

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования

«Южный федеральный университет»

На правах рукописи



ШАПОВАЛОВА СВЕТЛАНА ОЛЕГОВНА

**ДИАГНОСТИКА ЛОКАЛЬНОГО АТОМНОГО ОКРУЖЕНИЯ,
СПИНОВОГО И ЗАРЯДОВОГО СОСТОЯНИЯ ИОНОВ
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ
ФОТОАКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

01.04.15 – Физика и технология наноструктур, атомная и молекулярная физика

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Ростов-на-Дону

2022

Работа выполнена в Международном исследовательском институте интеллектуальных материалов федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет».

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
Солдатов Александр Владимирович
(Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет», научный руководитель направления)

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор
Кочур Андрей Григорьевич
(ФГБОУ ВО Ростовский государственный университет путей сообщения, кафедра «Физика», заведующий кафедрой)
кандидат физико-математических наук
Велигжанин Алексей Александрович
(ФГБУ Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", Отдел синхротронных экспериментальных станций, начальник отдела)

Защита диссертации состоится 26 сентября 2022 года в 14:30 на заседании диссертационного совета **ЮФУ01.01** по физико-математическим наукам (*специальность 01.04.15*) при Южном федеральном университете в здании МИИ ИМ ЮФУ по адресу: 344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Сладкова, 178/24, конференц-зал на 5-ом этаже.

С диссертацией можно ознакомиться в Зональной научной библиотеке ЮФУ имени Ю.А. Жданова по адресу: г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 21Ж и на сайте: <https://hub.sfedu.ru/diss/show/1307134/>

Автореферат разослан «___» _____ 2022 года

Отзывы на автореферат (в нем укажите дату, а также **полностью** свои фамилию, имя, отчество, ученую степень со специальностью, звание, организацию, подразделение, должность, адрес, телефон, e-mail) с заверенной подписью рецензента и печатью учреждения просим направлять в 2 экз. учёному секретарю диссертационного совета ЮФУ01.01 при ЮФУ по адресу: 344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Сладкова, 178/24, МИИ ИМ ЮФУ, а также в формате .pdf - на e-mail: akravtsova@sfedu.ru.

Учёный секретарь
диссертационного совета
ЮФУ01.01, к.ф.-м.н., доцент

А.Кравцова

Кравцова Антонина Николаевна

Общая характеристика работы

Актуальность работы. Соединения переходных металлов представляют собой уникальный класс веществ, многие специфические свойства которых в значительной степени связаны с деталями их строения. Медь и золото являются популярными переходными металлами для создания различных фотоактивных композитов. И в форме наночастиц (НЧ), и в качестве компонента молекулярного комплекса эти металлы будут влиять на свойства материала хозяина, такого, как оптически-прозрачный аморфный диоксид кремния SiO_2 . Для возможности улучшать или изменять свойства и структуру таких композитов важно понимать механизмы формирования и координации частиц в пористом силикатном стекле.

В настоящее время множество исследований направлено на разработку фотоактивных молекулярных устройств [1]. Для этих нужд активно разрабатывается и класс материалов, известных как спин-кроссоверы (СКО) [2]. Они претерпевают обратимый переход из основного состояния с низким спином (НС) в состояние с высоким спином (ВС) под внешними воздействиями. Если различие между этими состояниями вызвано переносом электрона между орбиталями металла и лиганда, возникает валентная таутомерия (ВТ). Среди ВТ соединений особое внимание уделяется комплексам кобальта с различными редокс-активными лигандами [3]. Процессы, приводящие к формированию ВС состояния, происходят за очень короткий промежуток времени. XANES спектроскопия в режиме возбуждение-измерение с временным разрешением может раскрыть природу короткоживущих возбужденных состояний.

Повышенное внимание также уделяется СКО комплексам катехолатов (Cat) железа [4], которые за счет высокой стабильности вызывают большой интерес исследователей в последние несколько лет. Необходимо отметить, что СКО на комплексах Fe(III) в подобном лигандном окружении обнаружен и исследуется на протяжении последних 20 лет, в то время как ВТ никогда не наблюдалась.

Данное диссертационное исследование направлено на установление оптических свойств ряда систем, содержащих такие переходные металлы как Au, Cu, Co и Fe, в зависимости от их локального окружения. Au и Cu, помещенные в

аморфную силикатную матрицу SiO_2 , обладают широкими перспективами применения в сенсорике и фотокатализе. В то же время Co и Fe, координированные редокс-активными лигандами, образуют fotocувствительные комплексы, которые могут выступать в роли фотоактивных молекулярных переключателей.

Таким образом, диссертационное исследование посвящено **актуальной теме** – исследованию структуры и свойств переходных металлов, являющихся частью систем (композит/комплекс) для создания фотоактивных материалов.

Объектом исследования являются ионы переходных металлов Au, Cu, Co и Fe, стабилизированные в матрице SiO_2 и в окружении редокс-активных лигандов.

Цель диссертационной работы заключалась в установлении взаимосвязи между параметрами локальной атомной и электронной структуры ионов переходных металлов, их спинового состояния и оптическими свойствами композитных материалов и молекулярных комплексов на их основе.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Синтез аморфных силикатных стекол, легированных атомами золота и меди и исследование их стационарных оптических свойств.
2. Построение теоретической модели координационного расположения иона Cu^{2+} в матрице SiO_2 .
3. Исследование структурных изменений валентно-таутомерного комплекса бис{1-фенил-3-метил-4-[4-метил-2-(4-метилфенилазо)фениламино-метил-5-оната]}Co(II) под действием низких температур и лазерного излучения с применением метода XANES в режиме возбуждение-измерение как в твердом, так и в жидком состоянии.
4. Изучение локальной атомной структуры вокруг атома кобальта фотоактивного состояния бис{1-фенил-3-метил-4-[4-метил-2-(4-метилфенилазо)-фениламинометил-5-оната]}Co(II) в органических растворителях и кристаллическом соединении.
5. Обнаружение и исследование переходов типа спин-кроссовер под действием низких температур серии комплексов катехолатов железа(III) общего вида $[(\text{TPA})\text{FeCat}]\text{X}$, где $\text{X} = \text{ClO}_4/\text{BF}_4/\text{BPh}_4/\text{PF}_6$.

Научная новизна. В ходе выполнения работы *впервые*:

- Разработана методика уточнения координации ионов меди в матрице SiO_2 на основе оптических спектров поглощения и построена структурная модель координации ионов меди в композитном материале Cu@SiO_2 , полученном методом золь-гель синтеза.

- Получены данные о динамике атомной и электронной структуры комплекса кобальта с редокс-активными семихиноновыми лигандами на основе экспериментальных спектров рентгеновского поглощения за К-краем кобальта в режиме возбуждение-измерение в растворе при температурах ниже изомерного перехода.

- Обнаружено сосуществование перехода типа спин-кроссовер и валентная таутомерия в комплексе катехолата железа с редокс активными лигандами $[(\text{TPA})\text{FeCat}]\text{BF}_4$.

