

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Ившина Камиля Анатольевича
«Супрамолекулярная организация и природа межмолекулярных
взаимодействий в комплексах с переносом заряда на основе полициклических
ароматических соединений и ряда акцепторов хиноидной структуры»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 1.4.4. Физическая химия

Диссертационная работа К.А. Ившина посвящена исследованию природы нековалентных взаимодействий, их силы и направленности; механизмов переноса заряда в сокристаллах и факторов, определяющих подвижность носителей заряда; взаимосвязи между межмолекулярными взаимодействиями, кристаллической упаковкой и физическими свойствами комплексов с переносом заряда. Работа представляет комплексное исследование, включающее получение большого ряда КПЗ) новых комплексов с переносом заряда, установление их строения методом РСА и характеризацию различными физико-химическими методами с использованием самого современного оборудования, а также квантово-химические расчеты различного уровня сложности.

Актуальность работы не вызывает сомнения, так как изученные сокристаллы комплексов с переносом заряда на основе полициклических ароматических углеводородов относятся к особому классу органических функциональных материалов, представляющих научный и практический интерес в силу своих физических свойств и возможности применения в различных областях прикладной химии, в частности, в молекулярной электронике при создании органических полупроводников, фотодиодов, солнечных батарей, сенсорных элементов, молекулярных интерфейсов и т.д. При создании органических функциональных материалов особенно важным аспектом является управление супрамолекулярной организацией донорных и акцепторных компонентов в сокристаллах на основании взаимосвязи между структурой многокомпонентных кристаллов, межмолекулярными взаимодействиями и функциональными свойствами.

Основными задачами исследования являлись установление взаимосвязи между межмолекулярными взаимодействиями, супрамолекулярной организацией молекул, величиной переноса заряда и физическими свойствами сокристаллов на основе

ароматических органических и металлосодержащих соединений и хиноновых производных. Для решения поставленных задач соискателем:

- получены и изучены сокристаллы комплексов с переносом заряда на основе полициклических ароматических углеводородов различного размера и топологии (толуол, антрацен, тетрацен, хризен и фталоцианин марганца (MnPc)) с акцепторами [перфторантрахинон (PFAQ), тетрахиноцианодиметан (TCNQ) и его монофтор- (F_1 TCNQ), дифтор- и тетрафтор- (F_4 TCNQ) производные];
- проведено теоретическое и экспериментальное исследование распределения электронной плотности сокристаллов антрацена, тетрацена, хризена с F_2 TCNQ и тетрацена с F_4 TCNQ;
- установлено строение первых сокристаллов на основе фталоцианина марганца MnPc с анион-радикалами $TCNQ^{\cdot-}$ и $F_4TCNQ^{\cdot-}$ и комплексов, полученных в результате реакции MnPc с F_4 TCNQ, в которых произошло химическое превращение молекулы F_4 TCNQ в новый 4-(дициано-метанидо)тетрафторбензоат дианион;
- изучены магнитные и электрохимические свойства металлосодержащих соединений.

Достоверность полученных результатов обосновывается набором большого числа современных физико-химических (рентгенодифракционные, УФ- и ИК-спектроскопия, ДСК, циклическая и дифференциальная импульсная вольтамперометрия, ЭПР, магнитные измерения) и расчетно-теоретических методов исследования.

К практически значимым результатам диссертационного исследования следует отнести: (а) установление кристаллического и молекулярного строения серии новых комплексов с переносом заряда с величиной переноса заряда 0.04-0.30 e^- , (б) выявление того факта, что относительные размеры компонентов, а не их донорные и акцепторные свойства оказывают наибольшее влияние на супрамолекулярную организацию в изученных сокристаллах, (в) экспериментальную оценку ширины запрещенной зоны сокристаллов, (г) обнаруженные магнитные и электрохимические свойства металлосодержащих сокристаллов, что в совокупности может лечь в основу рационального дизайна новых органических функциональных материалов. Результаты расчетов, рассмотрение нековалентных взаимодействий, дополненные анализом распределения электронной плотности, позволили выявить влияние относительных

размеров компонентов сокристалла, топологии молекул, латеральных и стэкинг-взаимодействий в подсистемах акцептор-акцептор и акцептор-донор на кристаллическое строение сокристаллов и установить природу водородных связей и π - π взаимодействий. Расчёты электронной структуры соединений антрацена, тетрацена и хризена с F2TCNQ с использованием пакета VASP позволили не только соотнести полученные значения ширины запрещенной зоны с экспериментальными данными, но и выявить возможность непрямого переноса заряда.

