— СТРУКТУРА МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ *=*

УДК 539.2538.975

К 300-летию Санкт-Петербургского государственного университета

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСА [Cu(Salen)] И ХИМИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ЕГО АТОМОВ ПО ДАННЫМ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

© 2024 г. П. М. Корусенко^{1,2,*}, А. В. Королева¹, А. А. Верещагин¹, К. П. Катин³, О. В. Петрова^{1,4}, Д. В. Сивков^{1,4}, О. В. Левин¹, А. С. Виноградов¹

¹Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия ²Омский государственный технический университет, Омск, Россия

³Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ", Москва, Россия

⁴Коми научный центр УрО РАН, Сыктывкар, Россия

*E-mail: p.korusenko@spbu.ru Поступила в редакцию 10.04.2023 г. После доработки 10.04.2023 г. Принята к публикации 08.06.2023 г.

Методами рентгеновской и ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии совместно с расчетами в рамках теории функционала плотности исследовано электронное строение комплекса [Cu(Salen)] и охарактеризовано химическое состояние его атомов. Установлено, что наличие комплексообразующего атома Cu приводит к перераспределению электронной плотности не только на атомах азота и кислорода, входящих в состав координационного центра CuO₂N₂, но и на атомах углерода саленового лиганда. Выявлено, что доминирующий вклад в высшую занятую молекулярную орбиталь вносят валентные орбитали атомов координационного центра CuN₂O₂, а атомные 3*d*-орбитали Cu распределены по молекулярным орбиталям в диапазонах энергии связи 2–4 и 6–11 эВ.

DOI: 10.31857/S0023476124010066, EDN: tafvdq

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в числе перспективных систем для применения в качестве катализаторов, электрохромных и электролюминесцентных материалов, материалов со специфическими магнитными свойствами. электродов для электрохимического накопления энергии (в суперконденсаторах, аккумуляторах) рассматривают комплексы переходных металлов с лигандами – тетрадентатными (N_2O_2) основаниями Шиффа, известными как сален (N,N'-бис(салицилальдегид)этилендиамин, H_2 (Salen)), и его производные [1–3]. Их получают путем конденсации двух эквивалентов салицилового альдегида и одного эквивалента этилендиамина [3]. Саленовые лиганды могут легко координироваться с широким спектром ионов переходных металлов в ряде степеней окисления с образованием стабильных координационно-ненасыщенных комплексов металлов [M(Salen)] с M = Mn, Cr,Co, Ni, Cu, Zn [1, 3, 4]. Поэтому такие комплексы

находят многочисленные применения, в том числе биологические (антибактериальные, противогрибковые), аналитические и промышленные [5]. Определение взаимосвязи между электрохимическим поведением [M(Salen)] и их электронной структурой очень важно для разработки более эффективных подходов к синтезу и применению данного класса материалов. Поэтому детальное изучение электронной структуры молекул [M(Salen)] является актуальной научной задачей. Электронную структуру металлоорганической молекулы можно наиболее полно охарактеризовать, используя комбинацию современных методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (УФ ФЭС), рентгеновской абсорбционной спектроскопии (Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure – NEXAFS), дополненных расчетами в рамках теории функционала плотности (density functional theory – DFT). Ранее такой подход был

успешно использован для характеризации молекул порфиринов и фталоцианинов металлов (Mg, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn) [6, 7] и позволил разделить вклалы различных электронных оболочек отлельных атомов в спектры остовной фотоэмиссии, выявить вклады орбиталей атомов лиганда и металла в занятые молекулярные орбитали комплекса, ответственные за фотоэмиссионные полосы в экспериментальных спектрах валентной зоны. Несмотря на важность знания электронной структуры комплексов [M(Salen)], экспериментальные исследования изолированных комплексов и тонких слоев мономерных молекул весьма ограничены. В [8–10] проведены электронографические и масс-спектрометрические исследования насыщенного пара комплексов [M(Salen)] (M = Ni, Cu, Zn), ориентированные на определение состава пара и молекулярной структуры изолированных комплексов. Следует заметить, что известные из литературы данные фотоэмиссионных исследований [M(Salen)] в основном содержат информацию о спектрах остовной (*M2p*, O1s, N1s, C1s) фотоэмиссии в порошкообразных образцах, как правило, с невысоким энергетическим разрешением и недостаточно хорошей статистикой [11, 12]. Как следствие, для одних и тех же соединений энергетические положения линий остовной фотоэмиссии часто существенно различаются, что, вероятно, обусловлено различиями в калибровке шкалы энергии связи и недостаточно хорошим стоком заряда с поверхности порошкообразных веществ (зарядкой образца при интенсивном облучении ионизирующим излучением). В [13, 14] проведено систематическое исследование атомно-электронной структуры мономерного комплекса [Ni(Salen)] методами NEXAFS, РФЭС, резонансной фотоэмисионной спектроскопии на образцах – тонких слоях, полученных in situ испарением порошкообразного вещества и осаждением пара на чистую платиновую подложку. Экспериментальное исследование дополнено DFT-расчетами. В результате было установлено, что высшая занятая молекулярная орбиталь (ВЗМО) при энергии связи E_{bin} 2.9 эВ в валентной зоне комплекса [Ni(Salen)] сформирована в основном $2p\pi$ -орбиталями атомов углерода фенильных групп и, следовательно, локализована на фенильных кольцах саленового лиганда. В свою очередь, молекулярные орбитали в диапазоне E_{bin} ~4-6 эВ характеризуются значительными вкладами 3d-орбиталей атома Ni и 2p-орбиталей атомов лиганда (C, O, N). Низшая свободная молекулярная орбиталь, образованная 2*p*π-орбиталями фенильными атомов углерода, также локализована в области саленового лиганда. Незанятые молекулярные орбитали, расположенные энергетически выше низшей орбитали, отражают σ - и π -связывание между атомом Ni и его ближайшими соседями – атомами кислорода и азота.

