
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»

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Черноголовка — 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт физики твердого тела Российской академии наук

Научный руководитель: доктор физико-математических наук
Шibaева Римма Павловна

Официальные оппоненты: **Цирельсон Владимир Григорьевич,**
доктор физико-математических наук, профессор,
Федеральное государственное бюджетное образова-
тельное учреждение высшего образования «Россий-
ский химико-технологический университет имени
Д.И. Менделеева»,
Зав. кафедрой

Словохотов Юрий Леонидович,
доктор химических наук,
Федеральное государственное бюджетное учрежде-
ние науки Институт проблем управления имени
В.А. Трапезникова Российской академии наук,
ведущий научный сотрудник

Ведущая организация: Национальный исследовательский Нижегородский
государственный университет им. Н.И. Лобачевско-
го

Защита состоится «___» _____ 20___ г. в ___ : ___ на заседании диссертационного совета Д.002.100.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физики твердого тела Российской академии наук по адресу: 142432, г. Черноголовка, Московская область, ул. Академика Осипьяна, д. 2.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФТТ РАН и на сайте диссертационного совета по адресу: <http://www.issp.ac.ru/main/dis-council.html>.

Автореферат разослан «___» _____ 20___ года.

Ученый секретарь

диссертационного совета _____

Д.002.100.01, д-р физ.-мат. наук

Зверев В.Н.

Общая характеристика работы

Актуальность темы. 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 C₆₀. Ян-теллеровские эффекты, полузаполненность зон, изначальная вырожденность электронных уровней во многом определяют физику материалов на основе Pc и C₆₀.

Фталоцианины — синтетические аналоги порфиринов, открытые в начале прошлого столетия. Термическая и химическая стабильность Pc (фталоцианины деконволируют на воздухе при нагреве свыше 400 °С–500 °С), 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 М 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 $(3 [MPC])^+ \cdot I_3^-$, где $M = Ni, H_2, Cu$ удалось получить высокие значения $\sigma = 10^4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [1]. Проводимость *n*-типа можно ожидать в анионных фталоцианиновых комплексах. В настоящий момент хорошо изучены допированные комплексы вида $A_n \cdot [MPC]^{n-}$, где А – атом металла. Известно, что проводимость тонких пленок на их основе варьируется от степени допирования от $10^{-10} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ до $2 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [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_{60} . Молекулы C_{60} состоят только из атомов углерода и, в отличие от фталоцианинов, являются трехмерными π -акцепторами. Большие размеры ($R_{vdW} \sim 10 \text{ \AA}$), высокая симметрия и вырожденность в электронной структуре выделяют C_{60} 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 К до 40 К. Комплексы фуллерена C_{60} с донором электронов TDAE (tetrakis(dimethylamino)ethylene) — ярчайший пример органического ферромагнетика с температурой Кюри $T_C = 16 \text{ К}$ [4].

Со временем стало ясно, что для полного понимания явлений проводимости и магнетизма необходим учет индивидуальных особенностей анионов. В частности, ферромагнетизм в комплексах $C_{60}^{\bullet-} \cdot TDAE^+$ объяснен Ян-Теллеровскими искажениями фуллереновых каркасов, возникающими в следствие переноса заряда от TDAE к C_{60} (СТТТ 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 ян-теллеровского 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 Δ_0 может увеличиться до 1000 раз по сравнению с предсказываемой БКШ, что объясняет большие $k_B T_c \sim \Delta_0$ в допированных 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 (НСМО), вырождены трехкратно в икосаэдрическом фуллерене и двукратно в незамещенном фталоцианине Pc . В общем виде теорема говорит только о неустойчивости 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_{60}^{n-} и фталоцианинов $[MPC]^{n-}$. Проанализировать и систематизировать полученные структурные данные.

- Изучить молекулярное строение каркасов C_{60}^{n-} и макроциклов $[MPC]^{n-}$ 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 анион-радикальных 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 $[MPC]^{n-}$ ($n = 0, 1, 2$) 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 (Чер-

ноголовка), 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 дианионов C_{60}^{n-} и $[MPC]^{n-}$, где $M=Cu^{II}$, $Ti^{IV}O$, $V^{IV}O$, Sn^{II} , Ni^{II} , Pb^{II} , H_2 . Проведен детальный кристаллохимический анализ полученного структурного материала. Экспериментальные данные, удовлетворяющие критериям точности, были дополнены литературными и использованы для последующего анализа молекулярного строения 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 ян-теллеровским 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 $C-N_{ii}-C$, где наблюдается разделение связей на группы длинных и коротких. Показано, как детали строения $[MPC]^{n-}$ 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_{60}^{2-} . Показано, как оптические и маг-

нитные свойства кристаллов комплексов с $[MPC]^{n-}$ 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); «X 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 European 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, четырех глав, заключения и приложения. Полный объем диссертации _____ страниц текста с _____ рисунками и _____ таблицами. Список литературы содержит _____ наименований.

Содержание работы

Во введении обосновывается актуальность исследований, проводимых в рамках данной диссертационной работы, формулируется цель, ставятся задачи работы. Сформулированы научная новизна и практическая значимость результатов. Приведены списки конференций, на которых были доложены результаты работы, и публикаций автора по теме исследований. Описан личный вклад автора и структура диссертации.

Первая глава содержит литературный обзор по тематике исследования. В ней изложены краткие теоретические сведения об эффекте Яна-Теллера (ЯТ), разобраны основные типы ЯТ взаимодействий и особенности экспериментального наблюдения ЯТ деформаций анионов C_{60}^{n-} и $[MPC]^{n-}$ в кристаллах металлоорганических комплексов. Простому ЯТ эффекту подвержены в равной степени как $[MPC]$, так и C_{60} . Высокий порядок симметрии нейтральных фталоцианиновых (точечные группы D_{4h} или C_{4v}) и фуллереновых молекул (точечная группа I_h) обуславливает сильное вырождение их электронных подсистем. Граничные низшие свободные молекулярные орбитали (НСМО), вырождены трехкратно в I_h фуллерене C_{60} и двукратно во фталоцианине $[MPC]$ с осью C_4 . При заряде молекулы вырожденные уровни заселяются дополнительными электронами, включаются ЯТ взаимодействия: молекулярный каркас деформируется и вырождение снимается — образуется ЯТ анион. В большинстве кристаллов комплексов ЯТ взаимодействия носят динамический характер и должны быть стабилизированы для успешного наблюдения методами рентгеноструктурного анализа (РСА). Стабилизировать ЯТ анион в одной из конформаций можно, поместив его в слабое низкосимметричное кристаллическое поле и понизив температуру образца. Перечисленные требования определили основную экспериментальную методику работы — низкотемпературный РСА на монокристаллах анионных комплексов.