Диссертация изложена на 157 страницах, хорошо оформлена, содержит достаточное количество таблиц и рисунков, построена традиционным образом: введение, литературный обзор, экспериментальная часть, обсуждение результатов, заключение, список условных обозначений и сокращений, список использованной литературы и приложение. Текст диссертации написан достаточно простым языком и доступен для понимания широкого круга специалистов.

Во введении дается обоснование выбора темы исследования, сформулированы цель и задачи, очерчен круг объектов и методов исследования, описаны научная новизна, теоретическая и практическая значимость, а также приведена информация о личном вкладе соискателя, апробации работы и опубликованных работах.

Литературный обзор (Глава 1) посвящен детальному рассмотрению современного состояния исследований в области разработки новых органических материалов с заданными физико-химическими свойствами, зависимости свойств от состава, межмолекулярных взаимодействий, супрамолекулярной организации, переноса заряда и кристаллической упаковки, т. е., инженерии сокристаллов. А главный вопрос инженерии сокристаллов может быть сформулирован следующим образом: можно ли предсказать кристаллическую структуру и свойства сокристаллов на основе известных молекулярных структур составляющих сокристалл соединений? Соискатель подробно изучает имеющиеся сведения о типах межмолекулярных нековалентных взаимодействий, включая донорно-акцепторные взаимодействия, π - π взаимодействия, диполь-дипольные взаимодействия, галоген-галоген взаимодействия и водородные связи. Очень подробно рассмотрено влияние индивидуальных свойств донора и акцептора на уникальные структурные свойства сокристаллов, а также степень переноса заряда и их физические свойства. Детально изучены исследования, посвященные взаимосвязи между супрамолекулярной организацией, величиной переноса заряда и физическими свойствами сокристалла, рассмотрены способы оценки величины переноса заряда. Кроме того, в рамках литературного обзора рассмотрено применение

КПЗ и описаны многофункциональные металлосодержащие материалы. Обзор достаточно полно охватывает выбранную тематику, написан хорошим литературным языком и логически строго выстроен. Список цитированной в обзоре литературы содержит 187 наименований, в том числе, на публикации последних лет, что позволяет говорить об эрудиции диссертанта и хорошем владении материалом.

В экспериментальной части (Глава 2) описываются методики получения монокристаллов исследованных соединений, включая метод горизонтального физического переноса пара в атмосфере аргона, приведены методики и данные рентгеноструктурных исследований для 17 соединений, а также методики других физико-химических методов исследований: дифференциальная сканирующая калориметрия, дифференциальная импульсная и циклическая вольтамперометрия, спектральные методы (ИК, ЭСП и ЭПР), а также порошковая дифрактометрия и измерение статической намагниченности. Квантово-химические расчеты кристаллических структур и ассоциатов проведены при использовании современного программного обеспечения (CRYSTAL17 и Gaussian16), использующего гауссовы функции в качестве базисного набора. Уровень теории и величина базисного набора в случае квантово-химических расчетов позволяет вполне уверенно воспроизвести экспериментальные значения координат атомов. В случае квантово-химических расчетов димеров уровень расчетов можно считать достаточным для качественного согласия с экспериментальными данными.

В обсуждении результатов (Глава 3) обобщены экспериментальные данные всей совокупности физических, физико-химических методов исследования и данные квантово-химических расчетов для исследованных соединений. Весомой частью всей диссертации, создающей базис для достижения цели исследования, являются результаты рентгеноструктурного анализа для одного акцептора и 16 сокристаллов. В разделе 3.1. показано влияние линейных размеров донорных молекул в сокристалле как на возможность образования латеральных акцептор-акцептор и акцептор-донор взаимодействий, так и донорно-акцепторных $\pi \cdots \pi$ взаимодействий, а образование полиморфов сокристалла антрацен/PFAQ является следствием наличия множества нековалентных взаимодействий примерно равной энергии. В разделах 3.2 и 3.3 продолжено изучение природы межмолекулярных взаимодействий в сокристаллах образованных: одним донором (толуол) и рядом акцепторов (F_1TCNQ , F_2TCNQ и F_4TCNQ); одним акцептором (F_4TCNQ) и рядом полициклических ароматических углеводородов (антрацена, тетрацена, хризена). Получено детальное описание