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 69 № 1 2024

Настоящая работа посвящена экспериментально-теоретическому исследованию электронного строения молекулярного комплекса [Cu(Salen)] с целью определения зарядового (химического) состояния атомов лиганда и атома 3*d*-металла, области локализации атомных 3d-орбиталей Cu в валентной зоне и природы ВЗМО в комплексе. Для этого был выполнен сравнительный анализ измеренных с высоким энергетическим разрешением РФЭ-спектров остовных уровней и УФ ФЭ-спектров валентной зоны для молекулы салена H_2 (Salen), не содержащей атом 3*d*-металла, и молекулярного комплекса [Cu(Salen)]. Результаты эмпирического анализа полученных спектров затем сравнивали с данными DFT-расчетов электронной структуры H₂(Salen) и [Cu(Salen)] для определения C1s-вкладов химически различных атомов углерода в спектры остовной фотоэмиссии и идентификации вкладов орбиталей атомов лиганда и атома меди в заполненные молекулярные орбитали, ответственные за основные полосы в РФЭ-спектрах валентной зоны H₂(Salen) и [Cu(Salen)].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Молекула $H_2(Salen)$, или саленовый лиганд, была синтезирована по стандартной методике [15] путем конденсации в течение 3 ч салицилового альдегида и 1,2-этилендиамина в этаноле в колбе, снабженной обратным холодильником. После достижения комнатной температуры смесь дополнительно охлаждали в морозильной камере. Затем нерастворимый осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из этанола с получением желтого поликристаллического твердого вещества.

Молекулярный комплекс [Cu(Salen)] был приготовлен в виде порошка по стандартной методике, описанной в [15], путем добавления кристаллогидрата ацетата меди(II) к H₂(Salen) в этаноле. Полученный порошок очищали перекристаллизацией из этанола с последующей сушкой в вакуумных условиях (при остаточном давлении ~10⁻² торр) при 80°С в течение 12 ч. Окончательной процедурой очистки синтезированного порошка была возгонка в условиях вакуума при остаточном давлении ~10⁻² торр и температуре 563 К.

Образцы H₂(Salen) и [Cu(Salen)] для измерений методами РФЭС и УФ ФЭС были приготовлены *in situ* термическим испарением обезвоженного порошка соответствующего вещества из кварцевого тигля и напылением на чистые поликристаллические пластины титана размером 10 × 10 мм в условиях сверхвысокого вакуума (около 10^{-9} мбар). Температура нагрева тигля составляла около 550 К, а время нанесения 360 с, что соответствовало толщине слоя около 5–10 нм. Согласно данным газовой электронографии и масс-спектрометрии паровая фаза над твердым [Cu(Salen)] состоит только

из молекул мономера, образующихся в результате диссоциации димерных молекул в процессе сублимации [9]. Аналогично газовая фаза H₂(Salen) представляет в основном пар энергетически наиболее стабильного изомера молекулы [16]. Молекулы [Cu(Salen)], осажденные из пара на подложку, взаимодействуют друг с другом посредством ван-дер-ваальсового взаимодействия. Поэтому логично считать, что структура валентной зоны [Cu(Salen)] в значительной степени формируется спектром занятых молекулярных орбиталей одного молекулярного комплекса, который таким образом может быть охарактеризован УФ ФЭ-спектром валентной зоны напыленного слоя. Это предположение согласуется с данными об исследовании подобного комплекса фталоцианина меди [6], энергетическая структура которого существенно не изменялась при переходе от изолированной молекулы (молекулы в газовом состоянии) к пленочному образцу.