Вторая глава является методической, в которой подробно описана основная экспериментальная методика. В первой части главы изложена методика низкотемпературного рентгеноструктурного эксперимента. Во второй части главы кратко перечислены проблемы, с которыми пришлось столкнуться на этапе определения структуры металлоорганических анионных комплексов и способы их решения. Все дифракционные исследования образцов анионных комплексов выполнялись на лабораторном дифрактометре Oxford

Diffraction «Gemini R» с четырехкружным гониометром. Температурный контроль осуществлялся криогенной приставкой продувного типа Cryojet от Oxford Instruments. Первоначальная обработка рентгенограмм, решение и уточнение структур было выполнено в специализированных программах — CrysAlis, SHELX, Olex2, Sir2014. Полный список структур оригинальных комплексов с описанием структурных параметров можно найти в приложении.

Третья глава посвящена исследованию изучению ЯТ эффекта в анионах фуллерена. Для анализа геометрических и энергических характеристик C_{60}^{n-} были отобраны 26 структур комплексов: 5 с нейтральными C_{60} , 7 с моноанионами, 12 с дианионами и 2 структуры, содержащие высшие анионы C_{60}^{3-} и C_{60}^{5-} . Структура попадала в список, если удовлетворяла следующим критериям: она должна быть получена на основе качественного низкотемпературного эксперимента с низким R_{int} , характеризоваться минимальной ошибкой определения длины C–C связи и низкими значениями факторов расходимости R_1 , wR_1 . Приоритет отдавался структурам, в которых ян-теллеровский анион C_{60}^{n-} изолирован от остальных компонент комплекса и находится в низкосимметричном окружении. Более подробно с критериями отбора можно ознакомиться в первой части главы. Полный список структур с указанием состава комплексов приведен в таблице 1. Структуры четырех новых комплексов – **IX, X, XIV, XXI** были отобраны из полученных автором. Монокристаллы этих комплексов синтезировались методом медленной диффузии гексана (C_6H_6) в маточный раствор в группе Конарева Д.В. в Институте проблем химической физики РАН. Остальные структурные данные взяты из кембриджской базы данных (CSD) [8].

Вторая часть третьей главы посвящена анализу геометрических искажений в каркасах C_{60}^{n-} . Форма каркаса каждого ЯТ аниона была тщательно проанализирована, начиная от распределения длин связей и заканчивая деталями атомных смещениями. Была введена классификация типов деформаций, основанная на форме аппроксимирующего эллипсоида вращения — сфероида. Такая классификация дает деформациям ясную физическую интерпретацию. Например, если геометрия каркаса C_{60}^{n-} описывается сплюснутым сфероидом, то можно говорить об одноосном сжатии аниона. Поверхность неискаженного икосаэдрического фуллерена хорошо аппроксимируется сферой. В рамках данной классификации было экспериментально установлено, что ЯТ C_{60}^{2-} в кристал-

Таблица 1 — Комплексы с анионами C_{60}^{n-} и $[MPC]^{n-}$, используемые в работе

n	Комплекс	Состав комплекса	CCDC	n	Комплекс	Состав комплекса	CCDC
0	I	$C_{60} \cdot (C_{21}H_{12}Br_3N_3O_3)_3$	297690	0	I	$[Ti^{IV}OPc]$	1111769
0	II	$C_{60} \cdot (C_9Cl_9N)$	277876	1	II	$[Ti^{IV}OPc]^{•-} \cdot TEA^+ \cdot C_6H_4Cl_2$	1013630
0	III	$C_{60} \cdot Pt^{II}(OEP) \cdot 2(C_6H_6)$	198536	1	III	$[Ti^{IV}OPc]^{•-} \cdot MDABCO^+ \cdot TPC$	1581410
0	IV	$C_{60} \cdot (C_{18}H_{30})$	625361	1	IV	$[Ti^{IV}OPc]^{•-} \cdot TBA^+$	1013629
0	V	$C_{60} \cdot \{Hg^{II}(Et_2DTC)\}_2$	638243	2	V	$[Ti^{IV}OPc]^{2-} \cdot (TBA^+)_2$	1588565
1	VI	$C_{60}^{•-} \cdot [CrMes_2]^+$	247982	0	VI	$[V^{IV}OPc]$	1017243
1	VII	$C_{60}^{•-} \cdot (TDAE^{•+})$	133543	1	VII	$[V^{IV}OPc]^{•-} \cdot TBA^+$	1013632
1	VIII	$C_{60}^{•-} \cdot [Au_7(PPh_3)_7]^+ \cdot THF$	668368	1	VIII	$[V^{IV}OPc]^{•-} \cdot$ группа[2,2,2] $[Na^+ \cdot C_6H_4Cl_2$	1528926
1	IX	$C_{60}^{•-} \cdot TMP^+ \cdot C_6H_5CN$	913057	2	IX	$[V^{IV}OPc]^{2-} \cdot (Bu_3MeP^+)_2$	1588570
1	X	$C_{60}^{•-} \cdot Co(DPPE)_2 \cdot 2(C_6H_4Cl_2)$	805414	0	X	$[Sn^{II}Pc]$	218603
1	XI	$C_{60}^{•-} \cdot 2(MDABCO^+)_2 \cdot Mn^{II}TPP \cdot 4(C_6H_4Cl_2) \cdot 2(C_6H_5CN)$	610970	1	XI	$[Sn^{II}Pc]^{•-}$	1260788
1	XII	$C_{60}^{•-} \cdot [Ni-(C_5Me_5)_2]^+ \cdot CS_2$	1311345	1	XII	$[Sn^{II}Pc]^{•-} \cdot TEA^+ \cdot 1.5 C_6H_4Cl_2$	1013628
2	XIII	$C_{60}^{2-} \cdot [Co^{2+}(NH_3)_6] \cdot 6NH_3$	157771	1	XIII	$[Sn^{II}Pc]^{•-} \cdot (TBA^+)_2 \cdot Br^- \cdot$ $0.5C_6H_4Cl_2 \cdot 0.5C_6H_{14}$	1013627
2	XIV	$C_{60}^{2-} \cdot (TMP^+)_2 \cdot (C_6H_4Cl_2)_2$	894604	0	XIV	$[Cu^{II}Pc]$	219250
2	XV	$C_{60}^{2-} \cdot [Mn^{2+}(NH_3)_6] \cdot 6NH_3$	105437	1	XV	$[Cu^{II}Pc]^{•-} \cdot$	1133493
2	XVI	$C_{60}^{2-} \cdot [Ni^{2+}(NH_3)_6] \cdot 6NH_3$	117842	1	XVI	группа[2,2,2] $[Na^+ \cdot C_6H_4Cl_2$	1528923
2	XVII	$C_{60}^{2-} \cdot \{Ru^{2+}(BPY)_3\} \cdot (C_6H_5CN)_2 \cdot (C_7H_8)_2$	840190	1	XVII	$[Cu^{II}Pc]^{•-} \cdot (TBA^+)_2 \cdot Br^-$	1013622
2	XVIII	$C_{60}^{2-} \cdot \{(Cd^{2+}) \cdot (NH_3)_6\} \cdot (NH_3)_3$	105438	0	XVIII	$[Pb^{II}Pc]$	1229292
2	XIX	$C_{60}^{2-} \cdot (BTMA^+)_2 \cdot (NH_3)_3$	1216854	1	XIX	$[Pb^{II}Pc]^{•-} \cdot (TBA^+)_2 \cdot Br^-$	1013625
2	XX	$C_{60}^{2-} \cdot [Cs(crypt[2,2,2])]_2 \cdot (C_6H_{12})_2 \cdot (C_3H_7NO)_2 \cdot (C_4H_8O)_2$	249897	1	XX	$[Pb^{II}Pc]^{•-} \cdot$ группа[2,2,2] $[Na^+ \cdot C_6H_4Cl_2$	1528924
2	XXI	$C_{60}^{2-} \cdot (PPN^+)_2 \cdot (C_6H_4Cl_2)_2$	894603	0	XXI	$[H_2Pc]$	130922
2	XXII	$C_{60}^{2-} \cdot [Rb(crypt[2,2,2])]_2 \cdot (C_6H_{12})_2$	249896	1	XXII	$[H_2Pc]^{•-} \cdot (TPrA^+)_2 \cdot Br^-$	1013631
2	XXIII	$C_{60}^{2-} \cdot [PPN^+]_2$	1293016	1	XXIII	$[H_2Pc]^{•-} \cdot (TBA^+)_2 \cdot Br^-$	1013623
3	XXIV	$C_{60}^{3-} \cdot Li_3(NH_3)_6$	1254936	0	XXIV	$[Ni^{II}Pc]$	1220445
5	XXV	$C_{60}^{5-} \cdot Li_5(NH_3)_6$	1254939	1	XXV	$[Ni^{II}Pc]^{•-} \cdot (TBA^+)_2 \cdot Br^-$	991814
				1	XXVI	$[Ni^{II}Pc]^{•-} \cdot (TBA^+)_2 \cdot Br^-$	1013624

лах склонны деформироваться по типу одноосно сильно вытянутого сфероида. Метод аппроксимации хорошо подходит для общей количественной оценки степени искажения аниона, однако, не дает полного описания деформированного каркаса C_{60}^{n-} . Точно описать деформации ян-теллеровского аниона можно, лишь проанализировав смещения каждого атома по деформационным картам. Карта деформаций представляет собой некоторую сглаженную поверхность, построенную в полярных координатах θ, φ на основе функции $\Delta r(\theta, \varphi) = r_j - r_0$, где r_j – расстояние от центра координат до j -го атома, r_0 – средний радиус аниона фуллерена. Такие поверхности были построены и проанализированы для всех изучаемых C_{60}^{n-} из таблицы 1. Было обнаружено, что форма их каркасов дианионов C_{60}^{2-} не является полностью эллипсоидальной. Вокруг каркаса C_{60}^{2-}

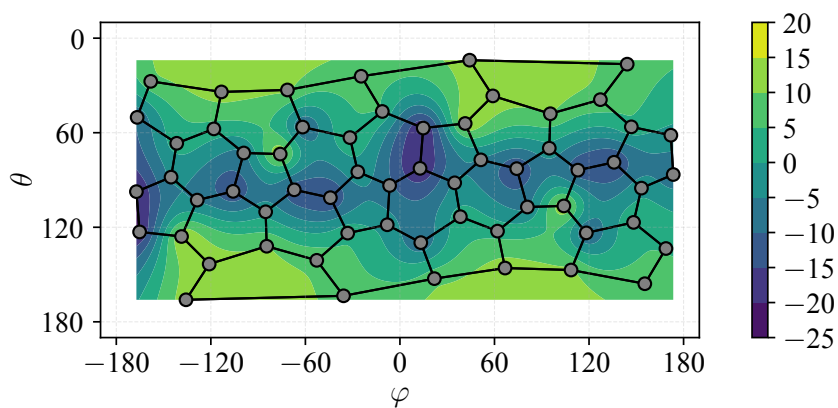


Рисунок 1 — Развертка каркаса C_{60}^{2-} из комплекса XXII

сосредоточена узкая экваториальная область сжатия, которая отчетлива видна на деформационных картах. Пример характерной для C_{60}^{2-} деформационной карты представлен на рисунке 1. Подобные карты, в той или иной мере, присущи всем сигарообразным дианионам с высокой степенью искажения каркаса.

В третьей части главы кратко описан подход к анализу электронного строения ян-теллеровских C_{60}^{n-} и обсуждаются результаты квантово-химических расчетов молекулярных орбиталей (МО) анионов. В данной работе для расчета МО и энергий расщепления НСМО фуллеренов использовался расширенный метод Хюккеля (ЕНМ) без оптимизации геометрии каркаса. Метод ЕНМ, с одной стороны, позволяет за приемлемое время рассчитывать системы с большим количеством атомов; с другой — дает хорошее описание электронной конфигурации молекул, состоящих из близких по электроотрицательности атомов.

Четвертая часть главы посвящена изучению магнитных свойств C_{60}^{2-} в составе анионных комплексов. Важной особенностью дианионных комплексов является возможность экспериментально измерить энергии расщепления НСМО C_{60}^{2-} как разницу в энергиях синглетного и триплетного состояний — см. рисунок 2г. Для этого, на большинстве полученных комплексов была проведена серия мультитемпературных ЭПР измерений. Все они демонстрируют похожие спектры и магнитные характеристики. Типичный спектр дианионного комплекса при комнатной температуре (рисунок 2б) раскладывается на два сигнала: узкий сигнал слабой интенсивности **1** и широкий сигнал **2**, интенсивность которого зависит от температуры. Сигнал **1** связан с присутствием парамагнитных примесей-окислов фуллеренов (рисунок 2а). Интенсивность сигнала **2** плавно убывает при охлаждении до азотных температур, при этом, график зависимости $\ln(I \cdot T)$ от $1/T$ практически линеен и позволяет определить величину E'_{split} (диаграмма 2г) по углу наклона аппроксимирующей прямой. Получен-

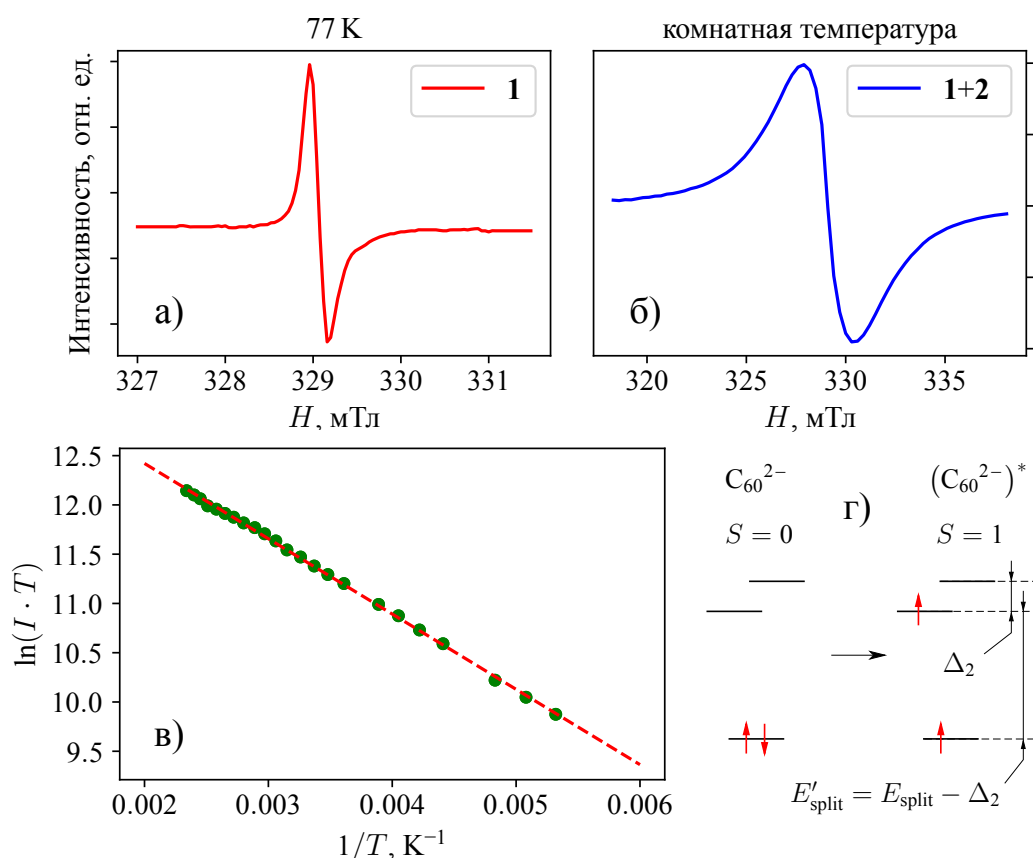


Рисунок 2 — Температурные ЭПР характеристики кристаллов фуллеренового комплекса XXI в области температур 188 К–427 К [A1]

ные таким образом значения E'_{split} одинаковы для всех изучаемых комплексов с C_{60}^{2-} и составляю около 0.06 эВ–0.07 эВ.

В пятой части приводится подробное обсуждение экспериментальных результатов исследования и их сравнение с теорией, отдельно рассматриваются некоторые частные случаи сильно и слабо деформированных ян-теллеровских анионов фуллерена.

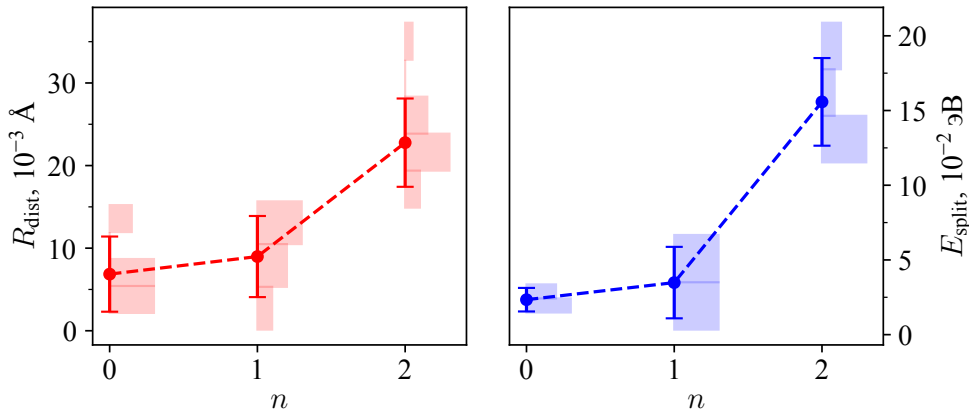


Рисунок 3 — Величины R_{dist} и E_{split} , усредненные по группам однозарядовых анионов C_{60}^{n-} , $\langle E_{\text{split}} \rangle$ и $\langle R_{\text{dist}} \rangle$ – стандартные отклонения от средних значений

Нейтральные фуллерены

Незаряженный фуллерен не подвержен ян-теллеровским деформациям, в силу отсутствия электронного вырождения в подсистеме НСМО. Поэтому, любые геометрические отклонения формы C_{60} в кристалле будут напрямую связаны с несимметричными межмолекулярными взаимодействиями.

Гистограммы на рисунке 3 показывают изменение средних значений R_{dist} и ЕНМ энергии E_{split} при увеличении заряда аниона n для C_{60} , $\text{C}_{60}^{\bullet-}$ и C_{60}^{2-} . По гистограммам видно, что каркасы незаряженных фуллеренов практически не искажены и слабо отклоняются от икосаэдрической симметрии, о чем говорят самые низкие для C_{60}^{n-} значения $R_{\text{dist}} \approx 7 \times 10^{-3} \text{ \AA}$. Следовательно, силы внешнего молекулярного окружения не достаточно для существенного деформирования молекулярного каркаса. Поэтому электронная структура C_{60} в кристалле очень близка к структуре газофазного икосаэдрического фуллерена и характеризуется небольшими энергиями расщепления E_{split} всего $3.12 \times 10^{-2} \text{ эВ}$.

Моноанионы $C_{60}^{\bullet-}$

Остовы моноанионов также слабо деформированы с $R_{\text{dist}} = 9.0 \times 10^{-3} \text{ \AA}$, а расщепление НСМО у $C_{60}^{\bullet-}$ ($E_{\text{split}} = 3.48 \times 10^{-2} \text{ эВ}$) сравнимо с расщеплением у нейтрального фуллерена. Малость деформаций и небольшая выборка не позволяют однозначно определить тип искажения моноанионов в кристаллах. Большая часть моноанионов из семи представленных, испытывают деформации одноосного растяжения, остовы остальных $C_{60}^{\bullet-}$ имеют формы слабо сжатых эллипсоидов.

Дианионы C_{60}^{2-}

Каркасы всех C_{60}^{2-} сильно деформированы. Абсолютная величина деформации R_{dist} равна $21.8 \times 10^{-3} \text{ \AA}$, что в 2.2 раза больше R_{dist} моноанионов. В остовах дианионов наблюдается большая неоднородность по связям, а средние значения длин одинарных и двойных связей имеют относительно близкие значения: 1.446 \AA и 1.397 \AA . Перераспределение длин связей вызвано вытягиванием полюсов и сильным сжатием экваториальных областей каркаса C_{60}^{2-} . Совокупность деформированных областей формирует одноосное искажение, немного отличное от эллипсоидального. Детали формы ЯТ дианионов подробно обсуждались в пункте, посвященном анализу геометрии фуллереновых каркасов.

Среди набора C_{60}^{n-} в дианионах обнаружены самые большие значения $E_{\text{split}} = 14.57 \times 10^{-2} \text{ эВ}$ и $\Delta_2 = 4.68 \times 10^{-2} \text{ эВ}$. 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 реализуются низкоспиновые состояния C_{60}^{2-} . Экспериментально значимой особенностью ЯТ дианионов является их способность к термоактивационным синглет-триплетным переходам. Благодаря ей, оказалось возможным измерить ширину энергетической щели E'_{split} методами EPR. Рассчитанные ЕНМ E_{split} анионов качественно соотносятся с экспериментально измеренными, однако выше последних приблизительно в 2 раза. Завышение значений E_{split} может быть связано с ограниченностью метода расчета, например с тем, что ЕНМ не учитывает поправку на электронную корреляцию и влияние окружения аниона.

Высшие анионы C_{60}^{3-} и C_{60}^{5-}

Высокозарядные анионы, взятые из комплексов **XXIV** и **XXV**, представляют обособленную группу. В обоих комплексах анионы фуллеренов находятся в высокосимметричных позициях $m\bar{3}$. В таком изотропном внешнем окружении не происходит стабилизации ДЭЯТ и рентгеноструктурные данные показывают усредненную сферически симметричную ян-теллеровскую конфигурацию. «Средние» остовы обладают увеличенными размерами (188.6 \AA^3 и 190.7 \AA^3 для C_{60}^{3-} и C_{60}^{5-} , соответственно) и идеальной сферической формой, а, в силу сохранения квазисферичности, в анионах отсутствует какое-либо расщепление НСМО.

В четвертой главе приведены результаты исследования ЯТ деформаций во фталоцианинах $[MPC]^{n-}$. В первой части обсуждаются критерии отбора фталоцианиновых структур и представлен полный список изучаемых комплексов $[MPC]^{n-}$ с различными типами комплексообразователя $M = Ti^{IV}O, V^{IV}O, Sn^{II}, Cu^{II}, Pb^{II}, Ni^{IV}$ и H_2 (см. таблицу 1). В работе были использованы данные 10 нейтральных фталоцианиновых комплексов, отобранных из базы данных CSD, и 16 структур впервые полученных анионных фталоцианиновых комплексов.

Был проведен подробный кристаллохимический анализ массива оригинальных структурных данных, результаты которого кратко изложены во второй части главы. Установлено влияние внутреннего строения аниона фталоцианина на структуру всего фталоцианинового комплекса. В структурах изученных анион-радикальных комплексов можно выделить три различных типа упаковок [A2]. В кристаллах на основе $[MPC]^{n-}$ с плоскими макроциклами ($M = Cu^{II}, Ni^{II}$) в большинстве случаев формируются подрешетки из полностью изолированных фталоцианинов. Непланарные $[MPC]^{n-}$, как правило, образуют слоистые упаковки, причем, внутренняя структура фталоцианинового слоя зависит от типа частицы, координирующей в центр аниона. Фталоцианины с одним атомом металла (например, с $M = Pb^{II}$ и др.) часто изолированы друг от друга, а $[MPC]^{n-}$ с аксиальными заместителями (например, с $M = Ti^{IV}O, V^{IV}O$) склонны к частичной димеризации.

Немаловажной особенностью при формировании анионов $[MPC]^{n-}$ является то, что дополнительный электрон может оказаться как на π -системе фталоцианина Pc , так и на центральном атоме M . Однако, имея только структурные данные из РСА и зная компонентный состав комплекса, нельзя строго утвер-

ждать, где локализован электрон. Следовательно, необходима другая методика, четко различающая эти два случая. Нами было обнаружено, что восстановление Рс приводит к существенным изменениям в электронных спектрах комплексов с $[MPC]^{n-}$.