Положения, выносимые на защиту:

1. Координационное окружение ионов Cu^{2+} в композитах Cu@SiO_2 , полученных золь-гель методом из разных солей прекурсоров меди, характеризуется тремя силикатными анионами SiO_4^{4-} и одной молекулой воды в первой координационной сфере. Ширина запрещённой зоны материалов находится в диапазоне 4,2–4,6 эВ.

2. Валентно-таутомерный комплекс кобальта с лигандами N-циклогексил-2-иминопиридина и 3,6-ди-трет-бутил-о-бензосемихиноната при комнатной температуре характеризуется низкоспиновым состоянием Co^{III} , тогда как в растворе толуола образец находится в высокоспиновом состоянии Co^{II} . При охлаждении до 213 К в толуоле наблюдается переход в низкоспиновое состояние, при этом в результате фотовозбуждения лазером с длиной волны 532 нм образуется высокоспиновое состояние с кинетикой релаксации в основное состояние длительностью 250 ± 50 нс.

3. Кристаллическая форма комплекса Co^{II} с двумя азобензольными группами характеризуется псевдо-октаэдрической геометрией. При растворении в

ацетонитриле координация кобальта не изменяется и полученный комплекс не является фотоактивным. В течение одного часа после начала растворения в ДМФА наблюдается переход в фотоактивное состояние, характеризующееся уменьшением координационного числа кобальта с 6 до 5 и образованием низкоспинового изомера Co^{II} .

4. Для электронного строения комплекса Fe^{III} с катехиновым и тетрадентатным лигандами и с внешнесферным анионом BF_4^- на основе анализа спектров рентгеновского поглощения и ЯГР установлено сочетание эффектов спин-кроссовера и валентной таутомерии. В интервале температур 14-170 К происходит спин-кроссоверный переход (низкоспиновый- Fe^{III} $\rightarrow$ высокоспиновый- Fe^{III}), а при последующем повышении температуры выше 170 К происходит образование редокс-изомера, содержащего ион высокоспинового двухвалентного железа (высокоспиновый- Fe^{III} $\rightarrow$ высокоспиновый- Fe^{II}).

Практическая значимость полученных результатов заключается в понимании подходов изучения фотоактивных систем, содержащих атомы переходных металлов. Что в свою очередь позволит создавать более эффективные материалы на их основе. Так предложенный подход и результаты построения структуры ионов переходных металлов в оксидных стеклах могут быть дополнительно распространены на другие модельные системы носителя из кремнезема, легированного переходными металлами. Кроме того, настоящее исследование демонстрирует, как *in situ* XANES может помочь охарактеризовать процессы изменения зарядового и спинового состояний комплексов переходных металлов с редокс-активными лигандами и определить некоторые направления будущих исследований, направленных на создание молекулярных устройств.

Надёжность и достоверность полученных в работе результатов и сделанных заключений подтверждена публикациями в высокорейтинговых изданиях индексируемых базами данных Scopus и Web of Science. Данные были получены на современном оборудовании источника синхротронного излучения Swiss Light Source (SLS) исследовательского центра Институт Пола Шерера (Филлиген, Швейцария), а также Курчатовского источника синхротронного излучения "КИСИ-

Курчатов" (Москва, Россия). Противоречия сформулированных положений с современными концепциями физики и смежных с ней направлений отсутствуют. Подготовка, анализ и интерпретация полученных результатов проведены с использованием современных методов обработки данных. В работе применялись паспортизованные химические вещества и реактивы, материалы и оборудование с лицензионным программным обеспечением.

Апробация основных результатов диссертации происходила на всероссийских и международных конференциях и школах: Международная школа «International Workshop on Synchrotron and Neutron Radiation IWSN 2021» (Ростов-на-Дону, Россия, 2021); Международная конференция «25th Congress of the International Union of Crystallography IUCr» (Прага, Чехия, 2021); Международная конференция «18th International Conference on X-Ray Absorption Fine Structure 2021» (Сидней, Австралия, 2021); Международная конференция «7th International School for Young Researchers: “Smart Nanomaterials” 2018» (Ростов-на-Дону, Россия, 2018); Международная конференция «The International Workshop for Young Researchers “Smart materials & Mega-scale Facilities» (Ростов-на-Дону, Россия, 2018).

Публикации. По теме диссертации автором опубликовано 8 работ, из которых 4 научных статьи в журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, и 4 тезиса докладов в материалах международных конференций, проводившихся как в России, так и за рубежом.

Исследования, представленные в данном диссертационном исследовании выполнены на базе ЦКП "Наноразмерная структура вещества", на источниках синхротронного излучения SLS и "КИСИ-Курчатов". Результаты, представленные в разделах 3.2 и 3.3 главы 3, выполнены при финансовой поддержке гранта РФФИ «Аспиранты» в рамках научного проекта № 20-32-90046. Результаты, представленные в разделе 3.4 главы 3 выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания в сфере научной деятельности № 0852-2020-0019.

Основное содержание диссертации

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы работы, сформулированы ее цель и задачи, определены объекты исследования, показана научная новизна, продемонстрирована научная и практическая значимость основных результатов, сформулированы основные научные положения, выносимые на защиту, приведены данные апробации результатов работы.

В **первой** главе проведен обзор современного состояния с описанием объектов исследования, возможными областями применения выбранного класса материалов. Представлены перспективы изучения и создания фотоактивных систем, содержащих ионы переходных металлов. Описаны условия спиновых и зарядовых переходов схожих бистабильных объектов. Обосновывается выбор материалов и методов исследования.

Во **второй** главе более подробно дается описание материалов, исследуемых в диссертационной работе. Представлены методы синтеза композитов аморфного силикатного стекла с золотом и медью, а также бистабильных кобальтовых и железных комплексов, описаны пробоподготовка и экспериментальные установки. Указаны методы исследования образцов и условия, при которых проводились эксперименты. Эта часть главы содержит описание процедур обработки данных, включающих теоретические основы, лежащие в используемых программных комплексах, а также описание DFT моделей.

Третья глава включает результаты проведенного исследования, их обсуждение и выводы, также опубликованные в работах [A1-A4]. Далее подробнее остановимся на полученных результатах диссертационного исследования.

Цель первой части исследования заключалась в получении аморфных силикатных стекол, легированных золотом и медью, и исследовании их стационарных оптических свойств, а также в построении теоретической модели координационного расположения иона Cu^{2+} в матрице SiO_2 [A3, A4]. Выбранной технологией получения силикатных стекол, легированных переходными металлами, был золь-гель синтез. В начале работы были получены пористые силикатные композиты, содержащие НЧ золота. Их морфологические свойства

сравнивались со свойствами чистого кварцевого стекла, а плазмонные свойства – со свойствами коллоидного раствора золота. Наблюдаемое сходство оптических свойств свидетельствовало о том, что получена твердая система, оптически эквивалентная коллоидному раствору золота.

Основным направлением данной части исследования было экспериментальное и теоретическое изучение координации меди в аморфном силикатном стекле. В отличие от случая легирования золотом, при котором образуются НЧ, введение в реакционную смесь солей меди(II) (CuCl_2 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, CuSO_4 и $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) привело к диспергированию моноатомных частиц Cu на большой ($\sim 600 \text{ м}^2/\text{г}$) площади поверхности пористого монолита SiO_2 .