Измерения методами РФЭС и УФ ФЭС были выполнены с использованием рентгеновского фотоэлектронного спектрометра Thermo Fisher Scientific ESCALAB 250 Xi с полусферическим электронным энергоанализатором (Ресурсный центр "Физические методы исследования поверхности" научного парка СПбГУ). Обзорные и остовные (Cu2p, O1s, N1s, C1s) РФЭ-спектры для изучаемых систем были измерены с использованием монохроматического Al K_{α} -излучения ($hv = 1486.6 \Rightarrow B$) с энергией пропускания анализатора 50 и 10 эВ соответственно. Полное энергетическое разрешение при регистрации остовных спектров составляло 800 мэВ. Ввиду плохого стока заряда с поверхности H₂(Salen) при записи РФЭ-спектров использовали систему ионно-электронной компенсации заряда. Исследования валентной зоны лиганда салена и комплекса [Cu(Salen)] проводили с применением излучения He(I)-резонанса ($hv = 21.2 \Rightarrow B$) при энергии пропускания 1 эВ. При регистрации УФ ФЭ-спектров систему ионно-электронной компенсации заряда не использовали из-за технических ограничений, поэтому спектр плохо проводящего образца H₂(Salen) оказался более шумным, чем спектр проводящего комплекса [Cu(Salen)]. Полное энергетическое разрешение при записи УФ ФЭ-спектров составляло ~360 мэВ.

Расчеты атомной и электронной структуры изолированной молекулы H_2 (Salen) и молекулярного комплекса [Cu(Salen)] были выполнены методом DFT с использованием пакета GAMESS-US и визуализированы с помощью программного обеспечения ChemCraft. На первом этапе были получены равновесные структуры молекулы H_2 (Salen) и комплекса [Cu(Salen)] с использованием гибридного функционала B3LYP. Брали мультибазис, состоящий из базисных функций 6–311+G** и lanl2tz+ для атомов салена и меди соответственно. Во время

оптимизации не применяли ограничения симметрии. Расчет остовных и валентных молекулярных орбиталей был выполнен с помощью функционала CAM-B3LYP. учитывающего дальнодействующие кулоновские корреляции, и полноэлектронного базиса aug-сс-рVTZ, который используется для прецизионных расчетов металлоорганических комплексов [17]. Частичные атомные заряды для H₂(Salen) и [Cu(Salen)] были определены методом Малликена [18] и выражены в единицах элементарного заряда *e*. Плотности электронных состояний рассчитывали на основе значений энергии молекулярных орбиталей, полученных при помощи DFT. Энергетические уровни остовных и валентных молекулярных орбиталей были уширены с применением функции Гаусса с полной шириной на полувысоте (full width at half maximum – FWHM) 1 эВ. Для анализа плотности электронных состояний были спроектированы на базисные функции отдельных атомов, что позволило определить вклад каждого атома в плотность состояний. Атомы углерода были разбиты на пять групп с близкими химическими состояниями (С1, С2, С3, С4, С5), как это было предложено в [13] (рис. 1).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим строение лиганда салена и молекулярного комплекса [Cu(Salen)], схематически изображенных на рис. 1. N,N'-бис(салицилальдегид) этилендиамин $C_{16}H_{16}N_2O_2$, или H_2 (Salen), состоит из двух фенольных (гидроксибензольных) фрагментов С₆H₅OH, соединенных этилендиаминовым мостиком [-N-C(H₂)-C(H₂)-N-] [1, 16]. Эта молекула согласно DFT-расчету [16] имеет несколько стабильных изомеров, среди которых энергетически наиболее выгодный – изомер с двумя енольными группами, обладающий осью симметрии C_2 . В зависимости от окружения атомы углерода можно разделить на пять типов С1–С5. Как видно из рис. 1, соседи атомов С1 и С4 – только атомы углерода, а атомов С2, С3, С5 – в большей степени электроотрицательные атомы азота и кислорода. Поэтому атомы углерода можно разделить на две группы с близкими химическими (зарядовыми) состояниями: группу С_α с атомами С1, С4, которые непосредственно взаимодействуют только с другими атомами углерода, и группу С_в, включающую в себя атомы С2, С3 и С5, которые кроме атомов углерода связаны с атомами О и N.

Молекулярный комплекс N, N'-этиленбис(салицилальдимината) меди(II), CuO₂N₂C₁₆H₁₄, или [Cu(Salen)], состоит из центрального комплексообразующего катиона меди Cu²⁺, который координирует два атома кислорода и два атома азота саленового лиганда, образуя координационный центр CuN₂O₂ с точечной группой симметрии $C_{2\nu}$. Согласно данным газовой электронографии [9]

Таблица 1. Химический состав и стехиометрия приготовленных *in situ* слоев H₂(Salen) и [Cu(Salen)] по данным РФЭС

Образец	Кон	центра	Стехиоме-		
	C	N	0	Cu	трия
H ₂ (Salen)	81.09	9.69	9.22		C _{16.7} N ₂ O _{1.9}
[Cu(Salen)]	75.67	9.46	10.01	4.86	$CuO_2N_{1.9}C_{15.6}$

межатомные расстояния R(Cu-O) = 1.921 Å и R(Cu-N) = 1.927 Å достаточно близки друг к другу, что указывает на практически плоско-квадратное строение координационного центра аналогично комплексу [Ni(Salen)] [10].

Проведенный детальный анализ обзорных РФЭ-спектров (не представлены) показал, что приготовленные для исследования образцы были высокой чистоты (не содержали посторонних примесей) и обладали стехиометрией, близкой к стехиометрии соответствующих им соединений C₁₆H₁₆N₂O₂ и CuO₂N₂C₁₆H₁₄ (табл. 1).

Рассмотрим спектры остовной (Cu2p, O1s, N1s, C1s) фотоэмиссии для определения химического (зарядового) состояния отдельных атомов в изучаемых системах и начнем с подробного рассмотрения РФЭ C1s-спектров и соответствующих им теоретических кривых (рис. 2, табл. 2). Как видно из рис. 2, экспериментальный РФЭ C1s-спектр молекулы H₂(Salen) состоит из двух линий (низкоэнергетическая C_{α} и высокоэнергетическая C_{β}) с максимумами при энергии связи 284.8 и 286.2 эВ соответственно. Энергетическое положение линии С_а хорошо согласуется с энергией связи атомов углерода в молекуле фенола (C_6H_5OH), которые не связаны с кислородом (284.5 эВ [19]), тогда как положение линии С_в хорошо коррелирует с энергией связи атомов углерода, связанных с атомами кислорода в молекуле фенола (286.1 эВ) [19] и азота в этилендиамине $(C_2H_4(NH_2)_2)$ (286.0 эВ) [20] соответственно. Такое хорошее согласие значений энергии связи C1s-электронов в H₂(Salen) с литературными данными для фенольного и этилендиаминового фрагментов молекулы H₂(Salen) указывает на корректность разделения атомов углерода на две группы с близкими химическими состояниями.

В РФЭ С1*s*-спектре [Сu(Salen)] также наблюдаются две отдельные линии С_{α} и С_{β}, расположенные на большем энергетическом расстоянии $\Delta = 1.6$ эВ друг от друга, чем в случае спектра H₂(Salen) с $\Delta = 1.4$ эВ. Следует отметить, что отношения полной интенсивности высокоэнергетической компоненты (С_{β}) к интенсивности низкоэнергетической (С_{α}) составляют 1.15:2 и 1.03:2 для [Cu(Salen)] и H₂(Salen) соответственно. В первом



43

Рис. 1. Схематическое изображение молекулы салена H_2 (Salen) и комплекса [Cu(Salen)]. Атомы углерода с близкими химическими состояниями объединены в две группы C1, C4 (C_a) и C2, C3, C5 (C_b).

случае полученное отношение оказывается достаточно близким к отношению числа C_{β} атомов углерода (шесть атомов) к числу C_{α} атомов (10 атомов) в комплексе [Cu(Salen)] (1.2:2). В случае H_2 (Salen) это отношение (1.03:2) меньше величины, ожидаемой из отношения чисел атомов C_{β} и C_{α} углерода.

При сравнении экспериментальных РФЭ C1s-спектров наблюдается также высокоэнергетический сдвиг линий C_a (+0.7 эВ) и C_b (+1.0 эВ) при переходе от H₂(Salen) к [Cu(Salen)]. Эти сдвиги обусловлены химическим связыванием 3d-атома меди с атомами саленового лиганда и, как результат, перераспределением электронной плотности между атомами металла и лиганда, что приводит к химическим сдвигам энергии связи C1s-электронов всех атомов лиганда и 2p-электронов атома металла (подробное обсуждение ниже).

Сравним экспериментальные РФЭ C1s-спектры со спектрами, рассчитанными методом DFT (рис. 2). Положения рассчитанных значений энергии связи C1s-уровней атомов углерода каждого типа C_{α} (C1, C4) и C_{β} (C2, C3, C5) обозначены



Рис. 2. Экспериментальные РФЭ C1*s*-спектры (точки) и теоретические спектры (сплошные кривые), построенные на основе данных DFT-расчета для молекулы салена H_2 (Salen) (а) и комплекса [Cu(Salen)] (б). Вертикальными столбиками обозначены положения рассчитанных значений энергии связи C1*s*-уровней атомов углерода каждого типа – C_α (C1, C4) и C₈ (C2, C3, C5).

Таблица 2. Энергетические положения 1*s*-линий атомов C_{α} , C_{β} , N, O и $2p_{3/2}$ -линии атома Cu в фотоэлектронных спектрах молекулы $H_2(Salen)$ и комплекса [Cu(Salen)]

Образец	Положение максимума линии РФЭС, эВ								
	C1s								
	C1, C4 (C _α)		C2, C3, C5 (C_{β})		N1 <i>s</i> эксп.	01 <i>s</i> эксп.	Си2 <i>p</i> _{3/2} эксп.		
	Эксп.	Teop.	Эксп.	Teop.					
H ₂ (Salen)	284.8	284.8	286.1	$\begin{array}{c} 286.5 \ (\mathrm{C}_{\beta 1}) \\ 285.5 \ (\mathrm{C}_{\beta 2}) \end{array}$	398.6	532.4			
[Cu(Salen)]	285.5	285.5	287.1	287.4	400.1	531.9	935.5		

