

На правах рукописи

ФЕДОРЕНКО Анастасия Дмитриевна

**РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННОЕ И РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОЕ
ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ СТАБИЛЬНЫХ
НИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ И КОМПЛЕКСОВ
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Новосибирск – 2015

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении
науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева
Сибирского отделения Российской академии наук

Научный руководитель

доктор физико-математических наук, профессор,
главный научный сотрудник
Мазалов Лев Николаевич

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор кафедры химии
и методики обучения химии

Полещук Олег Хемович

ФГБОУ ВПО «Томский государственный педагогический университет»
г. Томск

кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник

Рузанкин Сергей Филиппович

ФБГУН Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск

Ведущая организация

ФГБОУ ВПО «Южный федеральный университет», г. Ростов-на-Дону

Защита состоится «16» декабря 2015 г. в 12.00

на заседании диссертационного совета Д 003.051.01

на базе ИНХ СО РАН

по адресу: просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХ СО РАН
и на сайте <http://weber.che.intra.net/institute/dissertatsionnyj-sovet/>

Автореферат разослан «23» октября 2015г.

Учёный секретарь
диссертационного совета
доктор физико-математических наук

В.А. Надолинный

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Одна из задач современной науки является создание новых магнитных материалов с разнообразными магнитными и электрическими свойствами. В настоящее время поиску новых магнитных материалов уделяется большое внимание. Увеличение видов магнитных материалов, применяемых в практических целях, осуществляется за счет привлечения и использования различных сплавов металлов, а также двойных или тройных химических соединений переходных элементов. В последние годы большое внимание привлечено к поиску магнитных материалов на основе молекулярных магнетиков. Создание соответствующих материалов позволило бы придать им свойства, присущие органическим соединениям: низкую плотность, эластичность, растворимость в органических растворителях, прозрачность в широком диапазоне электромагнитного спектра, высокое электрическое сопротивление, биосовместимость.

Исследования, проводимые в настоящее время в области поиска и создания молекулярных магнетиков, связаны преимущественно с синтезом разнообразных координационных соединений на основе переходных металлов, органических молекул и полимеров, содержащих парамагнитные центры (стабильные радикалы и полирадикалы). Для твердых фаз соответствующих соединений ниже определенной критической температуры регистрируется магнитный фазовый переход в ферро-, ферримагнитное или слабоферромагнитное состояние.

Развитие работ в данном направлении позволило сформулировать требования, которым должны удовлетворять органические фрагменты, входящие в состав молекулярных магнетиков. Чтобы создать молекулярный ферромагнетик, необходимо наличие в его составе органических парамагнитных молекул с высокой плотностью ориентированных спинов и возможностью передачи спиновой плотности неспаренных электронов. При этом необходимо найти такой способ пространственной организации молекул в кристалле или в аморфном твердом теле, который бы обеспечивал ферромагнитный характер взаимодействия спинов. Наиболее значимую роль в этом случае могут играть стабильные нитроксильные радикалы (**НР**).

Для понимания природы магнитных взаимодействий в молекулярных магнитных материалах важными являются сведения об их электронном строении. Большинство работ по изучению электронной структуры соответствующих соединений основано на привлечении методов электронного парамагнитного резонанса (**ЭПР**) и ядерного магнитного резонанса (**ЯМР**). Данные этих методов дают в основном сведения о характере локализации спиновой плотности и ее взаимосвязи со структурными особенностями соединений.

Для детального понимания природы электронных взаимодействий между парамагнитными центрами молекулярных магнетиков важным представляются сведения о строении высших занятых (**ВЗМО**) и низших свободных (**НСМО**) молекулярных орбиталей (**МО**) изучаемых соединений. В настоя-

шей работе для исследования электронной структуры стабильных нитроксильных радикалов и комплексов переходных металлов с нитроксильными лигандами впервые были использованы методы рентгеновской фотоэлектронной (РФЭС) и рентгеновской эмиссионной (РЭС) спектроскопии.

Совместное использование методов РФЭС, РЭС и квантово-химического моделирования позволяет получить информацию об энергетическом положении занятых и свободных молекулярных орбиталей, их атомном парциальном составе, о характере локализации спиновой и электронной плотности на отдельных атомах, входящих в состав изучаемых соединений, а также сделать выводы об изменении величины электронной и спиновой плотности при координации нитроксильного радикала к иону металла.

Целью работы является изучение особенностей электронного строения свободных нитроксильных радикалов и комплексов переходных металлов с нитроксильными лигандами. Для определения природы электронных взаимодействий между парамагнитными центрами в соответствующих комплексах методами рентгеновской эмиссионной и рентгеноэлектронной спектроскопии решались **следующие задачи**:

1) экспериментально изучить электронную структуру стабильных нитроксильных радикалов имидазолинового ряда и нитронилнитроксидов, а также диамагнитных молекул с аналогичной пространственной структурой методами РФЭС и РЭС;

2) экспериментально и теоретически исследовать влияние неспаренных электронов, находящихся на верхних занятых орбиталях, на структуру рентгеноэлектронных и рентгеновских эмиссионных спектров нитроксильных радикалов и комплексов переходных металлов с нитроксильными радикалами;

3) теоретически смоделировать РФЭС- и РЭС-спектры стабильных нитроксильных радикалов и комплексов переходных металлов с нитроксильными лигандами для определения характера электронных взаимодействий парамагнитных центров в комплексах переходных металлов с нитроксилами;

4) экспериментально исследовать электронную структуру одноядерных комплексов меди и многоядерного комплекса меди с нитроксильными радикалами методом РФЭС для определения их электронной структуры и характера перераспределения электронной и спиновой плотности в изучаемых комплексах меди с нитроксильными лигандами.

Научная новизна работы. Впервые проведено рентгеноэлектронное и рентгеноспектральное исследование 15 стабильных нитроксильных радикалов и 12 комплексов меди(II) с нитроксильными лигандами. Показано, что РФЭС- и РЭС-спектры имеют сложную структуру, обусловленную спин-спиновым взаимодействием неспаренного электрона на основном уровне и неспаренного электрона на ВЗМО, а также наличием сателлитов переноса заряда, обусловленных процессами экранирования рентгеновской дырки.

Проведено сравнение РФЭС-спектров нитроксильных радикалов различного строения и их диамагнитных аналогов. Показано, что мульти-

плетное расщепление для изучаемых радикалов не превышает 0,2 эВ, а энергетическое положение и интенсивность сателлитных структур зависят от наличия различных функциональных групп и мультиплетного состояния.

На основе совместного рассмотрения рентгеновских эмиссионных OK_{α} -спектров кислорода, рентгеноэлектронных $O1s$ -спектров, УФ-спектров, а также квантово-химических расчетов получены данные об энергиях и строении ВЗМО свободных нитроксильных радикалов и их диамагнитных аналогов в широком энергетическом интервале. Показано, что верхние занятые МО в нитроксильных радикалах на основе производных 3-имидазолина построены в основном из $2p$ -атомных орбиталей (АО) кислорода и азота нитроксильной группы.

В рамках модели переноса заряда проведен анализ сателлитных линий РФЭС $Cu2p_{3/2,1/2}$ - и $Cu3s$ -спектров комплексом меди(II) с нитроксильными лигандами. Показано, что главному максимуму в РФЭС $Cu2p_{3/2}$ -спектрах комплексов меди с нитроксильными лигандами соответствует конфигурация $|2p^5 3d^{10} \underline{L}\rangle$, а сателлитные линии могут быть отнесены к конфигурации $|2p^5 3d^9 L\rangle$. Для конфигурации $|2p^5 3d^9 L\rangle$ наблюдается мультиплетное расщепление, величина которого пропорциональна спиновой плотности на атоме меди.

Методология и методы. В данной диссертационной работе использовалась совокупность методов рентгеновской фотоэлектронной и рентгеновской эмиссионной спектроскопии, обладающих атомной характеристичностью, с привлечением квантово-химических расчетов рентгеновских спектров с учетом влияния внутренней рентгеновской дырки.

Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии является одним из эффективных методов определения величин интегральной электронной (эффективного заряда) и спиновой плотности на атомах в молекуле и энергетическом спектре. Метод рентгеновской эмиссионной флуоресцентной ультрамягкой спектроскопии позволяет получить уникальную информацию об энергиях МО, а также определить характер парциальных вкладов отдельных атомных орбиталей, что является важным для предсказания химических свойств нитроксильных радикалов и комплексов на их основе.

