ЖУРНАЛ СТРУКТУРНОЙ ХИМИИ

2016. Том 57, № 6 *Июль – август* *С. 1181 – 1187*

УДК 541.6:541.49

РЕНТГЕНОВСКОЕ ФОТОЭЛЕКТРОННОЕ ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ Cu(II) С ДИА- И ПАРАМАГНИТНЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ 2-ИМИДАЗОЛИНА

А.Д. Федоренко[1], Л.Н. Мазалов[1], И.М. Оглезнева[1], Е.Ю. Фурсова[2], В.И. Овчаренко[2]

[1]*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*
E-mail: fad007@yandex.ru
[2]*Институт "Международный томографический центр" СО РАН, Новосибирск, Россия*

Статья поступила 20 января 2015 г. *С доработки — 3 февраля 2016 г.*

Проведено исследование электронного строения свободных радикалов и комплексов Cu(II) с нитронилнитроксильным радикалом и аминонитроном методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). РФЭ N1*s*-спектры атомов азота комплексов Cu(II) с аминонитронами подтвердили диамагнитную природу лигандов. Энергии связи главного пика и интенсивная сателлитная структура в Cu2$p_{3/2,1/2}$-спектрах изучаемых комплексов соответствуют состоянию Cu(II). Структура сателлита Cu2$p_{3/2,1/2}$-спектра зависит от окружения иона металла.

*D*OI: 10.15372/JSC20160609

Ключевые слова: нитроксильные радикалы, комплексы меди с нитроксильными лигандами, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

ВВЕДЕНИЕ

Магнитные свойства комплексов Cu(II) с лигандами, имеющими в своем составе нитроксильную группу ($NO^{\bullet}$), определяются характером электронных взаимодействий парамагнитных центров Cu(II) и $NO^{\bullet}$. Это обусловливает актуальность изучения характера распределения электронной плотности в свободных нитроксильных радикалах и в комплексах Cu(II) с соответствующими нитроксильными лигандами, а также возможных каналов делокализации электронной и спиновой плотности при координации лигандов ионом металла.

Наибольший интерес представляют значения энергии связи РФЭ N1*s*- и O1*s*-линии атомов азота и кислорода фрагмента {ONCNO}. РФЭ N1*s*-спектры представляют собой суперпозицию рентгеноэлектронных линий, связанных с каждым атомом азота, входящим в состав изучаемых некоординированных и координированных нитроксильных радикалов. Энергия связи внутренних 1*s*-уровней атомов азота зависит от величины результирующей электронной плотности на соответствующих атомах. В этой связи определение энергии уровней атомов азота в изучаемых радикалах и комплексных соединениях позволяет сделать заключение об особенностях распределения электронной плотности в этих соединениях.

Изучение электронной структуры различных соединений Cu(II) методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии постоянно привлекает внимание исследователей [1—3], проявляющих интерес к исследованию особенностей электронно-дырочных взаимодействий в веществах с сильными электронными корреляциями, таких как сверхпроводящие купраты [4], оксиды и сульфиды меди [5, 6], дихалькогиниды меди [7, 8]. Как показано в работе [9] ана-

© Федоренко А.Д., Мазалов Л.Н., Оглезнева И.М., Фурсова Е.Ю., Овчаренко В.И., 2016