геометрических и энергетических характеристик распределения электронной плотности нековалентных взаимодействий, их разделение на типы ($\pi\cdots\pi$, акцептор-акцептор, акцептор-донор, донор-донор) и энергетический баланс различных типов взаимодействий в сокристаллах. Выявлено, что энергия $\pi\cdots\pi$ взаимодействий не всегда максимальна для самого сильного донора или акцептора, а значительно варьируется в зависимости от латеральных взаимодействий. Продемонстрирована природа водородных связей в соединениях тетрацен/ F_2TCNQ и антрацен/ F_2TCNQ , $\pi\cdots\pi$ взаимодействий по типу «ключ-замок». Причем теоретические данные подтверждаются данными мультипольных моделей. Выполнен топологический анализ распределения электронной плотности, приведена оценка величины переноса заряда различными методами. Интересные и неожиданные результаты (раздел 3.4) были обнаружены в процессе получения сокристаллов фталоцианина марганца(II) ($MnPc$) с $TCNQ$ и F_4TCNQ , которые зависят от свойств растворителей. Показано, что в полученных комплексах ион марганца имеет степень окисления +3 и находится в высокоспиновом состоянии $S = 2$. В одном случае образуются сокристаллы $\{MnPc(H_2O)_2\}^+$ с анион-радикалами $F_4TCNQ^{\cdot-}$ или $TCNQ^{\cdot-}$, а в другом – комплекс состава 2:1, но акцептор F_4TCNQ претерпевает превращение в 4-(дицианометанидо)тетрафторбензоат дианион и величиной переноса заряда примерно $2\bar{e}$.

Материал диссертации в полной степени представлен в публикациях и докладах на российских и международных конференциях.

Следует подчеркнуть, что серьезных замечаний к работе нет. Однако, некоторые замечания по представлению материала имеются.

1. Ряд выбранных объектов исследования (стр. 6-7) в части доноров логически хотелось бы дополнить нафталином и фенантроном для получения более цельной картины.

2. Не все используемые в тексте диссертации аббревиатуры расшифрованы. Так, «Автор выражает благодарность лаборатории МКС» и сообщает, что «Кристаллы ... выращены в лаборатории МКС» (стр. 32), однако, ни принадлежность, ни расшифровку ее названия отыскать не удалось.

3. При описании физических свойств известных комплексов с переносом зарядов хотелось бы иметь большей конкретики. Так, в литературном обзоре встречается достаточно широкий спектр различных характеристик сокристаллов, а литературные источники приводятся только после их общего перечисления (стр.13: «в создании органических полупроводников и молекулярных интерфейсов, устройств хранения

данных за счет сегнетоэлектрических свойств; в оптоэлектронике для создания светодиодов, фотодетекторов и лазеров; в медицине при разработке контрастных агентов для магнитно-резонансной томографии, фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии рака [4, 12-17]; стр. 15: «особое внимание уделяется амбиполярному транспорту заряда, люминесцентным свойствам, получению полупроводников с заданной шириной запрещенной зоны [32-36]»).

4. В экспериментальной части на стр. 32-34 используются три варианта измерения массы вещества: г, мг и **мгг**! В описании эксперимента получения сокристаллов автор не приводит данных об используемых донорах, акцепторах и растворителях, хотя в большинстве публикаций эти сведения были приведены. Вызывает некоторое недоумение отсутствие определенной системы в вопросе количества значащих цифр (от одной до трех) при измерении масс веществ и выхода продуктов.

5. В табл. 2.1 Кристаллографические и экспериментальные данные кристаллов следовало бы также привести данные об источнике рентгеновского излучения, а не только его длину волны; линейные размеры кристаллов обычно приводят в мм, а не в мм³.

6. Из описания методики квантово-химических расчетов (стр. 43) в рамках приближения DFT следует, что для одной группы индивидуальных соединений и димеров использовался функционал PBE1 с базисным набором def2TZVP, а для другой группы димеров – функционал PBE0 с базисным набором 6-31+G(d). В этой связи возникает вопрос о сходимости результатов, полученных таким образом? Из описания других расчетных исследований, а также физических методов исследования (стр. 44-47), к сожалению, создается впечатление, что каждый из методов, за исключением РСА, был применен только для определенной группы соединений, а не для всей серии.