При расчете энергий спектральных переходов в РФЭС- и РЭС-спектрах использовался метод расчета разности полных энергий конечного и начального состояний системы. Для оценки интенсивности и энергетического положения сателлитной структуры в РФЭС-спектрах применялся метод TD-DFT совместно с приближением $(Z+1)^{N-1}$.

Практическая значимость. Полученные результаты исследования электронного строения свободных нитроксильных радикалов и комплексов переходных металлов с нитроксильными лигандами являются важным вкладом в развитие физической химии радикалов и могут быть использованы для решения технологических задач при создании новых материалов на основе нитроксильных комплексов переходных металлов с заданными свойствами.

Методы интерпретации рентгеновских эмиссионных и рентгеноэлектронных спектров, основанные на квантово-химическом моделировании спектров нитроксильных радикалов и гетероспиновых комплексов переходных металлов, могут быть использованы для анализа электронной структуры различных химических соединений с неспаренными электронами.

На защиту выносятся:

- результаты исследования электронной структуры нитроксильных радикалов методами рентгеновской фотоэлектронной и рентгеновской эмиссионной спектроскопии;

- результаты исследования электронной структуры комплексов меди с нитроксильными радикалами методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии;

- результаты исследования электронной структуры многоядерного комплекса меди с нитроксильными радикалами методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии;

- методики интерпретации и квантово-химического моделирования РФЭС- и РЭС-спектров свободных нитроксильных радикалов и комплексов переходных металлов с нитроксильными лигандами.

Личный вклад автора. Измерение РЭС-спектров и обработка экспериментальных данных, квантово-химические расчеты электронной структуры, моделирование теоретических спектров выполнялись лично соискателем. Измерение РФЭС-спектров проводилось при участии соискателя на РФЭС-спектрометре ESCA-Specs в ИК СО РАН. Планирование экспериментальной и теоретической частей работы, обсуждение полученных результатов, подготовка материала для публикаций проводились совместно с научным руководителем и соавторами.

Апробация работы. Результаты работы были представлены на XIX Всероссийской научной школе-семинаре «Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь», (Ижевск, 2007); XX Всероссийской конференции «Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь». (Новосибирск, 2010); Конкурсе-конференции молодых ученых, посвященной 90-летию со дня рождения И.Г. Юделевича, (Новосибирск, 2010); VIII Национальной конференции «Рентгеновское, Синхротронное излучения, Нейтроны и Электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-Био-Инфо-Когнитивные технологии», (Москва, 2011); VII Всероссийской конференции по химии полядерных соединений и кластеров «Кластер-2012», (Новосибирск, 2012); VI International Conference «High-Spin Molecules and Molecular Magnets», (Russia, Rostov-on-Don, 2012); Конкурсе-конференции молодых ученых, посвященной 110-летию со дня рождения академика А.В. Николаева, (Новосибирск, 2012); XXI Всероссийской конференции «Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь», (Новосибирск, 2013); XXVI Международной Чугаевской конференции по координационной химии, (Казань, 2014); IV International Workshop on Transition

Metal Clusters, (Novosibirsk, 2014); Двадцатой Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых, (Ижевск, 2014).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 4 статьи в отечественных рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК РФ и систему цитирования Web of Science, и 13 тезисов докладов на конференциях.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 133 страницах и включает 32 таблицы, 65 рисунков и библиографию из 195 наименований.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ ИНХ СО РАН по направлению V.44.4.4. «Теоретические и экспериментальные исследования электронного строения молекулярных комплексов и их взаимодействий в конденсированной фазе», в рамках проекта РФФИ №12-03-00558-а и 14-02-31828 мол_а.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** показана актуальность темы диссертационной работы, определяются цели и задачи исследования, сформулирована научная новизна, обосновывается практическая значимость работы, приводятся положения, выносимые на защиту.

Первая глава диссертационной работы посвящена литературному обзору, в котором проводится анализ работ по рентгеноспектральному и рентгеноэлектронному изучению электронной структуры простейших нитроксильных радикалов и комплексов меди. Описаны методы интерпретации спателитных структур РФЭС-спектров для органических молекул и комплексов переходных металлов.

Во **второй главе** содержится описание экспериментальных установок, методик обработки экспериментальных данных и методов квантово-химических расчетов электронной структуры на примере радикала NO и молекулы *n*-нитроанилина.

Измерения рентгеновских эмиссионных спектров, описанных в настоящей работе, были выполнены на универсальном рентгеновском спектрометре «Стеарат», сконструированным в ИНХ СО АН СССР и изготовленным на Опытном заводе СО АН СССР. Рентгеновские фотоэлектронные спектры диамагнитных **D₁** и **D₂** и парамагнитных **R₁-R₁₁** молекул и многоядерного комплекса меди **12** были получены на спектрометре ESCA-Specs в ИК СО РАН, радикалов **R₁₅** и **R₁₆** на высокоразрешающем спектрометре HP5950 в ИГЕМ РАН, и радикалов **R₁₂-R₁₄** и комплексов **1-11** на спектрометре ESCA-3 VG Microtech LTD в ИНХ СО РАН.

При проведении квантово-химического расчета использовались гибридный функционал B3LYP и базисный набор 6-31G*+ как наиболее подходящие для оптимизации геометрии изучаемых соединений.

Для интерпретации экспериментальных РФЭС- и РЭС-спектров нитроксильных радикалов в работе проводились квантово-химические расчеты разности полных энергий начального и конечного состояний ($(\Delta E)_{1s} = E|_{n_{1s}=0} - E|_{n_{1s}=1}$) методом DFT, реализованном в программном пакете ADF2013, с использованием функционала PW86-PW91 и базиса TZP.

В **третьей главе** описаны основные результаты изучения электронного строения нитроксильных радикалов методами рентгеновской эмиссионной и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Интерпретация РФЭС-спектров нитроксильного радикала 4,4,5,5-тетраметил-2-фенил-4,5-дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксида и его диамагнитных аналогов

При интерпретации РФЭС-спектров нитроксильного радикала 4,4,5,5-тетраметил-2-фенил-4,5-дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксида (**R₁**) проведено сопоставление с аналогичными спектрами диамагнитных молекул 4,4,5,5-тетраметил-1,2-диоксиимидазолидин-1-иум-3-олата (**D₁**), 1,3-дигидрокси-4,4,5,5-тетраметилямидазолидин-2-она (**D₂**), содержащих фрагмент {ONCNO} (рис. 1). Соответствующее сопоставление позволяет выявить спектральные особенности, присущие нитроксильным радикалам, и оценить влияние неспаренного электрона, находящегося на ВЗМО.

Спектральные особенности РФЭС C1s-спектров соединений **R₁**, **D₁** и **D₂** по данным квантово-химических расчетов хорошо описываются как в приближении Купманса, так и при учете внутрениней рентгеновской дырки. Однако структуру РФЭС N1s- и O1s-спектров соединений **R₁**, **D₁** не удается объяснить в рамках приближения Купманса. Использование метода разности полных энергий начального и конечного состояний, учитывающего влияние дырки, также не приводит к согласию с экспериментом. Для радикала **R₁** предполагалось, что наличие двух спектральных компонентов в РФЭС N1s- и O1s-спектрах связано с мультиплетным расщеплением, однако согласно теоретическим расчетам оно не превышает 0,04 эВ и 0,09 эВ для атомов кислорода и азота соответственно. В этой связи, рассматриваемые высокоэнергетические спектральные особенности N1s- и O1s-спектров соединений **R₁** и **D₁** отнесены к спутникам переноса заряда. Согласно модели переноса заряда при экранировании 1s-дырки может происходить переход электрона с занятых валентных МО на свободные МО с большим вкладом АО атома с дыркой на 1s-уровне. Стоит отметить, что две низкоэнергетические особенности в РФЭС N1s-спектре являются следствием химического взаимодействия молекулы нитроксида с подложкой с образованием N–N (максимум **B**) и N–M (максимум **C**) связей, что было показано в работе [1].

[1] Kakavandi R., Savu S.-A., Caneschi A., Chasser T., Casu M.B. At the interface between organic radicals and TiO₂(110) single crystals: electronic structure and paramagnetic character // Chem. Commun. – 2013. – V. 49. – P. 10103-10105.