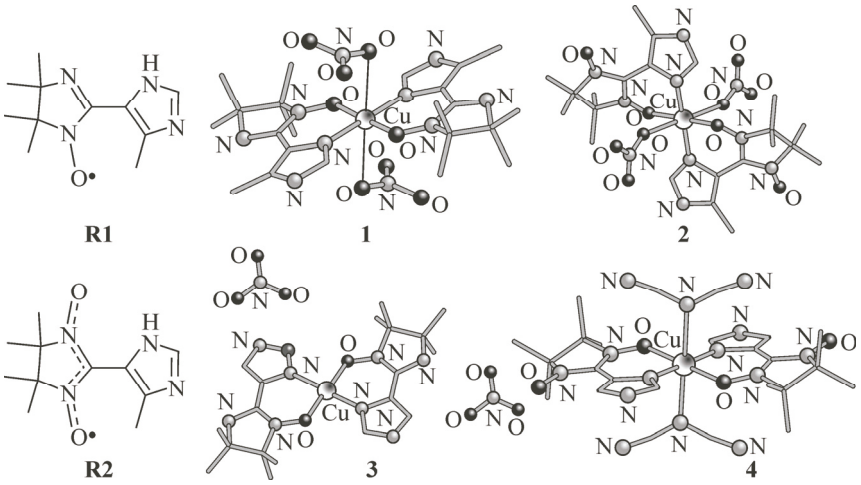

Схема 1. Структурные формулы радикалов (**R1** и **R2**)
и строение молекул исследованных комплексов Cu(II)

лиз сателлитной структуры РФЭ Cu2$p_{3/2,1/2}$-спектров дает ценную информацию о характере электрон-электронных и электрон-дырочных взаимодействий в изучаемых системах.

В связи с этим в настоящей работе проведено изучение радикалов **R1**—**R2** и комплексов меди **1**—**4** (схема 1) методом РФЭС.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Рентгеновские фотоэлектронные спектры получены на спектрометре ESCA-scan VG Microtech LDT. Для возбуждения спектров использовали MgK_α-линию (1253,6 эВ). Энергия пропускания анализатора электронов 50 эВ. Съемку проводили при комнатной температуре, вакуум в рабочей камере спектрометра ~10^{-7} Торр. Калибровку спектров проводили по энергии связи C1*s*-линии атомов углерода CH_3-групп, ε(C1*s*) = 285,0 эВ. Для разложения РФЭ-спектров на компоненты использовали программу XPSPeak 4.1, вычитание фона проводили по методу Ширли.

РФЭС стабильных нитроксильных радикалов. При интерпретации РФЭ-спектров нитроксильных радикалов, содержащих фрагмент {ONCNO}, необходимо учитывать возможность процессов химического превращения — дезоксигенирования при взаимодействии нитроксила с подложкой. При этом в РФЭ-спектрах будут наблюдаться дополнительные компоненты, соответствующие неэквивалентным атомам азота продуктов реакции нитронилнитроксила [10].

В случае иминонитроксила **R1** не наблюдается деградации образца (рис. 1, *а*). Низкоэнергетическая особенность *1* в РФЭ C1*s*- и O1*s*-спектрах с энергиями связи 283,0—283,3 и 529,0—529,2 эВ соответственно наблюдается для всех исследуемых веществ и соответствует карбоксилатным и оксидным загрязнениям в спектрометре. Число остальных компонент в РФЭ спектрах C1*s*, N1*s* и O1*s* соответствует числу неэквивалентных групп атомов углерода (*2* — группа CH_3, *3* — фрагменты N—C и N=C—N, *4* — фрагмент {ONCN}), азота (*1* — группа C=N—C, *2* — группа NH, *3* — группа $ON^\bullet$) и кислорода (*2* — группа $ON^\bullet$), а их интенсивности — числу атомов в каждой группе (см. рис. 1, *а*).

Чтобы учесть образование соединений при деградации образца для нитронилнитроксила **R2** в РФЭ N1*s*-спектр помимо основных компонент были добавлены компоненты с заданными энергиями связи и относительными интенсивностями (см. рис. 1, *б*), которые соответствуют диамагнитной (образуется связь N—H) и парамагнитной молекуле (иминонитроксилу). Как видно из рис. 1, *б*, интенсивность данных компонент (*D*) находится на уровне фона. Однако в высокоэнергетической области РФЭ N1*s*-спектра наблюдается дополнительная линия *4* с энергией связи 404,0 эВ, которая может отвечать сателлитным переходам для атомов азота фрагмента {ONCNO}. С другой стороны, энергия связи линии *4* также соответствует атомам азота NO_2-