Профили оптических спектров поглощения, а также светло-зеленый цвет полученных образцов говорили о том, что медь не образует частиц в полученном материале и остается в виде молекулярного комплекса. При этом существенных вариаций оптических свойств образцов не наблюдалось, что свидетельствует об одинаковом расположении меди во всех случаях. Значения ширины запрещенной зоны образцов, полученные по оптическим спектрам, укладываются в достаточно узкий диапазон 4,21–4,61 эВ. Небольшие вариации значений от образца к образцу могут быть связаны с определенными отличиями в скорректированном уровне pH реакционных смесей, приводящими к различному количеству поверхностных силанолов и адсорбированных молекул воды в конечных продуктах.

Были проведены измерения ИК-Фурье и XANES спектров для образцов композитов и для соответствующих солей в качестве референсов. Профили ИК-Фурье спектров образцов выглядели сходными, демонстрируя колебательную сигнатуру силикатного стекла. Также на них отсутствовали заметные пики от колебательных сигнатур исходных солей. Это наблюдение подтверждает, что использованный метод синтеза обеспечивает эффективное разложение исходных солей с последующим удалением анионов. XANES спектры композитов $\text{Cu}@\text{SiO}_2$ схожи между собой (рисунок 2). Из-за высокой степени гидратации профили спектров образцов также подобны спектрам исходных солей. Профиль края

поглощения характерен для иона Cu^{2+} . Сходство спектров XANES свидетельствует о том, что медь сохраняет в образцах одинаковую степень окисления.

Результаты оптической спектроскопии были дополнены квантово-химическими расчетами для определения характера распределения электронной плотности и электронных переходов. В примененном золь-гель синтезе использовали водно-спиртовой раствор, поэтому ожидается образование смеси четырех- и пяти-координированных комплексов меди. Аморфность стекла позволяет не стремиться к строго упорядоченной структуре при построении теоретической модели. Были разработаны несколько структурных моделей, представляющих наиболее вероятные варианты комплекса меди(II) в образцах. Основным направлением исследований была серия четырех-координированных комплексов меди, где водные лиганды последовательно замещены тетраэдрами SiO_4^{4-} кремнезема (рисунок 1). Обозначения структур состояли из названия координационного центра (Cu), числа координированных молекул воды (w) и числа координированных тетраэдров кремнезема (s).

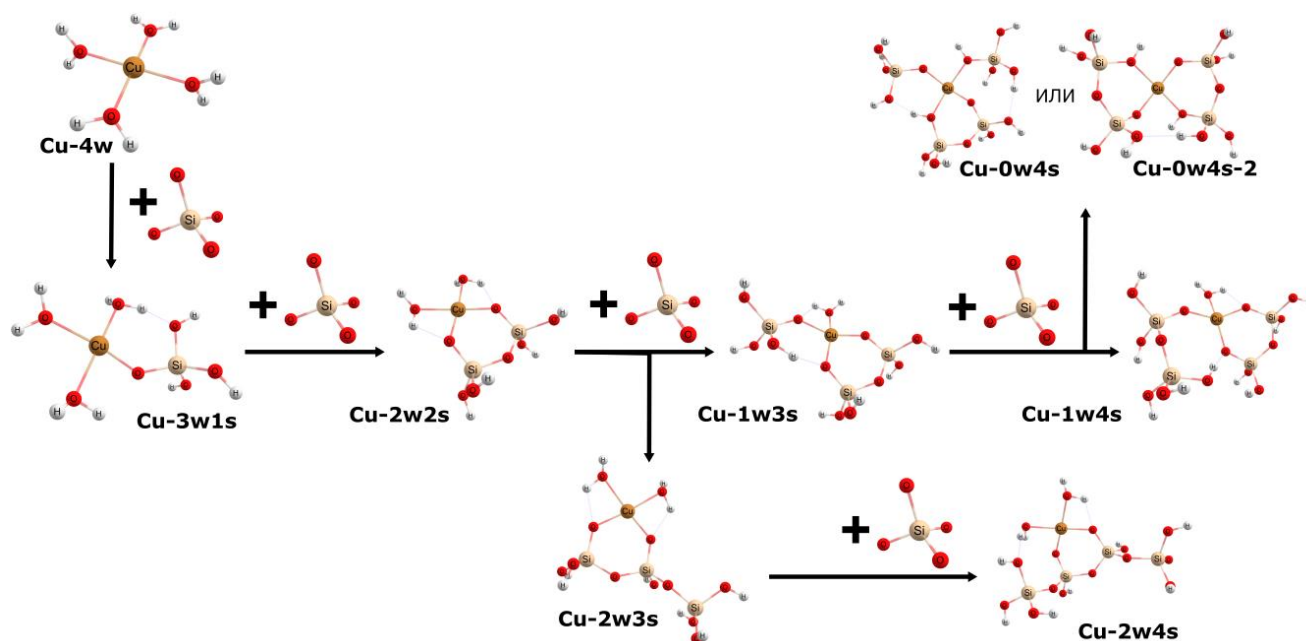


Рисунок 1 – Теоретические модели четырех-координированного комплекса Cu^{2+} на SiO_2 для квантово-химических расчетов. Обозначения цветов: Cu – оранжевый, Si – бежевый, O – красный, H – белый.

На основе анализа диаграммы энергетических уровней граничных молекулярных орбиталей (МО) установлено, что для комплекса Cu-4w вода вносит вклад в HOMO и LUMO металлического центра. Добавленный ион SiO_4^{4-} дает вклад в HOMO, и энергия структуры увеличивается. Каждое последующее добавление тетраэдров вызывает дальнейшее перераспределение электронной плотности. Если изменение энергии между Cu-2w2s и Cu-2w3s незначительно, то оно стало очень заметным между Cu-2w2s и Cu-1w3s и соизмеримо с изменением Cu-3w1s $\rightarrow$ Cu-2w2s. Разницы в энергии между структурами с тремя и четырьмя тетраэдрами и одной или двумя молекулами воды практически нет. Однако переход Cu-1w3s $\rightarrow$ Cu-0w4s сопровождается значительным уменьшением ширины запрещенной зоны. Кроме того, между Cu-0w4s и Cu-0w4s-2 есть лишь незначительные различия. Вот почему мы ограничили нашу модель четырьмя тетраэдрами. Эти изменения одинаковы как для α -, так и для β -орбиталей.