вертикальными полосками и уширены с применением функции Гаусса с FWHM = 1 эВ. Для облегчения сравнения теоретические спектры были нормированы на интенсивность полосы C_{α} и сдвинуты в высокоэнергетическую сторону на 5.64 эВ (для H₂(Salen)) и 6.7 эВ (для [Cu(Salen)]) до полного совпадения с соответствующими полосами в экспериментальных спектрах. Видно (рис. 2), что форма теоретических кривых достаточно хорошо описывает экспериментальные спектры. Вместе с тем в случае теоретических кривых отчетливо виден сдвиг С_{β}-линии в область более высоких $E_{\rm bin}$ по сравнению с экспериментом (табл. 2). Полагаем, что этот результат — следствие ряда упрощений при расчетах, в частности пренебрежения двухэлектронными процессами фотоионизации



Рис. 3. Фотоэлектронные Cu2p (a), N1s (б), O1s (в) спектры молекулы H₂(Salen) и комплекса [Cu(Salen)].

Таблица 3. Усредненные заряды Малликена q (в единицах элементарного заряда |e|) и энергии связи E_{bin} для C1s-электронов в двух группах атомов углерода в молекуле H₂(Salen) и комплексе [Cu(Salen)]

Образец		C1, C4 (C _α)	C2, C3, C5 (C_{β})	Ν	0	Cu
H ₂ (Salen)	q	-0.75	-0.29	-1.32	-1.06	
	$E_{\rm bin}$, эВ	284.8	286.5			
[Cu(Salen)]	q	-1.49	-0.76	-0.60	-1.69	0.76
	$E_{\rm bin},$ $\Im { m B}$	285.5	287.4			

С1*s*-оболочки, приводящими к возникновению сателлитов встряски (*shake-up*), которые отчетливо наблюдаются в виде малоинтенсивной широкой полосы *sh* в экспериментальных РФЭ С1*s*-спектрах.

Надо заметить, что интенсивность линии С_в в рассчитанном C1s-спектре H₂(Salen) существенно меньше, нежели в экспериментальном. Принимая во внимание результаты DFT-расчета (значения энергии вычисленных C1s-уровней, обозначенные вертикальными полосками на рис. 2), можно предположить, что уменьшение интенсивности C_{β} -линии в спектре $H_2(Salen)$ обусловлено вкладом только четырех из шести атомов углерода в суммарную интенсивность С_в-линии по сравнению с [Cu(Salen)] и различными энергетическими положениями C1s-уровней отдельных атомов углерода в группе С_в, что позволяет разделить атомы C_{β} в H₂(Salen) на две подгруппы $C_{\beta 1}$ (286.5 эВ) и $C_{\beta 2}$ (285.5 эВ). Согласно [21, 22] С_{в1} и С_{в2} наиболее вероятно отвечают атомам углерода С5 и С2, которые

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 69 № 1 2024

можно отнести к углероду во фрагментах -C-O-Hи -C-N-H соответственно. Два атома углерода C3 в составе группы атомов C_β в комплексе в молекуле находятся, по-видимому, в зарядовом состоянии, близком к состоянию атомов C1, C4, и потому вносят дополнительный вклад в суммарную интенсивность C_α-линии. Таким образом, меньшие энергетические расстояния Δ между линиями C_β и C_α и отношения их интенсивностей в молекуле в сравнении с комплексом можно связать с разделением группы C_β атомов углерода на две подгруппы C_{β1} и C_{β2} из-за их несколько различных зарядовых состояний, а также возможным вкладом фотоэлектронного 1*s*-сигнала атомов углерода C3 в C_α-линию в спектре молекулы, т.е. при отсутствии координирующего атома меди.

В дополнение к сказанному выше следует заметить, что усредненные малликеновские заряды атомов (табл. 3) в целом демонстрируют неравномерный рост абсолютной величины заряда атомов C_{α} и C_{β} углерода в комплексе по сравнению



Рис. 4. УФ ФЭ-спектры валентной зоны молекулы $H_2(Salen)$ (*1*) и комплекса [Cu(Salen)] (*2*), измеренные при hv = 21.2 эВ. Спектры нормированы на интенсивности полос d-e.

с молекулой, что также может приводить к увеличению энергетического расстояния Δ в C1*s*-спектре комплекса. Итак, несмотря на некоторые расхождения, экспериментальные и расчетные данные свидетельствуют о примерно одинаковом изменении химического (зарядового) состояния атомов углерода в саленовом лиганде при переходе от молекулы H₂(Salen) к комплексу [Cu(Salen)].