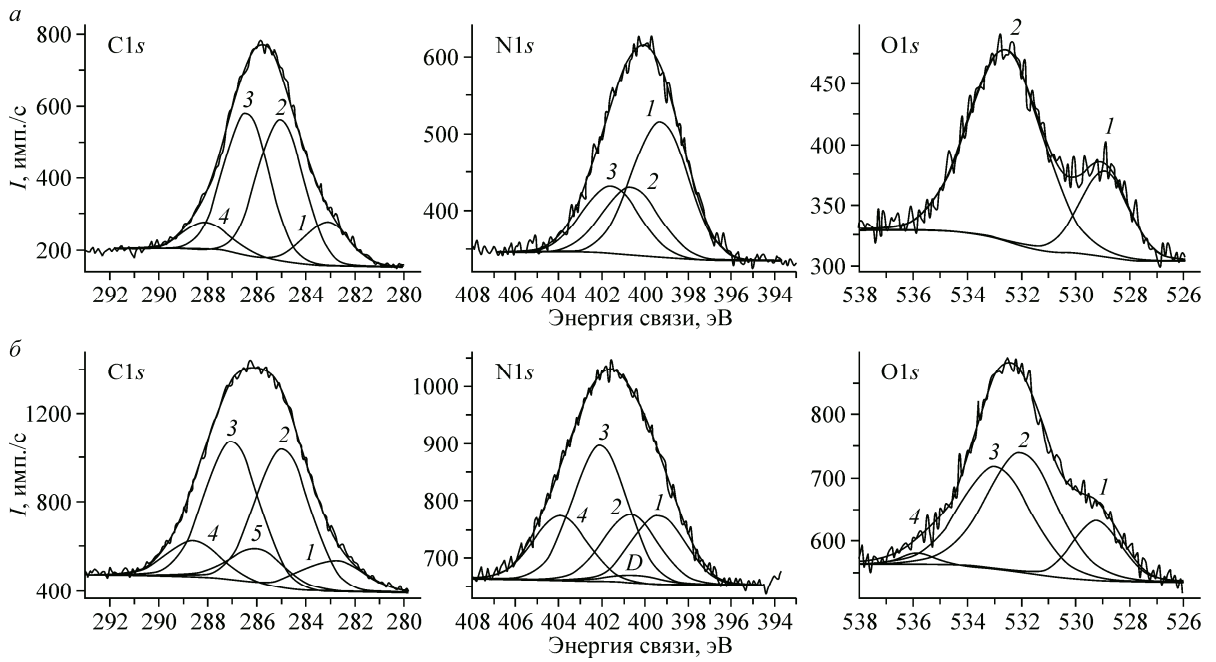

Рис. 1. РФЭ C1*s*-, N1*s*- и O1*s*-спектры нитроксилов **R1** (*а*) и **R2** (*б*)

группы. Если предположить, что есть примесь NO_2-группы, то в РФЭ O1*s*-спектре радикала **R2** должна наблюдаться дополнительная линия, близкая по интенсивности основной линии *2* и с энергией связи порядка 532,6—533,6 эВ. На рис. 1, *б* видно, что в РФЭ O1*s*-спектре наблюдается интенсивная компонента *3*, следовательно, в данном образце присутствует NO_2-группа. Линия *4* с энергией связи 534,0 эВ в РФЭ O1*s*-спектре **R2** скорее всего относится к сателлитной структуре фрагмента {ONCNO}, характерной для нитронилнитроксильных радикалов. В РФЭ C1*s*-спектре присутствует дополнительная линия *5*, соответствующая атому углерода имидазольного фрагмента, связанному с атомов углерода фрагмента {ONCNO}.

РФЭС комплексов меди с нитроксильными лигандами. РФЭ C1*s*-спектры комплексов **1—4** имеют такие же компоненты, что и свободные нитроксилы (рис. 2). РФЭ N1*s*-спектры комплексов **1**, **2**, **3** содержат по четыре компоненты, соответствующие четырем неэквивалентным группам азота, а спектр комплекса **4** — три компоненты (*1* — группа C=N—C, *2* — группа N—H, *3* — группа $ON^{\bullet}$, *5* — группа NO_3). Для учета возможной деградации образцов в РФЭ N1*s*-спектр комплексов **2** и **4** были добавлены компоненты (*D*) с заданными энергиями связи и относительными интенсивностями, которые соответствуют положению линий для комплекса **1** (см. рис. 2, *а*). Содержание дезоксигенированных лигандов в комплексах **2** и **4** составляет величину порядка 40 и 20 % соответственно. Следовательно, при разложении РФЭ O1*s*- и Cu2*p*-спектров необходимо учитывать линии от атомов деградировавших комплексов. Комплекс **4** содержит три молекулы воды, что проявляется в РФЭ O1*s*-спектре в виде дополнительной линии *6* с энергией связи 531,9 эВ.

РФЭ Cu2$p_{3/2,1/2}$-спектры комплексов **1—4** имеют сложную структуру (рис. 3), характерную для Cu(II). Общепринятой моделью, используемой для интерпретации РФЭ-спектров меди, является модель переноса заряда [11—14]. Возбужденное состояние многоэлектронной системы описывается суперпозицией электронных конфигураций: слабо экранированной $|2p^5 3d^9\rangle$ и сильно экранированной конфигурацией $|2p^5 3d^9 \underline{L}\rangle$, где *L* — групповые орбитали лиганда; $\underline{L}$ — означает наличие дырки, локализованной на орбиталях лиганда.

РФЭ Cu2$p_{3/2}$- и Cu2$p_{1/2}$-спектры комплексов **1** и **3** были разложены на четыре линии: линии *1* и *1′* относятся к сильно экранированной конфигурации $|2p^5 3d^9 \underline{L}\rangle$, а линии *2* и *2′* — к неэкранированной конфигурации $|2p^5 3d^9\rangle$. В РФЭ Cu2$p_{3/2}$- и Cu2$p_{1/2}$-спектрах комплексов **2** и **4** учтены дополнительные линии *D*, соответствующие атомам меди деградировавших молекул. За вели-

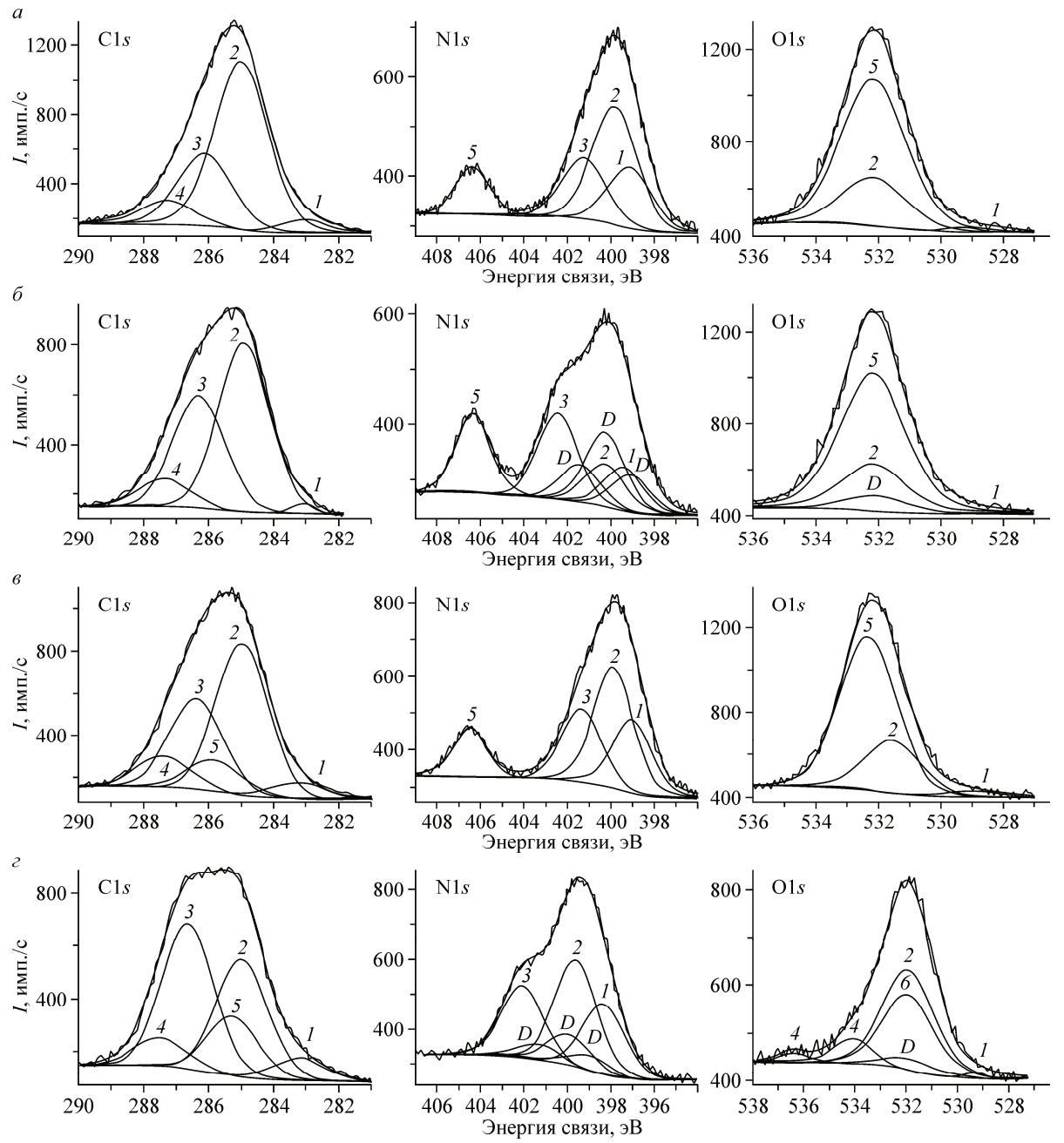

Рис. 2. РФЭ C1*s*-, N1*s*- и O1*s*-спектры комплексов **1—4** (*а—г*)

чину энергий связи и относительных интенсивностей линий деградировавших комплексов принимались соответствующие значения для комплекса **1**.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Стабильные нитроксильные радикалы. Для иминонитроксильного радикала **R1** энергетическое положение линии *3*, соответствующей атому азота ON$^{\bullet}$-группы, в РФЭ N1*s*-спектрах близко по величине к таковой для радикалов ряда пиразол-1-окила и 3-имидазолин-1-оксила (см. таблицу), в то время как для **R2** энергия связи линии *3* является характерной для нитронилнитроксилов. Однако энергетическое положение линии *2*, соответствующей атому кислорода группы ON$^{\bullet}$, в РФЭ O1*s*-спектре радикала **R2** выше, чем для нитронилнитроксилов с фенильными заместителями.