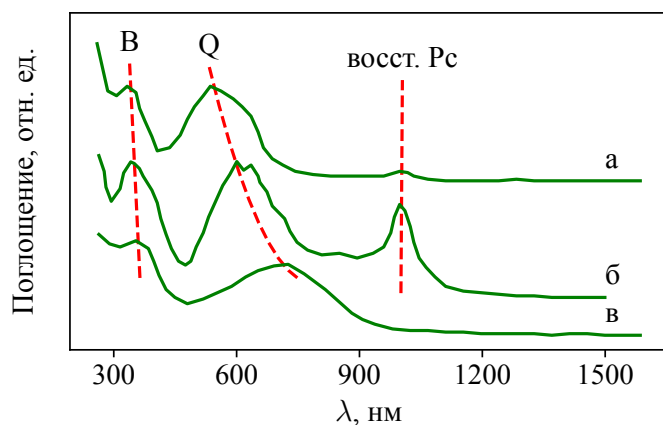


Рисунок 4 — Электронные спектры комплексов на основе $[Ti^{IV}OPc]^{n-}$ [A3]

Спектры чистого, нейтрального $[Ti^{IV}OPc]$ (кривая в на рисунке 4) имеют два ярко выраженных пика: одиночную полосу *Soret* около 347 нм и широкую *Q* полосу с максимумом в 708 нм. Образование $[Ti^{IV}OPc]^{\bullet-}$ (кривая б) сопровождается появлением полосы в области ближнего ИК при 1000 нм и гипсохромным сдвигом *Soret* и *Q* частот до 341 нм и 596 нм, соответственно. Увеличение заряда на макроцикле приводит к дальнейшим слабым сдвигам полос в тех же направлениях — см. спектр $[Ti^{IV}OPc]^{2-}$ (кривая а). Наличие полосы 1000 нм является прямым свидетельством восстановления Рс, т.е. локализации дополнительного электрона на макроцикле. Ее положение не зависит от типа М центральной части $[MPC]^{n-}$, т.к. соответствующий пик также присутствует в спектрах безметалльных $[H_2PC]^{n-}$.

В четвертой и пятой частях приведено исследование электронной структуры и геометрии каркасов $[MPC]^{n-}$. Так же, как и в случае с C_{60}^{n-} , энергии расщеплений E_{split} ян-теллеровских фталоцианинов находились по результатам ЕНМ расчетов без оптимизации. Часть $[MPC]^{n-}$ из таблицы 1 была рассчитана методом DFT. DFT расчеты проводились с целью установить, каким образом каркас ЯТ аниона (форма, длины связей) реагирует на повышение заряда n на макроцикле. В отличие от ЕНМ, DFT методика позволяет находить устойчи-

Исследование оптических свойств приведено в третьей части главы. Спектры поглощения всех исследуемых нейтральных и анионных комплексов очень похожи, поэтому можно ограничиться рассмотрением одного из них. На рисунке 4 представлены УФ/ближний ИК спектры, полученные на кристаллах комплексов металлофталоцианина титанила $[Ti^{IV}OPc]^{n-}$.

вую геометрическую конфигурацию системы с приемлемой расчетной ошибкой длин связей.

На рисунке 5 показана векторная диаграмма малых смещений атомов в Pс при последовательном увеличении заряда на макроцикле (вектора смещений увеличены в 20 раз для наглядности). Диаграмма построена по результатам DFT оптимизации анионов $[\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OPc}]^{n-}$, где $n = 0, 1, 2$. Ориентация и длины векторов отчетливо показывают, какие связи более подвержены ЯТ эффекту. Можно заметить, что иминные атомы азота $\text{N}_{\text{и}}$ испытывают самые большие смещения в сравнении с другими атомами Pс. Направления данных смещений соответствуют одноосному «растяжению» макроцикла по прямоугольному типу и должно вызвать диспропорционирование длин C– $\text{N}_{\text{и}}$ –C связей. Изменения в C– $\text{N}_{\text{и}}$ –C связях были экспериментально обнаружены для всех моноанионов и дианионов $[\text{MPc}]^{n-}$ из таблицы 1. На основе структурных данных установлено, что связи типа l удлиняются, а связи типа s укорачиваются так, как это предсказывают DFT расчеты. Разница средних значений длин $l_1 - l_s$ на $0.01 \text{ \AA} - 0.05 \text{ \AA}$ превосходит среднюю экспериментальную ошибку определения длин C–C связей ($\approx 0.006 \text{ \AA}$) в исследуемых фталоцианиновых структурах.

В третьей главе было показано, что величину расщепления НСМО в дианионах C_{60}^{2-} можно экспериментально измерить на основе данных магнитометрии, используя модель термоактивационного возбуждения триплетного состояния. Аналогичные процессы можно наблюдать и в дианионах $[\text{MPc}]^{2-}$, при условии, что величины E_{split} у $[\text{MPc}]^{2-}$ окажутся сравнимыми с E'_{split} дианионов фуллерена (см. рисунок 2г). Магнитные свойства некоторых ян-теллеровских дианионов металлофталоцианинов подробно описаны в шестой части четвертой главы. Было обнаружено, что в каждом из рассматриваемых дианионов восстановленный фталоцианин Pс остается диамагнитным вплоть до $T = 300 \text{ K}$. Поскольку в указанных интервалах температур триплетное состояние $[\text{MPc}]^{2-}$

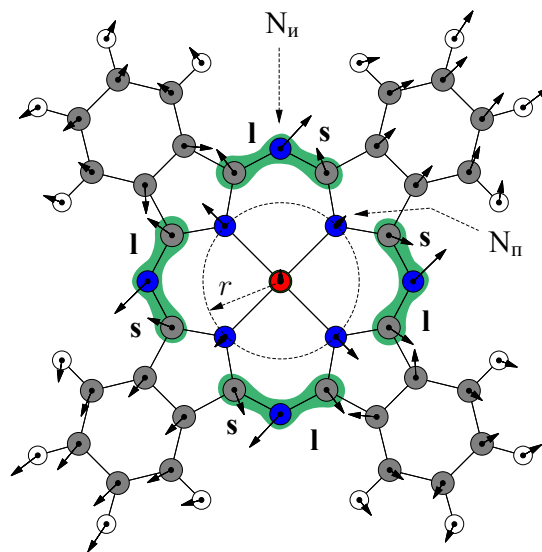


Рисунок 5 — Диаграмма атомных смещений в $[\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OPc}]^{n-}$