Используя результаты квантово-химических расчетов электронной структуры методом TD-DFT в приближении $(Z+1)^{N-1}$, можно оценить интенсивность и энергетическое положение сателлитных структур в $N1s$ - и $O1s$ -спектрах соединений **R**₁, **D**₁ и **D**₂.

Как показывают квантово-химические расчеты, для образования сателлита необходимо наличие близких по своей энергии занятых и свободных МО, при этом свободные МО должны содержать вклады $2p$ -АО атомов группы NO. Так для соединений **R**₁, **D**₁, в спектрах которых наблюдаются сателлитные структуры, при замене атома азота или кислорода NO-групп на ионы O^+ или F^+ , соответственно, происходит перенос электронной плотности на изучаемый ион, а также перестройка верхних занятых МО и уменьшение расстояния между ВЗМО и НСМО. Квантово-химические расчеты сателлитных структур показывают, что высокоэнергетическая сателлитная структура РФЭС $N1s$ -спектра радикал **R**₁ соответствует трем спектральным переходам

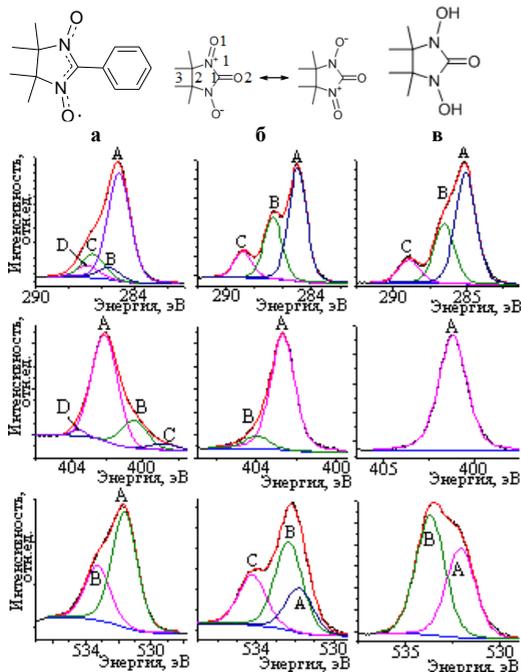


Рис. 1. Структура и РФЭС $C1s$ -, $N1s$ - и $O1s$ -спектры радикала **R**₁ (а) и диамагнитных молекул **D**₁ (б), **D**₂ (в)

и диамагнитных молекул **D**₁ (б), **D**₂ (в) вклады $2p$ -АО атома азота с $1s$ -дыркой, сателлитная структура РФЭС $O1s$ -спектра радикал **R**₁ соответствует трем спектральным переходам β ВЗМО-1 \rightarrow β НСМО, β ВЗМО-3 \rightarrow β НСМО и α ВЗМО \rightarrow α НСМО, в которых β НСМО и α НСМО содержат вклады $2p$ -АО кислорода с $1s$ -дыркой.

Для молекулы **D**₂, в $N1s$ - и $O1s$ -спектрах которой не наблюдаются сателлитные структуры, замена атомов азота и кислорода NOH-групп на ионы O^+ или F^+ , соответственно, приводит к увеличению расстояния между ВЗМО и НСМО, при этом вклады $2p$ -АО атомов кислорода и азота в НСМО незначительны.

На интенсивность и положение сателлитной структуры РФЭС $N1s$ -спектра будет влиять межмолекулярное взаимодействие, которое приводит к изменению эффективности экранирования остовной рентгеновской дырки. Для учета данного эффекта была рассчитана система из трех молекул

R_1 , которая в основном состоянии может иметь мультиплетность равную 4 или 2. По данным квантово-химических расчетов для системы с мультиплетностью 4 не должны наблюдаться интенсивные сателлитные переходы. Для системы с мультиплетностью 2 возможен один сателлитный переход $\alpha VZMO-5 \rightarrow \alpha HSMO$ (рис. 2), который удовлетворяет требованию наличия вкладов

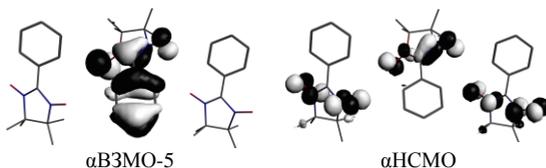


Рис. 2. Структура начальной и конечной МО сателлитного перехода РФЭС $N1s$ -спектра системы из трех молекул R_1 с мультиплетностью 2

$2p$ -АО атома азота в конечной возбужденной МО ($\alpha HSMO$). Энергетическое положение сателлитной линии $\alpha VZMO-5 \rightarrow \alpha HSMO$

относительно главного пика соответствует 1,2 эВ, интенсивность

сателлитной линии равно 6% (принимая интенсивность главного пика за 100%), что хорошо согласуется с экспериментальными данными (1,5 эВ и 6%, соответственно).

Изучение электронной структуры нитронилнитроксильных радикалов с различными функциональными группами методом РФЭС

Данные соединения являются типичными представителями ряда нитронилнитроксидов, имеющих в своем составе фрагмент $\{ONCNO\}$, на котором в основном локализован неспаренный электрон (табл. 1).

Во всех РФЭС $N1s$ -спектрах изучаемых нитронилнитроксидов наблюдаются низкоэнергетические особенности, обусловленные отщеплением одного из атомов кислорода группы NO с образованием $N-H$ связи (максимум **B** при энергии 399,5–400,6 эВ) или $N-M$ связи (максимум **C** при энергии 398,2–399,1 эВ), а также высокоэнергетическая особенность **D**, относящаяся к сателлиту переноса заряда (405–406 эВ). Самая интенсивная линия **A** РФЭС $N1s$ -спектров при энергии 402,0–402,7 эВ относится к двум эквивалентным атомам азота нитроксильных групп NO . Положение данной линии не зависит от наличия функциональных групп в радикалах, но значительно изменяется для бирадикала R_7 .

По данным квантово-химических расчетов электронной структуры нитроксидов R_1-R_{11} не происходит существенного перераспределения электронной и спиновой плотности при варьировании заместителя. Изменения электронной плотности на атомах кислорода и азота NO -групп не превышает 0,15e, а спиновой 0,3. На атомах кислорода NO -групп локализован значительный отрицательный заряд ((-0,4e) – (-0,5e)), в то время как на атоме азота нитроксильного фрагмента заряд практически равен нулю, спиновая плотность делокализована между атомами азота и кислорода двух NO -групп и составляет $\sim 0,28-0,31$ для атома кислорода, $\sim 0,27-0,30$ для атома азота. Также необходимо отметить, что $VZMO$ радикалов R_1-R_{11} имеет π^* -характер и построена с вкладами $2p$ -АО атомов кислорода и азота двух

NO-групп, а также атома углерода фрагмента {ONCNO}. В ряду нитроксилов **R₁-R₁₁** изменения вкладов 2*p*-АО атомов кислорода и азота в ВЗМО при замене заместителя не превышают 2% и составляют ~24-25% для атомов кислорода и ~18-20% для атомов азота, вклады 2*p*-АО атома углерода фрагмента {ONCNO} не превышает ~1,3%.

Т а б л и ц а 1

Энергия связи компонент РФЭС C1*s*-, N1*s*-, O1*s*-спектров нитронил-нитроксилов R₁-R₁₁ с различными функциональными заместителями

Радикал	C1 <i>s</i> ,эВ	N1 <i>s</i> ,эВ	O1 <i>s</i> ,эВ	Радикал	C1 <i>s</i> ,эВ	N1 <i>s</i> ,эВ	O1 <i>s</i> ,эВ
R₁ 	285,0(A) 286,5(B)	398,9(C) 400,5(B) 402,1(A) 403,6(D)	531,6(A) 533,3(D)	R₇ 	285,0(A) 286,7(B) 288,2(C)	399,1(C) 400,4(B) 402,7(A) 405,9(D)	532,2(A) 533,6(D)
R₂ 	285,0(A) 286,6(B) 291,0(C)	398,4(C) 399,9(B) 402,2(A) 406,0(D) 406,0(E)	531,7(A) 533,3(B) 535,3(D)	R₈ 	285,0(A) 286,6(B)	399,3(C) 400,6(B) 402,2(A) 403,5 405,6(D)	531,8(A) 533,2(C) 535,6(D)
R₃ 	285,0(A) 286,4(B)	398,2(C) 400,2(B) 402,2(A) 405,9(E) 406,5(D)	531,5(A) 533,0(B) 534,0(D) 535,8(D)	R₉ 	285,0(A) 286,6(B)	398,7(C) 400,6(B) 402,3(A) 405,6(D)	532,1(A) 533,2(C) 535,5(D)
R₄ 	285,0(A) 286,4(B)	399,0(C) 399,2(F) 400,6(B) 402,2(A) 405,7(D)	531,6(A) 533,5(D)	R₁₀ 	285,0(A) 286,6(B) 288,0(C)	398,8(C) 400,2(B) 401,9(A)	528,8(A) 531,7(C) 532,8(D)
R₅ 	285,0(A) 286,4(B)	398,6(C) 399,1(F) 400,6(B) 402,0(A) 405,4(D)	531,5(A) 533,4(D)	R₁₁ 	285,0(A) 286,5(B) 288,6(C)	399,9(B) 401,6(A)	531,2(A) 532,2(C) 532,6(D)
R₆ 	285,0(A) 286,6(B)	398,7(C) 399,1(F) 400,7(B) 402,2(A) 405,0(D)	531,7(A) 533,8(D)	-	-	-	-

Структура и положение сателлита в РФЭС зависит от функциональных заместителей в отличие от положения главного пика А РФЭС N1*s*- и O1*s*-спектров NO-групп.

