# ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

Кузьмин Алексей Васильевич

## СТРУКТУРНЫЕ АСПЕКТЫ ЭФФЕКТА ЯНА-ТЕЛЛЕРА В КРИСТАЛЛАХ АНИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ ФУЛЛЕРЕНОВ И ФТАЛОЦИАНИНОВ

Специальность 01.04.07 — «Физика конденсированного состояния»

Диссертация на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук

> Научный руководитель: доктор физико-математических наук Шибаева Римма Павловна

Черноголовка — 2018

## Оглавление

	(	Стр.
Введени	ие	5
Глава 1.	.Литературный обзор	11
1.1	Теорема Яна-Теллера	11
	1.1.1 Общая формулировка теоремы Яна-Теллера	11
	1.1.2 Разновидности эффекта Яна-Теллера	16
	1.1.3 Экспериментальное наблюдение эффекта Яна-Теллера	19
1.2	Особенности ян-теллеровских взаимодействий в анионах $C_{60}^{n-}$	20
	1.2.1 Молекулярное и электронное строение ян-теллеровских	
	анионов $C_{60}^{n-}$	20
	1.2.2 C <sub>60</sub> <sup><i>n</i>-</sup> в кристаллах: структура, топология фуллереновых	
	подрешеток	30
1.3	Особенности ян-теллеровских взаимодействий в анионах [MPc] <sup><i>n</i>-</sup> .	35
	1.3.1 Молекулярное и электронное строение ян-теллеровских	
	анионов $[MPc]^{n-}$	35
	1.3.2 $[MPc]^{n-}$ в кристаллах: структура и морфология упаковок	46
Глава 2.	Методическая часть	49
2.1	Методика низкотемпературного рентгенодифракционного	
	эксперимента	49
2.2	Особенности структурного анализа кристаллов молекулярных и	
	анионных комплексов	59
Глава 3.	. Эффект Яна-Теллера в анионах фуллерена C <sub>60</sub> <sup>n–</sup> в кристаллах .	62
3.1	Отбор структурных данных комплексов на основе $C_{60}^{n-}$	62
3.2	Оценка искажений каркаса C <sub>60</sub> <sup><i>n</i>-</sup>	65
3.3	Электронная структура анионов C <sub>60</sub> <sup><i>n</i>-</sup>	74
3.4	Магнитные свойства дианионов C <sub>60</sub> <sup>2-</sup>	81
3.5	Обсуждение результатов и выводы по главе 3	84

Глава 4.	Эффект Яна-Теллера в CN1, CN4, CN5, CN6 <i>tr</i> анионах
	фталоцианинов [MPc] <sup><i>n</i>-</sup> в кристаллах
4.1	Отбор структурных данных комплексов на основе $[MPc]^{n-}$ 90
4.2	Кристаллическая структура новых молекулярных и
	анион-радикальных комплексов $[MPc]^{n-}$
4.3	Оптические свойства $[MPc]^{n-}$
4.4	Электронная структура анионов [MPc] <sup><i>n</i>-</sup>
4.5	Оценка искажений каркаса [MPc] <sup><i>n</i>-</sup>
4.6	Магнитные свойства дианионов [MPc] <sup>2-</sup>
4.7	Обсуждение результатов и выводы по главе 4
Заключ	ение
Список	сокращений и условных обозначений
Словар	ь терминов
Список	литературы
Список	рисунков
Список	таблиц
Прилож	сение А. Примеры молекул, используемых в синтезе
	монокристаллов
Прилож	сение Б. Элементы топологии фуллеренов
Б.1	Теорема Эйлера и молекула C <sub>60</sub>
Б.2	Геометрические параметры фуллеренов
Прилож	кение В. Полуклассическая теория ДЭЯТ в анионах C <sub>60</sub> <sup>n-</sup> 160
B.1	Параметризация ян-теллеровских деформаций в сферическом
	анионе фуллерена
B.2	Формы ян-теллеровских анионов фуллерена
Прилож	кение Г. Карты деформации некоторых анионов C <sub>60</sub> <sup><i>n</i>-</sup>

Приложение Д.	Оригинальные структурные данные для кристаллов				
	фуллеренсодержащих комплексов	66			
Приложение Е.	Оригинальные структурные данные для кристаллов				
	фталоцианинсодержащих комплексов	67			

#### Введение

Установление корреляции структура-свойство является одной из фундаментальных проблем физики твердого тела. Ключевую роль в решении этой проблемы играет метод рентгеноструктурного анализа. С первых этапов его становления непрерывно совершенствовались дифракционные методики, менялись объекты исследования, однако, интерес к данному вопросу только возрастал. Актуальна задача и по сей день, когда современный инструментарий позволил исследователю получать информацию о структурных единицах квантового масштаба: изучать малые эффекты химической связи, ангармонизм тепловых колебаний атомов, особенности межмолекулярных взаимодействий и вибронных смешиваний электронных состояний. Последние играют существенную роль в анализе происхождения молекулярных свойств и наблюдаемых физико-химических закономерностей. С 1960-х годов началось бурное развитие теории вибронных взаимодействий, а впоследствии в физике и химии конденсированных состояний сформировалось новое направление под общим термином «эффект Яна-Теллера».

В той или иной степени, вибронным взаимодействиям подвержены все высокосимметричные конфигурации ядер. Согласно классической теореме Г. Яна и Э. Теллера (1937 г.), конфигурация атомов, с вырожденными состояниями электронов, неустойчива к деформациям, понижающим ее симметрию. С практической точки зрения, интересны системы с неполным орбитальным заполнением, такие как анионы фталоцианинов (Pc) и фуллеренов  $C_{60}$ . Ян-теллеровские эффекты, полузаполненность зон, изначальная вырожденность электронных уровней во многом определяют физику материалов на основе Pc и  $C_{60}$ .

Фталоцианины — синтетические аналоги порфиринов, открытые в начале прошлого столетия. Термическая и химическая стабильность Рс (фталоцианины деконволируют на воздухе при нагреве свыше 400 °C–500 °C), обеспечили их широкое распространение в различных областях науки, техники и медицины: нелинейная оптика, фотовольтоника, жидкие кристаллы, красители, контрастные агенты для магнитно-резонансной томографии. Одним из перспективных направлений считается разработка органических транзисторов и солнечных батарей на основе металлофталоцианинов.

Металлофталоцианинами (сокращенно [MPc]) называются фталоцианины, координирующие атом металла или полуметалла M в центре молекулы. Кристаллы [MPc] однокомпонентного состава изначально являются полупроводниками *p*-типа. Синтезировано огромное количество катион-радикальных металлофталоцианиновых комплексов с различной степенью дырочной проводимости. В комплексах (3 [MPc])<sup>+</sup> · I<sub>3</sub><sup>-</sup>, где M=Ni, H<sub>2</sub>, Cu удалось получить высокие значения  $\sigma = 10^4 \text{ Om}^{-1} \cdot \text{сm}^{-1}$  [1]. Проводимость *n*-типа можно ожидать в анионных фталоцианиновых комплексах. В настоящий момент хорошо изучены допированные комплексы вида A<sub>n</sub> · [MPc]<sup>*n*-</sup>, где A – атом металла. Известно, что проводимость тонких пленок на их основе варьируется от степени допирования от  $10^{-10} \text{ Om}^{-1} \cdot \text{сm}^{-1}$ до 2 Om<sup>-1</sup> · см<sup>-1</sup> [2]. Следует отметить, что в монокристаллическом виде анионные комплексы изучены слабо, как со структурной так и с функциональной точки зрения.

Похожий путь развития прошли материалы на основе фуллерена C<sub>60</sub>. Молекулы C<sub>60</sub> состоят только из атомов углерода и, в отличии от фталоцианинов, являются трехмерными  $\pi$ -акцепторами. Большие размеры ( $R_{vdW} \sim 10$  Å), высокая симметрия и вырожденность в электронной структуре выделяют C<sub>60</sub> в ряду других органических акцепторов. В 1991 г. группой Хаддона (Haddon) было обнаружено металлическое поведение у некоторых фуллеридов [3]. Вскоре после этого, был открыт новый тип высокотемпературных сверхпроводников интеркалированных щелочными металлами кристаллических фуллеренов вида  $A_n \cdot C_{60}^{n-}$  (A=K, Rb, Cs) с рекордными температурами сверхпроводящего перехода  $T_c$  от 18 K до 40 K. Комплексы фуллерена C<sub>60</sub> с донором электронов TDAE (tetrakis(dimethylamino)ethylene) — ярчайший пример органического ферромагнетика с температурой Кюри  $T_C = 16$  K [4].

Со временем стало ясно, что для полного понимания явлений проводимости и магнетизма необходим учет индивидуальных особенностей анионов. В частности, ферромагнетизм в комплексах  $C_{60}^{\bullet-}$  · TDAE<sup>+</sup> объяснен ян-теллеровскими искажениями фуллереновых каркасов, возникающими в следствие переноса заряда от TDAE к  $C_{60}$  (СТЈТ эффект) [5]. Также распространение получила гипотеза, связывающая относительно высокие  $T_c$  в органических сверхпроводниках с динамическим эффектом Яна-Теллера [6]. Стандартные механизмы теории Бардина-Купера-Шриффера (БКШ) не объясняют высокие значения  $T_c$  в ряде фуллереновых соединений. К примеру, согласно БКШ, в основе сверхпроводимости комплексов  $A_3 \cdot C_{60}$  (где A — щелочной металл), лежит куперовское спаривание электронов за счет электрон-фононных взаимодействий, однако в кристаллах  $A_x \cdot C_{70}$ , у которых фононный спектр еще богаче, сверхпроводимости не наблюдается.

Одним из важных следствий эффекта Яна-Теллера является устойчивость низкоспиновых состояний и частичное заполнение уровней. Кроме того, учет янтеллеровского вклада в энергию обменных взаимодействий в некоторых случаях приводит к тому, что она становится близкой к эффективной ширине зоны, и возможно образование сильнокоррелированных узкозонных проводников. В таких материалах ширина сверхпроводящей щели  $\Delta_0$  может увеличиться до 1000 раз по сравнению с предсказываемой БКШ, что объясняет большие  $k_BT_c \sim \Delta_0$  в допированых фуллеридах [7].

Простому эффекту Яна-Теллера подвержены в равной степени анионы  $[MPc]^{n-}$  и  $C_{60}^{n-}$ . Высокий порядок симметрии нейтральных фталоцианиновых и фуллереновых молекул объясняет сильное вырождение их электронных подсистем, в частности, граничные низшие свободные молекулярные орбитали (HCMO), вырождены трехкратно в икосаэдрическом фуллерене и двукратно в незамещенном фталоцианине Pc. В общем виде теорема говорит только о нестабильности таких многоатомных систем: при заряде молекулы, вырожденные уровни заселяются дополнительными электронами, молекулярный каркас деформируется и вырождение снимается. Однако в выводах, сформулированных Яном и Теллером, ничего не сказано о внутренней структуре деформаций и нет количественных оценок степени искажений.

Целью данной работы являлось выявление и количественная оценка особенностей молекулярного строения ян-теллеровских анионов  $C_{60}^{n-}$  и  $[MPc]^{n-}$ , получение новых закономерностей в общей структуре и физико-химических свойствах кристаллов комплексов на их основе.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- Провести рентгеноструктурное исследование кристаллов новых комплексов на основе анионов фуллеренов C<sub>60</sub><sup>n-</sup> и фталоцианинов [MPc]<sup>n-</sup>. Проанализировать и систематизировать полученные структурные данные.
- Изучить молекулярное строение каркасов C<sub>60</sub><sup>n-</sup> и макроциклов [MPc]<sup>n-</sup> в приложении теории Яна-Теллера, качественно и количественно оценить влияние степени восстановления n на форму анионов.

 Исследовать влияния компонентного состава и деталей молекулярного строения анионов на свойства и кристаллическую структуру всего анионного комплекса.

Научная новизна. Впервые определены структуры серии новых комплексов на основе анионов фуллеренов и металлофталоцианинов. Изучены особенности электронного строения и деформаций молекулярных каркасов высокосимметричных анионов в рамках теории эффекта Яна-Теллера. Исключительность выводов, сформулированных в работе, заключается в их строгой экспериментальной обоснованности: анализ деформаций и расчеты электронной структуры анионов выполнены по *реальным* атомным координатам, полученным из рентгеноструктурного анализа.

Практическая значимость. В результате выполнения работы получены оригинальные экспериментальные данные о структурах новых анионных и анионрадикальных комплексов на основе фуллеренов и фталоцианинов. Большинство монокристаллов комплексов были впервые охарактеризованы методами SQUID магнитометрии, ИК и ЭПР спектроскопии. Весь собранный структурный материал опубликован в базе Кембриджского банка структурных данных (CCDC) как серия комплексов с разнозарядовыми анионами  $C_{60}^{n-}$  и [MPc]<sup>n-</sup> (n = 0, 1, 2) и может стать основой для дальнейших исследований в области физики и кристаллохимии органических проводников и магнетиков.

Тщательный кристаллохимический анализ серии изученных соединений позволил выявить закономерности кристаллической структуры комплексов и молекулярной структуры базовых анионов. Найденные особенности строения и деформаций каркасов  $C_{60}^{n-}$  и  $[MPc]^{n-}$  существенно дополняют знания о природе ян-теллеровских искажений с экспериментальной точки зрения.

Результаты работы могут быть использованы научными коллективами, изучающими фталоцианиновые и фуллереновые комплексы, а также соединения с их производными: в Институте проблем химической физики, Институте физике твердого тела, Институте физиологически активных веществ (Черноголовка), Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова (Москва), Ивановском химико-технологическом университете (Иваново).

## Основные положения, выносимые на защиту:

Впервые определены структуры ряда новых ионных комплексов на основе анион-радикалов и дианинонов C<sub>60</sub><sup>n-</sup> и [MPc]<sup>n-</sup>, где M=Cu<sup>II</sup>, Ti<sup>IV</sup>O,

8

V<sup>IV</sup>O, Sn<sup>II</sup>, Ni<sup>II</sup> Pb<sup>II</sup>, H<sub>2</sub>. Проведен детальный кристаллохимический анализ полученного структурного материала. Экспериментальные данные, удовлетворяющие критериям точности, были дополнены литературными и использованы для последующего анализа молекулярного строение анионов.

- Проанализированы геометрические искажения и распределения по энергиям уровней НСМО (низшая свободная молекулярная орбиталь) для фуллеренов из отобранных структур. Обнаружено, что наиболее ярко эффект проявляется в дианионах  $C_{60}^{2-}$ : их каркасы подвержены сильным искажениям, а рассчитанные энергии расщеплений самые большие среди анионов  $C_{60}^{n-}$ . Показано, что виды деформаций в фуллереновых каркасах, можно условно разделить на три типа: сигарообразные, дискообразные и шарообразные. В рамках данной классификации, показано, что искаженные каркасы  $C_{60}^{2-}$  имеют форму «сигары» с небольшими отклонениями от эллипсоидальной поверхности.
- На основе анализа полученных структурных данных экспериментально установлено, что заселение дополнительными электронами НСМО фталоцианина нарушает ароматичность макроцикла, приводит к янтеллеровским деформациям Рс и существенному перераспределению длин связей в анионе. Деформации вызывают понижение симметрии каркаса с исчезновением оси 4-го порядка, но в большей степени эффект проявляется в иминных связях типа С–N<sub>и</sub>–С, где наблюдается разделение связей на группы длинных и коротких. Показано, как детали строения [MPc]<sup>n–</sup> влияют на общую структуру анион-радикальных комплексов.
- Ян-теллеровские искажения, установленные по анализу молекулярной структуры анионов, были подтверждены другими физическими измерениями. Методом ЭПР спектроскопии была определена величина расщепления НСМО уровня C<sub>60</sub><sup>2-</sup>. Показано, как оптические и магнитные свойства кристаллов комплексов с [MPc]<sup>n-</sup> зависят заряда *n* на макроцикле фталоцианина.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены в виде устных и стендовых докладов на международных и российских конференциях: «International school of crystallography, 52nd Course: Quantum crystallography», Erice (Italy), 2018; XXII международная конференция «Синтез и применение порфиринов и их аналогов» (ICPC-12); «Х Школа молодых ученых стран СНГ по химии порфиринов и родственных соединений» Иваново (Россия), 2016; III Всероссийская молодежная конференция «Успехи химической физики», Черноголовка (Россия), 2016; «Ломоносов-2016», Москва (Россия), 2016; «5th Europian Conference on Molecular Magnets», Zaragoza (Spain), 2015; «6th EuCheMS Conference on nitrogen ligands», Beaune (France), 2015; «ЛАУЭ-100. Рентгеноструктурные исследования», Нижний Новгород (Россия), 2012.

**Личный вклад.** В настоящей работе представлены результаты исследований, выполненных автором с 2012 г. по 2017 г. в секторе элементного и структурного анализа Института физики твердого тела РАН. Постановка целей и задач исследования, планирование экспериментов, интерпретация полученных результатов и подготовка их к публикации осуществлялись при непосредственном участии автора. Автором выполнен большой объем рентгеноструктурных исследований, включающих визуальный отбор и характеризацию монокристаллов, проведение серий низкотемпературных съемок, решение структур и их кристаллохимический анализ. На базе наиболее точных структурных данных автором проведены квантово-химические расчеты и проанализированы детали молекулярной геометрии анионов. Автор принимал активное участие в исследовании оптических свойств (спектроскопия ИК- и УФ/ближний ИК областей), изучении магнитных свойств (ЭПР спектроскопия и SQUID магнитометрия в широком диапазоне температур 1.9 К–400 К).

**Публикации.** Основные результаты по теме диссертации изложены в 17 печатных изданиях, из них 7 — в тезисах докладов.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения и двух приложений. Полный объем диссертации составляет 170 страниц с 67 рисунками и 25 таблицами. Список литературы содержит 178 наименований.

#### Глава 1. Литературный обзор

## 1.1 Теорема Яна-Теллера

#### 1.1.1 Общая формулировка теоремы Яна-Теллера

Взаимосвязь энергетических состояний с геометрическими деформациями в квантовой системе частиц была впервые предсказана в начале 30х. В 1934 году Л.Д. Ландау высказал предположение о том, что система ядер с орбитальным электронным вырождением может подвергаться устойчивым деформациям, а в 1937 году Германом Яном и Эдвардом Теллером была доказана их знаменитая теорема [8; 9].

Суть явления можно понять на простом примере, к которому часто прибегают для демонстрации различий квантовых и классических систем: задаче о частице в трехмерной яме с абсолютно непрозрачными стенками [10].

Поместим указанную квантовую частицу с массой m в кубическую коробку с длиной ребра a. Условие непрозрачности стенок коробки равносильно внешнему потенциалу U(x,y,z), такому что

$$U(x,y,z) = \begin{cases} 0 & \text{при } 0 \le x \le a, 0 \le y \le a, 0 \le z \le a, \\ \infty & \text{при все остальных } x, y, z. \end{cases}$$
(1.1)

Для нахождения разрешенных состояний такой частицы необходимо решить стационарное уравнение Шредингера

$$\hat{H}\Psi(x,y,z) = E\Psi(x,y,z), \qquad (1.2)$$

где гамильтониан задается условием

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(x, y, z).$$
 (1.3)

Решение одночастичного уравнения 1.2 имеет вид:

$$E_{n_x,n_y,n_z} = \frac{h^2}{8m} \left( \frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{a^2} + \frac{n_z^2}{a^2} \right) = E_0 \left( n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 \right); \quad (1.4)$$

$$\Psi_{n_x,n_y,n_z}(x,y,z) = \sqrt{\frac{8}{V}} \cdot \sin\left(\frac{n_x \pi x}{a}\right) \sin\left(\frac{n_y \pi y}{a}\right) \sin\left(\frac{n_z \pi z}{a}\right); \tag{1.5}$$

где  $V = a^3$  – объем бокса,  $n_x$ ,  $n_x$  и  $n_z$  – натуральные числа и для удобства введен множитель  $E_0 = h^2/8ma^2$ .

Отметим, что выражение для  $E_{n_x,n_y,n_z}$  1.4 содержит однородный многочлен  $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$  и любые перестановки чисел  $n_x$ ,  $n_y$  и  $n_z$  местами будут давать одни и те же значения энергий. По этой причине, спектр квантовой частицы в «высокосимметричной» кубической яме сильно вырожден (см. рисунок 1.1б).



Рисунок 1.1 — Квантовая частица в кубическом боксе с непрозрачными стенками (а) и ее спектр (б)

Теперь, деформируем построенную трехмерную яму вдоль направлений Oxи Oy так, чтобы ее объем оставался постоянным. Этого можно добиться одновременным сжатием и растяжением на некоторую малую величину da (см. схему 1.2a). С точностью до малых второго порядка, объем кубической и деформированной ям будет одинаковым:

$$V = (a + \mathbf{d}a)(a - \mathbf{d}a)a = \left(a^2 - (\mathbf{d}a)^{2^{-0}}\right)a \approx a^3$$



Рисунок 1.2 — Квантовая частица в деформированном боксе (а) и спектр ее состояний (б)

Посмотрим, как изменился спектр частицы в деформированной яме на примере некоторых значений  $E_{n_x,n_y,n_z}$ . Новое, нижнее по энергии, состояние  $E'_{1,1,1}$ запишется следующим образом:

$$E_{1,1,1}' = \frac{h^2}{8m} \left( \frac{1}{(a+da)^2} + \frac{1}{(a-da)^2} + \frac{1}{a^2} \right)$$
  
=  $E_0 \left( 1 \cdot \left( 1 + \frac{da}{a} \right)^{-2} + 1 \cdot \left( 1 - \frac{da}{a} \right)^{-2} + 1 \right).$  (1.6)

Множители вида  $(1 \pm da/a)^{-2}$  в 1.6 можно разложить в ряд по малым x = da/a в нулевой точке:

$$(1 \pm x)^{-2} = 1 \mp 2x + 3x^2 \mp 4x^3 + O(x^4).$$
(1.7)

Тогда, отбросив все нелинейные по da/a члены, получим:

$$E_{1,1,1}' \approx E_0 \left( 1 \cdot \left( 1 - 2\frac{\mathrm{d}a}{a} \right) + 1 \cdot \left( 1 + 2\frac{\mathrm{d}a}{a} \right) + 1 \right) = 3E_0; \tag{1.8}$$

$$E_{1,2,1}' \approx E_0 \left( 1 \cdot \left( 1 - 2\frac{\mathrm{d}a}{a} \right) + 4 \cdot \left( 1 + 2\frac{\mathrm{d}a}{a} \right) + 1 \right) = 6E_0 + 6E_0 \cdot \frac{\mathrm{d}a}{a}; \qquad (1.9)$$

$$E_{1,1,2}^{\prime} \approx E_0 \left( 1 \cdot \left( 1 + 2\frac{\mathrm{d}a}{a} \right) + 1 \cdot \left( 1 - 2\frac{\mathrm{d}a}{a} \right) + 4 \right) = 6E_0; \tag{1.10}$$

$$E_{2,1,1}' \approx E_0 \left( 4 \cdot \left( 1 - 2\frac{\mathrm{d}a}{a} \right) + 1 \cdot \left( 1 + 2\frac{\mathrm{d}a}{a} \right) + 1 \right) = 6E_0 - 6E_0 \cdot \frac{\mathrm{d}a}{a}; \quad (1.11)$$

В итоге, бывший трехкратно вырожденным уровень  $E_{2,1,1} = E_{1,1,2} = E_{1,2,1}$  расщепляется на величину  $E_{\text{split}}$  (см. диаграмму 1.2б):

$$E_{\text{split}} = E'_{1,2,1} - E'_{2,1,1} = 12E_0 \cdot da/a.$$
(1.12)

Описанная выше простая и наглядная модель позволяет сделать два очень важных вывода. Во-первых, в первом приближении, величина расщепления энергических уровней  $E_{\text{split}}$  прямо пропорциональна величине деформации da, что следует из выражения 1.12. Во-вторых, для получения выигрыша в полной энергии, необходимо, чтобы вырожденные состояния были заселены несимметрично. В этом легко убедиться, если последовательно рассмотреть все способы заселения вырожденного уровня и посчитать полную энергию системы.

В методе решения многочастичной ян-теллеровской задачи задействованы аналогичные приемы, но с использованием более сильного математического аппарата.

Представим себе некоторую молекулярную систему  $Q_0$  с заданным числом ядер N и электронов k, для которой известны одноэлектронные волновые функции  $\Psi_0, \ldots, \Psi_k$  и соответствующие им энергии  $E_i, \ldots, E_k$ . Выясним, как меняется система при небольшом смещении вдоль координаты Q от начального состояния  $Q_0$ . Для этого, разложим энергию системы E и ее гамильтониан H в ряд по малому смещению  $Q_i$ . Дополнительно скажем, что смещения происходят по нормальным координатам — это позволит избавиться от смешанных производных и немного упростит формулы. Такими образом, E и H равны:

$$E(Q_i) = E_0 + \left(\frac{\partial E}{\partial Q_i}\right)_0 Q_i + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial Q_i^2}\right)_0 Q_i^2 + \cdots; \qquad (1.13)$$

$$H(Q_i) = H_0 + \underbrace{\left(\frac{\partial H}{\partial Q_i}\right)_0}_{F^i} Q_i + \frac{1}{2} \underbrace{\left(\frac{\partial^2 H}{\partial Q_i^2}\right)_0}_{K^i} Q_i^2 + \cdots; \qquad (1.14)$$

где  $H_0$  — исходный гамильтониан, H — потенциальная энергия электронядерных и ядерных взаимодействий,  $F^i$  и  $K^i$  – наборы линейных и силовых вибронных констант.

Прибегая к теории возмущений, найдем поправки к полной энергии системы и волновой функции основного состояния, выраженные через невозмущенные параметры:

$$E(Q_i) = E_0 + Q_i \int \Psi_0 \left(\frac{\partial H}{\partial Q_i}\right)_0 \Psi_0 d\tau + \cdots; \qquad (1.15)$$

$$\Psi_0(Q_i) = \Psi_0 + \sum_{m=1}^k \frac{\int \Psi_0\left(\frac{\partial H}{\partial Q_i}\right)_0 \Psi_m d\tau}{E_0 - E_m} + \cdots .$$
(1.16)

Рассмотрим подробнее выражение 1.15. Очевидно, что если член возмущения первого порядка  $Q_i \int \Psi_0 (\partial H/\partial Q_i)_0 \Psi_0 d\tau$  окажется отрицательным и не равным нулю, то энергия «деформированной» системы понизится, а исходная конфигурация  $Q_0$  окажется неустойчивой.

Строго говоря, деформация  $Q_i$  может энергетически стабилизировать систему в двух случаях. Первый случай касается систем, в которых волновая функция  $\Psi_0$  описывает *невырожденное* электронное состояние, а смещения  $Q_i$  не нарушают общую симметрию системы (т.е. соответствует полносимметричным колебаниям). Например, в пирамидальной молекуле аммиака NH<sub>3</sub>, при одновременном уменьшении/увеличении длин связей N–H или углов H–N–H [11].

Второй случай говорит о нелинейных молекулах с вырожденной электронной конфигурацией и требует отдельного теоретико-группового рассмотрения. Тем не менее, перебрав все точечные группы симметрии Теллер и Ян доказали, что для таких систем всегда существуют деформации  $Q_i$ , для которых интеграл  $\int \Psi_0 (\partial H/\partial Q_i)_0 \Psi_0 d\tau$  в первой поправке к энергии (см. 1.15) также не равен нулю. Иными словами, система с электронным вырождением будет всегда стремиться это вырождение снять через понижение порядка своей симметрии. Важно отметить, что под электронным вырождением здесь понимается вырожденность электронных состояний, которая может возникнуть только при асимметричном заполнении вырожденных виртуальных электронных уровней.

#### 1.1.2 Разновидности эффекта Яна-Теллера

## Простой ЯТ эффект

Для описании ян-теллеровских (или вибронных) взаимодействий электронов с ядрами часто прибегают к формализму поверхностей потенциальной энергии — ППЭ. В квадратичном приближении (см. разложения 1.13) ППЭ соответствует гиперповерхность второго порядка E(Q). Такая гиперповерхность параметризуется константами  $F^i$  и  $K^i$  и в одномерном случае вырождается до параболических кривых, схематично представленных на рисунках 1.3. Штрихованная линия на графике 1.3а представляет исходный адиабатический потенциал для высокосимметричной недеформированной ядерной конфигурации Q = 0. Включение ЯТ взаимодействий приводит к расщеплению данной кривой на две новые компоненты с минимумами в точках  $\pm Q_1 \neq 0$ . В общем случае, количество пересекающихся ветвей адиабатического потенциала равно степени вырождения электронных уровней N.

Таким образом, минимум в нулевой точке пропадает и появляются новые состояния  $\pm Q_1$ , которые отвечают низкосимметричным деформированным конфигурациям системы. Утверждение о неустойчивости системы в Q = 0 называется простым эффектом Яна-Теллера.



(а) – классический эффект Яна-Теллера; (б) – сильный псевдоэффект Яна-Теллера; (в) – слабый псевдоэффект Яна-Теллера [12]. Исходные потенциалы показаны красными пунктирными линиями.

Рисунок 1.3 — Основные случаи вырождения и разновидности ЯТ эффекта

## Псевдоэффект Яна-Теллера

В 1957 году было установлено, что явления, подобные простому эффекту Яна-Теллера, могут наблюдаться в системах с квазивырождением [12; 13]. В этом случае говорят о псевдоэффекте Яна-Теллера (ПЭЯТ).

При наличии квазивырождения, электронные уровни достаточно близки, но не совпадают, что изображается близкими друг к другу не пересекающимися кривыми потенциалов (см. рисунок 1.36,1.3в). Включение ПЭЯТ взаимодействий приводит к тому, что исходная система в точке Q = 0 либо смягчается (как это показано на рисунке 1.3в), либо становится неустойчивой (рисунок 1.3б). Следует отметить, что ПЭЯТ подвержены почти все молекулярные системы, в отличие от простого эффекта ЯТ строго требующего вырождения уровней.

Динамический и статический ЯТ эффекты

В свободных системах, например, в ионах в газовой фазе, ЯТ искажения носят динамический характер. Система оказывается делокализованной по всем минимумам ППЭ и имеет место туннелирование между отдельными низкосимметричными стояниями — явление, известное в литературе под названием динамического эффекта Яна-Теллера (ДЭЯТ). Когда же речь идет о ЯТ ионе в кристаллах, важно учитывать его окружение. В частности, необходимо рассматривать влияние несимметричных компонент кристаллического поля решетки как воздействие некоторого внешнего потенциала. Теория говорит о том, что наложение малого внешнего возмущения способно стабилизировать систему в одном из низкосимметричных состояний. В этом случае возникает статический эффект Яна-Теллера (СЭЯТ).

Внешнее возмущение может также создать дополнительные искажения  $Q'_1$ в уже деформированной ян-теллеровской системе с  $Q_1$  (см. рисунок 1.3). Если силы внешнего низкосимметричного воздействия больше сил ян-теллеровских взаимодействий, то ЯТ эффект может быть полностью подавлен. В кристаллах анионных комплексов полное снятие ЯТ искажений можно ожидать там, где янтеллеровский ион химически модифицирован, либо существует сильная координационная связь иона с другими компонентами комплекса (противоионами, молекулами-спейсерами и др.).

В случае малых возмущений происходит т.н. вибронное усиление [12; 14], которое принято характеризовать коэффициентом вибронных усилений P. Коэффициент вибронных усилений определяется соотношением смещений  $Q_1$  и  $Q'_1$  и равен отношению величин полных деформаций  $Q_1 + Q'_1$  к дополнительным  $Q'_1$ :

$$P = \frac{Q_1 + Q_1'}{Q_1'}.\tag{1.17}$$

Следует отметить, что используемая в выражении 1.17 величина  $Q'_1$  полностью зависит от упругих констант каркаса молекулы и силы возмущения.

В широко распространенных ЯТ комплексах значения P достигают нескольких десятков. Например, для соединений с переходными металлами Cu<sup>II</sup>, Mn<sup>III</sup>, Cr<sup>II</sup>  $P \approx 20$ –40 [12]. Таким образом, в системах с малым внешним воздействием вклад  $Q_1$  (чистый ЯТ эффект) в величину полного искажения  $Q_1 + Q'_1$  является определяющим, а силы внешних возмущений играют *стабилизирующую роль*. Они делают неэквивалентными ян-теллеровские минимумы на ППЭ и ядерная конфигурация «запирается» в наиболее глубоком из них. Локализация системы в одном из состояний означает прекращение любых динамических пульсаций системы и переход от ДЭЯТ к СЭЯТ.

Стабилизирующее малое возмущение не только не нарушает проявление эффекта, а наоборот, дает возможность обнаружить его при кристаллохимическом анализе. В отсутствии такого возмущения, ЯТ искажения носят динамический характер и не выявляются в абсолютном виде с помощью стандартных рентгеноструктурных методик.

Итак, внешнее возмущение может вызвать перераспределение минимумов на ППЭ, но для этого, оно должно быть не изотропным. Напротив, высокосимметричное окружение не способно стабилизировать деформации ян-теллеровского иона. В кристаллах, такие неэквивалентные взаимодействия передаются посредством ван-дер-ваальсовых сил, водородных связей, а могут быть связаны с кооперативным ЯТ эффектом. Более того, зачастую в монокристаллах реализуется только одна, преимущественная, конформация ЯТ иона.

## Кооперативный ЯТ эффект

Периодически расположенные трансляционные ян-теллеровские центры могут быть подвержены кооперативному эффекту. При достаточном сближении соседних центров внешнее молекулярное поле каждого перестает быть изотропным. Неэквивалентность воздействий приводит к стабилизации одного из возможных направлений деформации для каждого центра. В этом случае можно наблюдать структурный фазовый переход из состояния кристалла с динамически разупорядоченными ян-теллеровкими системами в состояние с полностью статическими центрами. Такой тип вибронных взаимодействий называют кооперативным эффектом Яна-Теллера (КЭЯТ), а кристаллы, подверженные ДЭЯТ ян-теллеровскими. Упомянутую корреляционную связь деформаций можно разрушить сильными температурными колебаниями решетки. Температура разрушения упорядоченной системы статических центров зависит от силы ЯТ эффекта в конкретном ян-теллеровском кристалле.

## 1.1.3 Экспериментальное наблюдение эффекта Яна-Теллера

Методы обнаружения ян-теллеровских искажений можно условно разделить на две группы. В первую входят резонансные явления взаимодействия внешнего возмущения с веществом — ЭПР и электронная спектроскопия, а также спектроскопия комбинационного рассеяния. Во вторую группу входят все нерезонансные методы, в частности, проявление через структуру, электрические поляризуемости, химические свойства и др [12].

Условия экспериментального наблюдения ЯТ эффекта зависят как от объекта исследования, так и от временного разрешения используемой методики. Деформированные конфигурации ядер отделены друг от друга некоторым потенциальным барьером, через которые возможно туннелирование. Если время измерения  $\tau$  превышает время нахождении системы в одной из деформаций  $\tau'$ , то на выходе получается усреднённая по всем деформациям полносимметричная картина (динамический эффект). Если  $\tau \ll \tau'$ , то систему можно обнаружить в одном из деформированных состояний отдельно. Такие методики дают возможность наблюдать СЭЯТ.

Важно отметить, что, т.к. речь идёт о туннелировании из одной янтеллеровской конфигурации в другую,  $\tau$  убывает с температурой. В некоторых случаях, можно подобрать такие температурные условия, когда одной и той же методикой фиксируются и динамический и статический ЯТ эффекты [12; 15]. 1.2 Особенности ян-теллеровских взаимодействий в анионах C<sub>60</sub><sup>*n*-</sup>

## 1.2.1 Молекулярное и электронное строение ян-теллеровских анионов $C_{60}^{n-1}$

#### Молекулярное строение фуллеренов

Бакминстерфуллерен C<sub>60</sub> (изображен на рисунке 1.4а) представляет собой полиэдрическую макромолекулу, построенную из пяти- и шестичленных углеродных циклов [16]. Согласно теореме Эйлера, замкнутый многогранник с n = 60 вершинами, пятиугольными и шестиугольными гранями может образоваться лишь в том случае, если количество этих граней будет равно 12 и 20 соответственно (см. приложение Б).



Рисунок 1.4 — Фуллерен С<sub>60</sub> – а и геометрия его каркаса – б

Считается, что каждый атом молекулы  $C_{60}$  имеет  $sp^2$  гибридизацию. Однако, углеродные связи в фуллерене, равно как и углы между связями, не эквивалентны друг другу (рисунок 1.4б). Как показали эксперименты [17; 18] С–С связи между пятиугольниками и шестиугольниками (**hp**) близки к одинарным, и равны 1.44(1) Å, а связи, являющиеся общими сторонами двух шестиугольников (**hh**) близки к двойным — 1.39(1) Å.

Икосаэдрическая симметрия молекулы фуллерена ( $I_h$ ) во многом определяет его физико-химические свойства. Структурно, С<sub>60</sub> представляет собой усеченный икосаэдр и описывается 10-ю осями третьего порядка, проходящими через центр молекулы и центры шестиугольников, а также 6-ю осями пятого порядка, соединяющими центры противоположных пятиугольников с центром фуллерена.

٨

Рисунок 1.5 — Диаграмма уровней МО для С<sub>60</sub>, посчитанных методом Хюккеля [19] Особенности строения C<sub>60</sub> позволяют рассматривать его как трехмерный акцептор, состоящий только из атомов углерода [20]. Кристаллы комплексов на основе анионов C<sub>60</sub> представляют особый интерес, т.к. могут обладать ферромагнетизмом, металлической проводимостью и сверхпроводимостью.

## Электронное строение фуллеренов

Высокая  $I_h$  симметрия каркаса  $C_{60}$  (по форме он схож с усеченном икосаэдром) объясняет наличие огромного количества вырожденных молекулярных уровней [19] в энергетическом спектре молекулы. Соотношение энергий уровней МО для нейтрального недеформированного  $C_{60}$  показано на диаграмме 1.5 [19; 21]. Для удобства, значения энергий приведены в масштабе резонансных интегралов  $\beta$ , абсолютная величина которых приблизительно равна энергии С–С связи в  $C_{60}$ .

Теория граничных орбиталей говорит о том, что с точки зрения физ-химии фуллерена важным регионом на энергетической шкале является область ВЗМО–НСМО. Она

включат в себя трехкратно вырожденные свободные  $t_{1u}$  и  $t_{1g}$  орбитали и пятикратновырожденную  $h_u$  орбиталь с 10-ю электронами. Вырожденные тройки НСМО  $t_{1u}$  и  $t_{1g}$  уровней отстоят друг от друга на  $\approx 1$  эВ и на  $\approx 2.6$  эВ от ВЗМО уровня  $h_u$ . Указанные оценки энергий подтверждены различными расчетными методами в большом количестве работ, например [22].

## Эффект Яна-Теллера в фуллеренах

Итак, в системе молекулярных орбиталей  $C_{60}$  присутствует сильно вырожденный НСМО уровень. Заселение данного уровня приводит к состояниям с электронным вырождением, и, следовательно, должно вызвать ЯТ искажения в фуллереновом каркасе. В итоге, получаются деформированные ионы  $C_{60}^{n-}$  с n дополнительными электронами и с частичным или полным снятием вырождения в подсистеме НСМО [23].

Теория групп предлагает пути, по которым возможно понижение симметрии икосаэдрической молекулы [24; 25]. Рисунок 1.6 содержит верхнюю часть графической схемы подгрупп группы  $I_h$ . Следуя представленной схеме, авторы [24] составили около 2100 возбужденных состояний фуллерена и оценили их относительную устойчивость.



Рисунок 1.6 — Ряды подгрупп *I<sub>h</sub>* [24]

«Деформация» молекулярного каркаса осуществлялась путем геометрических оптимизаций по методу xHUGE (xHUGE более точен с топологической точки зрения, чем упомянутый выше QCFF [26]). Энергия каждого деформированного возбужденного фуллерена и энергетический выигрыш  $E_{\rm ST}$  рассчитывались полуэмпирическим CINDO/S в группе  $C_i$ . Анализируя массив посчитанных данных, авторы исследования [24] пришли к выводу, что наиболее устойчивыми оказались состояния деформированных фуллеренов с группами симметрии  $D_{3d}$ ,  $D_{5d}$  и  $D_{2h}$ .

Кога и Морокума в своей работе [27] использовали *ab initio* UHF методы расчетов для оценки влияния степени искажения каркаса молекулы на энергетический спектр фуллерена. Ими было обнаружено, что изменение длины связей на 0.01 Å влечет понижение энергии системы на 0.01 эВ. Расчеты полуэмпирическими методами QCFF/PI [28; 29] показали, что электронная подсистема молекулы  $C_{60}$  при восстановлении меняется слабо.

Значения энергии стабилизации  $\Delta E$  (относительно полной энергии недеформированного C<sub>60</sub>) зависят от конкретного возбужденного состояния и мультиплетности по спину. Согласно *ab intio* расчетам изолированной молекулы [27], значения  $E_{\rm ST}$  деформированных моноанионов C<sub>60</sub><sup>6-</sup> в состояниях  $D_{5d}$ ,  $D_{3d}$ и  $D_{2h}$  равны 2.04 ккал · моль<sup>-1</sup>, 2.06 ккал · моль<sup>-1</sup> и 2.06 ккал · моль<sup>-1</sup>, соответственно. Таким образом, состояния искаженного C<sub>60</sub><sup>6-</sup> приблизительно на -2 ккал · моль<sup>-1</sup>  $\approx -0.09$  эВ энергетически выгоднее недеформированного C<sub>60</sub><sup>6-</sup>.

Малость значений  $E_{\rm ST}$  для  $D_{5d}$ ,  $D_{3d}$  и  $D_{2h}$  говорит о том, что деформированные состояния близко расположены друг относительно друга на поверхности потенциальной энергии. Переход из икосаэдрической конфигурации в деформиро-

ванную, также как и переходы между деформированными конфигурациями, вызывает лишь небольшие изменения в связях. «Вырожденность» по типу искажений является предпосылкой к динамическому эффекту Яна-Теллера (ДЭЯТ): когда высота барьера между конформациями близка по порядку величины с нулевой колебательной энергией [30] и любое стационарное состояние фуллерена с искаженным каркасом оказывается неустойчивым.

Позднее, было экспериментально показано, что при достаточно высоких температурах ЯТ эффект в изолированной молекуле  $C_{60}$  является динамическим [31; 32]. Об этом свидетельствует многофононная структура рамановских и инфракрасных спектров анионных комплексов  $C_{60}^{n-}$ . Теоретическое квазиклассическое обоснование нестационарности в случае изолированного моноаниона  $C_{60}^{\bullet-}$  приведено в работе [33]. В ДЭЯТ, не смотря на то, что усредненная по времени симметрия деформированного аниона равносильна икосаэдрической  $I_h$ , снятие вырождения электронной подсистемы остается постоянным.

В некоторых работах [34; 35] ДЭЯТ рассматривается как «псевдовращения» каркасов  $C_{60}^{n-}$ , означающих быстрые перемещения деформированных областей по поверхности аниона. Характерные частоты таких перемещений по порядку величины равны  $\approx 10^{12} \text{ c}^{-1}$ , поэтому, структурные изменения, связанные с псевдовращением, невозможно обнаружить при рентгендифракционном анализе на лабораторных источниках.