не возбуждаются, можно утверждать, что реальные E_{split} дианионов металлофталоцианинов много больше энергий расщепления НСМО в дианионе фуллерена. Действительно, как в дальнейшем показали ЕНМ расчеты неоптимизированных анионов, E_{split} металлофталоцианинов могут в 4–5 раз превосходить энергии расщеплений фуллеренов: 0.11 эВ для C_{60}^{2-} против 0.46 эВ у $[Ti^{IV}OPc]^{2-}$ и 0.38 эВ у $[V^{IV}OPc]^{2-}$. DFT методы с оптимизацией предсказывают еще бóльшую энергию расщепления.

В седьмой части приводится обсуждение экспериментальных результатов исследования и рассматриваются некоторые частные случаи деформированных ян-теллеровских $[MPC]^{n-}$. Ранее было упомянуто, что мостиковые связи типа $C-N_{ii}-C$ наиболее подвержены простому ЯТ эффекту в анионах

Pc. Данный факт был обнаружен расчетными методами и подтвержден экспериментально результатами рентгеноструктурного анализа. Несмотря на то, что абсолютные средние значения длин длинных l_1 и коротких l_s связей варьируются

Таблица 2 — Значения R_{dist} и E_{split} для $[MPC]^{n-}$

M	$n = 0$		$n = 1$		$n = 2$	
	$R_{\text{dist}}, 10^{-3} \text{ \AA}$	$E_{\text{split}}, 10^{-2} \text{ эВ}$	$R_{\text{dist}}, 10^{-3} \text{ \AA}$	$E_{\text{split}}, 10^{-2} \text{ эВ}$	$R_{\text{dist}}, 10^{-3} \text{ \AA}$	$E_{\text{split}}, 10^{-2} \text{ эВ}$
Ti ^{IV} O	5	4.88	31.7	17.75	82.6	46.22
V ^{IV} O	0.3	1.95	34.7	19.95	65.4	38.13
Sn ^{II}	9	5.32	25.1	10.90	–	–
Cu ^{II}	8	5.82	41.1	24.75	–	–
Pb ^{II}	18	9.86	15.2	7.75	–	–
H ₂	4	2.64	54.1	18.26	–	–
Ni ^{II}	11	4.49	26.9	16.37	–	–

от типа M, их изменение $R_{\text{dist}} = l_1 - l_s$ может быть хорошим критерием деформации ян-теллеровского $[MPC]^{n-}$. В таблице 2 представлены средние величины деформаций R_{dist} и ЕНМ энергий расщепления НСМО E_{split} для изучаемых $[MPC]^{n-}$. Из таблицы видно, что в незаряженных фталоцианинах R_{dist} малы и составляют в среднем около 0.008 Å. Такое значение близко к экспериментальной ошибке, поэтому можно утверждать, что в $[MPC]$ все $C-N_{ii}-C$ связи одинаковы в рамках точности рентгеноструктурных данных. С увеличением n различие в длинах возрастает: среднее значение R_{dist} по группе моноанионов равно 0.03 Å, по группе дианионов — 0.07 Å. Отношение величин деформаций $(R_{\text{dist}})_{n=1} / (R_{\text{dist}})_{n=2}$ равно 2.24 и близко к таковому в C_{60}^{n-} (около 2.25), что говорит об одинаковой природе искажений в этих разных органических анионах.

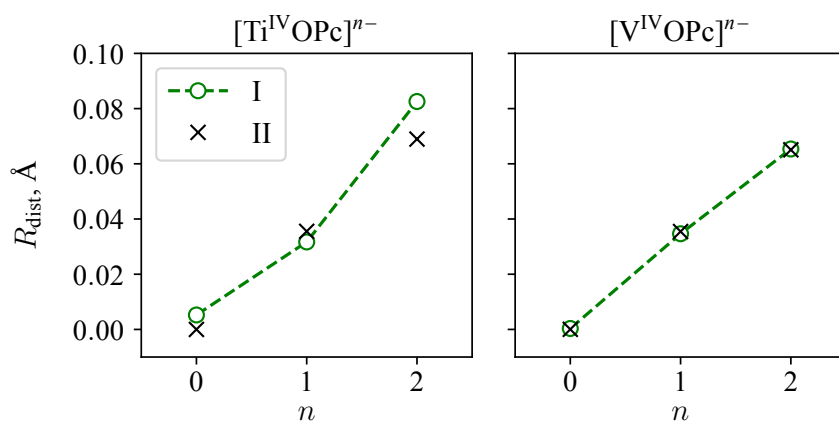


Рисунок 6 — Теоретические и экспериментальные R_{dist} в анионах $[\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OPc}]^{n-}$ и $[\text{V}^{\text{IV}}\text{OPc}]^{n-}$

Из данных таблицы 2 видно, что R_{dist} сильно варьируется от типа центрального атома. В ряду однотипных анионов величины деформаций растут с зарядом почти линейно, как это предсказывает DFT. Линейный характер зависимостей R_{dist} от n отчетливо виден на графиках 6 для $[\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OPc}]^{n-}$ и $[\text{V}^{\text{IV}}\text{OPc}]^{n-}$, где I – экспериментальные данные, II – данные на основе DFT вычислений. Однако с увеличением размера М различие в длинах l_1 и l_s становится менее отчетливыми, о чем говорит монотонно убывающая зависимость R_{dist} моноанионов от R_{M} — ионного радиуса центрального атома М (см. рисунок 7, R_{H_2} принято равным 0).

