

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА 2,4,7-ТРИНИТРО-9Н-ФЛУОРЕН-9-ОНА С МОЛЕКУЛАМИ-ДОНОРАМИ. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА КОМПЛЕКСА (1:1) 2,4,7-ТРИНИТРО-9Н-ФЛУОРЕН-9-ОНА С АНТРАЦЕНОМ

© 2022 г. Р. В. Линко^{а,*}, М. А. Рябов^а, П. В. Страшнов^а, В. В. Давыдов^а,
П. В. Дороватовский^б, Н. Ю. Черникова^а, В. Н. Хрусталеv^{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 18 ноября 2021 г.

После доработки 14 декабря 2021 г.

Принято к печати 19 декабря 2021 г.

В рамках приближения теории функционала плотности выполнены квантово-химические расчеты и получены данные о строении и свойствах комплексов с переносом заряда 2,4,7-тринитро-9Н-флуорен-9-она с восемью молекулами-донорами, различающимися размером и строением π -ароматической системы. Рассчитаны электронные и энергетические характеристики акцептора, доноров и комплексов, средние межплоскостные расстояния и величины переноса заряда в комплексах и установлены закономерности изменения этих величин. Методом РСА определена кристаллическая и молекулярная структура комплекса 2,4,7-тринитро-9Н-флуорен-9-она с антраценом (1:1).

Ключевые слова: 2,4,7-тринитро-9Н-флуорен-9-он, антрацен, комплексы с переносом заряда, квантово-химическое моделирование, рентгеноструктурный анализ

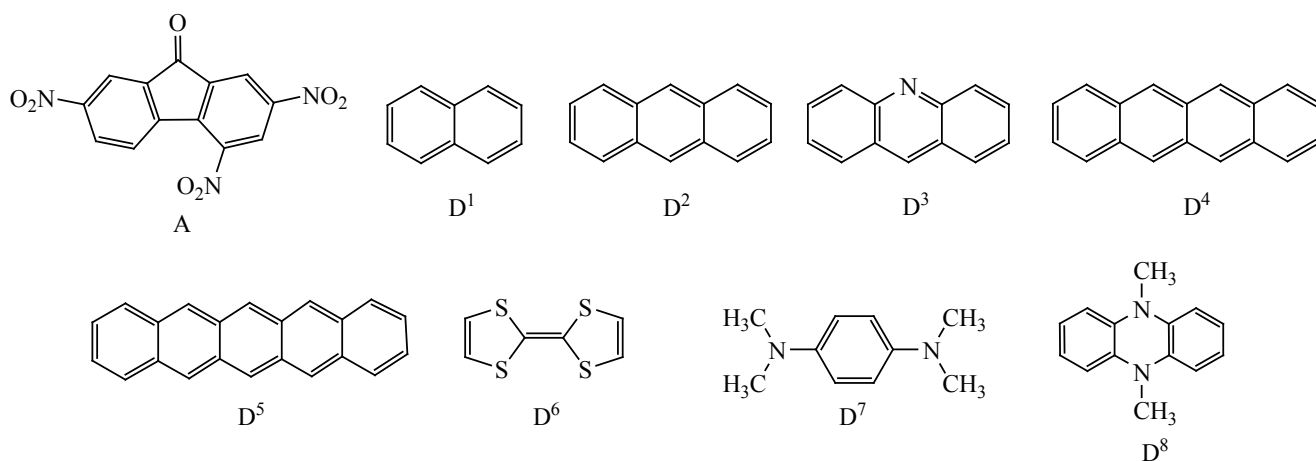
DOI: 10.31857/S00444460X2202010X

Комплексы с переносом заряда, образуемые при взаимодействии ароматических молекул π -доноров и π -акцепторов, достаточно широко изучены [1], однако продолжают интересовать исследователей как с научной, так и с прикладной точек зрения [2]. Комплексы обладают широким спектром уникальных физических свойств: им присущи свойства изолятора [3] и металла [4, 5], сверхпроводимость [6, 7] и фотопроводимость [8], ферромагнетизм [9], антиферромагнетизм [10, 11]

и сегнетоэлектричество [12, 13]. На основе комплексов с переносом заряда могут быть созданы электронные и оптоэлектронные устройства – полевые транзисторы [14–16], светоизлучающие диоды [16], фотовольтаические ячейки солнечных батарей [17, 18].

Поиск новых эффективных доноров и акцепторов, получение на их основе комплексов с переносом заряда и изучение их свойств актуальны

Схема 1.



и перспективны. Комплексы, полученные с участием полинитропроизводных 9*H*-флуорен-9-она, исследуются с целью создания преобразователей солнечной энергии [19–21], для глубокой десульфуризации дизельных топлив при обычных условиях [22], совершенствования рутениевых катализаторов для метатезиса олефинов [23].

Свойства комплексов с переносом заряда зависят от строения молекул доноров и акцепторов π -электронов, и в первую очередь, от разности энергий низшей свободной молекулярной орбитали (НСМО) акцептора и высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) донора [1, 24]. На свойства комплексов влияет их стехиометрический состав [25], полиморфная модификация [26] и взаимное расположение донора и акцептора в кристалле [27]. В кристаллическом состоянии комплексы, как правило, имеют два варианта взаимного расположения молекул донора и акцептора: стопки смешанного типа с чередующимися молекулами донора (D) и акцептора (A) $\{-D-A-D-A-\}_\infty$ или $\{-D-A-D-D-A-D-\}_\infty$ и сегрегированные стопки молекул донора и акцептора $\{-D-D-D-\}_\infty$ || $\{-A-A-A-\}_\infty$ [2, 24].

Расчетным методом нами получены данные о строении комплексов с переносом заряда одного акцептора – 2,4,7-тринитро-9*H*-флуорен-9-она (A) с рядом доноров: нафталин (D¹), антрацен (D²), акридин (D³), тетрацен (D⁴), пентацен (D⁵), тетра-тиофульвален (D⁶), N,N,N',N'-тетраметил-*n*-фенилендиамин (D⁷), 5,10-диметил-5,10-дигидрофена-

зин (D⁸) (схема 1) и установлены закономерности изменения свойств комплексов от числа бензольных колец в ряду ароматических углеводородов линейного строения и от введения гетероатома или другого заместителя в молекулу донора.

При образовании комплекса с акридином (D³) учтены разные варианты взаимного расположения молекулы донора над молекулой акцептора ($[A-D^3]$ и $[A-D^3]'$). Квантово-химический расчет выполнен для каждой из 9 моделей комплексов, приведенных на схеме 2.

Выполненные в рамках приближения теории функционала плотности (DFT) квантово-химические расчеты позволили получить электронные и энергетические характеристики молекул акцептора, доноров и комплексов 1–9 с переносом заряда (табл. 1).

Свойства комплексов определяются разностью (ΔE_{MO}) энергии НСМО молекулы акцептора ($E_{НСМО}^A$) и энергий ВЗМО молекул доноров ($E_{ВЗМО}^D$). Рассчитанная $E_{НСМО}^A$ одинакова для всех рассматриваемых комплексов (–4.15 эВ), а величины $E_{ВЗМО}^D$ в рассматриваемом ряду молекул доноров изменяются от –6.04 до –4.37 эВ; ΔE_{MO} изменяется от 1.89 до 0.22 эВ (табл. 1). Такое изменение $E_{ВЗМО}^D$ и ΔE_{MO} свидетельствует об увеличении донорных свойств молекул в ряду: D¹, D³, D², D⁴, D⁵, D⁶, D⁸, D⁷.