Для интерпретации сателлитной структуры выполнены квантово-химические расчеты электронной структуры радикалов **R₁, R₅, R₆** методом TD-DFT. Как следует из квантово-химических расчетов структура орбиталей практически остается неизменной в ряду рассматриваемых соединений,

однако вероятность сателлитного перехода и его энергетического положения относительно главного пика будут изменяться. Наблюдаемые интенсивные сателлитные переходы в РФЭС N1s-спектрах радикалов **R₅** и **R₆** обусловлены, как и для нитроксила **R₁**, уменьшением энергетического зазора между βВЗМО и βНСМО (0,2-0,9 эВ) по сравнению с основным состоянием (2,0-2,3 эВ и 2,1-2,2 эВ соответственно) при образовании дырки на 1s-уровне атома азота.

На основе проведенных квантово-химических расчетов методом TD-DFT бирадикала **R₇** показано, что синглетное состояние не имеет явно выраженной сателлитной структуры, тогда как триплетное состояние бирадикала проявляется в РФЭС-спектрах в виде интенсивной сателлитной структуры. Однако интенсивность сателлита в экспериментальном РФЭС N1s-спектре значительно меньше, чем теоретическое значение, что может быть связано с суперпозицией спектров синглетного и триплетного состояния бирадикала **R₇**.

Рентгеноспектральное изучение электронного строения парамагнитных и диамагнитных производных 3-имидазолина

На рис. 3 приведены экспериментальные ОК_α-спектры радикалов и их диамагнитных аналогов: **R₁₅** – 2,2,5,5-тетраметил-4-фенил-3-имидазолин-1-оксил, **R₁₆** – 2,2,5,5-тетраметил-4-фенил-3-имидазолин-3-оксид-1-оксил – и диамагнитных молекул: **D₃** – 1-гидрокси-2,2,5,5-тетраметил-4-фенил-3-имидазолин, **D₄** – 1-гидрокси-2,2,5,5-тетраметил-4-фенил-3-имидазолин-3-оксид – в шкале потенциалов ионизации, показывающих энергетическое положение ВЗМО молекул, построенных с участием 2*p*-АО атомов кислорода. Ультрафиолетовые спектры молекулы (рис. 3а) также дают аналогичную информацию об энергетическом положении ВЗМО относительно порога ионизации: $I_{УФС} = -\epsilon_{ВЗМО}$.

Однако при сопоставлении РЭС и УФС молекулы необходимо учитывать, что при получении рентгеновских и рентгеноэлектронных спектров изучаемые вещества находятся в конденсированном состоянии, в то время как при получении УФС вещества исследуются в парообразном состоянии. В этой связи энергии O1s-уровней атомов кислорода изучаемых радикалов и диамагнитных молекул, входящих в состав твердофазных образцов, могут отличаться от энергий O1s-уровней атомов кислорода этих же молекул в газообразном состоянии.

Величину необходимой поправки можно получить при сопоставлении рентгеноэлектронных O1s-спектров соответствующих соединений, находящихся в конденсированном и парообразном состояниях, однако значения энергий рентгеновских O1s-уровней для паров изучаемых молекул неизвестны. В этой связи для оценки соответствующих поправок в настоящей работе использовали методику, предложенную в [2, 3], согласно которой величина

[2] Takahata Y., Okamoto A.K., Chong P. DFT calculation of core-electron binding energies of pyrimidine and purine bases // Int. J. Quantum Chem. – 2006. – V. 106, N 13. – P. 2581-2586.

поправки определяется как разность энергий $O1s$ -уровней изучаемых соединений, находящихся в конденсированном состоянии, и теоретических значений энергии возбужденных $O1s$ -дырочных состояний для свободной молекулы.

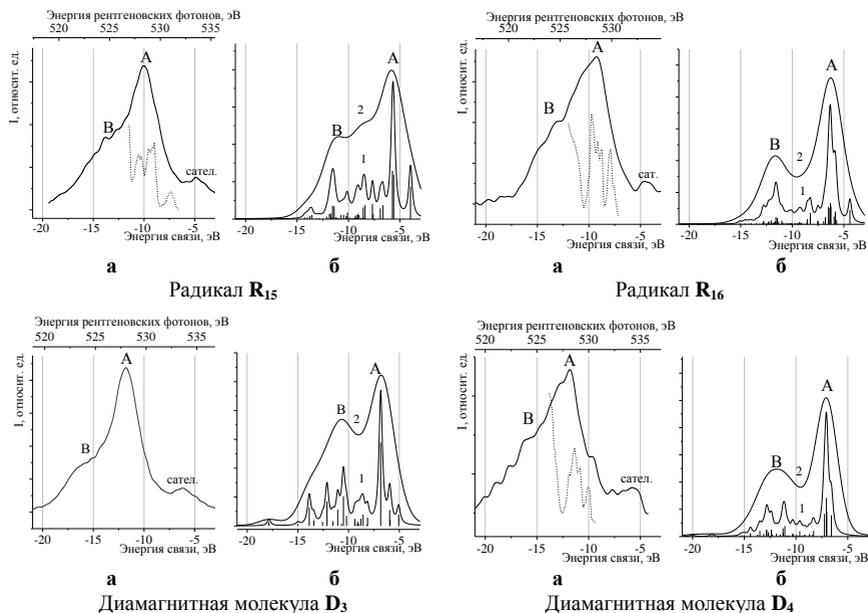


Рис. 3. Экспериментальные рентгеновские эмиссионные OK_{α} -спектры (сплошная линия), УФС (пунктирная линия) (а); теоретические OK_{α} -спектры (б: ширина спектральной линии: (1) – 0,2 эВ; (2) – 1,4 эВ) нитроксильных радикалов R_{15} , R_{16} и диамагнитных молекул D_3 , D_4

Для интерпретации РЭС OK_{α} -спектров проведены модельные квантово-химические расчеты структуры РЭС-спектров. Основной вклад в интенсивность максимума А OK_{α} -линии атома кислорода радикала R_{15} (рис. 3, R_{15}), вносят МО, состоящие из $2p$ -АО атомов кислорода и азота нитроксильного фрагмента с небольшими вкладами соседних атомов углерода. В более глубоких орбиталях с энергиями $\sim -7 \dots -15$ эВ присутствуют вклады $2p$ -АО как атомов азота нитроксильной (7%), так и иминной групп (17%). Вклады $2p$ -АО атома кислорода в глубокие ВЗМО не превышают 18%. Совокупность этих орбиталей может быть сопоставлена с областью В OK_{α} -спектрах.

В случае диамагнитной молекулы D_3 пограничная ВЗМО (-5,06 эВ) построена с большим вкладом $2p$ -АО атома азота (51,47%), входящего в гидроксилламинную группу. Соответствующая орбиталь делокализована между атомами азота, кислорода гидроксилламинной группы (7,62%) и атомами углерода, непосредственно связанными с атомом азота этой группы. Наибольший вклад $2p$ -АО кислорода (57,79%) имеется в более глубокой

[3] Takahata Y., Marques A. dos S., Pereir L. G. Excitation and ionization energies of substituted anilines calculated with density functional theory // Orbital. – 2010. – V. 2, N 1. – P. 27-40.