Перейдем к рассмотрению РФЭ Cu2*p*-спектра комплекса (рис. 3а). Этот спектр состоит из двух спин-дублетных компонент $2p_{3/2}$ и $2p_{1/2}$, расположенных при энергии связи 935.5 и 955.3 эВ соответственно. Кроме этих основных линий в спектре на расстоянии около 6–10 эВ наблюдаются высокоэнергетические сателлитные полосы. Такие полосы могут возникать в процессе Cu2*p*-фотоионизации в результате одновременного встряхивания (*shake-up*) электронной подсистемы атома. Этот многоэлектронный процесс часто приводит к возбуждению валентного электрона и переходу с B3MO, локализованных на атоме металла, на нижние вакантные молекулярные орбитали, расположенные на лиганде. Другими словами, процесс Cu2p-фотоионизации сопровождается переносом заряда от атома металла к атомам саленового лиганда [23, 24]. Такие сателлитные пики наблюдаются в РФЭ-спектрах систем с открытой электронной 3d-оболочкой в основном состоянии, например в случае спектров меди, железа, марганца с различными лигандами [23-25]. Наиболее интенсивная Cu2p_{3/2}-компонента в спектре [Cu(Salen)] располагается при энергии примерно на 1.7 эВ больше, чем в спектре соединения CuO (933.8 эВ) [23]. Этот высокоэнергетический сдвиг электронного уровня Cu2p_{3/2} отражает увеличение положительного эффективного заряда на атоме меди в [Cu(Salen)] по сравнению с CuO за счет участия 3*d*-электронов атома меди в [Cu(Salen)] в π-связывании с атомами саленового лиганда (кислорода и азота), которое сопровождается переносом 3d-электронной плотности на лиганд (обратное π -донирование) [26].

РФЭ N1s- и O1s-спектры молекулы и комплекса представлены на рис. Зб и Зв. Видно, что спектры обоих соединений содержат одну единственную симметричную линию, что указывает на близкие химические (зарядовые) состояния каждого из двух атомов азота и кислорода соответственно. Из рис. Зб и данных табл. 2 видно, что при переходе от H₂(Salen) к [Cu(Salen)] наблюдается положительный энергетический сдвиг +1.5 эВ для N1s-линии, что свидетельствует об уменьшении заряда на атомах N в комплексе. Линия O1s в спектре [Cu(Salen)] сдвигается на -0.5 эВ, т.е. в противоположную сторону относительно положения в спектре $H_2(Salen)$. Таким образом, в случае комплекса [Cu(Salen)], для которого характерна координационная связь между атомами меди и лиганда (азота и кислорода), в сравнении с $H_2(Salen)$ наблюдается сильное перераспределение электронной плотности не только в пределах атомов координационного центра CuO_2N_2 , но и атомов углерода лиганда. Важную роль в этом процессе играет, по-видимому, наличие делокализованной π -системы атомов углерода. В результате электронная плотность на атомах N и С уменьшается, а на атомах О, наоборот, возрастает, что и проявляется в разных направлениях энергетических сдвигов N1s, C1s- и O1s-линий. Этот результат согласуется с величинами рассчитанных малликеновских зарядов (табл. 3). Следует также отметить, что в N1s- и O1s- спектрах обоих соединений наблюдаются высокоэнергетические сателлиты на расстояниях 4.0 и 5.8 эВ относительно основных линий. Аналогичные сателлитные полосы присутствовали в РФЭ С1s- и Cu2p-спектрах [Cu(Salen)] (рис. 2, 3в). Наличие сателлитов во всех спектрах остовной фотоэмиссии атомов лиганда и комплексообразующего атома Си комплекса [Cu(Salen)] можно рассматривать как



Рис. 5. Сравнение УФ ФЭ-спектров молекулы H_2 (Salen) (a) и комплекса [Cu(Salen)] (б) (hv = 21.2 >B) с энергетическими распределениями полных (I) и парциальных плотностей занятых электронных состояний (2) в валентной зоне, рассчитанными с применением DFT.

подтверждение наличия в комплексе делокализованных занятых и вакантных молекулярных π -орбиталей, электронные переходы между которыми одновременно с остовной фотоионизацией объясняют появление сателлитов [27].

Для получения информации об атомно-орбитальном составе молекулярных орбиталей, определяющих валентную зону [Cu(Salen)], был проведен сравнительный анализ УФ ФЭ-спектров H₂(Salen) и комплекса [Cu(Salen)], дополненный результатами DFT-расчета электронного строения валентной зоны (рис. 4, 5). Хорошо видно (рис. 4), что формы обоих спектров достаточно близки в диапазоне E_{bin} 5–12.4 эВ (полосы e-b). Основные различия наблюдаются в диапазонах энергии 1.6-5 и 12.4-15.4 эВ, где располагаются полосы фотоэмиссии a', a и f. Учитывая, что H₂(Salen) содержит только атомы углерода, кислорода и азота, можно предположить, что полосы е-b связаны преимущественно с занятыми молекулярными σ-орбиталями, вклад в которые вносят атомные C2s-, C2p-,