В составе комплексов ВЗМО и НСМО образуются преимущественно молекулярными орбиталями фрагментов D и A соответственно, что иллю-

Схема 2.

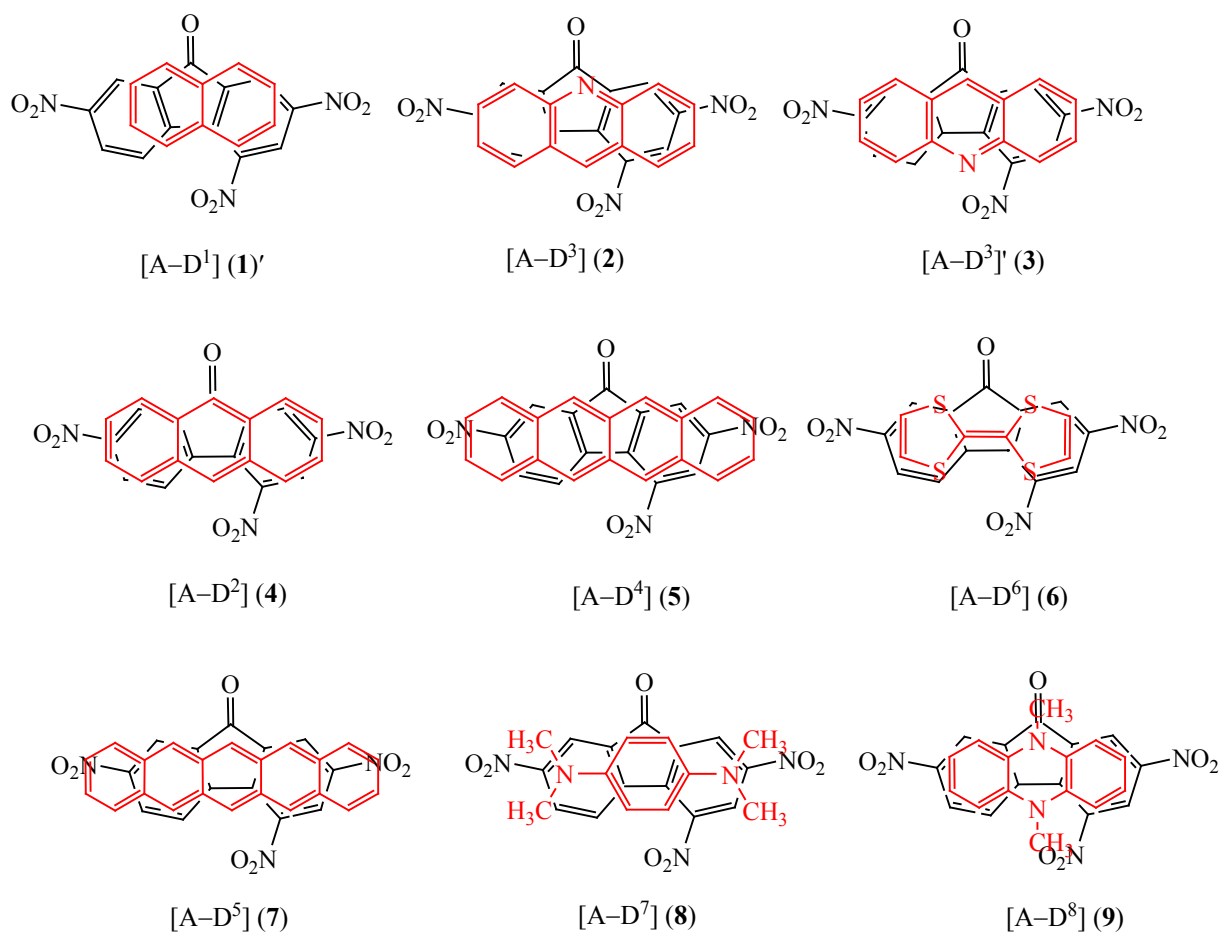


Таблица 1. Результаты расчетов комплексов 1–9 методом DFT^a

Комплекс	$E^D_{\text{ВЗМО}}$, эВ	$\Delta E_{\text{МО}}$, эВ	$E^{\text{КПЗ}}_{\text{НСМО}}$, эВ	$E^{\text{КПЗ}}_{\text{ВЗМО}}$, эВ	$\Delta E^{\text{КПЗ}}_{\text{МО}}$, эВ	λ , нм	$q_{\text{пра}}$, \bar{e}	$q^*_{\text{пра}}$, \bar{e}	ΔE_f , кДж/моль	R , Å
1	-6.04	1.89	-3.90	-6.67	2.77	447	0.042	0.993	-64.5	3.14
2	-5.92	1.77	-3.91	-6.42	2.51	493	0.028	0.989	-77.2	3.21
3	-5.92	1.77	-3.88	-6.45	2.57	482	0.034	0.995	-75.3	3.17
4	-5.47	1.32	-3.84	-6.04	2.20	562	0.057	0.995	-82.6	3.18
5	-5.10	0.95	-3.81	-5.56	1.76	706	0.041	1.007	-96.6	3.17
6	-4.52	0.37	-3.80	-5.31	1.52	817	0.160	1.053	-83.4	3.24
7	-4.85	0.70	-3.77	-5.22	1.45	853	0.071	1.003	-101.4	3.12
8	-4.37	0.22	-3.77	-5.18	1.41	877	0.115	1.026	-88.2	3.23
9	-4.39	0.24	-3.74	-5.07	1.34	925	0.188	1.043	-98.7	3.18

^a $E^D_{\text{ВЗМО}}$ – энергии ВЗМО в молекулах доноров; $\Delta E_{\text{МО}}$ – разности энергии НСМО акцептора (-4.15 эВ) и энергий ВЗМО доноров; $E^{\text{КПЗ}}_{\text{НСМО}}$, $E^{\text{КПЗ}}_{\text{ВЗМО}}$ и $\Delta E^{\text{КПЗ}}_{\text{МО}}$ – энергии НСМО, энергии ВЗМО и их разности для комплексов (КПЗ); λ – рассчитанные длины волн; $q_{\text{пра}}$ и $q^*_{\text{пра}}$ – величины заряда на доноре в комплексе в основном и в первом возбужденном состоянии; ΔE_f – энергии образования комплексов; R – средние межплоскостные расстояния между молекулами донора и акцептора в комплексах.