Динамический ЯТ эффект может сменяться статическим при охлаждении, либо под воздействием на  $C_{60}^{n-}$  кристаллического поля. Температурное поведение сигналов ЭПР в комплексах  $Ph_4P^+ \cdot C_{60}^{\bullet-} \cdot (Ph_4PCl)_2$  позволяет дать количественную оценку температуре перехода  $T \approx 70$  К [36]. Стабильные ЯТ конфигурации также наблюдаются у анион-радикалов фуллерена  $C_{60}^{\bullet-}$ , адсорбированых на поверхностях Au(111), Ag(100), Si(111)-7×7 [37].

Образование того или иного типа ЯТ конформации зависит от множества факторов. Большое значение имеет внешнее окружение  $C_{60}^{n-}$ . В растворах у фуллеренов в триплетном состоянии S = 1 были экспериментально обнаружены  $D_{5d}$ конфигурации. В кристаллах многокомпонентных комплексов тип деформации зависит от молекулярного окружения  $C_{60}^{n-}$ . Если между анионами и соседними молекулами (противоионами, растворителем и др.) формируются *сильные* координационные или ковалентные связи, то тип искажения будет полностью определяться ориентацией этих связей относительно оси деформации (см. рисунок 1.7).

24

Из этого следует, что взаимодействие через пятичленные циклы  $C_{60}^{n-}$  должно приводить к  $D_{5d}$  ЯТ конфигурациям, через шестиугольные — к  $D_{3d}$ . Наличие коротких контактов с двойными **hh** связями (см. рисунок 1.46) вызывает искажения по типу  $D_{2h}$  [22]. Следует также учитывать, что число устойчивых ЯТ конфигураций фуллеренов в кристаллах может быть ограничено пространственной группой симметрии. Например, в кристаллах большинства фуллеридов  $A_n \cdot C_{60}^{n-}$ порядок симметрии каркасов фуллеренов понижается с  $I_h$  до  $T_h$  под влиянием кристаллического поля. По графу на рисунке 1.6 видно, что пути  $I_h \to T_h \to D_{3d}$  и  $I_h \to T_h \to D_{5d}$  не возможны, поэтому, в таких кристаллах реализуются только  $D_{2h}$  конфигурации  $C_{60}^{n-}$  [24].

Комплексное теоретическое исследование ян-теллеровских изолированных анионов (*in vacuo*, 0 K) было проведено в работе [39]. Грин (Green) и соавторы оптимизировали геометрию ряда заряженных фуллеренов  $C_{60}^{\bullet-}$  ...  $C_{60}^{6-}$  численными DFT методами (функционал B3LYP, базис DZVP), без ограничений на симметрию каркаса. Полученный ЯТ искаженный анион сравнивался геометрически с идеальным икосаэдрическим  $C_{60}$  и составлялась подробная карта атомных



Рисунок 1.7 — Возможное расположение главных осей деформаций в  $D_{3d}$ ,  $D_{5d}$  и  $D_{2h}$  ЯТ анионах  $C_{60}^{n-}$  [38]

смещений. По полученным смещениям определилась итоговая группа симметрии искаженного каркаса. Подобный метод позволяет наиболее точно определить точечную группу и геометрические характеристики деформированного  $C_{60}^{n-}$ .

Характерные для каждого аниона группы симметрии собраны в таблице 1. В дианионах  $C_{60}^{2-}$ , в зависимости от спинового состояния, могут реализовываться как  $D_{2h}$  (S = 1), так и  $D_{3d}$  (S = 3) типы деформаций. Авторами [39] также отмечено, что разница в энергиях  $D_{3d}$ ,  $D_{5d}$  и  $D_{3h}$  состояний у каждого аниона невелика, и возможно динамическое туннелирование между различными типами деформаций.

Строго говоря, зная точечную группу  $D_{5d}$ ,  $D_{3d}$  и  $D_{2h}$  ЯТ аниона, нельзя полностью описать все искажения в его каркасе. Сжатие или удлинение аниона вдоль

n	1	2	3	4	5
Точечная группа симметрии	$D_{3d}$	$D_{2h}, D_{3d}$	$C_i$	$D_{5d}$	$D_{2h}$

Таблица 1 — Симметрия ЯТ конформаций анионов C<sub>60</sub><sup>*n*-</sup> [39]

главной оси симметрии (5-, 3- или 2-го порядка) не меняет типа группы, но приводит к геометрически разным структурам C<sub>60</sub>. Например, фуллерены с «сжатыми» каркасами были обнаружены экспериментально, методами ЭПР спектроскопии, в реальных комплексах с анион-радикалами C<sub>60</sub><sup>•–</sup> [22]. Однако, *ab initio* расчеты свободного иона в газовой фазе [27], указывают на устойчивость «вытянутых» молекул.

Детально описать форму искаженных  $C_{60}^{n-}$  можно, если напрямую решить задачу об электронно-вибронных взаимодействиях. В работе [35] было предложено полуклассическое рассмотрение ЯТ эффекта в заряженных изолированных фуллеренах. Авторы решали одномодовую задачу взаимодействия  $H_a$  вибраций с  $t_{1u}$  НСМО уровнем – модель, слишком проста для каких-либо количественных оценок, однако правильно передает физику эффекта. В рамках указанного приближения, было получено точное выражение ян-теллеровских деформаций в сферических каркасах анионов  $C_{60}^{n-}$ , где n = 0, ..., 6 (теоретические карты деформаций для можно найти в приложении В). Согласно авторам, нейтральный фуллерен, высокоспиновый трианион и гексаанион не искажаются т.к. в их электронных подсистемах нет электронного вырождения. Ян-теллеровские анионы C<sub>60</sub><sup>•-</sup>,  $C_{60}^{2-}$ ,  $C_{60}^{4-}$ ,  $C_{60}^{5-}$  испытывают одноосные деформации, что объясняется их «похожим» строением. Относительно НСМО, высшие анионы  $C_{60}^{4-}$  и  $C_{60}^{5-}$  являются электрон-дырочными аналогами  $C_{60}^{2-}$  и  $C_{60}^{\bullet-}$ . Теория также предсказывает два типа одноосных деформаций. Каркасы моноанионов и дианионов растягиваются, а каркасы  $C_{60}^{4-}$  и  $C_{60}^{5-}$  сжимаются. Величина сжатия/растяжения растет при переходе от  $C_{60}^{5-}$ ,  $C_{60}^{6-}$  к  $C_{60}^{4-}$ ,  $C_{60}^{2-}$ . Низкоспиновый трианион фуллерена единственный ян-теллеровский анион, каркас которого подвержен сложным двуосным деформациям.

В ряде работ отмечается, что существует определенная закономерность между типом расщепления НСМО уровней и симметрией искаженного каркаса янтеллеровского аниона, а взаимное расположение новых уровней после снятия вырождения связано с формой («вытянутый» или «сжатый» каркас) деформированной молекулы. На рисунке 1.8 представлены возможные виды расщеплений и соответствующие им типы деформаций  $C_{60}^{n-}$ . Снятие трехкратного вырождения НСМО уровня  $t_{1u}$  может происходить двумя путями. В каждом случае, уровень  $t_{1u}$  расщепляется на двукратно вырожденный (либо близкий к двукратно вырожденному) и одиночный уровни. Уровни *e* и *a* образуются при деформациях по типу  $D_{5d}$  и  $D_{3d}$ . В случае  $D_{2h}$  появляются три новых уровня *b*, однако, предпочтительна конфигурация с двукратным вырождение ( $b_{2u}$ , $b_{3u}$ ) [22; 27]. В состоянии, где двукратно вырожденный уровень оказывается ниже одиночного, возможно дальнейшее расщепление по механизму Яна-Теллера [22].

Дополнительные факторы, влияющие на форму аниона  $C_{60}^{n-1}$ 

Выше были разобраны случаи искажений  $C_{60}^{n-}$ , обусловленные только ЯТ эффектами. Однако, полная характеризация геометрии каркасов высших анионов фуллерена, требует учета дополнительных взаимодействий.

Во-первых, в анионах  $n \ge 2$  возможны эффекты, связанные с кулоновским электрон-электронным отталкиванием. В литературе такие взаимодействия коли-



Рисунок 1.8 — Снятие вырождения уровней в анионах C<sub>60</sub><sup>*n*-</sup>

чественно не охарактеризованы. Однако, существует теоретическое исследование классической задачи о равномерно заряженной сферической оболочке [40]. В своей работе, авторы представили сферическую оболочку как трехосный эллипсоид  $x^2/a^2 + y^2/b^2 + z^2/c^2 = 1$  с равными длинами осей: a = b = c и ограничились рассмотрением одноосных деформаций: a = b = r < c и a = b = r > c. Было выяснено, что заряженная оболочка «сигарообразной» формы с отношением осей r/c больше некоторого значения  $\lambda_c > 1$  ниже по электростатической энергии, чем сферическая, с той же площадью поверхности. Для изолированных оболочки противоинами может приводить к снижению  $\lambda_c$  [40].

Во-вторых, величина заряда фуллерена влияет на его сферичность. Иными словами от значения *n* зависит то, насколько каркас  $C_{60}^{n-}$  будет близок по форме к сфере. Данное правило справедливо для всех квазисферических фуллеренов:  $C_{20}^{n-}$ ,  $C_{60}^{n-}$ ,  $C_{70}^{n-}$ ,  $C_{80}^{n-}$  и т.д. Связь заряда иона, а именно, числа  $\pi$ -электронов, с его сферичностью вытекает из концепции сферической ароматичности [41; 42]. Согласно ей,  $\pi$ -сопряженная электронная система икосаэдрического фуллерена в первом приближении может быть рассмотрена как электронный газ, распределенный по поверхности сферы. В таком сферически симметричном газе электронные волновые функции будут характеризоваться орбитальным квантовым числом l (l = 0, 1, 2, ...). Подобно атомным s, p, d и др. орбиталям, каждый энергетический уровень в такой системе будет 2l + 1 кратно вырожден, поэтому полное заполнение оболочек происходит, когда число  $\pi$ -электронов равно

$$n_e = 2(N+1)^2, n_e = 2, 8, 18, 32, 50, 72, \dots,$$
 (1.18)

где N – целое неотрицательное число. Системы с полным заполнением уровней и, как следствие, симметрично распределенным угловым моментом, считаются ароматичными и крайне устойчивы к деформациям. Правило 1.18 — сферический аналог 4N + 2 правила ароматичности для плоских молекул с заполненными энергетическими уровнями (или правила Хюккеля). Среди семейства фуллеренов этому правилу удовлетворяют  $C_{70}^{2-}$  ( $n_e = 72$ ),  $C_{20}^{2+}$  ( $n_e = 18$ ). В тоже время нейтральный фуллерен  $C_{60}$  (60  $\pi$ -электронов) ароматичностью не обладает. Неароматичность  $C_{60}$  обнаруживается в существенном диспропорционировании длин **hh** и **hp** связей в его каркасе [41] и выделяет его среди других  $C_{60}^{n-}$ . В 2011 году концепция сферической ароматичности была пересмотрена и расширена. В работе [43] авторы показали, что ароматичность можно ожидать в системах с полузаполненными уровнями, если число  $\pi$ -электронов на уровнях равно

$$n_e = 2N^2 + 2N + 1, n_e = 1, 5, 13, 25, 41, 61, 85, \dots$$
(1.19)

Важным следствием правила 1.19 является повышенная ароматичность  $C_{60}^{\bullet-}$   $(n_e = 61)$  относительно других анионов  $C_{60}^{n-}$ . Приведенные в статье [43] расчеты индексов ароматичности и параметров независимых от ядер химических сдвигов подтверждают ароматичность моноаниона.

В-третьих, с увеличением степени восстановления n растет размер анионов  $C_{60}^{n-}$  (см. таблицу 2). Радиус аниона R в определяется средней длиной связи в каркасе  $\langle l \rangle = (2l_{hp} + l_{hh})/3$  [44; 45]:

$$R \approx \frac{15\langle l \rangle}{2\pi},\tag{1.20}$$

где  $l_{hp}$  и  $l_{hh}$  длины hp и hh связей в фуллереновом каркасе.

С ростом заряда происходит постепенное заселение электронами антисвязывающих  $\pi^*$  орбиталей, локализованных вдоль **hh** связей [39; 44; 46]. Следовательно, длина коротких **hh** связей увеличивается, а в месте с ней возрастает средняя длина связи в каркасе  $C_{60}^{n-} \langle l \rangle$  и его радиус *R*.

В анионах  $C_{60}^{n-}$  с оптимизированной геометрией каркаса длина **hh** связи растет линейно (см. рисунок 1.9), независимо от того, сохраняется ли симметрия икосаэдрической (недеформированный  $C_{60}^{n-}$ ), либо понижается до  $D_{3d}$ ,  $D_{5d}$  и  $D_{2h}$  (искаженный  $C_{60}^{n-}$ ). Длины **hp** связей в недеформированном  $C_{60}^{n-}$  и янтеллеровском  $C_{60}^{n-}$  ведут себя по разному. Расчеты ЯТ искаженных фуллере-

Таблица 2 — Относительные объемы  $\Delta V/V$  анионов  $C_{60}^{n-}$  (значения увеличены в 10<sup>3</sup> раз)

n	0	1	2	3	4	5
I <sup>a</sup>	0	1.2	3.6	6.6	11.1	15.7
Пg	0	5.9	9.1, 9.3 <sup>в</sup>	13.6	18.5	24.2

<sup>а</sup> В икосаэдрическом фуллерене [46].

<sup>6</sup> В ЯТ искаженном фуллерене [39; 47].

<sup>в</sup> Показаны объемы устойчивых синглетной и триплетной конфигураций C<sub>60</sub><sup>2-</sup> [39].



Рисунок 1.9 — Расчетные значения длин связей в анионах C<sub>60</sub><sup>*n*-</sup>

I – результаты оптимизации геометрии фуллерена с сохранением икосаэдрической симметрии каркаса [46] (метод Хартри-Фока, Hartree-Fock calculations); II – результаты оптимизации с учетом ЯТ деформаций [39] (DFT расчеты).

нов [39] предсказывают небольшое сокращение **hp** связей  $\approx 0.01$  Å в ряду C<sub>60</sub>, C<sub>60</sub><sup>•-</sup>, C<sub>60</sub><sup>2-</sup> и их удлинение в ряду C<sub>60</sub><sup>3-</sup>, C<sub>60</sub><sup>4-</sup>, C<sub>60</sub><sup>5-</sup>. В каркасах недеформированных икосаэдрических анионов  $l_{hp}$  убывает монотонно с 1.455 Å до 1.445 Å. В итоге, с ростом отрицательного заряда разнотипные связи «усредняются»: разница  $l_{hp} - l_{hh}$  уменьшается с 0.05 Å–0.08 Å у нейтральных фуллеренов до 0.02 Å у гексааниона [39; 46].

29

## **1.2.2** С<sub>60</sub><sup>*n*-</sup> в кристаллах: структура, топология фуллереновых подрешеток

#### Фуллерит

Однокомпонентные кристаллы фуллерена — фуллериты получают путем сублимации очищенного  $C_{60}$  в вакуумной трубе. При относительно высоких температурах 260 К–300 К молекулы  $C_{60}$  кристаллизуются в кубические решетки с параметром a = 14.17 Å [17; 48] и высокой степенью ориентационного беспорядка. Каркасы  $C_{60}$  в фуллеритах практически не испытывают искажений, так как длины углеродных связей молекул в кристаллической и в газовой фазе идентичны. Центры молекул расположены в позициях (0,0,0), (1/2,1/2,0), (1/2,0,1/2), (0,1/2,1/2) гранецентрированной кубической ячейки с группой симметрии  $Fm\bar{3}m$ . Кратчайшее расстояние между центрами фуллеренов равно 10.02 Å.

Подробное исследование ориентационных характеристик С<sub>60</sub> было проведено Моретом (Moret) [49]. Квазисферическая форма C<sub>60</sub> приводит к тому, что при комнатных температурах  $T \approx 297 \,\mathrm{K}$  молекулы C<sub>60</sub> интенсивно «вращаются». Однако, указанное «вращение» не равномерно, а складывается из кратковременных перескоков через стационарные состояния, условно называемые конфигурациями [50]. Характерные времена ориентационных скачков не превосходят 10<sup>-11</sup> с [49; 51], поэтому, в любой экспериментальной методике с недостаточным временным разрешением, быстро вращающаяся молекула С<sub>60</sub> будет наблюдаться как сфера однородной электронной плотности. Детальный анализ интенсивностей брэгговских отражений (как рентгеновских, так и нейтронных данных) позволяет оценить плотность вероятности  $f(\omega)$  нахождения отдельно взятой молекулы в ориентации, заданной некоторым углом  $\omega$ . Угол  $\omega$  определяется как угол вращения фуллерена вокруг оси третьего порядка молекулы, коллинеарной диагонали  $\langle 111 \rangle$  куба. Анализ  $f(\omega)$  показывает, что существует две преимущественные ориентации фуллерена: положение Р, соответствующее углу  $\omega = 98^{\circ}$ , и положение Н — углу  $\omega = 38^{\circ}$  [48]. Кривые нормализованной к температуре потенциальной энергии, указывают на большую устойчивость Р конформаций в сравнении с H [49].

При охлаждении до температуры  $T_o \approx 260 \,\mathrm{K}$  происходит фазовый переход первого рода типа порядок-беспорядок, при этом симметрия ячейки понижается

от Fm3m до Pa3. В простой кубической ячейке фуллереновые молекулы тоже динамически меняют конфигурации, однако, ближний порядок сохраняется. Соседние фуллерены всегда находятся либо в Н, либо в Р ориентации [49]. Сосуществование двух конфигураций носит форму динамического ориентационного беспорядка. Доля молекул Р типа постепенно возрастает при охлаждении 260 К  $\rightarrow$  86 К с 55% до 84% [48; 52].

Разницу энергий между состояниями H и P фуллеренов можно оценить, если предположить, что заселенность конформаций в усредненной структуре определяется больцмановским распределением. Обработка данных нейтронной дифракции дает  $\Delta E = E_{\rm H} - E_{\rm P} = 11$  мэВ [49; 52].

Ниже  $T_g \approx 85 \,\text{K}$ , энергии kT оказывается недостаточно для переключения ориентаций Р  $\rightarrow$  Н. Наблюдается процесс «стеклования» в фуллереновых позициях со значительной долей Р ориентированных молекул [48]. Согласно общепринятым оценкам [53], величина энергетического барьера между близкими по энергии ориентациями составляет приблизительно 250 мэВ–300 мэВ.

Новая фаза  $C_{60}$  была обнаружена после длительного выпаривания раствора дихлорметана и кубического фуллерена [54]. Данные порошковой дифракции свидетельствуют о формировании плотноупакованной гексагональной решетки  $C_{60}$ , характеризуемой отношением c/a = 1.616 при 298 К. Авторами [54] была высказана гипотеза, что появление новой фазы связано с изменением типа вращательного движения фуллеренов. В отличие от высокотемпературной  $Fm\bar{3}m$  фазы, где вращение  $C_{60}$  беспорядочное (или «сферическое»), в кристаллах обнаруженной гексагональной фазы молекулы  $C_{60}$  вращаются вокруг одной выделенной оси третьего порядка т.е. совершают «цилиндрические» ориентационные перескоки. Однако, данное предположение требует тщательной экспериментальной проверки, в частности с привлечением монокристальных рентгеноструктурный данных.

## Молекулярные и ион-радикальные комплексы

Кристаллы молекулярных и ион-радикальных фуллереновых комплексов, как правило, получают из растворов. В большинстве случаев, кристаллизация из раствора приводит к образованию монокристаллов с включениями «гостевых» молекул. Распространение получили методики осаждения, градиентного охлаждения насыщенных растворов и метод медленной диффузии. Последний позволяет реализовать концепцию молекулярного дизайна, так как подразумевает использование уже готовых компонентов — анионов  $C_{60}^{n-}$  и катионов. Метод диффузии

успешно применяется для выращивания монокристалов молекулярных и анионрадикальных комплексов на основе  $C_{60}^{\bullet-}$  и  $C_{60}^{2-}$  [55].

Если решетка фуллеренов захватывает только молекулы растворителя, то образуются кристаллосольваты и клатраты  $C_{60} \cdot S_x$ , где x = 0.4-4 [55]. В роли S обычно выступают неполярные производные ароматических углеводородов: толуол, бензол, дихлорбензол, так как в полярных растворителях фуллерен практически не растворяется [56; 57]. Количество растворителя x в общем случае обратно пропорционально размеру его молекулы. Также как и в чистом кристаллическом  $C_{60}$ , для кристаллосольватов и клатратов характерны переходы типа порядок-беспорядок, однако температура фазового перехода понижается. В сравнении с чистыми фуллеритом, разница температур может составлять от 20 К ( $T_o \approx 240$  K для комплекса  $C_{60} \cdot ((C_2H_5)_2CO)$  [58]) до 93 K ( $T_o \approx 167$  K для комплекса  $C_{60} \cdot (Cl_2C=CHCl)$  [59]). Известны случаи образования сольватов с растворителями, в которых  $C_{60}$  не растворяется, что говорит о слабости силы взаимодействия фуллеренов с гостевыми молекулами [55].

Если при синтезе использовалась многокомпонентная смесь, то возможно образование сложного комплекса  $D_n \cdot (C_{60})_m \cdot (S)_l$ , где D — донорная компонента, n = 1-6, m = 1-3 и l = 0-4 [55]. Среди всего многообразия применяемых доноров, особо перспективными считаются металлоцены, тетрахалькогенафульвалены (например, комплекс (BEDT – TTF)<sub>2</sub> · C<sub>60</sub> [60] с частичным переносом заряда) и амины (комплекс TDAE · C<sub>60</sub> [61], в котором обнаружено ферромагнитное упорядочение при T = 16.6 K).

Кристаллы молекулярных и ион-радикальных комплексов фуллеренов относятся к обширному классу ван-дер-ваальсовых кристаллов. Молекулы в кристаллах такого типа удерживаются слабыми ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями с энергиями связи 1–3 ккал/моль [62].

Плотность заполнения фуллереновой подрешетки гостевыми молекулами принято характеризовать молекулярным координационным числом (МКЧ) и параметром разбавления  $\rho$  [63]:

$$\rho = \frac{V}{V_{C_{60}}} - 1, \tag{1.21}$$

где V и  $V_{C_{60}}$  — объем ячейки и суммарный объем, занимаемый фуллеренами в ячейке, соответственно.

Мотив упаковки комплексов определяется, главным образом, ее плотностью и варьируется в широких пределах по МКЧ от 11 до 1. Среди относительно раз-

реженных упаковок фуллереновых подрешеток  $1 \leq MK\Psi \leq 5$  распространены структуры островного типа, одномерные линейные цепочки и зигзаги. Пример — комплекс  $C_{60} \cdot C_9 Cl_9 N$  [64], к котором  $C_{60}$  изолированы друг от друга молекулами нонахлороазатриквинацена (nonachloroazatriquinacene)  $C_9 Cl_9 N$ . Расстояние между центрами фуллеренов в структуре  $d(C_{60}, C_{60}) = 12.35 \text{ Å} - 14.38 \text{ Å}$ , больше удвоенного ван-дер-ваальсового радиуса молекулы  $R_{vdW}^{C_{60}} = 5.08 \text{ Å}$  [65]. Зигзаги  $C_{60} \cdot Pt^{II}(OEP) \cdot 2 (C_6H_6)$  [66]. Зигзагообразные цепочки отделены друг от друга на 14.18 Å.



Рисунок 1.10 — Фуллереновые слои в кристаллах комплекса  $C_{60}^{\bullet-} \cdot TMP^+ \cdot C_6H_5CN (T = 120 \text{ K}) [A1]$ 

Ближайшее окружение аниона показано на рисунке справа: соседние  $C_{60}^{\bullet-}$  удалены на расстояния  $l_1 = 10.20$  Å и  $l_2 = 9.90$  Å.  $l_3 = 10.42$  Å больше удвоенного ван-дер-ваальсова радиуса фуллерена.

Если значение МКЧ молекулярного комплекса равно 4–8 и выше, то формируются плоские двумерные и трехмерные подрешетки  $C_{60}$ . Трехмерная упаковка колончатого типа образуется в кристаллах комплекса  $C_{60} \cdot C_{18}H_{30}$  [67]. Расстояние  $d(C_{60}, C_{60})$  внутри линейной цепочки идентично расстоянию между цепочками и равно 10.24 Å. В кристаллах молекулярного комплекса  $C_{60} \cdot {Hg^{II}(Et_2DTC)}_2$  [68] фуллерены группируются в гексагональные слои с  $d(C_{60}, C_{60}) \simeq 10$  Å.

Пример, плотно упакованных фуллереновых слоев можно обнаружить в структуре анион-радикального комплекса  $C_{60}^{\bullet-} \cdot TMP^+ \cdot C_6H_5CN$  [A1]. Особенностью комплекса является то, что с понижением температуры структура фуллеренового слоя сохраняется, а склонный к димеризации моноанион  $C_{60}^{\bullet-}$  не

димеризуется вплоть до 90 К. Анионные слои  $C_{60}^{\bullet-}$  чередуются с катионными TMP<sup>+</sup> ·  $C_6H_5CN$  вдоль направления *c*. Сеть ван-дер-ваальсовых контактов С···C внутри анионного слоя образует мозаику из четырехугольников. Структура слоя представлена на рисунке 1.10. Каждый  $C_{60}^{\bullet-}$  окружен тремя соседями с кратчайшими расстояниями между центрами молекул 9.90 Å, 10.20 Å и 10.20 Å.

В анион-радикальных комплексах с объемными катионами, например PPN<sup>+</sup> или Ph<sub>4</sub>P<sup>+</sup> · C<sub>60</sub><sup>*n*-</sup>, как правило, находится в плотном катионном окружении [55]. Экранирование анионов фуллерена приводит к тому, что фуллереновая подрешетка формируется из обособленных анионов C<sub>60</sub><sup>*n*-</sup>. В частности, сильно разреженную подрешетку C<sub>60</sub><sup>2-</sup> можно выделить в структуре кристаллов комплекса C<sub>60</sub><sup>2-</sup> · PPN<sub>2</sub><sup>+</sup> · (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>)<sub>2</sub> [A1]. Фенильные группы катиона PPN<sup>+</sup> плотно окружают молекулы фуллерена и полностью изолируют их друг от друга. Кратчайшее расстояние между центрами дианинов в структуре равно 11.93 Å.

## Фуллериды

Анионы фуллеренов высших порядков образуются в фуллеридах. Фуллереновые соли щелочных металлов — фуллериды получают путем допирования атомами металла исходно чистого кристаллического C<sub>60</sub>. В зависимости от того, каким образом заполняются поры гексагональной центрированной решётки фуллерена, реализуются те или иные формы фуллеридов. При спекании порошков металла M и C<sub>60</sub> в запаянных под вакуумом трубках при  $T \simeq 200 \,^{\circ}\text{C}$  [69] получают соединения типа M<sub>n</sub>C<sub>60</sub>, где M = Na, K, Rb, Cs [70; 71] и смешанные фуллериды  $M_n^1 M_m^2 C_{60}$ , где M<sup>1</sup>, M<sup>2</sup> = Li, Na, K, Rb, Cs. Увеличение концентрации металла влечет к постепенному изменению упаковки от орторомбической в M<sub>4</sub>C<sub>60</sub> [70] до кубической объемноцентрированной в M<sub>6</sub>C<sub>60</sub> [72]. Фуллериды с литием Li<sub>n</sub>C<sub>60</sub>, где n = 0.5, 2, 3, 4, 12 приготовляют прямой электрохимической интеркаляцией металлического лития [73] в кристаллы  $Fm\bar{3}m$  фуллерита. Такая методика синтеза объясняет тот факт, что для подавляющего большинства фуллеридов характерна высокая группа симметрии решетки.

## 1.3 Особенности ян-теллеровских взаимодействий в анионах [MPc]<sup>*n*-</sup>

## 1.3.1 Молекулярное и электронное строение ян-теллеровских анионов [MPc]<sup>*n*-</sup>

## Молекулярное строение фталоцианинов

Синтетический аналог биологически активного порфирина — фталоцианин (phalocianine, Pc) был впервые получен в 1907 году [74]. Структурно фталоцианин представляет собой плоскую, *π*-сопряженную макромолекулу-гетероцикл, состоящую из 8 атомов азота и 32 атомов углерода (рисунок 1.11). В структуре фталоцианинов можно условно выделить несколько частей. Внутренняя часть Рс (ядро) образовано четырем ближайшими к центру атомами азота — пирольными N<sub>п</sub>. К ядру фталоцианина могут присоединяться легкие атомы водорода, координироваться атомы металлов, либо лиганды с более сложной стереохимией, например, оксиды титана Ti<sup>IV</sup>O и ванадия V<sup>IV</sup>O, хлорид олова SnCl<sub>2</sub> и др. Для краткости, частицу-комплексообразователь обозначим символом М. Отдаленный от центра атом азота, называется иминовым — он обозначен символом N<sub>и</sub> на рисунке 1.11а. Четыре иминовых, четыре пирольных атомов азота и шестнадцать атомов угерода  $(C_{\alpha} \ u \ C_{\beta})$  формируют наиболее жесткую часть молекулы Рс. На периферии макроцикла находятся фенильные кольца (атомы  $C_{\beta}$ ,  $C_{\gamma}$  и  $C_{\delta}$ ). В целях модификации  $\pi$ -системы молекулы к С $_{\gamma}$  и С $_{\delta}$  могут быть присоединены различные заместители (галогены, дополнительные фенильные заместители и др.).

В безметальном фталоцианине (M = H<sub>2</sub>) в ядре молекулы находятся два атома водорода. Атомы Н либо присоединяются к противоположным пирольным атомы азота, либо разупорядочены по двум позициям в соотношении 0.5:0.5. Природа беспорядка (статический или динамический) является предметом дискуссии.

Сравнение большого количества структурных данных показало [75], что наиболее часто встречаются фталоцианины двух типов: Рс, молекула которых является абсолютно плоской, и Рс с вогнутой чашеобразной формой [76].

Геометрия фталоцианина зависит от типа центрального атома и количества дополнительных лигандов, координируемых центральным атомом [75]. Анализируя форму [MPc] можно делать предположения о типах упаковок, которым он бу-



Рисунок 1.11 — Фталоцианин [MPc] ( $C_{32}H_{16}N_8M$ ): а – незамещенный, M = H<sub>2</sub>, б – замещенный фталоцианин, M = Sn

дет следовать в кристаллах [75]. При координации одного атома к ядру фталоцианина преимущественную роль играют стериохимические эффекты [77]. Любые отличия в размерах М и диаметре ядра фталоцианина будут способствовать дополнительным напряжениям в каркасе Рс. Основанные на методах молекулярной динамики теоретические расчеты дают оценку оптимального расстояния М–N около 1.9 Å [78]. Если размер М больше этого оптимума, в итоговом [MPc] центральный атом выйдет из плоскости макроцикла, а молекула приобретает вогнутую форму. В противном случае возможно сжатие макроцикла. Среди множества металлов, способных координироваться к ядру Рс, только Со занимает точное центральное положение. Фталоцианин [Co<sup>II</sup>Pc] [79] является ярким примером молекулы с плоским макроциклом.

Важность типа комплесообразователя М подчеркнута принятой в литературе внутренней классификацией [MPc]<sup>n-</sup> [75]. В зависимоти от стериохимии М фталоцианин относят в одну из групп CNx (см. рисунок 1.12).

Ряд уникальных свойств Рс обеспечили его широкое применение в областях оптоэлектроники [80], наноматериалов [81], красителей [82] и др. Особое внимание привлекают металлсодержащие фталоцианины МРс, у которых в качестве комплексообразователя М используются атомы переходных металлов Со, Fe, Cu, Mn и др. Тонкие аморфные и микрокристаллические пленки на их основе нашли применение в области функциональных материалов. Обширный спектр проводящих свойств подобных пленок (от изоляторов до интеркалированных сверхпро-


Рисунок 1.12 — Плоские фталоцианины

а — CN1, б — CN4, в — CN6*tr*, г — CN5; вогнутые фталоцианины: д — CN5, е — CN6*cis*, ж — CN7*cis*, з — CN8*cis* [75]

водников [83]) тесно связан как со структурой всего комплекса, так и структурой макроцикла фталоцианина. Кристаллы комплексов с сильным *π*-*π* взаимодействием Рс, как правило, обладают высокой проводимостью [84].

Если в роли комплексообразователей М использовать магнитные атомы, то можно получать MPc с интересными магнитными свойствами. Например, известно, что атом марганца Mn в макрогетероцикле Mn<sup>II</sup>(L)Pc способен менять свое спиновое состояние S = 1/2, 3/2, 5/2, в зависимости от координационного окружения L [85; 86; A2]. Возможность контролировать спиновые свойства MnPc на этапе синтеза делает его перспективным для использования в областях молекулярной спинтроники и задаче построения квантового компьютера [87].

Как видно из перечисленных выше примеров, фталоцианины уже на молекулярном уровне предоставляют гибкий инструмент управления свойствами материалов на их основе. Поэтому, без понимания внутреннего строения отдельно взятой макромолекулы Рс невозможно выработать принципиально новые подходы к созданию органических проводников и магнетиков [88—90].

#### Электронное строение фталоцианинов

Электронная структура некоторых нейтральных металлофталоцианинов, приведена на рисунке 1.13 в соответствии с результатами DFT расчетов авторов исследования [88]. В упомянутой работе расчеты проводились в STO базисе с использованием PB-VWN функционала и жестким ограничением на симметрию. Все [MPc] конструировались путем оптимизации геометрии каркаса в точечной группе  $D_{4h}$ . В связи с тем, что через центр молекулы (атом M) проходит ось симметрии 4-го порядка, нейтральная молекула [MPc] имеет двукратно вырожденный HCMO уровень  $e_g$ . По диаграмме 1.13 видно, что энергетический спектр изолированных [MPc] сильно зависит от типа М. В частности, разница в энергиях B3MO-HCMO уровней варьируется от  $\approx 1.4$  эВ для [FePc], [NiPc], [MgPc], [CuPc] и  $\approx 2$  эВ для [ZnPc] и [CoPc].



Рисунок 1.13 — Диаграмма уровней МО для различных [MPc], рассчитанных методом DFT в работе [88]

# Простой эффект Яна-Теллера в [MPc]<sup>n-</sup>

Согласно теории ЯТ эффекта, допирование одним электроном  $D_{4h}$  фталоцианина [MPc] приводит к расщеплению двукратно вырожденного НСМО уровня  $2e_g$  и появлению ян-теллеровских искажений в моноанионе [MPc]<sup>-</sup>. Дополнительный электрон попадает на один из  $b_{3g}$  или  $b_{2g}$  уровней, образовавшихся после расщепления  $e_g$  (см. рисунок 1.14), а симметрия каркаса фталоцианина понижается.

Плоские макроциклы Рс искажаются по типу  $D_{4h} \rightarrow D_{2h}$ . Однако описание ян-теллеровских деформаций в  $D_{nh}$  группах легко обобщается на случай фталоцианинов с симметрией  $C_{nv}$  [91]. По типу  $C_{4v} \rightarrow C_{2v}$  должны искажаться не планарные Рс. Этот тип искажений был хорошо исследован расчетными методами для моноанионов порфиринов [92] — сходных по строению с Рс плоских органических молекул, где все N<sub>и</sub> замещены на атомы углерода и отсутствуют внешние шестичленные кольца.



Рисунок 1.14 — Диаграмма МО дианионов M=Zn, Mg [88]

Низкоспиновые состояния дианионов  $[MPc]^{2-}$  в равной степени подвержены простому ЯТ эффекту, как и моноанионы. Устойчивость синглетных дианионов подтверждена рядом экспериментальных свидетельств [93; 94] и квантовомеханическими расчетами. Результаты DFT релаксация геометрии  $[ZnPc]^{2-}$  и  $[MgPc]^{2-}$  указывают на изменение длин связей в каркасе (около 0.01 Å–0.02 Å) и понижение общей симметрии системы до  $D_{2h}$  [88]. Понижение порядка симметрии каркаса сопровождается двукратным заселением электронами  $b_{2g}$  уровня. Устойчивость конфигурации с  $D_{2h}$  в отношении к высокосимметричной с  $D_{4h}$  достигается за счет небольшого уменьшения уровня энергии  $b_{2g}$  по сравнению с первоначальным  $2e_q$  на 0.1 эВ (см рисунок 1.14).

Общее понятие о направлениях ян-теллеровских искажений в  $[MPc]^{n-}$  можно получить, решая так называемую  $E - (b_1 + b_2)$  задачу для «квадратных» ансамблей атомов. Квазиклассическое рассмотрение такой задачи приведено в монографии [12]. Ее решение в виде теоретической поверхности потенциальной энергии представлено на рисунке 1.16 [95]. ППЭ имеет форму сильно искаженной «мексиканской шляпы» с двумя минимумами вдоль одной ЯТ активной координаты  $Q(B_1) \equiv Q_1$  и двумя седловыми точками вдоль другой  $Q(B_2) \equiv Q_2$ . В каждой из точек симметрия ансамбля понижается до  $D_{2h}$  при этом, тип искажения зависит от выбранного координатного направления.

В работе [96] авторами предложена упрощенная модель ЯТ  $D_{4h} \rightarrow D_{2h}$ деформаций металлофталоцианина. Анализировалась геометрия  $D_{2h}$  моноаниона [MgPc]<sup>-</sup>, каркас которого оптимизировался численным полуэпририческим INDO/1 и *ab initio* методами. Авторы предположили, что переходные состояния на ППЭ связаны с ромбовидными искажениями внешнего иминного азотного цикла Рс при сохранении квадратной структуры ядра фталоцианина (см. диаграммы на рисунке 1.15). В свою очередь, прямоугольные



Рисунок 1.15 — Упрощенная модель искажений макроцикла Рс [96]

искажения связей во внутренней части Pc (пирольные атомы азота) соответствуют минимумам адиабатического потенциала. Представленная модель отражает лишь возможные направления искажений, т.к. авторам пришлось прибегнуть к значительному упрощению расчетов в отсутствии доступных вычислительных мощностей. Тем не менее, в работе приводятся некоторые численные оценки. Позиции абсолютных минимумов на 3.0 ккал · моль<sup>-1</sup> (INDO/1 расчеты) и 3.9 ккал · моль<sup>-1</sup> (*ab initio* расчеты) ниже седловых точек и на  $E_{\rm ST} = 7.4$  ккал/моль ниже недеформированной  $D_{4h}$  конфигурации атомов.

DFT расчеты, опубликованные позднее в работах [90; 95], уточнили описанную выше модель; там же было приведено теоретикогрупповое рассмотрение проблемы. В исходной группе  $D_{4h}$  симметричное произведение двух  $E_g$  электронных состояний раскладывается в сумму ЯТ активных представлений  $A_{1g} + B_{1g} + B_{2g}$ . Вибрации, принадлежащие  $A_{1g}$  не понижают общего порядка симметрии, но ответственны за всестороннее сжатие/растяжение в квадратной системе атомов. Вибрации типа  $B_{1g}$  и  $B_{2g}$  вызывают прямоугольные и ромбовидные искажения в квадратной системе атомов. При этом, минимумы соответствуют искажениям



Рисунок 1.16 — Направления ЯТ деформаций в анионе [MgPc]<sup>•-</sup>

I векторные диаграммы смещений, согласно [95], II геометрия деформаций типа «прямоугольник» и типа «ромб» согласно работам [96; 97]

макроцикла Рс вдоль симметричных направлений  $A_{1g} + B_{1g}$ . Точки неустойчивого равновесия соответствуют искажениям макроцикла с симметрией  $A_{1g} + B_{2g}$ . Через них проходит кратчайшая кривая на ППЭ, связывающая два  $A_{1g} + B_{1g}$  состояния и при этом преодолевает барьер высоты  $\Delta E = 27.2$  мэВ. Строка I таблицы на рисунке 1.16 содержит векторные диаграммы смещений атомов аниона металлофталоцианина Mg<sup>II</sup>, приведенные в [95].

Авторы исследования [97] провели детальный мультимодовый анализ янтеллеровской задачи в [MPc]<sup>•-</sup> и показали, как деформируется внутренняя часть искаженного аниона. Было обнаружено наличие двух направлений искажений  $D_{4h} \rightarrow D_{2h}$  в центральной части фталоцианина. Соответствующие неприводимым представлениям  $B_{1g}$  группы  $D_{4h}$  вибрации исходной системы ведут к деформациям типа «ромб» и возникновению электронного состояния  ${}^{2}B_{3g}$ . В тоже время, вибрации типа  $B_{2g}$  группы  $D_{4h}$  вызывают «прямоугольные» искажения и появление  ${}^{2}B_{2g}$  состояния ( $B_{2g}$  и  $B_{3g}$  — неприводимые представления новой группы  $D_{2h}$ ). Итоговые схемы низкосимметричных искажений в азотной подсистеме макроцикла металлофталоцианина представлены в строке II таблицы на рисунке 1.16.

Очевидно, что прямоугольные и ромбовидные деформации определенным образом меняют длины связей в молекуле. В литературе подробно описана геометрия каркасов ян-теллеровских порфиринов, форма которых была оптимизирована численными методами. Порфирины (краткое обозначение — Р) близки по атомному и электронному строению к фталоцианинам Рс и одинаково проявляют себя по отношению к ЯТ эффекту. В работе [92] авторы получили низкосимметричные  $C_{2v}$  путем геометрической оптимизации  $C_{4v}$  металлопорфирина методом DFT (функционал PBE1PBE, базис 6-31G(d)) и подробно описали структуру связей в деформированных анионах. На рисунке 1.17 изображены типы ян-теллеровских деформаций в анионе металлопорфирина ванадила [V<sup>IV</sup>OP]<sup>•–</sup> согласно [92]. Недеформированный анион [V<sup>IV</sup>OP]<sup>•–</sup> связан симметрией  $C_{4v}$ , а его ППЭ имеет два глобальных минимума и две точки перегиба. По аналогии с Рс, минимумы ППЭ



Рисунок 1.17 — Изменения связей в ЯТ деформированном анионе [V<sup>IV</sup>OP]<sup>•-</sup>

Символы I и s – означают относительное удлинение и сжатие связей.

соответствуют прямоугольным деформациям, а седловидные точки – ромбовидным. Все низкосимметричные деформированные анионы связаны точечной группой  $C_{2v}$ . В каждом из случаев,  $C_{2v}$  «прямоугольниках» и  $C_{2v}$  «ромбах» связи укорачиваются и удлиняются относительно связей недеформированного [V<sup>IV</sup>OP]<sup>•–</sup> так, как это показано на рисунке 1.17. Максимальное изменение длины было обнаружено между  $C_{\alpha} - C_m$  атомами (0.033 Å) и  $C_{\alpha} - C_{\beta}$  (0.027 Å). Связи типа  $C_{\alpha} - N_{\Pi}$ практически не изменяются.