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 69 № 1 2024

О2*p*- и N2*p*-орбитали. Понятно, что наибольший вклад в эти полосы будут давать орбитали атомов углерода ввиду их большего количества по сравнению с атомами азота и кислорода (16 атомов углерода против двух атомов азота и двух атомов кислорода). Значительно большая интенсивность полосы фотоэмиссии f в спектре комплекса по сравнению с молекулой может указывать на влияние координирующего металла, приводящее к смещению области локализации отдельных молекулярных орбиталей σ-типа атомов лиганда за счет образования новых молекулярных орбиталей с атомными Cu3d-орбиталями. Остальные различия УФ ФЭ-спектров исследуемых систем находятся в области 1.6-5 эВ. Эта область низких $E_{\rm bin}$ в спектре H₂(Salen) характеризуется менее интенсивным и почти бесструктурным энергетическим распределением сигнала фотоэмиссии, что связано с плохим стоком заряда с поверхности образца при измерениях за счет низкой проводимости лиганда салена - наблюдается только низкоинтенсивная полоса а' при энергии связи 2.4 эВ.

В УФ ФЭ-спектре [Cu(Salen)] в области низких $E_{\rm bin}$ наблюдаются полосы фотоэмиссии *a'* и *a* при 3.0 и 4.3 эВ, а также интенсивный подъем сигнала в области 4.8–6.5 эВ (полоса *b*). Ранее при сравнении спектров валентной эмиссии H₂(Salen) и [Ni(Salen)] наблюдаемая полоса фотоэмиссии *a'* в спектре была приписана ВЗМО, образованной атомными C2*p* π -орбиталями фенильных групп саленового лиганда [14]. В случае спектра комплекса [Cu(Salen)] положение этой полосы смещено на ~0.6 эВ в сторону высоких $E_{\rm bin}$ относительно H₂(Salen) и она более интенсивная, что, по-видимому, отражает возможный дополнительный вклад в ВЗМО атомной Cu3*d*-орбитали π -типа, определяющую полосу фотоэмиссии *a'*.

Экспериментальные УФ ФЭ-спектры и рассчитанные спектры полной и парциальной плотности состояний изучаемых систем для диапазона энергии связи от -0.5 до 18 эВ представлены на рис. 5. Теоретические кривые для обоих соединений были совмещены по энергетическому положению полосы фотоэмиссии а', наблюдаемой в экспериментальных УФ ФЭ-спектрах каждого из соединений. Как видно (рис. 5а), прямое сравнение УФ ФЭ-спектра и спектра полной плотности состояний для H₂(Salen) затруднено, так как экспериментальный спектр характеризуется почти бесструктурным энергетическим распределением сигнала, что вызвано плохим стоком заряда с поверхности образца. Можно отметить только наличие полосы a' в обоих спектрах и тот факт, что в целом ход сигнала фотоэмиссии неплохо совпадает с формой теоретической кривой. В случае комплекса [Cu(Salen)] сравнение УФ ФЭ-спектра и спектра полной плотности состояний показывает, что их спектральные профили достаточно близки друг другу по количеству структур и их энергетическим положениям (рис. 5б). Это свидетельствует о том, что расчет заполненных электронных состояний, выполненный методом DFT для комплекса, достаточно хорошо описывает его экспериментальный УФ ФЭ-спектр.

Из сравнения спектров полной и парциальной плотности состояний для H₂(Salen) можно сделать вывод, что ВЗМО образуются в результате сильного перемешивания валентных 2рл-орбиталей атомов лиганда (C, N, O) с доминирующим вкладом 2*p*π-орбиталей атомов углерода группы С_α (C1, C4). Эти молекулярные орбитали отвечают за самую низкоэнергетическую полосу фотоэмиссии a'. Согласно расчетам в случае [Cu(Salen)] существенный вклад в ВЗМО (ответственную за полосы *а*' при 3.0 эВ) вносят *п*-орбитали атомов координационного центра CuN₂O₂. Следующие молекулярные орбитали ВЗМО-1 и ВЗМО-2 (ответственные за полосу фотоэмиссии а при 4.3 эВ) образуются за счет ковалентного смешивания (связывания) 2*p*-орбиталей атомов лиганда (C, N, O)