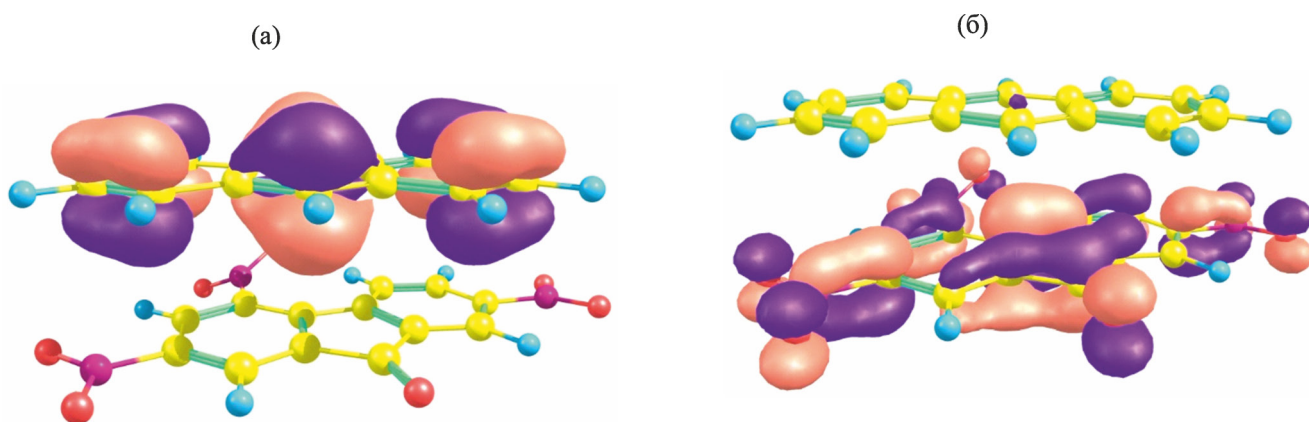


Рис. 1. Электронная плотность ВЗМО (а) и НСМО (б) в комплексе **4**, по данным расчета методом DFT.

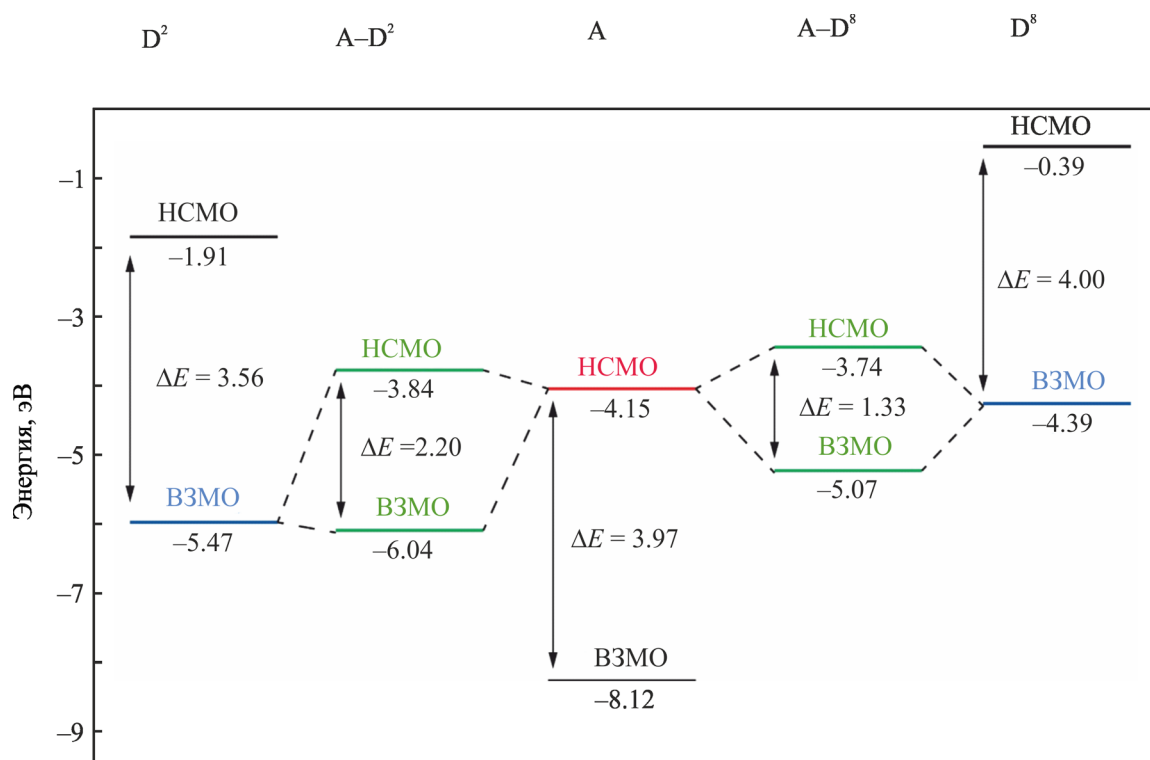


Рис. 2. Диаграмма энергий ВЗМО и НСМО акцептора – 2,4,7-тринитро-9H-флуорен-9-она (A), доноров: антрацен (D²), 5,10-диметил-5,10-дигидрофеназин (D⁸) – и образуемых ими комплексов: [A–D²] (**4**) и [A–D⁸] (**9**), по данным расчета методом DFT.

стрируется на примере комплекса **4** (рис. 1). Однако их энергии ($E_{\text{ВЗМО}}^{\text{КПЗ}}$ и $E_{\text{НСМО}}^{\text{КПЗ}}$) претерпевают изменения: $E_{\text{ВЗМО}}^{\text{КПЗ}}$ расположены ниже соответствующих $E_{\text{ВЗМО}}^{\text{D}}$ молекул доноров, а $E_{\text{НСМО}}^{\text{КПЗ}}$ – выше энергии $E_{\text{НСМО}}^{\text{A}}$ молекулы акцептора, равной –4.15 эВ (табл. 1, рис. 2). В результате значения

$\Delta E_{\text{МО}}^{\text{КПЗ}}$ существенно больше соответствующих величин $\Delta E_{\text{МО}}$. Эти изменения для комплексов **6**, **8** и **9** достигают 1.15 (от 0.37 до 1.52), 1.19 (от 0.22 до 1.41) и 1.10 (от 0.24 до 1.34) эВ соответственно и максимальны для комплексов, образованных молекулами с наиболее выраженными донорными

свойствами (D^6 , D^7 , D^8). В этих комплексах наблюдается наибольший перенос электронной плотности с донора на акцептор: $q_{\text{пра}}$ 0.160, 0.115, 0.188 \bar{e} соответственно (табл. 1). Хотя величины $\Delta E_{\text{МО}}^{\text{КПЗ}}$, лежащие в пределах от 2.77 до 1.34 эВ, заметно больше, чем соответствующие $\Delta E_{\text{МО}}$, однако, они меньше разности энергий НСМО и ВЗМО в акцепторе (3.97 эВ) и в ряду соответствующих доноров (рис. 2). В комплексах 1–9 соответствующие им величины $\Delta E_{\text{МО}}^{\text{КПЗ}}$ уменьшаются с увеличением порядкового номера (табл. 1).

При поглощении кванта света происходит перенос электронной плотности с ВЗМО донора на НСМО акцептора, в результате чего в электронном спектре комплекса наблюдается новая полоса поглощения, которую называют полосой переноса заряда (ППЗ) [1]. Присутствие ППЗ в электронном спектре комплекса надежно подтверждает его образование. Для комплексов 1–9 рассчитаны длины волн λ электронных переходов исходя из значений $\Delta E_{\text{МО}}^{\text{КПЗ}}$. Значения λ изменяются от 447 нм для комплекса 1 до 562, 877 и 925 нм для комплексов 4, 8 и 9 соответственно (табл. 1). Для комплекса 4 с антраценом полученные экспериментально λ_{max} ППЗ имеют значения 526 нм в CH_2Cl_2 и 535 нм в толуоле, что удовлетворительно согласуется с расчетными данными. Смещение ППЗ в длинноволновую область для комплексов 1–9 с постоянным акцептором свидетельствует об увеличении донорной способности в ряду молекул доноров: D^1 , D^3 , D^2 , D^4 , D^6 , D^5 , D^7 , D^8 .