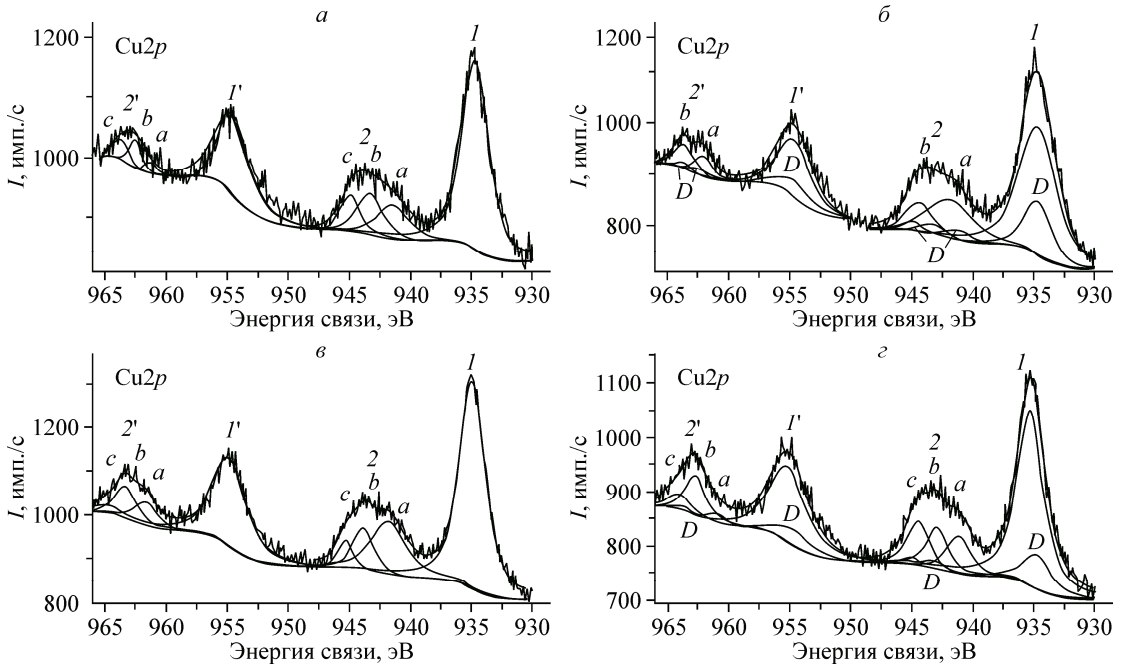

Рис. 3. РФЭ Cu2$p_{3/2,1/2}$-спектры комплексов **1—4** (*а—г*)

Энергии связи C1*s*, N1*s*, O1*s* *и* Cu2*p* *уровней в радикалах* **R1—R2** *и комплексах* **1—4** *и отношение интенсивностей N для каждой неэквивалентной группы*

Соединение	C1*s*, эВ	*N*	N1*s*, эВ	*N*	O1*s*, эВ	*N*	Cu2$p_{3/2}$, эВ	Cu2$p_{1/2}$, эВ
R1	283,1 (*1*)	—	399,3 (*1*)	2	529,0 (*1*)	—	—	—
	285,0 (*2*)	5	400,6 (*2*)	1	532,6 (*2*)	1		
	286,5 (*3*)	5	401,6 (*3*)	1				
	288,1 (*4*)	1						
R2	283,0 (*1*)	—	399,3 (*1*)	1	529,2 (*1*)	—	—	—
	285,0 (*2*)	4	400,7 (*2*)	1	532,0 (*2*)	1		
	285,1 (*5*)	1	402,1 (*3*)	2	532,9 (*3*)	—		
	286,7 (*3*)	4	404,0 (*4*)	—	535,9 (*4*)	—		
	288,4 (*4*)	1						
1	283,3 (*1*)	—	399,1 (*1*)	1	539,1 (*1*)	—	934,7 (*1*)	954,6 (*1′*)
	285,0 (*2*)	7	399,9 (*2*)	2	532,1 (*2*)	1	941,4 (*2a*)	961,3 (*2a′*)
	286,1 (*3*)	3	401,3 (*3*)	1	532,2 (*5*)	3	943,3 (*2b*)	962,6 (*2b′*)
	287,3 (*4*)	1	406,4 (*5*)	1			944,9 (*2c*)	963,8 (*2c′*)
2	283,1 (*1*)	—	399,4 (*1*)	1	529,0 (*1*)	—	934,7 (*1*)	954,6 (*1′*)
	285,0 (*2*)	6	400,3 (*2*)	1	532,1 (*2*)	2	941,9 (*2a*)	962,0 (*2a′*)
	286,3 (*3*)	4	402,4 (*3*)	2	532,2 (*5*)	3	944,4 (*2b*)	963,7 (*2b′*)
	287,4 (*4*)	1	406,3 (*5*)	1				
3	283,2 (*1*)	—	399,0 (*1*)	1	529,0 (*1*)	—	934,9 (*1*)	954,8 (*1′*)
	285,0 (*2*)	4	399,9 (*2*)	2	531,5 (*2*)	1	941,7 (*2a*)	961,6 (*2a′*)
	285,9 (*5*)	1	401,3 (*3*)	1	532,3 (*5*)	3	943,8 (*2b*)	963,3 (*2b′*)
	286,4 (*3*)	4	406,5 (*5*)	1			945,3 (*2c*)	964,8 (*2c′*)
	287,4 (*4*)	1						
4	283,2 (*1*)	—	398,3 (*1*)	2	529,0 (*1*)	—	935,2 (*1*)	935,1 (*1′*)
	285,0 (*2*)	4	399,6 (*2*)	3	531,9 (*2*)	2	941,1 (*2a*)	961,0 (*2a′*)
	285,3 (*5*)	2	402,1 (*3*)	2	531,9 (*6*)	3	942,9 (*2b*)	963,0 (*2b′*)
	286,6 (*3*)	5			534,1 (*4*)	—	944,5 (*2c*)	964,1 (*2c′*)
	287,5 (*4*)	1			536,4 (*4*)	—		

Электронное строение комплексов Cu(II) с нитроксильными лигандами. Отношение интенсивностей линий *1*, *2*, *3* в РФЭ N1*s*-спектрах комплексов **1** и **3** свидетельствует о наличии двух атомов азота, образующих связь N—H. Следовательно, в состав данных комплексов входят диамагнитные лиганды (аминонитроны) и неспаренные электроны находятся только на ионах Cu(II). РФЭ N1*s*-спектры комплексов **2** и **4** свидетельствуют о парамагнитных лигандах (деградировавшие молекулы в основном содержат диамагнитные лиганды).

Также следует отметить, что энергия связи линии *5* в РФЭ N1*s*- и O1*s*-спектрах, соответствующая атомам азота и кислорода групп NO_3, уменьшается на 0,1—0,2 эВ при координации NO_3-групп ионом меди для комплексов **1** и **2** по сравнению с некоординированными NO_3-группами в **3**.

Для комплексов **1** и *3* энергия связи линии *3* в РФЭ N1*s*-спектрах атомов азота группы NO уменьшается на 0,3 эВ при координации лиганда, в то время как для комплекса **2** увеличивается на 0,3 эВ (см. таблицу). Энергетическое положение линии *2* в РФЭ O1*s*-спектрах атомов кислорода групп NO для комплекса **1** уменьшается на 0,5 эВ, а для комплекса **3** с некоординированными группами NO_3 изменение энергии достигает 1 эВ. Для комплексов **2** и **4** с нитронилнитроксилом значение энергии связи линии *3* остается неизменной (в пределах погрешности 0,1 эВ). Это свидетельствует о небольшом изменении электронной плотности на атомах фрагмента {ONCNO} при координации нитронилнитроксила ионом металла в **2** и **4**.

Модель переноса заряда. Линии *2* (*2′*) в РФЭ Cu2$p_{3/2,1/2}$-спектрах, обусловленные конфигурацией $|2p^5 3d^9\rangle$, являются компонентами мультиплета, расщепление которого связано с взаимодействием неспаренных электронов на 2*p*- и 3*d*-оболочках иона меди, а также с влиянием поля лигандов. Следует отметить, что спин-орбитальное расщепление для линий *1—1′* составляет 19,9 эВ и является характерной величиной для Cu2$p_{3/2,1/2}$-спектров. Однако разность между линиями *2c—2c′* может отличаться на 0,1—0,8 эВ от значения 19,9 эВ и связана с окружением Cu(II), следовательно, с изменением параметров поля лигандов; она также зависит от спинового состояния соединения. Для комплекса **2** ион меди находится в октаэдрическом окружении, тогда как для комплекса **1** характерна центросимметричная квадратная структура, для комплекса **3** — моноклинная структура [15—17]. Отношение интенсивностей сателлитной структуры к главному пику $\boldsymbol{I_S/I_M}$ для изучаемых комплексов: **1** — 0,33; **2** — 0,38; **3** — 0,34; **4** — 0,38, протяженность сателлитной структуры для комплексов **1** и **3** составляет 10,2—10,4 эВ, что свидетельствует о делокализации орбиталей, тогда как для комплексов **2** и **4** эта величина составляет 9,3—9,9 эВ и соответствует меньшему влиянию орбиталей лиганда.