# $\mathcal{I}$ ополнительные факторы, влияющие на форму аниона $[MPc]^{n-1}$

На форму молекулы [MPc] могут оказывать влияние множество факторов: координационное окружение, силы кристаллического поля, тип комплексообразователя M и аксиального заместителя и др. Если атом M больше внутреннего диаметра Pc, либо содержит один аксиальный заместитель (например, V<sup>IV</sup>O, T<sup>IV</sup>O), то он выходит из плоскости фталоцианина. Внутренние пирольные атомы азота Pc могут слегка смещаться в сторону M. В этом случае макроцикл теряет планарность и снижает симметрию с  $D_{4h}$  до  $C_{4v}$  (ось  $C_4$  и вырождение HCMO сохраняются).

Авторы работы [98] провели детальный анализ геометрических характеристик нейтральных [MPc] по структурным данным, взятым из базы CSD. Для каждого типа металлофталоцинина рассматривалась «усредненная молекула». Усреднение проводилось, если в базе содержалось несколько одинаковых структур, полученных разными методиками, либо с разными полиморфными формами кристаллов. В зависимости от типа комплексообразователя М наблюдались различные структурные изменения в молекуле Pc. В таблице 3 приведены рассмотренные в [98] типы М, размеры ядра макроцикла [MPc] – *S* и общая характеристика искажения каркасов [MPc]. Среди изученных нейтральных [MPc], в ряду M = Co, Fe, Cu и Mn размер *S* меняется слабо. Размер Co, Fe, Cu, Mn немного уменьшается до 3.82 Å–3.88 Å и сравним с размером центральной части [H<sub>2</sub>Pc] (*S*<sub>H</sub>, = 3.93 Å).

Большее сокращение внутренней части макроцикла было обнаружено во фталоцианинах Ni<sup>II</sup>, где *S* сокращается до 3.66 Å. Уменьшение *S* в [Ni<sup>II</sup>Pc] происходит за счет изменения геометрии  $C_{\alpha} - N_{\mu} - C_{\alpha}$  связей. Длина  $C_{\alpha} - N_{\mu}$  увеличивается на 0.05 Å, а угол  $\angle(C_{\alpha} - N_{\mu} - C_{\alpha})$  уменьшается на 4° [98]. В металлофталоцианинах с M = Zn, Pt ядро фталоцианина расширяется до 3.96 Å, при этом молекулы [Zn<sup>II</sup>Pc] и [Pt<sup>II</sup>Pc] остаются полностью планарными [MPc]. Таким образом, диаметр 3.96 Å является максимальным размером центрально части плоской

$S^{a} < S_{\mathrm{H_2}}{}^{\mathfrak{6}}$	$S \approx S_{\mathrm{H}_2}$	$S > S_{\mathrm{H}_2}$	$S \gg S_{\mathrm{H}_2}$
Ni	Co, Fe,	Zn,	Sn,
	Cu, Mn	Pt	Pb
сжатие	размер Рс	расширение	М выходит из плоскости Рс
Рс	не меняется	Рс	

Таблица 3 — Влияние типа металлического атома М на геометрию макроцикла нейтрального [MPc] [98]

<br/>  $^a$  S-размер ядра [MPc], определяемый авторам [98] как средняя длина<br/>  $N_{\pi}-M-N_{\pi}$  связей.

 ${}^{6}S_{\rm H_2}$  – размер ядра безметального [H<sub>2</sub>Pc], равный максимальному расстоянию между N<sub>n</sub> атомами.

молекулы [MPc] [98]. Металлы с большими размерами —  $Pb^{II}$  и Sn<sup>II</sup> выходят из плоскости макроцикла. Ионные радиусы  $Pb^{II}$  и Sn<sup>II</sup> равны 1.18 Å и 1.19 Å соответственно, что приблизительно в полтора раза больше радиуса Zn<sup>II</sup> — 0.74 Å (см. таблицу 4).

Таблица 4 — Ионные радиусы металлов [99]

M	V <sup>IV</sup>	Ti <sup>IV</sup>	Ni <sup>II</sup>	Sn <sup>IV</sup>	Cu <sup>II</sup>	Zn <sup>II</sup>	Sn <sup>II</sup>	Pb <sup>II</sup>
$R_{\rm M}$ , Å	0.58	0.605	0.69	0.69	0.73	0.74	1.18	1.19

**П**севдоэффект Яна-Теллера в [MPc]<sup>n-</sup>

Помимо простого эффекта Яна-Теллера, фталоцианины и порфирины способны к псевдо ян-теллеровским взаимодействиям. В литературе описаны ПЭЯТ переходы  $D_{4h} \rightarrow C_{4v}$  в некоторых катионах порфиринов (например,  $[V^{II}OP]^+$  [92; 100],  $\{[Zn(OEP) \cdot (OH_2)]\}_2^{2+}$  и  $\{[Fe(OEP) \cdot (Cl)]\}_2^{2+}[101]$ ) и двухпалубных фталоцианинах лютеция [LuPc\_2] [102];  $D_{4h} \rightarrow S_2$  превращения в безметальном нейтральном порфирине [H<sub>2</sub>P] и т.д. Близкое молекулярное и электронное строение порфиринов и фталоцианинов позволяет предположить, что в этих системах ПЭЯТ реализуется похожим образом.

Как и в случае с простым эффектом, ПЭЯТ конформация может быть стабилизирована. Например, безметальные пофирины  $[H_2P]$  и фталоцианины  $[H_2Pc]$ при температурах ниже 160 К–200 К [103; 104] «замораживаются» в  $S_2$  симметричной конформации. Ян-теллеровская  $S_2$  конформация является одним из четырех эквивалентных минимумов ППЭ (сильный ПЭЯТ), в котором центральные водородные атомы  $[H_2P]$  и  $[H_2Pc]$  локализованы около двух противоположных атомов



Рисунок 1.18 — Четыре эквивалентных позиции внутренних атомов Н в [H<sub>2</sub>Pc]

азота со смещением 0.05 Å в разные стороны от плоскости макроцикла. Возможные варианты расположения протонов показаны на рисунке 1.18, зеленым цветом обозначены водороды, расположенные за плоскостью молекулы, красным – впереди указанной плоскости. Устойчивость таких  $S_2$  конформаций объясняет тот факт, что в большинстве кристаллических форм [H<sub>2</sub>Pc] позиции пары атомов Н упорядоченны [104].

В строгом рассмотрении, [H<sub>2</sub>Pc] не обладает осью 4-го порядка: высокую симметрию нарушает наличие атомов H и небольшие отклонения неводородных атомов макроцикла от плоскости молекулы, соответствующие  $E_g$  колебаниям. Однако, теортически [104] и экспериментально [103] было показано, что в безметальных порфиринах возможны деформации вдоль  $B_{1g}$  и  $B_{2g}$  нормальных координат (моды  $B_{1g}$  и  $B_{2g}$  активны в простом эффекта Яна-Теллера). Таким образом, янтеллеровские искажения [H<sub>2</sub>P]<sup>*n*-</sup> и [H<sub>2</sub>Pc]<sup>*n*-</sup> одновременно сопровождаются как нарушением планарности по ПЭЯТ, так и прямоугольными искажениями в плоскости.

# **1.3.2** [MPc]<sup>*n*-</sup> в кристаллах: структура и морфология упаковок

## Нейтральные [МРс]

Исследование структуры нейтральных фталоцианинов началось со времен первых рентгенографических экспериментов в 1935 году. Фталоцианины были одними из первых органических веществ, чья структура была определена на монокристаллах. Молекулы [MPc] могут упаковаться с различными типами упорядочения и образовывать различные полиморфные формы. В настоящий момент известны множество всевозможных полиморфных форм [MPc]:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\varepsilon$ ,  $\delta$ ,  $\zeta$ ,  $\chi$ , X, C и др. (номенклатура полиморфов до сих пор не систематизирована). Помимо очевидного различия в упаковках, различные полиморфные формы демонстрируют разные проводящие свойства, имеют отличие в инфракрасных спектрах и спектрах отражения [105]. Структурно полимофизм определятся как склонность к разным способам упаковки молекул [MPc]. Однако, внутримолекулярное строение фталоцианина в различных полиморфных формах практически не изменяется [75].

Безметальный фталоцианин [H<sub>2</sub>Pc] может находиться в восьми различных полиморфных формах. Среди металлофталоцининов [MPc] самыми распространенными являются формы  $\alpha$  и  $\beta$  [106]. Распространенность той или иной формы зависит от ее термодинамической стабильности. Стабильность различных форм нейтральных фталоцианинов можно оценить по их растворимости. Например, для [Cu<sup>II</sup>Pc], было установлено [107], что устойчивость кристаллов к растворимости в бензоле повышается в ряду  $\alpha = \gamma < \delta < \varepsilon < \beta$ . Разница энтальпий  $\alpha$  и  $\beta$  форм для фталоцианинов меди составляет примерно 10.75 кДж/моль.

Все полиморфы могут быть трансформированы в  $\beta$ -форму при нагревании. Превращение наступает при температурах 200–300 °С, точное значение  $T_{\beta}$  определяется чистотой и степенью кристалличности материала [75]. Дальнейшее нагревание до 530 °С приводит к образованию X или  $\varepsilon$  формы [108]. Переход  $\beta \rightarrow \alpha$ можно вызвать путем измельчения образцов  $\beta$  полиморфа в сухой атмосфере. Дислокации, возникающие в результате измельчения, служат зародышами зарождения новой  $\alpha$ -формы [109].

Монокристаллы фталоцианинов чаще всего имеют структуру  $\beta$ -типа. Образцы монокристаллов получают методом сублимации при пониженном давлении в

потоках инертных газов (CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Ar) и температурах около 500 °C [110]. Выращенные таким образом кристаллы имеют игольчатую форму и довольно крупные размеры  $1 \times 0.1 \times 0.01$  см<sup>3</sup> [111].

*Молекулярные и анион-радикальные комплексы*  $[MPc]^{n-}$ 

Вплоть до конца 90х годов большинство структур фталоцианиновых комплексов получали на основе данных порошкового рентгендифракционнаго анализа по методике Ритвельда. С 1997 года, после появления нескольких крупных работ по данной тематике, интерес к комплексам начал резко возрастать. Стало постепенно увеличиваться число публикуемых монокристалльных структур. Если до 2010 года в кембриджскую базу депонировалось не более 15 оригинальных структур в год, то уже в 2016 их число превысило 50 (см. рисунок 1.19).



Рисунок 1.19 — Частота публикаций фталоцианиновых структур

Кристаллическая структура фталоцианиновых комплексов тесно связана с внутренней молекулярной структурой самого Рс. В обзоре [75] приведена подробная классификация структур, известных на момент публикации (2003 год).

В основе типизации положена форма исходного [MPc]. Асимметричные относительно плоскости молекулы фталоцианины –  $CN_5$ ,  $CN_6cis$ ,  $CN_7cis$  и  $CN_8cis$ , как правило, формируют слоистые упаковки. Симметричные фталоцианины  $CN_1$ - $CN_6$  склонны к образованию колончатых и зигзагообразных структур, а также структур со сдвинутыми стопками [MPc].

Кристаллы многокомпонентных анионных комплексов фталоцианинов  $CN_1$ - $CN_6$  близки друг к другу по строению. В таких кристаллах  $[MPc]^{n-}$  взаимодействуют слабо, так как образуют подрешетку по типу пчелиных сот с минимальным перекрытием  $\pi$ -орбиталей. Вакансии и каналы в «сотах» заполняются мо-



Рисунок 1.20 — Структура анионного комплекса  $[LiPc]^- \cdot TBA^+ \cdot THF$  [75; 112]

лекулами растворителя и катионами, как это показано на примере комплекса  $[LiPc]^- \cdot TBA^+ \cdot THF$  на рисунке 1.20. В кристаллах многокомпонентных анионных комплексов CN<sub>5</sub>, CN<sub>6</sub>*cis*, CN<sub>7</sub>*cis* и CN<sub>8</sub>*cis* противоионы и растворитель, как правило, группируются в межслоевом пространстве.

#### Глава 2. Методическая часть

### 2.1 Методика низкотемпературного рентгенодифракционного эксперимента

Оригинальную экспериментальную часть диссертации составляют дифракционные данные для 20 новых комплексов на основе фуллеренов и металлофталоцианинов. В этой главе будет кратко описана основная экспериментальная методика работы — монокристальный рентгеноструктурный анализ (PCA).

Главной целью PCA является установление структуры исследуемого материала. В случае кристаллического образца это означает определение симметрии, параметров элементарной ячейки и позиций атомов в ней. Важно отметить, что в отличие от порошковой дифракции, монокристалльный PCA дает наиболее точную картину атомного строения кристалла.

Структурные данные, полученные методом РСА, составили основу для дальнейших геометрических оценок искажений и расчетов электронной структуры.

Общая схема эксперимента выглядит следующим образом:

- → отбор кристаллов из синтеза;
- → низкотемпературная съемка;
- → анализ полученных дифрактограмм и их компьютерная обработка (интегрирование);
- → решение и уточнение структурной модели;
- → извлечение координат атомов ян-теллеровского аниона для выявления искажений и расчет энергетического спектра аниона.

#### Отбор кристаллов

Первым важным этапом дифракционного эксперимента является визуальный отбор пригодных для PCA образцов. Задача данного этапа, заключается в выборе монокристаллов правильной формы, без видимых дефектов и границ двойникования и с меньшим значением мозаичности. Последний критерий играет особую роль, т.к. на практике оказалось, что большинство рассматриваемых в работе монокристаллов являются мозаичными, т.е. состоят из разориентированных друг относительно друга блоков — мозаики. Размеры блоков составляют около 10<sup>-4</sup> см, а угол между фрагментами мозаики (параметр мозаичности) лежит в интервале от 0.3° до 2°. Значение параметра мозаичности служит простым критерием качества образцов. Вместе с расходимостью первичного пучка он определяет форму брэг-говских отражений на дифрактограмме. Расходящийся пучок увеличивает угловые интервалы ориентации кристалла в отражающем положении. Блоки мозаики пространственно разделены в разных точках кристалла и дают пучок смещенных друг относительно друга параллельных дифракционных лучей. В результате, форма рефлекса повторяет контуры кристалла (см. рисунок 2.1).

Среднее значение мозаичности не является существенным препятствием для решения структуры и может быть учтена программно. С другой стороны, технически сложной задачей может стать обработка рентгенограмм идеально мозаичных кристаллов. В совершенных с точки зрения мозаичности кристаллах блоки мозаики либо крайне малы, либо сильно разориентированы и расположены на разной глубине в объеме кристалла. Анализ картин дифракции от таких монокристаллов требует учета дополнительных эффектов, связанных с двойным брэгговским отражением, вторичной и первичной экстинкции.



Рисунок 2.1 — Уширение дифракционных пятен

1 — вследствие непараллельности первичного пучка, 2 — вследствие мозаичности [113].

Другим немаловажным фактором является объем исследуемого образца. С уменьшением линейных размеров кристалла растет размер пятна дифракционного отражения. Следуя знаменитому уравнения Брэгга-Вульфа  $2d \sin \theta = n\lambda$ , можно получить точную оценку для угловой ширины отражения  $\Delta \theta$ :

$$\Delta \theta = \lambda / L_{\perp} \cos \theta. \tag{2.1}$$

Выражение 2.1 говорит о том, что даже в идеальных условиях опыта дифракционные максимумы растянуты, а их ширина обратно пропорциональна длине кристалла  $L_{\perp}$  в направлении нормали к отражающим плоскостям.

Исследуемые в работе монокристаллы анионных комплексов – это ван-дерваальсовы кристаллы, состоящие из больших органических молекул. Как правило, среди десятков выращенных кристаллов из одного синтеза, лишь единицы пригод-



Рисунок 2.2 — Кристаллы молекулярных комплексов на основе  $C_{60}^{n-}$ (а) – двухфазовый состав (игло- и призмоподобные образцы) комплекса MDABCO<sup>+</sup> ·  $C_{60}^{\bullet-}$  · TPC [114]; (б) – двойникование в кристаллах комплекса MQ<sup>+</sup> · Co<sup>II</sup>OEP ·  $C_{60}^{\bullet-}$  [115]

ны для структурного анализа. Типичные образцы анионных комплексов представлены на рисунке 2.2. Специфика кристаллов анионных комплексов такова, что многие из них являются двойниками или представляют сростки. Кроме этого, часто в синтезе может одновременно кристаллизоваться несколько фаз (например, как в случае комплекса MDABCO<sup>+</sup> · C<sub>60</sub><sup>•-</sup> · TPC (рисунок 2.2б).

В процессе визуального исследования россыпи кристаллов с помощью оптического микроскопа выбирают сравнительно небольшие 0.3–0.5 мм в диаметре монокристаллы не содержащие наростов, хорошо отражающие свет и имеющие относительно ровные грани и плоскости. Выбранный кристаллик крепится к игле гониометрической головки (рисунок 2.3) и устанавливается на дифрактометр для предварительной оценки дифракционной картины. В зависимости от типа образца применяются различные способы крепления кристалликов. Самые распространенные показаны на рисунке 2.4: фиксация на маслянистой петле (1), каплей клея (2) или в жидкости (3-4). Анализ предварительных дифрактограмм помогает выявить качественные монокристаллы, которые дают четко выраженные изолированные дифракционные максимумы.

Получение качественных дифракционных экспериментов на кристаллах анионных комплексов представят собой весьма сложную задачу.

Во-первых, в связи с высокой окисляемостью органических радикаланионов, все манипуляции с кристаллами должны проводиться в бескислородной

51



Рисунок 2.3 — Элементы гониометрической головки

1 – держатель с образцом; 2 – фиксирующие винты; 3, 4, 5 – юстировочные винты для *z*, *x* и *y* направлений соответственно.



Рисунок 2.4 — Способы крепления кристалла на иглу гониометрической головки.

среде. В случаях, когда это невозможно, нужно избегать длительного контакта поверхности кристалла с воздухом. По этой причине, синтезированные монокристаллы хранятся в инертной аргоновой атмосфере до момента начала дифракционных съемок. Любая транспортировка образцов осуществляется в заполненных аргоном закрытых капсулах. Капсулы дополнительно изолируют парафиновой лентой, во избежание контакта с кислородом и влагой воздуха [А3].

Во-вторых, кристаллы большинства комплексов содержат молекулы растворителя (дихлорбензол –  $C_6H_4Cl_2$ , гексан –  $C_6H_{14}$ , нитробензол –  $C_6H_5CN$  и др.), захваченные из маточного раствора в процессе роста. Если включения растворителя образуют сквозные каналы, растворитель может «выходить» из образца и необратимо портить структуру монокристалла. Избежать нежелательного разрушения можно либо мгновенным охлаждением образца до температур ниже 200 К–250 К,



Рисунок 2.5 — Расположение узлов дифрактометра Oxford Diffraction «Gemini R»

либо смачиванием всей поверхности кристаллика в маточном растворе или масле. В последнем случае, образец помещается в заполненном жидкостью капилляре или маслянистой капле на кончике нейлоновой петли (см. типы крепления 3 и 4 на рисунке 2.4).

## Проведение низкотемпературных съемок

Дифракционные исследования монокристаллов анионных комплексов выполнялись на лабораторном дифрактометре Oxford Diffraction «Gemini R» с четырехкружным гониометром. Взаимное расположение узлов дифрактометра изображено на рисунке 2.5: 1 – теплообменник и выходной нагреватель потока азота; 2 – система формирования коаксиальный потоков азота; 3 – заглушка; 4 – рентгеновская трубка (Mo); 5 – коллимирующая система; 6 – рентгеновская трубка (Cu); 7 – гониометрическая головка с образцом; 8 – дисплей камеры микроскопа; 9 – видеомикроскоп для юстировки образца; 10 – ССD детектор; 11 – гониометр. Съемки проводились в режиме  $\omega$ -сканирования на Мо К $\alpha$  излучении, полученном с помощью графитового монохроматора.

Ряд свойств и конструктивных особенностей дифрактометра «Gemini R» способствует быстрому сбору данных с кристаллов органических и металлорганических соединений. В частности, время экспериментов существенно уменьша-



Рисунок 2.6 — Устройство гониометра с *к*-геометрией

Таблица 5 — Параметры гониометра

Разрешение по осям	$\omega, \theta$ $\kappa$	0.00125° 0.0025°	
ronnenpu	$\varphi$	0.005°	
Скорость сканирования	0.005–3°/c		
Расстояние детектор-образец	55—120 мм		

ется за счет большего одновременного охвата углов дифракционных отражений двухкоординатного детектора с ССD матрицей. На дифрактометрах с точечным детектором можно получать до 2000 дифракционных отражений в сутки и анализировать картину дифракции, тогда как системы с 2D детекторами способны собирать в 10–100 раз большее количество отражений за тоже время.

В конструкцию дифрактометра заложен широкий диапазон доступных расстояний детектор-образец (см. таблицу 5). Увеличение указанного расстояния позволяет решать проблему близко расположенных дифракционных отражений, которая часто имеет место на рентгенограммах, полученных на двойниковых кристаллах большой мозаичности. Высокая точность юстировки образца по углам гониометра (рисунок 2.6, таблица 5) и возможность проводить съемки на больших  $2\theta$ положительно сказывается на качестве структурных данных: расширение интерференционного поля снижает ошибку определения положения атомов и межатомных расстояний в кристаллах.

Одной из важных предпосылок качественного эксперимента в задачах РСА монокристаллов органических комплексов является температура съемки. Охлаждение образца позволяет в значительной мере ослабить тепловые колебания атомов в молекулах и повысить интенсивности отражений с больших углов  $\theta$ .

В данной работе монокристаллы охлаждались в коаксиальных потоках паров азота генерируемых низкотемпературной приставкой Cryojet от Oxford Instruments. Рисунок 2.7 иллюстрирует взаимное расположение частей дифрактометра и охлаждающей системы: 1 – внешний «теплый» поток (shield flow) сухого азота, защищающий образец от обледенения, 2 – внутренний (sample flow) поток азота, непосредственно охлаждающий образец, 3 – образец, 4 – оледеневшая влага

на держателе кристалла, 5 – коллиматор, 6 – гониометрическая головка. Съемки монокристаллов фуллереновых и фталоцианиновых комплексов проводились при температурах в интервале от 150 K до 95 K.

Известно, что тепловые колебания вносят значительный вклад в распределение интенсивностей брэгговских отражений на рентгенограмме («размывают» дифракционные максимумы). Особенно ярко эффект заметен в случае органических кристаллов со слабыми взаимодействиями молекул, где амплитуды тепловых колебаний могут достигать 0.2 Å–0.3 Å. Результатом активного теплового движения является уменьшение суммарного количества детектируемых отражений и общее снижение интенсивностей отражений от кристаллических плоскостей с относительно малыми межплоскостными расстояниями [116]. В ряде исследований [117—119] сообщается, что в случаях силь-



Рисунок 2.7 — Охлаждение образца потоками азота в процессе съемки

ных осцилляций молекулы как целого, неизбежно возрастает ошибка определения длин связей в итоговой структурной модели. Величина указной погрешности может достигать 0.01 Å–0.02 Å и в общем виде определяется через произведение квадрата амплитуды либрационых колебаний молекулы на ее диаметр.

Важно отметить, что понижение температуры не только уменьшает частоту тепловых колебаний, но и способствует частичному снятию разупорядочения в позициях анионов и малых молекул растворителей, таких как гексан  $C_6H_{14}$ , ди-хлорбензол  $C_6H_4Cl_2$  и др.

# Обработка результатов эксперимента

После окончания съемки накапливается большой набор дифрактограмм (фреймов), которые нуждаются в последующей обработке. Обработка экспериментального набора предполагает численное интегрирование дифракционных пятен на рентгенограммах, учет поляризации рентгеновских лучей, введение поправки на поглощение и др. Все эти этапы можно осуществить при помощи специализированного программного обеспечения, поставляемого с дифрактометром — CrysAlisPro [120].

В процессе интегрирования фреймов формируется массив интегральных интенсивностей  $I(\mathbf{h})$  для каждого измеренного рефлекса  $\mathbf{h} = (h, k, l)$ . На основе значений  $I(\mathbf{h})$  рассчитываются квадраты наблюдаемых структурных амплитуд  $|\mathbf{F}_{obs}(\mathbf{h})|^2$ :

$$|\mathbf{F}_{obs}(\mathbf{h})|^2 = \frac{1}{K} \cdot \frac{1}{LP} \cdot I_{corr}(\mathbf{h}), \qquad (2.2)$$

где K — коэффициент шкалирования, 1/LP — фактор интегральности, объединяющий в себе поправку на поляризацию P и фактор Лоренца L,  $I_{corr}(\mathbf{h})$  — скорректированные на поглощение интенсивности. Множитель LP представляет собой функцию геометрических параметров первичного и дифрагированного пучков и учитывает добавочные угловые зависимости к интегральным интенсивностям. Поправка на поглощения образца математически выражается отношением:

$$I_{\rm corr}(\mathbf{h}) = I_{\rm obs}(\mathbf{h})/A, \tag{2.3}$$

$$A = V^{-1} \int_{V} \exp\left[-\mu(t_0 - t_1)\right] dt.$$
(2.4)

Коэффициент пропускания  $A(t_0 u t_1 -$ длины оптических путей падающего и отраженного лучей) обычно раскладывают в ряд сферических функций [121]. Представление A в виде суммы четных сферических гармоник позволяет рассчитать поглощение от кристалла сложной формы. Дополнение ряда нечетными функциями позволяет учесть вклад от неоднородности и кваизипараллельности первичного пучка, неточной юстировки образца и неоднородного облучения кристалла.

Качество экспериментального набора интенсивностей можно оценить по значениям инструментальных факторов расходимости  $R_{int}$  и  $R_{\sigma}$ . Факторы расходимости определяются через суммы интенсивностей тех рефлексов, для которых в процессе съемки были измерены один или более симметричных эквивалентов:

$$R_{\text{int}} = \frac{\sum \left| \mathbf{F}_{\text{obs}}^{2}(\mathbf{h}) - \left\langle \mathbf{F}_{\text{obs}}^{2}(\mathbf{h}) \right\rangle \right|}{\sum \left| \mathbf{F}_{\text{obs}}^{2}(\mathbf{h}) \right|}, R_{\sigma} = \frac{\sum \left[ \sigma_{\text{obs}} \left( \mathbf{F}_{\text{obs}}^{2}(\mathbf{h}) \right) \right]}{\sum \left[ \mathbf{F}_{\text{obs}}^{2}(\mathbf{h}) \right]},$$
(2.5)

где  $\sigma_{obs}\left(\mathbf{F}_{obs}^{2}(\mathbf{h})\right) = \sqrt{\sum \left(\mathbf{F}_{obs}^{2}(\mathbf{h}) - \left\langle \mathbf{F}_{obs}^{2}(\mathbf{h}) \right\rangle \right)^{2}/n}, n$  — число многократно измеренных отражений **h**.

Согласно определению факторов 2.5, слабые экспериментальные данные с  $\mathbf{F}_{obs}^{2}(\mathbf{h})/\sigma_{obs}\left(\mathbf{F}_{obs}^{2}(\mathbf{h})\right) < 3-5$  будут показывать большие значения  $R_{int}$  и  $R_{\sigma}$ . Инструментальные факторы дают адекватную оценку качества эксперимента в большинстве случаев, но не во всех. Если среди набора наблюдаемых отражений много перенасыщенных (сильно завышено значение  $\mathbf{F}_{obs}^2(\mathbf{h})/\sigma_{obs}(\mathbf{F}_{obs}^2(\mathbf{h}))$ ), то факторы расходимости заведомо принимают малые значения и перестают быть информативными. Надежно оценить дифракционные данные можно только по итоговой атомной модели, для чего, необходимо пройти все этапы решения структуры.

#### Решение и уточнение структур

Коплекснозначная величина F(h) (структурный фактор) описывает параметры волны, дифрагирующей от семейства плоскостей **h** кристаллической решетки:

$$\mathbf{F}(\mathbf{h}) = \sum_{j=1}^{N} f_j \exp(-2\pi^2 \cdot \mathbf{h}^T \mathbf{U}^j \mathbf{h}) \exp(2\pi i \cdot \mathbf{h} \mathbf{x}_j) = |\mathbf{F}(\mathbf{h})| \cdot \exp(i\varphi(\mathbf{h})), \quad (2.6)$$

$$\mathbf{U}^{j} = \begin{pmatrix} U_{11} & U_{12} & U_{13} \\ U_{12} & U_{22} & U_{23} \\ U_{13} & U_{23} & U_{33} \end{pmatrix},$$
(2.7)

где N — число атомов в элементарной ячейке,  $f_j$  — форм-фактор j-го атома,  $\mathbf{x}_j = (x_j, y_j, z_j)$  — координаты j-го атома. Симметричная матрица  $\mathbf{U}^j$  содержит параметры анизотропных смещений j-го атома.

Решение структуры представляет собой процесс расчета атомных позиций  $\mathbf{x}_j$  и параметров анизотропных смещений  $\mathbf{U}^j$  на основе экспериментально массива квадратов структурных амплитуд  $|\mathbf{F}(\mathbf{h})|^2$ . Значения модулей структурных амплитуд  $|\mathbf{F}(\mathbf{h})|$  рассчитываются напрямую из эксперимента согласно выражению 2.2. Непосредственное определение фаз  $\varphi(\mathbf{h})$  из эксперимента невозможно. Решение так называемой «фазовой проблемы» требует дополнительных математических и статистических подходов. Исторически первым был разработан метод проб и ошибок. Суть методики заключается в моделировании расположения атомов, расчета модельных структурных амплитуд и сравнения их с экспериментальными. Несмотря на простоту метода, он все еще находит применение для интерпретации дифрактограмм некристаллических веществ.

С начала 30х годов получили развитие новые *ab initio* и non-*ab initio* подходы. Хорошо зарекомендовали себя прямые методы решения, метод межатомной функции Паттерсона, VLD метод, метод симуляции отжига (simulated annealing), метод молекулярного замещения (molecular replacement), метод переброски заряда (charge flipping). Многие из них претендуют на универсальность.

Ряд кристаллографических программ, реализуют перечисленные выше подходы. SHELX [122] — прямые методы и метод Паттерсона, Superflip [123; 124] и внутренний модуль olex2.solve в Olex2 [125] — переброска заряда (charge flipping), Sir2014 [126] — VLD метод, прямые методы, методика симуляции отжига.

После того, как установлены приближенные значения фаз  $\varphi(\mathbf{h})$  строится карта распределения электронной плотности  $\rho(\mathbf{x})$  в точке ячейки с координатами  $\mathbf{x} = (x, y, z)$ . Нормированная на объем ячейки V функция  $\rho(\mathbf{x})$  представляет собой Фурье синтез структурных амплитуд:

$$\rho(\mathbf{x}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{h}} |\mathbf{F}(\mathbf{h})| \cdot \exp(i\varphi(\mathbf{h})) \cdot \exp(-i \cdot 2\pi(\mathbf{h}\mathbf{x})).$$
(2.8)

Максимумы электронной плотности интерпретируют как позиции атомов и получают начальную модель структуры. Она дает начальное представление о расположении молекул в ячейке и в большинстве случаев содержит ошибки: пропуск атомов в молекулах, наличие атомов, с неверно определенным типом рассеяния и др.

Дальнейшее улучшение модели связано с интуитивной расстановкой недостающих атомов, введении и уточнении параметров анизотропных смещений  $U^{j}$ . Завершающие этапы решения называются уточнением структурной модели. В процессе уточнения методами МНК минимизируются значения кристаллографических невязок *R*-фактора и взвешенного *wR*-фактора:

$$R = \frac{\sum_{\mathbf{h}} |Y_{\text{obs}} - Y_{\text{calc}}|}{w |Y_{\text{obs}}|},$$
(2.9)

$$wR = \left(\frac{\sum_{\mathbf{h}} w(\mathbf{h}) \left|Y_{\text{obs}} - Y_{\text{calc}}\right|^2}{w(\mathbf{h}) \left|Y_{\text{obs}}\right|^2}\right)^{1/2},$$
(2.10)

где  $Y = \mathbf{F}(\mathbf{h}), |\mathbf{F}(\mathbf{h})|^2, I$ , индексы calc и obs соответствуют величинам, рассчитанным по модели и полученным из эксперимента. Весовые множители  $w(\mathbf{h})$  рассчитываются согласно одной из принятых весовых схем. Теоретические значения невязок, или факторов расходимости, варьируются от R = 0 до  $R \approx 0.6$  [127]. Первый случай соответствует идеальной подгонки уточняемой модели под экспериментальные данные. Значение 0.6 получается при подстановке в 2.9, 2.10 случайной выборки  $Y_{calc}$ . Считается, что модель с фактором расходимости более 0.5 не соответствует экспериментальным структурным данным и является не верной. При этом, максимальная величина R правильно решенной структуры сильно зависит от доступного разрешения по d. Для макромолекул, уточняемый в пределах d > 2.5 Å допускается значения  $R \sim 0.2$ . Модель, состоящая из малых молекул, считается наиболее точной, если фактор расходимости не превышает 0.05 [127].

# 2.2 Особенности структурного анализа кристаллов молекулярных и анионных комплексов

В условиях слабой отражательной способности кристаллов повысить яркость дифрактограмм можно лишь экспонированием на больших временах В случае ван-дер-ваальсовых комплексов, длительность экспозиции на один фрейм обычно составляет 140–160 секунд. Молекулы колеблются в кристаллах с частотами  $\nu = 10^{12}$  Гц– $10^{14}$  Гц, поэтому в экспериментах с таким временным масштабом невозможно разрешение молекулярного движения. Итоговая уточненная структура отражает только усредненную позицию атомов и особо подвижных фрагментов молекул в ячейке.

В некотором приближении, термические движения атомов в реальном кристалле учитывает модель независимого атома (или МНА). МНА является простейшей моделью, позволяющей описывать динамический беспорядок в отдельно взятом атоме. Согласно ей, атом представляет собой гармонический трехмерный осциллятор, колеблющийся около некоторого положения — центра атомной позиции. Для полноты описания достаточно девяти параметров: три координаты центра  $\mathbf{x}_j$  и шесть компонент тензора анизотропных смещений  $\mathbf{U}^j$ . Независимое описание атомных колебаний в рамках МНА не учитывает ряд эффектов, например, жесткость в направления связей в молекуле и др.

Тип Связь	Констрейнты	Рестрейнты
Геометрия фрагментов	DFIX SADI FLAT RIGU	AFIX EXYZ
Параметры анизотропных смещений	ISOR SIMU DELU	EADP SADI

Таблица 6 — Типы связей-ограничений

Близость позиций разупорядоченных фрагментов в структуре осложняет поиск сходящегося решения. Введение дополнительных ограничений (или связей) при МНК уточнении должно удержать решение от разрушения. Различают два типа связей: рестрейнты (restrains) и констрейнты (constrains). Рестрейнты являются более мягкими связями, основанными на принципах подобия уточняемых параметров. Обычно они задаются для конкретных фрагментов молекул с определенной ошибкой и отпускается на финальных этапах уточнения структуры. Констрейнты — более жесткие связи, контролирующие идентичность параметров. Цель использования констрейнтов заключается в ограничении степеней свободы системы. Существует несколько типов констрейнтов и рестрейнтов, которые можно вводить на этапах уточнения структурной модели. В распространенном кристаллографическом пакете программ SHELX они реализованы через набор инструкций командного \*.*ins* файла (см. таблицу 6).

В изучаемых в работе структурах беспорядок наблюдался как в основных компонентах, так и в растворителях. Наиболее склонны к разупорядочению молекулы квазисферической формы: фуллерен, катионы криптанда, тетраметилфосфония, тетраметиламмония и др. Часто две и более позиций в одной плоскости занимают небольшие по размеру планарные молекулы, такие как дихлорбензол и нитробензол (см. рисунок 2.8а).

Дополнительные трудности с описанием беспорядка появляются в катионах тетрабутил-, тетрапентил- и тетрагексиламмония. Катионы имеют в своем составе свободные  $-(CH_2)_n - CH_3$  цепочки, атомы внутри которых, увеличивают свою подвижность от центра к периферии – см. значения значения анизотропных параметров на рисунке 2.86. Концевые атомы цепочек легко перескакивают из одной



Рисунок 2.8 — Беспорядок в позициях молекулы дихлобензола C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> (a) и катиона тетрабутиламмония TBA<sup>+</sup> (б), римскими цифрами I и II обозначены позиции разупорядоченных атомов

эквивалентной позиции в другую, а при понижении температуры замораживаются в двух и более положениях. Глава 3. Эффект Яна-Теллера в анионах фуллерена C<sub>60</sub><sup>*n*-</sup> в кристаллах

# 3.1 Отбор структурных данных комплексов на основе $C_{60}^{n-1}$

Для анализа геометрических и энергических характеристик  $C_{60}^{n-}$  были отобраны 25 структур комплексов на основе фуллерена: 5 с нейтральными  $C_{60}$ , 7 с моноанионами, 11 с дианионами и 2 структуры, содержащие высшие анионы  $C_{60}^{3-}$ и  $C_{60}^{5-}$ . Полный список структур с указанием состава комплекса и уникального номера кембриджского банка структурных данных (ССDС) приведен в таблице 7.

За время выполнения работы, автором были получены структуры 14 новых комплексов на основе  $C_{60}^{n-}$ . Однако, не все они были пригодны для достоверных оценок искажений фуллеренов и качественных расчетов их электронного спектра. Среди данных таблицы 7, структуры четырех новых комплексов – **IX**, **X**, **XIV**, **XXI** были отобраны из полученных автором, остальные данные взяты из Кембриджской базе данных (CSD) [128]. Монокристаллы комплексов **IX**, **X**, **XIV**, **XXI** синтезировались методом медленной диффузии гексана ( $C_6H_6$ ) в маточный раствор в Институте проблем химической физики РАН в группе Конарева Д.В. Метод диффузии позволяет растить кристаллы анионных комплексов  $C_{60}^{\bullet-}$ ,  $C_{60}^{2-}$  различного состава. Комплексы с анионами фуллерена высших порядков  $n \ge 3$  этим методом получить затруднительно по причине крайней неустойчивости в растворе свободных анионов  $C_{60}^{3-}$ ,  $C_{60}^{4-}$  и др.

В литературе содержится небольшое количество качественных структурных данных с изолированными высшими анионами  $n \ge 2$ . Сильно ограничено число структур кристаллов с симметрией низкого порядка (триклинные, моноклинные), а наличие низкосимметричного окружения у ян-теллеровского аниона – определяющее условие экспериментального наблюдения ЯТ эффекта по рентгеноструктурным данным (см. пункт 1.1.2 обзора литературы).

Среди всех депонированных в CSD фуллеренсодержащих структур были отобраны структуры, удовлетворяющие следующим критериям:

 в структуре должен присутствовать химически немодифицированный, изолированный от остальных компонент комплекса, анион C<sub>60</sub><sup>n-</sup>;

- данные должны быть получены на основе качественного низкотемпературного эксперимента с низким R<sub>int</sub>;
- структура должна характеризоваться минимальной ошибкой определения длины С-С связи и значениями факторов расходимости R<sub>1</sub>, wR<sub>1</sub>, содержать минимальное количество используемых рестрейнтов и констрейнтов (точность структурной модели).

Важным критерием отбора является температура эксперимента. Охлаждение до низких температур T < 120 К позволяет избавиться от динамического беспорядка в фуллеренах комплекса, уменьшить тепловые колебания и, как следствие, повысить точность определения длин связей.

$C_{60}^{n-}$ , No	n	Комплекс	Состав комплекса	CCDC	Ссылка
1	0	Ι	$C_{60} \cdot (C_{21}H_{12}Br_3N_3O_3)_3$	297690	[129]
2	0	II	$C_{60} \cdot (C_9 Cl_9 N)$	277876	[64]
3	0	III	$C_{60} \cdot Pt^{II}(OEP) \cdot 2(C_6H_6)$	198536	[66]
4	0	IV	$C_{60} \cdot (C_{18}H_{30})$	625361	[67]
5	0	V	$C_{60} \cdot \{Hg^{II}(Et_2DTC)\}_2$	638243	[68]
6	1	VI	$C_{60}^{\bullet-} \cdot [CrMes_2]^+$	247982	[130]
7	1	VII	$C_{60}^{\bullet-} \cdot (TDAE^{\bullet+})$	133543	[131]
8	1	VIII	$C_{60}^{\bullet-} \cdot [Au_7(PPh_3)_7]^+ \cdot THF$	668368	[132]
9	1	IX <sup>a</sup>	$C_{60}^{\bullet-} \cdot TMP^+ \cdot C_6H_5CN$	913057	[A1]
10	1	X	$C_{60}^{\bullet-} \cdot Co(DPPE)_2 \cdot 2(C_6H_4Cl_2)$	805414	[A4]
11	1	XI	$\begin{array}{c} C_{60}^{\bullet^{-}} \cdot 2 (\text{MDABCO}^{+})_{2} \\ \text{Mn}^{\text{II}}\text{TPP} \cdot 4 (C_{6}\text{H}_{4}\text{Cl}_{2}) \cdot \\ 2 (C_{6}\text{H}_{5}\text{CN}) \end{array}$	610970	[133]
12	1	XII	$C_{60}^{\bullet-} \cdot [Ni - (C_5 Me_5)_2^+] \cdot CS_2$	1311345	[134]
13	2	XIII	$C_{60}^{2-} \cdot [Co^{2+}(NH_3)_6] \cdot 6 NH_3$	157771	[135]
14	2	XIV <sup>6</sup>	$C_{60}^{2-} \cdot (TMP^{+})_{2} \cdot (C_{6}H_{4}Cl_{2})_{2}$	894604	[A5]
15	2	XV	$C_{60}^{2-} \cdot [Mn^{2+}(NH_3)_6] \cdot 6 NH_3$	105437	[136]
16	2	XVI	$C_{60}^{2-} \cdot [Ni^{2+}(NH_3)_6] \cdot 6 NH_3$	117842	[137]
17	2	XVII	$\begin{array}{c} C_{60}{}^{2-} \cdot \{ Ru^{2+} (BPy)_3 \} \cdot \\ (C_6H_5CN)_2 \cdot (C_7H_8)_2 \end{array}$	840190	[138]

Таблица 7 — Используемые в работе анионы C<sub>60</sub><sup>*n*-</sup>

# Продолжение таблицы 7

$C_{60}^{n-}$ , No	n	Комплекс	Состав комплекса	CCDC	Ссылка
18	2	XVIII	$\begin{array}{c} C_{60}{}^{2-} \cdot \{(Cd^{2+}) \cdot (NH_3)_6\} \cdot \\ (NH_3)_3 \end{array}$	105438	[136]
19	2	XIX	$C_{60}^{2-} \cdot (BTMA^{+})_{2} \cdot (NH_{3})_{3}$	1216854	[139]
20	2	XX	$\begin{array}{c} C_{60}{}^{2-} \cdot [Cs(crypt[2,2,2])]_2 \cdot \\ (C_6H_{12})_2 \cdot (C_3H_7NO)_2 \cdot \\ (C_4H_8O)_2 \end{array}$	249897	[140]
21	2	XIX <sup>B</sup>	$C_{60}^{2-} \cdot (BTMA^{+})_{2} \cdot (NH_{3})_{3}$	1216854	[139]
22	2	ΧΧΙΓ	$C_{60}^{2-} \cdot (PPN^{+})_2 \cdot (C_6H_4Cl_2)_2$	894603	[A5]
23	2	XXII	$\frac{C_{60}^{2-} \cdot [Rb(crypt[2,2,2])]_2 \cdot (C_6H_{12})_2}{(C_6H_{12})_2}$	249896	[140]
24	2	XXIII	$C_{60}^{2-} \cdot [PPN^+]_2$	1293016	[141]
25	3	XXIV	$\overline{C_{60}^{3-} \cdot Li_3(NH_3)_6}$	1254936	[142]
26	5	XXV	$C_{60}^{5-} \cdot Li_5(NH_3)_6$	1254939	[142]

<sup>а</sup> Структура **IX** содержит 3 ориентации C<sub>60</sub><sup>•–</sup> 0.43:0.37:0.20, приведен анион с большей заселенностью. <sup>б</sup> Структура **XIV** содержит 2 ориентации C<sub>60</sub><sup>2–</sup> 0.88 : 0.12, приведен фуллерен с большей заселенностью. <sup>в</sup> В структуре комплекса **XIX** присутствуют два кристаллографически независимых дианиона фуллерена

19 и 21.