Величины $q_{\text{пра}}$ переноса заряда с донора на акцептор в комплексах, вычисленные как разность сумм зарядов на атомах донора в свободном состоянии и в составе комплекса в основном состоянии, лежат в пределах от 0.028 до 0.188 \bar{e} (табл. 1). Аналогичные величины $q_{\text{пра}}^*$, вычисленные для комплексов в первом возбужденном состоянии, находятся в пределах от 0.989 до 1.053 \bar{e} (табл. 1). Из этого следует, что электронный переход в комплексе связан преимущественно с переносом электрона с донора на акцептор.

На примере комплекса 4 рассмотрим перераспределение электронной плотности между атомами молекул донора и акцептора в основном (4) и в возбужденном состоянии (4*). Ожидалось, что в ходе π -взаимодействия молекул донора и акцеп-

тора электронная плотность будет уменьшаться на атомах углерода донора и возрастать на атомах углерода акцептора. Однако напротив, при образовании комплекса 4 электронная плотность уходит с атомов водорода донора (0.127 \bar{e}), а на атомах углерода донора она увеличивается на 0.070 \bar{e} , обуславливая суммарный положительный заряд на атомах донора +0.057 \bar{e} . На атомах кислорода и азота акцептора электронная плотность возрастает суммарно на 0.065 \bar{e} , на атомах водорода акцептора возрастает на 0.011 \bar{e} , а на атомах углерода уменьшается на 0.019 \bar{e} . В результате – общий заряд акцептора –0.057 \bar{e} (табл. 1).

При переходе от основного состояния комплекса 4 к возбужденному состоянию 4* (π - π переход) электронная плотность уходит с атомов углерода донора (0.983 \bar{e}), а на атомах водорода электронная плотность изменяется мало, возрастая на 0.045 \bar{e} , т. е. в целом уходит 0.938 \bar{e} , и, суммируясь с имевшимся зарядом, заряд донора становится +0.995 \bar{e} (табл. 1). На атомах кислорода и азота акцептора электронная плотность увеличивается суммарно на 0.343 \bar{e} , на атомах углерода акцептора – на 0.597 \bar{e} , практически не изменяется на атомах водорода акцептора (уменьшается на 0.002 \bar{e}), и, с учетом имевшегося заряда, заряд акцептора –0.995 \bar{e} .

Энергии образования комплексов с переносом заряда (ΔE_f , кДж/моль), вычисленные как разность между полной энергией комплекса и суммой полных энергий донора и акцептора, изменяются от –64.5 (1) до –82.6 (4), –96.6 (5), –101.4 кДж/моль (7) (табл. 1). Можно утверждать, что возрастание E_f , увеличение донорных свойств и уменьшение $\Delta E_{\text{МО}}^{\text{КПЗ}}$ обусловлены увеличением π -сопряженной системы молекул доноров в ряду полициклических ароматических углеводородов: нафталин, антрацен, тетрацен, пентацен. Введение атома азота в структуру ароматического цикла донора уменьшает его донорные свойства и энергию образования комплекса, что видно из сравнения $\Delta E_{\text{МО}}^{\text{КПЗ}}$ и ΔE_f акридиновых комплексов 2 и 3 с аналогичными энергиями антраценового комплекса 4 (табл. 1). Прочность комплексов 6, 8 и 9, образованных с участием тетрагидрофульвалена, N,N,N',N'-тетраметил-*n*-фенилендиамина и 5,10-диметил-5,10-дигидрофеназина (–83.4, –88.2 и –98.7 кДж/моль) связана не с размерами π -арома-

Таблица 2. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения структуры комплекса **4**

Параметр	Данная работа	Работа [23]
Брутто-формула	C ₂₇ H ₁₅ N ₃ O ₇	C ₂₇ H ₁₅ N ₃ O ₇
Сингония	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>
<i>Z</i>	4	4
<i>a</i> , Å	7.1858(14)	7.1694(10)
<i>b</i> , Å	19.381(4)	19.255(3)
<i>c</i> , Å	15.698(3)	15.666(3)
β, град	102.32(3)	102.106(4)
<i>V</i> , Å ³	2135.9(8)	2114.5(6)
<i>d</i> _{выч} , г/см ³	1.534	1.550
Излучение	Синхротронное	MoK _α
λ, Å	0.80246	0.71073
μ, мм ⁻¹	0.149	0.115
<i>T</i> , К	100(2)	100(1)
Размер образца, мм	0.25×0.05×0.03	0.210×0.090×0.015
Детектор	Rayonix SX165 CCD	APEX II CCD
<i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{max}	0.954/0.987	
θ _{max} , град	30.96	
Пределы <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9; -24 ≤ <i>k</i> ≤ 24; -20 ≤ <i>l</i> ≤ 19	-9 < <i>h</i> < 7; -24 < <i>k</i> < 25; -20 < <i>l</i> < 20
Число отражений: измеренных/независимых (<i>N</i> ₁)	29502/4666	16157/3995
<i>R</i> _{int}	0.1168	0.1272
Число отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>) (<i>N</i> ₂)	3455	1968
Число параметров	335	
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ по <i>N</i> ₁	0.0983/0.1765	0.1731/0.2072
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ по <i>N</i> ₂	0.0712/0.1522	0.0734/0.1650
<i>S</i>	1.064	0.998
Δρ _{min} /Δρ _{max} , e/Å ³	-0.449/0.439	-0.343/0.624

тической системы молекул, а с присутствием атома серы или с введением донорных заместителей.

Расчитанные средние значения расстояний между плоскостями акцептора и донора (*R*, Å) в комплексах **1–9** находятся в достаточно узких пределах (3.12–3.24 Å, табл. 1).

Из раствора эквимольных количеств 2,4,7-тринитро-9*H*-флуорен-9-она и антрацена были выделены темно-красные монокристаллы комплекса **4**. Согласно данным РСА, кристаллы относятся к моноклинной сингонии с пространственной группой *P2₁/c*, а комплекс образован молекулами акцептора и донора в соотношении 1:1 (табл. 2, рис. 3). Для комплекса такого же состава ранее выполнено рентгеноструктурное исследование [23], однако его кристаллическая и молекулярная структура не обсуждалась.

В кристаллической структуре соединения **4** молекулы акцептора и донора располагаются практически в параллельных плоскостях и образуют стопки смешанного типа {...-D-A-D-A-...}_∞ (рис. 4а). В каждой стопке молекулы 2,4,7-тринитро-9*H*-флуорен-9-она и антрацена сохраняют свое положение, а их взаимное расположение обуславливает максимальное перекрытие трициклической π-системы антрацена с π-ароматической системой акцептора (рис. 4б). В соседних стопках кристалла комплекса **4** молекулы акцептора и донора располагаются двумя способами: параллельно или под углом около 30° (рис. 4а, в).