ВЗМО-4 (-6,83 эВ). Таким образом, наибольшая интенсивность OK_{α} -перехода будет связана с данной МО (рис. 3а, D_4 , максимум А). Вклады $2p$ -АО атома кислорода гидроксилламинной группы в орбитали ВЗМО-1, ВЗМО-2, ВЗМО-3, расположенные в области энергий $\sim 5,90 \dots -6,29$ эВ, не превышают 11%. Основной вклад в строение этих орбиталей вносят атомы азота гидроксилламинной (~ 2 -6%) и иминной (~ 11 -33%) групп.

Для радикала R_{16} орбитали, имеющие значительный вклад $2p$ -АО атомов кислорода, расположены в области главного максимума А OK_{α} -спектра кислорода (рис. 3а, R_{16}). При этом необходимо учитывать, что энергии глубоких атомноподобных $O1s$ -уровней кислорода нитроксильного и нитронного фрагментов имеют различные значения. Следовательно, рентгеновские OK_{α} -переходы, обусловленные переходами электронов с ВЗМО, основной вклад в которые вносит $2p$ -АО атомов кислорода нитроксильной группы α ВЗМО, β ВЗМО-2, α ВЗМО-4, β ВЗМО-5, будут иметь большую энергию перехода по сравнению с OK_{α} -переходами с МО, построенных в основном с участием $2p$ -АО атомов кислорода нитронной группы β ВЗМО, α ВЗМО-1, β ВЗМО-1, α ВЗМО-2.

Данные проведенного теоретического расчета также указывают на заметное взаимодействие орбиталей нитроксильной и нитронной групп, что обуславливает делокализацию спиновой плотности в радикале 3-имидазолин-3-оксида, что было ранее показано с помощью спектроскопии ЯМР [4].

В диамагнитной молекуле D_4 ВЗМО отличается от ВЗМО радикала R_{16} и локализована на нитронной группе, что согласуется с данными ФЭС [5, 6]. При переходе от диамагнитной молекулы D_4 к парамагнитной R_{16} энергия верхней занятой МО практически не изменяется. Однако в радикале R_{16} к этой α ВЗМО непосредственно прилегает β ВЗМО.

Теоретические расчеты электронной структуры соответствующих соединений показывают, что в рассматриваемых молекулах глубокие $O1s$ -уровни кислорода нитроксильной, гидроксилламинной и нитронной групп, вследствие отличий в зарядовом состоянии, будут различаться и по энергиям.

Так, в случае радикала R_{16} энергетические положения $O1s_{\alpha}$ -уровней для нитронной и нитроксильной групп различаются на величину $\sim 0,6$ эВ. В случае $O1s_{\beta}$ -уровней соответствующее различие будет $\sim 0,3$ эВ. Таким образом, результирующий теоретический OK_{α} -спектр парамагнитной молекулы R_{16} (рис. 3а, R_{16}) будет являться суперпозицией OK_{α} (ВЗМО- $1s_{\alpha}$) и OK_{α}

[4] Grigor'ev I.A., Dikanov S.A. Imidazoline Nitroxides: Synthesis, Properties and Applications: in 2 vols. – Boca Raton: CRC Press, 1988.

[5] Zikov V.G., Martin V.V., Grigoryev I.A. Electronic structure of nitroxyl radicals determined by means of photoelectron spectroscopy // J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. – 1991. – V. 56, N2. – P. 73-84.

[6] Зыков Б.Г., Григорьев И.А., Мартин В.В. Фотоэлектронные спектры и электронная структура производных имидазолина // Изв. АН СССР, Сер. хим. – 1990. – Т. 8. – С. 1769-1777.

(ВЗМО- $1s_{\beta}$) нитроксильной и нитронной групп, смещенных относительно друг друга на величину $\sim 0,6$ и $\sim 0,3$ эВ соответственно (рис. 4).

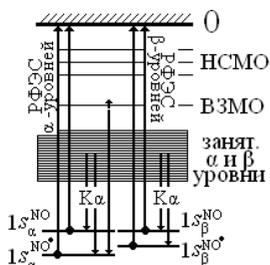


Рис. 4. Привязка спектров для радикала R_{16}

В случае диамагнитной молекулы D_4 энергетическое положение $O1s$ -уровней для гидроксиламинного и нитронного фрагментов различаются на величину 1,6 эВ. Соответственно, OK_{α} -спектр диамагнитной молекулы будет являться суперпозицией OK_{α} -спектров атомов кислорода, смещенных относительно друг друга на соответствующую величину (рис. 4).

В четвертой главе описаны основные результаты интерпретации рентгеновских фотоэлектронных спектров комплексов меди с нитроксильных лигандами.

РФЭС-спектры комплексов меди с имидазолзамещенными и фенилзамещенными нитроксильными радикалами

Получены РФЭС $N1s$ -, $C1s$ -, $O1s$ -спектры атомов азота, углерода, кислорода, а также $Cu2p_{3/2,1/2}$ -спектры атомов меди, входящих в состав комплексов меди с имидазолзамещенными и фенилзамещенными нитроксильными радикалами (рис. 5).

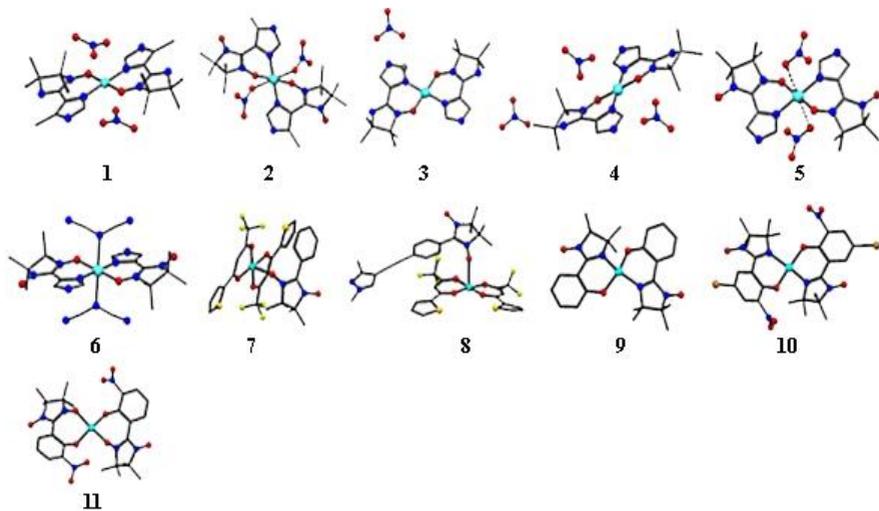


Рис. 5. Структуры изучаемых комплексов меди с нитроксильными лигандами (атомы водорода не указаны)

Энергия связи внутренних уровней атомов зависит от величины результирующей электронной плотности на соответствующих атомах. В этой связи определение энергии связи остовных уровней атомов позволяет сделать определенные заключения об особенностях распределения электронной плотности в изучаемых радикалах и комплексных соединениях.

Определение зарядового состояния атомов нитроксильной группы, входящей в состав некоординированных и координированных имидазолзамещенных и фенолзамещенных нитроксильных лигандов, позволяет оценить характер изменения электронной плотности на атомах нитроксильной группы при координации соответствующего лиганда к атому металла. Спектральные ширины отдельных выделенных линий, связанных с тем или иным атомом, будут зависеть также от спиновой плотности на рассматриваемых атомах вследствие мультиплетного расщепления. В этой связи оценка величин мультиплетного расщепления в РФЭС позволяет определить характер локализации и перераспределения спиновой плотности в изучаемых комплексах. Полученные данные позволяют рассмотреть вопрос о природе взаимодействия парамагнитных центров в изучаемых комплексах.

Координация радикала, содержащего имидазолиновую группу, приводит

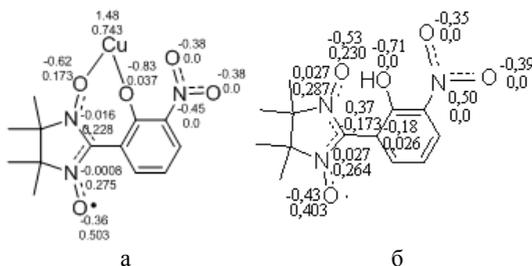


Рис. 6. Значения электронной (цифры сверху) и спиновой (цифры снизу) плотности комплекса **11** (а) и свободного радикала **R₁₁** (б)

к изменению энергии связи атомов азота, входящих

в состав комплексов **1-6**.