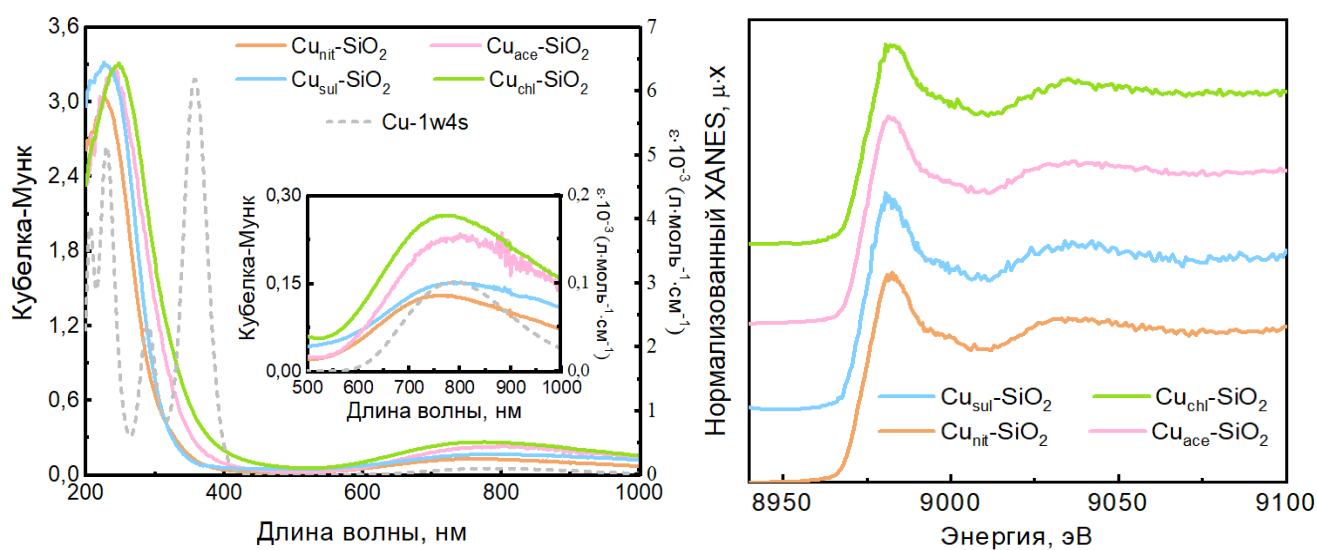


Рисунок 2 – Сравнение теоретического оптического спектра с экспериментальным (слева); спектры XANES за К-краем меди образцов (справа).

На основании сравнения значений энергии запрещенной зоны наилучшее соответствие было найдено для Cu-1w3s (4,23 эВ). Интересно отметить, что последующее увеличение количества ионов SiO_4^{4-} с координированной молекулой воды приводит к небольшому уменьшению ширины запрещенной зоны, но это значение также близко к экспериментальному. Наилучшее совпадение

теоретических и экспериментальных оптических спектров наблюдается для модели Cu-1w4s. Четыре пика в области 200–400 нм при повышении коэффициента уширения объединяться, как это видно на экспериментальных профилях. (рисунок 2). На основании анализа граничной МО переход электронной плотности в УФ-области происходит от воды и тетраэдров SiO_4^{4-} к медному центру.

Вторая часть диссертационного исследования была посвящена изучению структурных изменений ВТ комплекса Co(II) с лигандами N-циклогексил-2-иминопиридина и 3,6-ди-трет-бутил-о-бензосемихиноната (далее **Co2**) под действием низких температур и лазерного излучения с применением метода XANES в режиме возбуждение-измерение как в твердом, так и в жидком состоянии [A1]. Низкотемпературные оптические спектры комплекса **Co2**, растворенного в толуоле, в режиме пропускания показали ВТ переход, аналогичный продемонстрированному в предыдущих исследованиях подобных комплексов [5]. Появление изобестических точек около 560 нм и 657 нм во время охлаждения является доказательством того, что в растворе присутствовали только два различных состояния [5]. ВТ переход в растворе наблюдается при более низких температурах по сравнению с твердым состоянием.

Магнитный момент **Co2** в кристалле медленно увеличивался с 1,7 μB при 50 К до 2,1 μB при 260 К. Он уменьшался до 0,75 μB при охлаждении до 2 К за счет межмолекулярных антиферромагнитных взаимодействий. Начало ВТ перехода наблюдалось как быстрое увеличение магнитного момента выше 260 К. ИК-Фурье спектры дополнительно подтвердили ВТ переход в кристаллической фазе при температуре выше комнатной. Никаких явных изменений в них при охлаждении не наблюдалось. Согласно измерениям магнитного момента кристаллический образец при комнатной температуре характеризуется как состояние HS-Co^{II} . ИК-Фурье спектры, записанные при нагревании выше 363 К, показали заметные изменения интенсивности и положения пиков, связанных с ВТ переходом.

Жидкий образец был также охарактеризован методом XANES в том числе в режиме возбуждение-измерение, выполненным на линии Super-XAS Швейцарский синхротрона SLS (рисунок 3). Система охлаждения состояла из двух сосудов

Дьюара, заполненных этанолом и сухим льдом. Первый сосуд содержал колбу с раствором образца в толуоле. Второй сосуд содержал змеевик с циркулирующим образцом. Сопло, из которого, шла струя образца, находилось внутри герметичной камеры. Для эксперимента использовался зеленый наносекундный лазер с длиной волны 532 нм (является высокоэнергетической стороной полосы LMCT) и 20 нс импульсом. Такой низкотемпературный XANES в режиме возбуждение-измерение для жидкого ВТ образца был измерен впервые.

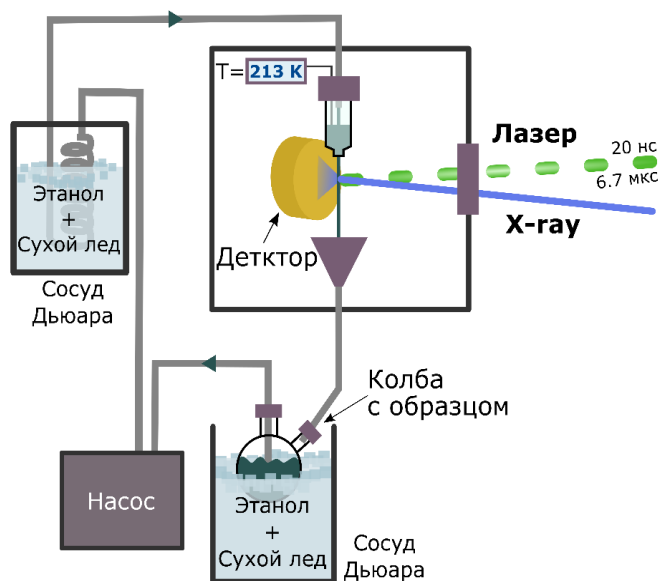


Рисунок 3 – Схема экспериментальной установки XANES в режиме возбуждение-измерение на линии Super-XAS синхротронного источника Swiss Light Source.

В соответствии с оптическими измерениями, окисление и спиновое состояние кобальта изменяются ниже 240 K (рисунок 4а). Сдвиг всех спектральных характеристик в сторону более высоких энергий при охлаждении указывает на переход валентного состояния, сопровождающийся сильными структурными изменениями в комплексе. Согласно полуэмпирическому правилу Натоли, этот сдвиг указывает на то, что переход от BC-Co^{II} к $\text{HC-Co}^{\text{III}}$ вызывает сокращение связей Co-O и

Co-N, что согласуется с проведенными расчетами DFT и EXAFS анализом. Спектры XANES за K-краем кобальта, рассчитанные для оптимизированных структур с использованием метода конечных разностей, также хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Также был рассмотрен вопрос, касающийся заряда и спина кобальта в комплексе $\text{HC-Co}^{\text{III}}$ после фотовозбуждения. Анализ главных компонент (PCA) серии спектров, измеренных с шагом 20 нс, показал, что присутствовали только две компоненты: исходное $\text{HC-Co}^{\text{III}}$ состояние и фотоиндуцированное.