<sup>г</sup> Структура **XXI** содержит 3 ориентации  $C_{60}^{2-}$  0.648 : 0.229 : 0.123, приведен дианион с большей заселенностью.

# **3.2** Оценка искажений каркаса C<sub>60</sub><sup>*n*-</sup>

### Анализ длин связей в каркасе анионов фуллерена

Общую информацию о форме каркаса  $C_{60}^{n-}$  можно получить из сравнительного анализа длин углеродных связей. В фуллерене имеются два вида связей: короткие двойные **hh** и длинные одинарные **hp**. При увеличении заряда на фуллерене, **hh** связи должны удлиняться, а **hp** – сокращаться. Это было предсказано во многих теоретических и расчетных работах (см. пункт 1.1.3 обзора литературы).





Рисунок 3.1 содержит гистограммы распределения длин связей в анионах  $C_{60}^{n-}$  для  $n \le 2$ . Анионы высших порядков n = 3 и n = 5 из структур **XXIV** и **XXV** не представлены на графиках, т.к. их каркасы связаны симметрией высокого порядка (см. приложение Д).

По гистограммам 3.1 видно, что с увеличением зарядового числа возрастает разброс по длинам в обеих группах одинарных С–С и двойных С=С связей. В тоже время, их средние значения сближаются. В таблице 8 приведены усредненные длины связей каждого типа l и отклонения от средних  $\langle l \rangle$ . Усреднение проводилось внутри группы анионов одинакового заряда, что делает возможным сравне-

ние влияния дополнительно заряда на геометрию связей.

Аппроксимация каркаса С<sub>60</sub> эллипсоидом

Общее понятие об искажениях и их количественную оценку можно установить путем анализа формы каркаса  $C_{60}^{n-}$  в приближении трехосного эллипсоида. Трехосный эллипсоид задается уравнением:

n	l <sub>hp</sub> , Å	$\langle l_{\mathbf{hp}} \rangle$ , $10^{-3}$ Å	l <sub>hh</sub> , Å	$\langle l_{\mathbf{h}\mathbf{h}} \rangle$ , $10^{-3}$ Å	$l_{hp} - l_{hh}$ , Å
0	1.451	2.8	1.388	2.7	0.062
1	1.451	4.7	1.393	5.0	0.057
2	1.446	7.6	1.395	7.9	0.051
3	1.446	1.6	1.397	0.0	0.049
5	1.463	1.7	1.416	0.0	0.047

Таблица 8 — Длины связей в каркасах C<sub>60</sub><sup>*n*-</sup>

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} + \frac{z^2}{c^2} = 1, (a \neq b \neq c)$$
(3.1)

Из теоретических исследований известно, что энергетически устойчивые деформации  $C_{60}^{n-}$  задаются фуллеренами с симметрией  $D_{2h}$ ,  $D_{3h}$  или  $D_{5h}$ . В этой связи, разумно перейти от общего случая трехосного эллипсоида к эллипсоиду вращения (сфероиду):

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} + \frac{z^2}{c^2} = 1 \to \frac{x^2 + y^2}{r^2} + \frac{z^2}{c^2} = 1, (r = a \approx b)$$
(3.2)

и классифицировать типы деформаций  $C_{60}^{n-}$ , исходя из соотношения параметров *c* и *r*. На рисунке 3.2 представлены возможные типы сфероидов. Каждый из типов дает ясную физическую интерпретацию деформаций. Например, если геометрия каркаса  $C_{60}^{n-}$  описывается сплюснутым сфероидом 3.26, то можно говорить об



Рисунок 3.2 — Типы деформаций в фуллерене

Сфера (а) — каркас  $C_{60}^{n-}$  слабо деформирован и имеет сферическую форму, диск (б) соответствует одноосному сжатию каркаса  $C_{60}^{n-}$ , сигара (в) однонаправленное растяжения фуллерена.

одноосном сжатии аниона. Поверхность неискаженного икосаэдрического C<sub>60</sub> хорошо аппроксимируется сферой 3.2a [143].

Метод аппроксимации трехосным эллипсоидом также позволяет получать количественные оценки искажений. Одними из главных характеристик фуллеренового каркаса являются его объем и площадь поверхности. Топологический анализ  $C_{60}$  как выпуклого многогранника, дает точные формулы для вычисления V и S через длины  $l_{hh}$  и  $l_{hp}$  (см. приложение Б). Однако, уширение распределений на рисунке 3.1 показывают, что в ян-теллеровских анионах нет строго двойных **hh** или одинарных **hp** связей. Следовательно, вычисления, основанные на средних знаниях  $\langle l_{h3} \rangle$  и  $\langle l_{hh} \rangle$  могут давать некорректные результаты. Объем V (уравнение 3.3) и площадь S (уравнение 3.4) аппроксимирующего эллипсоида позволяют правильно оценить объем и площадь деформированного каркаса янтеллеровского аниона  $C_{60}^{n-}$ .

$$V = \frac{4}{3}\pi abc \tag{3.3}$$

$$S = 4\pi \sqrt[p]{\frac{a^p b^p + a^p c^p + b^p c^p}{3}}, p = 1.6075$$
(3.4)

Близость формы каркаса к сфере принято характеризовать параметром сферичности q. В литературе предложено множество вариантов определения q, большинство из них подробно описаны в обзоре [143]. Простым в расчете и чувствительным к эллипсоидальным деформациям является параметр сферичности Диаса-Тендеро (Díaz-Tendero), введенный в работах [144; 145]:  $q_{\text{DTP}} = \sqrt{(a-b)^2 + (a-c)^2 + (b-c)^2}$ , где a, b и c – длины осей аппроксимирующего эллипсоида. Для того, чтобы отбросить эффекты, связанные с изменением заряда  $C_{60}^{n-}$  (диспропорционирование связей, рост объема и др.) и оценивать только ян-теллеровские деформации удобнее использовать q, нормированный на объем аниона ( $V \propto abc$ ):

$$q = \frac{\sqrt{(a-b)^2 + (a-c)^2 + (b-c)^2}}{abc}$$
(3.5)

Максимальное искажение в каркасе передает величина  $R_{\rm dist}$ :

$$R_{\text{dist}} = c - a$$
, при условии  $a \le b \le c$  (3.6)

Таблица 9 содержит общие результаты расчетов деформаций в каркасах анионов фуллерена и нейтральных  $C_{60}$ . Данные сгруппированы по заряду аниона, номера  $C_{60}^{n-}$  приведены в соответствии с таблицей 7. Указанная в названии таблицы 9 погрешность аппроксимации  $\langle \varepsilon \rangle$  показывает точность подгонки поверхности молекулы эллипсоидом. Она была рассчитана для каждого аниона как среднее значение отклонения от эллипсоидальной поверхности  $r_j$  для j-го атома углерода:

$$r_j = \sqrt{1 - \frac{x_j^2}{a^2} - \frac{y_j^2}{b^2} - \frac{z_j^2}{c^2}}, \langle \varepsilon \rangle = \sqrt{\sum_{j=1}^{60} r_j^2/60},$$
(3.7)

где  $x_j, y_j$  и  $z_j$  – координаты j-го атома.

$C_{60}^{n-},$		<i>a</i> ,	<i>b</i> ,	с,	ν,	<i>S</i> ,	q,	$R_{\rm dist}$ ,	$\langle \varepsilon \rangle$ ,
N⁰	n	Å	Å	Å	Å <sup>3</sup>	Ų	10 <sup>-3</sup>	$10^{-3} \text{\AA}$	$10^{-3} \text{\AA}$
1	0	3.535	3.538	3.538	185.31	157.19	0.07	2.16	2.39
2	0	3.540	3.540	3.543	186.00	157.58	0.10	3.45	1.58
3	0	3.535	3.538	3.542	185.59	157.35	0.19	6.76	1.43
4	0	3.532	3.538	3.538	185.18	157.11	0.21	6.71	1.66
5	0	3.535	3.547	3.550	186.43	157.82	0.44	15.21	1.19
6	1	3.558	3.558	3.558	188.70	159.10	0.00	0.14	0.08
7	1	3.538	3.544	3.545	186.20	157.69	0.20	6.89	1.81
8	1	3.539	3.540	3.547	186.12	157.65	0.24	7.91	3.04
9	1	3.530	3.536	3.540	185.11	157.07	0.30	10.62	2.32
10	1	3.540	3.542	3.552	186.56	157.89	0.37	12.67	1.67
11	1	3.531	3.539	3.547	185.67	157.39	0.43	15.67	3.31
12	1	3.510	3.551	3.553	185.50	157.30	1.34	43.42	2.11
13	2	3.521	3.526	3.536	183.87	156.37	0.42	14.91	3.61
14	2	3.533	3.541	3.551	186.07	157.62	0.50	18.29	4.41
15	2	3.533	3.539	3.552	186.03	157.59	0.56	19.80	3.73
16	2	3.533	3.537	3.553	186.01	157.58	0.57	19.52	3.91
17	2	3.535	3.541	3.555	186.37	157.79	0.59	20.75	4.36
18	2	3.526	3.539	3.547	185.40	157.24	0.60	21.38	4.46
19	2	3.530	3.532	3.555	185.63	157.37	0.77	24.86	4.24

Таблица 9 — Параметры эллипсоида для анионов C<sub>60</sub><sup>*n*-</sup>

$C_{60}^{n-},$	n	<i>a</i> ,	<i>b</i> ,	С,	<i>V</i> ,	<i>S</i> ,	<i>q</i> ,	$R_{\rm dist}$ ,	$\langle \varepsilon \rangle$ ,
$\mathbb{N}_{\mathbb{Q}}$		Å	Å	Å	Å <sup>3</sup>	$Å^2$	$10^{-3}$	$10^{-3}$ Å	$10^{-3} Å$
20	2	3.521	3.534	3.544	184.75	156.87	0.64	23.03	4.85
21	2	3.529	3.537	3.551	185.70	157.41	0.61	21.84	5.04
22	2	3.535	3.549	3.560	187.11	158.20	0.69	25.06	5.36
23	2	3.522	3.530	3.548	184.74	156.86	0.75	26.55	4.68
24	2	3.526	3.537	3.564	186.17	157.67	1.06	37.29	4.12
25	3	3.558	3.558	3.558	188.60	159.04	0.00	0.00	2.51
26	5	3.570	3.570	3.570	190.65	160.19	0.00	0.00	12.68

Продолжение таблицы 9

Изменения объема  $\Delta V/V$  и площади поверхности  $\Delta S/S$  эллипсоидов отображены в таблице 10. Для расчета относительных величин  $\Delta V/V$  и  $\Delta S/S$  были взяты средние значения V и S для групп анионов  $C_{60}^{n-}$  одного заряда. Из таблицы видно, что экспериментальные  $\Delta V/V$  близки к теоретическим для янтеллеровских ионов (см. II в таблице 2). Однако, S и V растут нелинейно с увеличением заряда n аниона  $C_{60}^{n-}$ . В ряду низкозарядных анионов  $C_{60}^{\bullet-}$  и  $C_{60}^{2-}$  обнаружено сравнительно небольшое изменение  $\Delta S/S$  и  $\Delta V/V$  около 0.5 и 0.7 соответственно. Для каждого отдельного аниона значения  $\Delta S/S$  приблизительно в 1.5 раза меньше  $\Delta V/V$ .

Таблица 10 — Общие геометрические параметры аппроксимирующих эллипсоидов (значения увеличены в 10<sup>3</sup> раз)

n	0	1	2	3	5
$\Delta S/S$	0	1.1	1.5	10.8	18.1
$\Delta V/V$	0	1.6	2.3	16.2	27.3

Значения сферичности для анионов  $C_{60}^{n-}$  показаны в таблице 11. Средние *q* у моноанионов на 0.003 выше, чем у нейтральных фуллеренов, при этом, каркасы  $C_{60}$  и  $C_{60}^{\bullet-}$  по форме ближе к сфере, чем каркасы  $C_{60}^{2-}$ . Среди моноанионов выделяется последний  $C_{60}^{\bullet-}$ , входящий в состав комплекса **XII**. Высокое искажение каркаса аниона 12 связано с наличием сильных координационных связей между  $C_{60}^{\bullet-}$  и противоионами комплекса. Каркасы высших анионов  $C_{60}^{3-}$  и  $C_{60}^{5-}$  с q = 0 идеально вписываются в сферу. Их квазисферическая форма обусловлена высокой симметрий кристаллической структуры исходных комплексов.

Таблица 11 — Параметры сферичности каркасов C<sub>60</sub><sup>*n*-</sup>

n	0	1	2	3	5
<i>q</i> , 10 <sup>-3</sup>	0.19	0.30	0.61	0	0

 ${\it Д}$ еформационные карты каркасов анионов  ${C_{60}}^{n-}$ 

Наиболее точно описать деформации ян-теллеровских  $C_{60}^{n-}$  можно, только если проанализировать смещения каждого атома в каркасе. Упомянутый выше метод аппроксимации сводит эту сложную многопараметровую задачу к оценке трех величин — длин осей эллипсоида a, b, c. В результате аппроксимации маскируются возможные случайные ошибки в определении позиции отдельных атомов, поэтому, метод хорошо подходит для общей количественной оценки степени искажения аниона. Однако, по этой же причине, он не отражает внутреннюю структуру деформированного каркаса  $C_{60}^{n-}$ .



Для того, чтобы выявить детали строения ян-теллеровских анионов необходимо рассмотреть их деформационные карты. Карта деформаций представляет собой некоторую сглаженную поверхность, построенную в полярных координатах  $\theta$ ,  $\varphi$  (см. рисунок 3.3) на основе функции  $\Delta r(\theta, \varphi)$ :

$$\Delta r = r_j - r_0, \tag{3.8}$$

Рисунок 3.3 — Ориентация каркаса C<sub>60</sub><sup>*n*-</sup> для построения карт и разверток

где  $r_j$  – расстояние от центра координат до *j*-го атома,  $r_0$  – средний радиус аниона фуллерена. Такая поверхность наглядно показывает смещения каждого атома аниона от ап-

проксимирующей сферы радиуса  $r_0$ .

Методика деформационных карт чувствительна к структурным ошибкам, поэтому хорошо работает только в тех случаях, когда деформации  $R_{\rm dist}$  каркаса достаточно велики. Тем не менее, после обработки структурных данных всех 26

фуллеренов, было обнаружено, что для каркасов с одинаковыми типами одноосных деформаций характерны похожие деформационные карты.

Разберем типичные для дискообразных и сигарообразных анионов развертки каркасов и карты деформаций на примере двух  $C_{60}^{n-}$  — моноаниона 7 и дианиона 23 (номера указаны в соответствии с таблицей 7). Детальные карты деформаций для остовов некоторых других анионов можно рассмотреть на рисунках в приложении Г.

Карты и наложенные на них развертки каркасов анионов 7 и 23 приведены ниже на рисунках 3.4 и 3.6. Перед началом построения карт, остовы анионов были сориентированы своей главной осью деформации в направлении оси Oz системы координат (см. рисунок 3.3). Цветные шкалы справа от карт показывают значения  $\Delta r$ , для удобства они увеличены в 10<sup>3</sup> раз.

Карта 3.4 сжатого аниона 7 имеет вполне предсказуемый вид и одинакова для всех анионов с дискообразными каркасами. На карте присутствуют широкая выпуклая область в угловом интервале  $30^{\circ} \le \theta \le 160^{\circ}$  и два углубления, расположенные на полюсах каркаса.

Морфология карты аниона 7 может быть объяснена одноосным сжатием каркаса. Разница между максимальным и минимальным значениями  $\Delta r$  невелика (около 0.02 Å), поэтому такое сжатие можно считать слабым. На рисунке 3.5 схематично показаны форма каркаса аниона 7, аппроксимирующая его сфера и их



Рисунок 3.4 — Развертка каркаса моноаниона 7 (слабо сжатый эллипсоид вращения)



Рисунок 3.5 — Реальная форма каркаса моноаниона 7

сечения координатной плоскостью Oxz. Область, где поверхность красного цвета (поверхность каркаса аниона) выходит за пределы сферы, соответствует выпирающей поясной области карты 3.4. Также очевидно происхождение «сплюснутых» полюсов.

Обратимся теперь к каркасу вытянутого дианиона 23. Его деформационная карта приведена на рисунке 3.6. Следует отметить, что подобные карты, в той или иной мере, присущи всем сигарообразным дианионам с высокой степенью искажения каркаса.

Выпуклые области  $0^{\circ} \le \theta \le 30^{\circ}$  и  $160^{\circ} \le \theta \le 180^{\circ}$  на карте 3.6 свидетельствуют о вытянутых полюсах каркаса аниона и, очевидно, связаны с его сигарообразной формой. Однако, более важной особенностью карты является наличие узкой ( $80^{\circ} \le \theta \le 100^{\circ}$ ) приэкваториальной области сильного сжатия. В данной



Рисунок 3.6 — Развертка каркаса дианиона 23 (сильно вытянутый эллипсоид вращения)

72


Рисунок 3.7 — Реальная форма каркаса дианиона 23

области каркас аниона резко выгибается к центру так, что значения  $\Delta r$  спадают до -0.020 Å.

Сложное строение деформационной карты дианиона 23 объясняется его нетривиальной геометрической формой. Поверхность каркаса такого аниона хорошо описывается односторонне вытянутым эллипсоидом вращения, но, в действительности, отлична от эллипсоидальной. Условно ее можно представить как две равновеликие сферы, центры которых смещены друг относительно друга на небольшое расстояние. Схематичный вид деформированного аниона 23 и его разрез в плоскости Oxz обозначены красным цветом на рисунке 3.7. Синим цветом отмечены аппроксимирующая сфера и соответствующее ей сечение.

Говоря формально, ян-теллеровский дианион не только растягивается вдоль выделенного направления, но и сжимается в экваторе. Однако, следует отметить, что обнаруженная у  $C_{60}^{2-}$ специфическая деформация уже предсказывалась теоретически [35]. Подробнее об этом было упомянуто в пункте 1.2.1 обзора литературы (см. страницу 25), а теоретически рассчитанную форму деформированного  $C_{60}^{2}$  в низкоспиновом состоянии можно найти в приложении В.

## 3.3 Электронная структура анионов C<sub>60</sub><sup>*n*-</sup>

#### Метод Хартри-Фока

Как известно, для многоэлектронных систем точное решение уравнения Шредингера не возможно. В связи с этим, было разработано огромное множество приближенных методов нахождения волновых функций, каждый из которых имеет свои достоинства и недостатки. Наилучшего описания заданной системы можно добиться только подбором оптимального метода расчета. Остановимся подробнее на принципах метода Хюккеля, используемого в данной работе для расчета молекулярных орбиталей (МО) молекул фуллерена ( $C_{60}$ ,  $C_{60}^{--}$ ,  $C_{60}^{2-}$ ).

Гамильтониан системы, состоящей из N атомов и n электронов, имеет следующий вид:

$$\hat{H} = \hat{T}_{n} + \hat{T}_{e} + \hat{U}_{ne} + \hat{U}_{ee} + \hat{U}_{nn} = -\frac{\hbar^{2}}{2} \sum_{\alpha=1}^{N} \frac{1}{M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^{2} - \frac{\hbar^{2}}{2m_{e}} \sum_{i=1}^{n} \nabla_{i}^{2} - \sum_{\alpha=1}^{N} \sum_{i=1}^{n} \frac{Z_{\alpha}e^{2}}{R_{i\alpha}} + \sum_{i=1}^{n} \sum_{\substack{j=1\\(i < j)}}^{n} \frac{e^{2}}{r_{ij}} + \sum_{\alpha=1}^{N} \sum_{\substack{\beta=1\\(\alpha < \beta)}}^{N} \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}e^{2}}{R_{\alpha\beta}},$$
(3.9)

где  $\hat{T}_n$  – оператор кинетической энергии ядер,  $\hat{T}_e$  – оператор кинетической энергии электронов,  $\hat{U}_{en}$  – оператор потенциальной энергии взаимодействия ядер с электронами,  $\hat{U}_{ee}$  – оператор потенциальной энергии взаимодействия электронов,  $\hat{U}_{nn}$  – оператор потенциальной энергии взаимодействия электронов,

Прямое решение уравнения Шредингера с таким оператором гамильтониана крайне затруднительно в силу сложности выражения при больших значениях N и n. Значительного упростить расчеты можно, если перейти к адиабатическому приближению или приближению Борна-Оппенгеймера. В соответствии с ним волновую функцию можно представить как произведение:

$$\Psi(r,R) = \Psi_{\mathfrak{I}}(r,R) \Psi_{\mathfrak{I}}(R), \qquad (3.10)$$

где  $\Psi_{9}(r,R)$  – электронная волновая функция с координатами ядер R, взятыми в качестве параметров. Фактически, это означает расчет электронной конфигурации в поле неподвижных массивных ядер ( $m_p \approx 1836m_e$ ). В этом случае, уравне-

ние Шредингера такой системы можно свести к виду:

$$\hat{H}\Psi_9 = E\Psi_9. \tag{3.11}$$

Следующий этап в решении — установление общего вида  $\Psi_{\mathfrak{I}}(r,R)$ . Наибольшее распространение получило представление функции в виде детерминанта Слетера:

$$\Psi_{3}(r,R) = \frac{1}{\sqrt{2n!}} \begin{vmatrix} \varphi_{1}\alpha(1) & \varphi_{1}\alpha(2) & \cdots & \varphi_{1}\alpha(2n) \\ \varphi_{2}\beta(1) & \varphi_{2}\beta(2) & \cdots & \varphi_{2}\beta(2n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_{2n}\beta(1) & \varphi_{2n}\beta(2) & \cdots & \varphi_{2n}\beta(2n) \end{vmatrix},$$
(3.12)

где  $\varphi_i \gamma(j)$  – одноэлектронная волновая функция *i*-го электрона, умноженная на спиновую функцию  $\gamma$  ( $\gamma = \alpha$  или  $\beta$ ), взятая от координат *j*-го электрона. В данной записи детерминанта считается, что пространственные части спин-орбиталей  $\varphi_i \alpha(j)$  и  $\varphi_i \beta(j)$  одинаковы, хотя возможен и вариант, где учитывается различие в энергиях электронов с разными спинами. Метод решения уравнения Шредингера с волновой функцией, представленной в виде детерминанта, носит название метода Хартри-Фока, в честь его создателей.

Существует также несколько способов определения  $\varphi_i$ , самым применяемым из них является метод задания молекулярных орбиталей в приближении линейной комбинации атомных орбиталей (МО ЛКАО). Метод МО ЛКАО предполагает разложение  $\varphi_i$  в комбинацию атомных орбиталей с различными весами:

$$\varphi_i = \sum_{\nu=1}^N c_{i\nu} \chi_{\nu}, \qquad (3.13)$$

где  $\chi_{\nu}$  - функции атомных орбиталей (выбираются исходя из условий задачи). Такой вид  $\varphi_i$  имеет свои преимущества, например, вблизи атома  $\nu$  молекулярная орбиталь максимально приближена к атомной. Подстановка определителя Слетера с  $\varphi_i$  в виде ЛКАО и применение вариационного метода Ритца приводит в конечном итоге к уравнениям Рутаана, решаемым методом самосогласованного поля (метод ССП):

$$\sum_{\nu}^{N} c_{i\nu} \left( F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu} \right) = 0, \mu = 1, 2 \dots, N;$$
(3.14)

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{j}^{\text{samstad}} \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} c_{i\lambda} c_{j\sigma} \left[ 2 \left( \mu\nu \left| \lambda\sigma \right) - \left( \mu\lambda \left| \nu\sigma \right) \right] \right]; \quad (3.15)$$

$$S_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}(1)\chi_{\nu}(1) \,\mathrm{d}\tau_{1}; \qquad (3.16)$$

$$H_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}(1) H_{1}^{\text{core}} \chi_{\nu}(1) \,\mathrm{d}\tau_{1}; \qquad (3.17)$$

$$(\mu\nu\,|\lambda\sigma) = \iint \chi_{\mu}(1)\chi_{\nu}(1)r_{12}^{-1}\chi_{\lambda}(2)\chi_{\sigma}(2)\,\mathrm{d}\tau_{1}\mathrm{d}\tau_{2}; \qquad (3.18)$$

$$H_i^{\text{core}} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha e^2}{R_{i\alpha}},$$
(3.19)

где 3.14 — уравнение Рутаана,  $\varepsilon_i$  — энергия *i*-ой орбитали, 3.15 — оператор Фока, 3.16 — элемент матрицы перекрывания, 3.17 — элемент матрицы энергий электрона в поле «голых» ядер, 3.18 — двухэлектронный интеграл отталкивания, 3.19 — гамильтониан системы, состоящей из электрона и «голых» ядер.

Как видно, решение уравнения Шредингера, в частности системы уравнений Рутаана, для многоэлектронных систем сопряжено с большими вычислительными трудностями, к примеру, время компьютерного расчета пропорционально четвертой степени от количества базисных функций  $n^4$ . Наличие таких трудностей привело к широкому распространению так называемых полуэмпирических методов, разновидностью которых являет расширенный метод Хюккеля (ЕНМ), используемый для расчета МО фуллеренов в этой работе.

### Расширенный метод Хюккеля

Расширенный метод Хюккеля был введен Роалдом Хоффманом в 1963 году [146]. Разумное использование эмпирических данных в расчетах позволило значительно сократить вычислительное время: описанные ниже приближения упрощают систему уравнений Рутаана, что дает возможность отказаться от многоитерационного метода самосогласованного поля. В ЕНМ МО строятся в соответствии с моделью ЛКАО, причем в качестве базиса  $\chi_{\nu}$  берутся орбитали валентных электронов слэтеровского типа (STO). Кроме того, пренебрегают значениями двухэлектронных интегралов отталкивания

$$(\mu\nu\,|\lambda\sigma) = 0,\tag{3.20}$$

что заметно упрощает вид уравнения Рутаана:

$$\sum_{\nu=1}^{N} c_{i\nu} \left( H_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu} \right) = 0, \mu = 0, 1, \dots, N,$$
(3.21)

т. е. элементы матрицы оператора Фока  $F_{\mu\nu}$  становится равным  $H_{\mu\nu}$ .

Дальнейшие упрощения непосредственно связаны с взаимным расположением атомов и типом связей в молекуле. Интегралы перекрывания  $S_{\mu\nu}$  вычисляются исходя из геометрии молекулы. Диагональные элементы  $H_{\nu\nu}$  берутся из экспериментальных данных и равны потенциалам ионизации валентных электронов, взятым с противоположными знаками (-VSIE).

Недиагональные элементы гамильтониана находятся по следующему правилу:

$$H_{\mu\nu} = kS_{\mu\nu} \frac{H_{\mu\mu} + H_{\nu\nu}}{2}.$$
 (3.22)

Выражение 3.22 носит название формулы Волфсберга-Гельмгольца (Wolfsberg-Helmholz) [147]. Значение константы Хюккеля k может быть фикисрованным — k = 1.75, либо рассчитано в рамках взвешенного приближения Волфсберга-Гельмгольца [148; 149]:

$$k' = k + \Delta^2 + \Delta^4 (1 - k), \tag{3.23}$$

где  $\Delta = (H_{\mu\nu} - H_{\nu\nu}) / (H_{\mu\mu} + H_{\nu\nu})$ . Замена *k* на *k'* позволяет уменьшить влияние так называемых COM (counterintuitive orbital mixing) эффектов, обусловленных ограниченностью базисного набора при расчетах систем с переходными металла-ми [149].

### Результаты ЕНМ расчетов

Сильная привязка метода расчета к геометрии распределения атомов рассчитываемой молекулы  $C_{60}^{n-}$  позволяет получать результаты, максимально чувствительные к деформациям в системе атомов. Кроме того, являясь полуэмпирическим, метод не требователен к компьютерным ресурсам и довольно точно воспроизводит относительный порядок энергетических уровней и строение молекулярных орбиталей для молекул со слабой поляризацией связей, таких, как связи C-C и C=C в фуллерене.

В отличие от простого метода Хюккеля, который учитывает только  $p_z$  орбитали C, в EHM в базисный набор разложения МО входят все валентные орбитали гибридизированного углерода: 2s,  $2p_x$ ,  $2p_y$  и  $2p_z$ . В нейтральном C<sub>60</sub> из 240 молекулярных орбиталей 120 будут полностью заполненными. Обитали с номерами **121**, **122** и **123** группируются в троекратно вырожденную  $t_{1u}$  HCMO.



Рисунок 3.8 — Расположение НСМО орбиталей фуллерена из комплекса I согласно расчетам по методу ЕНМ

ЕНМ расчеты энергетического спектра исследуемых фуллеренов  $C_{60}^{n-}$  были выполнены в программном пакете CAESAR 2.0 [150]. На рисунке 3.8 показано внутреннее строение граничные HCMO орбиталей нейтрального фуллерена. Уровни HCMO в фуллерене  $C_{60}$  имеют вид поясов. Оси поясов перпендикулярны друг к друга т.е. ориентированы вдоль ортогональных направлений Ox, Oy и Oz. В нейтральном икосаэдрическом фуллерене три уровня HCMO<sub>x</sub>, HCMO<sub>y</sub> и HCMO<sub>z</sub> связаны осью симметрии третьего порядка (проходит вдоль линии x = y = z) и, как следствие, имеют одинаковую энергию. Если каркас молекулы или иона испытывает одноосное искажение — например, вдоль оси Oz, происходит частичное снятие возрождения. В этом случае, орбиталь HCMO<sub>z</sub> уже не эквивалентна двум другим, а энергия данного уровня меняется. В тоже время, орбитали HCMO<sub>x</sub> и HCMO<sub>y</sub> могут остаться связанными осью 4-го порядка и быть двукратно вырождеными.

Теория ян-теллеровских анионов  $C_{60}^{n-}$  предсказывает расщепления 3х уровней НСМО по схеме 2+1 (см. пункт 1.2.1 обзора литературы). В этой связи, рассчитанные  $E_{121} \leq E_{122} \leq E_{123}$  искаженных фуллеренов удобно характеризовать тремя величинами:  $E_{\text{split}} = E_{123} - E_{121}$  – показывает максимальное смещение уровней друг относительно друга по энергетической шкале,  $\Delta_1 \leq E_{\text{split}}$  и  $\Delta_2 \ll \Delta_1$  – минимальное расщепление рассчитанных НСМО уровней. Соотношения между  $E_{\text{split}}, \Delta_1$  и  $\Delta_2$  поясняет схема на рисунке 3.9.



Рисунок 3.9 — Соотношения между  $\Delta_1$ ,  $\Delta_2$  и  $E_{\text{split}}$ 

Результаты ЕНМ расчетов структуры НСМО уровней анионов  $C_{60}^{n-}$  собраны в таблице 12. Входными данными квантово-химических расчетов служили координаты атомов анионов, взятые из представленных в таблице 7 структур. Важно отметить, что вычисления проводились без оптимизации геометрии и явного задания точечной группы симметрии исходных  $C_{60}^{n-}$ .

$C_{60}^{n-}$ , No	n	121 MO	122 MO	123 MO	$\Delta_2$ , эВ	$\Delta_1$ , эВ	E <sub>split</sub> , эВ
1	0	-9.822	-9.805	-9.804	0.001	0.018	0.018
2	0	-9.849	-9.835	-9.835	0.000	0.015	0.015
3	0	-9.853	-9.823	-9.821	0.003	0.031	0.032
4	0	-9.843	-9.842	-9.825	0.001	0.018	0.018
5	0	-9.875	-9.844	-9.842	0.002	0.033	0.034
6	1	-9.885	-9.884	-9.882	0.001	0.003	0.003
7	1	-9.859	-9.848	-9.796	0.011	0.057	0.062
8	1	-9.880	-9.855	-9.839	0.017	0.033	0.041
9	1	-9.840	-9.831	-9.818	0.009	0.017	0.022
10	1	-9.887	-9.883	-9.874	0.004	0.012	0.013

Таблица 12 — Энергии расщепленного НСМО  $t_{1u}$  уровня в  $C_{60}^{n-1}$ 

C <sub>60</sub> <sup><i>n</i>−</sup> , №	n	121 MO	122 MO	123 MO	Δ2, эВ	$\Delta_1$ , эВ	$E_{ m split}$ , эВ
11	1	-9.900	-9.842	-9.834	0.008	0.063	0.067
12	1	-9.871	-9.862	-9.789	0.008	0.077	0.081
13	2	-9.935	-9.828	-9.805	0.023	0.118	0.130
14	2	-10.001	-9.831	-9.792	0.039	0.189	0.209
15	2	-9.970	-9.881	-9.830	0.051	0.114	0.140
16	2	-9.974	-9.870	-9.837	0.033	0.120	0.137
17	2	-9.954	-9.861	-9.814	0.047	0.117	0.140
18	2	-9.980	-9.867	-9.835	0.033	0.128	0.145
19	2	-9.994	-9.820	-9.788	0.032	0.189	0.206
20	2	-9.829	-9.734	-9.643	0.091	0.141	0.186
21	2	-9.941	-9.826	-9.789	0.037	0.134	0.152
22	2	-9.950	-9.895	-9.835	0.055	0.088	0.115
23	2	-9.776	-9.684	-9.601	0.084	0.134	0.175
24	2	-9.966	-9.869	-9.831	0.038	0.116	0.135
25	3	-9.952	-9.952	-9.952	0.000	0.000	0.000
26	5	-9.925	-9.925	-9.925	0.000	0.000	0.000

Продолжение таблицы 12

## **3.4** Магнитные свойства дианионов C<sub>60</sub><sup>2-</sup>

Деформация каркаса  $C_{60}^{n-}$  в той или иной степени приводит к снятию вырождения  $t_{1u}$  HCMO уровня [22]: появляются от двух до трех новых уровней (см. рисунок 1.8 в обзоре литературы). Если разница в энергиях близлежащих молекулярных орбиталей **121**, **122** окажется не велика, то тепловой энергии kT будет достаточно для возбуждения высокоспиновых состояний  $C_{60}^{n-}$ . Например, в случае дианионов  $C_{60}^{2-}$  можно ожидать появление термоактивационного триплетного состояния, в котором на каждую орбиталь приходится по одному электрону (см. диаграмму на рисунке 3.10). Появление неспаренной электронной плотности можно детектировать методами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), более того, ЭПР методика дает возможность экспериментально измерить расщепления HCMO.



Рисунок 3.10 — Переход синглет-триплет в  $C_{60}^{2-}$ 

С целью обнаружения описанных выше эффектов, все исследуемые в работе оригинальные комплексы с  $C_{60}^{2-}$  были протестированы на лабораторном ЭПР спектрометре JEOL JES-TE 200 X. Спектрометр оснащен криогенной гелиевой приставкой JEOL ES-CT470 и позволяет получать спектры на запаянных в ампулы поликристаллических образцах.

Анализ полученных спектров показал, что все исследуемые в работе комплексы на основе дианионов  $C_{60}^{2-}$  имеют близкие магнитные характеристики. На рисунке 3.11 изображены ЭПР спектры комплекса **XXI** — одного из группы дианинов в таблице 7. При комнатной температуре, спектр содержит два сигнала: узкий, менее интенсивный, сигнал **1** и широкий сигнал **2** [A1].



Рисунок 3.11 — ЭПР спектры для кристаллов комплекса  $C_{60}^{2-} \cdot (PPN^+)_2 \cdot (C_6H_4Cl_2)_2$  (XXI) [A1]

Сигнал 1 хорошо аппроксимируется двумя лоренцианами 1' (g = 2.0004 и  $\Delta H = 0.21$  мТл) и 1" (g = 2.0024 и  $\Delta H = 0.38$  мТл), ширина каждого из которых практически не меняется с температурой. Близкие значения параметров g и слабая интенсивность относительно общего содержания фуллерена, позволяет объяснить сигналы 1' и 1" наличием примесей-окислов фуллерена. Так, слабые сигналы g = 2.000-2.003 и  $\Delta H = 0.1$  мТл–0.2 мТл часто присутствуют в спектрах комплексов с анионами  $C_{60}^{n-}$  и обычно пропадают при больших значениях мощности СВЧ-поля. Они связаны с анионами, появляющимися при восстановлении оксида димера  $C_{120}O$  [151—153]. В данном случае, можно утверждать, что сигнал 1' появляется от трианионов  $C_{120}O^{3-}$  с близким по параметрам ЭПР сигналом g = 2.0013,  $\Delta H = 0.2$  мТл–0.26 мТл. Было также отмечено, что короткая выдержка кристаллов комплекса на воздухе или их длительное хранение вызывают усиление более широкого сигнала 1" в линии 1, что, очевидно, связано с окислением части дианионов  $C_{60}^{2-}$ . Интегральная интенсивность 1 не превышает 0.3% от общего количества фуллеренов.

Значительно интереснее поведение сигнала **2**. Он появляется при температурах T > 140 К и при 298 К имеет параметры g = 2.003 и  $\Delta H = 2.87$  мТл. Интенсивность **2** плавно растет с температурой вплоть до предела измерений T = 427 К. При комнатной температуре, интегральная интенсивность сигнала **2** соответствует приблизительно 4.5% от общего количества дианионов C<sub>60</sub><sup>2-</sup>. Важно отметить, что линию **2** нельзя объяснить наличием в образцах смеси радикалов C<sub>60</sub><sup>•-</sup> и три-



Рисунок 3.12 — Линейная зависимость характеристик сигнала 2 для кристаллов комплекса  $C_{60}^{2-} \cdot (PPN^+)_2 \cdot (C_6H_4Cl_2)_2$  (XXI) в области 188 К–427 К [A1]

анионов  $C_{60}^{3-}$  в состоянии S = 1/2, так ЭПР сигналы от них должны присутствовать вплоть до 4 К [154—157].

Поведение сигнала **2** можно описать моделью термически активационных процессов перехода синглет-триплет в дианинонах  $C_{60}^{2-}$ . Для всех изученных дианионов характерно падение интенсивности сигнала **2** согласно больцмановскому закону. График зависимости  $\ln(I \cdot T)$  от 1/T практически линеен в исследуемых интервалах температур и хорошо экстраполируется уравнением (см. рисунок 3.12):

$$\ln(I \cdot T) = -\frac{E'_{\text{split}}}{k} \cdot \frac{1}{T} + \text{const}, \qquad (3.24)$$

где  $E'_{\text{split}}$  и  $T'_{\text{split}} = E'_{\text{split}}/k$  энергетическая щель между синглетным и триплетным состояниями и соответствующая ей температура. Полученные таким образом значения  $T'_{\text{split}}$  и  $E'_{\text{split}}$  похожи для всех изучаемых комплексов с  $C_{60}^{2-}$ . В таблице 13 приведены  $T'_{\text{split}}$  и  $E'_{\text{split}}$  для комплексов **XIV** и **XXI**.

Таблица 13 —  $T'_{\text{split}}$  и  $E'_{\text{split}}$  для некоторых комплексов с  $C_{60}^{2-}$ 

Комплекс	Диапазон <i>Т</i> , К	$T'_{\rm split}$ , K	$E'_{\text{split}}$ , эВ
XIV	170–305	730	0.063
XXI	188–427	762	0.066

### 3.5 Обсуждение результатов и выводы по главе 3

В работе были проанализированы геометрия каркаса и структура НСМО уровней в фуллеренах из 25 комплексов. Результаты расчетов для каждого  $C_{60}^{n-}$  сгруппированы по заряду n и представлены на рисунках 3.13 в виде гистограмм. Верхняя гистограмма содержит длины осей аппроксимирующих эллипсоидов a, b и c и позволяет наглядно оценить относительную степень  $R_{dist}$  и тип искажения каркаса среднестатистического моноанина, дианиона и нейтрального  $C_{60}$  в кристалле. Вторая гистограмма показывает распределения ЕНМ энергий НСМО уровней.



Рисунок 3.13 — Длины a, b, c осей эллипсоидов и энергии НСМО в  $C_{60}^{n-1}$ 

n	$\begin{array}{c} R_{\rm dist}, \\ 10^{-3} \text{\AA} \end{array}$	$\langle R_{\rm dist} \rangle$ , $10^{-3}$ Å	$E_{\rm split}, \\ 10^{-2}  {\rm \mathfrak{s}B}$	$\langle E_{\rm split} \rangle$ , $10^{-2}  { m sB}$	$\begin{array}{c} \Delta_1, \\ 10^{-2}  \Im \mathbf{B} \end{array}$	$\langle \Delta_1 \rangle,$ $10^{-2} \Im B$	$\Delta_2,$ $10^{-2}$ $3B$	$\langle \Delta_2 \rangle,$ $10^{-2} \Im B$
0	6.9	4.6	2.34	0.79	2.27	0.75	0.14	0.08
1	9.0	4.9	3.48	2.39	3.07	2.25	0.82	0.50
2	22.8	5.3	15.58	2.93	13.23	2.85	4.69	2.00

Таблица 14 — Максимальные деформации  $R_{dist}$ , энергии расщеплений  $E_{split}$ ,  $\Delta_1$ ,  $\Delta_2$  и отклонения их от средних значений

Усредненные по группам однозарядовых анионов  $R_{\text{dist}}$ ,  $E_{\text{split}}$ ,  $\Delta_1$  и  $\Delta_2$  представлены в сводной таблице 14. График на рисунке 3.14 показывает изменение средних значений  $R_{\text{dist}}$  и  $E_{\text{split}}$  при увеличении заряда аниона n для  $C_{60}$ ,  $C_{60}^{\bullet-}$  и  $C_{60}^{2-}$ . Другие энергетические характеристики расщепления  $\Delta_1$  и  $\Delta_2$  качественно повторяют изменение  $E_{\text{split}}$ .

## Нейтральные фуллерены

Группа нейтральных  $C_{60}$  представлена фуллеренами под номерами 1–5 из общей таблицы 7. Незаряженный фуллерен не подвержен ян-теллеровским деформациям, в силу отсутствия электронного вырождения в системе НСМО. Любые геометрические отклонения формы  $C_{60}$  в кристалле комплекса от формы свободного газообразного  $C_{60}$  будут напрямую связаны с несимметричными межмолекулярными взаимодействиями.



