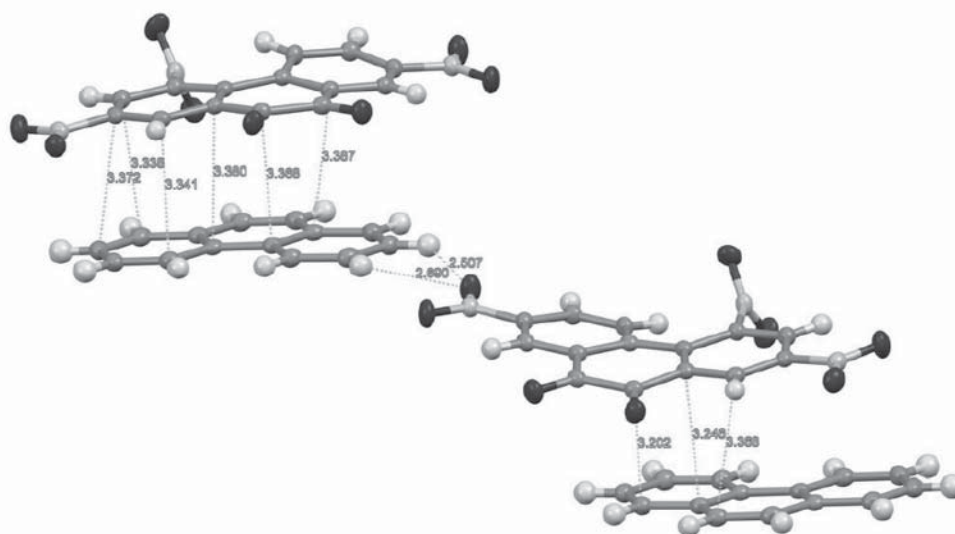


Рис. 4. Фрагмент кристаллической структуры комплекса **11** с указанием укороченных контактов (Å) по данным РСА.

образом, что молекулы акцептора и донора из соседних стопок формируют слои, которые могут быть представлены либо чередующимися однородными рядами –А–А–А– и –Д–Д–Д–, либо последовательными смешанными рядами А–Д–А–Д (рис. 3б).

В комплексе **11** между молекулами соединения **9** и фенантрена в собственной стопке и между соседними стопками имеются укороченные контакты, которые меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов, типа [А–Д], [Д–А]', А...Д и А...А (табл. 4, рис. 4). Наличие указанных укороченных контактов предполагает значительное π – π -взаимодействие между молекулами донора и акцептора. Общее число таких контактов для каждой молекулы **9** составляет 26. Наличием столь значительного числа укороченных контактов в комплексе

11, в отличие от соединения **12**, можно объяснить наблюдаемые изменения геометрических характеристик молекулы **9** в комплексе **11** относительно комплекса **12** [19]. В комплексе **11** присутствуют укороченные контакты и между молекулами Phen, что наблюдалось и в КПЗ фенантрена с 1,4-диинд-2,3,5,6-тетрафторбензолом [24].

Изучение КПЗ нитропроизводных 9,10-фенантренхинона с фенантреном с использованием квантово-химических расчетов, электронной спектроскопии и рентгеноструктурного анализа позволило оценить акцепторную способность и степень переноса заряда в КПЗ в зависимости от числа и положения нитрогрупп в нитропроизводных 9,10-фенантренхинона, а также получить данные о строении КПЗ в кристаллическом состоянии. Полученные данные свидетельствуют об увеличе-

Таблица 4. Некоторые укороченные контакты между молекулами соединения **9** и фенантрена в структуре комплекса **11** по данным РСА

Контакты (в одной стопке)	d , Å	Контакты (между стопками)	d , Å
[А–Д]		А...Д	
C ⁴ ...C ¹⁶	3.368	O ¹ ...H ¹¹ –C ¹¹	2.653
C ^{4A} ...C ^{16A}	3.246	O ³ ...H ¹² –C ¹²	2.538
C ⁵ ...C ¹⁷	3.202	O ⁷ ...H ¹⁷ –C ¹⁷	2.457
[А–Д]'		O ⁸ ...H ¹⁸ –C ¹⁸	2.507
C ² ...C ¹⁴	3.338	O ⁸ ...H ¹⁹ –C ¹⁹	2.690
C ³ ...C ¹³	3.372	А...А	
C ⁴ ...C ¹¹	3.341	O ⁵ ...H ⁹ –C ⁹	2.515
C ^{4A} ...C ^{20B}	3.380	O ⁵ ...H ¹⁰ –C ¹⁰	2.468
C ⁵ ...C ^{20A}	3.368	O ⁶ ...H ⁹ –C ⁹	2.692
C ^{6A} ...C ^{16A}	3.387		

нии акцепторной способности в ряду исследуемых производных 9,10-фенантренина.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нитропроизводные 9,10-фенантренина получены нитрованием 9,10-фенантренина (**1**, т. пл. 208–209°C) или бромированием соответствующих его динитропроизводных по описанным методикам: 4-нитро-9,10-фенантренин **2** (т. пл. 177–179°C) [25], 2-нитро-9,10-фенантренин **3** (т. пл. 256–258°C) [25], 2,5-динитро-9,10-фенантренин **4** (т. пл. 228–230°C) [18, 25], 2-бром-4,7-динитро-9,10-фенантренин **5** (т. пл. 253.5–254.5°C) [26], 2,7-динитро-9,10-фенантренин **6** (т. пл. 302–303°C) [18, 25], 4-бром-2,7-динитро-9,10-фенантренин **7** [т. пл. > 300°C (разл.)] [26], 3,6-динитро-9,10-фенантренин **8** (т. пл. 290–292°C) [18, 27], 2,4,7-тринитро-9,10-фенантренин **9** (т. пл. 213–214°C) [18, 25], 1,3,6-тринитро-9,10-фенантренин **10** (т. пл. 261–263°C) [27].

Фенантрен квалификации Ч использовали без дополнительной очистки. Растворители (CH_2Cl_2 и толуол квалификации ХЧ) очищали по стандартным методикам.

Для получения КПЗ в кристаллическом состоянии смешивали растворы эквимольных количеств акцептора **9** (0.4 ммоль в 12 мл CH_2Cl_2) и донора Phen (0.4 ммоль в 5 мл CH_2Cl_2). В результате медленного испарения растворителя получены монокристаллы комплекса **11**, которые использованы для РСА.

Электронные спектры поглощения растворов КПЗ, приготовленных добавлением фенантрена (10 мг/мл) к растворам акцепторов **1–10** в CH_2Cl_2 и/или толуоле ($c = 10^{-3}$ моль/л), регистрировали на спектрометрах Specord M-40 или Varian Cary 50 Scan в кварцевых кюветах толщиной 1.0 см в интервале 400–900 нм с помещением в кювету сравнения раствора акцептора той же концентрации или вычитанием полос поглощения акцептора.

Рентгеноструктурное исследование комплекса **11** выполнено в Национальном исследовательском центре «Курчатовский институт». Параметры элементарной ячейки и интенсивности отражений измерены на синхротронной станции БЕЛОК, используя двухкоординатный детектор Rayonix SX165 CCD ($\lambda = 0.80246 \text{ \AA}$, ϕ -сканирование с шагом 1.0°). Структура комплекса **11** определе-

на прямым методом и уточнена полноматричным методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов с использованием программ iMOSFLM [28], CCP4, SCALA [29], SHELXL [30]. Атомы водорода включены в уточнение с фиксированными позиционными параметрами (модель *наездника*) и изотропными параметрами смещения $U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{экв}}(\text{O})$, $1.2U_{\text{экв}}(\text{N})$ и $1.2U_{\text{экв}}(\text{C})$. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры соединения **11** приведены в табл. 2. Полные данные РСА для комплекса **11** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 2001021).

Квантово-химическое моделирование электронной структуры молекул донора, акцепторов и КПЗ проводили в рамках приближения теории функционала плотности с использованием гибридного функционала B3LYP и базисного набора def2-SV(P). Коррекцию суперпозиции базисного набора проводили методом Бойса–Бернарди [31]. Все расчеты выполняли с учетом дисперсионной поправки Grimme D4 [32]. Величина переноса заряда с донора на акцептор была рассчитана с использованием анализа естественных заселенностей (NPA) [33], как разность сумм зарядов на атомах акцептора в свободном состоянии и в составе комплекса в основном ($\Delta q_{\text{пра}}, \bar{e}$) и первом возбужденном ($\Delta q_{\text{пра}}^*, \bar{e}$) состояниях. Рассчитаны энергии образования КПЗ $\Delta E_{\text{f}} = E_{\text{tot}}^{\text{КПЗ}} - E_{\text{tot}}^{\text{A}} - E_{\text{tot}}^{\text{D}}$ (кДж/моль), где $E_{\text{tot}}^{\text{КПЗ}}$, $E_{\text{tot}}^{\text{A}}$ и $E_{\text{tot}}^{\text{D}}$ – соответственно полные энергии КПЗ, акцептора и донора; средние расстояния ($R, \text{\AA}$) между плоскостями акцептора и донора в КПЗ; энергии НСМО и ВЗМО ($E_{\text{НСМО}}$, $E_{\text{ВЗМО}}$, эВ) для донора, акцепторов и КПЗ; разности энергий НСМО акцептора и ВЗМО донора ($\Delta E_{\text{МО}}$, эВ) и разности энергий НСМО и ВЗМО в комплексе ($\Delta E_{\text{МО}}^{\text{КПЗ}}$, эВ); длины волн λ (нм), соответствующие $\Delta E_{\text{МО}}^{\text{КПЗ}}$. Все вычисления проводили с использованием средств программного комплекса Firefly 8.20. [34].

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке программы Программы РУДН 5-100.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dobrowolski M.A., Garbarino G., Mezouar M., Ciesielski A., Cyrański M.K. // CrystEngComm. 2014. Vol. 16. P. 415. doi 10.1039/C3CE41703D
2. Ferraris J., Cowan D.O., Walatka V., Perlstein J.H. // J. Am. Chem. Soc. 1973. Vol. 95. N 3. P. 948. doi 10.1021/ja00784a066
3. Alves H., Molinari A.S., Xie H.X., Morpurgo A.F. // Nat. Mater. 2008. Vol. 7. P. 574. doi 10.1038/nmat2205
4. Coleman L.B., Cohen M.J., Sandman D.J., Yamagishi F.G., Garito A.F., Heege A.J. // Solid State Commun. 1973. Vol. 12. N 11. P. 1125. doi 10.1016/0038-1098(73)90127-0
5. Wosnitzer J. // J. Low Temp. Phys. 2007. Vol. 146. P. 641. doi 10.1007/s10909-006-9282-9
6. Yu W., Wang X.-Y., Li J., Li Z.-T., Yan Y.-K., Wang W., Pei J. // Chem. Commun. 2013. Vol. 49. N 1. P. 54. doi 10.1039/c2cc37655e
7. Korshak Yu.V., Medvedeva T.V., Ovchinnikov A.A., Spector V.N. // Nature. 1987. Vol. 326. P. 370. doi 10.1038/326370a0
8. Singleton J. // J. Solid State Chem. 2002. Vol. 168. N 2. P. 675. doi 10.1006/jssc.2002.9766
9. Radvakova A., Kazheva O.N., Chekhlov A.N., Dyachenko O.A., Kucmin M., Kajnakova M., Feher A., Starodub V.A. // J. Phys. Chem. Solids. 2010. Vol. 71. N 5. P. 752. doi 10.1016/j.jpcs.2010.01.012
10. Horiuchi S., Tokura Y. // Nat. Mater. 2008. Vol. 7. P. 357. doi 10.1038/nmat2137
11. Narayanan A., Cao D., Frazer L., Tayi A.S., Blackburn A.K., Sue A.C.H., Ketterson J.B., Stoddart J.F., Stupp S.I. // J. Am. Chem. Soc. 2017. Vol. 139. N 27. P. 9186. doi 10.1021/jacs.7b02279
12. Стародуб В.А., Стародуб Т.Н. // Усп. хим. 2014. Т. 83. Вып. 5. С. 391; Starodub V.A., Starodub T.N. // Russ. Chem. Rev. 2014. Vol. 83. N 5. P. 391. doi 10.1070/RC2014v083n05ABEH004299
13. Mulliken R.S., Person W.B. Molecular Complexes. New York: Wiley-Interscience, 1969. 498 p. doi 10.1016/0022-2860(71)87071-0
14. Hu P., Du K., Wei F., Jiang H., Kloc C. // Cryst. Growth Des. 2016. Vol. 16. N 5. P. 3019. doi 10.1021/acs.cgd.5b01675
15. Singh M., Chopra D. // Cryst. Growth Des. 2018. Vol. 18. N 11. P. 6670. doi 10.1021/acs.cgd.8b00918
16. Averkiev B., Isaac R., Jucov E.V., Khrustalev V.N., Kloc C., McNeil L.E., Timofeeva T.V. // Cryst. Growth Des. 2018. Vol. 18. N 7. P. 4095. doi 10.1021/acs.cgd.8b00501
17. Henderson J., Masino M., Hatcher L.E., Kociok-Köhn G., Salzillo T., Brillante A., Raithby P.R., Girlando A., Da Como E. // Cryst. Growth Des. 2018. Vol. 18. N 4. P. 2003. doi 10.1021/acs.cgd.7b01391
18. Mukherjee T.K. // J. Phys. Chem. 1967. Vol. 71. N 7. P. 2277. doi 10.1021/j100866a048
19. Гридунова Г.В., Шкловер В.Е., Стручков Ю.Т., Сидоренко Е.Н., Андриевский А.М., Ежкова З.И., Дюмаев К.М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. № 6. С. 1284; Gridunova G.V., Shklover V.E., Struchkov Yu.T., Sidorenko E.N., Andrievskii A.M., Ezhkova Z.I., Dyumaev K. M. // Bull. Acad. Sci. USSR. Div. Chem. Sci. 1986. Vol. 35. N 6. P. 1163. doi 10.1007/BF00956588
20. Allen F.M., Kennard O., Watson D.G., Brammer L., Orpen A.G., Taylor R. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. 1987. N 12. P. S1. doi 10.1039/P298700000S1
21. Садова Н.И., Вилков Л.В. // Усп. хим. 1982. Т. 51. № 1. С. 153; Sadova N.I., Vilkov L.V. // Russ. Chem. Rev. 1982. Vol. 51. N 1. P. 87. doi 10.1070/RC1982v051n01ABEH002800
22. Fabbiani F.P.A., Allan D.R., David W.I.F., Mogach S.A., Parsons S., Pulham C.R. // CrystEngComm. 2004. Vol. 6. N 82. P. 505. doi 10.1039/b406631f
23. Britton D. // Acta Crystallogr. (C). 2005. Vol. 61. P. o662. doi 10.1107/S0108270105032002
24. Shen Q.-J., Pang X., Zhao X.R., Gao H.Y., Sun H.-L., Jin W.J. // CrystEngComm. 2012. Vol. 14. N 15. P. 5027. doi 10.1039/c2ce25338k
25. Kato S., Maezawa M., Hirano S., Ishigaku S. // Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi. 1957. Vol. 15. N 1. P. 29; C. A. 1958. Vol. 51. P. 10462. doi 10.5059/yukigoseikyokaishi.15.29
26. Андриевский А.М., Горелик М.В., Линко Р.В., Грачев М.К. // ЖОрХ. 2013. Т. 49. № 10. С. 1496; Andrievskii A.M., Gorelik M.V., Linko R.V., Grachev M.K. // Russ. J. Org. Chem. 2013. Vol. 49. N 10. P. 1474. doi 10.1134/S1070428013100126
27. Андриевский А.М., Линко Р.В., Грачев М.К. // ЖОрХ. 2013. Т. 49. № 7. С. 1041; Andrievskii A.M., Linko R.V., Grachev M.K. // Russ. J. Org. Chem. 2013. Vol. 49. N 7. P. 1025. doi 10.1134/S1070428013070117
28. Battye T.G.G., Kontogiannis L., Johnson O., Powell H.R., Leslie A.G.W. // Acta Crystallogr. (D). 2011. Vol. 67. P. 271. doi 10.1107/S0907444910048675
29. Evans P. // Acta Crystallogr. (D). 2006. Vol. 62. P. 72. doi 10.1107/S0907444905036693
30. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. (C). 2015. Vol. 71. P. 3. doi 10.1107/S2053229614024218
31. Boys S.F., Bernardi F. // Mol. Phys. 1970. Vol. 19. N 4. P. 553. doi 10.1080/00268977000101561
32. Caldeweyher E., Bannwarth C., Grimme S. // J. Chem. Phys. 2017. Vol. 147. N 3. P. 034112. doi 10.1063/1.4993215
33. Glendening E.D., Badenhoop J.K., Reed A.E., Carpenter J.E., Bohmann J.A., Morales C.M., Weinhold F. NBO 5.G. Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin: Madison, WI, 2004.
34. Granovsky A.A. Firefly version 8.20. <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>

Quantum-Chemical Modeling of The Structure of Charge-Transfer Complexes of Nitro-Derivatives of 9,10-Phenanthrenequinone with Phenanthrene. Crystal and Molecular Structure of 1:1 Complex of 2,4,7-Trinitro-9,10-Phenanthrenequinone with Phenanthrene

R. V. Linko^{a,*}, M. A. Ryabov^a, P. V. Strashnov^a, N. A. Polyanskaya^a, V. V. Davydov^a,
P. V. Dorovatovskii^b, and V.N. Khrustalev^{a,c}

^a Peoples' Friendship University of Russia (RUDN University), Moscow, 117198 Russia

^b National Research Center "Kurchatov Institute", Moscow, 123182 Russia

^c N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: linko-rv@rudn.ru

Received May 14, 2020; revised May 14, 2020; accepted May 22, 2020

The electronic structures and properties for charge-transfer complexes (CTCs) of 9,10-phenanthrenequinone nitroderivatives (acceptor) and phenanthrene (donor) were characterized using density functional theory calculations. The energy of complex formation, the average distance between the donor and acceptor planes, and the total charge transfer values are calculated. 1,3,6-Trinitro-9,10-phenanthrenequinone was shown to be the strongest acceptor in the studied series. The crystal and molecular structure of the 1:1 complex of 2,4,7-trinitro-9,10-phenanthrenequinone with phenanthrene [$C_{14}H_5N_3O_8 \cdot C_{14}H_{10}$] was elucidated by X-ray diffraction analysis.

Keywords: 9,10-phenanthrenequinone nitro-derivatives, phenanthrene, charge-transfer complexes, quantum chemical calculations, X-ray diffraction