Среднее межплоскостное расстояние D...A в соединении **4**_{кр} (3.46 Å) близко к аналогичным величинам (3.4 Å) в таком же комплексе [23] и в комплексах 2,4,7-тринитро-9,10-фенантренхинона

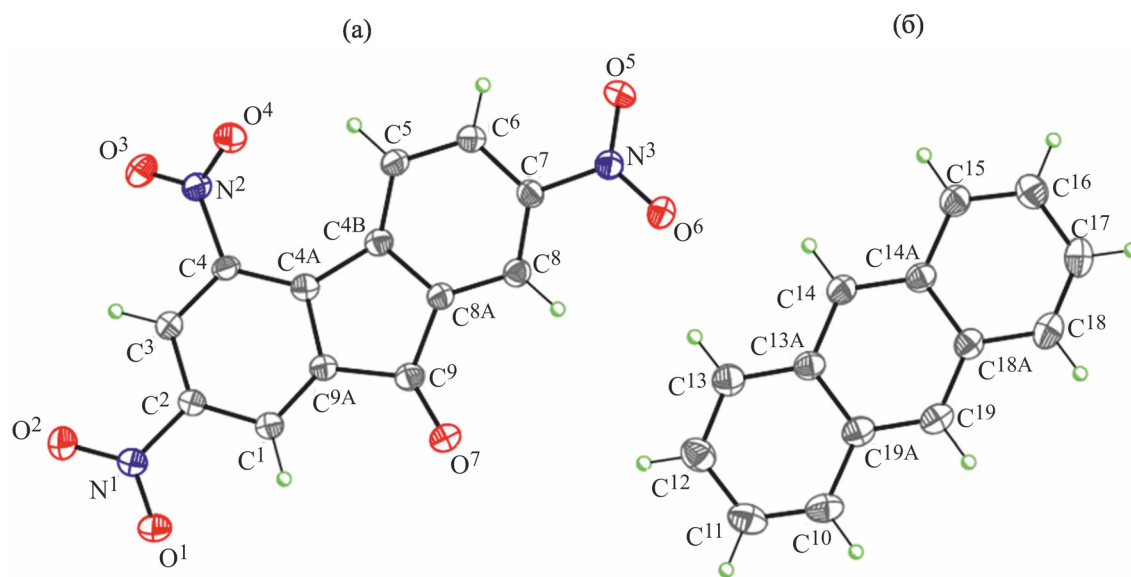


Рис. 3. Общий вид молекул акцептора (а) (2,4,7-тринитро-9*H*-флуорен-9-он, А) и донора (б) (антрацен, D²) в структуре кристаллического комплекса **4**, по данным РСА.

(3.35 Å) [28] и 1,3,6-тринитро-9,10-фенантренхинона (3.434(5) Å) [29] с антраценом, однако больше величины (3.18 Å), рассчитанной методом DFT для комплекса **4** (табл. 1).

Между молекулами 2,4,7-тринитро-9*H*-флуорен-9-она (А) и антрацена (D) в выделенном комплексе **4** имеются укороченные контакты А...D в одной стопке и между соседними стопками, а также контакты А...А между соседними стопками, которые меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов (табл. 3, рис. 4а, б). В каждой стопке мо-

лекулы донора и акцептора имеют только три укороченных контакта С...С в узком диапазоне 3.371–3.377 Å. Каждая молекула акцептора образует межмолекулярные водородные связи О...Н–С (2.366–2.694 Å) с молекулами донора и акцептора из соседних стопок. Три вида контактов О...С, О...N и О...О существуют также между молекулами акцептора из соседних стопок. Возникновение 24 укороченных контактов и большое их разнообразие могут свидетельствовать о стабильности комплекса **4**.

Таблица 3. Некоторые укороченные контакты между молекулами акцептора (А) и донора (D²) в структуре комплекса **4**, по данным РСА (нумерацию атомов см. на рис. 3)

Контакт	<i>d</i> , Å	Контакт	<i>d</i> , Å
[A–D ²] (в одной стопке)		A...A (между стопками)	
C ⁸ ...C ^{13A}	3.371	O ¹ ...H ⁶ –C ⁶	2.366
C ⁹ ...C ^{14A}	3.375	O ⁵ ...H ³ –C ³	2.660
[A–D ²] ¹ (в одной стопке)		O ¹ ...C ⁶	3.048
C ² ...C ¹⁵	3.377	O ⁵ ...C ³	3.034
A...D ² (между стопками)		O ⁶ ...C ⁹	3.148
O ⁶ ...H ¹⁴ –C ¹⁴	2.694	O ⁵ ...N ²	2.910
O ⁶ ...H ¹³ –C ¹³	2.391	O ³ ...O ⁵	3.030
O ² ...H ¹¹ –C ¹¹	2.529	O ⁶ ...O ⁷	3.027
O ⁶ ...C ¹³	3.185		
C ³ –H ³ ...H ¹¹ –C ¹¹	2.384		