При сопоставлении $N1s$ -спектров свободных и координированных лигандов можно видеть, что низкоэнергетическая компонента свободного радикала (401,5 эВ), обусловленная азотом иминной группы, имеет меньшую энергию связи (399,1-400,2 эВ), что

свидетельствует об увеличении электронной плотности на соответствующих атомах азота. Уменьшение энергии $N1s$ -линии атома азота (402,2-402,7 эВ), входящего в состав нитроксильной группы, при координации лиганда к атому металла комплексов **1-6** (401,4-402,3 эВ) может быть проинтерпретировано как увеличение электронной плотности на соответствующем атоме азота.

В случае координации нитроксильного радикалов в комплексах **7-11** энергии компонент $N1s$ - и $O1s$ -спектров, относящихся к атомам азота и кислорода нитроксильных групп, возрастает, что свидетельствует об уменьшении результирующей электронной плотности на атомах азота и кислорода, входящих в состав лигандов.

Для комплекса **11** проведены квантово-химические расчеты распределения электронной и спиновой плотности (рис. б). Для определения каналов делокализации спиновой и электронной плотности также были проведены квантово-химические расчеты стабильного нитроксильного радикала **R₁₁**, анион которого входит в состав комплекса **11**, также осуществлена оценка изменения спиновой и электронной плотности. Как видно из рис. б при координации нитроксильного радикала к атому металла происходит небольшое увеличение электронной плотности на координированных атомах кислорода

на $\sim 0,19e$, при этом уменьшается спиновая плотность на координированном атоме кислорода нитроксильной группы на $\sim 0,06$ и увеличивается на втором атоме кислорода на $\sim 0,04$. Тогда как для атомов азота нитроксильных групп электронная плотность практически не изменяется и остается близкой к нулю, спиновая плотность немного уменьшается. Электронная и спиновая плотности атомов кислорода и азота NO_2 -группы практически не изменяются. Полученные результаты квантово-химических расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Изучаемые комплексы меди **1-11** имеют схожую структуру $\text{Cu}2p_{3/2}$ -

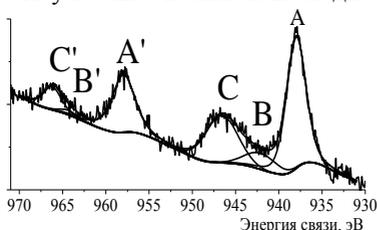


Рис. 7. РФЭС $\text{Cu}2p_{3/2,1/2}$ -спектр комплекса **1**

$\text{Cu}2p_{1/2}$ -спектров (рис. 7). Наличие выраженной сателлитной структуры (рис. 7, максимумы **B** и **C**) и значения энергий связи РФЭС $\text{Cu}2p_{3/2}$ -спектров соответствуют меди(II). Изменение значений энергий связи $\text{Cu}2p_{3/2}$ - $\text{Cu}2p_{1/2}$ -уровней в изучаемом ряду комплексов не превышает 0,2 эВ, что указывает на близкие значения

эффективных зарядов на центральном атоме металла.

Общепринятой моделью, используемой для интерпретации рентгено-электронных спектров меди, является модель переноса заряда (СТ-модель, charge transfer model), согласно которой состояние многоэлектронной системы с дыркой в $2p$ -оболочке описывается суперпозицией двух электронных конфигураций $|2p^5 3d^9\rangle$ и $|2p^5 3d^{10} \underline{L}\rangle$, где L – групповая орбиталь лигандов, а \underline{L} означает наличие дырки, локализованной на орбиталях лигандов. Согласно проведенным расчетам главному максимуму в РФЭС $\text{Cu}2p_{3/2}$ -спектрах комплексов меди с нитроксильными лигандами **1-6** соответствует конфигурация $|2p^5 3d^{10} \underline{L}\rangle$ (вклад данной конфигурации в полную волновую функцию системы составляет 0,88-0,90), а сателлитные линии могут быть отнесены к конфигурации $|2p^5 3d^9 L\rangle$ (вклад данной конфигурации составляет 0,10-0,12).

Определение спинового состояния атома металла нитроксильных комплексов

Согласно СТ-модели высокоэнергетические сателлиты, наблюдаемые в РФЭС $2p_{3/2,1/2}$ -спектрах меди комплексов **1-11**, обусловлены конфигурацией $|2p^5 3d^9 L\rangle$. В этом случае электронная конфигурация меди соответствует иону меди Cu^{2+} со спином $\pm 1/2$. Можно ожидать, что вследствие спин-спинового взаимодействия неспаренных электронов на внутреннем $2p$ -уровне и внешнем $3d$ -уровне иона меди, соответствующая высокоэнергетическая

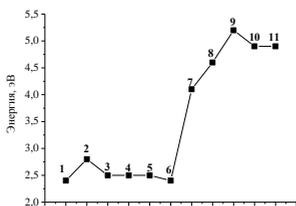


Рис. 8. Значения величин спин-спинового расщепления в $Cu2p$ -спектре изучаемых комплексов меди **1-11** с нитроксильными радикалами

ских спутников в РФЭС $Cu2p_{3/2,1/2}$ -спектре будет коррелировать с величиной спиновой плотности на атоме меди в изучаемом ряду комплексов с нитроксильными лигандами.

Изучение электронного строения многоядерного комплекса меди с нитроксильными радикалами методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

В настоящем разделе диссертации объектом изучения с использованием метода РФЭС является тетраядерный разнолигандный комплекс меди(II) – $[Cu_4(OH)_2(OAc)_4(DMF)_2(L)_2]$, где L – 4,4,5,5-тетраметил-2-(пиразол-3-ил)-4,5-дигидро-1Н-имидазол-3-оксид-1-оксил, **DMF** – диметилформамид, **OAc** – ацетат-ион (рис. 9). В работе [7] было показано, что каждая пара ионов $\{Cu1-Cu2\}$ связана сильным обменным взаимодействием антиферромагнитного характера, при этом только один из ионов дополнительно обменно связан с парамагнитным фрагментом $\{ONCNO\}$ парамагнитного лиганда L .

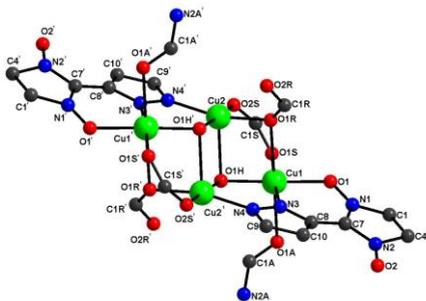


Рис. 9. Структура комплекса **12** (метильные группы и атомы водорода не показаны)

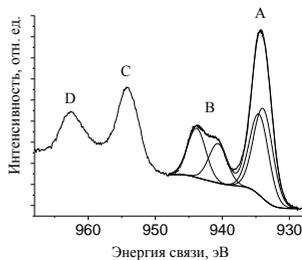


Рис. 10. РФЭС $Cu2p_{3/2,1/2}$ -спектр комплекса **12**

[7] Tretyakov E.V., Tolstikov S.E., Gorelik E.V., Fedin M.V., Romanenko G.V., Bogomyakov A.S., Ovcharenko V.I. Copper(II) complexes with pyrazolyl-substituted nitronyl and imino nitroxides // Polyhedron. – 2008. – V. 27, N 2. – P. 739-749.

Экспериментальный РФЭС $\text{Cu}2p_{3/2,1/2}$ -спектр комплекса **12** (рис. 10) имеет выраженную сателлитную структуру (линии **B** и **D**), характерную для соединений меди(II). Высокоинтенсивные максимумы **A** и **C** в $\text{Cu}2p_{3/2,1/2}$ -спектре, согласно СТ-модели, относятся к сильно экранированной конфигурации $|2p^5 3d^{10} \underline{L}\rangle$, возникающей вследствие переноса заряда с атомов лигандов **L** на ион меди, имеющих на $2p$ -уровне электронную вакансию. Сателлиты **B** и **D** в $\text{Cu}2p_{3/2,1/2}$ -спектре отвечают переходу иона меди в состояние с конфигурацией $|2p^5 3d^9 L\rangle$ в процессе рентгеновского фотоэффекта. В данном состоянии атом меди имеет незаполненную $3d^9$ -оболочку, при этом реализуются обменное взаимодействие неспаренных электронов на верхних занятых МО и на $2p$ -уровне атома меди. Данное взаимодействие приводит к мультиплетному расщеплению максимумов **B** и **D**. Из рис. 10 видно, что сателлит **B** имеют хорошо выраженную сложную структуру.