7. Во всем тексте диссертации единицы измерений следовало бы сохранить идентичными. Так, на стр. 46 экспериментальной части указывается, что электронные спектры измеряли в диапазоне 0.5-3.1 эВ, а при обсуждении результатов (стр. 56) – от 200 до 800 нм.

8. Зачем нужен рис. 3.10 с данными, характеризующими донорные свойства антрацена и тетрацена, если на рис. 3.25 вся эта информация повторяется полностью.

9. В диссертации на основании изучения свойств серии из **девяти** комплексов с переносом заряда (соединения **1-9**), состоящей из трех групп сокристаллов (антрацен и тетрацен с PFAQ, толуол с FxTCNQ (x = 1, 2, 4), антрацен, тетрацен и хризен с F₂TCNQ),

делается заключение о том, что «*Супрамолекулярная организация кристаллов в большей степени зависит от относительных размеров используемых компонентов, а не от их донорной и акцепторной способности...*». На мой взгляд, для столь обобщающего заключения нет пока достаточного объема фактического материала, поскольку во всех исследованных в данной работе комплексах донор и акцептор образуют только стопки смешанного типа со стехиометрией 1:1, а сами ряды исследованных доноров и акцепторов достаточно ограничены. Возможно, при продолжении систематических исследований в данном направлении с более широкими группами доноров и акцепторов из разных классов соединений и с разной донорной и акцепторной способностью будут получены результаты, которые «...позволят сделать осознанный выбор донорных и акцепторных молекул для целенаправленного дизайна материалов на основе сокристаллов с оптимальными свойствами...».

Указанные замечания и вопросы ни в коей мере не влияют на общую **высокую оценку** работы. Она представляет большое по объему экспериментально-теоретическое исследование, выполненное в актуальной области физической химии, в которой получены результаты принципиальной важности, а отработанные методики будут полезны для учебных целей. Работа выполнена на самом современном уровне. Полученные в ней основные результаты надежны и достоверны. Результаты проведенных исследований и уровень их интерпретации не позволяют сомневаться в обоснованности и научной состоятельности сделанных выводов.

Результаты, полученные автором, могут использоваться на Факультете наук о материалах, Химическом и Физическом факультетах МГУ, в Санкт-Петербургском, Новосибирском и Ростовском университетах, Российском университете дружбы народов имени Патриса Лумумбы, в Федеральном исследовательском центре проблем химической физики и медицинской химии РАН, в Институте общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН и Институте неорганической химии имени А.В. Николаева СО РАН. Их можно также использовать в курсах кристаллохимии и физико-химического материаловедения в ряде высших учебных заведений.

Таким образом, диссертация Ившина Камиля Анатольевича «Супрамолекулярная организация и природа межмолекулярных взаимодействий в комплексах с переносом заряда на основе полициклических ароматических соединений и ряда акцепторов хиноидной структуры» является самостоятельной завершенной научно-квалификационной работой. Публикации, в которых описаны результаты

работы, и автореферат полностью соответствуют основному содержанию работы, изложенному в тексте диссертации.

На основании всего вышесказанного можно заключить, что результаты проведенного исследования вносят существенный вклад в химию новых материалов, диссертационная работа соответствует всем критериям «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 (в действующей редакции), которым должны отвечать кандидатские диссертации, а ее автор, Ившин Камиль Анатольевич, несомненно, заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент:

Доктор химических наук, профессор, профессор РАН,
Заведующий Кафедрой общей и неорганической химии,
Директор Объединенного института химических исследований
Российского университета дружбы народов им. Патриса Лумумбы, г. Москва

Хрусталеv Виктор Николаевич

Дата подписания: 07.05.2024

Специальности, по которым официальным оппонентом защищены диссертации:

02.00.01 – Неорганическая химия (ученая степень кандидата химических наук),

02.00.04 – Физическая химия и 02.00.08 – Химия элементоорганических соединений (ученая степень доктора химических наук).

Контактные данные: тел.: +7-909-1666096, e-mail: khrustalev-vn@rudn.ru

Адрес места работы: 117198 г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6,

Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы.