

КОМПЛЕКСЫ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА НИТРОПРОИЗВОДНЫХ 9,10-ФЕНАНТРЕНХИНОНА С 9-МЕТИЛ-9Н-КАРБАЗОЛОМ: КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

© 2023 г. Р. В. Линко^{1,*}, М. А. Рябов¹, В. В. Давыдов¹, В. Н. Хрусталеv^{1,2}

¹ Российский университет дружбы народов, ул. Миклухо-Маклая 6, Москва, 117198 Россия

² Институт органической химии имени Н. Д. Зелинского Российской академии наук, Москва, 119991 Россия

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

Поступило в редакцию 15 июня 2023 г.

После доработки 7 июля 2023 г.

Принято к печати 7 июля 2023 г.

На основании квантово-химических расчетов, выполненные в рамках приближения теории функционала плотности, получены данные о строении и свойствах комплексов с переносом заряда нитропроизводных 9,10-фенантренхинона с 9-метил-9Н-карбазолом. Рассчитаны энергии образования комплексов, средние расстояния между плоскостями донора и акцептора, величины переноса заряда с донора на акцептор. Методом рентгеноструктурного анализа определена кристаллическая и молекулярная структура комплекса 2,4,7-тринитро-9,10-фенантренхинона с 9-метил-9Н-карбазолом. В кристалле комплекса молекулы донора и акцептора образуют параллельные стопки смешанного типа $\{-D-A-D-A-\}_\infty$ с межплоскостными расстояниями 3.29 и 3.35 Å. Каждая молекула акцептора образует межмолекулярные водородные связи C–H...O 2.42–2.69 Å.

Ключевые слова: 2,4,7-тринитро-9,10-фенантренхинон, 9-метил-9Н-карбазол, комплексы с переносом заряда, квантово-химическое моделирование, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0044460X23080085, **EDN:** IXZLNW

Органические комплексы с переносом заряда могут быть описаны как двухкомпонентные системы, один компонент которой действует как донор π -электронов (D), а другой – как акцептор π -электронов (A). Молекулы D и A обычно имеют плоскую конфигурацию, в комплексе располагаются параллельно друг другу и чередуются друг с другом, что формирует специфические типы молекулярной упаковки и новые физико-химические свойства [1, 2]. Для комплексов с переносом заряда характерны такие уникальные свойства как сверхпроводимость [3, 4] и ферромагнетизм [5]. Создание на основе комплексов с переносом заря-

да органических полупроводниковых устройств, таких как органические полевые транзисторы [6–8], органические светоизлучающие диоды [8], органические фотоэлектрические элементы [9, 10], а также потребность в поиске новых материалов для повышения эффективности этих устройств мотивируют дальнейшие исследования в этих направлениях [11].

Свойства комплексов с переносом заряда, а также степень переноса заряда с донора на акцептор зависят от разности энергий высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) донора и низшей свободной молекулярной орбитали (НСМО)

Схема 1.

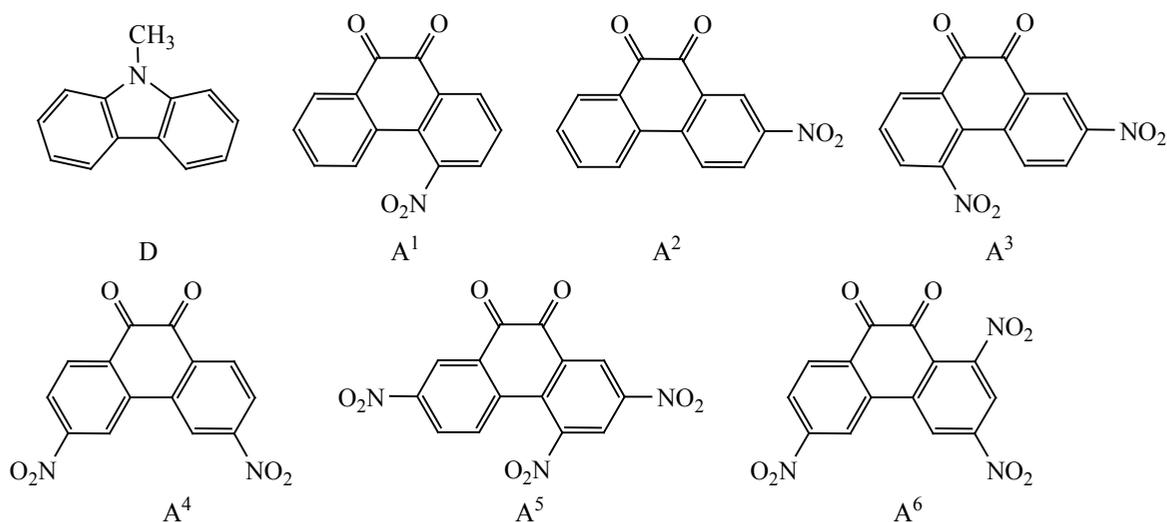
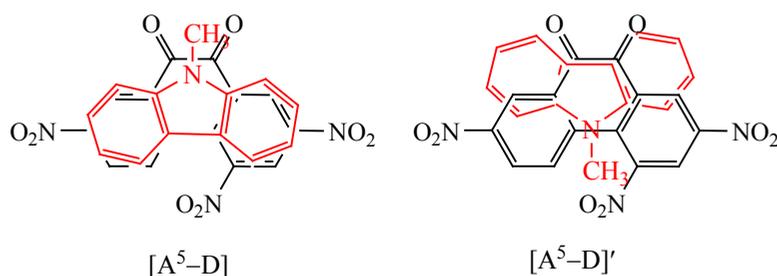


Схема 2.



акцептора [11–12], стехиометрического состава комплексов [13] и их полиморфных модификаций [14], взаимного расположения D и A в кристалле [15], а также наличия между ними водородных связей [16]. Для комплексов с переносом заряда характерны два основных типа взаимного расположения молекул D и A в кристаллическом состоянии: стопки смешанного типа с чередующимися молекулами донора и акцептора $\{-D-A-D-A-\}_\infty$ или $\{-D-A-D-D-A-D-\}_\infty$ и сегрегированные стопки молекул донора и акцептора $\{-D-D-D-\}_\infty \parallel \{-A-A-A-\}_\infty$ [10, 12]. Кристаллы комплексов со стопками смешанного типа обычно проявляют свойства полупроводника или изолятора, а металлическая проводимость или сверхпроводимость может быть обнаружена у комплексов с сегрегированными стопками [2, 15].

Наиболее эффективными сенсibilizаторами фотопроводимости поли-N-винилкарбазола (ПВК), поли-N-(2,3-эпоксипропил)карбазола (ПЕРС) являются нитропроизводные 9H-флуорен-9-она [17, 18], а комплексы с переносом заряда на их основе представляют интерес для изучения фотопроводящих свойств [19] и создания преобразователей солнечной энергии [20, 21]. Сопряженная π-система 9,10-фенантренхинона структурно подобна таковой 9H-флуорен-9-она, однако аналогичные исследования комплексов с переносом заряда с нитропроизводными 9,10-фенантренхинона ранее не осуществлялись.

Целью настоящего исследования являлось получение и установление строения комплексов с переносом заряда одного донора, 9-метил-9H-карбазола (D), с рядом акцепторов – нитропроизво-

Таблица 1. Результаты расчетов комплексов методом DFT^a

Комплекс	$E_{\text{НСМО}}^A$, эВ	$\Delta E_{\text{МО}}$, эВ	$E_{\text{ВЗМО}}^{\text{КПЗ}}$, эВ	$E_{\text{НСМО}}^{\text{КПЗ}}$, эВ	$\Delta E_{\text{МО}}^{\text{КПЗ}}$, эВ	λ , нм	q , \bar{e}	q^* , \bar{e}	ΔE_f , кДж/моль	R , Å
[A ¹ -D]	-3.51	2.06	-5.86	-3.33	2.53	490	0.030	0.986	-75.2	3.33
[A ¹ -D]'	-3.51	2.06	-5.79	-3.27	2.52	492	0.030	0.997	-69.5	3.29
[A ² -D]	-3.67	1.90	-5.81	-3.47	2.33	531	0.038	0.981	-78.0	3.28
[A ² -D]'	-3.67	1.90	-5.86	-3.38	2.48	499	0.040	1.009	-71.5	3.22
[A ³ -D]	-4.04	1.53	-5.87	-3.82	2.05	604	0.039	1.007	-80.1	3.31
[A ³ -D]'	-4.04	1.53	-5.82	-3.73	2.10	591	0.042	1.009	-80.7	3.31
[A ⁴ -D]	-4.25	1.32	-6.17	-3.97	2.20	564	0.073	1.002	-86.8	3.18
[A ⁴ -D]'	-4.25	1.32	-6.04	-4.01	2.03	611	0.029	1.008	-75.3	3.22
[A ⁵ -D]	-4.47	1.10	-6.16	-4.20	1.96	633	0.069	1.021	-93.8	3.29
[A ⁵ -D]'	-4.47	1.10	-6.17	-4.15	2.02	613	0.070	1.031	-86.0	3.33
[A ⁶ -D] [23]	-4.57	1.00	-6.27	-4.31	1.96	632	0.070	1.012	-94.0	3.22
[A ⁶ -D]' [23]	-4.57	1.00	-6.16	-4.23	1.92	645	0.071	1.008	-87.0	3.19

^a $E_{\text{НСМО}}^A$ – энергии НСМО в молекулах акцепторов; $\Delta E_{\text{МО}}$ – разность энергий НСМО акцепторов и энергии ВЗМО донора (-5.57 эВ); $E_{\text{ВЗМО}}^{\text{КПЗ}}$, $E_{\text{НСМО}}^{\text{КПЗ}}$ и $\Delta E_{\text{МО}}^{\text{КПЗ}}$ – энергии ВЗМО, энергии НСМО и их разности для комплексов; λ – рассчитанные длины волн; q и q^* – 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.

дными 9,10-фенантренина, что продолжает серию наших работ по изучению комплексов нитропроизводных 9,10-фенантренина [22, 23] и 2,4,7-тринитро-9H-флуорен-9-она [24, 25] с донорами π -электронов различного строения. В качестве акцепторов использовались моно-, ди- и тринитропроизводные 9,10-фенантренина (A¹-A⁶) (схема 1).

При образовании комплексов с переносом заряда возможно как прямое [A-D], так и инверсное [A-D]' расположения молекулы D над молекулами акцепторов (схема 2). Квантово-химический расчет выполняли для каждой из 12 возможных моделей комплексов (табл. 1).

Выполненные в рамках приближения теории функционала плотности (DFT) квантово-химические расчеты позволили получить данные, содержащие электронные и энергетические характеристики для индивидуальных молекул акцепторов, донора и их комплексов (табл. 1). Данные для комплексов [A⁶-D] и [A⁶-D]' были получены нами ранее [23].

Свойства комплексов с переносом заряда определяются разностью ($\Delta E_{\text{МО}}$) энергий НСМО молекул акцепторов ($E_{\text{НСМО}}^A$) и энергии ВЗМО мо-

лекулы донора ($E_{\text{ВЗМО}}^D$). Поскольку рассчитанная нами [24] $E_{\text{ВЗМО}}^D$ одинакова для всех рассматриваемых комплексов с переносом заряда и равна для D -5.57 эВ, то $\Delta E_{\text{МО}}$ будет определяться величинами $E_{\text{НСМО}}^A$ молекул акцепторов, которые изменяются в рассматриваемом ряду от -3.51 до -4.57 эВ (табл. 1). Такое изменение $E_{\text{НСМО}}^A$ свидетельствует о росте акцепторных свойств молекул в ряду A¹, A², A³, A⁴, A⁵, A⁶. Очевидно, что этот рост связан с увеличением числа нитрогрупп в молекуле акцептора. Поскольку целью данной работы является анализ зависимости свойств комплексов с переносом заряда от свойств молекул акцепторов, то в табл. 1 комплексы перечислены в порядке уменьшения $E_{\text{НСМО}}^A$ акцепторов.

Из табл. 1 видно, что разность энергий $E_{\text{НСМО}}^A$ и $E_{\text{ВЗМО}}^D$ изолированных молекул A и D ($\Delta E_{\text{МО}}$) уменьшается от 2.06 до 1.00 эВ. В составе комплексов с переносом заряда ВЗМО и НСМО остаются образованными преимущественно молекулярными орбиталями фрагментов D и A соответственно, что показано на примере комплекса [A⁵-D] (рис. 1).

При образовании комплексов с переносом заряда электронная плотность переходит с молеку-

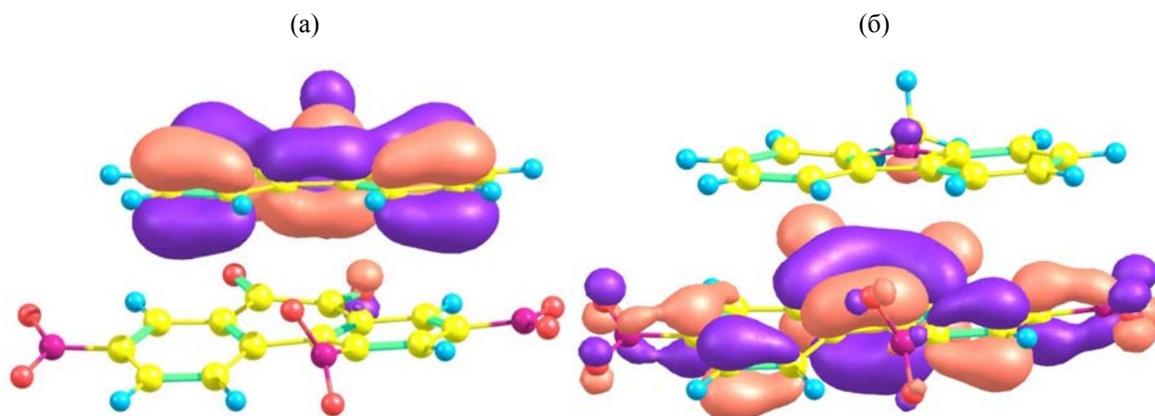


Рис. 1. Электронная плотность ВЗМО (а) и НСМО (б) в комплексе $[A^5-D]$ по данным расчета методом DFT.

лы D на молекулу A, поэтому энергии $E_{\text{ВЗМО}}^{\text{КПЗ}}$ и $E_{\text{НСМО}}^{\text{КПЗ}}$ претерпевают изменения: $E_{\text{ВЗМО}}^{\text{КПЗ}}$ опускаются ниже соответствующей $E_{\text{ВЗМО}}^{\text{D}}$ молекулы D, равной -5.75 эВ, а $E_{\text{НСМО}}^{\text{КПЗ}}$ поднимаются выше энергий $E_{\text{НСМО}}^{\text{A}}$. В результате $\Delta E_{\text{МО}}^{\text{КПЗ}}$ заметно больше (от 2.53 до 1.92 эВ), чем соответствующие $\Delta E_{\text{МО}}$ (от 2.06 до 1.0 эВ) (табл. 1), но существенно меньше разностей энергий НСМО и ВЗМО в доноре D (4.64 эВ) и в ряду соответствующих акцепторов (от 3.61 в A^1 до 3.37 эВ в A^6 [23]) (рис. 2).

Отметим, что величина этих изменений ($\Delta E_{\text{МО}}^{\text{КПЗ}} - \Delta E_{\text{МО}}$), в целом, возрастает с увеличением переноса электронной плотности с донора на акцептор при образовании комплекса, характеризуемого величиной заряда на доноре в комплексе в основном состоянии q (табл. 1).

Исходя из значений $\Delta E_{\text{МО}}^{\text{КПЗ}}$ для изучаемых комплексов с переносом заряда были рассчитаны длины волн (λ) электронных переходов. Рассчитанные значения длин волн изменяются от 490 нм для комплекса $[A^1-D]$ до 645 нм для комплекса $[A^6-D]'$ (табл. 1).

Появление в электронном спектре комплекса подобной полосы переноса заряда, обусловленной переносом электронной плотности с ВЗМО донора на НСМО акцептора при поглощении кванта света, считается надежным подтверждением образования комплексов с переносом заряда [1].

Смещение максимума полосы переноса заряда (λ) в длинноволновую область для ряда комплексов с переносом заряда свидетельствует при постоянном доноре об увеличении акцепторной способ-

ности в изучаемом ряду молекул акцепторов. Для моно-, ди- и тринитропроизводных 9,10-фенантренина рассчитанные длины волн лежат в пределах 490–531, 564–611 и 613–645 нм соответственно. Однако длина волны зависит и от положения нитрогрупп в молекуле 9,10-фенантренина – она максимальна в случае наличия нитрогрупп в положениях 3 и 6, а также от ориентации молекулы донора над молекулой акцептора (табл. 1). В электронном спектре поглощения комплексов с переносом заряда акцептора A^5 с донором D в CH_2Cl_2 наблюдаются две интенсивные полосы переноса заряда в области 470 и 590 нм, что согласуется с соответствующими расчетными величинами.

Величины переноса заряда q с донора на акцептор в комплексах с переносом заряда, вычисленные как сумма зарядов на атомах донора в составе комплексов с переносом заряда в основном состоянии, лежат в пределах от 0.030 до 0.073 \bar{e} (табл. 1). В первом возбужденном состоянии комплексов величины переноса заряда с донора на акцептор, вычисленные как сумма зарядов на атомах донора в составе комплексов с переносом заряда в возбужденном состоянии, лежат в пределах от 0.981 до 1.031 \bar{e} (табл. 1). Это показывает, что электронный переход в комплексах с переносом заряда связан преимущественно с переносом электрона с молекулярных орбиталей донора на орбитали акцептора.

Энергии образования комплексов с переносом заряда (E_f) возрастают с введением нитрогрупп в молекулу акцептора и находятся в пределах от

Таблица 2. Изменения суммарных зарядов (\bar{e}) на атомах донора (Δq^D) и акцептора (Δq^A) при переходе от изолированных молекул D и A к комплексам $[A^5-D]$ и $[A^5-D]'$, а также при переходе от основного состояния к первому возбужденному состоянию комплексов (Δq^{D*} и Δq^{A*})

Изменение заряда	$[A^5-D]$	$[A^5-D]'$	Изменение заряда	$[A^5-D]$	$[A^5-D]'$
$\Delta q^D(C)$	-0.067	-0.045	$\Delta q^{D*}(C)$	+0.719	+0.695
$\Delta q^D(N)$	+0.007	+0.001	$\Delta q^{D*}(N)$	+0.234	+0.261
$\Delta q^D(H)$	+0.129	+0.114	$\Delta q^{D*}(H)$	-0.001	+0.005
$\Delta q(D)$	+0.069	+0.070	$\Delta q^*(D)$	+0.952	+0.961
$\Delta q^A(C)$	+0.034	+0.027	$\Delta q^{A*}(C)$	-0.642	-0.637
$\Delta q^A(ON)$	-0.091	-0.089	$\Delta q^{A*}(ON)$	-0.313	-0.326
$\Delta q^A(H)$	-0.012	-0.008	$\Delta q^{A*}(H)$	+0.003	+0.002
$\Delta q(A)$	-0.069	-0.070	$\Delta q^*(A)$	-0.952	-0.961

-69.5 до -78.0 кДж/моль для комплексов с одной группой NO_2 , от -75.3 до -87.6 кДж/моль – с двумя группами NO_2 , от -86.0 до -94.30 кДж/моль – с тремя группами NO_2 . При этом комплексы типа $[A-D]$, как правило, несколько более устойчивы, чем комплексы $[A-D]'$ (табл. 1).

Расчитанные средние значения расстояний (R) между плоскостями молекул A и D в комплексах с переносом заряда лежат в пределах 3.17–3.33 Å. Величины, найденные для комплексов $[A^5-D]$ и $[A^5-D]'$, равны 3.29 и 3.33 Å соответственно.

Рассмотрение перераспределения электронной плотности при образовании комплексов с переносом заряда приводит к неожиданному результату. Ранее в табл. 1 указывалось, что образование комплексов $[A^5-D]$ и $[A^5-D]'$ сопровождается переносом электронной плотности 0.069 и 0.070 \bar{e} с донора на акцептор соответственно. В силу π - π -взаимодействия между p -орбиталями углерода донора и акцептора можно было предположить, что электронная плотность будет переходить с атомов углерода донора на атомы углерода акцептора. Однако при образовании комплекса $[A^5-D]$ электронная плотность уходит с атомов водорода (0.129 \bar{e}) и атома азота (0.007 \bar{e}) донора, а на атомах углерода донора она увеличивается на 0.067 \bar{e} , обуславливая суммарный положительный заряд на атомах донора +0.069 \bar{e} (табл. 2). В то же время, электронная плотность возрастает на атомах кислорода и азота акцептора – суммарно на 0.091 \bar{e} , и на атомах водорода акцептора на 0.012 \bar{e} , уменьшаясь на 0.034 \bar{e} на атомах углерода, обуславливая общий заряд акцептора -0.069 \bar{e} (табл. 2).

При переходе от основного состояния комплекса $[A^5-D]$ к первому возбужденному состоянию электронная плотность уходит с атомов углерода донора (0.719 \bar{e}) и атома азота донора (0.234 \bar{e}), а на атомах водорода электронная плотность практически не меняется (-0.001 \bar{e}), т. е. в целом, уходит 0.952 \bar{e} (табл. 2), обуславливая, с учетом имевшегося ранее заряда +0.069 \bar{e} , заряд донора +1.021 \bar{e} (табл. 1). В то же время, электронная плотность увеличивается на атомах кислорода и азота акцептора – суммарно на 0.313 \bar{e} , и на атомах углерода акцептора на 0.642 \bar{e} , практически не меняясь на атомах водорода – уменьшается на 0.003 \bar{e} , т. е. в целом, она увеличивается на 0.952 \bar{e} , обуславливая, с учетом имевшегося заряда (-0.069 \bar{e}), заряд акцептора в первом возбужденном состоянии -1.021 \bar{e} . Неучастие атомов водорода в данном переходе согласуется с тем, что данный переход является π - π -переходом. Аналогичные изменения зарядов наблюдаются для комплекса $[A^5-D]'$ (табл. 2).

Таким образом, электронная плотность молекул A и D перераспределяется сложным образом, затрагивая все атомы молекул, как при образовании комплексов с переносом заряда, так и при переходе из основного в первое возбужденное состояние комплекса.

Для установления строения комплексов с переносом заряда в кристаллическом состоянии из раствора, содержащего эквимольные количества 2,4,7-тринитро-9,10-фенантренхинона и 9-метил-9H-карбазола в CH_2ClCH_2Cl , были получены темно-красные монокристаллы комплекса **1**.

Таблица 3. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения структуры комплекса **1**

Параметр	1
Брутто-формула	$C_{27}H_{16}N_4O_8$ ($C_{14}H_5N_3O_8 \cdot C_{13}H_{11}N$)
M_r	524.44
Сингония	Моноклинная
Пространственная группа	$P2_1/n$
Z	4
a , Å	6.6337(15)
b , Å	8.6061(19)
c , Å	38.601(9)
β , град	90.156(5)
V , Å ³	2203.7(8)
$d_{\text{выч}}$, г/см ³	1.581
$F(000)$	1080
λ , Å	0.71073
μ , мм ⁻¹	0.120
Размер образца, мм	0.25×0.25×0.03
Детектор	Photon-III CCD
$T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$	0.868/0.991
θ_{max} , град	27.598
Пределы h, k, l	$-8 \leq h \leq 8, -11 \leq k \leq 11, -50 \leq l \leq 50$
Число измеренных отражений	30031
R_{int}	0.1070
Число отражений независимых (N_1)/ наблюдаемых с $I > 2\sigma(I)$ (N_2)	5071/3087
Число уточняемых параметров	355
R_1/wR_2 по N_1	0.1514/0.2186
R_1/wR_2 по N_2	0.0896/0.1842
S	1.029
$\Delta\rho_{\text{min}} / \Delta\rho_{\text{max}}$, $e/\text{Å}^3$	-0.384/0.465

Согласно данным рентгеноструктурного анализа, кристаллы комплекса **1** относятся к моноклинной сингонии с пространственной группой $P2_1/n$ (табл. 3). РСА исследование подтверждает образование комплекса состава 1:1 с участием молекул 2,4,7-тринитро-9,10-фенантренхинона и 9-метил-9H-карбазола [$C_{14}H_5N_3O_8 \cdot C_{13}H_{11}N$] (рис. 3).

В кристалле комплекса **1** молекулы 2,4,7-тринитро-9,10-фенантренхинона и 9-метил-9H-карбазола образуют стопки смешанного типа $\{-D-A-D-A-\}_\infty$, ориентированные вдоль кристаллографической оси a (рис. 4а). В каждой стопке молекулы D и A⁵ располагаются параллельно друг другу аналогично расчетной модели [A⁵-D] с небольшим сдвигом донора к динитрозамещенному фрагменту акцептора A⁵ (рис. 4б), что обеспечивает оптимальное перекрывание их π -ароматических

систем. Согласно данным РСА, в кристалле комплекса **1** наблюдается четыре способа взаимного расположения соседних стопок, ориентация которых меняется вдоль кристаллографической оси c (рис. 4б).

В кристаллической структуре комплекса **1** обнаружено 35 укороченных контактов типа C \cdots C, C \cdots O, O \cdots O и O \cdots H-C с участием каждой молекулы акцептора A⁵, которые меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов (табл. 4, рис. 5а, б). В стопке между молекулами D и A⁵ контакты C \cdots C имеют значения от 3.298(6) до 3.374(6) Å и находятся в более узком диапазоне, чем в комплексе (1:1) 2,4,7-тринитро-9,10-фенантренхинона с антраценом (**2**) 3.234(2)–3.397(2) Å [22]. Усредненные межплоскостные расстояния D–A⁵–D' (рис. 4а) в комплексе **1** отличаются друг от друга

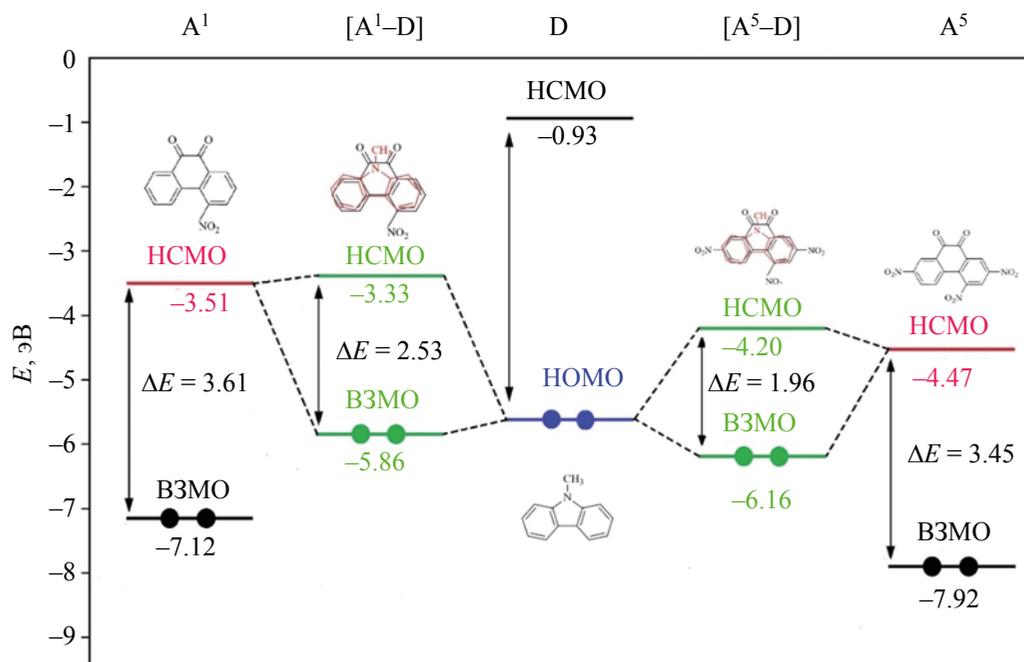


Рис. 2. Диаграмма энергий ВЗМО и НСМО донора – 9-метил-9H-карбазола (D), акцепторов – 4-нитро-9,10-фенантренина (A^1), 2,4,7-тринитро-9,10-фенантренина (A^5), и образуемых ими комплексов $[A^1-D]$ и $[A^5-D]$ по данным расчета методом DFT.

Таблица 4. Некоторые укороченные контакты между молекулами в структуре комплекса **1**, по данным PCA (нумерацию атомов см. на рис. 3)

Контакт	d , Å	Контакт	d , Å
[D–A] (в одной стопке)		[A–D'] (в одной стопке)	
C ² ...C ¹⁵	3.299(6)	C ² ...C ¹⁵	3.374(6)
C ⁴ ...C ^{18A}	3.368(6)	C ⁴ ...C ^{18A}	3.307(6)
C ⁶ ...C ¹¹	3.298(6)	C ⁵ ...C ^{19A}	3.368(6)
C ^{6A} ...C ¹²	3.363(6)	C ⁶ ...C ¹¹	3.374(6)
C ⁷ ...C ¹²	3.302(6)	C ^{6A} ...C ¹²	3.337(6)
C ^{10A} ...C ¹⁴	3.369(6)	C ¹⁰ ...C ¹³	3.348(6)
C ^{10B} ...C ^{14A}	3.315(6)	C ^{10A} ...C ¹³	3.364(6)
O ¹ ...H ¹⁴ –C ¹⁴	2.69	C ^{10B} ...C ^{14A}	3.364(6)
A...D (между стопками)		A...A (между стопками)	
O ⁴ ...H ¹⁶ –C ¹⁶	2.62	O ⁴ ...H ² –C ²	2.53
O ¹ ...H ^{20B} –C ²⁰	2.50	O ⁴ ...O ³	2.989(5)
O ⁷ ...H ^{20A} –C ²⁰	2.58	C ⁹ –H ⁹ ...O ⁵	2.51
O ⁷ ...H ¹¹ –C ¹¹	2.42	C ⁹ ...O ⁵	3.124(6)
O ⁸ ...H ¹² –C ¹²	2.63	C ¹⁰ –H ¹⁰ ...O ⁵	2.53
O ⁸ ...H ¹³ –C ¹³	2.67	C ¹⁰ ...O ⁵	3.146(6)

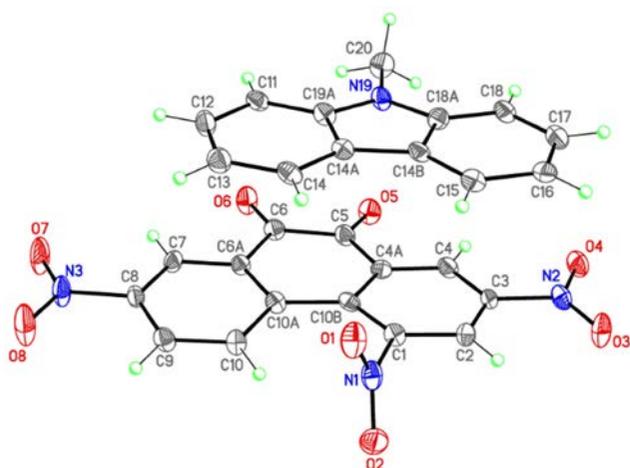


Рис. 3. Строение молекул 9-метил-9*H*-карбазола (D) и 2,4,7-тринитро-9,10-фенантренихиона (A^5) в структуре комплекса **1** по данным РСА.

и равны 3.29 и 3.35 Å, что близко к аналогичной величине в комплексе **2** (3.35 Å) [22] и к рассчитанной величине 3.29 Å для [A^5 -D] (табл. 1). На

степень переноса заряда влияет не только величина межплоскостного расстояния $D \cdots A$ в монокристалле комплексов с переносом заряда, которое зависит от силы π - π -взаимодействия, но и от наличия дополнительных межмолекулярных $S-H \cdots X$ ($X = O, N, F$) взаимодействий [26]. В комплексе **1** каждая молекула A^5 в стопке, а также с молекулами D и A^5 из соседних стопок образует слабые межмолекулярные водородные связи $S-H \cdots O$ ($H \cdots O$ 2.42–2.69 Å) (в комплексе **2** $H \cdots O$ 2.50–2.69 Å [22]). Между молекулами A^5 из соседних стопок наблюдаются еще $S \cdots O$ [3.124(6)–3.146(6) Å] и $O \cdots O$ [2.989(5) Å] короткие контакты. Следует обратить внимание, что только атомы O^2 , O^6 , H^4 и H^7 в молекуле A^5 , а также атомы H^{15} , H^{17} и H^1 в молекуле D комплекса **1** (табл. 4) не имеют укороченных контактов.

Основные геометрические характеристики 2,4,7-тринитро-9,10-фенантренихиона в структуре комплекса **1** (табл. 5, рис. 3) существенным образом не отличаются от аналогичных параметров A^5

Таблица 5. Основные длины связей и валентные углы в структуре комплекса **1** по данным РСА, а также рассчитанные методом DFT для комплекса [A^5 -D] и для отдельных молекул A^5 и D (нумерацию атомов см. на рис. 3)

Связь	d , Å			Угол	ω , град		
	1	[A^5 -D]	A^5 или D		1	[A^5 -D]	A^5 или D
O^1-N^1	1.211(6)	1.216	1.216	$O^1N^1O^2$	125.5(5)	126.1	126.4
O^2-N^1	1.215(6)	1.220	1.218	$O^1N^1C^1$	117.0(5)	117.1	116.4
O^3-N^2	1.219(6)	1.220	1.218	$O^2N^1C^1$	117.5(5)	116.8	117.2
O^4-N^2	1.218(6)	1.218	1.217	$O^4N^2O^3$	124.3(4)	125.6	126.0
O^5-C^5	1.214(6)	1.214	1.208	$O^4N^2C^3$	117.5(4)	117.3	117.0
O^6-C^6	1.214(6)	1.213	1.208	$O^3N^2C^3$	118.2(4)	117.1	117.0
O^7-N^3	1.223(6)	1.219	1.218	$O^8N^3O^7$	123.9(4)	125.5	125.7
O^8-N^3	1.212(5)	1.220	1.219	$O^8N^3C^8$	118.1(4)	117.2	117.1
N^1-C^1	1.484(6)	1.475	1.478	$O^7N^3C^8$	118.0(4)	117.4	117.2
N^2-C^3	1.473(6)	1.473	1.480	$O^5C^5C^{4A}$	122.5(5)	122.3	122.6
N^3-C^8	1.464(6)	1.476	1.480	$O^5C^5-C^6$	119.0(4)	119.9	120.2
$C^{10A}-C^{10B}$	1.477(6)	1.486	1.483	$O^6C^6C^5$	120.2(4)	119.6	119.9
$C^{4A}-C^5$	1.476(7)	1.483	1.494	$O^6C^6C^{6A}$	122.3(5)	122.9	123.5
C^5-C^6	1.519(7)	1.527	1.541	$C^{4A}C^5C^6$	118.5(4)	117.8	117.1
C^6-C^{6A}	1.485(7)	1.484	1.488	$C^5C^6C^{6A}$	117.4(4)	117.4	116.5
$C^{11}-C^{12}$	1.390(7)	1.395	1.396	$C^2C^1N^1$	112.6(4)	113.5	115.0
$C^{11}-C^{19A}$	1.405(7)	1.400	1.400	$C^2C^3N^2$	119.0(4)	119.2	118.9
$C^{12}-C^{13}$	1.400(7)	1.409	1.408	$C^7C^8N^3$	119.3(4)	119.5	119.3
$C^{14A}-C^{14B}$	1.456(7)	1.451	1.450	$C^{18AN}C^{19A}$	108.6(4)	108.3	108.9
$N^{19}-C^{19A}$	1.381(6)	1.396	1.391	$C^{18AN}C^{19C^{20}}$	125.4(4)	123.7	124.4
$N^{19}-C^{20}$	1.458(6)	1.450	1.441	$C^{19AN}C^{19C^{20}}$	125.9(4)	125.6	126.7

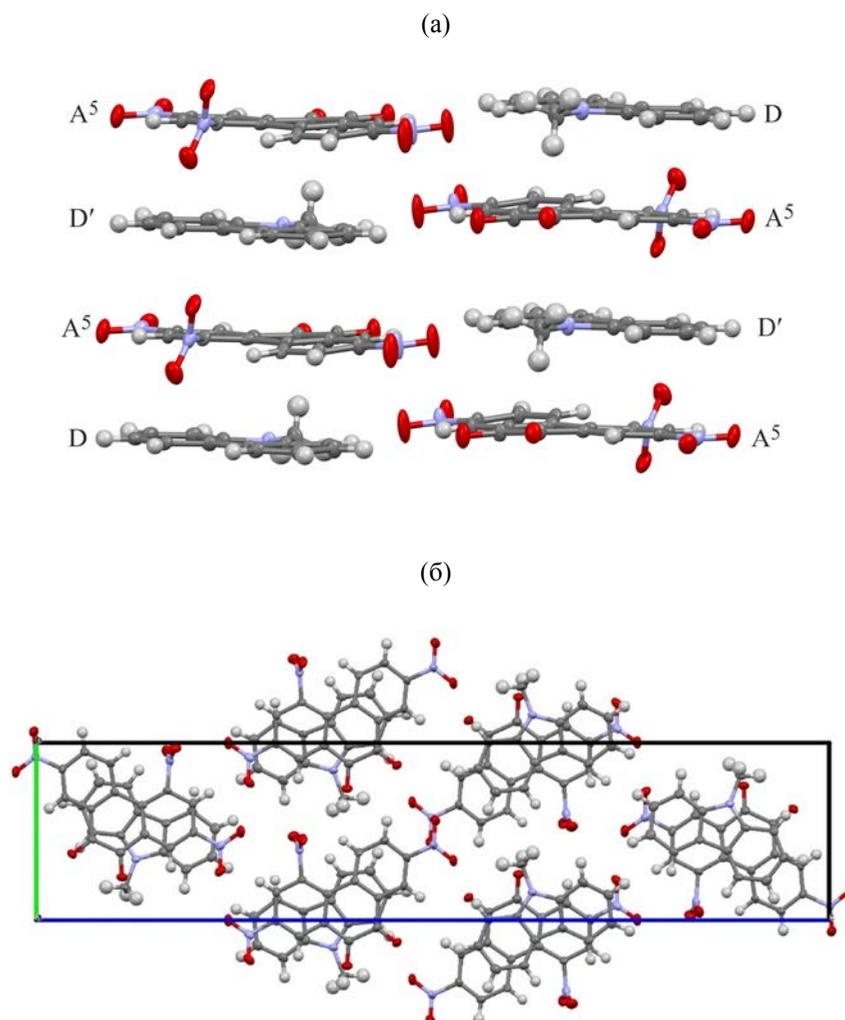


Рис. 4. Фрагменты кристаллической структуры комплекса **1**, по данным PCA: две соседние стопки смешанного типа $\{-D-A-D-A-\}_\infty$ (а) и взаимное расположение стоек в элементарной ячейке – проекция bc (б).

в комплексе **2** [22], а также в сольвате акцептора A^5 с бензолом (**3**) [27]. Длины связей $C=O$ в комплексе **1** равны 1.214(6) Å и практически не отличаются от аналогичных величин в комплексе **2** [1.211(2) и 1.217(2) Å] [22] и сольвате **3** [1.208(6) и 1.213(6) Å] [27]. Существенное увеличение длины связи C^5-C^6 1.519(7) Å в комплексе **1** обусловлено отталкивающими взаимодействиями атомов O в *o*-хинонах и было обнаружено ранее в комплексе **2** [1.528(2) Å] [22] и **3** [1.523(7) Å] [27]. Валентные углы при атомах C^5 и C^6 в комплексе **1** находятся в пределах 117.4(4)–122.5(5)° и практически совпадают с аналогичными величинами в комплексе **2** [117.24(14)–123.65(16)°] [22]. В комплексе **1**, как

и в комплексе **2**, атомы O^5 и O^6 практически не отклоняются от средней плоскости центрального кольца A^5 (средние значения торсионных углов с участием O^5 и O^6 составляют в комплексе **1** – 3.13 и 1.9°, в комплексе **2** – 1.2 и 1.5° соответственно [22]), а угол $O^5C^5C^6O^6$ равен 2.2°.

Основные параметры групп NO_2 в комплексе **1** (длины связей O–N и C–N, валентные углы ONO и ONC, табл. 5), как и в комплексе **2** [22] находятся в достаточно узких пределах и существенным образом не отличаются.

Следует обратить особое внимание на величины торсионных углов с участием групп NO_2 при атомах C^1 , C^3 и C^8 , значения которых в комплексе

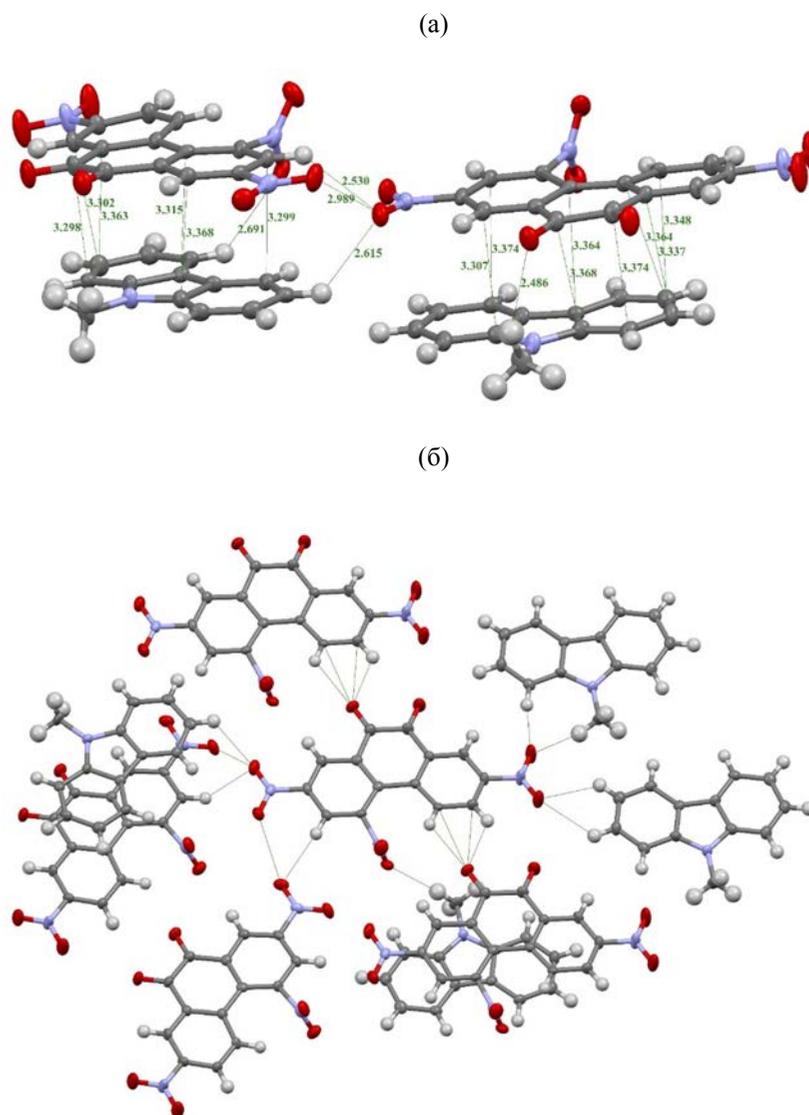


Рис. 5. Фрагменты кристаллической структуры комплекса **1**, по данным РСА: все укороченные контакты, образуемые молекулой 2,4,7-тринитро-9,10-фенантренина в стопках (а) и между стопками (б).

1 равны 76.0, 4.5 и 0.55°, в комплексе **2** – 69.0, 0.3 и 19.9° [22], в сольвате **3** – 59.7, 8.9 и 15.7° [27] соответственно. Во всех случаях наибольший угол поворота имеет группа NO₂ при атоме С¹, испытывающая значительные стерические отталкивания от атомов С¹⁰ и Н¹⁰. С большой долей вероятности можно утверждать, что в комплексе **1** увеличение или уменьшение углов поворота групп NO₂ обусловлено их участием в образовании межмолекулярных Н-связей (табл. 4).

Основные характеристики молекул 9-метил-9Н-карбазола в составе комплекса **1** (табл. 5) близки к аналогичным величинам в составе комплексов (1:1) с 2,4,7-тринитро-9Н-флуорен-9-оном (**4**) [25] и с 1,2,4,5-тетрацианобензолом [28]. Наблюдаемое в комплексе **1** небольшое удлинение связи N–CH₃ [1.458(6) Å] относительно аналогичной величины для комплекса **4** [1.447(2) Å] [25] может быть обусловлено участием всех атомов водорода группы CH₃ в образовании Н-связей с тремя разными молекулами акцептора А⁵ (табл. 4, рис. 5а, б), чего не наблюдалось в комплексе **4** [25].

Основными характеристиками молекул 9-метил-9Н-карбазола в составе комплекса **1** (табл. 5) близки к аналогичным величинам в составе комплексов (1:1) с 2,4,7-тринитро-9Н-флуорен-9-оном (**4**) [25] и с 1,2,4,5-тетрацианобензолом [28]. Наблюдаемое в комплексе **1** небольшое удлинение связи N–CH₃ [1.458(6) Å] относительно аналогичной величины для комплекса **4** [1.447(2) Å] [25] может быть обусловлено участием всех атомов водорода группы CH₃ в образовании Н-связей с тремя разными молекулами акцептора А⁵ (табл. 4, рис. 5а, б), чего не наблюдалось в комплексе **4** [25].

Рассчитанные методом DFT длины связей и валентные углы для комплекса $[A^5-D]$ и изолированных молекул A^5 и D близки между собой, а также близки к соответствующим величинам в структуре комплекса **1**, найденным методом PCA (табл. 5).

Таким образом, на основании результатов квантово-химических расчетов методом DFT установлено, что акцепторные свойства молекул в составе комплексов с переносом заряда возрастают с увеличением числа групп NO_2 и их положения в ряду A^1-A^6 . Показано, что при образовании комплексов с переносом заряда электронная плотность переходит от атомов водорода и азота донора на атомы кислорода, азота и водорода акцептора, возрастая при этом на атомах углерода донора и уменьшаясь на атомах углерода акцептора. Методом PCA для комплекса (1:1) 2,4,7-тринитро-9,10-фенантренхинона с 9-метил-9*H*-карбазолом получены такие характеристики комплексов с переносом заряда, как способ взаимного расположения донора и акцептора в кристалле, межплоскостные расстояния в стопках, длины межмолекулярных водородных связей $C-H\cdots O$, а также значения длин связей $C=O$, которые могут использоваться для оценки степени переноса заряда.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

9-Метил-9*H*-карбазол (Acros Organics), растворители CH_2Cl_2 , CH_2ClCH_2Cl (Scharlau) использовали без дополнительной очистки. Нитропроизводные 9,10-фенантренхинона получены его нитрованием по описанным методикам: 4-нитро-9,10-фенантренхинон (A^1 , т. пл. 177–179°C) [29], 2-нитро-9,10-фенантренхинон (A^2 , т. пл. 256–258°C) [25], 2,5-динитро-9,10-фенантренхинон (A^3 , т. пл. 228–230°C) [29, 30], 3,6-динитро-9,10-фенантренхинон (A^4 , т. пл. 290–292°C) [30, 31], 2,4,7-тринитро-9,10-фенантренхинон (A^5 , т. пл. 213–214°C) [29, 30], 1,3,6-тринитро-9,10-фенантренхинон (A^6 , т. пл. 261–263°C) [31].

Электронный спектр поглощения раствора комплексов с переносом заряда, приготовленного добавлением донора (10 мг/мл) к раствору акцептора A^5 в CH_2Cl_2 (c 10^{-3} моль/л), регистрировали на спектрометре Varian Cary 50 Scan в кварцевых кюветах толщиной 1.0 см в интервале 400–900 нм с вычитанием полос поглощения акцептора.

Для получения комплексов с переносом заряда в кристаллическом состоянии смешивали растворы эквимольных количеств 2,4,7-тринитро-9,10-фенантренхинона (0.4 ммоль в 15 мл CH_2ClCH_2Cl) и 9-метил-9*H*-карбазола (0.4 ммоль в 5 мл CH_2ClCH_2Cl). В результате медленного испарения растворителя получены монокристаллы комплекса **1** темно-красного цвета в форме призм, которые использованы для PCA.

Параметры элементарной ячейки и интенсивности отражений для кристалла комплекса **1** измерены на трехкружном дифрактометре Bruker D8 QUEST с использованием двухкоординатного детектора PHOTON-III (100 К, MoK_α -излучение, графитовый монохроматор, ϕ - и ω -сканирование с шагом 0.5°). Обработка экспериментальных данных проведена с помощью программы SAINT [32]. Для полученных данных проведен учет поглощения рентгеновского излучения полуэмпирическим методом по программе SADABS [33].

Структура **1** определена прямым методом и уточнена полноматричным методом наименьших квадратов по F^2 в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода, положения которых рассчитаны из геометрических соображений, включены в уточнение с фиксированными позиционными параметрами (модель *наездника*) и изотропными параметрами смещения [$U_{iso}(H) = 1.5U_{eq}(C)$ для CH_3 -группы и $1.2U_{eq}(C)$ для остальных групп]. Все расчеты проведены с использованием комплекса программ SHELXTL [34]. Основные кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры **1** приведены в табл. 1. Полные данные PCA для комплекса **1** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 2269073).

Квантово-химическое моделирование электронной структуры молекул донора, акцепторов и комплексов с переносом заряда проводили в рамках приближения теории функционала плотности (density functional theory, DFT) с использованием гибридного функционала B3LYP и базисного набора def2-SV(P). Проводили полную оптимизацию геометрии рассчитываемых молекул. Коррекцию суперпозиции базисного набора проводили методом Бойса–Бернарди [35]. Для учета дисперсионного взаимодействия мы использовали эмпирическую поправку Grimme с функцией демпфирования

Бекке–Джонсона DFT-D3(BJ) [36]. Величину переноса заряда с донора на акцептор в силу нейтральности исходных молекул донора и акцептора оценивали с помощью суммарных зарядов на атомах донора в составе комплекса в основном (q , \bar{e}) и первом возбужденном (q^* , \bar{e}) состояниях, рассчитанных с использованием анализа естественных заселенностей (Natural Populations Analysis, NPA) [37] методом TDDFT. Рассчитаны энергии образования комплексов с переносом заряда: $\Delta E_f = E_{\text{tot}}^{\text{КПЗ}} - (E_{\text{tot}}^{\text{A}} + E_{\text{tot}}^{\text{D}})$ (кДж/моль), где $E_{\text{tot}}^{\text{КПЗ}}$, $E_{\text{tot}}^{\text{A}}$ и $E_{\text{tot}}^{\text{D}}$ – соответственно полные энергии комплексов с переносом заряда, акцепторов и донора; средние расстояния (R , Å) между плоскостями А и D в комплексах с переносом заряда; энергии НСМО и ВЗМО ($E_{\text{НСМО}}$, $E_{\text{ВЗМО}}$, эВ) для донора, акцепторов и комплексов с переносом заряда; 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 средствами программного комплекса Firefly 8.20 [38].

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>

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

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Публикация выполнена при поддержке Программы стратегического академического лидерства Российского университета дружбы народов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Mulliken R.S., Person W.B. *Molecular Complexes*. New York: Wiley-Interscience, 1969. 498 p. doi 10.1016/0022-2860(71)87071-0
- 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
- 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
- Wosnitza J. // *J. Low Temp. Phys.* 2007. Vol. 146. P. 641. doi 10.1007/s10909-006-9282-9
- Korshak Yu.V., Medvedeva T.V., Ovchinnikov A.A., Spector V.N. // *Nature*. 1987. Vol. 326. P. 370. doi 10.1038/326370a0
- 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
- Mukherjee B., Mukherjee M. // *Langmuir*. 2011. Vol. 27. P. 11246. doi 10.1021/la201780c
- 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
- 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
- Shiraishi M., Ikoma T. // *Physica (E)*. 2011. Vol. 43. N 7. P. 1295. doi 10.1016/j.physe.2011.02.010
- 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
- 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
- Singh M., Chopra D. // *Cryst. Growth Des.* 2018. Vol. 18. N 11. P. 6670. doi 10.1021/acs.cgd.8b00918
- 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
- Saito G., Murata T. // *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 2008. Vol. 366. P. 139. doi 10.1098/rsta.2007.2146
- Yee N., Dadvand A., Hamzehpoor E., Titi H.M., Perepichka D.F. // *Cryst. Growth Des.* 2021. Vol. 21. P. 2609. Doi 10.1021/acs.cgd.1c00309
- Hoegl H., Barchietto G., Tar D. // *Photochem. Photobiol.* 1972. Vol. 16. P. 335. doi 10.1111/j.1751-1097.1972.tb06303.x
- Perepichka I.F., Mysyk D.D., Sokolov N.I. // *Synth. Metals*. 1999. Vol. 101. P. 9. doi 10.1016/S0379-6779(98)00630-4
- Browning Ch., Hudson J.M., Reinheimer E.W., Kuo F.-L., McDougald R.N.Jr., Rabaâ H., Pan H., Bacsá J., Wang X., Dunbar K.R., Shepherd N.D., Omary M.A. // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. Vol. 136. P. 16185. doi 10.1021/ja506583k

20. Bakulin A.A., Martyanov D., Paraschuk 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
21. Parashchuk O.D., Bruevich V.V., Paraschuk D.Yu. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010. Vol. 12. P. 6021. doi 10.1039/b927324g
22. Линко Р.В., Рябов М.А., Страшнов П.В., Полянская Н.А., Давыдов В.В., Дороватовский П.В., Линько И.В., Хрусталеv В.Н. // *ЖСХ*. 2021. Т. 62. С. 141. doi 10.26902/JSC_id66742; 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
23. Linko R., Ryabov M., Strashnov P., Dorovatovskii P., Khrustalev V., Davydov V. // *Molecules*. 2021. Vol. 26. N 21. P. 6391. doi 10.3390/molecules26216391
24. Линко Р.В., Рябов М.А., Давыдов В.В., Хрусталеv В.Н. // *ЖСХ*. 2022. Т. 63. № 11. 101104. doi 10.26902/JSC_id101104; Linko R.V., Ryabov M.A., Davydov V.V., Khrustalev V.N. // *J. Struct. Chem.* 2022. Vol. 63. P. 1758-1769. doi 10.1134/S0022476622110051
25. Линко Р.В., Рябов М.А., Давыдов В.В., Хрусталеv В.Н. // *ЖСХ*. 2023. Т. 64. № 8. 114432. doi 10.26902/JSC_id114432 (в печати)
26. Hu P., Wang Sh., Chaturvedi A., Wei F., Zhu X., Zhang X., Li R., Li Y., Jiang H., Long Y., Kloc Ch. // *Cryst. Growth Des.* 2018. Vol. 18. P. 1776. doi 10.1021/acs.cgd.7b01669
27. 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
28. Jiang W., Ma X., Liu D., Zhao G., Tian W., Sun Y. // *Dyes and Pigments*. 2021. Vol. 193. Article no. 109519. doi 10.1016/j.dyepig.2021.109519
29. 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. <https://doi.org/10.5059/yukigoseikyokaishi.15.29>
30. Mukherjee T.K. // *J. Phys. Chem.* 1967. Vol. 71. N 7. P. 2277. doi 10.1021/j100866a04818
31. 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
32. Bruker, SAINT, Bruker AXS Inc.: Madison, WI, 2013.
33. Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., Stalke D. // *J. Appl. Cryst.* 2015. Vol. 48. P. 3. doi 10.1107/S1600576714022985
34. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. (C)*. 2015. Vol. 71. P. 3. doi 10.1107/S2053229614024218
35. Boys S.F., Bernardi F. // *Mol. Phys.* 1970. Vol. 19. N 4. P. 553. doi 10.1080/00268977000101561
36. Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L. // *J. Comput. Chem.* 2011. Vol. 32. P. 1456. doi 10.1002/jcc.21759
37. 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.
38. Granovsky A.A. Firefly version 8.20. <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>.

Charge Transfer Complexes of Nitroderivatives of 9,10-Phenanthrenequinone with 9-Methyl-9*H*-carbazole: Quantum Chemical Simulation, X-Ray Diffraction Study

R. V. Linko^{a,*}, M. A. Ryabov^a, V. V. Davydov^a, V. N. Khrustalev^{a,b}

^a RUDN University, Moscow, 117198 Russia

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

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

Received June 15, 2023; revised July 7, 2023; accepted July 7, 2023

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 9,10-phenanthrenequinone nitro derivatives with 9-methyl-9*H*-carbazole were obtained. The formation energies of complexes, the average distances between the donor and acceptor planes, and the values of charge transfer from the donor to the acceptor have been calculated. The crystal and molecular structure of the complex of 2,4,7-trinitro-9,10-phenanthrenequinone with 9-methyl-9*H*-carbazole (C₁₄H₅N₃O₈·C₁₃H₁₁N) was determined by X-ray diffraction analysis. In the crystal of the complex, the donor and acceptor molecules form parallel stacks of the {–D–A–D–A–}_∞ mixed type with average interplanar distances of 3.29 and 3.35 Å. Each acceptor molecule forms intermolecular hydrogen bonds C–H···O 2.42–2.69 Å.

Keywords: 2,4,7-trinitro-9,10-phenanthrenequinone, 9-methyl-9*H*-carbazole, charge-transfer complexes, quantum chemical calculations, single crystal X-ray diffraction