

УДК 548.312.5;547.567.2;544.431.132

НЕКОВАЛЕНТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СЛАБЫХ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ТОЛУОЛА И ПРОИЗВОДНЫХ ТЕТРАЦИАНОХИНОДИМЕТАНА

К. А. Ившин^{а,*}, А. П. Федонин^а, Р. Г. Зиннатуллин^а, К. Е. Метлушка^а,
Ш. К. Латыпов^а, О. Н. Катаева^а

^а Институт органической и физической химии имени А. Е. Арбузова, Федеральный исследовательский центр
«Казанский научный центр Российской академии наук», ул. Академика Арбузова 8, Казань, 420088 Россия

*e-mail: kamil.ivshin@yandex.ru

Поступило в редакцию 6 октября 2022 г.

После доработки 26 ноября 2022 г.

Принято к печати 28 ноября 2022 г.

Получена серия сокристаллов (1:1) слабых донорно-акцепторных комплексов толуола со фторпроизводными тетрацианохинодиметана с чередованием донорных и акцепторных компонентов. Взаимная ориентация донорных и акцепторных молекул в стопках сходна с геометрией супрамолекулярных димеров, которая соответствует минимуму энергии, согласно расчетам парных взаимодействий методом DFT. Таким образом, несмотря на то, что энергия π - π -взаимодействий не превышает 4 ккал/моль, они все же имеют большое значение в супрамолекулярной организации донорных и акцепторных компонентов в сокристаллах. Вследствие малых размеров донора кристаллическая упаковка, в основном, определяется слабыми латеральными взаимодействиями с участием молекул акцептора и сильно зависит от числа атомов фтора. Перенос заряда был оценен по методу Бейдера и не превышает 0.06e.

Ключевые слова: тетрацианохинодиметаны, сокристаллы, межмолекулярные взаимодействия, комплексы с переносом заряда

DOI: 10.31857/S0044460X22120022, **EDN:** MTOQNB

Органические комплексы с переносом заряда, содержащие в качестве доноров соединения с протяженной ароматической системой, широко применяются в молекулярной электронике [1]. К преимуществам органических сокристаллов относятся возможность тонкой настройки их функциональных свойств за счет выбора донорных и акцепторных компонентов и простота синтеза. Кроме того, сокристаллы, имеющие однородную, упорядоченную структуру, дают возможность изучения молекулярных взаимодействий, супрамолекулярной организации, механизмов электронных процессов,

а значит, и взаимосвязи структура–свойства. Молекулы донора и акцептора в двухкомпонентных сокристаллах могут быть организованы в смешанные или сегрегированные стопки. Очевидно, что различия в кристаллической упаковке приводят к возникновению разных физических свойств: сокристаллы со смешанными стопками демонстрируют полупроводниковые, диэлектрические или оптоэлектронные свойства, в то время как сокристаллы с сегрегированными стопками могут проявлять свойства проводника или даже сверхпроводника [2]. В связи с этим, одной из важнейших

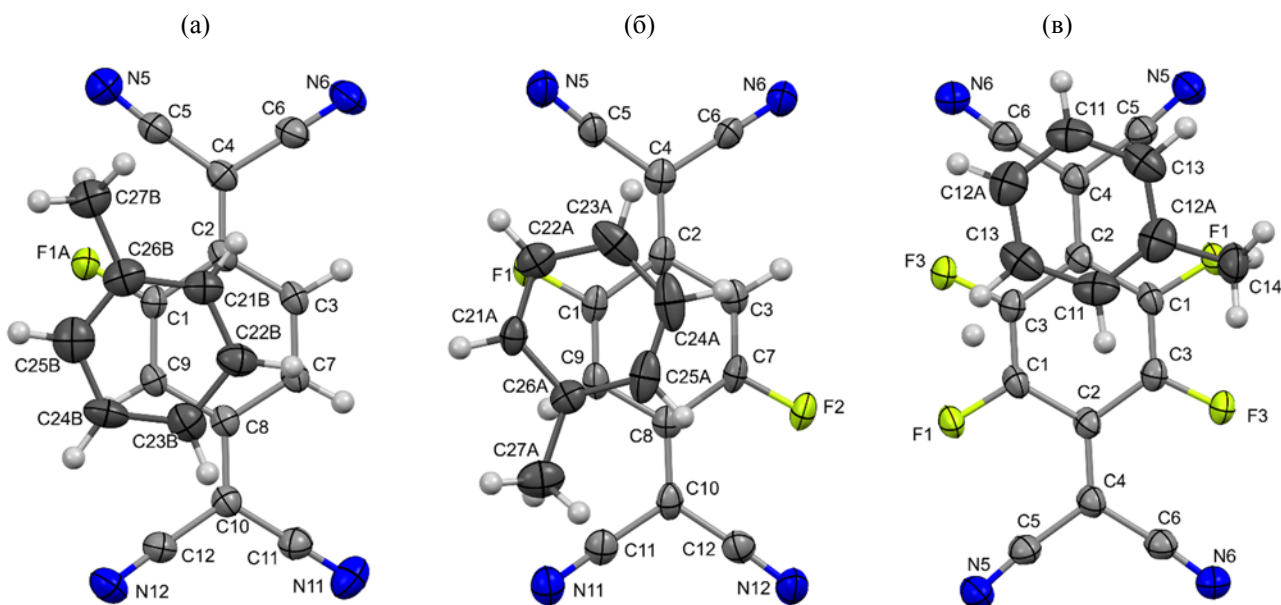


Рис. 1. Общий вид молекул комплексов толуола с F_1 TCNQ (а), F_2 TCNQ (б) и F_4 TCNQ (в). Эллипсоиды анизотропных смещений показаны с вероятностью 50%.

задач инженерии сокристаллов является получение материалов с заданной структурой и взаимной ориентацией молекул донора и акцептора.

Одним из важнейших факторов, определяющих формирование сокристалла является соответствие уровней ВЗМО молекулы донора и НСМО молекулы акцептора, но предсказать кристаллическую упаковку сокристалла, исходя из структуры отдельных компонентов, проблематично, так как она зависит от размеров и топологии молекул, образующих сокристалл, и является результатом баланса множества межмолекулярных взаимодействий, включая донорно-акцепторные π - π -взаимодействия в стопке, боковые водородные связи с участием различных атомов, а также взаимодействия с участием галогенов.

Известно, что высокая подвижность носителей заряда наблюдается у соединений, в кристаллах которых реализуются сильные π - π -взаимодействия [3] и эффективное перекрытие молекулярных орбиталей, однако большое значение имеют и боковые взаимодействия, которые могут приводить к формированию 2D слоевых структур. Так, в ряду тетрацианохинодиметана (TCNQ) и его фторсодержащих производных (F_x TCNQ, где $x = 2, 4$) монокристалл соединения F_2 TCNQ демонстрирует

подвижность электронов в органических полевых транзисторах на два порядка выше, чем для TCNQ и F_4 TCNQ, $25 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ против $0.1 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ соответственно [4]. Высокая подвижность электронов объясняется слоистой супрамолекулярной организацией молекул в кристалле. Показано, что в сокристаллах с полициклическими ароматическими углеводородами молекула F_2 TCNQ участвует в боковых взаимодействиях акцептор-акцептор $F \cdots N$ и $N \cdots N$, которые определяют слоистую структуру в кристаллах [5].

Особенно велика будет роль латеральных взаимодействий в сокристаллах простейших донорных систем с одним ароматическим кольцом, поскольку π - π -взаимодействия «лицом к лицу» будут минимальны. Кроме того, молекула акцептора в сокристалле не будет экранирована молекулой донора в смешанных стопках, если его размеры значительно меньше, как например, в сокристаллах производных TCNQ с бензолом или толуолом.

Таким образом, сокристаллы с малыми донорными молекулами представляют перспективные объекты для изучения латеральных взаимодействий. В настоящей работе представлены результаты исследования межмолекулярных взаимодействий и их влияния на кристаллическую упа-



Рис. 2. Взаимная ориентация донорных и акцепторных молекул по данным DFT-расчетов.

ковку в ряду сокристаллов толуола с классическими акцепторами $F_x\text{TCNQ}$ ($x = 1, 2, 4$).

Молекулы толуола, в полученной серии сокристаллов состава 1:1, образуют с молекулами акцептора $F_x\text{TCNQ}$ смешанные стопки с чередованием донорных и акцепторных компонентов (рис. 1). Тoluол является слабым донором, наличие метильной группы делает молекулу несимметричной и приводит к возникновению множества неэквивалентных вариантов взаимной ориентации с молекулами акцептора. Кроме того, малый размер толуола, по сравнению с молекулами $F_x\text{TCNQ}$, не препятствует различным межмолекулярным взаимодействиям в подсистеме акцептор–акцептор. В ряду использованных производных TCNQ акцепторные свойства возрастают с увеличением числа атомов фтора в молекуле и максимальны для $F_4\text{TCNQ}$.

Поскольку толуол является очень слабым донором, π – π -взаимодействия во всех сокристаллах малы. Для оценки этих взаимодействий в данном ряду сокристаллов были проведены квантово-химические DFT-расчеты в димерах донор–акцептор. При сканировании серии взаимных ориентаций были выявлены три основных супрамолекулярных фрагмента. В димерах с параллельной ориентацией минимуму энергии соответствуют структуры, в которых фенильное кольцо толуола находится над экзо- или эндоциклической двойной связью акцептора (рис. 2). Кроме того, возможна T-образная взаимная ориентация, которая стабилизируется $\text{C–H}\cdots\pi$ -взаимодействиями.

Энергия образования комплексов, вычисленная как разница между энергией индивидуальных молекул и энергией димерного комплекса, не превышает 4 ккал/моль. При этом увеличение числа

атомов фтора в акцепторе увеличивает энергию взаимодействия примерно на 1 ккал/моль на каждый атом фтора, вклад метильной группы в толуоле по сравнению с комплексами бензола составляет 0.5–0.6 ккал/моль.

Незначительная энергия π – π -взаимодействий между донорами и акцепторами в данном ряду сокристаллов проявляется в их непараллельной организации в стопках, причем наблюдается тенденция уменьшения угла между плоскостями колец донора и акцептора с переходом от комплекса $F_1\text{TCNQ}$ –толуол (9.4°) к $F_2\text{TCNQ}$ –толуол (8.9°), в комплексе $F_4\text{TCNQ}$ –толуол донорные и акцепторные молекулы практически параллельны (3.4°). Необходимо отметить, что в случае TCNQ, который является самым слабым акцептором в ряду, нам не удалось вырастить сокристаллы с толуолом: из раствора при любых условиях кристаллизации выпадают кристаллы индивидуального TCNQ.