Рисунок 3.14 — Величины  $R_{\text{dist}}$  и  $E_{\text{split}}$ , усредненные по группам однозарядовых анионов  $C_{60}^{n-}$ ,  $\langle E_{\text{split}} \rangle$  и  $\langle R_{\text{dist}} \rangle$  – стандартные отклонения от средних значений

Каркасы изученных незаряженных фуллеренов практически не искажены и слабо отклоняются от икосаэдрической симметрии. Квазисферичность молекул C<sub>60</sub> выражается в самых низких для C<sub>60</sub><sup>*n*-</sup> значениях  $q \approx 0.2 \cdot 10^{-3}$  и  $R_{\rm dist} \approx 7 \cdot 10^{-3}$  Å. Для C<sub>60</sub> характерно строгое разделение на длинные C–C и короткие C=C связи: наблюдаются узкие гистограммы длин связей с близкими к теоретическим средними значениями  $l_{\rm hh} = 1.451$  Å и  $l_{\rm hp} = 1.388$  Å (см. рисунок 3.1 и таблицу 8).

Следовательно, кристаллическое поле слабо влияет на форму нейтральных молекул фуллерена. В связи с тем, что силы внешнего молекулярного окружения не достаточно для существенного деформирования молекулярного каркаса, электронная структура  $C_{60}$  кристалле очень близка к структуре газофазного икосаэдрического фуллерена. Согласно результатам ЕНМ расчетов энергия расщепление  $E_{\rm split}$  составляет всего  $3.12 \cdot 10^{-2}$  эВ.

## Mоноанионы $C_{60}^{\bullet-}$

Группа однозарядных  $C_{60}^{\bullet-}$  представлена фуллеренами 6–12.

Теория и численные расчеты говорят об устойчивости  $D_{3d}$  ян-теллеровского аниона  $C_{60}^{\bullet-}$ , форма которого представляет собой вытянутый эллипсоид (пункт 1.2.1 обзора литературы). Очевидно, что деформации должны быть небольшими по величине. Полуклассическое решение одномодовой задачи (см. пункт 1.2.1 и таблицу 23) указывает на то, что искажение  $C_{60}^{\bullet-}$  должны быть в 2 раза меньше, чем у следующего в ряду  $C_{60}^{2-}$ . С другой стороны, согласно концепции трехмерной ароматичности, моноанинон – единственный среди анионов фуллерена  $n \leq 6$ , наиболее устойчивый к низкосимметричным деформациям каркаса.

Остовы моноанионов относительно слабо деформированы с  $R_{\text{dist}} = 9.0 \cdot 10^{-3}$  Å, а расщепление HCMO у  $C_{60}^{\bullet-}$  ( $E_{\text{split}} = 3.48 \cdot 10^{-2}$  эВ) сравнимо с расщеплением у нейтрального фуллерена. Форма  $C_{60}^{\bullet-}$  очень близка к сферической, но среднее значение  $q \approx 3.0 \cdot 10^{-4}$  (см. таблицу 11) выше, чем у недеформированного  $C_{60}$ . Наличие малых искажений в каркасе подтверждается уширением распределений длин связей и смещениями значений средних длин  $l_{\rm hh}$  и  $l_{\rm hp}$  (см. рисунок 3.1 и таблицу 8).

Малость деформаций и небольшая выборка не позволяют однозначно определить тип искажения моноанионов в кристаллах. Из семи представленных  $C_{60}^{\bullet-}$ анионы 8–11 испытывают деформации одноосного растяжения, остовы анионов 6 и 7 имеют формы слабо сжатых эллипсоидов. Структура НСМО уровней после снятия вырождения сильно варьируется (см. таблицу 12 и гистограммы 3.13), поэтому никаких закономерностей расщепления уровней выделить не удается.

Сильные искажения были обнаружены в монанионе 12 из комплекса состава  $C_{60}^{\bullet-} \cdot [Ni - (C_5 Me_5)_2^+] \cdot CS_2$ . В данном случае, форма фуллерена соответствует сжатому диску с самой высокой степенью искажения каркаса среди всех изученных  $C_{60}^{n-}$  (см. карту деформаций на рисунке Г.1). Нетипичные для  $C_{60}^{\bullet-}$  деформации, по-видимому, связаны с сильными коодинационным взаимодействием между пятичленными циклами катионов  $[Ni - (C_5 Me_5)_2^+]$  и фуллеренами. Взаимное

расположение ионов в структуре комплекса показано на рисунке 3.15. Расстояние между центрами пятиугольников катиона и  $C_{60}^{\bullet-}$  равно 3.176 Å, а кратчайшие С–С расстояния между атомами соседних ионов варьируется от 3.239(4) Å до 3.297(4) Å. Взаимодействие с противоионом приводит к сильному сжатию фуллерена вдоль кристаллографического направления [101]. В этом случае ян-теллеровские деформации оказываются полностью подавленными сильным межмолекулярным вза-



Рисунок 3.15 — Координация  $C_{60}^{\bullet-}$  и  $[Ni-(C_5Me_5)_2^+]$  в комплексе **XII** 

имодействием (см. пункт 1.1.2 обзора литературы). Оно же определяет форму каркаса моноанина: направление малой оси аппроксимирующего эллипсоида совпадает с [101]. В оригинальной статье [134] авторы предполагают, что расхождение с теорией обусловлены эффектами кристаллической упаковки. Иными словами, дианион 12 нельзя считать полностью изолированным, т.к. ЯТ эффект в нем подавляется под влиянием других компонентов комплекса.

## Дианионы $C_{60}^{2-}$

Дианионы фуллерена составляют группу анионов 13–24 и образуют самую большую выборку из представленных в таблице 7 анионов.

Каркасы всех двенадцати  $C_{60}^{2-}$  сильно деформированы, причем большинство дианионов – 13–17, 19, 21, 23 и 24 имеют форму вытянутого эллипсоида (см. рисунок 3.14). Абсолютная величина деформации  $R_{dist}$  равна 21.8 · 10<sup>-3</sup> Å, что в 2.2 раза больше  $R_{\text{dist}}$  моноанионов. Для набора рассчитанных  $R_{\text{dist}}$  характерны малые отклонения от среднего значения  $\langle R_{\text{dist}} \rangle = 3.2 \cdot 10^{-3}$  Å, что говорит о схожих искажениях в большинстве  $C_{60}^{2-}$ . Наличие сильных эллипсоидальных деформаций приводит к резкому возрастанию параметра q до 6.11  $\cdot$  10<sup>-4</sup> в группе дианинов (см. рисунок 3.14).

В остовах дианионов наблюдается большая неоднородность по связям, что выражается в уплощении гистограмм распределений по длинам (см. рисунок 3.1). Однако, средние значения длин одинарных  $l_{hp}$  и двойных  $l_{hh}$  связей имеют близкие значения: 1.446 Å и 1.397 Å. В ряду C<sub>60</sub>, C<sub>60</sub><sup>•-</sup>, C<sub>60</sub><sup>2-</sup> дианионы выделяются минимальным  $l_{hp} - l_{hh} = 0.047$  Å. Такое перераспределение по длинам не наблюдается у нейтральных C<sub>60</sub>, поэтому не может быть связано с сильным изотропным молекулярным сжатием со стороны окружения в кристалле. Следовательно, в остовах C<sub>60</sub><sup>2-</sup> перераспределение связей появляется по причине небольшого вытягивания полюсов и сильного сжатия экваториальных областей каркаса. Совокупность деформированных областей формируют одноосное искажение, немного отличное от эллипсоидального. Детали формы ян-теллеровских дианионов подробно обсуждались в пункте 3.2.

Среди набора  $C_{60}^{n-}$  в дианинонах обнаружены самые большие значения  $E_{\text{split}} = 14.57 \cdot 10^{-2}$  эВ,  $\Delta_1 = 13.44 \cdot 10^{-2}$  эВ,  $\Delta_2 = 4.68 \cdot 10^{-2}$  эВ. Кроме того, по гистограммам на нижнем графике рисунка 3.13 видно, что в большинстве дианионов НСМО уровни расщепляются по одному и тому же сценарию: образуются один низкий и два высоких по энергии уровня. Распространенность такой схемы расщепления дает основание утверждать, что в кристаллах анионных комплексов преимущественно реализуется низкоспиновые состояния  $C_{60}^{2-}$ .

Другой экспериментально значимой особенностью ЯТ дианионов является их способность к термоактивационным синглет-триплетным переходам. Благодаря ей, оказалось возможным экспериментально измерить ширину энергетической щели  $E'_{\text{split}}$  методами ЭПР (см. пункт 3.4). В комплексах XIV и XXI, структуры которых были получены автором, обнаружены близкие значения  $E'_{\text{split}} \approx$ 0.06 эВ–0.07 эВ. Рассчитанные  $E_{\text{split}}$  анионов из XIV и XXI качественно соотносятся с экспериментально измеренными и выше их приблизительно в 2 раза. Завышение значений  $E_{\text{split}}$  может быть связано с ограниченностью метода расчета, например с тем, что ЕНМ не учитывает поправку на электронную корреляцию. Таким образом, дианионы в кристаллах действительно испытывают сильные искажения, основной вклад в которые вносят ян-теллеровские взаимодействия. Если пренебречь температурными факторами можно грубо оценить коэффициент вибронного усиления *P*. Согласно выражению 1.17, коэффициент будет равен отношению величины смешанных искажений дианиона (янтеллеровские+вызванные окружением  $C_{60}^{2-}$  в кристалле) к искажениям нейтрального фуллерена (каркас нейтрального  $C_{60}$  деформируется только внешними силами со стороны кристаллического окружения):  $P = (R_{dist})_{n=2} / (R_{dist})_{n=0} = 3.3$ .

**В**ысшие анионы  $C_{60}^{3-}$  и  $C_{60}^{5-}$ 

Трианион 25 и пентаанион 26 представляют обособленную группу. Геометрические характеристики их каркасов резко выделяются среди других  $C_{60}^{n-}$ .

Остовы  $C_{60}^{3-}$  и  $C_{60}^{5-}$  обладают идеальной сферической формой и увеличенными размерами: объемы анионов равны 188.6 Å<sup>3</sup> и 190.7 Å<sup>3</sup> соответственно. В силу сохранения квазисферической формы каркаса отсутствует какое-либо расщепление НСМО. Относительные изменения объемов  $\Delta V/V$  трианиона и пентааниона, 17.1 и 28.1, хорошо согласуются с теоретическими для соответствующих ян-теллеровских анионов в газовой фазе, но сильно отличаются от теоретических для икосаэдрических анионов  $C_{60}^{3-}$  и  $C_{60}^{5-}$  без учета ян-теллеровских деформаций (см. таблицу 2).

Высокозарядные анионы взяты из комплекса **XXIV** состава Li<sub>3</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub> ·  $C_{60}^{3-}$  и **XXV** состава Li<sub>5</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub> ·  $C_{60}^{5-}$ . Кристаллы данных комплексов получены путем допирования чистого  $C_{60}$  нужным количеством ионов щелочных металлов. Для структур получаемых таким образом соединений, как правило, свойственны высокая симметрия ячейки. В обоих комплексах анионы фуллеренов находятся в высокосимметричных позициях  $m\bar{3}$  (точеная группа  $T_h$ ). В таком изотропном внешнем окружении не происходит стабилизации ДЭЯТ. Подобно свободным анионам фуллерена, анионы  $C_{60}^{3-}$  из **XXIV** и  $C_{60}^{5-}$  из **XXV** легко туннелируют из одной искаженной конфигурации в другую. С помощью рентгендифрационных методик разрешить отдельное состояние аниона не возможно, поэтому структурные данные **XXIV** и **XXV** показывают усредненную сферически симметричную ян-теллеровскую конфигурацию  $C_{60}^{3-}$  и  $C_{60}^{5-}$ .

# Глава 4. Эффект Яна-Теллера в CN1, CN4, CN5, CN6*tr* анионах фталоцианинов [MPc]<sup>*n*-</sup> в кристаллах

### 4.1 Отбор структурных данных комплексов на основе $[MPc]^{n-1}$

Автором были получены структурные данные более 70 новых комплексов на основе анионов фталоцианинов. Все исходные монокристаллы были синтезированы в группе Конарева Д.В. Среди имеющихся экспериментальных данных были отобраны 16 наиболее качественных структур, лучшим образом подходящие для оценок геометрических искажений (см. критерии отбора в пункте 3.1). Структуры с нейтральными фталоцианинами были взяты из базы CSD.

В отличие от склонных к разупорядочению фуллеренов, фталоцианины обладают простой геометрией каркасов и упорядочены во многих структурах. Несмотря на то, что хорошие структуры с  $[MPc]^{n-}$  можно получить уже при  $T \approx 160$  K, предпочтительно выбирать низкотемпературные экспериментальные данные. Медленное охлаждение образца перед съемкой помогает снизить тепловые колебания атомов и структурную ошибку определения длин связей. Квантовохимические расчеты (см. пункт 1.3.1 обзора литературы стр. 39) указывают на то, что ян-теллеровские искажения в анионах металлофталоцианина можно надежно измерить при погрешности в определении длин С–С связей не более 0.02 Å (см. пункт 1.3.1 стр. 43).

Полный список анионсодержащих комплексов, их состав и уникальные CCDC номера приведен в таблице 15. В списке содержатся 11 нейтральных и 16 анион-радикальных [MPc] с различными типами комплексообразователя  $M=Ti^{IV}O, V^{IV}O, Sn^{II}, Cu^{II}, Pb^{II}, Ni^{IV}$  и H<sub>2</sub>, а так же 2 дианиона  $[Ti^{IV}OPc]^{2-}$  и  $[V^{IV}OPc]^{2-}$ .

$[MPc]^{n-}, N_{2}$	n	Комплекс	Состав комплекса	CCDC	Ссылка				
	M=Ti <sup>IV</sup> O								
1	0	Ι	[Ti <sup>IV</sup> OPc]	1111769	[158]				
2	1	II	$[\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OPc}]^{\bullet-} \cdot \text{TEA}^+ \cdot C_6\text{H}_4\text{Cl}_2$	1013630	[A3]				
3	1	III	$[Ti^{IV}OPc]^{\bullet-} \cdot MDABCO^{+} \cdot TPC$	1581410	[A6]				
4	1	IV	$[Ti^{IV}OPc]^{\bullet-} \cdot TBA^+$	1013629	[A3]				
5	2	V	$[\mathrm{Ti}^{\mathrm{IV}}\mathrm{OPc}]^{2-}\cdot(\mathrm{TBA}^+)_2$	1588565	[A7]				
			M=V <sup>IV</sup> O						
6	0	VI	[V <sup>IV</sup> OPc]	1017243	[159]				
7	1	VII	$[V^{IV}OPc]^{\bullet-} \cdot TBA^+$	1013632	[A3]				
8	1	VIII	$[V^{IV}OPc]^{\bullet-} \cdot crypt[2,2,2]Na^{+} \cdot C_{6}H_{4}Cl_{2}$	1528926	[A8]				
9	2	IX	$[V^{IV}OPc]^{2-} \cdot (Bu_3MeP^+)_2$	1588570	[A7]				
			M=Sn <sup>II</sup>						
10	0	X	[Sn <sup>II</sup> Pc]	218603	[160]				
11	0	XI	[Sn <sup>II</sup> Pc]	1260788	[161]				
12	1	XII	$[\mathrm{Sn^{II}Pc}]^{\bullet-} \cdot \mathrm{TEA^{+}} \cdot \\ 1.5 \mathrm{C_{6}H_{4}Cl_{2}}$	1013628	[A3]				
13	1	XII <sup>a</sup>	$[\mathrm{Sn}^{\mathrm{II}}\mathrm{Pc}]^{\bullet-}\cdot\mathrm{TEA}^{+}\cdot\\1.5\mathrm{C}_{6}\mathrm{H}_{4}\mathrm{Cl}_{2}$	1013628	[A3]				
14	1	XIII	$[Sn^{II}Pc]^{\bullet-} \cdot (TBA^{+})_{2} \cdot Br^{-} \cdot 0.5C_{6}H_{4}Cl_{2} \cdot 0.5 C_{6}H_{14}$	1013627	[A3]				
15	1	XIII <sup>a</sup>	$[Sn^{II}Pc]^{\bullet-} \cdot (TBA^{+})_{2} \cdot Br^{-} \cdot 0.5C_{6}H_{4}Cl_{2} \cdot 0.5 C_{6}H_{14}$	1013627	[A3]				
	1	1	M=Cu <sup>II</sup>	1	1				
16	0	XIV	[Cu <sup>II</sup> Pc]	219250	[162]				
17	0	XV	[Cu <sup>II</sup> Pc]	1133493	[163]				
18	1	XVI	$[Cu^{II}Pc]^{\bullet-} \cdot crypt[2,2,2]Na^{+} \cdot C_{6}H_{4}Cl_{2}$	1528923	[A8]				
19	1	XVII	$[Cu^{II}Pc]^{\bullet-} \cdot (TBA^+)_2 \cdot Br^-$	1013622	[A3]				

$[MPc]^{n-}, \mathbb{N}_{2}$	n	Комплекс	Состав комплекса	CCDC	Ссылка		
M=Pb <sup>II</sup>							
20	0	XVIII	[Pb <sup>II</sup> Pc]	1229292	[164]		
21	0	<b>XVIII</b> <sup>a</sup>	[Pb <sup>II</sup> Pc]	1229292	[164]		
22	1	XIX	$[Pb^{II}Pc]^{\bullet-} \cdot (TBA^+)_2 \cdot Br^-$	1013625	[A3]		
23	1	XX	$[Pb^{II}Pc]^{\bullet-} \cdot crypt[2,2,2]Na^{+} \cdot C_{6}H_{4}Cl_{2}$	1528924	[A8]		
			M=H <sub>2</sub>				
24	0	XXI	$[H_2Pc]$	130922	[165]		
25	1	XXII	$[H_2Pc]^{\bullet-} \cdot (TPrA^+)_2 \cdot Br^-$	1013631	[A3]		
26	1	XXIII	$[\mathrm{H}_{2}\mathrm{Pc}]^{\bullet-}\cdot(\mathrm{TBA}^{+})_{2}\cdot\mathrm{Br}^{-}$	1013623	[A3]		
M=Ni <sup>II</sup>							
27	0	XXIV	[Ni <sup>II</sup> Pc]	1220445	[110]		
28	0	XXV	[Ni <sup>II</sup> Pc]	991814	[166]		
29	1	XXVI	$[\mathrm{Ni}^{\mathrm{II}}\mathrm{Pc}]^{\bullet-} \cdot (\mathrm{TBA}^{+})_{2} \cdot \mathrm{Br}^{-}$	1013624	[A3]		

Продолжение таблицы 15

<sup>а</sup> В структуре комплексов XII, XIII и XVIII содержится два кристаллографически независимых аниона.

# 4.2 Кристаллическая структура новых молекулярных и анион-радикальных комплексов [MPc]<sup>*n*-</sup>

Среди структур изученных анион-радикальных комплексов можно выделить три различных типа упаковок [А3].

Из металлофталоцининов с плоскими макроциклами в большинстве случаев формировались подрешетки из полностью изолированных фталоцианинов. Примерами служат комплексы с фталоцининами меди  $[Cu^{II}Pc]^{\bullet-} \cdot (TBA^+)_2 \cdot Br^-$ и никеля  $[Ni^{II}Pc]^{\bullet-} \cdot (TBA^+)_2 \cdot Br^-$ , а также некоторые комплексы на основе безметальных фталоцианинов. Взаимодействие фталоцианинов можно качественно охарактеризовать величиной латерального сдвига. Параметр латерального сдвига *L* определяется как кратчайшее расстояние между нормалями к плоскостям соседних фталоацининов. Структура  $[Cu^{II}Pc]^{\bullet-} \cdot (TBA^+)_2 \cdot Br^-$  показана на рисунке 4.1.







Рисунок 4.1 — Структура  $[Cu^{II}Pc]^{\bullet-}$ , (TBA<sup>+</sup>)<sub>2</sub>, Br<sup>-</sup> (**XVII**).

Плоскости фталоцианинов [Cu<sup>II</sup>Pc]<sup>•-</sup> значительно смещены друг относительно друга на H = 3.251 Å и L = 10.062 Å (см. рисунок 4.1а). Таким образом, для комплекса [Cu<sup>II</sup>Pc]<sup>•-</sup> · (TBA<sup>+</sup>)<sub>2</sub> · Br<sup>-</sup> (**XVII**) характерно слабое взаимодействие фталоцининов.

В большинстве структур комплексов на основе не планарных  $[MPc]^{n-}$  с атомами металла без заместителей, фталоцианины также изолированы, но группируются в *слои или зигзаги*. Взаимодействие Pc в таких структурах слабое, либо отсутствует. Слоистый мотив упаковки можно обнаружить в комплексе  $[Pb^{II}Pc]^{\bullet-} \cdot (TBA^+)_2 \cdot Br^-$  (**XIX**). На рисунке 4.2а изображен пример зигзагообразной упаковки Pc в структуре комплекса  $[Pb^{II}Pc]^{\bullet-} \cdot crypt[2,2,2]Na^+ \cdot C_6H_4Cl_2$  (**XX**). Кратчайшее расстояние между центрами фталоцианинов внутри зигзага равно 8.328 Å, между зигзагами — 15.297 Å. Цепочки Pc формируют прямоугольные каналы (угол между плоскостями соседних Pc равен 73.3°), которые занимают катионы crypt[2,2,2]Na<sup>+</sup> и молекулы растворителя.



Рисунок 4.2 — Структуры комплексов с [Pb<sup>II</sup>Pc]<sup>•-</sup>

a —  $[Pb^{II}Pc]^{\bullet-} \cdot crypt[2,2,2]Na^+ \cdot C_6H_4Cl_2$  (XX),  $\mathfrak{G}$  —  $[Pb^{II}Pc]^{\bullet-} \cdot (TBA^+)_2 \cdot Br^-$  (XIX)

Металлофталоцианины с одним аксиальным заместителем (например, с  $M=Ti^{IV}O, V^{IV}O$  и др.) склонны к образованию *слоистых упаковок*. Изоструктурные кристаллы комплексов  $[Ti^{IV}OPc]^{\bullet-} \cdot TEA^+ \cdot C_6H_4Cl_2$  (II) и  $[Ti^{IV}OPc]^{\bullet-} \cdot TBA^+$  (IV) содержат чередующиеся анионные  $[Ti^{IV}OPc]^{\bullet-}$  и катионные слои. Степень  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия внутри фталоцианинового слоя определяется стерическими эффектами. Ван-дер-ваальсовой объем катиона  $TEA^+$ ,  $V_{TEA^+}^{VdW}$ , равен 139.61 Å<sup>3</sup>, что в два раза меньше объема  $TBA^+$  ( $V_{TBA^+}^{VdW} = 255.39$  Å<sup>3</sup>). На рисунке 4.3б изображены структуры комплексов II и IV. В комплексе с бо́льшим катионом анионные слои разрежены и однородны. Плоскости макроциклов смещены друг относительно друга на L = 5.334 Å и H = 2.861 Å. Фталоцианины в слоях **IV** группируются в изолированные димеры  $[\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OPc}]_2^{\bullet-}$ . Существенно уменьшается параметр латерального сдвига L = 1.919 Å. Межплоскостное расстояние Рс…Рс не значительно возрастает до H = 3.311 Å

Комплексы II и IV демонстрируют пример того, как упаковка анионного слоя может меняться при изменении компонентного состава. Замещение тетра-



a) L = 5.334 Å, H = 2.861 Å,  $S_1 = -5.8 \cdot 10^{-3}$  (B3MO–B3MO)



б) L = 1.919 Å, H = 3.311 Å,  $S_1 = -8 \cdot 10^{-3}$  (ВЗМО–ВЗМО) Рисунок 4.3 — Структуры комплексов с  $[Ti^{IV}OPc]^{\bullet-}$ а —  $[Ti^{IV}OPc]^{\bullet-} \cdot TBA^+$  (**IV**), б —  $[Ti^{IV}OPc]^{\bullet-} \cdot TEA^+ \cdot C_6H_4Cl_2$  (**II**) бутиламонния TBA<sup>+</sup> на меньший тетраэтиламоний TEA<sup>+</sup> вызывает перераспределение фталоцианинов в слоях. Точные количественные оценки Pc…Pc взаимодействий дают DFT расчеты [A3]. Величины  $S_1$  интегралов перекрывания между ближайшими [Ti<sup>IV</sup>OPc]<sup>•–</sup> возрастают с увеличением L. Расчетные значения  $S_1 = -5.8 \cdot 10^{-3}$  для B3MO–B3MO орбиталей в анионных слоях IV и  $S_1 = -8 \cdot 10^{-3}$  в слоях комплекса II. Интегралы перекрывания  $S_2$  характеризуют взаимодействия между димерами в слое [Ti<sup>IV</sup>OPc]<sup>•–</sup>, в каждом случае не превышают  $0.2 \cdot 10^{-3}$ .

Все вышеперечисленные примеры, говорят о том, структура анионных комплексов [MPc]<sup>*n*-</sup> определяется структурой его компонентов, в частности:

- общим строением фталоцианина и формой макроцикла Рс (плоский, вогнутый, седловидный и др.), которая, в свою очередь, от типа центрального металлического атома. Если ионный радиус металла превышают диаметр центральной части Рс, то атом металла выходит из плоскости макроцикла фталоцианина, а сам макроцикл теряет свою планарность;
- типом комплексообразователя М, в частности, наличием либо отсутствием аксиальных заместителей;
- типом катиона особое значение имеют стереохимические эффекты, связанные с размерами противоиона;

## 4.3 Оптические свойства $[MPc]^{n-1}$

Опираясь на структурные данные, а именно соотношение анионов и катионов в ячейке, можно получить представление об общем заряде фталоцианиновой молекулы. Однако, восстановление металлофталоцианинов может происходить как по макроциклу (при этом образуется анион радикал  $Pc^{3-}$ ), так и по комплексообразователю М.

Например, в комплексе фталоцианина железа  $PPN^+ \cdot [Fe^{I}Cl_{16}Pc]^- \cdot 0.78C_6H_4Cl_2 \cdot 0.22C_6H_{14}$  [A9] восстанавливается  $Fe^{II}$  до  $Fe^{I}$ . Основной структурный мотив задается рядами плотно упакованных фталоцианинов  $[Fe^{I}Cl_{16}Pc]^-$ , сориентированными вдоль *a* оси.

Монокристаллы другого комплекса с железом  $(TBA^+)_3 \cdot [(FeCl_{16}Pc)_2]^{3-}$  [A9] содержат в своей структуре изолированные димеры  $[Fe^ICl_{16}Pc]^- \cdots [Fe^0Cl_{16}Pc]^{2-}$ ,

образованные путем координации центральных атомов железа (длина Fe…Fe связи в димере составляет 2.899 Å). Указанный димер формируется из отличных по электронному строению [FeCl<sub>16</sub>Pc], что подтверждается особенностями их внутримолекулярного строения и данными магнитометрии. Анализ спектров SQUID показал наличие спина S = 1/2 на каждом димере. Форма и параметры сигнала ЭПР  $g_{\perp} = 2.249$  и  $g_{\parallel} = 1.989$  указывают на присутствие в кристаллах комплекса Fe<sup>I</sup> в  $d^7$  конфигурации:  $(d_{xy})^2 (d_{xz}, d_{yz})^4 (d_{z^2})^1$ . Таким образом, можно утверждать, что один из атомов железа в димере находится Fe<sup>0</sup> состоянии с диамагнитной электронной конфигурацией  $d^8$  [A9].

Вышеперечисленные примеры говорят о необходимости дополнительной методики достоверного определения степени восстановления молекулы Рс. Как показали экспериментальные данные [А3], подобную информацию можно получить из электронных спектров и данных магнитометрии.



Рисунок 4.4 — Энергии ВЗМО и НСМО уровней плоского [MPc] [167] Экспериментальные наблюдения и теоретическое обоснование спектров поглощения [MPc]<sup>*n*-</sup> в ближнем инфракрасном (ближний ИК) и ультафиолетовом (УФ) диапазонах широко освещены в работах Гутермана (Gouterman) и соавторов [94; 167—169].

Известно, что электронные спектры металлофталоцианинов характеризуются двумя сериями частот: так называемой Q полосой и B полосой или полосой Соре (Soret). Качественно правильную интерпретацию линий дают ЕНМ [146] и метод Парризера-Попла-Парра (PPP) [170; 171]. Q полоса появляется в области 550 нм–850 нм и связана с переходами  $[a_{1u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)]$  (см. схему энергий молекулярных орбиталей на рисунке 4.4). B по-

лоса ассоциируется с электронными  $\pi \to \pi^*$  переходами типа  $[a_{2u} \to e_g]$  и наблюдается в интервале от 333 до 348 нм.

Заселение  $e_g$  уровня электроном в [MPc]<sup>•–</sup> приводит к появлению в спектрах дополнительных полос  $\pi^* \to \pi^*$  переходов. Согласно [94], должны проявляться частоты в дальних областях 909.09 нм–961.54 нм. Они ответственны за переходы  $1e_q(\pi^*) \to 1b_{nu}(\pi^*)$ , где n = 1, 2.

Ширина и форма полос зависят от окружения  $[MPc]^{n-}$ . Узкие хорошо выраженные B (около 350 нм) и Q (650 нм) полосы поглощения наблюдаются в растворах в видимом и УФ диапазонах [98] ([Zn<sup>II</sup>Pc], растворитель диоксан). Для [MPc] в кристаллической форме характерно уширение и расщепление высоко энергетической B и низко энергетической Q линий на несколько компонент [111]. Согласно [172], число компонент может быть связано с количеством кристаллографически независимых молекул металлофталоцианина в ячейке. Авторами [173] была также обнаружена зависимость величины расщепления от склонности атомакомплексообразователя выходить из плоскости макроцикла.

Электронные спектры используемых в работе оригинальных фталоцианиновых комплексов были получены на лабораторных спектрометрах PerkinElmer Lambda 1050 и PerkinElmer Spectrum 400. Указанные спектрометры позволяют снимать спектры УФ и ближнем ИК в диапазоне 250 нм–2500 нм и Фурье-ИК в областях 400 см<sup>-1</sup>–7800 см<sup>-1</sup>. В качестве образцов использовались приготовленные в инертной атмосфере KBr таблетки, содержащие некоторое количество кристалликов исследуемого комплекса.

Все исследуемые нейтральные и анионные комплексы демонстрируют схожие спектры поглощения, поэтому можно ограничится рассмотрением одного из них. На рисунке 4.5 представлены УФ/ближний ИК, спектры полученные на кристаллах комплексов металлофталоцианина титанила  $[Ti^{IV}OPc]^{n-}$ . Спектры чистого, нейтрального  $[Ti^{IV}OPc]$  имеют два ярко выраженных пика: одиночную полосу Соре около 347 нм и широкую Q полосу с максимумом в 708 нм. Как видно из рисунка, формирование моноаниона  $[Ti^{IV}OPc]^{\bullet-}$  сопровождается появлением полосы в области ближнего ИК при 1000 нм и гипсохромным сдвигом характерных Соре и Q частот до 341 нм и 596 нм, соответственно [A10]. Увеличение заряда на макроцикле приводит к дальнейшим слабым сдвигам полос в тех же направлениях.

В таблице 16 приведены характерные частоты поглощения в экспериментальных спектрах для некоторых металлофталоцианиновых и безметальных комплексов. Жирным шрифтом и курсивом выделены соответственно полосы мак-



Рисунок 4.5 — Электронные спектры комплексов на основе  $[Ti^{IV}OPc]^{n-}$  [A7] а –  $(TBA^+)_2 \cdot [Ti^{IV}OPc]^{2-}$ , б – монокристаллы комплекса  $TMP^+ \cdot [Ti^{IV}OPc]^{\bullet-} \cdot (TPC)_{0.5} \cdot C_6H_4Cl_2$ , в – мелкокристаллический чистый  $[Ti^{IV}OPc]$ .

симальной интенсивности и слабые пики. При переходах [MPc]  $\longrightarrow$  [MPc]<sup>•–</sup> и [MPc]<sup>•–</sup>  $\longrightarrow$  [MPc]<sup>2–</sup> все спектры изученных металлофталоцианинов меняются похожим на [Ti<sup>IV</sup>OPc] образом, но с небольшим отличием в положениях полос, свойственных конкретному комплексу и типу М. Следовательно, полосы поглощения, наблюдаемые для титанила Ti<sup>IV</sup>O, могут быть обобщены на все случаи моно- и дианионов [MPc]<sup>*n*–</sup>.

В ИК диапазоне также происходят некоторые изменения. Формирование дианиона типа  $[MPc]^{2-}$  сопровождается значительным сдвигом отдельных полос поглощения (около 20 см<sup>-1</sup>). Исчезают или сильно снижают интенсивность полосы в области 1332 см<sup>-1</sup>–1334 см<sup>-1</sup>, а также сильно падает интенсивность некоторых отдельных пиков, например 731 см<sup>-1</sup> для Ti<sup>IV</sup>O и 1079 см<sup>-1</sup> для V<sup>IV</sup>O дианионов.

Состав		Пози	с поглощения	Carrie					
комплекса	n	Cope	Q	Ближний ИК	Ссылка				
		M=T	i <sup>IV</sup> O	·					
[Ti <sup>IV</sup> OPc]	0	347	654 <b>708</b>	_	[A3]				
$\begin{array}{c} TMP^{+} \cdot [Ti^{IV}OPc]^{\bullet -} \cdot \\ TPC_{0.5} \cdot C_{6}H_{4}Cl_{2} \end{array}$	0	341	<b>596</b> 632	1000	[A10]				
$(TBA^+)_2 \cdot [Ti^{IV}Pc]^{\bullet -}$	1	343	597 630 701	844 995	[A3]				
$(TEA^{+})_{2} \cdot [Ti^{IV}OPc]^{\bullet -} \cdot C_{6}H_{4}Cl_{2}$	1	340	600 630 698	<i>911</i> 998 1475	[A3]				
$(TBA^{+})_{2} \cdot [Ti^{IV}OPc]^{2-} (V)$	1	329	535 <b>595</b> 621 694	875 996	[A7]				
$(TBA^+)_2 \cdot [Ti^{IV}OPc]^{2-}$	1	_	<b>527</b> 595 621 697	1000	[A7]				
		M=V	<sup>VIV</sup> O						
[V <sup>IV</sup> OPc]	0	348	672 <b>723</b>	_	[A3]				
$(TMP^+) \cdot [V^{IV}OPc]^{\bullet -} \cdot TPC_{0.5} \cdot C_6H_4Cl_2$	1	341	<b>602</b> 631 699	1002	[A10]				
$(TBA^+)_2 \cdot [V^{IV}OPc]^{\bullet-}$	1	342	652 696	1002	[A3]				
$\frac{(\mathrm{TMP}^{+})_{2}}{[\mathrm{V}^{\mathrm{IV}}\mathrm{OPc}]^{2-}}(\mathbf{IX})$	0	337	553 <b>598</b> 626 703	926 1002	[A7]				
	M=Cu <sup>II</sup>								
[Cu <sup>II</sup> Pc]	0	333	621 687	_	[A3]				
$(TBA^{+})_{2} \cdot [Cu^{II}Pc]^{\bullet-} \cdot Br^{-} (XXI)$	1	337	580 631	954	[A3]				
M=Ni <sup>II</sup>									
[Ni <sup>II</sup> Pc]	0	334	621 684	_	[A3]				
$(TBA^+)_2 \cdot [Ni^{II}Pc]^{\bullet -} \cdot Br^-$	1	331	585 636	932	[A3]				

Таблица 16 — Характерные полосы поглощения комплексов [MPc]<sup>*n*-</sup>

## Продолжение таблицы 16

Состав		Позиц	C						
комплекса	n	Cope	Q	Ближний ИК	Ссылка				
		M=H	I <sub>2</sub>	<u></u>					
[H <sub>2</sub> Pc]	0	336	636 702	_	[A3]				
$(TBA^+)_2 \cdot [H_2Pc]^{\bullet-} \cdot Br^-$	1	325 387	582 639	929 1037	[A3]				
$(TPA^{+})_{2} \cdot \\ [H_{2}Pc]^{\bullet-} \cdot Br^{-}$	1	322 387	585 636	<i>924</i> 1031	[A3]				
	M=Sn <sup>II</sup>								
[Sn <sup>II</sup> Pc]	0	342	558 729 852	_	[A3]				
$\frac{TBA^{+} \cdot [Sn^{II}Pc]^{\bullet -} \cdot}{0.5C_{6}H_{4}Cl_{2} \cdot 0.5 C_{6}H_{12}}$	1	333	558 615 639 719	<i>843</i> 1040	[A3]				
$\begin{array}{c} TEA^{+} \cdot [Sn^{II}Pc]^{\bullet -} \cdot \\ 1.5C_{6}H_{4}Cl_{2} \end{array}$	1	334	564 624 642 723	840 1041	[A3]				
M=Pb <sup>II</sup>									
[Pb <sup>II</sup> Pc]	0	345 432	669 729 840	_	[A3]				
$(TBA^{+})_{2} \cdot [Pb^{II}Pc]^{\bullet-} \cdot Br^{-} (XX)$	1	334 489	614 646 714	<i>833</i> 1024	[A3]				



Рисунок 4.6 — Электронные спектры комплексов на основе  $[H_2Pc]^{n-}$  [A3] a – комплекс  $[H_2Pc]^{\bullet-} \cdot (TPrA^+)_2 \cdot Br^-$ , б – комплекс  $[H_2Pc]^{\bullet-} \cdot (TBA^+)_2 \cdot Br^-$ , в –  $[H_2Pc]$ .

Следует отметить, что наличие полосы 1000 нм является прямым свидетельством восстановления Pc т.е. локализации дополнительного электрона на макроцикле. Ее положение не зависит от типа M центральной части  $[MPc]^{n-}$ , т.к. соответствующий пик также присутствует в спектрах безметальных  $[H_2Pc]^{n-}$  (см. рис 4.6)

## 4.4 Электронная структура анионов [MPc]<sup>*n*-</sup>

В сравнении с анионами  $C_{60}^{n-}$ , анионные формы металлофталоцианинов обладают более сложной электронной структурой и, следовательно, требуют более строгих квантово-механических методов расчета. В частности, методика ЕНМ дает приемлемые результаты в случаях с  $C_{60}^{n-}$ , но может приводить к существенным ошибкам при расчетах  $[MPc]^{n-}$  – молекулярных систем из разнотипных атомов и крайне неравномерным распределением заряда. По этой причине, методику нельзя использовать для геометрической релаксации молекул, а результаты ЕНМ следует тщательно сверять с расчетами, выполненными по квантовым моделям высокого уровня.

В большинстве работ, посвященных квантово-механическому анализу металлофталоцианинов, рекомендуется применение методов, основанных на теории функционала плотности (Density Functional Theory, DFT). Принципы DFT были заложены еще в 1950–1970 годах и в своей основе содержат идею Хохенберга и Кона (Hohenberg – Kohn, 1964). Теорема Хохенберга – Кона, говорит о том, что любой внешний потенциал, действующий на элеронную подсистему, однозначным образом определяет распределение электронной плотности  $\rho(r)$ . В молекулах, такой внешний по отношении к электронам потенциал задается полем заряженных атомных ядер. При этом, любое изменение конфигурации ядер влечет за собой изменение  $\rho(r)$ .

Предположение Хохенберга – Кона позволяет ввести в рассмотрение некоторый функционал электронной плотности  $E[\rho]$ , варьирование которого дает значение энергетического минимума основного состояния системы. Однако, авторы теоремы не приводят конкретного вида  $E[\rho]$ .

Позднее, Кон и Шэм предложили следующую форму для  $E[\rho]$ :

$$E[\rho] = \left(E^{T}[\rho] + E^{U}[\rho] + E^{J}[\rho]\right) + E^{XC}[\rho], \qquad (4.1)$$

где  $E^{T}[\rho] + E^{U}[\rho] + E^{J}[\rho]$  – классическая компонента, состоящая из кинетической энергии движения электронов  $E^{T}[\rho]$ , потенциальной энергии ядерно-электронных взаимодействий  $E^{U}[\rho]$  и потенциальной энергии электрон-электронного кулоновского отталкивания  $E^{J}[\rho]$ ;  $E^{XC}[\rho]$  – компонента, называемая обменно-корреляционным членом и учитывающая оставшиеся электрон-электронные взаимодействия.

Обменно-корреляционную энергию системы  $E_{XC}$  принято разбивать на два функционала: чисто обменный  $E_X$  и корреляционный E, а все многообразие разновидностей DFT методов обусловлено способами определения  $E_X$  и E. Оба компонента могут быть зависимы либо только от электронной плотности  $\rho$  (такие функционалы называются локальными – local density approximation, LDA), либо от  $\rho$  и ее градиента  $\nabla \rho$  (градиентные функционалы – generalized gradient аpproximation, GGA). Например, локальный обменный функционал, который описывает обменную энергию однородного электронного газа, определяется следующим образом:

$$E_{\rm LDA}^X = -\frac{3}{2} \cdot \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} \cdot \int \left(\rho(r)\right)^{4/3} d^3r$$
(4.2)

Как правило, самосогласованные Кон-Шэм DFT расчеты носят итеративный характер и очень похожи на Хартри-Фок вычисления (см. пункт 3.3 на странице 74) с добавлением поправки к решению – функционала  $E^{XC}$ . Последний, однако, не поддается аналитическому счету и находится методом численного интегрирования по  $\rho$ . Электронная плотность  $\rho(r)$  обновляется на каждом этапе итераций по вычисленной волновой функции  $\rho \propto |\Psi_9|^2$  (см. уравнение 3.12 на странице 75). В случае гибридных функционалов, обменено-корреляционную энергию  $E_{XC}$  расписывают как взвешенную сумму хатри-фоковской обменной энергии  $E_{\text{HF}}^X$  и какой-либо из предложенных разновидностей DFT функционала  $E_{\text{DFT}}^{XC}$ .

$$E^{XC} \equiv E^{XC}_{\text{hybrid}} = c_{\text{HF}} \cdot E^{X}_{\text{HF}} + c_{\text{DFT}} \cdot E^{XC}_{\text{DFT}}.$$
(4.3)

Значение констант-весов *c*<sub>HF</sub> и *c*<sub>DFT</sub> в уравнении 4.3 подбирают исходя из требования к адекватному описанию экспериментальных данных (потенциалы ионизации и др.)

В сравнении с ЕНМ, методы DFT более требовательны к вычислительным ресурсам и по средним временам расчетов сопоставимы с *ab initio* методами. Учитывая вычислительную сложность метода, провести полноценные расчеты электронной структуры для всех  $[MPc]^{n-}$  из таблицы 15 затруднительно. Ниже будет разобран пример с одним из изучаемых металлофталоцианинов, фталоцианином титанила  $[Ti^{IV}OPc]^{n-}$ . Энергии НСМО остальных  $[MPc]^{n-}$  были посчитаны методом ЕНМ (программный пакет CAESAR 2.0 [150]).

### Результаты ЕНМ расчетов

Таблица 17 содержит рассчитанные ЕНМ энергии  $HCMO_x$ ,  $HCMO_y$  и  $E_{split}$  для изучаемых  $[MPc]^{n-}$ . Все ЕНМ расчеты были выполнены на основе исходных структурных данных без оптимизации геометрии каркасов  $[MPc]^{n-}$ . Аналогично ян-теллеровским анионами фуллеренов, величина расщепления  $E_{split}$  фталоцианинов находилась как разница между энергиями верхнего и нижнего расщепленного HCMO уровня.