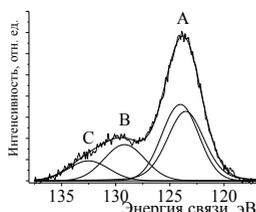


Рис. 11. Рентгеновский фотоэлектронный $\text{Cu}3s$ -спектр комплекса **12**

Поскольку в изучаемом комплексе присутствует два типа ионов меди, то экспериментальный РФЭС-спектр является суперпозицией спектров, отвечающих двум различным состояниям ионов меди – $\text{Cu}1$ и $\text{Cu}2$. По данным квантово-химических расчетов теоретические значения энергий $\text{Cu}2p$ -уровней ионов меди $\text{Cu}1$ (-917,6 эВ) и $\text{Cu}2$ (-918,2 эВ) различаются на 0,6 эВ, а энергий $\text{Cu}3s$ -уровней ионов меди $\text{Cu}1$ (-121,6 эВ) и $\text{Cu}2$ (-122,1 эВ) на 0,5 эВ. Следовательно,

главный максимум **A** $\text{Cu}2p_{3/2,1/2}$ -спектра представляют собой две линии с близкой интенсивностью (рис. 10).

Рентгеноэлектронный $\text{Cu}3s$ -спектр комплекса меди **12** (рис. 11) имеет структуру подобную $\text{Cu}3s$ -спектрам CuO и $\text{Cu}(\text{N}(\text{CN})_2)_2$ [8]. Основной интенсивный пик **A**, соответствующий конфигурации $|3s^1 3d^{10} \underline{L}\rangle$, может быть представлен суперпозицией двух линий, соответствующей двум группам ионов меди $\text{Cu}1$ и $\text{Cu}2$ как и для главной линии $\text{Cu}2p_{3/2,1/2}$ -спектра. Две высокоэнергетические линии **B** и **C** возникают вследствие спин-спинового расщепления конфигурации $|3s^1 3d^9 L\rangle$. Величина соответствующего расщепления $\sim 3,0$ эВ.

Используя квантово-химические расчеты основного состояния комплекса **12**, удастся на качественном уровне соотнести наблюдаемые рентгеноэлектронные спектры $\text{N}1s$, $\text{O}1s$ и $\text{C}1s$ комплекса **12** с его строением. В изучаемом комплексе **12** атомы углерода, образующие связи

[8] Demchenko D.O., Ymy Y. Liu, E.Z. Kurmaev, L.D. Finkelstein et al. Electronic structure of the transition-metal dicyanamides $\text{M}[\text{N}(\text{CN})_2]_2$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) // Phys. Rev. B. – 2004. – V. 69. – P. 205105.

N–C–N и O–C–O, имеют наибольшие энергии 1s-уровней (около -275,9 эВ) и наибольшие положительные заряды (0,86-1,66) и соответствуют максимуму

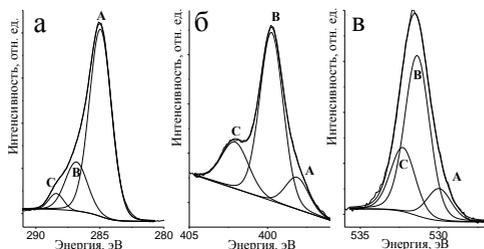


Рис. 12. РФЭС N1s- (а), O1s- (б) и C1s-спектры (в) комплекса **12**

С в РФЭС C1s-спектре (рис. 12а). Далее, меньшую энергию связи (-275,4...-275,1 эВ) будут иметь атомы углерода, образующие связи C–N и C–O (максимум **В**, рис. 12а). Самой большой группе атомов углерода, входящих в состав парамагнитного лиганда и метильных групп, с энергиями 1s-уровней -274,1...-272,7 эВ, соответствует максимум **А** в РФЭС C1s-спектре (рис. 12а). Атомы кислорода комплекса **12** можно разделить на 3 неэквивалентные группы, близкие по значениям теоретических энергий 1s-уровней: 1) 4 атома кислорода нитронилнитроксильной группировки с энергиями 1s-уровней -515,0...-514,8 эВ (максимум **С**, рис. 12в); 2) 10 атомов кислорода с энергиями 1s-уровней -513,8...-513,2 эВ, входящие в состав молекул диметилформаида (O1А, O1А'), остатков уксусной кислоты (O1R, O2R, O1R', O2R') и гидроксильной группы (O1S, O2S, O1S', O2S'), атомов кислорода O1Н и O1Н', координированных к иону меди (максимум **В**, рис. 12в); 3) 2 атома кислорода (с энергиями 1s-уровней -512,9...-512,8 эВ), входящие в состав лигандов и некоординированные к иону меди (максимум **А**, рис. 12в). При этом энергия связи O1s-уровня одного из атомов кислорода нитронилнитроксильной группировки парамагнитного лиганда, координированного к иону меди, остается такой же, как и у некоординированного атома кислорода.

На основе теоретических расчетов энергий 1s-уровней атомы азота можно разделить на две неэквивалентные группы: 1) четыре атома азота парамагнитного лиганда, координированные к атому меди, и два атома азота, принадлежащие молекулам диметилформаида, с 1s-энергиями -385,6...-385,4 эВ (максимум **В**, рис. 12б); 2) четыре атома азота нитронилнитроксильной группировки с 1s-энергиями -388,2 эВ (максимум **С**, рис. 12б). Низкоэнергетический максимум **А** с энергией связи 398,1 эВ, также как и в случае свободного радикала, связан с взаимодействием нитронилнитроксильного фрагмента с подложкой.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Методами рентгеновской и рентгеноэлектронной спектроскопии впервые изучено электронное строение 15 стабильных нитроксильных радикалов и 12 комплексов меди(II) с нитроксильными лигандами. Определены энергии связи ВЗМО, парциальный состав МО, характер химической связи в изучаемых соединениях. Установлено, что наличие неспаренного электрона на ВЗМО нитроксильных радикалов оказывает незначительное влияние

на структуру РФЭС-спектров, величина мультиплетного расщепления для изученного ряда радикалов не превышает 0,2 эВ. Форма РФЭС-спектров радикалов в основном зависит от релаксационных процессов, обусловленных эффектом экранирования рентгеновской дырки и приводящих к образованию сателлитных линий. Установлено, что строение сателлитных структур в РФЭС-спектрах зависит от наличия различных функциональных групп в нитроксилах и от спинового состояния бирадикала 2,2'-би(1-оксил-3-оксид-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазолила).

2. Установлено, что ВЗМО в изученных нитроксильных радикалах имеют π^* -характер. Для производных 3-имидазолина **R₁₄-R₁₅** ВЗМО построены в основном из 2*p*-АО атома кислорода (~43-45%) и азота (~41-42%) нитроксильной группы, для нитронилнитроксильных радикалов **R₁-R₁₃** ВЗМО включает практически равные вклады 2*p*-АО атома кислорода (~24-25%) и азота (~18-20%) двух нитроксильных групп, а также небольшие вклады 2*p*-АО атома углерода (~1,2%) фрагмента {ONCNO}. При этом для всех изученных нитроксилов на атоме кислорода нитроксильной группы локализован значительный отрицательный заряд (-0,4е – -0,5е), в то время как на атоме азота нитроксильного фрагмента практически равен нулю. Спиновая плотность в нитроксильных радикалах производных 3-имидазолина **R₁₄-R₁₅** локализована

на атомах нитроксильной группы и близка на атомах кислорода и азота (0,51 и 0,46 соответственно), тогда как на атомах кислорода и азота нитронной группы радикала **R₁₅** равна нулю. Для нитронилнитроксильных радикалов **R₁-R₁₁** спиновая плотность делокализована между атомами азота и кислорода двух NO-групп и составляет ~0,28-0,31 для атома кислорода, ~0,27-0,30 для атома азота.