Взаимная ориентация толуола и молекул акцепторов показана на рис. 3. Основное отличие наблюдается между комплексами $F_1\text{TCNQ}$ и $F_2\text{TCNQ}$, с одной стороны, в которых фенильное кольцо толуола находится над эндоциклической двойной связью акцептора, и комплексом $F_4\text{TCNQ}$, с другой стороны. В последнем кольцо донора находится над экзоциклической связью акцептора, при этом две соседние с акцептором молекулы донора смещены вдоль цепи сопряжения. В комплексах монофтор- и дифторпроизводных смещение происходит в поперечном направлении, при этом оба этих комплекса имеют нерегулярную организацию донорных и акцепторных молекул в стопках с неэквивалентной взаимной ориентацией молекул (рис. 3). В комплексе $F_1\text{TCNQ}$ взаимодействия в стопке столь малы, что между донором и акцеп-

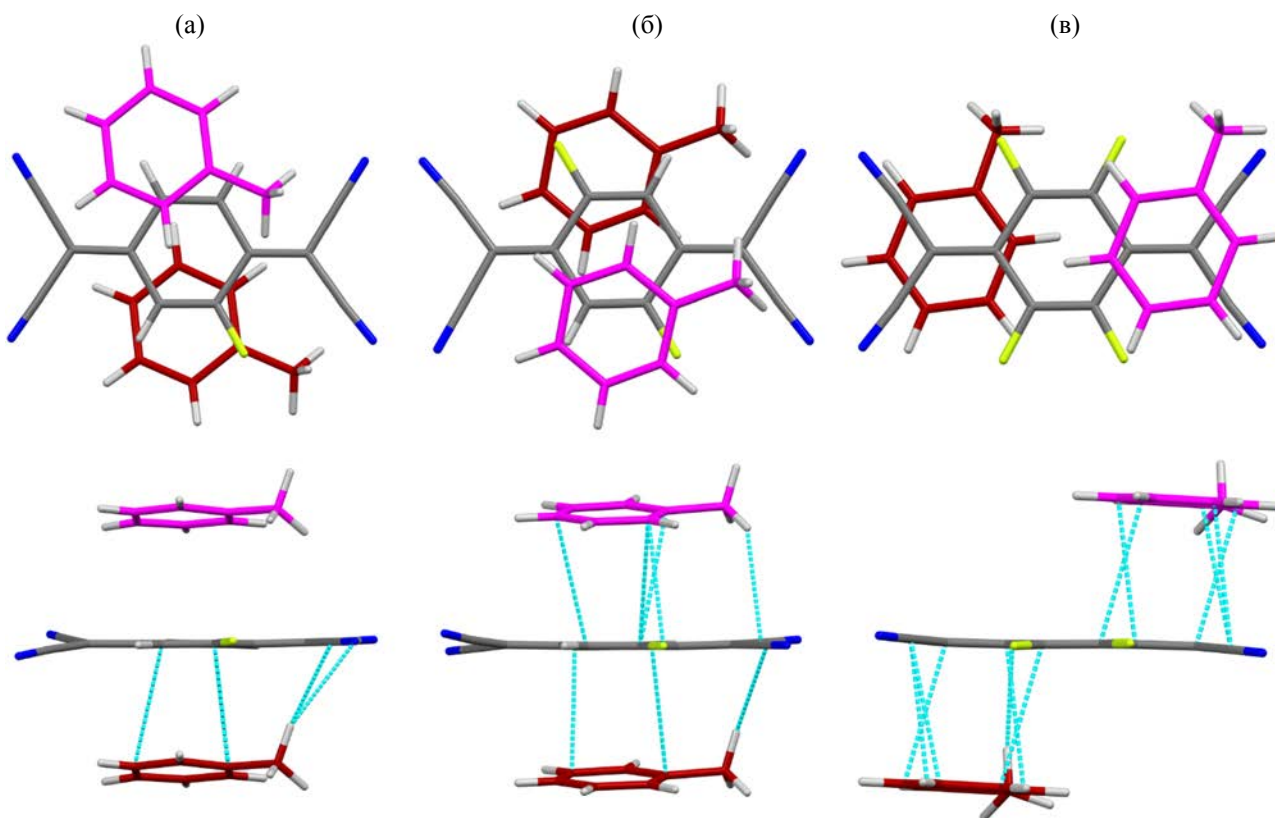


Рис. 3. Взаимная ориентация донорных и акцепторных компонентов в двух проекциях в стопках в комплексах толуола с F_1 TCNQ (а), F_2 TCNQ (б) и F_4 TCNQ (в). Короткие контакты в стопках показаны голубыми пунктирными линиями.

тором практически нет контактов короче суммы ван-дер-ваальсовых радиусов, и одна из соседних молекул акцептора не перекрывается с молекулой донора. Еще одно сильное отличие между этими комплексами заключается в развороте молекулы толуола относительно молекулы акцептора, т. е. в разном направлении метильных групп относительно осей второго порядка молекулы акцептора.

В целом, взаимная ориентация донорных и акцепторных компонентов в стопках совпадает с геометрией, полученной согласно DFT-расчетам, т. е. несмотря на малую энергию π - π -взаимодействий, они вносят существенный вклад в супрамолекулярную организацию в кристалле.

Кристаллическая упаковка всех сокристаллов существенно различается, что определяется наличием слабых межмолекулярных взаимодействий с участием атомов фтора. В большинстве ком-

плексов TCNQ участвует в образовании коротких контактов только с молекулами доноров. Молекулы других акцепторов, содержащие как атомы водорода, так и атомы фтора, способны принимать участие в слабых межмолекулярных водородных связях акцептор-акцептор $N \cdots N$ и $F \cdots N$. Так, в сокристалле F_1 TCNQ-толуол соседние молекулы акцептора взаимодействуют между собой посредством парных водородных связей $N \cdots N$ (табл. 1), цианогруппы также участвуют в водородных связях с молекулами толуола, что приводит к формированию плоской супрамолекулярной организации молекул в кристалле (рис. 4). Такая слоистая структура обычно способствует увеличению подвижности носителей заряда [4].

В сокристалле F_2 TCNQ-толуол симметрично расположенные атомы фтора, а также малый размер молекулы донора способствуют диполь-ди-

Таблица 1. Параметры основных водородных связей в сокристаллах F_xTCNQ–толуол (x = 1, 2, 4)

D–H…A	Код симметрии	D–H, Å	H…A, Å	D…A, Å	Угол DHA, град
F ₁ TCNQ–толуол					
C ³ –H ³ …N ¹¹	–x, –y, –z	0.95	2.549	3.353(2)	142.5
C ⁹ –H ⁹ …N ¹²	1–x, –y, 1–z	0.95	2.548	3.485(3)	168.9
F ₂ TCNQ–толуол					
C ^{21A} –H ^{21A} …N ¹²	x, –1+y, z	0.95	2.616	3.451(2)	146.9
C ^{24A} –H ^{24A} …N ⁵	1+x, 1+y, z	0.95	2.550	3.433(2)	154.9
F ₄ TCNQ–толуол					
C ¹⁴ –H ^{14C} …N ⁵	–x, 1/2+y, 1/2–z	0.98	2.511	3.373(2)	146.7

полным межмолекулярным взаимодействиям полярных связей C–F и взаимодействиям F…F, при этом наблюдается елочная упаковка в кристалле (рис. 5).

В сокристалле F₄TCNQ–толуол молекула акцептора взаимодействует с другими молекулами акцептора посредством контактов F…C с атомом углерода цианогруппы, который несет частичный положительный заряд, и слабых взаимодействий F…F, а также с молекулами донора посредством водородных связей N…H (табл. 1). В сокристалле наблюдается чередование слоев из молекул доноров и акцепторов (рис. 6).

Одним из основных параметров, характеризующих донорно-акцепторные комплексы, является перенос заряда, который можно оценить по изменению геометрии молекул акцептора при

образовании комплексов. Однако в случае частично замещенных фторпроизводных TCNQ, применение такого подхода затруднительно. Поэтому оценка переноса заряда нами была проведена с помощью расчетов в рамках теории Бейдера [6] на основе экспериментальной геометрии димеров донор–акцептор. Полученные значения переноса заряда вполне реалистичны для слабых донорно-акцепторных комплексов и лежат в пределах 0.03–0.06e. Наличие критических точек (3, –1) (рис. 7) свидетельствует об аттрактивных взаимодействиях между молекулами донора и акцептора, энергия которых не превышает 4 ккал/моль. Энергия π–π-взаимодействий в сокристаллах сильного донора и сильного акцептора, например, в сокристалле тетрацена с F₄TCNQ, равна 11 ккал/моль [7], а с более слабым акцептором (перфторантрахиноном) – 5 ккал/моль [8].

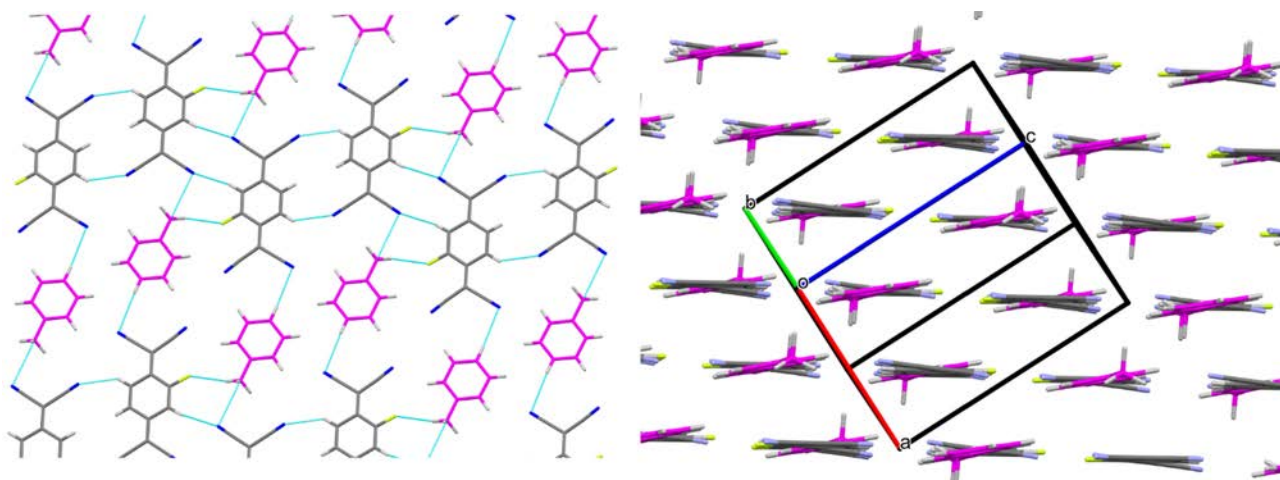


Рис. 4. Фрагмент кристаллической упаковки сокристалла F₁TCNQ–толуол. Короткие контакты показаны пунктирными линиями.

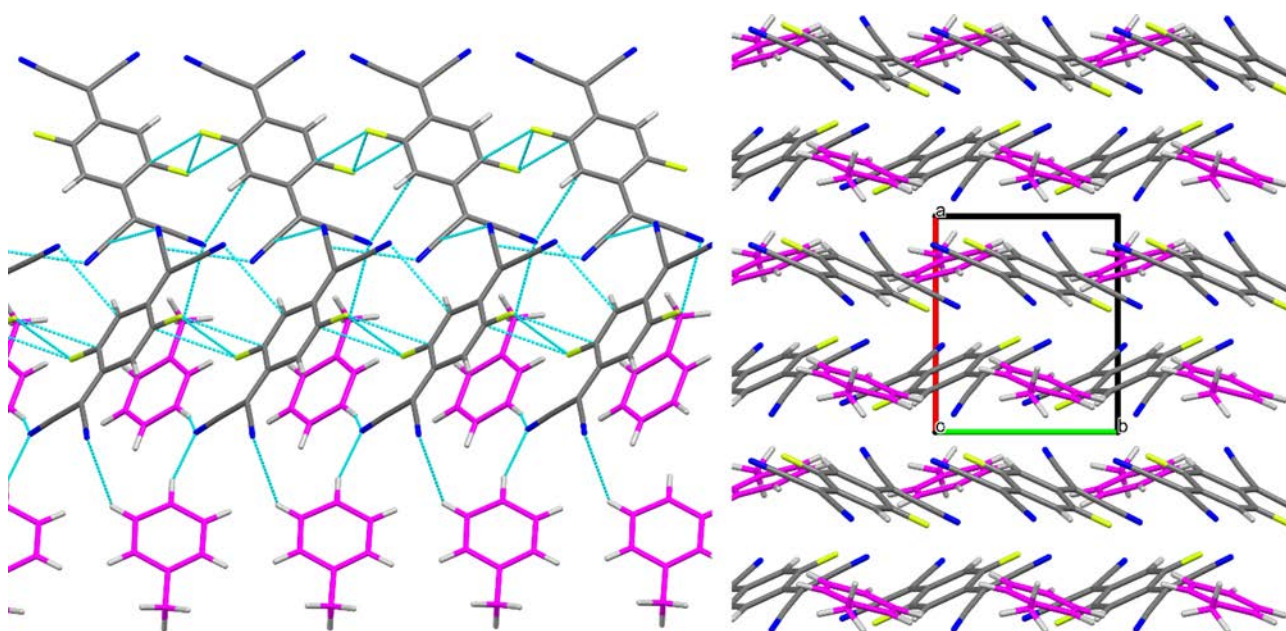


Рис. 5. Фрагмент кристаллической упаковки сокристалла F_2TCNQ –толуол. Короткие контакты показаны пунктирными линиями.

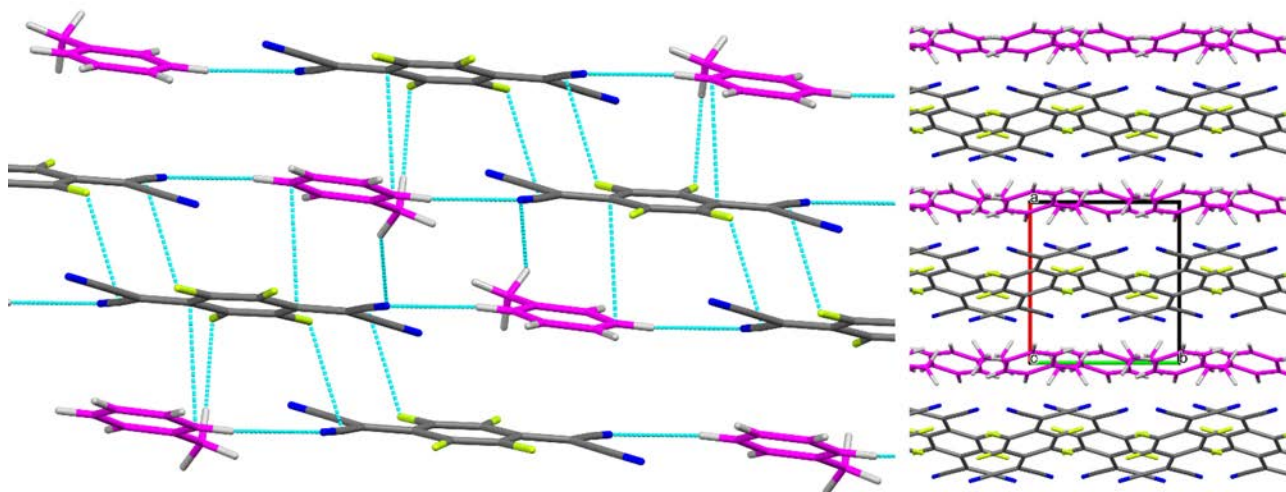


Рис. 6. Фрагмент кристаллической упаковки сокристалла F_4TCNQ –толуол. Короткие контакты показаны пунктирными линиями.

Таким образом, была получена серия 1:1 сокристаллов слабых донорно-акцепторных комплексов толуола со фторпроизводными TCNQ. Структура сокристаллов определена методом рентгеноструктурного анализа. Кристаллическая упаковка всех комплексов состоит из смешанных стопок. Было показано, что наличие очень слабых π - π взаимодействий «лицом к лицу», энергия которых не превышает 4 ккал/моль, имеет большое значение в супрамолекулярной организации донорных и акцепторных компонентов в сокристаллах, о чем свидетельствует взаимная ориентация последних, практически совпадающая с оптимизированной геометрией димеров. Вследствие малых разме-

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 92 № 12 2022

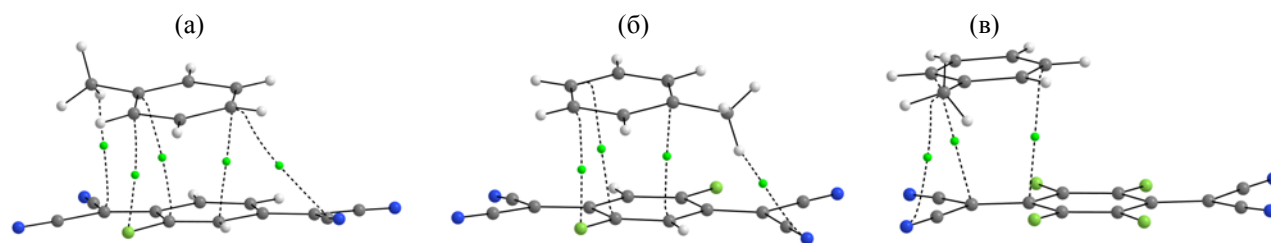


Рис. 7. Межмолекулярные взаимодействия в димерах сокристаллов F_x TCNQ–толуол, $x = 1$ (а), 2 (б), 4 (в) по данным топологического анализа. Зеленым цветом выделены критические точки (3, -1), связевые пути обозначены пунктирными линиями.

ров донора кристаллическая упаковка в основном определяется слабыми латеральными взаимодействиями с участием молекул акцептора и сильно зависит от числа атомов фтора. Перенос заряда был оценен по методу Бейдера и не превышает $0.06 e$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали следующие коммерчески доступные реагенты: 2-фтор-7,7,8,8-тетрацианохинодиметан (98%, TCI), 2,5-дифтор-7,7,8,8-тетрацианохинодиметан (98%, TCI), тетрафтортетрацианохинодиметан (98%, TCI). Толуол очищали по известной методике [9].

Общая методика получения сокристаллов тетрацианохинодиметанов с толуолом. 2-Фтор-7,7,8,8-тетрацианохинодиметан, 2,5-дифтор-7,7,8,8-тетрацианохинодиметан или тетрафтортетрацианохинодиметан (0.04 ммоль) растворяли в 4 мл толуола при нагревании. Давали полученным растворам остыть и выдерживали их при комнатной температуре с медленным испарением растворителя до образования кристаллов. Выпавшие кристаллы отфильтровывали и сушили на вакууме масляного насоса. Получали 8 мг F_1 TCNQ–толуол (63.9%), 8 мг F_2 TCNQ–толуол (60.6%) и 10 мг F_4 TCNQ–толуол (68.2%).

Квантово-химические расчеты димеров донор–акцептор проводили с использованием программного пакета Gaussian 16 [10] в рамках метода DFT (PBE0). Полная оптимизация геометрии была выполнена с использованием базисных наборов 6-31G+(d). Стационарные точки охарактеризованы как минимумы по всем реальным частотам путем вычисления аналитических гармонических

колебательных частот [PBE0/6-31G+(d)]. Ошибка суперпозиции базисного набора (BSSE) вычислена с использованием противovesных поправок [11].

В качестве стартового приближения для оптимизации использовали рентгеновские геометрии. Полученные таким образом модели соответствующим образом редактировали для каждого из акцепторов (программа GaussView). Отдельно вручную генерировали T-образную модель. Для каждого варианта систематически сканировали ориентацию толуола вокруг оси, перпендикулярной плоскости цикла и проходящей через ее центр (вращение на 60°), и только изомер с минимальной энергией рассматривался далее. Для несимметричных акцепторов (F_1 TCNQ и F_2 TCNQ) систематически варьировали положение соответствующих атомов фтора, и только изомер с минимальной энергией приведен в работе.

Топологический анализ функции распределения электронной плотности выполнен в программе AIMAll (версия 10.05.04) на основе экспериментальной геометрии димеров донор–акцептор [12]. Энергия межмолекулярных взаимодействий вычислена по формуле Эспинозы–Молинса–Лекомта [13].