Среди полученных значений  $E_{\text{split}}$  просматриваются ряд определенных закономерностей. Например, для подавляющего большинства нейтральных [MPc] характерны малые величины расщеплений 0.02 эВ–0.09 эВ. Значения  $E_{\text{split}}$  зависят от типа M, тем не менее, последовательное повышения заряда n на макроцикле  $(n: 1 \rightarrow 2)$  приводит к увеличению  $E_{\text{split}}$  приблизительно в 2 раза.

$[MPc]^{n-}, \mathbb{N}_{2}$	n	HCMO <sub>x</sub>	$HCMO_y$	$E_{\rm split}$			
		M=Ti <sup>IV</sup>	0				
1	0	-10.367	-10.318	0.049			
2	1	-10.467	-10.262	0.204			
3	1	-10.424	-10.287	0.137			
4	1	-10.460	-10.268	0.191			
5	2	-10.611	-10.149	0.462			
		M=V <sup>IV</sup>	C				
6	0	-10.364	-10.344	0.020			
7	1	-10.465	-10.253	0.213			
8	1	-10.446	-10.260	0.186			
9	2	-10.595	-10.214	0.381			
$M = Sn^{II}$							
10	0	-10.310	-10.289	0.021			
11	0	-10.326	-10.240	0.086			
12	1	-10.449	-10.293	0.156			
13	1	-10.390	-10.331	0.059			
14	1	-10.369	-10.348	0.022			
15	1	-10.466	-10.267	0.199			
	-	M=Cu <sup>I</sup>	I				
16	0	-10.327	-10.283	0.045			
17	0	-10.288	-10.216	0.072			
18	1	-10.448	-10.162	0.286			
19	1	-10.438	-10.229	0.209			
M=Pb <sup>II</sup>							
20	0	-10.408	-10.279	0.130			
21	0	-10.311	-10.244	0.067			
22	1	-10.355	-10.355	0.000			
23	1	-10.388	-10.310	0.078			

Таблица 17 — Энергии НСМО и величины расщеплений для [MPc]<sup>*n*-</sup> по результатам ЕНМ расчетов

$[MPc]^{n-}, \mathfrak{N}_{\mathfrak{D}}$	n	$\operatorname{HCMO}_x$	$\mathrm{HCMO}_y$	$E_{split}$				
M=H <sub>2</sub>								
24	0	-10.303	-10.276	0.026				
25	1	-10.434	-10.241	0.193				
26	1	-10.417	-10.245	0.172				
M=Ni <sup>II</sup>								
27	0	-10.267	-10.249	0.018				
28	0	-10.254	-10.182	0.072				
29	1	-10.356	-10.192	0.164				

## Продолжение таблицы 17

Внутренняя структура посчитанных методом ЕНМ ВЗМО и НСМО орбиталей безметального фталоцианина показана на рисунке 4.7. Двукратно вырожденный НСМО уровень [H<sub>2</sub>Pc] представляет собой две орбитали Pc, сориентированные вдоль осей Ox и Oy (они обычно обозначаются НСМО<sub>x</sub> и НСМО<sub>y</sub>). Строение НСМО орбиталей незначительно меняется при переходе к металлофталоцианинам, а расположение относительно осей молекулы сохраняется. Структура ВЗМО уровня может изменяться в различных [MPc]. Например, НОМО орбиталью металлофталоцианина может оказаться одна из орбиталей центрального металла М.



Рисунок 4.7 — Расположение ВЗМО и двукратно вырожденных НСМО уровней металлофталоцинина [H<sub>2</sub>Pc] из комплекса **XXII** 

### **Р**езультаты DFT расчетов

Основной целью описанных ниже DFT расчетов, являлась необходимость установить, каким образом каркас ян-теллеровского аниона реагирует на повышение степени восстановления Pc. DFT методика, в отличие от EHM, позволяет находить устойчивую геометрическую конфигурацию системы (минимум ППЭ) с приемлемой расчетной ошибкой длин связей. Таким образом, используя в качестве стартовой точки реальные структуры, методом DFT оптимизации можно добиться релаксации каждого аниона [MPc]<sup>n-1</sup> в «прямоугольную» ян-теллеровскую конформацию.

DFT расчеты  $[Ti^{IV}OPc]^{n-}$  и  $[V^{IV}OPc]^{n-}$  были выполнены в программе Firefly 8.2.0 [174] с использованием неограниченного гибридного функционала UB3LYP в смешанном базисе: для атомов С, Н, О, N был использован базисный набор 6-31+g\*, а для атомов Ті и V – базис LANL2DZ (Los Alamos National Laboratory 2 double  $\zeta$ ). В своем составе базис LANL2DZ содержит псевдопотенциалы для компенсации некоторых релятивистских эффектов внутренних атомных электронов и хорошо подходит для описания электронной структуры переходных металлов [175]. Все DFT оптимизации проводились без ограничений на симметрию каркаса.

Оба металлофталоцианина очень близки по атомному и электронному строению, поэтому, подробнее остановимся только на одном из них — фталоцианине титанила. В качестве исходных структурных данных были взяты  $[\text{Ti}^{IV}\text{OPc}]^{n-}$  из комплексов I, IV и V. Диаграммы на рисунке 4.8 показывают изменения в расположении макроцикла аниона при увеличении заряда *n*. Следует отметить, что, помимо движений атомов в плоскости Pc, изгибается и сама поверхность макроцикла. Об этом говорят карты деформаций в верхнем ряду диаграмм. Упомянутые диаграммы, построены на основе значений  $r_j$  – функции расстояния *j*-го атома макроцикла средней плоскости каркаса Pc. Разница максимальный и минимальных значений  $r_j$  увеличивается с ростом n ( $\approx 0.43$  Å в нейтральном,  $\approx 0.50$  Å в моноанионе и  $\approx 0.57$  Å в дианионе), а молекулярный каркас принимает форму одноосного гиперболического параболоида.

На рисунке 4.9 показана диаграмма электронных уровней анионов  $[Ti^{IV}OPc]^{n-}$ . Видно, что  $E_{split}$  DFT оптимизированных анионов превосходят расщепления, посчитанные ЕНМ по реальным координатам без оптимизации. Величины расщепления НСМО анионов, практически совпадают: 1.09 эВ для

108



Схемы построены на основе результатов оптимизации геометрии  $[Ti^{IV}OPc]^{n-}$  методом DFT. Для наглядности, значения атомных смещений увеличены в 10 раз. Все длины связей и шкала  $r_j$  в верхнем ряду диаграмм приведены в Å.

Рисунок 4.8 — Изменение формы и длин связей в газофазных металлофталоцианинах [Ti<sup>IV</sup>OPc], [Ti<sup>IV</sup>OPc]<sup>•–</sup> и [Ti<sup>IV</sup>OPc]<sup>2–</sup>


Значения  $\langle S^2 \rangle$  для [Ti<sup>IV</sup>OPc], [Ti<sup>IV</sup>OPc]<sup>•–</sup> и [Ti<sup>IV</sup>OPc]<sup>2–</sup> соответственно равны 0, 0.7501, 0.

Рисунок 4.9 — Диаграммы уровней МО Кона-Шэма для металлофталоцианинов [Ti<sup>IV</sup>OPc]<sup>*n*-</sup> с оптимизированной геометрией

109

 $[Ti^{IV}OPc]^{\bullet-}$  и 1.03 эВ для  $[Ti^{IV}OPc]^{2-}$ , а НСМО уровень нейтрального  $[Ti^{IV}OPc]$  остается вырожденным. Внутренняя структура ВЗМО и НСМО орбиталей  $[Ti^{IV}OPc]^{n-}$  очень похожа на структуру ВЗМО и НСМО рассчитанных ЕНМ в безметальном фталоцианине (см. рисунок 4.7).

### 4.5 Оценка искажений каркаса [MPc]<sup>*n*-</sup>

Ранее было отмечено (см. страницу 17), что низкосимметричное молекулярное окружение фталоцианинового аниона в кристалле должно приводить к стабилизации ДЭЯТ. В отличии от газофазных или сольватированных форм, янтеллеровские  $[MPc]^{n-}$  в составе монокристаллов комплексов фиксируются в одном из прямоугольных минимумов ППЭ (рисунок 1.16).

Общей и главной характеристикой деформированного каркаса любого янтеллеровского аниона является его низкая симметрия. Теория простого ЯТ эффекта, предсказывает, что симметрия металлофталоцианина  $[MPc]^{n-}$  должна меняться по правилу: $D_{4h} \rightarrow C_{2v}$  (или  $C_{4v} \rightarrow C_{2v}$  для не планарных  $[MPc]^{n-}$ ) при заряде Pc  $n = 0 \rightarrow 1,2$ . Двукратное вырождение НСМО в электронной подсистеме  $[MPc]^{n-}$  возможно только при наличии осей четного порядка выше 2.

Определение порядка главной оси симметрии

Порядок точечной группы симметрии каркаса [MPc]<sup>*n*-</sup> можно оценить по алгоритму, предложенному авторами [176]. В отличие от широко распространенных средств поиска группы симметрии максимального порядка [177] он позволяет определять отдельные элементы симметрии группы.

Каркас фталоцианина путем аффинных преобразований ориентировался в плоскости Oxy координат, таким образом, чтобы центр массы молекулы совпадал с началом координат. Далее выполнялся тест на потенциальные элементы симметрии  $C_4$  и  $C_2$ . Операция симметрии i применялась к каждому атому  $A_j$  фрагмента Рс, после чего находился ближайший к  $A_j$  атом  $B_j$  того же типа из первоначального фрагмента. Величина ошибки егг являлась показателем того, что тестируемый элемент симметрии присутствует:

$$\operatorname{err} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} \max_{j} \frac{\rho(A_{j}^{i}, B_{j}^{i})}{\rho(A_{j}^{i}, i)}, \tag{4.4}$$

где  $\rho(A_j^i, B_j^i)$  — расстояние между атома  $A_j^i$  и  $B_j^i$ ,  $\rho(A_j^i, i)$  — расстояние от атома  $A_j$  до элемента симметрии, n — порядок элемента симметрии (2 или 4). Обладающими осью симметрии четвертого порядка признавались молекулы  $[MPc]^{n-}$ , для которых величина  $\operatorname{err}(C_4)$  меньше  $\operatorname{err}(C_2)$ . Если расчет показывал обратное,  $\operatorname{err}(C_4) > \operatorname{err}(C_2)$ , то можно утверждать, что порядок симметрии каркаса понижается до  $C_2$ .

В таблице 18 представлены значения  $\operatorname{err}(C_2)$ ,  $\operatorname{err}(C_4)$  для каждого из исследуемых фталоцианинов. В подавляющем большинстве анионных форм фталоцианинов соблюдается правило  $\operatorname{err}(C_4) > \operatorname{err}(C_2)$ , что однозначно говорит о потери порядка симметрии в каркасе. В остальных  $[\operatorname{MPc}]^{n-}$  разница величин  $\operatorname{err}(C_4)$ и  $\operatorname{err}(C_2)$  либо очень мала, либо обусловлена специфичными взаимодействиями для конкретного  $[\operatorname{MPc}]^{n-}$ . Например, в случае безметального фталоцианина оценка критериев  $\operatorname{err}(C_4)$  и  $\operatorname{err}(C_2)$  может приводить к не однозначным результатам, т.к. макрогетероциклы  $[\operatorname{H}_2\operatorname{Pc}]^{n-}$  подвержены смешанным искажениям по механизму простого и псевдо ЯТ эффекта. Следует также отметить, что у 22 металлофталоциана  $[\operatorname{Pb}^{II}\operatorname{Pc}]^{\bullet-}$  обнаружены крайне малые значения  $\operatorname{err}(C_4)$ ,  $\operatorname{err}(C_2) < 10^{-4}$ . Низкие значения объясняются структурой комплекса **XX** (см. таблицу 15), где данный металлофталоцианин занимает позицию на оси четвертого порядка.

### Планарность

Понижение порядка симметрии может происходить не только за счет перераспределения длин связей в макроцикле, но сопровождаться искривлением каркаса. В общем случае, изгибы областей макроцикла Рс могут быть вызваны различными причинами: стерическими эффектами (например, сильное несоответствие ван-дер-ваальсового радиуса М и радиуса центральной части Рс), простым (см. диаграммы на рисунке 4.8) и псевдо эффектом Яна-Теллера.

В данной работе отклонение формы молекулы от плоскости (планарность, P) вычислялось как среднее расстояние от атома макроцикла до уточненной по МНК плоскости Рс. Параметры последней находились по МНК на основе структурных данных. В таблице 18 значения P сгруппированы по типу центральной части М и заряду n металлофталоцианина [MPc]<sup>n-1</sup>. Видно, что каркасы Рс претерпевают значительные искривления при восстановлении макроцикла. Среди однотипных [MPc]<sup>n-1</sup>, значения P растут примерно на 0.01 Å–0.03 Å при увеличении n, однако планарности фталоцианинов с разными М могут значительно отличаться.

$[MPc]^{n-}, \mathbb{N}_{2}$	n	$\operatorname{err}(C_2)$	$\operatorname{err}(C_4)$	<i>P</i> , Å				
Ti <sup>IV</sup> O								
1	0	0.090	0.085	0.138				
2	1	0.027	0.036	0.052				
3	1	0.057	0.073	0.114				
4	1	0.021	0.053	0.154				
5	2	0.025	0.094	0.232				
		V <sup>IV</sup> O						
6	0	0.042	0.032	0.136				
7	1	0.021	0.058	0.155				
8	1	0.035	0.079	0.172				
9	2	0.023	0.089	0.196				
Sn <sup>II</sup>								
10	0	0.049	0.038	0.174				
11	0	0.048	0.045	0.171				
12	1	0.029	0.052	0.204				
13	1	0.036	0.044	0.115				
14	1	0.039	0.071	0.193				
15	1	0.053	0.066	0.173				
		Cu <sup>II</sup>						
16	0	0.071	0.059	0.068				
17	0	0.017	0.023	0.030				
18	1	0.037	0.034	0.036				
19	1	0.069	0.054	0.061				
		Pb <sup>II</sup>						
20	0	0.072	0.066	0.230				
21	0	0.057	0.064	0.215				
22	1	_	_	0.238				
23	1	0.101	0.099	0.232				

Таблица 18 — Величины  $\mathrm{err}(C_2),\,\mathrm{err}(C_4)$ и значения Pмакроциклов [MPc]^{n-}

$[MPc]^{n-}, \mathfrak{N}_{2}$	n	$\operatorname{err}(C_2)$	$\operatorname{err}(C_4)$	<i>P</i> , Å				
H <sub>2</sub>								
24	0	0.015	0.035	0.026				
25	1	0.055	0.052	0.041				
26	1	0.097	0.087	0.079				
Ni <sup>II</sup>								
27	0	0.004	0.013	0.003				
28	0	0.012	0.015	0.017				
29	1	0.048	0.041	0.052				

### Продолжение таблицы 18

### Анализ длин связей в гетероцикле

Известно, что моноанионы порфиринов в стабильных ян-теллеровских конфигурациях характеризуются диспропорцианированием в длинах связей (см. рисунок 1.17). Подобно порфиринам, прямоугольная конформация [MPc]<sup>*n*-</sup> также должна задаваться определенным паттерном изменений связей в гетероцикле.

На рисунке 4.10 изображена векторная диаграмма малых смещений атомов в Рс при увеличении заряда на макроцикле. Диаграмма построена по результатам DFT оптимизации геометрии анионов  $[Ti^{IV}OPc]^{n-}$ , где n = 0,1,2 (см. рисунок 4.8).

Общий вид диаграммы указывает на неоднородность в расположении деформированных областей. Влияние деформаций на связи в анионе становится менее отчетливым при движении от центра к периферии  $[MPc]^{n-}$ . Сильно искажена центральная часть молекулы —  $C_{24}N_8$ , а внешние бензольные кольца либо не претерпевают никаких изменений, либо смещаются как единое целое.

Ориентация и длины векторов отчетливо показывают, какие связи более подвержены ЯТ эффекту. Можно заметить, что иминные атомы азота  $N_{\mu}$  испытывают самые большие смещения в сравнении с другими атомами Рс. Направления данных смещений соответствуют одноосному «растяжению» макрогетероцикла по прямоугольному типу. Следовательно, максимальные по величине изменения следует искать в связях типа C –  $N_{\mu}$  – C (выделены зеленым цветом на диаграмме 4.10). Условно такие связи можно поделить на два типа: знаком I на рисунке 4.10 обозначены связи, которые должны удлиняться с ростом заряда на макроцикле, а знаком **s** обозначены сокращающиеся связи.



Рисунок 4.10 — Векторная диаграмма атомных смещений в анионах фталоцианинов Ti<sup>IV</sup>O (длины векторов увеличены в 20 раз)

В нейтральном фталоцианине  $[MPc]^{n-}$  отсутствует электронное вырождение на HCMO уровне, следовательно нет предпосылок для появления янтеллеровских взаимодействий по механизму простого ЯТ эффекта. Тем не менее, небольшие искажения связей могут появиться за счет ПЭЯТ, как это наблюдается в безметальном фталоцианине  $[H_2Pc]$ .

Все N–C связи в макроцикле можно разделить на две группы: короткие, с иминовым азотом, и более длинные с пирольным (см. римунок 4.10). В нейтральной молекуле образуется единая  $\pi$  сопряженная система из 18 электронов, поэтому все связи в макроцикле должны быть одинаковы внутри своей группы. Подобная однородность связей была действительно обнаружена в нейтральных Pc.

Восстановление [MPc], т.е. добавление электронов в систему меняет распределение длин связей в макроцикле. Изменение длин связей было экспериментально обнаружено для всех рассматриваемых в работе анионов [MPc]<sup>n-1</sup> ( $n \ge 1$ ). На основе структурных данных было установлено, что значительное изменение претерпевают связи типа C–N<sub>u</sub>-C. Связи типа I удлиняются, а связи типа s укорачивается так, как это предсказывают DFT расчеты. Среди изучаемых металлофтало-</sub> цианинов из таблицы 15, разница средних значений длин  $l_{\rm I} - l_{\rm s}$  на 0.01 Å–0.05 Å превосходит среднюю экспериментальную ошибку определения длин C–C связей ( $\approx 0.006$  Å) в исследуемых фталоцианиновых структурах. Связи C–N<sub>п</sub>–C удлиняются слабо. Их удлинение не превосходит 0.02 Å и компенсируется структурной ошибкой определения длин связей.

В таблице 19 приведены средние значения длин связей  $l_{\rm l}$  и  $l_{\rm s}$  и радиусы центральной части r (см. рисунок 4.10) для всех исследуемых в работе [MPc]<sup>*n*-</sup>. По данным таблицы видно, что расщепление длин иминных связей  $l_{\rm l} - l_{\rm s}$  зависит от заряда фталоцианина n, а абсолютные значения  $l_{\rm s}$ ,  $l_{\rm l}$  и r зависят одновременно от типа М и заряда n.

Важно отметить, что для нейтральных фталоцианинов характерны небольшие значения err  $(l_{ave}) < 0.015$  Å. Следовательно, в рамках точности рассматриваемых структурных данных, у нейтральных [MPc] обнаруживается относительная однородность по длинам в группе иминных связей.

$[MPc]^{n-}, \mathbb{N}_{2}$	n	lave	$\operatorname{err}(l_{\operatorname{ave}})^{\operatorname{a}}$	$l_{\mathbf{l}}$	l <sub>s</sub>	$\operatorname{err}\left(l_{\mathbf{s}},l_{\mathbf{l}}\right)^{\mathrm{f}}$	<i>r</i> , Å		
Ti <sup>IV</sup> O									
1	0	1.330	0.009	_	_	—	1.970		
2	1	1.332	0.020	1.312	1.351	0.003	1.969		
3	1	1.331	0.012	1.320	1.342	0.005	1.969		
4	1	1.332	0.018	1.315	1.350	0.006	1.972		
5	2	1.333	0.042	1.292	1.374	0.007	1.968		
V <sup>IV</sup> O									
6	0	1.335	0.003	_	_	_	1.962		
7	1	1.331	0.019	1.312	1.349	0.007	1.951		
8	1	1.331	0.016	1.314	1.347	0.003	1.950		
9	2	1.336	0.033	1.303	1.368	0.006	1.953		

Таблица 19 — Длины С-N<sub>и</sub> связей в гетероциклах [MPc]<sup>*n*-</sup>

# Продолжение таблицы 19

$[\mathrm{MPc}]^{n-}, \mathbb{N}_{2}$	n	lave	$\operatorname{err}(l_{\operatorname{ave}})^{\operatorname{a}}$	lı	l <sub>s</sub>	$\operatorname{err}\left(l_{\mathbf{s}},l_{\mathbf{l}}\right)^{\mathrm{6}}$	<i>r</i> , Å	
Sn <sup>II</sup>								
10	0	1.331	0.006	_	_	_	1.964	
11	0	1.332	0.015	_	_	_	1.965	
12	1	1.330	0.025	1.310	1.350	0.022	1.986	
13	1	1.334	0.011	1.329	1.339	0.014	1.964	
14	1	1.331	0.021	1.330	1.332	0.030	1.975	
15	1	1.337	0.030	1.313	1.360	0.027	1.975	
			Cu	II				
16	0	1.355	0.010	_	_	_	1.952	
17	0	1.329	0.004	_	_	_	1.935	
18	1	1.332	0.023	1.309	1.355	0.006	1.947	
19	1	1.338	0.018	1.320	1.356	0.002	1.963	
			Pb	Π				
20	0	1.332	0.024	_	_	_	1.975	
21	0	1.323	0.018	_	_	_	1.995	
22	1	1.338	0.003	1.338	1.338	0.004	1.995	
23	1	1.337	0.008	1.330	1.345	0.004	1.990	
			Hz	2				
24	0	1.327	0.002	_	_	_	1.966	
25	1	1.337	0.029	1.308	1.366	0.002	1.991	
26	1	1.334	0.027	1.308	1.359	0.015	1.986	
			Ni	II				
27	0	1.375	0.005	_	_	_	1.830	
28	0	1.317	0.007	_	_	_	1.896	
29	1	1.328	0.015	1.315	1.341	0.009	1.919	

<sup>а</sup> Ошибка егг  $(l_{ave})$  представляет собой страндарное отклонение от среднего во выборке из всех С-N<sub>и</sub>-С связей. <sup>б</sup> Ошибка егг  $(l_s, l_l)$  представляет собой среднее среднеквадратичное отклонение по выборке из

всех длинных (*l*<sub>1</sub>) и коротких (*l*<sub>s</sub>) С-N<sub>и</sub>-С связей.

# 4.6 Магнитные свойства дианионов [MPc]<sup>2-</sup>

В пункте 3.4 обсуждалась возможность экспериментального измерения энергии расщепления НСМО уровня в дианионах  $C_{60}^{2-}$ . Было показано, что величину расщепления можно получить на основе данных магнитометрии по модели термоактивационного возбуждения триплетного состояния. Аналогичные процессы можно будет наблюдать и в дианионах металлофталоцианинов, при условии, что величины  $E_{split}$  у [MPc]<sup>2-</sup> (см. рисунок 4.11) в составе монокристаллов окажутся сравнимыми с  $E'_{split}$  дианионов фуллерена (см. рисунок 3.10).



Рисунок 4.11 — Переход синглет-триплет в [MPc]<sup>2-</sup>

Среди используемых в работе анионов MPc в группе дианионов представлены только два вида металлофталоцианинов - титанила Ti<sup>IV</sup>O и ванадила V<sup>IV</sup>O, монокристаллов с дианионами других M на данный момент получить не удалось.

Рассмотрим магнитные свойства дианионов на примере этих двух соединений. Монокристаллы комплекса V и IX (см. таблицу 15) были исследованы с помощью ЭПР спектроскопии и SQUID магнитометрии. ЭПР спектры получены на спектрометре JEOL JES-TE 200 X-band, оснащенным криостатом JEOL ES-CT470. Магнитная восприимчивость измерялась на SQUID магнитометре Quantum Design MPMS-XL в поле 100 мT и области температур 300 K–1.9 K. Все измерения проведены на образцах в форме поликристаллического порошка, запаянного в ампулы в атмосфере аргона.

Спектры  $[Ti^{IV}OPc]^{2-}$  допускают более простую интерпретацию т.к.  $Ti^{IV}$ , в отличие от V<sup>IV</sup>, является диамагнитным (т.е. ЭПР нейтрален), и любые темпера-

турные изменения сигналов магнитометрии будут полностью определяться электронным состоянием макроцикла фталоцианина. Синтез комплекса V имеет двухфазный состав, однако монокристаллы обоих типов демонстрируют схожие магнитные характеристики. Было обнаружено, что в интервале температур от 4.2 К до 297 К образцы не дают сигнала ЭПР, а мольная магнитная восприимчивость сохраняет постоянное малое значение  $-5.14 \cdot 10^{-4}$  моль<sup>-1</sup> (см. график на рисунке 4.12). Следовательно, в указанном интервале температур дианион  $[Ti^{IV}OPc]^{2-}$ сохраняет диамагнитное состояние.

Эффективный магнитный момент комплекса  $[V^{IV}OPc]^{2-} \cdot (Bu_3MeP^+)_2$  (IX) при T = 300 K равен  $1.78\mu_B$ , что хорошо согласуется с теоретическим значением магнитного момента для системы невзаимодействующих спинов S = 1/2(или  $1.73\mu_B$ ). Можно утверждать, что магнитное поведение кристаллов полностью определяется парамагнитным ванадием (S = 1/2), принимая во внимание то, что  $[V^{IV}OPc]^{2-}$  достаточно удалены друг от друга (расстояния между атомами  $V^{IV}$  ближайших соседей составляют около 12.8 Å), а ян-теллеровский  $Pc^{4-}$  в основном синглетном состоянии диамагнитный.

Согласно SQUID данным (см. рисунок 4.13), значение магнитного момента кристаллов **IX** постоянно в интервале температур 100 К–300 К и незначительно снижается ниже 100 К. Линейная аппроксимация графика обратной мольной вос-



Рисунок 4.12 — Мольная магнитная восприимчивость для кристаллов комплекса [Ti<sup>IV</sup>OPc]<sup>2-</sup> · (TBA<sup>+</sup>)<sub>2</sub> (V)

приимчивости показывает значение температуры Кюри -1 К, что соответствует слабому антиферромагнитному взаимодействию V<sup>IV</sup> спинов.



Рисунок 4.13 — Эффективный магнитный момент и график обратной мольной восприимчивости для кристаллов комплекса  $[V^{IV}OPc]^{2-} \cdot ((Bu)_3 MeP^+)_2$  (IX) [A7]

ЭПР спектр IX имеет характерную для парамагнитного V<sup>IV</sup> сверхструктуру. В нем присутствуют 8 полос, разделенных интервалами в 14.9 мT–15.3 мT, а рассчитанное значение *g* равно 1.9753. Подобное расщепление объясняется взаимодействием электронного спина на V<sup>IV</sup> с ядерным спином <sup>51</sup>V (I = 7/2) и также наблюдается на спектрах нейтрального [V<sup>IV</sup>OPc] (g = 1.9858).

Таким образом, в каждом из рассматриваемых выше дианионов восстановленный фталоцианин Pc остается диамагнитным вплоть до T = 300 К. Поскольку в указанных интервалах температур триплетное состояние [MPc]<sup>2–</sup> не возбуждаются, можно утверждать, что реальные  $E_{split}$  дианионов металлофталоцианинов много больше энергий расщепления HCMO в дианионе фуллерена. Действительно, как показали EHM расчеты неоптимизированных анионов,  $E_{split}$  металлофталоцианинов и фуллеренов могут отличаться в 4–5 раз: 0.11 эВ для  $C_{60}^{2-}$  против 0.46 эВ у [Ti<sup>IV</sup>OPc]<sup>2–</sup> и 0.38 эВ у [V<sup>IV</sup>OPc]<sup>2–</sup> (см. таблцу 17). DFT методы предсказывают еще бо́льшую энергию расщепления, например, для оптимизированного [Ti<sup>IV</sup>OPc]<sup>2–</sup>  $E_{split} = 1.03$  эВ (см. диаграмму 4.9).

### 4.7 Обсуждение результатов и выводы по главе 4

В работе были использованы данные 16 структур впервые полученных анионных фталоцианиновых комплексов и 10 нейтральных фталоцианиновых комплексов, отобранных из базы данных CSD. В общей сложности, изучена геометрия искажений каркаса и электронное строение НСМО в 29 различных  $[MPc]^{n-}$ . На основе анализа структур реальных кристаллов комплексов  $[MPc]^{n-}$  обоснованы теоретически предсказанные эффекты, связанные с ян-теллеровскими искажениями. Итоговые количественные оценки деформаций и энергий расщепления приведены ниже в таблицах 20, 21 и 22.

**О**бщие характеристики каркасов ян-теллеровских [MPc]<sup>n-</sup>

Общими характеристиками каркаса Pc являются размер центральной части фталоцианина (r) и отклонение формы макроцикла от плоскости (P). Их средние значения для каждого типа M приведены в таблице 20 ниже. DFT расчеты предсказывают небольшие изменения  $\Delta P$  и  $\Delta r$ , равные 0.007 Å, 0.005 Å при переходе от нейтральных [Ti<sup>IV</sup>OPc] к моноанионам [Ti<sup>IV</sup>OPc]<sup>•–</sup> и 0.01 Å, 0.007 Å при переходе от моноаниона к дианиону [Ti<sup>IV</sup>OPc]<sup>2–</sup> соответственно. Оптимизированные фталоцианины ванадила сильнее искривляются при заряде:  $\Delta P = 0.015$  Å для [V<sup>IV</sup>OPc]  $\longrightarrow$  [V<sup>IV</sup>OPc]<sup>•–</sup> и  $\Delta P = 0.011$  Å для [V<sup>IV</sup>OPc]<sup>•–</sup>  $\longrightarrow$  [V<sup>IV</sup>OPc]<sup>2–</sup>, но в

М	n = 0		n = 1		n=2	
171	<i>P</i> , Å	<i>r</i> , Å	<i>P</i> , Å	<i>r</i> , Å	<i>P</i> , Å	r, Å
Ti <sup>IV</sup> O (DFT)	0.126	1.985	0.133	1.990	0.144	1.996
Ti <sup>IV</sup> O	0.138	1.970	0.107	1.970	0.232	1.968
V <sup>IV</sup> O (DFT)	0.090	1.965	0.105	1.970	0.116	1.976
V <sup>IV</sup> O	0.136	1.962	0.164	1.950	0.196	1.953
Sn <sup>II</sup>	0.173	1.965	0.172	1.975	—	_
Cu <sup>II</sup>	0.049	1.943	0.049	1.955	_	_
Pb <sup>II</sup>	0.223	1.985	0.232	1.990	_	_
H <sub>2</sub>	0.026	1.966	0.060	1.989	_	—
Ni <sup>II</sup>	0.010	1.863	0.052	1.919	_	_

Таблица 20 — Планарности P и радиусы  $r \, [MPc]^{n-1}$ 

целом их макроциклы меньше подвержены непланарным деформациям чем макроциклы [Ti<sup>IV</sup>OPc]<sup>*n*-</sup>.

Поведение величин *P* и *r*, рассчитанных по реальным структурам, не однозначно. По данным из таблицы 20 видно, что увеличение *P* наблюдается для большинства металлофталоцианинов:

$$\begin{split} & [\mathrm{Pb^{II}Pc}] & \longrightarrow [\mathrm{Pb^{II}Pc}]^{\bullet-} & (\Delta P = 0.010 \text{ Å}), \\ & [\mathrm{V^{IV}OPc}] & \longrightarrow [\mathrm{V^{IV}OPc}]^{\bullet-} & (\Delta P = 0.028 \text{ Å}), \\ & [\mathrm{V^{IV}OPc}]^{\bullet-} & \longrightarrow [\mathrm{V^{IV}OPc}]^{2-} & (\Delta P = 0.032 \text{ Å}), \\ & [\mathrm{H_2Pc}] & \longrightarrow [\mathrm{H_2Pc}]^{\bullet-} & (\Delta P = 0.034 \text{ Å}), \\ & [\mathrm{Ni^{II}Pc}] & \longrightarrow [\mathrm{Ni^{II}Pc}]^{\bullet-} & (\Delta P = 0.040 \text{ Å}). \end{split}$$

Значения  $\Delta r$  при переходах [MPc]  $\longrightarrow$  [MPc]<sup>•–</sup> варьируются для разных M от 0.006 Å до 0.06 Å, но, как правило, положительны. В некоторых металлофталоцианинах, обнаружено уменьшение P и r с ростом n:

$$\begin{split} [\mathrm{Ti}^{\mathrm{IV}}\mathrm{OPc}] & \longrightarrow [\mathrm{Ti}^{\mathrm{IV}}\mathrm{OPc}]^{\bullet-} & (\Delta r = -0.1 \cdot 10^{-3} \text{ Å}), \\ [\mathrm{Cu}^{\mathrm{II}}\mathrm{Pc}] & \longrightarrow [\mathrm{Cu}^{\mathrm{II}}\mathrm{Pc}]^{\bullet-} & (\Delta P = -0.1 \cdot 10^{-3} \text{ Å}), \\ [\mathrm{Sn}^{\mathrm{II}}\mathrm{Pc}] & \longrightarrow [\mathrm{Sn}^{\mathrm{II}}\mathrm{Pc}]^{\bullet-} & (\Delta P = -1.2 \cdot 10^{-3} \text{ Å}) \text{ и др}. \end{split}$$

Отрицательные значения  $\Delta P$  и  $\Delta r$  для таких [MPc]<sup>*n*-</sup> очень малы и не превосходят структурную ошибку.

Таким образом, с одной стороны, параметры P и r большинства реальных  $[MPc]^{n-}$  увеличиваются с ростом n симбатно вычисленным по каркасам DFT-оптимизированных  $[MPc]^{n-}$ . С другой стороны, малые теоретические оценки  $\Delta P, \Delta r \approx 0.01$  Å говорят о том, что P и r могут быть сильно подвержены внешним стереохимическим факторам, например, зависеть от размера центрального атома M, молекулярного окружения и типа упаковки  $[MPc]^{n-}$  в кристалле. Так как в полной мере учесть все указанные факторы не представляется возможным, величины  $\Delta P$  и  $\Delta r$  нельзя считать надежным геометрическим показателем степени восстановления Pc.

## **В**нутренняя структура связей в ян-теллеровских [MPc]<sup>n-</sup>

В пункте 4.5 было упомянуто, что мостиковые связи С $-N_u$ –С наиболее подвержены простому ЯТ эффекту в анионах. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, восстановление фталоцианина существенно меняет распределения длин связей указанного типа. В этом можно убедиться, если посмотреть на таблицу 21, где приводятся средние значения длин  $l_s$  и  $l_1$  для фталоцианинов с разным

М	n = 0		n = 1		n=2			
	lave	lave	ls	$l_{\mathbf{l}}$	lave	ls	$l_{\mathbf{l}}$	
Ti <sup>IV</sup> O (DFT)	1.327	1.331	1.313	1.348	1.336	1.302	1.371	
Ti <sup>IV</sup> O	1.330	1.332	1.316	1.348	1.333	1.292	1.374	
V <sup>IV</sup> O (DFT)	1.325	1.329	1.311	1.347	1.334	1.302	1.367	
V <sup>IV</sup> O	1.335	1.331	1.313	1.348	1.336	1.303	1.368	
Sn <sup>II</sup>	1.332	1.333	1.320	1.346	_	_	_	
Cu <sup>II</sup>	1.342	1.335	1.315	1.356	_	_	_	
Pb <sup>II</sup>	1.327	1.337	1.330	1.345	_	_	_	
H <sub>2</sub>	1.327	1.335	1.308	1.362	_	_	—	
Ni <sup>II</sup>	1.346	1.328	1.315	1.341	_	_	_	

Таблица 21 — Длины  $l_s$  и  $l_l$  связей в макроциклах [MPc]<sup>n-1</sup>

типом комплексообразователя М. Видно, что абсолютные значения  $l_s$  и  $l_l$  зависят не только от заряда на фталоцианине n, но и от типа М. Длины связей, полученные на основе структур реальных кристаллов металлофталоцианинов одного вида,  $[Ti^{IV}OPc]^{n-}$  и  $[V^{IV}OPc]^{n-}$ , изменяются в соответствии с предсказаниями DFT расчетов.

## ${\it O}$ ценки деформации и энергии расщепления HCMO в $[MPc]^{n-1}$

В таблице 22 представлены величины деформаций  $R_{\text{dist}} = l_{\mathbf{l}} - l_{\mathbf{s}}$  и ЕНМ энергии расщепления НСМО  $E_{\text{split}}$  для изучаемых [MPc]<sup>*n*-</sup>. Для нахождения  $R_{\text{dist}}$  в нейтральных [MPc] усреднялись связи, соответствующие длинным **l** и корот-

	n :	= 0	n	= 1	n=2		
М	$\begin{array}{c} R_{\rm dist}, \\ 10^{-3} \text{\AA} \end{array}$	$E_{\text{split}},$ $10^{-2}$ $3$ B	$\begin{array}{c} R_{\rm dist}, \\ 10^{-3} \text{\AA} \end{array}$	$E_{\text{split}},$ $10^{-2}$ $3$ B	$\begin{array}{c} R_{\rm dist}, \\ 10^{-3} \text{\AA} \end{array}$	$E_{\rm split}, \\ 10^{-2}  {\rm sB}$	
Ti <sup>IV</sup> O	5	4.88	31.7	17.75	82.6	46.22	
V <sup>IV</sup> O	0.3	1.95	34.7	19.95	65.4	38.13	
Sn <sup>II</sup>	9	5.32	25.1	10.90	_	—	
Cu <sup>II</sup>	8	5.82	41.1	24.75	_	—	
Pb <sup>II</sup>	18	9.86	15.2	7.75	—	—	
H <sub>2</sub>	4	2.64	54.1	18.26	_	_	
Ni <sup>II</sup>	11	4.49	26.9	16.37	_	—	

Таблица 22 — Средние значения  $R_{\text{dist}}$  и  $E_{\text{split}}$  для [MPc]<sup>n-1</sup>

ким **s** связям в ян-теллеровских «прямоугольных» анионах. Из таблицы видно, что в незаряженных фталоцианинах величины деформаций малы. Среднее значение  $(R_{\text{dist}})_{n=0} = 0.008$  Å близко к экспериментальной ошибке, поэтому можно утверждать, что в [MPc] все C–N<sub>и</sub>–C связи одинаковы в рамках точности рентгеноструктурных данных. Различие в длинах возрастает с увеличением *n*: среднее значение  $(R_{\text{dist}})_{n=1}$  по группе моноанионов равно 0.033 Å, а по группе дианионов оно достигает  $(R_{\text{dist}})_{n=2} = 0.074$  Å. Отношение  $(R_{\text{dist}})_{n=1} / (R_{\text{dist}})_{n=2} = 2.24$ , близко к таковому в C<sub>60</sub><sup>*n*-</sup> (около 2.25, см. таблицу 14), что говорит об одинаковой природе искажений в этих разных органических анионах.



I – экспериментальные данные, II – данные на основе DFT вычислений. Рисунок 4.14 — Величины деформаций в анионах [Ti<sup>IV</sup>OPc]<sup>*n*-</sup> и [V<sup>IV</sup>OPc]<sup>*n*-</sup>

В ряду однотипных анионов величины деформаций увеличиваются почти линейно с n так, как это предсказывает DFT. Линейный характер зависимостей отчетливо виден на графиках 4.14 для металлофталоцианинов Ti<sup>IV</sup>O и V<sup>IV</sup>O. Однако с увеличением размера M различие в длинах  $l_1$  и  $l_s$  становится менее отчетливыми, о чем говорит монотонно убывающая зависимость  $R_{dist}$  моноанионов от  $R_{\rm M}$  — ионного радиуса центрального атома M (см. рисунок 4.15,  $R_{\rm H_2}$  принято равным 0).

В некоторых экспериментальных работах по рамановской спектроскопии [MPc] [98] было показано, что моды, ответственные за колебания C-N<sub>и</sub>-C связей, смещаются в области больших частот у металлофталоцианинов с бо́льшими по размеру М. В классическом приближении такое смещение



Рисунок 4.15 — Величины деформаций в зависимости от ионного радиуса М

частот можно объяснить сокращением I связей и, как следствие, уменьшением  $R_{\text{dist}}$ .

Энергии расщеплений НСМО также зависят от центрального атома и могут в 3-5 раз отличаться для металлофталоцианинов с разными М. У нейтральных [MPc] наблюдается самое маленькое среднее значение  $E_{\rm split}$ . Оно равно 0.05 эВ и близко к  $E_{\rm split}$  для нейтральных С<sub>60</sub> (0.03 эВ). Одна-

ко, средние расщепления заряженных

 $[MPc]^{\bullet-}$  (0.17 эВ) и  $[MPc]^{2-}$  (0.42 эВ) в приблизительно 4 раза превосходят  $E_{split}$  соответствующих ян-теллеровских ионов  $C_{60}^{n-}$  (см. данные из таблицы 14).

**О**собенности ян-теллеровских деформаций [Pb<sup>II</sup>Pc]<sup>n-</sup>

Следует отметить, что каркасы металлофталоцианинов Pb<sup>II</sup> выделяется среди других [MPc]<sup>*n*-</sup>. Относительно большие  $R_{dist} = 0.018$  Å для нейтральных [Pb<sup>II</sup>Pc] и моноанионов указывают на сложную структуру иминных связей в [Pb<sup>II</sup>Pc]<sup>*n*-</sup>. В тоже время, как в нейтральных, так и в моноанионах обнаружены малые  $E_{split} = 0.078$  эВ–0.098 эВ. Наличие в каркасах [Pb<sup>II</sup>Pc]<sup>*n*-</sup> искажений, не характерных для остальных [MPc]<sup>*n*-</sup>, может быть объяснено влиянием ПЭЯТ.

Остановимся подробнее на случае аниона 22. Ранее было отмечено, что для данного аниона обнаружены нулевые значения  $E_{\text{split}}$ ,  $\operatorname{err}(C_2)$  и  $\operatorname{err}(C_4)$ , а усреднение по иминным связям дает одинаковый результат:  $l_1 = l_s = 1.338$  Å. В отличии от других [MPc]<sup>•-</sup>, где ЯТ взаимодействия связаны с переходами  $C_{4v}(D_{4h}) \rightarrow C_{2v}(D_{2h})$ , в данном моноанионе симметрия каркаса понижается до  $C_4$ , так как геометрический центр моноаниона в структуре комплекса **XIX** (см. рисунок 4.16) расположен на оси 4-го порядка.

При детальном рассмотрении каркаса  $[Pb^{II}Pc]^{\bullet-}$ , обнаруживается не характерная для неискаженных металлофталоцианинов структура связей. Длины  $C-N_{\mu}-C$  связей в макроцикле  $[Pb^{II}Pc]^{\bullet-}$ , тоже диспропорционируют ( $l_{l} = 1.340$  Å и  $l_{s} = 1.335$  Å), но не сгруппированы как в «прямоугольных»  $[MPc]^{\bullet-}$ , а чередуются в порядке …l-s-l…, как это показано на рисунке 4.17. Различие в длинах

124



Рисунок 4.16 — Структура комплекса XIX [А3]

0.005 Å крайне мало, но больше экспериментальной ошибки определения длин связей для структуры XIX комплекса ( $\sigma = 0.003$  Å,  $R_1 = 0.02$ ).

Подобные паттерны связей находили ранее в катионах октаэтилпорфирина [101]. Предполагалось, что такие деформации являются результатом взаимодействий по механизму ПЭЯТ. Позднее, авторы [92] показали, что DFT оптимизация геометрии с наложением симметрийных ограничений приводит к устойчивой искаженной  $C_4$  конформации в  $C_{4v}$  в порфиринах ванадила IV.

Описанные выдеформации ше в янтеллеровских порфиринах можно обобщить на случай металлофталоцианинов в силу их аналогичного строения. Таким образом, слабые искажения В каркасе [Pb<sup>II</sup>Pc]<sup>•-</sup>, по-видимому, связаны с псевдо ЯΤ эффектом, что выделяет данный анион среди остальных  $[MPc]^{n-}$ .

![](_page_124_Figure_5.jpeg)

Рисунок 4.17 — Длины связей в моноанионе [Pb<sup>II</sup>Pc]<sup>•-</sup> из комплекса **XIX** 

#### Заключение

- Методом монокристального рентгеноструктурного анализа определенны структуры 20 новых анионных комплексов на основе C<sub>60</sub><sup>n-</sup> и анионных комплексов [MPc]<sup>n-</sup>, где M=Cu<sup>II</sup>, Ti<sup>IV</sup>O, V<sup>IV</sup>O, Sn<sup>II</sup>, Ni<sup>II</sup>, Pb<sup>II</sup>, H<sub>2</sub>. Проведен детальный кристаллохимический анализ полученного структурного материала. Отобранные экспериментальные данные были дополнены литературными и использованы для последующего анализа молекулярного строение анионов.
- 2. Впервые проанализированы геометрические искажения и распределения уровней НСМО по энергиям для 26 фуллереновых анионов и нейтральных фуллеренов. Показано, что вид молекулярных деформаций в фуллереновых каркасах, можно условно разделить на три типа: сигарообразные, дискообразные и шарообразные. В рамках данной классификации, показано, что искаженные каркасы дианинов C<sub>60</sub><sup>2-</sup> имеют форму «сигары» с небольшими отклонениями от эллипсоидальной поверхности. Среди группы моноанионов C<sub>60</sub><sup>6-</sup> выявить определенный тип деформаций не удалось.
- 3. На основе структурных данных рассчитан и проанализирован энергетический спектр каждого ян-теллеровского  $C_{60}^{n-}$ . Установлено, что моноанионы  $C_{60}^{\bullet-}$  обладают небольшим расщеплением НСМО менее 0.035 эВ и сравнительно малыми деформациями порядка 0.01 Å. Максимальное расщепление уровней обнаружено у дианионов  $C_{60}^{2-}$ : при деформациях каркасов  $R_{dist}$  около 0.023 Å уровень НСМО в их электронном спектре расщепляется на  $E_{split} \approx 0.14$  эВ. Рассмотрены примеры комплексов, где статические эллипсоидальные деформации подавлены высокой симметрией элементарной ячейки.
- 4. Ян-теллеровские искажения анионов  $C_{60}^{2-}$  в кристаллах были охарактеризованы методами ЭПР спектроскопии. В рамках модели термоактивационного заселения триплетного состояния дианионов измерена величина расщепления НСМО уровней. Экспериментальные значения расщепления находятся в диапазоне 0.06 эВ–0.07 эВ и согласуются с теоретическими расчетами  $E_{split}$ .

- 5. Проанализирована молекулярная геометрия 29 анионов [MPc]<sup>n-</sup> и обнаружен ряд эффектов, связанных с ян-теллеровскими искажениями в каркасах фталоцианинов. Анализ на элементы точечных групп симметрии показал, что порядок центральной оси ЯТ анионов [MPc]<sup>n-</sup> понижается с 4 до 2. Экспериментально обнаружено, что в определяющем большинстве [MPc]<sup>n-</sup> с ростом заряда *n* на макроцикле растет размер центральной части лиганда Pc, а общая планарность макроцикла падает.
- 6. Восстановление фталоцианина существенно меняет распределение длин связей в молекуле. В большей степени эффект проявляется в связях типа C-N<sub>и</sub>-C, где наблюдается разделение иминных связей на группы коротких и длинных. С увеличением отрицательного заряда *n* разница в длинах указанных связей возрастает в среднем с 0.03 Å (для *n* = 1) до 0.07 Å (для *n* = 2), а HCMO уровни [MPc]<sup>*n*-</sup> сильнее раздвигаются на энергетической шкале: по данным ЕНМ расчетов значения энергии расщепления у моноанионов и дианионов, соответственно, равны 0.17 эВ и 0.42 эВ.
- 7. Установлено влияние строения исходного фталоцианинового макроцикла на общую структуру анион-радикальных комплексов (тип упаковки анионной подрешетки, степень димеризации [MPc]<sup>n-</sup> в слоях и др.). Показано, что оптические и магнитные свойства монокристаллов комплексов зависят от отрицательного заряда n на макроцикле [MPc]<sup>n-</sup>. В частности, появляются новые полосы поглощения в области ближнего ИК при 932 нм–1040 нм, а характерные для фталоцианинов полосы Соре испытывают сдвиги в области больших энергий. Дианионы [MPc]<sup>2-</sup>, в которых были обнаружены самые сильные статические ян-теллеровские искажения, демонстрируют устойчивый диамагнетизм.

### Слова благодарности

Автор выражает огромную благодарность своему научному руководителю, Шибаевой Римме Павловне, и Хасанову Салавату Салимьяновичу за их ценные рекомендации и наставления, а также крайне признателен всем, кто оказывал поддержку и способствовал успешному завершению работы. Автор благодарен Конареву Дмитрию Валентиновичу и Фараонову Максиму Алексеевичу за предоставленные образцы монокристаллов и помощь в обработке магнитных и оптических спектров, Зориной Леокадии Вениаминовне, Симонову Сергею Владимировичу, Мелетову Константину Павловичу за их помощь в интерпретации результатов, полезные советы и конструктивную критику, и всем сотрудникам сектора элементного и структурного анализа за дружелюбную атмосферу и содействие.

## Список сокращений и условных обозначений

AM1 - Austin model 1, полуэмпирический метод, расчетов

**B3LYP** - Becke, 3-parameter, Lee-Yang-Parr, один из распространенных способов расчета обменно-корреляционной энергии в теории функционала плотности

**BPy** - bipyridine,  $(C_5H_4N)_2$ 

BTMA - benzyltrimethylammonium, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

Bu - butyl, H<sub>9</sub>C<sub>4</sub>-

CCD - charge coupled device, прибор с зарядовой связью

**CCDC** - The Cambridge Crystallographic Data Centre, Кембриджский банк структурных данных

COM - counterintuitive orbital mixing

**CSD** - The Cambridge Structural Database, база органических соединений Кембриджского банка структурных данных

**СТЈТ** - charge-transfer induced intramolecular Jahn-Teller, эффект Яна-Теллера, вызванный переносом заряда

**DMETEP**<sup>+</sup> - N, N'-dimethyl-N'-ethylthioethylpiperazine

**DMI**<sup>+</sup> - N, N'-dimethylimidazolium cation,  $C_5H_{10}N_2O$ 

**DMP**<sup>+</sup> - N, N'-dimethylpiperazine

**DPPE** - bis(diphenylphosphino)ethane,  $(C_6H_5)_2PCH_2CH_2P(C_6H_5)_2$ 

**DTC** - dithiocarbamate, R(R')NC(S)S-R''

DTF - density functional theory, теория функционала плотности

DZVP - double-zeta for valence electrons plus polarzation function, один из спо-

собов задания полноэлектронного базиса с поляризационными функциями

ЕНМ - Extended Hückel method, Расширенный метод Хюккеля

**Et** - ethyl,  $H_3CH_2$  –

**MDABCO<sup>+</sup>** - N-methyldiazabicyclooctane, (CH<sub>3</sub>)N<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

МО - молекулярная орбиталь

 $\mathbf{MQ}^+$  - N-methylquinuclidinium cation

Me - methyl, H<sub>3</sub>C-

Mes - bis(mesitylene), C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>

**OEP** - octaethylporphyrin,  $C_{36}H_{44}N_4$ 

**PB-VWN** - Vosko–Wilk–Nusair потенциал локальной спиновой плотности с градиентно-скорректированными функционалами Becke и Perdew

**PMDAE**<sup>+</sup> - N, N, N', N', N'-pentamethyldiaminoethane, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

**PPN** - bis(triphenylphosphine)iminium, C<sub>36</sub>H<sub>30</sub>NP<sub>2</sub>

PPP - Pariser-Parr-Pople method, метод Паризера-Парра-Попла

Pc - phthalocyanine,  $C_{32}H_{18}N_8$ 

**Ph** - phenyl,  $H_5C_6$  –

**QCFF/PI** - quantum mechanical consistent force field, полуэмпирический метод постоянного силового поля для  $\pi$  систем

SA - Simulated Annealing, метод симуляции отжига

SQUID - Superconducting Quantum Interference Device, сверхпроводящий квантовый интерферометр

SSH - extended Su-Schrieffer-Heeger model

STO - Slater-type orbital, базисный набор атомных орбиталей Слэтера-Зенера

**TBA** - tetrabutylammonium,  $C_{16}H_{36}N$ 

TEA - tetraethylammonium, C8H20N

THF - tetrahydrofuran, (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>O

**TMP<sup>+</sup>** - N, N', N'-trimethylpyrazine, C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>

**TMPh<sup>+</sup>** - tetramethylphosphonium cation,  $P(CH_3)_4$ 

**TPC** - triptycene,  $C_{20}H_{14}$ 

**TPP** - tetraphenylporphyrin,  $C_{44}H_{30}N_4$ 

**TPrA** - tetrapropylammonium,  $C_{12}H_{28}N$ 

UHF - unrestricted Hartree-Fock, неограниченный метод Хартри-Фока

VLD - Vive la Différence, один из методов решения структуры, реализованный в программе SIR

VSIE - valence state ionization energies, потенциал ионизации валентных электронов

crypt - cryptand, N[CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>]<sub>3</sub>N

**xHUGE** - extended Hubbard with geometry optimization, расчетный метод, основанный на модифицированной расширенной модели Хаббарда

ВЗМО - высшая занятая молекулярная орбиталь

**ДЭЯТ** - динамический эффект Яна-Теллера

ИК - частоты инфракрасного диапазона

ЛКАО - линейная комбинация атомных орбиталей

МНА - метод независимого атома

МНК - метод наименьших квадратов

НСМО - низшая свободная молекулярная орбиталь

ППЭ - поверхность потенциальной энергии

ПЭЯТ - псевдоэффект Яна-Теллера

РСА - рентгеноструктурный анализ

ССП - самосогласованное поле

СЭЯТ - статический эффект Яна-Теллера

 $\mathbf{Y} \boldsymbol{\Phi}$  - частоты ультрафиолетового диапазона

Фурье-ИК - Фурье-спектроскопия в инфракрасной области

ЭПР - электронный парамагнитный резонанс

ЯТ - Ян-Теллер

### Словарь терминов

Восстановленная частица - молекула с избыточным количеством n электронов, например анионы металлофталоцианина [MPc]<sup>n-1</sup> и фуллерена C<sub>60</sub><sup>n-1</sup>

**Дискообразный анион** - анион, каркас которого имеет форму сплюснутого эллипсоида вращения

**Комплексообразователь** - центральный атом комплексной частицы, например атом переходного металла М в [MPc]<sup>*n*-</sup>

Паттерн связей - порядок чередования длинный и коротких связей в каркасе искаженного аниона или молекулы

Сигарообразный анион - анион, каркас которого имеет форму вытянутого эллипсоида вращения

**Ян-теллеровский анион** - анион, подверженный ян-теллеровским искажениям

#### Публикации автора по теме диссертации

- A1. Structure and magnetic properties of the ionic fullerene salt (TMP<sup>+</sup>) · (C<sub>60</sub><sup>•−</sup>) · C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN containing layers of monomeric C<sub>60</sub><sup>•−</sup> radical anions / D. V. Konarev, A. V. Kuzmin, S. S. Khasanov, [et al.] // New Journal of Chemistry. 2013. Vol. 37, no. 8. P. 2521–2527.
- A2. The molecular structure of high-spin (S = 5/2) manganese (II) phthalocyanine in tetrabutylammonium bromido (phthalocyaninato) manganese (II) / D. V. Konarev,
  A. V. Kuzmin, S. S. Khasanov, [et al.] // Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry. 2014. Vol. 70, no. 5. P. 449–451.
- A3. Synthesis, Structures, and Properties of Crystalline Salts with Radical Anions of Metal-Containing and Metal-Free Phthalocyanines / D. V. Konarev, A. V. Kuzmin, M. A. Faraonov, [et al.] // Chemistry–A European Journal. 2015. Vol. 21, no. 3. P. 1014–1028.
- A4. Structure and properties of ionic fullerene complex Co<sup>+</sup>(dppe)<sub>2</sub> · (C<sub>60</sub><sup>•-</sup>) · (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>: distortion of the ordered fullerene cage of C<sub>60</sub><sup>•-</sup> radical anions / D. V. Konarev, A. V. Kuźmin, S. V. Simonov, [et al.] // Dalton Transactions. 2011. Vol. 40, no. 17. P. 4453–4458.
- A5. Experimental observation of C<sub>60</sub> LUMO splitting in the C<sub>60</sub><sup>2-</sup> dianions due to the Jahn–Teller effect. Comparison with the C<sub>60</sub><sup>•-</sup> radical anions / D. V. Konarev,
  A. V. Kuzmin, S. V. Simonov, [et al.] // Physical Chemistry Chemical Physics. 2013. Vol. 15, no. 23. P. 9136–9144.
- A6. Salts with titanyl and vanadyl phthalocyanine radical anions. Molecular design and effect of cations on the structure and magnetic and optical properties / D. V. Konarev, A. V. Kuzmin, S. S. Khasanov, [et al.] // CrystEngComm. 2018. Vol. 20, issue 4. P. 385–401.
- A7. Dianion salts of titanyl and vanadyl phthalocyanines (Cation<sup>+</sup>)<sub>2</sub>{M<sup>IV</sup>OPc<sup>4-</sup>}<sup>2-</sup> containing tetraanion Pc<sup>4-</sup> macrocycles / D. V. Konarev, A. V. Kuzmin, S. S. Khasanov, [et al.] // Chemistry An Asian Journal. 2018. No. 13. P. 1552–1560.

- A8. Crystalline salts of metal phthalocyanine radical anions [M(Pc<sup>•3-</sup>)]<sup>•-</sup> (M=Cu<sup>II</sup>, Pb<sup>II</sup>, V<sup>IV</sup>O, Sn<sup>IV</sup>Cl<sub>2</sub>) with cryptand(Na<sup>+</sup>) cations: structure, optical and magnetic properties / D. V. Konarev, M. A. Faraonov, A. V. Kuzmin, [et al.] // New J. Chem. 2017. Vol. 4141(14), no. 14. P. 6866–6874.
- A9. Layered Salts with Iron Hexadecachlorophthalocyanine Anions–The Formation of [{FeCl<sub>16</sub>Pc(2-)}<sub>2</sub>]<sup>3-</sup> Dimers Containing [Fe<sup>I</sup>Cl<sub>16</sub>Pc(2-)]<sup>2-</sup> and Diamagnetic [Fe<sup>0</sup>Cl<sub>16</sub>Pc(2-)]<sup>2-</sup> / D. V. Konarev, A. V. Kuzmin, M. Ishikawa, [et al.] // European Journal of Inorganic Chemistry. 2014. Vol. 2014, no. 24. P. 3863–3870.
- A10. Magnetic and Optical Properties of Layered  $(Me_4P^+)[M^{IV}O(Pc^{\bullet 3-})]^{\bullet-} \cdot (TPC)_{0.5} \cdot C_6H_4Cl_2$  Salts (M = Ti and V) Composed of  $\pi$ -Stacking Dimers of Titanyl and Vanadyl Phthalocyanine Radical Anions / D. V. Konarev, Y. Nakano, S. S. Khasanov, A. V. Kuzmin, [et al.] // Crystal Growth & Design. 2017. Jan. Vol. 17, no. 2. P. 753–762.

#### Список литературы

- Inabe, T. Phthalocyanines Versatile Components of Molecular Conductors / T. Inabe, H. Tajima // Chemical Reviews. — 2004. — Nov. — Vol. 104, no. 11. — P. 5503–5534.
- Moigne, J. L. Spectroscopic properties and conductivity of thin films of partially reduced metallo-phthalocyanines / J. L. Moigne, R. Even // The Journal of Chemical Physics. — 1985. — Dec. — Vol. 83, no. 12. — P. 6472–6479.
- Conducting films of C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> by alkali-metal doping / R. C. Haddon, A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, [et al.] // Nature. 1991. Vol. 350, no. 6316. P. 320–322.
- Organic Molecular Soft Ferromagnetism in a Fullerene C<sub>60</sub> / P. Allemand, K. Khemani, A. Koch, [et al.] // Science. 1991. July. Vol. 253, no. 5017. P. 301–303.
- Kawamoto, T. A theoretical model for ferromagnetism of TDAE-C<sub>60</sub> / T. Kawamoto // Solid State Communications. 1997. Jan. Vol. 101, no. 4. P. 231–235.
- Dynamic Jahn-Teller effect in the parent insulating state of the molecular superconductor Cs<sub>3</sub>C<sub>60</sub> / G. Klupp, P. Matus, K. Kamarás, [et al.] // Nature Communications. — 2012. — June. — Vol. 3, June 2012. — P. 912.
- Strongly correlated superconductivity / M. Capone, M. Fabrizio, C. Castellani, [et al.] // Science. 2002. Vol. 296, no. 5577. P. 2364–2366.
- Jahn, H. A. Stability of Polyatomic Molecules in Degenerate Electronic States. I. Orbital Degeneracy / H. A. Jahn, E. Teller // Proceedings of the Royal Society A: Mathematical and Physical Sciences. — 1937. — Vol. 16t1, no. 906. — P. 220– 235.
- Bersuker, I. The Jahn–Teller Effect / I. Bersuker. Cambridge University Press, 2006. — P. 632.
- Murty, M. N. Analogy between particle in a box and Jahn-Teller effect / M. N. Murty // Resonance. — 2013. — Vol. 18, no. 7. — P. 646–653.

- Новаковская, Ю. Молекулярные системы. Теория строения и взаимодействия с излучением. Часть 2. Квантовые состояния молекул. / Ю. Новаковская. — Едиториал УРСС, 2004. — С. 176.
- 12. *Берсукер, И.* Эффект Яна-Теллера и вибронные взаимодействия в современной химии / И. Берсукер. — Москва : Наука, 1987. — С. 344.
- Opik, U. Studies of the Jahn-Teller Effect. I. A Survey of the Static Problem / U. Opik, M. H. L. Pryce // Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. 1957. Vol. 238, no. 1215. P. 425–447.
- Bersuker, I. The Jahn–Teller Effect / I. Bersuker. Cambridge University Press, 2006. — P. 632.
- Bersuker, I. The jahn-teller effect in crystal chemistry and spectroscopy / I. Bersuker // Coordination Chemistry Reviews. 1975. Vol. 14, no. 4. P. 357–412.
- C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene / H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, [et al.] // Nature. — 1985. — Nov. — Vol. 318, no. 6042. — P. 162–163.
- 17. The Structure of the C<sub>60</sub> Molecule: X-Ray Crystal Structure Determination of a Twin at 110 K / S. Liu, Y.-J. Lu, M. M. Kappes, [et al.] // Science. 1991. Vol. 254, no. 5030. P. 408–410.
- Bond lengths in free molecules of buckminsterfullerene, C<sub>60</sub>, from gas-phase electron diffraction. / K. Hedberg, L. Hedberg, D. S. Bethune, [et al.] // Science (New York, N.Y.) 1991. Vol. 254, no. 5030. P. 410–412.
- Haddon, R. C. Electronic structure and bonding in icosahedral C<sub>60</sub> / R. C. Haddon,
   L. E. Brus, K. Raghavachari // Chemical Physics Letters. 1986. Vol. 125, no. 5/6. P. 459–464.
- 20. Preparation and ionicity of C<sub>60</sub> charge transfer complexes / G. Saito, T. Teramoto,
  A. Otsuka, [et al.] // Synthetic Metals. 1994. Vol. 64, no. 2/3. P. 359–368.
- Chancey, C. C. The Jahn-Teller Effect in C<sub>60</sub> and Other Icosahedral Complexes / C. C. Chancey, M. C. M. O'Brien. — Princeton University Press, 1997.
- Buckminsterfulleride(1-) salts: synthesis, EPR, and the Jahn-Teller distortion of C<sub>60</sub><sup>-</sup> / J. Stinchcombe, A. Penicaud, P. Bhyrappa, [et al.] // Journal of the American Chemical Society. 1993. June. Vol. 115, no. 12. P. 5212–5217.

- Arčon, D. The Jahn-Teller Effect and Fullerene Ferromagnets / D. Arčon, R. Blinc // Structure and Bonding. — 2004. — Vol. 109. — P. 231–276.
- Surjan, P. R. Electronic Excitations in Fullerenes Jahn-Teller Distorted Structures of C<sub>60</sub> / P. R. Surjan, L. Udvardi, K. Nemeth // Theochem-Journal of Molecular Structure. 1994. Vol. 117. P. 55–68.
- László, I. On the geometrical structure and UV spectrum of the truncated icosahedral C<sub>60</sub>, molecule / I. László, L. Udvardi // Chemical Physics Letters. — 1987. — Vol. 136, no. 5. — P. 418–422.
- 26. Баранов, В. Параметрический метод расчета структуры возбужденных состояний и вибронных спектров сложных молекул. Спектры поглощения и флюоресценции перилена. / В. Баранов, А. Соловьев // Журнал структурной химии. — 1999. — Т. 40, № 2. — С. 242—250.
- Koga, N. Ab initio MO study of the C<sub>60</sub> anion radical: the Jahn—Teller distortion and electronic structure / N. Koga, K. Morokuma // Chemical physics letters. 1992. Vol. 196, no. I. P. 191–196.
- Warshel, A. Quantum Mechanical Consistent Force Field (QCFF/PI) Method: Calculations of Energies, Conformations and Vibronic Interactions of Ground and Excited States of Conjugated Molecules / A. Warshel // Israel Journal of Chemistry. — 1973. — Vol. 11, no. 5. — P. 709–717.
- Negri, F. Quantum-chemical investigation of Franck-Condon and Jahn-Teller activity in the electronic spectra of Buckminsterfullerene / F. Negri, G. Orlandi, F. Zerbetto // Chemical physics letters. — 1988. — Vol. 144, no. 1. — P. 31–37.
- Маррел, Д. Теория валентности / Д. Маррел, С. Кеттл, Д. Теддер. Москва: Мир, 1968.
- 31. Raman-scattering study of the electron-phonon interaction in M<sub>3</sub>C<sub>60</sub> (M=K, Rb) / P. Zhou, K. A. Wang, P. C. Eklund, [et al.] // Physical Review B. 1993. Vol. 48, no. 11. P. 8412–8417.
- 32. *Kim*, *J*. Optical absorption of C<sub>60</sub>: Singlet single-excitation calculations / J. Kim,
  W. P. Su // Physical Review B. 1994. Vol. 50, no. 12. P. 8832–8837.
- *Ремова*, А. А. Спин-орбитальное взаимодействие и динамический эффект Яна-Теллера в системе C<sub>60</sub><sup>-</sup> / А. А. Ремова // ЖЭТВ. — 1999. — Т. 116, 1(7). — С. 194—203.

- *Ihm*, *J.* Berry's phase in ionic C<sub>60</sub>'s / J. Ihm // Phys. Rev. B. 1994. Apr. Vol. 49, no. 15. P. 10726.
- Auerbach, A. Electron-vibron interactions in charged fullerenes. I. Berry phases / A. Auerbach, N. Manini, E. Tosatti // Physical Review B. — 1994. — Vol. 49, no. 18. — P. 12998–13007.
- 36. The unusual electron spin resonance of fullerene C<sub>60</sub> anion radical / P. M. Allemand, G. Srdanov, a. Koch, [et al.] // Journal of the American Chemical Society. — 1991. — Vol. 113, no. 7. — P. 2780–2781.
- 37. *Hands*, *I. D.* Visualization of static Jahn-Teller effects in the fullerene anion C<sub>60</sub><sup>•-</sup> / I. D. Hands, J. L. Dunn, C. A. Bates // Physical Review B Condensed Matter and Materials Physics. 2010. Vol. 82, no. 15. P. 1–15.
- 38. Static and dynamic Jahn-Teller effect in the alkali metal fulleride salts A<sub>4</sub>C<sub>60</sub> (A=K, Rb, Cs). / G. Klupp, K. Kamarás, N. M. Nemes, [et al.] // Physical Review B. 2006. Vol. 73, no. 8. P. 085415.
- Electronic structures and geometries of C<sub>60</sub> anions via density functional calculations / W. H. Green, S. M. Gorun, G. Fitzgerald, [et al.] // Journal of Physical Chemistry. 1996. Vol. 100, no. 36. P. 14892–14898.
- 40. Coulomb energy of uniformly charged spheroidal shell systems / V. Jadhao, Z. Yao,
  C. K. Thomas, [et al.] // Physical Review E Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics. 2015. Jan. 15. Vol. 91, no. 3. P. 1–15.
- Bühl, M. Spherical Aromaticity of Fullerenes / M. Bühl, A. Hirsch // Chemical Reviews. — 2001. — Vol. 101, no. 5. — P. 1153–1184.
- 42. *Hirsch*, *A*. Spherical aromaticity in *I*(*h*) symmetrical fullerenes: The 2(*N* + 1)<sup>2</sup> rule / A. Hirsch, Z. Chen, H. Jiao // Angewandte Chemie International Edition. 2000. Vol. 39, no. 21. P. 3915–3917.
- 43. *Poater*, *J*. Open-shell spherical aromaticity: the  $2N^2+2N+1$  (with S = N+1/2) rule / J. Poater, M. Solà // Chemical Communications. 2011. Vol. 47, no. 42. P. 11647.
- Fowler, P. W. Influence of charge on the geometry of C<sub>60</sub> / P. W. Fowler // Philosophical Magazine Letters. 1992. Vol. 66, no. 5. P. 277–279.
- Amer, M. S. Raman spectroscopy, fullerenes and nanotechnology / M. S. Amer. Royal Society of Chemistry, 2010. — (RSC nanoscience & nanotechnology, 13).

- 46. *Hutter*, *J*. The structure of n-fold negatively charged C<sub>60</sub> (n = 1, 2, ..., 6) / J. Hutter, H. Peter Lüthi // International Journal of Quantum Chemistry. 1993. Vol. 46, no. 1. P. 81–86.
- 47. Local density functional electronic structures of three stable icosahedral fullerenes / B. I. Dunlap, D. W. Brenner, J. W. Mintmire, [et al.] // Journal of Physical Chemistry. 1991. Vol. 95, no. 22. P. 8737–8741.
- 48. Crystal structure and bonding of ordered C<sub>60</sub> / W. I. F. David, R. M. Ibberson, J. C. Matthewman, [et al.] // Nature. 1991. Vol. 353, no. 6340. P. 147–149.
- Moret, R. Structures, phase transitions and orientational properties of the C<sub>60</sub> monomer and polymers / R. Moret // Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography. 2005. Vol. 61, no. 1. P. 62–76.
- Copley, J. R. D. Neutron and X-ray scattering cross sections of orientationally disordered solid C<sub>60</sub> / J. R. D. Copley, K. H. Michel // Journal of Physics: Condensed Matter. — 1993. — Vol. 5, no. 26. — P. 4353.
- Dyachenko, O. A. Crystal Structure of C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> Compounds / O. A. Dyachenko,
   A. Graja // Fullerene Science and Technology. 1999. Vol. 7, no. 3. P. 317–385.
- 52. Structural Phase Transitions in the Fullerene C<sub>60</sub> / W. I. F. David, R. M. Ibberson, T. J. S. Dennis, [et al.] // Europhysics Letters (EPL). 1992. Feb. Vol. 18, February. P. 219–225.
- 53. *Meingast*, *C*. Orientational glass transition and structural relaxation in solid C<sub>60</sub> / C. Meingast, F. Gugenberger // Modern Physics Letters B. 1993. Nov. Vol. 07, no. 27. P. 1703–1724.
- 54. A new hexagonal phase of fullerene C<sub>60</sub> / R. Ceolin, J. L. Tamarit, D. O. Lopez, [et al.] // Chemical Physics Letters. — 1999. — Vol. 314, no. 1/2. — P. 21–26.
- 55. Конарев, Д. Донорно-акцепторные комплексы и ион-радикальные соли на основе фуллеренов / Д. Конарев, Р. Любовская // Успехи химии. 1999. Т. 68, № 1. С. 23—44.
- Solubility of fullerene C<sub>60</sub> in a variety of solvents / R. S. Ruoff, D. S. Tse, R. Malhotra, [et al.] // J. Phys. Chem. 1993. Apr. Vol. 97, no. 13. P. 3379–3383.

- 57. Solubility of C<sub>70</sub> in Organic Solvents / N. Sivaraman, R. Dhamodaran, I. Kaliappan,
  [et al.] // Fullerene Science and Technology. 1994. Aug. Vol. 2, no. 3. —
  P. 233–246.
- Diffusionless solid state reactions in C<sub>60</sub> and its supramolecular derivatives: Photopolymerization and host-guest cycloaddition / S. Pekker, É. Kováts, K. Kamarás, [et al.] // Synthetic Metals. 2003. Vol. 133/134. P. 685–687.
- 59. И. Гриценко, О. Дьяченко, Н. Кущ [и др.] // Изв. АН. Сер. хим. 1994. С. 1248.
- An X-ray crystallographic analysis of a (BEDT-TTF)<sub>2</sub>C<sub>60</sub> charge-transfer complex / A. Izuoka, T. Tachikawa, T. Sugawara, [et al.] // Journal of the Chemical Society, Chemical Communications. 1992. No. 19. P. 1472.
- 61. Lattice structure of the fullerene ferromagnet TDAE C<sub>60</sub> / P. W. Stephens, D. Cox, J. W. Lauher, [et al.] // Nature. 1992. Vol. 355, no. 6358. P. 331–332.
- 62. Вайнштейн, Б. Современная кристаллография. Том 2. Т. 2 / Б. Вайнштейн,
  В. Фридрин, В. Иденбом. Наука, 1979.
- 63. *Неретин, И. С.* Кристаллохимия фуллеренов. / И. С. Неретин, Ю. Л. Словоохотов // Успехи химии. 2004. Т. 73, № 5. С. 492—525.
- 64. Interaction of Fullerenes with the Concave Surfaces of Perchloroazatriquinacene / D. Pham, J. Cerón Bertran, M. M. Olmstead, [et al.] // Organic Letters. 2005. Vol. 7, no. 14. P. 2805–2808. PMID: 15987141.
- Adams, G. B. Van Der Waals Surface Areas and Volumes of Fullerenes / G. B. Adams, M. O'Keeffe, R. S. Ruoff // The Journal of Physical Chemistry. — 1994. — Vol. 98, no. 38. — P. 9465–9469.
- 66. Interactions of metalloporphyrins as donors with the electron acceptors C<sub>60</sub>, tetracyanoquinomethane (TCNQ) and trinitrofluorenylidenemalonitrile / M. M. Olmstead, A. d. Bettencourt-Dias, H. M. Lee, [et al.] // Dalton Trans. — 2003. — Issue 16. — P. 3227–3232.
- 67. G. A. Domrachev, Y. A. Shevelev, V. K. Cherkasov, [et al.] // Izvestiya Rossiiskaya Akademii Nauk Seriya Khimicheskaya. 2006. P. 220.

- 68. Supramolecular Approach to the Synthesis of [60]Fullerene–Metal Dithiocarbamate Complexes, (M<sup>II</sup>(R<sub>2</sub>dtc)<sub>2</sub>)<sub>x</sub> · L · C<sub>60</sub> (M = Zn, Cd, Hg, Fe, and Mn; x = 1 and 2). The Study of Magnetic Properties and Photoconductivity / D. V. Konarev, S. S. Khasanov, A. Y. Kovalevsky, [et al.] // Crystal Growth & Design. 2008. Vol. 8, no. 4. P. 1161–1172.
- Synthesis, structure, and superconducting properties of single-phase Rb<sub>3</sub>C<sub>60</sub>. A new, convenient method for the preparation of M<sub>3</sub>C<sub>60</sub> superconductors / J. P. Mc-Cauley, Q. Zhu, N. Coustel, [et al.] // Journal of the American Chemical Society. 1991. Vol. 113, no. 22. P. 8537–8538.
- 70. Unusual thermal stability of a site-ordered MC<sub>60</sub> rocksalt structure (M = K, Rb, or Cs) / Q. Zhu, O. Zhou, J. E. Fischer, [et al.] // Physical Review B. 1993. Vol. 47, no. 20. P. 13948–13951.
- 71. Structure of single-phase superconducting K<sub>3</sub>C<sub>60</sub> / P. W. Stephens, L. Mi1a1y, P. L. Lee, [et al.] // Physics & Chemistry of Fullerenes: A Reprint Collection. 1993. Vol. 1. P. 134.
- 72. *Zhou*, *O*. Structure and Bonding in Alkali-Metal-Doped C<sub>60</sub> / O. Zhou, J. E. Fischer, [et al.] // Nature. 1991. Vol. 351, no. 6326. P. 462.
- 73. Electrochemical intercalation of lithium into solid fullerene C<sub>60</sub> / Y. Chabre, D. Djurado, M. Armand, [et al.] // Journal of the American Chemical Society. 1992. Vol. 114, no. 2. P. 764–766.
- 74. Braun, A. Über die Produkte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phthalamid / A. Braun, J. Tcherniac // Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. 1907. Vol. 40, no. 2. P. 2709–2714.
- *Kadish, K. M.* The Porphyrin Handbook, Vol. 20: Phthalocyanines: Structural Characterization / K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard. Academic Press, 2003. P. 1–88.
- Kadish, K. M. The Porphyrin Handbook / K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard //. Vol. 3. — Academic Press, 2000. — P. 245.
- Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R. D. Shannon // Acta Crystallographica Section A. 1976. Vol. 32, no. 5. P. 751–767.

- Hoard, J. L. Some Aspects of Torsion / J. L. Hoard // Archives of Ophthalmology. 1954. — Vol. 51, no. 6. — P. 783–788.
- Williams, G. A. Spin density and cobalt electronic structure in phthalocyaninatocobalt(II): a polarised neutron diffraction study / G. A. Williams, B. N. Figgis, R. Mason // J. Chem. Soc., Dalton Trans. — 1981. — Issue 3. — P. 734–742.
- 80. Molecular rectifiers and transistors based on π-conjugated materials / S. Roth, S. Blumentritt, M. Burghard, [et al.] // Synthetic metals. 1998. Vol. 94. P. 105–110.
- *Takada*, *J*. Organic-inorganic hetero nanosystems as an approach to molecular optoelectronics / J. Takada // Japanese Journal of Applied Physics. 1995. Vol. 34, 7S. P. 3864–3870.
- Gregoty, P. Industrial applications of phthalocyanines / P. Gregoty // Journal of Porphyrins and Phthalocyanines. — 2000. — Vol. 04, no. 04. — P. 432–437.
- Craciun, M. F. Correlation between molecular orbitals and doping dependence of the electrical conductivity in electron-doped metal-phthalocyanine compounds. / M. F. Craciun, S. Rogge, A. F. Morpurgo // Journal of the American Chemical Society. — 2005. — Vol. 127, no. 35. — P. 12210–12211.
- McKeown, N. B. Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure and Function (Chemistry of Solid State Materials) / N. B. McKeown. — Cambridge University Press, 1998.
- 85. *Kirner*, *J. F.* Stereochemistry of manganese porphyrins. 3. Molecular stereochemistry of α,β,γ,δ-Tetraphenylporphinato(1-methylimidazole)manganese(II) / J. F. Kirner, C. A. Reed, W. R. Scheidt // Journal of the American Chemical Society. 1977. Vol. 99, no. 8. P. 2557–2563.
- Liao, M.-S. DFT Study of Unligated and Ligated Manganese IIPorphyrins and Phthalocyanines / M.-S. Liao, J. D. Watts, M.-J. Huang // Inorganic Chemistry. — 2005. — Vol. 44, no. 6. — P. 1941–1949.
- 87. Quantum computing with molecular spin systems / J. Lehmann, A. Gaita-Ariño, E. Coronado, [et al.] // Journal of Materials Chemistry. 2009. Vol. 19, no. 12. P. 1672–1677.
- *Liao*, *M*. Electronic structure and bonding in metal phthalocyanines , Metal = Fe , Co , Ni , Cu , Zn , Mg / M. Liao, S. Scheiner. — 2001.

- 89. Strong correlations in electron doped phthalocyanine conductors near half filling / E. Tosatti, M. Fabrizio, J. Tóbik, [et al.] // Physical Review Letters. 2004. Vol. 93, no. 11. P. 1–4.
- 90. *Tóbik*, J. Jahn-Teller effect in the magnesium phthalocyanine anion / J. Tóbik, E. Tosatti // Journal of Molecular Structure. 2007. Vol. 838, no. 1–3. P. 112–115.
- Bacci, M. A simple approach to the Jahn-Teller effect / M. Bacci // Journal of Chemical Education. — 1982. — Oct. — Vol. 59, no. 5. — P. 5–7.
- 92. DFT study on structural distortion and vibronic coupling of vanadyl porphyrin anion and cation / H.-L. Gao, F. Chen, G.-H. Yao, [et al.] // Chinese Journal of Chemical Physics. — 2013. — Vol. 26, no. 5. — P. 504–511.
- 93. Linder, R. Magnetic circular dichroism and theoretical studies of the excited states of magnesium phthalocyanine negative ions / R. Linder, J. Rowlands, N. S. Hush // Molecular Physics. 1971. Vol. 21, no. 3. P. 417–437.
- 94. *Minor*, *P. C.* Electronic spectra of phthalocyanine radical anions and cations / P. C. Minor, M. Gouterman, A. B. P. Lever // Inorganic Chemistry. 1985. June. Vol. 24, no. 12. P. 1894–1900.
- Tóbik, J. Structure, vibrations and raman modes in electron doped metal phthalocyanines / J. Tóbik, E. Tosatti // Journal of Physical Chemistry A. — 2007. — Vol. 111, no. 49. — P. 12570–12576.
- Cory, M. G. Calculated Structures and Electronic Absorption Spectroscopy for Magnesium Phthalocyanine and Its Anion Radical / M. G. Cory, H. Hirose, M. C. Zerner // Structure. — 1995. — Vol. 111, no. 4. — P. 2969–2979.
- 97. Resolving origin of the multimode Jahn-Teller effect in metallophthalocyanines / L. Andjelkovic, S. Stepanovic, F. Vlahovic, [et al.] // Phys. Chem. Chem. Phys. 2016.
- Phthalocyanines : structure and vibrations / D. R. Tackley, W. E. Smith, G. Dent, [et al.] // Physical Chemistry Chemical Physics. 2001. Vol. 3, no. 8. P. 1419–1426.
- Greenwood, N. N. Chemistry of the Elements / N. N. Greenwood, A. Earnshaw. —
   2nd ed. Elsevier, 1997. P. 1–4.

- Macor, K. A. Influence of Porphyrin Radical Type on V=O Bond Strength in Vanadyl Porphyrin Cation Radicals: Implications for Heme Protein Intermediates / K. A. Macor, R. S. Czernuszewicz, T. G. Spiro // Inorganic Chemistry. — 1990. — May. — Vol. 29, no. 10. — P. 1996–2000.
- 101. Scheidt, R. W. Structural deformations and bond length alternation in porphyrin  $\pi$ -cation radicals / R. W. Scheidt // Journal of Biological Inorganic Chemistry. 2001. Sept. Vol. 6, no. 7. P. 727–732.
- 102. Substituent effect in unsymmetrical lutetium bisphthalocyanines: a DFT analysis / S. Kahlal, A. Mentec, A. Pondaven, [et al.] // New J. Chem. 2009. Vol. 33, no. 3. P. 574–582.
- 103. Silvers, S. J. The Crystal and Molecular Structure of Triclinic Tetraphenylporphyrin / S. J. Silvers, A. Tulinsky // Journal of the American Chemical Society. — 1967. — June. — Vol. 89, no. 13. — P. 3331–3337.
- 104. Bersuker, G. I. The pseudo-Jahn-Teller dynamics of central protons in porphins / G. I. Bersuker, V. Z. Polinger // Chemical Physics. 1984. Jan. Vol. 86, no. 1/2. P. 57–65.
- Shigemitsu, M. Studies on Copper Phthalocyanine and its Chlorinated Derivatives Based upon the X-ray Diffraction Patterns / M. Shigemitsu // Bulletin of the Chemical Society of Japan. — 1959. — Vol. 32, no. 6. — P. 607–616.
- Lever, A. The Phthalocyanines / A. Lever // Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry. — 1965. — Vol. 7, no. C. — P. 27–114.
- Horn, D. / D. Horn, B. Honigmann // XII<sup>th</sup> Fatipec Congress. 05/1974. P. 181– 189.
- 108. 4, 098, 795 / X. Corp. 07/1978.
- Fryer, J. Pigments: Myth, shape and structure / J. Fryer // Surface Coatings International. — 1997. — Vol. 80, no. 9. — P. 421–426.
- Robertson, J. M. An X-ray study of the phthalocyanines. Part II. Quantitative structure determination of the metal-free compound / J. M. Robertson // Journal of the Chemical Society (Resumed). 1936. P. 1195–1209.
- 111. *Симон, Ж.* Молекулярные полупроводники: фотоэлектрические свойства и солнечные элементы / Ж. Симон, Ж.-Ж. Андре. Мир, 1988.
- 112. Latte, B. / B. Latte, B. Aßmann, H. Z. Homborg // Anorg. Alig. Chem. 1997. —
   Vol. 623. P. 1281.
- 113. Порай-Кошиц, М. А. Практический курс рентгеноструктрного анализа / М. А. Порай-Кошиц. — Москва : Издательство Московского Университета, 1960.
- 114. A Two-Dimensional Organic Metal Based on Fullerene / D. V. Konarev, S. S. Khasanov, A. Otsuka, [et al.] // Angewandte Chemie. 2010. Vol. 122. P. 4939–4942.
- 115. Design of Molecular and Ionic Complexes of Fullerene C<sub>60</sub> with Metal(II) Octaethylporphyrins, M<sup>II</sup>OEP (M = Zn, Co, Fe, and Mn) Containing Coordination M–N (ligand) and M–C (C<sub>60</sub><sup>-</sup>) Bonds / D. V. Konarev, S. S. Khasanov, G. Saito, [et al.] // Crystal Growth & Design. 2009. Vol. 9, no. 2. P. 1170–1181.
- 116. Уманский, М. М. Аппаратура рентгеноструктурных исследований. / М. М. Уманский. — Москва : Государственное издательство физикоматкматической литературы., 1960. — С. 251—254.
- Cruickshank, D. W. J. Errors in bond lengths due to rotational oscillations of molecules / D. W. J. Cruickshank // Acta Crystallographica. — 1956. — Vol. 9, no. 9. — P. 757–758.
- 118. *Cox*, *E*. Crystal Structure of Benzene: a New Type of Systematic Error in Precision X-Ray Crystal Analysis / E. Cox, D. Cruickshank, J. Smith // Nature. 1955. Vol. 175, no. 4461. P. 766.
- 119. The crystal structure of benzene at -3 °C / A. E. G. Cox, D. W. J. Cruickshank, J. A. S. Smith, [et al.]. 2014.
- Rigaku Oxford Diffraction. CrysAlisPro Software system / Rigaku Oxford Diffraction. — Version 171.38. — URL: https://www.rigaku.com.
- Blessing, R. H. An empirical correction for absorption anisotropy / R. H. Blessing // Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography. — 1995. — Jan. — Vol. 51, no. 1. — P. 33–38.
- 122. *Sheldrick*, *G. M.* A short history of *SHELX* / G. M. Sheldrick // Acta Crystallographica Section A. — 2008. — Jan. — Vol. 64, no. 1. — P. 112–122.
- 123. Oszlányi, G. Ab initio structure solution by charge flipping / G. Oszlányi, A. Süto //
   Acta Crystallographica Section A. 2004. Vol. 60, no. 2. P. 134–141.