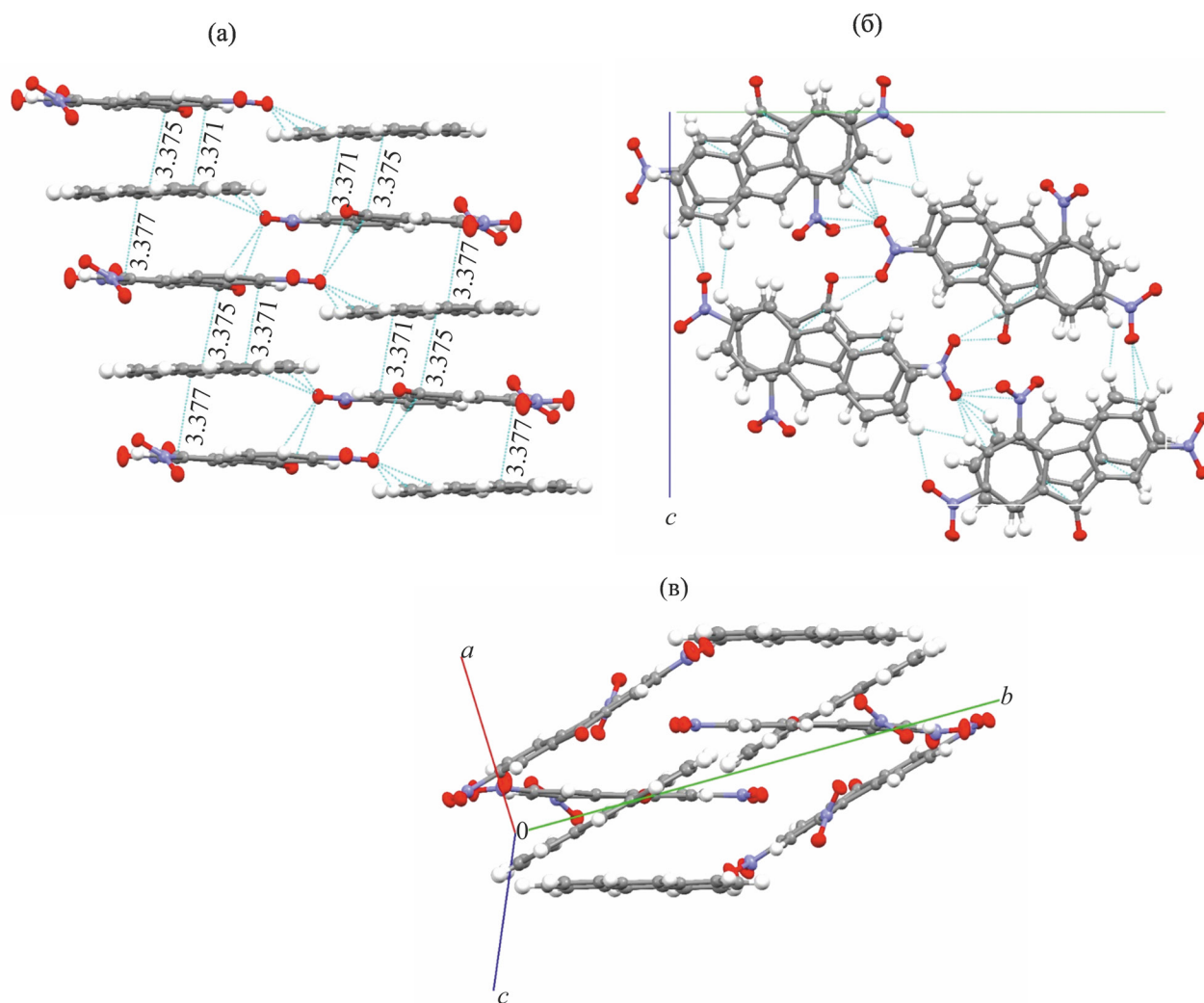


Рис. 4. Фрагменты кристаллической структуры комплекса **4**, по данным РСА: две соседние стопки с укороченными контактами (а), взаимное расположение молекул 2,4,7-тринитро-9*H*-флуорен-9-она и антрацена в элементарной ячейке (б, в).

Основные геометрические характеристики молекулы 2,4,7-тринитро-9*H*-флуорен-9-она в структуре комплекса **4** (табл. 4, рис. 3) существенным образом не отличаются от аналогичных параметров, обнаруженных в кристаллической структуре индивидуального 2,4,7-тринитро-9*H*-флуорен-9-она [30]. Длина связи C=O в комплексе **4** 1.218(3) Å немного увеличена относительно аналогичной величины в индивидуальном акцепторе [1.19(1) Å] [30]. Валентные углы при атоме C⁹ в комплексе **4** и в молекуле акцептора [30] практически одинаковы или различаются в пределах погрешности. Атом O⁹ незначительно отклоняется от средней плоско-

сти центрального кольца акцептора в комплексе **4**, средняя величина торсионных углов при атоме O⁹ 4.1°.

Основные параметры групп NO₂ в комплексе **4**_{кр} [длины связей O–N 1.227(3)–1.241(3) Å, C–N 1.465(3)–1.470(3) Å; валентные углы ONO 123.1(2)–124.5(2)°, ONC 117.4(2)–118.9(2)°, табл. 4] находятся в достаточно узких пределах и незначительно отличаются от соответствующих величин индивидуального 2,4,7-тринитро-9*H*-флуорен-9-она [30], в котором они имеют несколько больший разброс. Средние величины торсионных углов с участием групп NO₂ при атомах C², C⁴ и

Таблица 4. Основные длины связей и валентные углы в структуре комплекса **4**, по данным РСА (нумерацию атомов см. на рис. 3)

Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\omega, \text{град}$
O ¹ -N ¹	1.227(3)	O ¹ N ¹ O ²	123.3(2)
O ² -N ¹	1.228(3)	O ¹ N ¹ C ²	117.8(2)
O ³ -N ²	1.230(3)	O ² N ¹ C ²	118.9(2)
O ⁴ -N ²	1.241(3)	O ³ N ² O ⁴	124.5(2)
O ⁵ -N ³	1.231(3)	O ³ N ² C ⁴	118.1(2)
O ⁶ -N ³	1.229(3)	O ⁴ N ² C ⁴	117.4(2)
O ⁷ -C ⁹	1.218(3)	O ⁵ N ³ O ⁶	123.1(2)
N ¹ -C ²	1.470(3)	O ⁵ N ³ C ⁷	118.6(2)
N ² -C ⁴	1.465(3)	O ⁶ N ³ C ⁷	118.3(2)
N ³ -C ⁷	1.468(3)	O ⁷ C ⁹ C ^{8A}	128.2(2)
C ^{4A} -C ^{4B}	1.493(4)	O ⁷ C ⁹ C ^{9A}	126.8(2)
C ^{8A} -C ⁹	1.486(4)	C ¹ C ² C ³	122.5(2)
C ⁹ -C ^{9A}	1.503(4)	C ³ C ² N ¹	118.5(2)
C ¹⁰ -C ¹¹	1.363(4)	C ¹ C ² N ¹	119.0(2)
C ¹⁰ -C ^{19A}	1.437(4)	C ³ C ⁴ N ²	115.5(2)
C ¹¹ -C ¹²	1.414(5)	C ^{4A} C ⁴ N ²	122.9(2)
C ¹² -C ¹³	1.368(4)	C ¹¹ C ¹⁰ C ^{19A}	121.3(3)
C ¹³ -C ^{13A}	1.439(4)	C ¹⁰ C ¹¹ C ¹²	121.0(3)
C ^{13A} -C ¹⁴	1.404(4)	C ¹⁰ C ^{19A} C ¹⁹	122.7(3)
C ^{13A} -C ^{19A}	1.438(4)	C ¹⁰ C ^{19A} C ^{13A}	118.1(3)

C⁷ в комплексе **4** – соответственно 7.6, 34.1 и 0.8°. Наибольший угол поворота имеет группа NO₂ при атоме C⁴, что обусловлено стерическим отталкиванием от атомов C⁵ и H⁵, однако наибольшее число укороченных контактов образуют атомы O⁵ и O⁶ группы NO₂ с наименьшим углом поворота.

Геометрические характеристики молекулы антрацена в комплексе **4**_{кр} [длины связей C–C 1.363(4)–1.439(4) Å, валентные углы 118.1(3)–122.7(3)°, табл. 4] в пределах погрешности совпадают с аналогичными величинами в индивидуальном антрацене [31] и в его комплексах с 2,4,7-тринитро-9,10-фенантренхиноном [28] и 1,3,6-тринитро-9,10-фенантренхиноном [29].

Длины связей, рассчитанные для комплекса **4**, с одной стороны, близки к длинам связей, рассчитанным для изолированных молекул 2,4,7-тринитро-9H-флуорен-9-она и антрацена (табл. 5), а с другой, – близки к соответствующим длинам связей в комплексе **4**, найденным методом РСА (табл. 4).

Таким образом, на основании результатов квантово-химических расчетов методом DFT установлено: донорные свойства молекул в составе комплекса возрастают с увеличением числа бензольных колец в ряду нафталин, антрацен, тетрацен, пентацен, уменьшаются с введением N-гетероатома (в акридине), возрастают в молекулах с электронодонорными заместителями. Методом рентгеноструктурного анализа структуры комплекса 2,4,7-тринитро-9H-флуорен-9-он с антраценом установлено взаимное расположение донора и акцептора, средние межплоскостные расстояния в стопках, межмолекулярные укороченные контакты, а также длины основных связей, которые, при формировании достаточно большого массива данных, могут использоваться для оценки степени переноса заряда.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2,4,7-Тринитро-9H-флуорен-9-он (A) получен окислением продукта нитрования флуорена по описанной методике [32]. Антрацен (D²) квалифи-

Таблица 5. Основные длины связей и валентные углы, рассчитанные методом DFT для комплекса **4** и для отдельных молекул акцептора (A) и донора (D²) (нумерацию атомов см. на рис. 3)

Связь	<i>d</i> , Å		Угол	ω, град	
	4	A или D ²		4	A или D ²
O ¹ -N ¹	1.219	1.218	O ¹ N ¹ O ²	125.3	125.8
O ² -N ¹	1.220	1.218	O ¹ N ¹ C ²	117.2	116.9
O ³ -N ²	1.217	1.216	O ² N ¹ C ²	117.5	117.3
O ⁴ -N ²	1.223	1.220	O ³ N ² O ⁴	125.0	125.5
O ⁵ -N ³	1.220	1.219	O ³ N ² C ⁴	117.5	117.2
O ⁶ -N ³	1.221	1.219	O ⁴ N ² C ⁴	117.5	117.3
O ⁷ -C ⁹	1.210	1.208	O ⁵ N ³ O ⁶	125.2	125.5
N ¹ -C ²	1.472	1.479	O ⁵ N ³ C ⁷	117.6	117.4
N ² -C ⁴	1.471	1.476	O ⁶ N ³ C ⁷	117.1	117.1
N ³ -C ⁷	1.475	1.480	O ⁷ C ⁹ C ^{8A}	120.6	128.4
C ⁹ -C ^{9A}	1.497	1.503	O ⁷ C ⁹ C ^{9A}	135.3	127.0
C ^{8A} -C ⁹	1.491	1.492	C ^{8A} C ⁹ C ^{9A}	104.0	104.6
C ^{9A} -C ^{4A}	1.419	1.418	C ¹ C ^{9A} C ^{4A}	123.6	123.8
C ^{8A} -C ^{4B}	1.416	1.417	C ⁸ C ^{8A} C ^{4B}	122.6	122.7
C ^{4A} -C ^{4B}	1.493	1.494	C ¹ C ^{9A} C ⁹	123.9	126.6
C ¹ -C ^{9A}	1.382	1.384	C ⁸ C ^{8A} C ⁹	129.7	127.4
C ⁸ -C ^{8A}	1.384	1.385	C ⁹ C ^{9A} C ^{4A}	112.6	109.6
C ¹¹ -C ¹²	1.425	1.428	C ⁹ C ^{8A} C ^{4B}	107.6	109.9
C ¹² -C ¹³	1.375	1.373	C ^{9A} C ^{4A} C ^{4B}	107.9	108.0
C ¹³ -C ^{13A}	1.430	1.431	C ^{8A} C ^{4B} C ^{4A}	107.9	107.9
C ^{13A} -C ¹⁴	1.403	1.402	C ^{9A} C ¹ C ²	117.3	117.1
C ^{13A} -C ^{19A}	1.446	1.446	C ^{8A} C ⁸ C ⁷	116.8	116.8

кации Ч использован без дополнительной очистки. Растворители (CH₂Cl₂ и толуол квалификации ХЧ) очищали по стандартной методике.

Для получения комплекса **4** в кристаллическом состоянии смешивали растворы эквимольных количеств акцептора A (0.4 ммоль в 10 мл CH₂Cl₂) и донора D² (0.4 ммоль в 5 мл CH₂Cl₂). В результате медленного испарения растворителя получены темно-красные монокристаллы комплекса **4**, которые использовали для PCA.

Электронные спектры поглощения растворов комплекса **4**, приготовленных добавлением антрацена (10 мг/мл) к раствору 2,4,7-тринитро-9H-флуорен-9-она в CH₂Cl₂ или в толуоле (*c* 10⁻³ моль/л), регистрировали на спектрометре Specord M-40 в кварцевых кюветках толщиной 1.0 см в интервале 400–900 нм с помещением в кювету сравнения раствора акцептора той же концентрации.

Рентгеноструктурное исследование комплекса **4** выполнено в Научно-исследовательском центре

«Курчатовский институт». Параметры элементарной ячейки и интенсивности отражений измерены на синхротронной станции «БЕЛОК» с использованием двухкоординатного детектора (λ 0.80246 Å, φ-сканирование с шагом 1.0°) Rayonix SX165 CCD (Rayonix LLC, 1880 Oak Ave UNIT 120, Evanston, IL 60201, USA). Структура комплекса определена прямым методом и уточнена полноматричным методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для не водородных атомов с использованием программ iMOSFLM [33], CCP4 SCALA [34], SHELXL [35]. Атомы водорода включены в уточнение с фиксированными позиционными параметрами (модель *наездника*) и изотропными параметрами смещения [$U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{экв}}(\text{C})$ для групп CH₃ и $1.2U_{\text{экв}}(\text{C})$ для остальных групп]. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры комплекса **4** приведены в табл. 2. Полные данные PCA для комплекса 2,4,7-тринитро-9H-флуорен-9-она с антраценом

депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 2116402).

Квантово-химическое моделирование электронной структуры молекул доноров, акцептора и комплексов 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 [36]. Расчеты выполняли с учетом дисперсионной поправки Гримме D4 [37]. Величина переноса заряда с донора на акцептор рассчитана с использованием анализа естественных заселенностей (НРА) [38], как сумма зарядов на атомах донора в составе комплекса в основном ($q_{\text{пра}}, \bar{e}$) и первом возбужденном ($q_{\text{пра}}^*, \bar{e}$) состояниях. Рассчитаны энергии образования комплексов $\Delta E_f = E_{\text{tot}}^{\text{КПЗ}} - (E_{\text{tot}}^{\text{A}} + E_{\text{tot}}^{\text{D}})$ (кДж/моль), где $E_{\text{tot}}^{\text{КПЗ}}$, $E_{\text{tot}}^{\text{A}}$ и $E_{\text{tot}}^{\text{D}}$ – соответственно полные энергии комплекса, акцептора и донора, средние расстояния (R , Å) между плоскостями акцептора и донора в комплексе, энергии НСМО и ВЗМО ($E_{\text{НСМО}}$, $E_{\text{ВЗМО}}$, эВ) для доноров, акцептора и комплексов, 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 проводились средствами программного комплекса Firefly 8.20 [39].