Из сравнения нестационарного спектра возбуждения-измерения с разностью состояний BC-Co^{II} и $\text{HC-Co}^{\text{III}}$, полученной при изменении температуры, можно сделать вывод, что состояние BC образовалось за счет фотовозбуждения (рисунок 4б). Время жизни фотоиндуцированного состояния BC-Co^{II} , оцененное с помощью экспоненциальной подгонки, как 250 ± 50 нс (вставка на рисунке 4б, красная линия - подгонка моноэкспоненциального затухания), согласуется со значениями, указанными для родственных соединений, полученными с помощью метода оптической спектроскопии в режиме возбуждение-измерение [5].

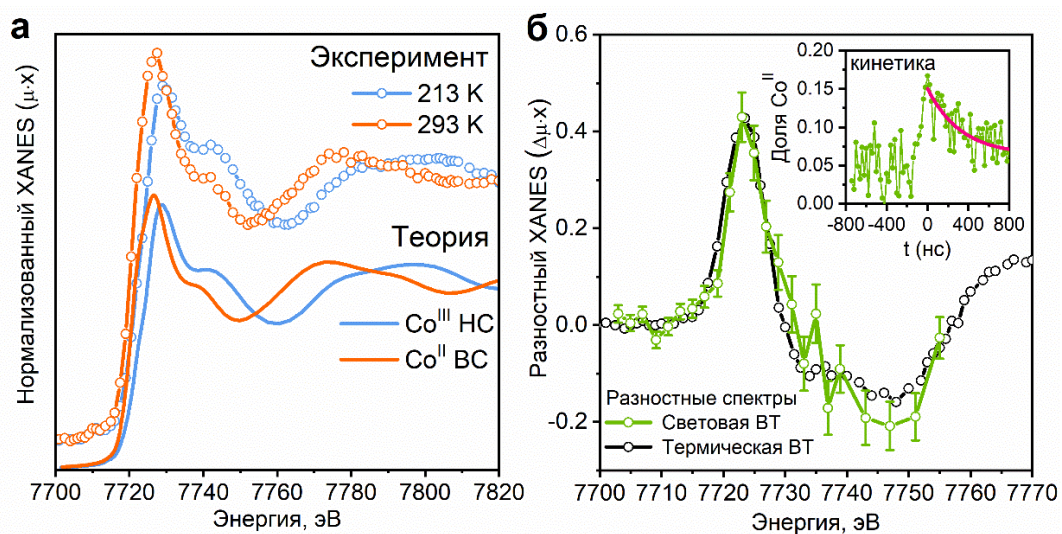


Рисунок 4 – (а) Сравнение экспериментальных XANES спектров за К-краем кобальта, измеренных при 213 К и 293 К в растворе толуола с теоретическими, (б) усредненный переходный разностный сигнала XANES после лазерного возбуждения. Вставка на части б: кинетика амплитуды разностного сигнала.

Третья часть диссертационного исследования была направлена на анализ локальной атомной структуры вокруг атома кобальта комплекса бис{1-фенил-3-метил-4-[4-метил-2-(4-метилфенилазо)фениламинометил]пиразол-5-оната}- $\text{Co}(\text{II})$ (далее **I**) в кристаллическом соединении и после его растворения в органических растворителях [A2].

Две основные полосы поглощения на оптических спектрах комплекса **I** изменяли свою интенсивность в растворе диметилформамида (ДМФА) при облучении. Наблюдаемые фотоинициированные изменения характерны для E/Z-

изомеризации азобензолов и могут быть объяснены фотореакцией E/Z-изомеризации относительно двойной связи $N = N$ в лиганде. Тепловая обратная реакция возникает после выключения света (время жизни = 415 с).

Комплекс проявлял фотоиндуцированные превращения только в растворах ДМФА и диметилсульфоксида (ДМСО), но не в ацетонитриле (CH_3CN). При этом форма спектра поглощения в CH_3CN была аналогична фотоаккумулированному состоянию в ДМФА. Можно сделать вывод, что структура комплекса изменяется как при световых воздействиях, так и при взаимодействии с молекулами растворителя ДМФА. Сразу после растворения оптические спектры поглощения комплекса в CH_3CN и ДМФА аналогичны. Однако в течение первого часа в ДМФА происходит трансформация спектра (рисунок 5а). Интересно, что эти изменения похожи на наблюдаемые при облучении.

XANES за К-краем Co не изменяется в CH_3CN , что указывает на отсутствие диссоциации связей или комплексной координации молекулами растворителя. Напротив, растворение в ДМФА вызывает постепенные изменения XANES спектров, показанных стрелками на рисунке 5б. В ряде записанных оптических и XANES спектров есть изобестические точки, указывающие на переход между двумя состояниями. Тенденция перехода аналогична изменениям между октаэдрическими и тетраэдрическими разновидностями $Co(II)$, что указывает на уменьшение координационного числа кобальта в ДМФА.

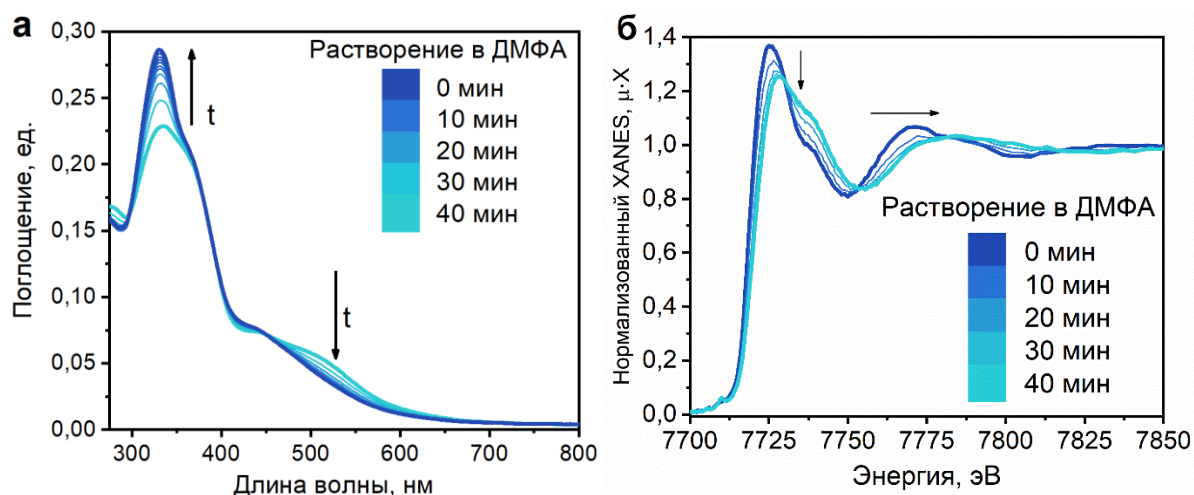


Рисунок 5 – Изменения в (а) оптических спектрах и (б) XANES спектрах за К-краем кобальта комплекса **I** в ДМФА сразу после растворения.