- 124. Oszlányi, G. Ab initio structure solution by charge flipping. II. Use of weak reflections / G. Oszlányi, A. Süto // Acta Crystallographica Section A. 2005. Vol. 61, no. 1. P. 147–152.
- 125. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program / O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, [et al.] // Journal of Applied Crystallography. — 2009. — Apr. — Vol. 42, no. 2. — P. 339–341.
- 126. Crystal structure determination and refinement *via SIR2014* / M. C. Burla, R. Caliandro, B. Carrozzini, [et al.] // Journal of Applied Crystallography. 2015. Feb. Vol. 48, no. 1. P. 306–309.
- 127. Online Dictionary of Crystallography. 2016. URL: http://reference.iucr.org/ dictionary/R\_factor (visited on 03/22/2017).
- 128. The Cambridge Structural Database / C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, [et al.] // Acta Cryst. — 2016. — Apr. — Vol. B72, no. 2. — P. 171–179.
- 129. Ordered inclusion of endohedral fullerenes N@C<sub>60</sub> and P@C<sub>60</sub> in a crystalline matrix / B. Naydenov, C. Spudat, W. Harneit, [et al.] // Chemical Physics Letters. 2006. Vol. 424, no. 4–6. P. 327–332.
- 130. Evidence for C<sub>60</sub> dimerisation in the fulleride [Cr(C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>C<sub>60</sub><sup>-</sup> / A. Hönnerscheid, L. van Wullen, R. Dinnebier, [et al.] // Phys. Chem. Chem. Phys. 2004. Vol. 6, issue 9. P. 2454–2460.
- 131. Low temperature structural analysis of a TDAE · C<sub>60</sub> crystal / B. Narymbetov, H. Kobayashi, M. Tokumoto, [et al.] // Chem. Commun. 1999. Issue 16. P. 1511–1512.
- 132. Schulz-Dobrick, M. Intercluster Compounds Consisting of Gold Clusters and Fullerides: [Au<sub>7</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>7</sub>]C<sub>60</sub>-THF and [Au<sub>8</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>8</sub>](C<sub>60</sub>)<sub>2</sub> / M. Schulz-Dobrick, M. Jansen // Angewandte Chemie International Edition. 2008. Vol. 47, no. 12. P. 2256–2259.
- 133. Formation of Antiferromagnetically Coupled C<sub>60</sub><sup>•−</sup> and Diamagnetic (C<sub>70</sub><sup>−</sup>)<sub>2</sub> Dimers in Ionic Complexes of Fullerenes with (MDABCO<sup>+</sup>)<sub>2</sub> · M<sup>II</sup>TPP (M = Zn, Co, Mn, and Fe) Assemblies / D. V. Konarev, S. S. Khasanov, A. Otsuka, [et al.] // Inorganic Chemistry. 2007. Vol. 46, no. 6. P. 2261–2271. PMID: 17315862.

- 134. Structural Evidence for the Expected Jahn-Teller Distortion in Monoanionic C<sub>60</sub>: Synthesis and X-ray Crystal Structure of Decamethylnickelocenium Buckminsterfulleride / W. C. Wan, X. Liu, G. M. Sweeney, [et al.] // Journal of the American Chemical Society. — 1995. — Vol. 117, no. 37. — P. 9580–9581.
- 135. Brumm, H. Synthese und Einkristallstrukturanalyse von [M(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]C<sub>60</sub> · 6 NH<sub>3</sub> (M = Co<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>) / H. Brumm, M. Jansen // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. 2001. Vol. 627, no. 7. P. 1433–1435.
- 136. *Himmel*, *K*. On the Geometry of the Fulleride Dianion C<sub>60</sub><sup>2-</sup> in Crystalline Fullerides Syntheses and Crystal Structures of [M(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]C<sub>60</sub> · 6 NH<sub>3</sub> (M = Mn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>) / K. Himmel, M. Jansen // European Journal of Inorganic Chemistry. 1998. Vol. 1998, no. 8. P. 1183–1186.
- 137. *Himmel*, *K*. Synthesis of [Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]C<sub>60</sub> · 6 NH<sub>3</sub> via ion exchange in liquid ammonia-a new, versatile access to ionic fullerides / K. Himmel, M. Jansen // Chem. Commun. 1998. Issue 11. P. 1205–1206.
- 138. Hong, J. Establishment of Structure-Conductivity Relationship for Tris(2,2'-bipyridine) Ruthenium Ionic C<sub>60</sub> Salts / J. Hong, M. P. Shores, C. M. Elliott // Inorganic Chemistry. 2010. Vol. 49, no. 24. P. 11378–11385. PMID: 21070047.
- 139. *Himmel*, K. Synthese und Einkristallstrukturanalyse von Bis(benzyltrimethylammonium)fullerid-Ammoniakat; (BzINMe3)<sub>2</sub>C<sub>60</sub> · 3 NH<sub>3</sub> / K. Himmel, M. Jansen // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. 1998. Vol. 624, no. 1. P. 1–3.
- 140. *Hoffmann*, S. Synthesis and Crystal Structure Analysis of C<sub>60</sub> Fulleride Dianions in Solvates of [A([2,2,2]crypt)]<sub>2</sub>[C<sub>60</sub>] (A = K, Rb, Cs) / S. Hoffmann, T. Fässler // Zeitschrift für Naturforschung B. 2014. Vol. 59(11–12). P. 1579–1584.
- 141. Ordered Structure of a Distorted C<sub>60</sub><sup>2-</sup> Fulleride Ion / P. Paul, Z. Xie, R. Bau, [et al.] // Journal of the American Chemical Society. 1994. Vol. 116, no. 9. P. 4145–4146.
- 142. Expanded fullerides and electron localisation lithium-rich ammoniated C<sub>60</sub> phases / P. Durand, Y. Dubitsky, M. J. Rosseinsky, [et al.] // Dalton Trans. 2004. Issue 19. P. 3137–3143.

- 143. Schwerdtfeger, P. The topology of fullerenes / P. Schwerdtfeger, L. N. Wirz, J. Avery // Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science. 2015. Vol. 5, no. 1. P. 96–145.
- 144. *Díaz-Tendero*, *S*. Structure and electronic properties of fullerences C<sub>52</sub><sup>q+</sup>: Is C<sub>52</sub><sup>2+</sup> an exception to the pentagon adjacency penalty rule? / S. Díaz-Tendero, F. Martín, M. Alcamí // ChemPhysChem. 2005. Vol. 6, no. 1. P. 92–100.
- 145. *Díaz-Tendero*, S. Fullerene C<sub>50</sub>: Sphericity takes over, not strain / S. Díaz-Tendero,
  M. Alcamí, F. Martín // Chemical Physics Letters. 2005. Vol. 407, no. 1–3. —
  P. 153–158.
- 146. Hoffmann, R. An Extended Hückel Theory.I. Hydrocarbons. / R. Hoffmann // J. Chem. Phys. — 1963. — Vol. 39 (6). — P. 1397–1412.
- 147. Wolfsberg, M. The Spectra and Electronic Structure of the Tetrahedral Ions MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>, CrO<sub>4</sub><sup>-</sup>, and ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> / M. Wolfsberg, L. Helmholz // The Journal of Chemical Physics. 1952. Vol. 20, no. 5. P. 837.
- 148. Counterintuitive Orbital Mixing in Semiempirical and ab Initio Molecular Orbital Calculations / J. H. Ammeter, H. B. Buergi, J. C. Thibeault, [et al.] // Journal of the American Chemical Society. — 1978. — June. — Vol. 10012, no. 12. — P. 3686– 3692.
- 149. Whangbo, M.-H. Counterintuitive Orbital Mixing / M.-H. Whangbo, R. Hoffmann // J. Chem. Phys. — 1978. — June. — Vol. 68, no. 12. — P. 5498–5500.
- 150. *Ren*, *J.* CAESAR / J. Ren, W. Liang, M. H. Whangbo. Version 2.0. URL: http://www.primec.com.
- 151. Electrocrystallization and ESR spectra of the single crystal [N(P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] · C<sub>60</sub> / H. Moriyama, H. Kobayashi, A. Kobayashi, [et al.] // Journal of the American Chemical Society. 1993. Vol. 115, no. 3. P. 1185–1187.
- 152. Artifacts in the Electron Paramagnetic Resonance Spectra of C<sub>60</sub> Fullerene Ions: Inevitable C<sub>120</sub>O Impurity / P. Paul, K.-C. Kim, D. Sun, [et al.] // Journal of the American Chemical Society. — 2002. — Vol. 124, no. 16. — P. 4394–4401.
- 153. Конарев, Д. В. Ионные и ион-радикальные соединения фуллеренов: молекулярный дизайн, синтез, структура и свойства : дис. ... д-ра : 02.00.04 / Конарев Дмитрий Валентинович. — Черноголовка : И, 2012.

- 154. Ionic fullerene complex (DMI<sup>+</sup>)<sub>3</sub> · (C<sub>60</sub><sup>•-</sup>) · (I<sup>-</sup>)<sub>2</sub> with 2H-hexagonal fullerene packing and 3-D DMI<sup>+</sup>−I<sup>-</sup> network / D. V. Konarev, S. S. Khasanov, A. Otsuka, [et al.] // CrystEngComm. 2009. Vol. 11, no. 5. P. 811–816.
- 155. Triple-Decker Type Coordination of a Fullerene Trianion in  $[K([18]crown-6)]_3[\eta_6, \eta_6-C_{60}](\eta_3-C_6H_5CH_3)_2$ —Single Crystal Structure and Magnetic Properties / T. F. Fässler, R. Hoffmann, S. Hoffmann, [et al.] // Angewandte Chemie International Edition. 2000. Vol. 39, no. 12. P. 2091–2094.
- Konarev, D. V. Ionic Compounds of Fullerenes Obtained by Synthesis in Solution / D. V. Konarev, R. N. Lyubovskaya. — 1935.
- Konarev, D. V. Molecular design, study of the structures and properties of ionic fullerene compounds / D. V. Konarev, R. N. Lyubovskaya // Russian Chemical Reviews. — 2012. — Vol. 81, no. 4. — P. 336–366.
- Okada, O. Study of the crystal structure of titanylphthalocyanine by rietveld analysis. II / O. Okada, K. Oka, M. Iijima // Japanese Journal of Applied Physics. — 1993. — Vol. 32, 8 R. — P. 3556–3560.
- 159. Exploring high temperature templating in non-planar phthalocyanine/copper iodide (111) bilayers / A. J. Ramadan, L. A. Rochford, D. S. Keeble, [et al.] // Journal of Materials Chemistry C: Materials for optical and electronic devices. 2014. Vol. 3, no. 111. P. 461–465.
- 160. A New Metal(II) Phthalocyanine Structure: X-Ray and Mössbauer Studies of the Triclinic Tin(II) Phthalocyanine / M. K. Friedel, B. F. Hoskins, R. L. Martin, [et al.] // J. Chem. Soc. D. — 1970. — No. 400. — P. 400–401.
- 161. Kubiak, R. X-ray analysis of phthalocyanines formed in the reaction of Au-Cu and Au-Sn alloys with 1,2-dicyanobenzene\* / R. Kubiak, J. Janczak // Journal of Alloys and Compounds. — 1992. — Vol. 189, no. 1. — P. 107–111.
- 162. Hoshino, A. Redetermination of the crystal structure of α-copper phthalocyanine grown on KCl / A. Hoshino, Y. Takenaka, H. Miyaji // Acta Crystallographica Section B. — 2003. — Vol. 59, no. 3. — P. 393–403.
- 163. Brown, C. J. Crystal structure of  $\beta$ -copper phthalocyanine / C. J. Brown // J. Chem. Soc. A. — 1968. — Vol. 0, no. 0. — P. 2488–2493.

- 164. Structure of lead phthalocyanine (triclinic form) / Y. Iyechika, K. Yakushi, I. Ikemoto, [et al.] // Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry. — 1982. — Vol. 38. — P. 766–770.
- 165. Matsumoto, S. β Metal-free phthalocyanine / S. Matsumoto, K. Matsuhama, J. Mizuguchi // Acta Crystallographica Section C. 1999. Jan. Vol. 55, no. 1. P. 131–133.
- 166. Charge conduction properties at the contact interface between (Phthalocyani-nato)nickel(II) and electron acceptor single crystals / Y. Takahashi, K. Hayakawa, K. Takayama, [et al.] // Chemistry of Materials. 2014. Vol. 26, no. 2. P. 993–998.
- 167. *Gouterman*, *M*. Spectra of porphyrins: Part II. Four orbital model / M. Gouterman,
  G. H. Wagnière, L. C. Snyder // Journal of Molecular Spectroscopy. 1963. —
  Vol. 11, no. 1. P. 108–127.
- McHugh, A. J. Porphyrins XXIV. Energy, oscillator strength, and Zeeman splitting calculations (SCMO-CI) for phthalocyanine, porphyrins, and related ring systems / A. J. McHugh, M. Gouterman, C. Weiss // Theoretica Chimica Acta. 1972. Vol. 24, no. 4. P. 346–370.
- Weiss, C. Spectra of porphyrins: Part III. Self-consistent molecular orbital calculations of porphyrin and related ring systems / C. Weiss, H. Kobayashi, M. Gouterman // Journal of Molecular Spectroscopy. 1965. Vol. 16, no. 2. P. 415–450.
- Pople, J. A. Electron interaction in unsaturated hydrocarbons / J. A. Pople // Transactions of the Faraday Society. 1953. Vol. 49. P. 1375.
- Pariser, R. A SemiEmpirical Theory of the Electronic Spectra and Electronic Structure of Complex Unsaturated Molecules. II / R. Pariser, R. G. Parr // Journal of Chemical Physics. — 1953. — Vol. 21, no. 5. — P. 767–776.
- 172. *Davydov*, *A. S.* Theory of Molecular Excitons / A. S. Davydov. 1st. McGraw Hill Books, New York, 1962. (McGraw-Hill Series in Advanced Chemistry).
- 173. *Day*, *P*. Spectra and Photoconduction of Phthalocyanine Complexes (I) / P. Day,
  R. J. P. Williams // The Journal of Chemical Physics. 1962. Aug. Vol. 37,
  no. 3. P. 567–570.

- 174. *Granovsky*, *A. A.* Firefly / A. A. Granovsky. Version 8. URL: www%20http: //classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html.
- 175. Yang, Y. Assessment of the "6-31+G\*\*+ LANL2D" mixed basis set coupled with density functional theory methods and the effective core potential: Prediction of heats of formation and ionization potentials for first-row-transition-metal complexes / Y. Yang, M. N. Weaver, K. M. Merz // Journal of Physical Chemistry A. — 2009. — Vol. 113, no. 36. — P. 9843–9851.
- Largent, R. J. Symmetrizer: Algorithmic determination of point groups in nearly symmetric molecules / R. J. Largent, W. F. Polik, J. R. Schmidt // Journal of Computational Chemistry. — 2012. — Vol. 33, no. 19. — P. 1637–1642.
- 177. Pilati, T. SYMMOL: a program to find the maximum symmetry group in an atom cluster, given a prefixed tolerance / T. Pilati, A. Forni // Journal of Applied Crystallography. — 1998. — Vol. 31, no. 3. — P. 503–504.
- 178. OBrien, M. C. M. Dynamic Jahn-Teller effect in an orbital triplet state coupled to both E<sub>g</sub> and T<sub>2g</sub> vibrations / M. C. M. OBrien // Pr. 1969. Vol. 187. P. 407–418.

# Список рисунков

1.1	Квантовая частица в кубическом боксе с непрозрачными	
	стенками (а) и ее спектр (б)	12
1.2	Квантовая частица в деформированном боксе (а) и спектр ее	
	состояний (б)	13
1.3	Основные случаи вырождения и разновидности ЯТ эффекта	16
1.4	Фуллерен С <sub>60</sub> – а и геометрия его каркаса – б	20
1.5	Диаграмма уровней МО для C <sub>60</sub> , посчитанных методом	
	Хюккеля [19]	21
1.6	Ряды подгрупп <i>I<sub>h</sub></i> [24]	22
1.7	Возможное расположение главных осей деформаций в $D_{3d}$ , $D_{5d}$ и	
	$D_{2h}$ ЯТ анионах $C_{60}^{n-}$ [38]	24
1.8	Снятие вырождения уровней в анионах C <sub>60</sub> <sup><i>n</i>-</sup>	26
1.9	Расчетные значения длин связей в анионах $C_{60}^{n-}$	29
1.10	Фуллереновые слои в кристаллах комплекса $C_{60}^{\bullet -} \cdot TMP^+ \cdot$	
	$C_6H_5CN (T = 120 \text{ K}) [A1] \dots \dots$	33
1.11	Фталоцианин [MPc] ( $C_{32}H_{16}N_8M$ ): а – незамещенный, М = $H_2$ , б –	
	замещенный фталоцианин, М = Sn	36
1.12	Плоские фталоцианины	37
1.13	Диаграмма уровней МО для различных [MPc], рассчитанных	
	методом DFT в работе [88]	38
1.14	Диаграмма МО дианионов M=Zn, Mg [88]	39
1.15	Упрощенная модель искажений макроцикла Рс [96]	40
1.16	Направления ЯТ деформаций в анионе [MgPc] <sup>•-</sup>	41
1.17	Изменения связей в ЯТ деформированном анионе $[V^{IV}OP]^{\bullet-}$	42
1.18	Четыре эквивалентных позиции внутренних атомов H в $[H_2Pc]$	45
1.19	Частота публикаций фталоцианиновых структур	47
1.20	Структура анионного комплекса [LiPc] <sup>-</sup> · TBA <sup>+</sup> · THF [75; 112]	48
2.1	Уширение дифракционных пятен	50
2.2	Кристаллы молекулярных комплексов на основе $C_{60}^{n-}$	51
2.3	Элементы гониометрической головки	52
2.4	Способы крепления кристалла на иглу гониометрической головки.	52

2.5	Расположение узлов дифрактометра Oxford Diffraction «Gemini R».	53
2.6	Устройство гониометра с к-геометрией	54
2.7	Охлаждение образца потоками азота в процессе съемки	55
2.8	Беспорядок в позициях молекулы дихлобензола C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> (a) и	
	катиона тетрабутиламмония ТВА <sup>+</sup> (б), римскими цифрами I и II	
	обозначены позиции разупорядоченных атомов	61
3.1	Распределения длин связей в анионах C <sub>60</sub> <sup><i>n</i>-</sup>	65
3.2	Типы деформаций в фуллерене	66
3.3	Ориентация каркаса $C_{60}^{n-}$	70
3.4	Развертка каркаса моноаниона 7 (слабо сжатый эллипсоид	
	вращения)	71
3.5	Реальная форма каркаса моноаниона 7	72
3.6	Развертка каркаса дианиона 23 (сильно вытянутый эллипсоид	
	вращения)	72
3.7	Реальная форма каркаса дианиона 23	73
3.8	Расположение НСМО орбиталей фуллерена из комплекса I	
	согласно расчетам по методу ЕНМ	78
3.9	Соотношения между $\Delta_1$ , $\Delta_2$ и $E_{\text{split}}$	79
3.10	Переход синглет-триплет в $C_{60}^{2-1}$	81
3.11	ЭПР спектры для кристаллов комплекса $C_{60}^{2-}$ · (PPN <sup>+</sup> ) <sub>2</sub> ·	
	$(C_6H_4Cl_2)_2$ ( <b>XXI</b> ) [A1]	82
3.12	Линейная зависимость характеристик сигнала 2 для кристаллов	
	комплекса $C_{60}^{2-}$ · (PPN <sup>+</sup> ) <sub>2</sub> · (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>XXI</b> ) в области	
	188 K–427 K [A1]	83
3.13	Длины $a, b, c$ осей эллипсоидов и энергии НСМО в $C_{60}^{n-}$	84
3.14	Величины $R_{\text{dist}}$ и $E_{\text{split}}$ , усредненные по группам однозарядовых	
	анионов $C_{60}^{n-}$ , $\langle E_{split} \rangle$ и $\langle R_{dist} \rangle$ – стандартные отклонения от	
	средних значений	85
3.15	Координация $C_{60}^{\bullet-}$ и [Ni-(C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup> ] в комплексе <b>XII</b>	87
4.1	Структура $[Cu^{II}Pc]^{\bullet-}$ , $(TBA^+)_2$ , $Br^-$ ( <b>XVII</b> )	93
4.2	Структуры комплексов с $[Pb^{II}Pc]^{\bullet-}$	94
4.3	Структуры комплексов с [Ti <sup>IV</sup> OPc] <sup>•-</sup>	95
4.4	Энергии ВЗМО и НСМО уровней плоского [МРс] [167]	97

4.5	Электронные спектры комплексов на основе $[Ti^{1v}OPc]^{n-}$ [A7] 99
4.6	Электронные спектры комплексов на основе $[H_2Pc]^{n-}$ [A3] 102
4.7	Расположение ВЗМО и двукратно вырожденных НСМО уровней
	металлофталоцинина [H <sub>2</sub> Pc] из комплекса XXII
4.8	Изменение формы и длин связей в газофазных
	металлофталоцианинах [Ti <sup>IV</sup> OPc], [Ti <sup>IV</sup> OPc] <sup><math>\bullet</math>-</sup> и [Ti <sup>IV</sup> OPc] <sup>2-</sup> 108
4.9	Диаграммы уровней МО Кона-Шэма для металлофталоцианинов
	$[Ti^{IV}OPc]^{n-}$ с оптимизированной геометрией
4.10	Векторная диаграмма атомных смещений в анионах
	фталоцианинов Ti <sup>IV</sup> O (длины векторов увеличены в 20 раз) 114
4.11	Переход синглет-триплет в [MPc] <sup>2-</sup>
4.12	Мольная магнитная восприимчивость для кристаллов комплекса
	$[\mathrm{Ti}^{\mathrm{IV}}\mathrm{OPc}]^{2-} \cdot (\mathrm{TBA}^{+})_{2} (\mathbf{V})  \dots  \dots  \dots  \dots  \dots  \dots  \dots  \dots  \dots  $
4.13	Эффективный магнитный момент и график обратной мольной
	восприимчивости для кристаллов комплекса
	$[V^{IV}OPc]^{2-} \cdot ((Bu)_3 MeP^+)_2 (IX) [A7] \dots \dots$
4.14	Величины деформаций в анионах $[Ti^{IV}OPc]^{n-}$ и $[V^{IV}OPc]^{n-}$ 123
4.15	Величины деформаций в зависимости от ионного радиуса М 124
4.16	Структура комплекса <b>XIX</b> [А3]
4.17	Длины связей в моноанионе $[Pb^{II}Pc]^{\bullet-}$ из комплекса <b>XIX</b>
A.1	Типы катионов, используемых при синтезе ион-радикальных
	комплексов
<b>B</b> .1	Карты ян-теллеровских деформаций $\langle u^{JT}(\theta, \varphi) \rangle$ анионов C <sub>60</sub> <sup><i>n</i>-</sup> .
	параметризованные в полярных координатах $\theta$ . $\varphi$ [35]
Г.1	Развертка каркаса моноаниона 12, сильное сжатие каркаса
	обусловлено координационная связь с противоионом
Г.2	Развертка каркаса моноаниона 10, вытянутый эллипсоид вращения 164
Г.3	Развертка каркаса дианиона 19, вытянутый эллипсоид вращения 164
Г.4	Развертка каркаса дианиона 21, вытянутый эллипсоид вращения 165
Г.5	Развертка каркаса дианиона 24, вытянутый эллипсоид вращения 165

# Список таблиц

Симметрия ЯТ конформаций анионов $C_{60}^{n-}$ [39]	25
Относительные объемы $\Delta V/V$ анионов ${ m C_{60}}^{n-}$ (значения	
увеличены в 10 <sup>3</sup> раз)	28
Влияние типа металлического атома М на геометрию макроцикла	
нейтрального [МРс] [98]	44
Ионные радиусы металлов [99]	44
Параметры гониометра	54
Типы связей-ограничений	60
Используемые в работе анионы $C_{60}^{n-}$	63
Длины связей в каркасах C <sub>60</sub> <sup><i>n</i>-</sup>	66
Параметры эллипсоида для анионов $C_{60}{}^{n-}$	68
Общие геометрические параметры аппроксимирующих	
эллипсоидов (значения увеличены в 10 <sup>3</sup> раз)	69
Параметры сферичности каркасов C <sub>60</sub> <sup><i>n</i>-</sup>	70
Энергии расщепленного НСМО $t_{1u}$ уровня в $C_{60}^{n-}$	79
$T'_{\text{split}}$ и $E'_{\text{split}}$ для некоторых комплексов с $C_{60}^{2-}$	83
Максимальные деформации $R_{\text{dist}}$ , энергии расщеплений $E_{\text{split}}, \Delta_1$ ,	
$\Delta_2$ и отклонения их от средних значений	85
Используемые в работе $[MPc]^{n-1}$	91
Характерные полосы поглощения комплексов $[MPc]^{n-}$	100
Энергии НСМО и величины расщеплений для [MPc] <sup><i>n</i>-</sup> по	
результатам ЕНМ расчетов	105
Величины $\operatorname{err}(C_2)$ , $\operatorname{err}(C_4)$ и значения $P$ макроциклов $[\operatorname{MPc}]^{n-}$	112
Длины $C - N_{\mu}$ связей в гетероциклах $[MPc]^{n-}$	115
Планарности $P$ и радиусы $r [MPc]^{n-1}$	120
Длины $l_s$ и $l_l$ связей в макроциклах [MPc] <sup><i>n</i>-</sup>	122
Средние значения $R_{\text{dist}}$ и $E_{\text{split}}$ для [MPc] <sup><math>n-1</math></sup>	122
	Симметрия ЯТ конформаций анионов $C_{60}^{n^-}$ [39]

23	Значения $z$ и $r$ для различных $C_{60}{}^{n-}$ . $n$ – заряд аниона, $S$ –
	спиновое состояние, $n_1, n_2, n_3$ – заселенности уровней, $g \le 1$ –
	константа, определяющая силу электрон-вибронных
	взаимодействий [35]
24	Структурные данные по комплексам с $C_{60}^{n-}$
25	Структурные данные по комплексам с $[MPc]^{n-}$

### Приложение А



Примеры молекул, используемых в синтезе монокристаллов

Рисунок А.1 — Типы катионов, используемых при синтезе ион-радикальных комплексов

$$\begin{split} 1 &- cryptand [2,2,2] Na^+, 2 - MDABCO^+, 3 - Me_3P^+, 4 - TBA^+, 5 - Bu_3MeP^+, \\ 6 &- TEA^+, 7 - C_6H_{14}, 8 - C_6H_4Cl_2, 9 - C_6H_5CN, 10 - C_6H_{14}, 11 - Me^{II}OEP, \\ 12 &- Cp_2Me, 13 - PPN^+, 14 - TPC^+, 15 - Me^{II} \cdot (Et_2DTC)_2 \end{split}$$

#### Приложение Б

#### Элементы топологии фуллеренов

#### Б.1 Теорема Эйлера и молекула C<sub>60</sub>

Количество вершин (В), ребер (Р) и граней (Г) любого выпуклого многогранника, согласно теореме Леонарда Эйлера связаны отношением:

$$B - P + \Gamma = 2 \tag{(5.1)}$$

Применим теорему, выраженную равенством Б.1, к молекуле фуллерена, которая состоит из p пятиугольников и h шестиугольников. Одно ребро молекулы полиэдра принадлежит двум многоугольникам, а одна вершина трем, следовательно:

$$\Gamma = p + h \tag{5.2}$$

$$2\mathbf{P} = 5p + 6h \tag{E.3}$$

$$3\mathbf{B} = 5p + 6h. \tag{E.4}$$

Подставив выражения Б.2, Б.3, Б.4 в Б.1, находим

$$6\left(\mathbf{B} - \mathbf{P} + \Gamma\right) = p \tag{(6.5)}$$

$$\begin{cases} p = 12\\ h = \frac{B}{2} - 10 \end{cases}$$
(5.6)

Уравнения Б.6 позволяют сделать три важных вывода:

- любой фуллерен должен содержать 12 пятиугольников, только в этом случае молекула будет замкнута;
- 2. количество атомов в молекуле всегда четное;
- наименьший фуллерен, построенный только из пятиугольников, имеет 20 атомов углерода.

# Б.2 Геометрические параметры фуллеренов

Диаметр молекулы фуллерена, выраженный через среднюю длину связи [45]:

$$D = \frac{5\sqrt{3}\langle l \rangle}{\pi} \cdot \sqrt{\frac{N}{20}},\tag{E.7}$$

где N – число атомов углерода в фуллерене,  $\langle l \rangle$  – средняя длина С–С связи. Для бакминстерфуллерена: n = 60,  $\langle l \rangle = 1.44$  Å  $\Rightarrow D = 6.88$  Å.

Площадь поверхности и объем фуллерена C<sub>60</sub>, определенные через длины связей в молекуле [143]:

$$S = 3l_{\mathbf{hp}}^2 \sqrt{5^2 + 10\sqrt{5}} + 5\sqrt{3} \left( l_{\mathbf{hh}}^2 + l_{\mathbf{hp}}^2 + 4l_{\mathbf{hh}} l_{\mathbf{hp}} \right)$$
(5.8)

$$V = \frac{5(3+\sqrt{5})}{12} \left(2l_{\mathbf{hp}} + l_{\mathbf{hh}}\right)^3 - \frac{5+\sqrt{5}}{2}l_{\mathbf{hp}}^3$$
(Б.9)

#### Приложение В

### Полуклассическая теория ДЭЯТ в анионах C<sub>60</sub><sup>*n*-</sup>

## В.1 Параметризация ян-теллеровских деформаций в сферическом анионе фуллерена

Полуклассическое рассмотрение электрон-вибронных взаимодействий в заряженных фуллеренах было предложено в работах [35; 178]. Ауэрбах (Auerbach) и соавторы привели точное выражение для ян-теллеровских деформаций  $\langle u^{JT}(\theta, \varphi) \rangle$ , сообщающих минимум адиабатическому потенциалу системы [35]:

$$\langle u^{\rm JT}(\theta,\varphi)\rangle = \frac{z}{2} \left(3\cos^2\theta - 1\right) + \frac{r\sqrt{3}}{2}\sin^2\theta\cos 2\varphi,$$
 (B.1)

где  $\theta$ ,  $\varphi$  – зенитный и азимутальный углы, z, r – параметры, зависящие от конфигурации рассматриваемой системы. Значения z, r для анионов различного заряда и спинового состояния указаны в таблице 23.

Таблица 23 — Значения z и r для различных  $C_{60}^{n-}$ . n – заряд аниона, S – спиновое состояние,  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$  – заселенности уровней,  $g \le 1$  – константа, определяющая силу электрон-вибронных взаимодействий [35]

n	0	1	-	2	3		2	1	5	6
S	0	1/2	0	1	1/2	3/2	0	1	1/2	0
z	0	g	2g	-g	3/2g	0	-2g	g	-g	0
r	0	0	0	0	$\sqrt{3}/2g$	0	0	0	0	0
$n_1$	0	0	0	1	1	1	2	1	2	2
$n_2$	0	0	0	1	0	1	2	1	2	2
$n_3$	0	1	2	0	2	1	0	2	1	2

## В.2 Формы ян-теллеровских анионов фуллерена

Полярные карты деформаций  $\langle u^{\rm JT}(\theta,\varphi)\rangle$ относительно сферической поверхности изображены на рисунках В.1.



Рисунок В.1 — Карты ян-теллеровских деформаций  $\langle u^{\rm JT}(\theta,\varphi) \rangle$  анионов C<sub>60</sub><sup>*n*-</sup>, параметризованные в полярных координатах  $\theta, \varphi$  [35]



Продолжение рисунка В.1

### Приложение Г

### Карты деформации некоторых анионов C<sub>60</sub><sup>*n*-</sup>

На рисунках ниже представлены развертки каркасов и карты деформаций некоторых  $C_{60}^{n-}$  в полярных координатах  $\theta$ ,  $\varphi$ . Карты деформаций построены по функции отклонения позиций атомов фуллерена от поверхности «усредненной» сферы —  $\Delta r$  (см. пояснения в пункте 3.2 на странице 70). Значения  $\Delta r$  приведены на цветной шкале справа от каждого рисунка и, для наглядности, увеличены в  $10^3$  раз.



Рисунок Г.1 — Развертка каркаса моноаниона 12, сильное сжатие каркаса обусловлено координационная связь с противоионом



Рисунок Г.2 — Развертка каркаса моноаниона 10, вытянутый эллипсоид вращения



Рисунок Г.3 — Развертка каркаса дианиона 19, вытянутый эллипсоид вращения



Рисунок Г.4 — Развертка каркаса дианиона 21, вытянутый эллипсоид вращения



Рисунок Г.5 — Развертка каркаса дианиона 24, вытянутый эллипсоид вращения

## Приложение Д

# Оригинальные структурные данные для кристаллов фуллеренсодержащих комплексов

Комплекс	IX	X	XIV	XXI
Пр. группа	$P2_{1}/c$	C2/c	C2/c	$P2_{1}/c$
Z	4	4	4	2
<i>a</i> , Å	10.3941(5)	10.2711(5)	29.656(3)	11.9324(4)
<i>b</i> , Å	19.4479(10)	39.2279(18)	13.5007(9)	23.1418(8)
<i>c</i> , Å	19.9677(9)	20.6979(11)	14.8007(15)	17.7613(6)
$\alpha$ , °	90	90	90	90
eta, °	91.960(4)	100.241(5)	113.549(12)	99.424(3)
$\gamma$ , °	90	90	90	90
$V, Å^3$	4034.0(3)	8206.6(7)	5432.343	4838.4(3)
<i>Т</i> , К	119.9	100	90	100
$D_{\rm calc}, {\rm \Gamma}/{ m cm}^3$	1.569	1.514	1.557	1.436
$\mu$ , mm $^{-1}$	0.092	0.479	0.28	0.252
F(000)	1948	3820	2616	2148
$2 heta_{ m max}$ , °	60.42	54.2	55.78	65.08
$N_{ m c.r.}$ a	40488	31494	21952	74532
$N_{ m u.r.}$ б	10757	8950	6429	16545
$N_{ m p}{}^{ m B}$	1605	600	745	878
$R_{int}$	0.0271	0.0372	0.0343	0.0363
$R_1$	0.0451	0.0328	0.0588	0.0489
th.ex. <sup>r</sup>	$I > 2\sigma(I)$	$I>2\sigma(I)$	$I>2\sigma(I)$	$I > 2\sigma(I)$
GooF	1.033	1.065	1.053	1.049

Таблица 24 — Структурные данные по комплексам с  $C_{60}^{n-}$ 

<sup>а</sup> Общее число измеренных рефлексов.

б Число измеренных независимых отражений.

<sup>в</sup> Число уточняемых параметров.

<sup>г</sup> Threshold expression — критерий значимости рефлексов.

## Приложение Е

# Оригинальные структурные данные для кристаллов фталоцианинсодержащих комплексов

Таблица 25 — Структурные данные по комплексам с  $[MPc]^{n-}$ 

Комплекс	II	III	IV	V
Пр. группа	$P2_{1}/c$	$P2_{1}/n$	$P2_{1}/n$	$P2_{1}/c$
Z	4	4	4	4
<i>a</i> , Å	12.2598(3)	13.4984(3)	15.5190(10)	11.8566(9)
<i>b</i> , Å	13.0625(3)	24.7177(5)	15.4420(10)	27.465(2)
<i>c</i> , Å	24.9586(5)	13.8468(3)	17.3610(10)	18.2737(14)
$\alpha$ , °	90	90	90	90
eta, °	100.546(2)	98.086(2)	91.285(9)	98.2470(10)
$\gamma$ , °	90	90	90	90
$V, Å^3$	3929.44(16)	4574.04(17)	4159.4(4)	5889.1(8)
Τ, Κ	100	150	152	150
$D_{\rm calc},\Gamma/{ m cm}^3$	1.426	1.391	1.301	1.197
$\mu$ , mm $^{-1}$	0.404	0.244	0.255	0.196
F(000)	1732	1996	1716	2288
$2\theta_{\max}, \circ$	63.216	58.108	59.598	58.666
$N_{ m c.r.}$ <sup>a</sup>	37555	45629	41252	49823
$N_{ m u.r.}$ <sup>б</sup>	11886	11107	10561	14623
$N_{ m p}$ в	581	640	532	753
$R_{int}$	0.0244	0.0919	0.0581	0.0581
$R_1$	0.0469	0.0455	0.0743	0.0658
th.ex. <sup>r</sup>	$I > 2\sigma(I)$	$I > 2\sigma(I)$	$I > 2\sigma(I)$	$I > 2\sigma(I)$
GooF	1.051	0.733	1.051	1.004

<sup>а</sup> Общее число измеренных рефлексов.

б Число измеренных независимых отражений.

<sup>в</sup> Число уточняемых параметров.

<sup>г</sup> Threshold expression — критерий значимости рефлексов.

Продолжение таблицы 2	25

Комплекс	VII	VIII	IX	XII
Пр. группа	$P2_{1}/n$	$P2_{1}/c$	$I4_1/a$	$Pca2_1$
Z	4	4	16	8
a, Å	15.4421(9)	12.7645(1)	25.6093(4)	38.6425(13)
<i>b</i> , Å	15.4430(9)	14.9025(2)	25.6093(4)	12.2103(4)
<i>c</i> , Å	17.4277(10)	27.6673(3)	33.3211(8)	18.3417(6)
<i>α</i> , °	90	90	90	90
eta, °	91.1690(10)	91.8740(10)	90	90
$\gamma$ , °	90	90	90	90
$V, Å^3$	4155.2(4)	5260.14(10)	21853.2(9)	8654.3(5)
Т, К	150	120	150	150
$D_{\rm calc}, \Gamma/{ m cm}^3$	1.314	1.422	1.233	1.394
$\mu$ , mm $^{-1}$	0.288	0.363	0.287	0.758
F(000)	1736	2344	8656	3704
$2\theta_{\max}, \circ$	58.694	56.56	57.96	52.742
$N_{ m c.r.}$	32706	61062	28565	25048
$N_{ m u.r.}$	10503	12730	12229	14323
$N_{ m p}$	532	694	641	1072
$R_{int}$	0.054	0.0253	0.0535	0.053
$R_1$	0.057	0.037	0.0561	0.0682
th.ex.	$I > 2\sigma(I)$	$I>2\sigma(I)$	$I > 2\sigma(I)$	$I>2\sigma(I)$
GooF	1.026	1.022	1.016	1.015

Продолжение таблицы 25

Комплекс	XIII	XVI	XVII	XIX
Пр. группа	$P2_1$	$P\bar{1}$	$P2_{1}/c$	P4/n
Z	2	2	1	2
<i>a</i> , Å	16.2450(2)	12.5241(8)	11.53010(10)	13.8871(4)
<i>b</i> , Å	17.3110(2)	12.6333(10)	18.2543(2)	13.8871(4)
<i>c</i> , Å	24.7900(3)	19.1273(10)	14.9940(2)	15.3186(6)
$\alpha$ , °	90	81.244(5)	90	90
eta, °	99.3130(5)	72.634(5)	109.9790(10)	90
$\gamma, °$	90	64.528(7)	90	90
$V, Å^3$	6879.48(14)	2606.6(3)	2965.92(6)	2954.2(2)
$T, \mathbf{K}$	150	120	150	150
$D_{\rm calc}, \Gamma/{ m cm}^3$	1.269	1.43	1.278	1.444
$\mu$ , mm $^{-1}$	1.038	0.592	1.09	3.58
F(000)	2764	1168	1212	1318
$2\theta_{\max}, \circ$	57.398	58.178	58.504	56.82
$N_{ m c.r.}$	40248	21481	23441	52857
$N_{ m u.r.}$	28948	11830	7338	3688
$N_{\mathrm{p}}$	1504	688	346	199
$R_{int}$	0.0268	0.045	0.0221	0.0398
$R_1$	0.0639	0.057	0.0363	0.0227
th.ex.	$I > 2\sigma(I)$	$I>2\sigma(I)$	$I > 2\sigma(I)$	$I > 2\sigma(I)$
GooF	1.104	1.021	1.014	1.097

Продолжение таблицы 25

Комплекс	XX	XXII	XXIII	XXVI
Пр. группа	$P2_{1}/c$	$P4_{2}/n$	Pc	$P2_{1}/c$
Z	4	4	2	2
<i>a</i> , Å	12.73638(18)	20.3813(2)	11.5108(2)	11.5303(6)
<i>b</i> , Å	30.5287(4)	20.3813(2)	18.2166(3)	18.2384(8)
<i>c</i> , Å	14.2894(2)	13.02020(10)	15.0268(3)	15.0296(7)
<i>α</i> , °	90	90	90	90
<i>β</i> , °	109.2322(16)	90	109.4770(10)	110.226(3)
$\gamma$ , °	90	90	90	90
$V, Å^3$	5246.00(13)	5408.56(11)	2970.62(9)	2965.7(3)
Т, К	150	150	250	150
$D_{\rm calc},\Gamma/{ m cm}^3$	1.603	1.188	1.207	1.272
$\mu$ , mm $^{-1}$	3.389	0.805	0.74	1.049
F(000)	2548	2060	1158	1210
$2 heta_{\max}, \circ$	52.744	55.752	55.918	58.082
N <sub>c.r.</sub>	47083	48356	24304	18869
N <sub>u.r.</sub>	10687	6451	10923	7244
$N_{\mathrm{p}}$	1084	307	693	365
$R_{int}$	0.0208	0.053	0.0238	0.0849
$R_1$	0.0217	0.0391	0.0381	0.0663
th.ex.	$I > 2\sigma(I)$	$I > 2\sigma(I)$	$I > 2\sigma(I)$	$I > 2\sigma(I)$
GooF	1.031	1.077	1.043	0.958