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Линко Роман Владиславович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6298-4733>

Рябов Михаил Алексеевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5540-5281>

Страшнов Павел Викторович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5001-146X>

Давыдов Виктор Владимирович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1219-6245>

Дороватовский Павел Владимирович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2978-3614>

Черникова Наталья Юрьевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2133-6190>

Хрусталева Виктор Николаевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8806-2975>

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Программы стратегического академического лидерства РУДН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mulliken R.S., Person W.B. *Molecular Complexes*. New York: Wiley-Interscience, 1969. 498 p. doi 10.1016/0022-2860(71)87071-0
2. Стародуб В.А., Стародуб Т.Н. // Усп. хим. 2014. Т. 83. № 5. С. 391; Starodub V.A., Starodub T.N. // Russ. Chem. Rev. 2014. Vol. 83. N 5. P. 391. doi 10.1070/RC2014v083n05ABEH004299
3. Dobrowolski M.A., Garbarino G., Mezouar M., Ciesielski A., Cyrański M.K. // CrystEngComm. 2014. Vol. 16. P. 415. doi 10.1039/C3CE41703D
4. 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
5. 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
6. 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
7. Wosnitza J. // J. Low Temp. Phys. 2007. Vol. 146. P. 641. doi 10.1007/s10909-006-9282-9
8. 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
9. Korshak Yu.V., Medvedeva T.V., Ovchinnikov A.A., Spector V.N. // Nature. 1987. Vol. 326. P. 370. doi 10.1038/326370a0
10. Singleton J. // J. Solid State Chem. 2002. Vol. 168. N 2. P. 675. doi 10.1006/jssc.2002.9766
11. 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
12. Horiuchi S., Kobayashi K., Kumai R., Minami N., Kagawa F., Tokura Y. // Nat. Commun. 2015. Vol. 6. P. 7469. doi 10.1038/ncomms8469
13. 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

14. Menard E., Podzorov V., Hur S.-H., Gaur A., Gershenson M.E., Rogers J.A. // *Adv. Mater.* 2004. Vol. 16. P. 2097. doi 10.1002/adma.200401017
15. Mukherjee B., Mukherjee M. // *Langmuir.* 2011. Vol. 27. P. 11246. doi 10.1021/la201780c
16. Otero R., Gallego J.M., Vasquez de Parga A.L., Martin N., Miranda R. // *Adv. Mater.* 2011. Vol. 23. P. 5148. doi 10.1002/adma.201102022
17. Suzuki A., Ohtsuki T., Oku T., Akiyama T. // *Mater. Sci. Eng. (B).* 2012. Vol. 177. P. 877. doi 10.1016/j.mseb.2012.03.052
18. Shiraishi M., Ikoma T. // *Physica (E).* 2011. Vol. 43. N 7. P. 1295. doi 10.1016/j.physe.2011.02.010
19. Bakulin A.A., Martyanov D., Parashchuk D.Yu., van Loosdrecht H.M.P., Pshenichnikov M.S. // *Chemical Physics Letters.* 2009. Vol. 482. P. 99. doi 10.1016/j.cplett.2009.09.052
20. Parashchuk O.D., Bruevich V.V., Parashchuk D.Yu. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010. Vol. 12. P. 6021. doi 10.1039/b927324g
21. Sosorev A.Yu., Parashchuk O.D., Zapunidi S.A., Kashtanov G.S., Golovnin I.V., Kommanaboyina S., Perepichka I.F., Parashchuk D.Yu. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. Vol. 18. P. 4684. doi 10.1039/c5cp05266a
22. Sevignon M., Maccaud M., Favre-Reguillon A., Schulz J., Rocault M., Faure R., Vrinat M., Lemaire M. // *Green Chem.* 2005. Vol. 7. P. 413. doi 10.1039/b502672e
23. Nasrallah H., Pagnoux A., Didier D., Magnier C., Toupet L., Guillot R., Crévisy C., Mauduit M., Schulz E. // *Eur. J. Org. Chem.* 2014. P. 7781. doi 10.1002/ejoc.201403194
24. 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
25. Singh M., Chopra D. // *Cryst. Growth Des.* 2018. Vol. 18. N 11. P. 6670. doi 10.1021/acs.cgd.8b00918
26. 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
27. Saito G., Murata T. // *Philos. Trans. R. Soc. (A).* 2008. Vol. 366. P. 139. doi 10.1098/rsta.2007.2146
28. Линко Р.В., Рябов М.А., Страшинов П.В., Полянская Н.А., Давыдов В.В., Дороватовский П.В., Линько И.В., Хрусталеv В.Н. // *ЖСХ.* 2021. Т. 62. С. 141; Linko R.V., Ryabov M.A., Strashnov P.V., Polyanskaya N.A., Davydov V.V., Dorovatovskii P.V., Lin'ko I.V., Khrustalev V.N. // *J. Struct. Chem.* 2021. Vol. 62. P. 137. doi 10.1134/S0022476621010169
29. Linko R., Ryabov M., Strashnov P., Dorovatovskii P., Khrustalev V., Davydov V. // *Molecules.* 2021. Vol. 26. N 21. P. 6391. doi 10.3390/molecules26216391
30. Миначева Л.Х., Сергиенко В.С., Страшинова С.Б., Авраменко О.В., Ковальчукова О.В., Егорова О.А., Зайцев Б.Е. // *Кристаллография.* 2005. Т. 50. № 1. С. 79; Minacheva L.Kh., Sergienko V.S., Strashnova S.B., Avramenko O.V., Koval'chukova O.V., Egorova O.A., Zaitsev B.E. // *Crystallogr. Rep.* 2005. Vol. 50. N 1. P. 72. doi 10.1134/1.1857248
31. Sinclair V.C., Robertson J.M., Mathieson A.M. // *Acta Crystallogr.* 1950. Vol. 3. P. 251. doi 10.1107/S0365110X50000653
32. Pavelyev V.G., Parashchuk O.D., Krompiec M., Orekhova T.V., Perepichka I.F., van Loosdrecht P.H.M., Parashchuk D.Yu., Pshenichnikov M.S. // *J. Phys. Chem. (C).* 2014. Vol. 118. P.30291. doi.org/10.1021/jp510543c
33. Batty 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
34. Evans P. // *Acta Crystallogr. (D).* 2006. Vol. 62. P. 72. doi 10.1107/S0907444905036693
35. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. (C).* 2015. Vol. 71. P. 3. doi 10.1107/S2053229614024218
36. Boys S.F., Bernardi F. // *Molecular Physics.* 1970. Vol. 19. N 4. P. 553. doi 10.1080/00268977000101561
37. Caldeweyher E., Bannwarth C., Grimme S. // *J. Chem. Phys.* 2017. Vol. 147. N 3. P. 034112. doi 10.1063/1.4993215
38. 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.
39. Granovsky A.A. Firefly version 8.20. <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>.

Quantum-Chemical Simulation of Charge-Transfer Complexes of 2,4,7-Trinitro-9-fluorenone with Donor Molecules. Crystal and Molecular Structure of 1:1 Complex of 2,4,7-Trinitro-9-fluorenone with Anthracene

R. V. Linko^{a,*}, M. A. Ryabov^a, P. V. Strashnov^a, V. V. Davydov^a, P. V. Dorovatovskii^b, N. Yu. Chernikova^a, 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 Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

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

Received November 18, 2021; revised December 14, 2021; accepted December 19, 2021

Within the framework of the density functional theory approximation, quantum-chemical calculations were performed and data on the structure and properties of charge-transfer complexes of 2,4,7-trinitro-9-fluorenone with eight donor molecules having different sizes and structures of the π -aromatic system were obtained. The electronic and energy characteristics for the acceptor, donors and complexes, the average interplanar distances and the values of charge transfer in the complexes are calculated, and certain regularities in the change of these quantities are established. The crystal and molecular structure of the complex of 2,4,7-trinitro-9,10-fluorenone with anthracene in a 1:1 ratio ($C_{13}H_5N_3O_7 \cdot C_{14}H_{10}$) was determined by X-ray diffraction

Keywords: 2,4,7-trinitro-9,10-fluorenone, anthracene, charge-transfer complexes, quantum chemical calculations, X-ray diffraction