Рентгеноструктурное исследование кристаллов F_x TCNQ–толуол проведено на дифрактометре Bruker D8 Quest с рентгеновским излучением MoK_α (λ 0.71073 Å) при T 100(2) К для соединений F_2 TCNQ–толуол и F_4 TCNQ–толуол и T 150(2) К для кристаллов F_1 TCNQ–толуол. В соединении F_1 TCNQ–толуол атом фтора разупорядочен по двум положениям с заселенностью 0.85/0.15, молекула толуола разупорядочена по трем поло-

жениям с заселенностью 0.45/0.39/0.16. В соединении F₂TCNQ–толуол молекула толуола разупорядочена по двум положениям с заселенностью 0.83/0.17. В соединении F₄TCNQ–толуол метильная группа разупорядочена по двум *para*-положениям с заселенностью 0.5/0.5. Используемые программы: APEX3 [14], SAINT [15], учет поглощения выполнен с помощью программы SADABS [16] версии 2.10, расшифровка и уточнение структуры методом наименьших квадратов выполнены с использованием программы SHELXL [17].

Кристаллы соединения F₁TCNQ–толуол триклинные, C₁₉H₁₁FN₄, размер кристалла 0.204×0.133×0.021 мм³, *M* 314.32 г/моль, пространственная группа *P*-1 (№ 2), *Z* 2, *a* 7.7058(6) Å, *b* 9.7724(7) Å, *c* 11.4387(9) Å, α 106.060(2)°, β 91.141(2)°, γ 109.473(2)°, *V* 774.41(10) Å³, *d*_{выч} 1.348 г/см³, μ 0.092 мм⁻¹, собрано отражений 43244 (−10 ≤ *h* ≤ 10, −13 ≤ *k* ≤ 13, −15 ≤ *l* ≤ 15), в пределах θ от 1.867 до 28.718°, 4023 независимых (*R*_{int} 0.0558) и 2862 наблюдаемых отражений [*I* ≥ 2σ(*I*)], 263 параметров уточнения, *R*₁ 0.0498, *wR*² 0.1285, максимальная остаточная электронная плотность 0.387 (−0.235) e/Å³. Кристаллографические данные депонированы в Кембриджский банк рентгеноструктурных данных (CCDC 2211215).

Кристаллы соединения F₂TCNQ–толуол моноклинные, C₁₉H₁₀F₂N₄, размер кристалла 0.478×0.348×0.072 мм³, *M* 332.31 г/моль, пространственная группа *P*2₁ (№ 4), *Z* 2, *a* 7.367(5) Å, *b* 6.217(4) Å, *c* 16.748(11) Å, β 93.419(18)°, *V* 765.8(9) Å³, *d*_{выч} 1.441 г/см³, μ 0.106 мм⁻¹, собрано отражений 14669 (−9 ≤ *h* ≤ 9, −8 ≤ *k* ≤ 8, −22 ≤ *l* ≤ 22), в пределах θ от 2.437 до 28.900°, 3986 независимых (*R*_{int} 0.1165) и 2208 наблюдаемых отражений [*I* ≥ 2σ(*I*)], 250 параметров уточнения, *R*₁ 0.0751, *wR*² 0.1840, максимальная остаточная электронная плотность 0.361 (−0.407) e/Å³. Кристаллографические данные депонированы в Кембриджский банк рентгеноструктурных данных (CCDC 2211214).

Кристаллы соединения F₄TCNQ–толуол моноклинные, C₁₉H₈F₄N₄, размер кристалла 0.208×0.108×0.101 мм³, *M* 367.29 г/моль, пространственная группа *P*2₁/с (№ 14), *Z* 2, *a* 8.093(3) Å, *b* 7.392(3) Å, *c* 13.664(5) Å, β 100.364(11)°, *V* 804.1(5) Å³, *d*_{выч} 1.521 г/см³, μ 0.126 мм⁻¹, собрано отражений 19682 (−10 ≤ *h* ≤ 10, −9 ≤ *k* ≤ 9,

−18 ≤ *l* ≤ 18), в пределах θ от 2.558 до 28.845°, 2075 независимых (*R*_{int} 0.1113) и 1415 наблюдаемых отражений [*I* ≥ 2σ(*I*)], 128 параметров уточнения, *R*₁ 0.1071, *wR*² 0.3349, максимальная остаточная электронная плотность 0.642 (−0.457) e/Å³. Кристаллографические данные депонированы в Кембриджский банк рентгеноструктурных данных (CCDC 2211216).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Ившин Камиль Анатольевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9720-7977>

Федонин Антон Павлович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1771-3467>

Зиннатуллин Рузаль Габделхабинович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6516-9232>

Метлушка Кирилл Евгеньевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3438-5522>

Латыпов Шамиль Камильевич ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-4757-6157>

Катаева Ольга Николаевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9763-5947>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 21-13-00220) с использованием оборудования Распределенного коллективного спектро-аналитического центра изучения строения, состава и свойств веществ и материалов Федерального исследовательского центра «Казанский научный центр РАН».