ВЫВОДЫ

При координации нитронилнитроксила ионом меди в комплексах **2** и **4** происходит незначительное изменение энергии связи атомов азота и кислорода фрагмента {ONCNO}. В случае комплексов **1** и **3** с диамагнитными аминонитронами происходит значительное перераспределение электронной плотности. Следует обратить внимание на то, что вопрос об электронном строении органического лиганда в молекулах **1** не удалось решить, используя только данные рентгеноструктурного анализа [15], тогда как РФЭС однозначно подтвердили его диамагнитную природу, т.е. наличие аминонитронной группировки в координационной сфере металла.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 14-02-31828 мол_а и ФАНО России по теме 0333-2014-0002.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hufner S.* Photoelectron spectroscopy. Berlin, New York: Springer—Verlag, 1995.
2. *Kotani A., Toyozawa Y.* // J. Phys. Soc. Jpn. – 1973. – **35**. – P. 1082 – 1088.
3. *Van der Laan G., Westra C., Haas C., Sawatzky G.A.* // Phys. Rev. B. – 1981. – **23**, N 9. – P. 4369 – 4380.
4. *Мазалов Л.Н., Толстяков Д.М., Мурахтанов В.В., Осадчий М.С., Фомин Э.С.* // Журн. структур. химии. – 1989. – **30**, № 5. – С. 78 – 81.
5. *Осадчий М.С., Мурахтанов В.В., Фомин Э.С., Мазалов Л.Н.* // ЖЭТФ. – 1992. – **101**, № 4. – С. 1259 – 1269.

6. *Li S., Wang H.Z., Xu W.W., Si H.L. Tao X.J., Lou S., Du Z., Li L.S.* // J. Colloid and Interface Sci. – 2009. – **330**. – P. 483 – 487.
7. *Larsson S.* // Chem. Phys. Lett. – 1976. – **40**, N 3. – P. 362 – 366.
8. *Shen Z.-X., Allen J., Yeh J., Kang J., Ellis W., Spicer W., Lindau I., Maple M., Dalichaouch Y., Torikachvili M., Sun J., Geballe Anderson T.* // Phys. Rev. B. – 1987. – **36**, N 16. – P. 8414 – 8428.
9. *Anderson P.W.* // Phys. Rev. – 1961. – **124**. – P. 41 – 53.
10. *Kakavandi R., Savu S.-A., Caneschi A., Chasseт T., Casu M.B.* // Chem. Commun. – 2013. – **49**. – P. 10103 – 10105.
11. *Carniato S., Dufour G., Luo Y., Ågren H.* // Phys. Rev. B. – 2002. – **66**. – P. 045105 (1 – 12).
12. *Farrel W. Lytle et al.* // Phys. Rev. B. – 1988. – **37**, N 4. – P. 1550 – 1562.
13. *Larsson S., Braga M.* // Chem. Phys. Lett. – 1977. – **48**, N 3. – P. 596 – 600.
14. *Okada K., Kawai J., Kotani A.* // Phys. Rev. B. – 1993. – **48**, N 15. – P. 10733 – 10738.
15. *Fursova E., Romanenko G., Ikorskii V., Ovcharenko V.* // Polyhedron. – 2003. – **22**. – P. 1957 – 1964.
16. *Fursova E.Yu., Ovcharenko V.I., Romanenko G.V., Tretyakov E.V.* // Tetrahedron Lett. – 2003. – **44**. – P. 6397 – 6399.
17. *Fursova E., Romanenko G., Ikorskii V., Ovcharenko V.* // J. Phys. IV France. – 2004. – **114**. – P. 621 – 623.