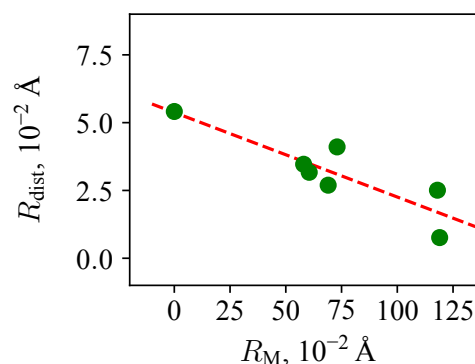


Рисунок 7 — Величины деформаций в зависимости от ионного радиуса М

Энергии расщеплений E_{split} также зависят от типа центрального атома и могут в 3-5 раз отличаться для металлофталоцианинов с разными М. У нейтральных $[\text{MPC}]$ наблюдается самое маленькое среднее значение E_{split} . Оно равно 0.05 эВ и близко к E_{split} для нейтральных C_{60} (0.03 эВ). Однако, средние расщепления заряженных $[\text{MPC}]^{\bullet-}$ (0.17 эВ) и $[\text{MPC}]^{2-}$ (0.42 эВ) приблизительно в 4 раза превосходят E_{split} соответствующих ян-теллеровских ионов C_{60}^{n-} .

В **заключении** приведены основные результаты работы:

1. Методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа определены структуры 20 новых анионных комплексов на основе C_{60}^{n-} и анионных комплексов $[MPC]^{n-}$, где $M = Cu^{II}, Ti^{IV}O, V^{IV}O, Sn^{II}, Ni^{II}, Pb^{II}, H_2$. Проведен детальный кристаллохимический анализ полученного структурного материала. Отобранные экспериментальные данные были дополнены литературными и использованы для последующего анализа молекулярного строения 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 дианионов C_{60}^{2-} имеют форму «сигары» с небольшими отклонениями от эллипсоидальной поверхности. Среди группы моноанионов $C_{60}^{\bullet-}$ 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 $[MPC]^{n-}$ 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 $[\text{MPC}]^{n-}$ понижается с 4 до 2. Экспериментально обнаружено, что в определяющем большинстве $[\text{MPC}]^{n-}$ 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 $\text{C}-\text{N}_i-\text{C}$, 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 \AA (для $n = 1$) до 0.07 \AA (для $n = 2$), а НСМО уровни $[\text{MPC}]^{n-}$ 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 $[\text{MPC}]^{n-}$ в слоях и др.). Показано, что оптические и магнитные свойства монокристаллов комплексов зависят от отрицательного заряда n на макроцикле $[\text{MPC}]^{n-}$. В частности, появляются новые полосы поглощения в области ближнего ИК при $932 \text{ нм}-1040 \text{ нм}$, а характерные для фталоцианинов полосы $\text{C}=\text{O}$ испытывают сдвиги в области больших энергий. Дианионы $[\text{MPC}]^{2-}$, в которых были обнаружены самые сильные статические ян-теллеровские искажения, демонстрируют устойчивый диамагнетизм.

Публикации автора по теме диссертации

- A1. Structure and magnetic properties of the ionic fullerene salt $(\text{TMP}^+) \cdot (\text{C}_{60}^{\bullet-}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ containing layers of monomeric $\text{C}_{60}^{\bullet-}$ 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. 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.
- A3. Dianion salts of titanyl and vanadyl phthalocyanines (Cation⁺)₂{M^{IV}OPc⁴⁻}²⁻ containing tetraanion Pc⁴⁻ macrocycles / D. V. Konarev, **A. V. Kuzmin**, S. S. Khasanov, [et al.] // Chemistry An Asian Journal. — 2018. — No. 13. — P. 1552–1560.
- A4. 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.
- A5. Experimental observation of C₆₀ LUMO splitting in the C₆₀²⁻ dianions due to the Jahn–Teller effect. Comparison with the C₆₀^{•-} 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. Structure and properties of ionic fullerene complex Co⁺(dppe)₂ · (C₆₀^{•-}) · (C₆H₄Cl₂)₂: distortion of the ordered fullerene cage of C₆₀^{•-} radical anions / D. V. Konarev, **A. V. Kuzmin**, S. V. Simonov, [et al.] // Dalton Transactions. — 2011. — Vol. 40, no. 17. — P. 4453–4458.
- A7. 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.
- A8. Crystalline salts of metal phthalocyanine radical anions [M(Pc^{•3-})]^{•-} (M=Cu^{II}, Pb^{II}, V^{IV}O, Sn^{IV}Cl₂) with cryptand(Na⁺) 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 [{FeCl₁₆Pc(2-)}₂]³⁻ Dimers Containing [Fe^ICl₁₆Pc(2-)]²⁻ and Diamagnetic [Fe⁰Cl₁₆Pc(2-)]²⁻ / 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 $(\text{Me}_4\text{P}^+)[\text{M}^{\text{IV}}\text{O}(\text{Pc}^{\bullet 3-})]^{•-} \cdot (\text{TPC})_{0.5} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ Salts ($\text{M} = \text{Ti}$ and V) Composed of π -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

1. *Inabe, T.* Phthalocyanines – Versatile Components of Molecular Conductors / T. Inabe, H. Tajima // *Chemical Reviews*. — 2004. — Nov. — Vol. 104, no. 11. — P. 5503–5534.
2. *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.
3. Conducting films of C_{60} and C_{70} by alkali-metal doping / R. C. Haddon, A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, [et al.] // *Nature*. — 1991. — Vol. 350, no. 6316. — P. 320–322.
4. Organic Molecular Soft Ferromagnetism in a Fullerene C_{60} / P. Allemand, K. Khemani, A. Koch, [et al.] // *Science*. — 1991. — July. — Vol. 253, no. 5017. — P. 301–303.
5. *Kawamoto, T.* A theoretical model for ferromagnetism of TDAE– C_{60} / T. Kawamoto // *Solid State Communications*. — 1997. — Jan. — Vol. 101, no. 4. — P. 231–235.
6. Dynamic Jahn-Teller effect in the parent insulating state of the molecular superconductor Cs_3C_{60} / G. Klupp, P. Matus, K. Kamarás, [et al.] // *Nature Communications*. — 2012. — June. — Vol. 3, June 2012. — P. 912.
7. Strongly correlated superconductivity / M. Capone, M. Fabrizio, C. Castellani, [et al.] // *Science*. — 2002. — Vol. 296, no. 5577. — P. 2364–2366.
8. 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.