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jiang H., Hu P., Ye J., Zhang K.K., Long Y., Hu W., Kloc C. // *J. Mater. Chem. (C)*. 2018. Vol. 6. N 8. P. 1884. doi 10.1039/C7TC04982J
2. Goetz K.P., Vermeulen D., Payne M. E., Kloc C., McNeil L.E., Jurchescu O.D. // *J. Mater. Chem. (C)*. 2014. Vol. 2. N 17. P. 3065. doi 10.1039/C3TC32062F
3. Wang C., Dong H., Jiang L., Hu W. // *Chem. Soc. Rev.* 2018. Vol. 47. N 2. P. 422. doi 10.1039/C7CS00490G

4. Krupskaya Y., Gibertini M., Marzari N., Morpurgo A.F. // *Adv. Mater.* 2015. Vol. 27. N 15. P. 2453. doi 10.1002/adma.201405699
5. Kataeva O., Ivshin K., Metlushka K., Nikitina K., Khrizanforova V., Budnikova Y., Fayzullin R.R., Latypov S., Schiemenz S., Bretschneider M., Popov A., Avdoshenko S., Krupskaya Y., Büchner B., Knupfer M. // *Cryst. Growth Des.* 2022. Vol. 22. N 1. P. 751. doi 10.1021/acs.cgd.1c01255
6. Bader R.F.W. // *Chem. Rev.* 1991. Vol. 91 N. 5. P. 893. doi 10.1021/cr00005a013
7. Kataeva O., Nohr M., Ivshin K., Hampel S., Büchner B., Knupfer M. // *Cryst. Growth Des.* 2021. Vol. 21. N 1. P. 471. doi 10.1021/acs.cgd.0c01287
8. Kataeva O., Ivshin K., Metlushka K., Latypov S., Nikitina K., Zakharychev D., Laskin A., Alfonsov V., Sinyashin O., Mgeladze E., Jäger A., Krupskaya Y., Büchner B., Knupfer M. // *Cryst. Growth Des.* 2019. Vol. 19. N 9. P. 5123. doi 10.1021/acs.cgd.9b00486
9. Armarego W.L.F., Chai C.L.L. *Purification of Laboratory Chemicals.* Cornwall: Butterworth-Heinemann, 2003. P. 370.
10. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Petersson G.A., Nakatsuji H., Li X., Caricato M., Marenich A.V., Bloino J., Janesko B.G., Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H.P., Ortiz J.V., Izmaylov A.F., Sonnenberg J.L., Williams-Young D., Ding F., Lipparini F., Egidi F., Goings J., Peng B., Petrone A., Henderson T., Ranasinghe D., Zakrzewski V.G., Gao J., Rega N., Zheng G., Liang W., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Throssell K., Montgomery J.A., Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M.J., Heyd J.J., Brothers E.N., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T.A., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A.P., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Millam J.M., Klene M., Adamo C., Cammi R., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Farkas O., Foresman J.B., Fox D.J., Gaussian 16, Rev. A.03, Gaussian, Inc., 2016.
11. van Duijneveldt F.B., van Duijneveldt-van de Rijdt J.G.C.M., van Lenthe J.H. // *Chem. Rev.* 1994. Vol. 94. N 7. P. 1873. doi 10.1021/cr00031a007
12. Keith T.A. AIMAll, Version 10.05.04, Professional, TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA, 2010. <http://aim.tkgristmill.com/>
13. Espinosa E., Molins E., Lecomte C. // *Chem. Phys. Lett.* 1998. Vol. 285. N 3–4. P. 170. doi 10.1016/S0009-2614(98)00036-0
14. APEX3 Crystallography software Suite, Bruker AXS Inc., Madison, WI, USA, 2016.
15. SAINT, Crystallography software Suite, Bruker AXS Inc., Madison, WI, USA, 2016.
16. Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., Stalke D. // *J. Appl. Crystallogr.* 2015. Vol. 48. P. 3. doi 10.1107/S1600576714022985
17. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. (A)*. 2008. Vol. 64. N 1. P. 112. doi 10.1107/S0108767307043930

Non-Covalent Interactions in Weak Donor–Acceptor Systems Based on Toluene and Tetracyanoquinodimethane Derivatives

K. A. Ivshin^{a,*}, A. P. Fedonin^a, R. G. Zinnatullin^a, K. E. Metlushka^a,
S. K. Latypov^a, and O. N. Kataeva^a

^a A. E. Arbusov Institute of Organic and Physical Chemistry, Federal Research Center “Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences”, Kazan, 420088 Russia

*e-mail: kamil.ivshin@yandex.ru

Received October 6, 2022; revised November 26, 2022; accepted November 28, 2022

A series of 1:1 cocrystals of weak donor–acceptor complexes of toluene with the tetracyanoquinodimethane fluorine derivatives with alternating donor and acceptor components was obtained. The mutual orientation of donor and acceptor molecules in stacks in cocrystals is similar to the geometry of supramolecular dimers, which corresponds to the energy minima according to the calculations of pair-wise interactions by the DFT method. Thus, despite the fact that the energy of π – π interactions does not exceed 4 kcal/mol, they are still of great importance in the supramolecular organization of donor and acceptor components in cocrystals. Due to the small size of the donor, the crystal packing is mainly determined by weak lateral interactions with the participation of acceptor molecules and strongly depends on the number of fluorine atoms. The charge transfer was estimated using QTAIM and does not exceed 0.06e.

Keywords: tetracyanoquinodimethanes, cocrystals, intermolecular interactions, charge-transfer complexes