3. Согласно модели переноса заряда показано, что главному максимуму в РФЭС $\text{Cu}2p_{3/2}$ -спектрах изученных комплексов меди с нитроксильными лигандами соответствует конфигурация $|2p^5 3d^{10} \underline{L}\rangle$ (вклад данной конфигурации в волновую функцию составляет ~90%), а сателлитные линии могут быть отнесены к конфигурации $|2p^5 3d^9 L\rangle$ (вклад данной конфигурации составляет ~10%). Для конфигурации $|2p^3 3d^9 L\rangle$ наблюдается мультиплетное расщепление, величина которого пропорциональна спиновой плотности на атоме меди. Установлено, что для комплексов **1-6** с имидазолзамещенными лигандами мультиплетное расщепление составляет 2,4-2,8 эВ, а для комплексов **7-11** с фенилзамещенными лигандами – 4,1-5,2 эВ.

4. Установлено, что при координации нитроксильного радикала **R₁₁** (4,4,5,5-тетраметил-2-(2-гидрокси-3-нитрофенил)-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксила) к атому металла комплекса **11** (бис(4,4,5,5-тетраметил-2-(2-окси-3-нитрофенил)-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксил-О,О)-меди(II)) происходит небольшое увеличение электронной плотности на координированных атомах кислорода на 0,19е, при этом происходит уменьшение

спиновой плотности на координированном атоме кислорода нитроксильной группы на 0,06 и увеличение на втором атоме кислорода на 0,04. Тогда как для атомов азота нитроксильных групп электронная плотность практически не изменяется и остается близкой к нулю. Полученные результаты квантово-химических расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными.

5. В результате проведенного методом РФЭС-исследования многоядерного комплекса $[\text{Cu}_4(\text{OH})_2(\text{OAc})_4(\text{DMF})_2(\text{L})_2]$ установлено, что ионы меди имеют близкие зарядовые и спиновые состояния. Структура РФЭС $\text{Cu}2p_{3/2,1/2}$ - и $\text{Cu}3s$ -спектров описывается суперпозицией электронных состояний, $|2p^1 3d^{10} \underline{L}\rangle$, $|2p^5 3d^9 \underline{L}\rangle$ и $|3s^1 3d^{10} \underline{L}\rangle$, $|3s^1 3d^9 \underline{L}\rangle$, соответственно, обусловленных процессами переноса электрона между атомами меди и атомами нитроксильного лиганда. Присутствие электронного состояния $|3s^1 3d^9 \underline{L}\rangle$ с незаполненной $3d$ -оболочкой иона меди приводит к мультиплетному расщеплению высокоэнергетического сателлита в $\text{Cu}3s$ -спектре, что непосредственно связано с величиной спиновой плотности, локализованной на атоме меди. Основную роль в формировании структурных особенностей РФЭС $\text{N}1s$ -, $\text{O}1s$ -, $\text{C}1s$ -спектров комплекса $[\text{Cu}_4(\text{OH})_2(\text{OAc})_4(\text{DMF})_2(\text{L})_2]$, как и для стабильных нитроксидов, играет зарядовое состояние атомов азота, кислорода и углерода, спиновое состояние соответствующих атомов не оказывает существенного влияния на РФЭС-спектры.

СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Мазалов Л.Н., Федоренко А.Д., Овчаренко В.И., Третьяков Е.В., Фурсова Е.Ю., Крючкова Н.А. Рентгеноэлектронные спектры свободных нитроксильных радикалов и их электронное строение. // Журн. структур. химии. – 2011. Приложение. – С. S106-S112.
2. Мазалов Л.Н., Федоренко А.Д., Овчаренко В.И. Третьяков Е.В., Фурсова Е.Ю., Крючкова Н.А., Калинин А.В., Трушин Е.В. Интерпретация рентгеновских фотоэлектронных спектров свободных нитроксильных радикалов // Журн. структур. химии. – 2013. – Т. 54, № 5. – С. 860-868.
3. Мазалов Л.Н., Крючкова Н.А., Федоренко А.Д., Калинин А.В., Третьяков Е.В. Рентгеноэлектронное изучение зарядового и спинового состояния атомов в тетраядерном комплексе меди(II) с нитроксильным радикалом (L) состава $\text{Cu}_4(\text{OH})_2(\text{OAc})_4(\text{DMF})_2(\text{L})_2$ // Изв. АН. Сер. хим. – 2014. – Т. 4. – С. 826-833.
4. Мазалов Л.Н., Федоренко А.Д., Крючкова Н.А., Диков Ю.П., Полиенко Ю.Ф., Григорьев И.А. Рентгеноспектральное и рентгеноэлектронное изучение электронного строения парамагнитных и диамагнитных производных 3-имидазолина // Журн. структур. химии. – 2014. – Т. 55, № 6. – С. 1100-1113.
5. Федоренко А.Д., Крючкова Н.А., Мазалов Л.Н. DFT Исследование электронного строения комплекса $\text{Cu}(\text{hfa})_2$ и комплексов $\text{Cu}(\text{II})$ с 2-имидазолиновыми нитроксильными радикалами // XIX Всероссийская науч-

ная школа-семинар «Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь»: Тез. докл. Ижевск, 2007. С. 155.

6. Федоренко А.Д., Мазалов Л.Н., Крючкова Н.А., Фурсова Е.Ю., Овчаренко В.И., Третьяков Е.В. Исследование электронного строения стабильных нитроксильных радикалов и комплексов Cu(II) с координированными нитроксильными лигандами // XX Всероссийской конференции «Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь»: Тез. докл. Новосибирск, 2010. С. 225.

7. Федоренко А.Д., Мазалов Л.Н., Калинин А.В., Третьяков Е.В., Овчаренко В.И., Фурсова Е.Ю. Исследование электронного строения свободных нитроксильных радикалов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии // VIII национальная конференция «Рентгеновское, Синхротронное излучения, Нейтроны и Электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-Био-Инфо-Когнитивные технологии»: Тез. докл. Москва, 2011. С. 414.

8. Kryuchkova N.A., Fursova E.Yu., Fedorenko A.D., Semushkina G.I., Mazalov L.N., Ovcharenko V.I. XES, XPS, and quantum chemical study of the electronic structure of 3d transition metal complexes with nitroxyl radicals // VI International Conference «High-Spin Molecules and Molecular Magnets»: Book of abstracts. Rostov on Don, 2012. P. 51.

9. Мазалов Л.Н., Федоренко А.Д., Крючкова Н.А. Рентгеноэлектронное и рентгеноспектральное изучение электронного строения и распределения электронной плотности в свободных и координированных радикалах // XXI Всероссийской конференции «Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь»: Тез. докл. Новосибирск, 2013. С. 25.

10. Федоренко А.Д., Мазалов Л.Н., Григорьев Г.И., Полиенко Ю.П., Третьяков Е.В., Калинин А.В. Изучение электронного строения свободных нитроксильных радикалов и комплексов Cu(II) с нитроксильными лигандами методами рентгеновской фотоэлектронной и рентгеновской эмиссионной спектроскопии // XXVI Международная Чугаевская конференция по координационной химии: Тез. докл. Казань, 2014. С. 173.

Автор выражает благодарность:

научному руководителю д.ф.-м.н., профессору Мазалову Л.Н. за помощь в работе над диссертацией; д.х.н. Третьякову Е.В. (МТЦ СО РАН), д.х.н. Фурсовой Е.Ю. (МТЦ СО РАН), чл.-к. РАН Овчаренко В.И. (МТЦ СО РАН), к.х.н. Полиенко Ю.Ф. (НИОХ СО РАН), д.х.н., проф. Григорьеву И.А. (НИОХ СО РАН), к.х.н. Востриковой К.Э. (ИНХ СО РАН) за предоставленные образцы; к.х.н. Калинин А.В. (ИК СО РАН), д.г.-м.н. Дикову Ю.П. (ИГЕМ РАН), к.х.н. Оглезневой И.М. (ИНХ СО РАН) за помощь в получении РФЭС-спектров; к.ф.-м.н. Крючковой Н.А. за сотрудничество при проведении теоретических расчетов; а также коллегам по работе Лаврухиной С.А., к.ф.-м.н. Семушкиной Г.И., Коротаеву Е.В. за помощь в проведении экспериментальной работы.

ФЕДОРЕНКО Анастасия Дмитриевна

**РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННОЕ И РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОЕ
ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ СТАБИЛЬНЫХ
НИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ И КОМПЛЕКСОВ
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

Автореф. диссерт. на соиск. уч. степени кандидата физико-математических наук

Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001.

Подписано к печати и в свет 14.10.2015

Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура «Times New Roman»

Печать оперативная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 120. Заказ № 182

ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН
Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090