Чтобы объяснить структурные переходы комплекса в ДМФА, было выполнено DFT моделирование для набора моделей без координирующих молекул растворителя и с ними. Были рассчитаны теоретические XANES спектры за К-краем кобальта, для структур, которые лучше всего согласуются с экспериментальными данными. (рисунок 6).

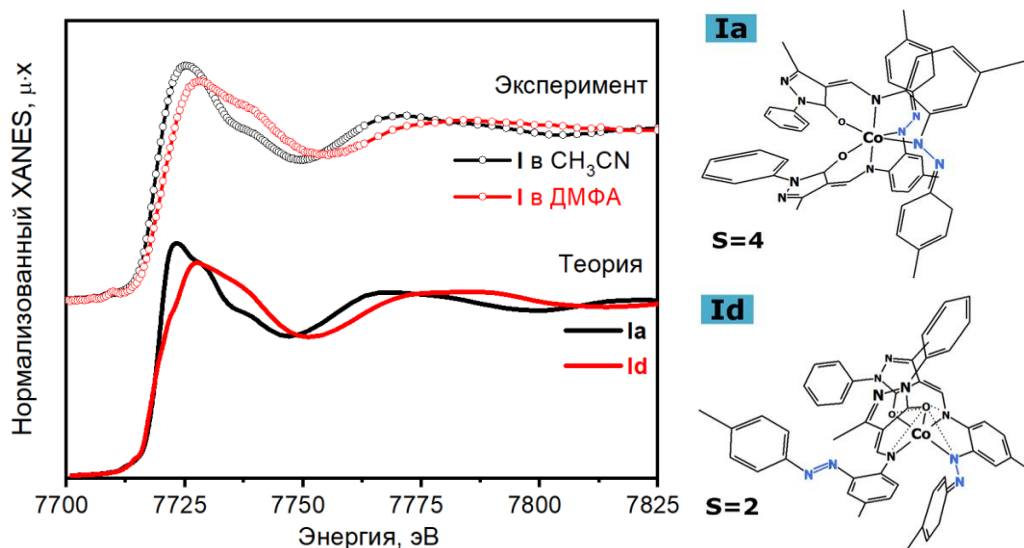


Рисунок 6 – Сравнение экспериментальных XANES спектров за К-краем Co с теоретическими расчетами для структур **Ia** и **Id**.

После анализа EXAFS и теоретического моделирования XANES можно сделать вывод, что наблюдаемые изменения связаны с уменьшением координационного числа кобальта с 6 до 5 и образованием НС изомера Co(II). Комплекс в ДМФА также может содержать одну молекулу растворителя в первой координационной сфере. Фотоактивность комплекса в ДМФА объясняется E-Z-изомеризацией азобензольной группы, диссоциированной от атома кобальта.

Последняя часть диссертационного исследования была посвящена обнаружению и исследованию переходов типа спин-кроссовер под действием низких температур серии комплексов катехолатов железа(III) общего вида $[(\text{TPA})\text{FeCat}]\text{X}$, где $\text{X} = \text{PF}_6/\text{BPh}_4/\text{ClO}_4/\text{BF}_4$ (далее **1-4** соответственно), на основе симметрично замещенного 3,6-ди-третбутил-катехинового лиганда и тетраденат

трис(2-пиридилметил)амин (ТРА). Данное исследование было опубликовано в работе автора диссертации [6].

В структуре рассмотренных соединений присутствует один внешнесферный анион (PF_6 , ClO_4 , BF_4) и заряженное $1+$ ядро $[(\text{ТРА})\text{Fe}(\text{3,6-DBCat})]$. Анализ кристаллической упаковки исследуемых комплексов выявил наличие слабых межмолекулярных взаимодействий различной природы: $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{анион}$, $\text{CH} \cdots \text{анион}$, $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{НС}$ и, кроме того, π - π стэкинг-взаимодействия ($\sim 3,6$ Å) между пиридиновыми фрагментами соседних лигандов ТРА. По результатам рентгеноструктурного анализа для комплексов **3** и **4**, полученных при 100 К, обнаружены значительные изменения длин связей металл-донорный атом в FeN_4O_2 , что может быть связано с конверсией ВС состояния в ЛС. Понижение температуры не приводит к существенному изменению межатомных расстояний Fe-N и Fe-O в комплексе **1**. Кристаллическая структура комплекса **2** была определена ранее [4] и структурные данные для нее (измеренные при 223 К), оказались промежуточными между состояниями $\text{НС-Fe}^{\text{III}}$ и $\text{ВС-Fe}^{\text{III}}$.

Значения магнитной восприимчивости для соединений **1** и **2** в интервалах температур 300–200 К соответствует 100% состоянию $\text{ВС-Fe}^{\text{III}}$ ($S = 5/2$). С понижением температуры для обоих комплексов наблюдался неполный спиновый переход в состояние $\text{НС-Fe}^{\text{III}}$ ($\sim 11\%$ для **1** и $\sim 50\%$ для **2** по данным ЯГР). Более существенные изменения магнитной восприимчивости наблюдались в случае соединений **3** и **4**. Высокотемпературные значения для них также близки к ожидаемым для ВС-состояния. В интервале температур 300–170 К магнитная восприимчивость незначительно снижается, но дальше наблюдается резкое снижение до значений, характерных для НС катехолатных трехвалентных систем с $S = 1/2$. Температура, при которой доли ВС и НС состояний совпадают, составляет 165 К для **3** и 155 К для **4**. Следует отметить, что анализ данных магнитной восприимчивости не позволяет однозначно выделить две возможные электронные конфигурации $\text{Cat-Fe}^{\text{III}}$ и SQ-Fe^{II} , характеризующиеся одинаковой кратностью. Тем не менее, эта ситуация может быть разрешена путем проведения измерений ЯГР, которые очень чувствительны к спину и степени окисления центра железа.

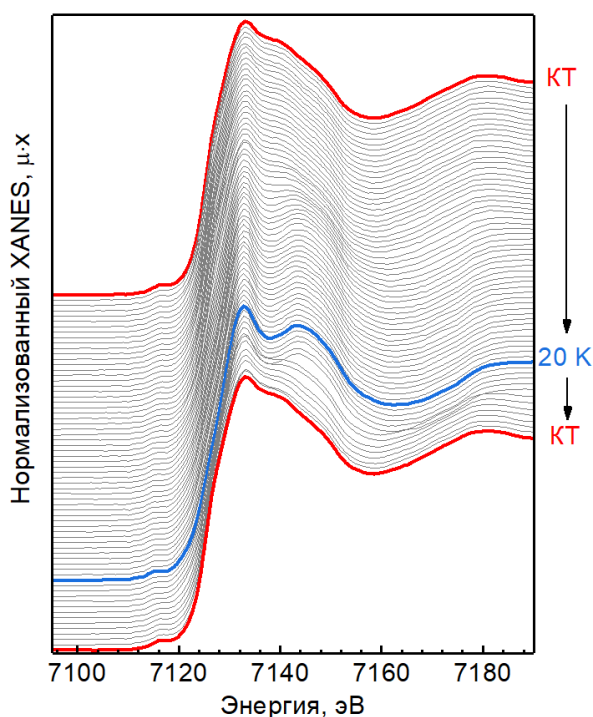


Рисунок 7 – Спектры XANES за К-краем железа с температурным разрешением, измеренные для твердого образца комплекса **4** от комнатной температуры (КТ) до 20 К и обратно.

% $\text{BC-Fe}^{\text{III}}$ состояний в образце. Спектр при 300 К подобен комплексам **1** и **2** и может быть однозначно отнесен к чистому $\text{BC-Fe}^{\text{III}}$ состоянию. Таким образом, в случае соединения **3** можно заключить, что имеет место практически полный СКО переход ($S = 1/2 \rightarrow S = 5/2$).

Интересный результат был получен после детального анализа спектров ЯГР комплекса **4**. При 300 К спектр характеризуется наличием двух квадрупольных дублетов с относительной площадью 54:46 соответственно, что указывает на почти эквимолярную смесь обсуждаемых состояний. Охлаждение до 170 К приводит к изменению соотношения двух наблюдаемых компонент до 86:16. Дальнейшее понижение температуры сопровождается появлением дополнительного дублета, относящегося к конфигурации $\text{HC-Fe}^{\text{III}}$. В интервале температур 160-100 К происходит практически полный СКО переход из $\text{BC-Fe}^{\text{III}}$ в $\text{HC-Fe}^{\text{III}}$.

Для комплексов **1-4** были получены спектры ЯГР ^{57}Fe при переменной температуре. В случае комплекса **1** в спектре при 300 К наблюдается хорошо разрешенный квадрупольный дублет соответствующего состоянию $\text{BC-Fe}^{\text{III}}$. Последующее понижение температуры до 14 К сопровождается появлением другого квадрупольного дублета, характерного для изомера $\text{HC-Fe}^{\text{III}}$. Соотношение интенсивностей двух найденных сигналов было оценено как 87 % $\text{BC-Fe}^{\text{III}}$ и 13 % $\text{HC-Fe}^{\text{III}}$, что свидетельствует о неполном СКО переходе. Почти аналогичное поведение было обнаружено для соединения **2**. В спектрах комплекса **3** при 14 К наблюдаются два хорошо разрешенных квадрупольных дублета – 94% $\text{HC-Fe}^{\text{III}}$ и 6

Низкотемпературные данные при 14 К указывают на наличие трех различных сигналов, соответствующих фракциям $\text{HC-Fe}^{\text{III}}$, $\text{BC-Fe}^{\text{III}}$ и BC-Fe^{II} , с относительными площадями 87%, 9% и 4% соответственно. Это открытие делает соединение **4** первой моонуклеарной системой катехолатов железа, демонстрирующей ВТ переход наряду с СКО.

Температурные *in situ* измерения XANES спектров за К-краем железа комплекса **4** продемонстрировали обратимые изменения формы спектра при охлаждении и нагревании, что указывает на переход в основное состояние $\text{HC-Fe}^{\text{III}}$ (рисунок 7). PCA серии спектров позволил выделить три независимые компоненты (рисунок 8а) (PCA1, PCA2 и PCA3), которые также были обнаружены измерениями ЯГР. На втором этапе было проведено целевое преобразование математических компонент и сравнение полученных спектров с литературными данными. Были выбраны спектры $\text{BC-Fe}^{\text{III}}$ и $\text{HC-Fe}^{\text{III}}$ двух 6-координированных комплексов из работы Вестре [7] и 6-координированного комплекса BC-Fe^{II} из работы Ракотонандрасана [8] в качестве референсов.

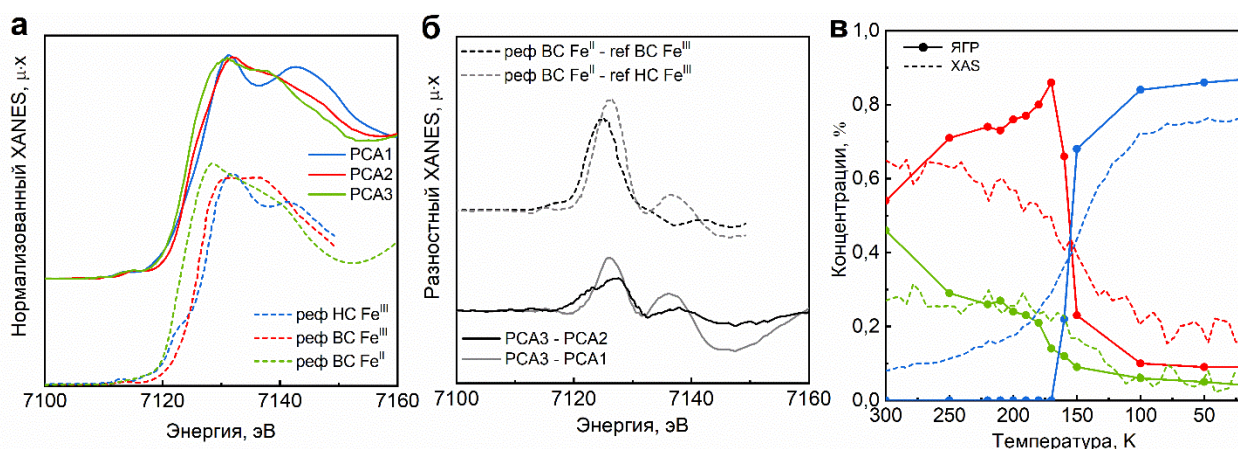


Рисунок 8 – а) три главных компоненты, полученные из серии экспериментальных спектров XANES в сравнении с референсами HC- , $\text{BC-Fe}^{\text{III}}$ и BC-Fe^{II} ; б) разностные спектры главных компонент и референсов; в) сравнение концентраций трех основных компонент, полученных из серии экспериментальных спектров XANES, с концентрациями, полученными из спектроскопии ЯГР.

На рисунке 8б показаны разностные спектры XANES, рассчитанные для компонент PCA и соответствующих референсов. Такое сравнение подтверждает, что третья компонента PCA3 может быть описана как состояние BC-Fe^{II}, тогда как компоненты PCA1 и PCA2 представляют собой HC-Fe^{III} и BC-Fe^{III} соответственно. Концентрации основных компонент, полученные из серии спектров XANES, хорошо согласуются с результатами, полученными из спектроскопии ЯГР (рисунок 8в). Таким образом, XANES спектроскопия подтверждает наличие изменений СКО+ВТ в комплексе **4** в твердом состоянии.

В заключении приведены основные результаты и выводы работы:

1. Синтезированы силикатные стекла, легированные золотом и медью с помощью золь-гель метода.
2. В случае золота, в матрице стекла образовались наночастицы, чьи плазмонные свойства аналогичны коллоидному раствору золота.
3. При использовании солей меди в структуре стекла диспергировались ионы Cu²⁺. Эмпирические данные ряда спектроскопических методик были использованы для построения теоретической модели координационного расположения иона Cu²⁺ в матрице SiO₂. Координационное окружение ионов Cu²⁺ в композитах Cu@SiO₂ характеризуется тремя силикатными анионами SiO₄⁴⁻ и одной молекулой воды в первой координационной сфере.
4. Были изучены валентно-таутомерные свойства комплекса (N-циклогексил-2-иминопиридин)(3,6-ди-трет-бутил-о-бензосемихинонато)-(3,6-ди-трет-бутил-катехолато)кобальт(II) в твердом, и в жидком виде. Измерения магнитного момента и ИК-Фурье спектров показали, что твердый образец при комнатной температуре описывается как низкоспиновый Co^{III}, тогда как спектры оптического и рентгеновского поглощения за К-краем кобальта в растворе толуола указывают на высокоспиновый Co^{II}.
5. Получены данные о динамике атомной и электронной структуры комплекса кобальта с редокс-активными семихиноновыми лигандами на основе экспериментальных спектров рентгеновского поглощения за К-краем кобальта в режиме возбуждение-измерение в растворе при температурах ниже изомерного

перехода. При охлаждении до 213 К в толуоле наблюдается переход в низкоспиновое состояние, при этом в результате фотовозбуждения лазером с длиной волны 532 нм образуется высокоспиновое состояние с кинетикой релаксации в основное состояние длительностью 250 ± 50 нс.

6. Исследовано фотоактивное состояние комплекса бис{1-фенил-3-метил-4-[4-метил-2-(4-метилфенилазо)фениламинометил]-пиразол-5-оната}-Co(II) в органических растворителях и определена его структура. Спектры оптического поглощения показали, что фотоиндуцированные изменения происходят только в ДМФА, а в ацетонитриле этот комплекс фотохимически неактивен. Было обнаружено, что в ДМФА происходит активационный процесс, связанный с уменьшением координационного числа кобальта, укорочением связи и смещением края поглощения в сторону более высоких энергий. Количественный анализ показал, что наблюдаемые спектральные изменения связаны с переходом в низкоспиновое состояние Co(II), сопровождающимся диссоциацией связи. Кроме того, комплекс в ДМФА может содержать одну молекулу растворителя в первой координационной сфере.

7. Обнаружено, что для комплексов катехолатов Fe(III) с противоионами PF_6 , ClO_4 и BF_4 из серии $[(\text{TPA})\text{FeCat}]\text{X}$ в твердом состоянии характерно протекание процесса термически индуцированного спинового кроссовера с разной степенью полноты, что подтверждено измерениями магнитной восприимчивости, ЯГР и рентгеновской спектроскопии.

8. В комплексе, содержащем противоион BF_4 на основе анализа спектров рентгеновского поглощения и ЯГР установлено сочетание эффектов спин-кроссовера и валентной таутомерии. Это открытие делает соединение $[(\text{TPA})\text{FeCat}]\text{BF}_4$ первым моонуклеарным комплексом катехолата железа, проявляющим валентную таутомерию. В интервале температур 14-170 К происходит спин-кроссоверный переход (низкоспиновый- Fe^{III} $\rightarrow$ высокоспиновый- Fe^{III}), а при последующем повышении температуры выше 170 К происходит образование редокс-изомера, содержащего ион высокоспинового двухвалентного железа (высокоспиновый- Fe^{III} $\rightarrow$ высокоспиновый- Fe^{II}).

Список цитируемой литературы

1. Gütlich P., Garcia Y., Woike T. Photoswitchable coordination compounds // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2001. – 2001. – Т. 219-221. – С. 839-879.
2. Senthil Kumar K., Ruben M. Emerging trends in spin crossover (SCO) based functional materials and devices // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2017. – Т. 346. – С. 176-205.
3. Caneschi A., Cornia A., Dei A. Valence Tautomerism in a Cobalt Complex of a Schiff Base Diquinone Ligand // *Inorganic Chemistry*. – 1998. – Т. 37, № 13. – С. 3419-3421.
4. Hitomi Y., Yoshida M., Higuchi M., Minami H., Tanaka T., Funabiki T. A linear correlation between energy of LMCT band and oxygenation reaction rate of a series of catecholatoiron(III) complexes: initial oxygen binding during intradiol catechol oxygenation // *Journal of Inorganic Biochemistry*. – 2005. – Т. 99, № 3. – С. 755-763.
5. Adams D. M., Hendrickson D. N. Pulsed laser photolysis and thermodynamics studies of intramolecular electron transfer in valence tautomeric cobalt o-quinone complexes // *Journal of the American Chemical Society*. – 1996. – Т. 118, № 46. – С. 11515-11528.
6. Chegerev M., Demidov O., Vasilyev P., Efimov N., Kubrin S., Starikov A., Vlasenko V., Piskunov A., Shapovalova S., Guda A., Rusalev Y., Soldatov A. Spin transitions in ferric catecholate complexes mediated by outer-sphere counteranions // *Dalton Transactions*. – 2022. – doi:10.1039/D2DT01207C.
7. Westre T. E., Kennepohl P., DeWitt J. G., Hedman B., Hodgson K. O., Solomon E. I. A Multiplet Analysis of Fe K-Edge 1s → 3d Pre-Edge Features of Iron Complexes // *Journal of the American Chemical Society*. – 1997. – Т. 119, № 27. – С. 6297-6314.
8. Rakotonandrasana A., Boinnard D., Savariault J.-M., Tuchagues J.-P., Petrouleas V., Cartier C., Verdaguer M. Iron(II) complexes with polydentate Schiff base ligands as models of the photosynthetic mononuclear non-heme ferrous sites. // *Inorganica Chimica Acta*. – 1991. – Т. 180, № 1. – С. 19-31.

Основные публикации автора по теме диссертации

A1. Temperature and Time-resolved XANES Studies of Novel Valence Tautomeric Cobalt Complex / **Shapovalova S. O.**, Guda A. A., Bubnov M. P., Smolentsev G. Yu., Rusalev Yu.V., Shapovalov V. V., Zolotukhin A. A., Cherkasov V. K., Starikov A. G., Vlasenko V. G., Soldatov A. V. // Chemistry Letters. – 2021. – T. 50. – № 11. – С. 1933-1937.

A2. XAS Diagnostic of the Photoactive State in Co(II) Azobenzene Complex in Organic Solvents / Vlasenko V. G., **Shapovalova S. O.**, Guda A. A., Chernyshev A. V., Starikov A. G., Smolentsev G. Yu., Burlov A. S., Mashchenko S. A., Soldatov A. V. // ChemistrySelect. – 2021. – T. 6. – № 28. – С. 7087-7092.

A3. Theoretical and experimental characterization of Cu-doped amorphous silicate glass / Tsaturyan A. A., **Cherkasova S. O.**, Budnyk A. P. // Journal of Molecular Structure. – 2020. – T. 1205. – Art. no 127629.

A4. One-pot sol-gel synthesis of porous silica glass with gold nanoparticles / Budnyk A. P., **Cherkasova S. O.**, Damin A. // Mendeleev Communications. – 2017. – T. 27. – № 5. – С. 531–534.