при доминирующем вкладе 2*p*-орбиталей атомов углерода фенильных колец (группа атомов углерода С_{α}). В области $E_{\rm bin}$ ~4.0–4.2 эВ также наблюдается небольшой вклад Си 3dπ-орбитали атома Си. Высокоэнергетические полосы f, e и b при $E_{\rm bin} = 14.4, 11.5$ и 6.0 эВ соответственно в спектре комплекса отражают в основном молекулярные орбитали, образованные 2р-орбиталями атомов саленового лиганда σ-типа. За полосы фотоэмиссии с и d при $E_{\rm bin} = 9.9$ и 7.7 эВ в значительной степени ответственны молекулярные орбитали с заметным вкладом 3*d*-орбиталей атома Cu и вкладами 2*p*-орбиталей атомов лиганда. Таким образом, можно заключить, что атомные 3d-орбитали Си вносят существенный вклад в молекулярные орбитали комплекса [Cu(Salen)] только в диапазонах E_{bin} 2-4 и 6-11 эВ. Такое широкое энергетическое распределение занятых молекулярных орбиталей (2-11 эВ) с вкладами атомных 3*d*-орбиталей Си можно объяснить низкой симметрией молекулярного комплекса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено экспериментально-теоретическое исследование электронной структуры молекулярного комплекса [Cu(Salen)] с применением методов РФЭС и УФ ФЭС, дополненных DFT-расчетами. Проведен сравнительный анализ измеренных и рассчитанных спектров молекул H₂(Salen) и [Cu(Salen)]. Обнаружено, что атомы углерода в комплексе образуют две группы C_{α} (C1, C4) и С_в (С2, С3, С5) с близкими химическими (зарядовыми) состояниями, которые связаны с атомами углерода в фенильных кольцах и с атомами азота и кислорода в фенольных и этилендиаминовом фрагментах соответственно. Установлено, что наблюдаемые сдвиги фотоэлектронных C1s-, N1s- и O1s-линий при переходе от H₂(Salen) к [Cu(Salen)] связаны с химическим связыванием 3*d*-атома меди с атомами саленового лиганда и, как результат, перераспределением электронной плотности между атомами металла и лиганда. Важную роль в этом процессе играет наличие сопряженной π-электронной подсистемы атомов углерода. В фотоэмиссионном спектре валентной зоны комплекса наблюдаются полосы а' (при энергии связи 3.0 эВ) и а (при энергии 4.3 эВ) относительно уровня Ферми. С использованием квантово-химических расчетов определено, что полоса фотоэмиссии а' связана с ВЗМО, значительный вклад в которую вносят орбитали атомов координационного центра CuN₂O₂, тогда как следующие орбитали (ВЗМО-1 и ВЗМО-2), отвечающие за полосу фотоэмиссии a, образуются в результате ковалентного смешивания (связывания) 2*p*-орбиталей атомов лиганда (C, N, O) при доминирующем вкладе 2*p*-орбиталей атомов углерода фенильных колец (группа атомов

углерода С_{α}). Выявлено, что атомные 3*d*-орбитали Си вносят существенный вклад в молекулярные орбитали комплекса [Cu(Salen)] в диапазоне энергии связи 2–4 и 6–11 эВ, свидетельствуя таким образом о важной роли 3*d*-электронов Си в формировании электронной структуры молекулярного комплекса [Cu(Salen)].

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 21-72-10029) с использованием оборудования научного парка СПбГУ (ресурсного центра "Физические методы исследования поверхности").

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Srivastva A.N.* Stability and Applications of Coordination Compounds. London: IntechOpen Limited, 2020. 178 p.

https://doi.org/10.5772/intechopen.83186

- Li X., Li J., Kang F. // Ionics. 2019. V. 25. P. 1045. https://doi.org/10.1007/s11581-018-2819-5
- 3. *Chepurnaya I.A., Karushev M.P., Alekseeva E.V et al.* // Pure Appl. Chem. 2020. V. 92. № 8. P. 1239. https://doi.org/10.1515/pac-2019-1218
- Clarke R.M., Storr T. // Dalton Trans. 2014. V. 43. № 25. P. 9380. https://doi.org/10.1039/c4dt00591k.
- Aburas N., Lolić A., Stevanović N. et al. // J. Iran Chem. Soc. 2012. V. 9. P. 859. https://doi.org/10.1007/s13738-012-0102-7
- 6. Evangelista F., Carravetta V., Stefani G. et al. // J. Chem. Phys. 2007. V. 126. № 12. P. 124709. https://doi.org/10.1063/1.2712435
- Chen L.X., Zhang X., Wasinger E.C. et al. // Chem. Sci. 2010. V. 1. P. 642. https://doi.org/10.1039/c0sc00323a
- Tverdova N.V., Pelevina E.D., Giricheva N.I. et al. // J. Mol. Struct. 2012. V. 1012. P. 151. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2011.06.037
- Giricheva N.I., Girichev G.V., Kuzmina N.P. et al. // J. Struct. Chem. 2009. V. 50. P. 52. https://doi.org/10.1007/s10947-009-0007-1
- Girichev G.V., Giricheva N.I., Kuzmina N.P. et al. // J. Struct. Chem. 2005. V. 46. P. 813. https://doi.org/10.1007/s10947-006-0205-z

- 11. *Shigemi A., Fujiwara M., Kawai J. et al.* // J. Sur. Anal. 2000. V. 7. № 3. P. 300.
- Choudhary A., Kumari S., Ray S. // ACS Omega. 2017. V. 2. № 10. P. 6636. https://doi.org/10.1021/acsomega.7b01071
- Svirskiy G.I., Generalov A.V., Vinogradov N.A. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2021. V. 23. P. 11015. https://doi.org/10.1039/d1cp00511a
- 14. Korusenko P.M., Koroleva A.V., Vereshchagin A.A. et al. // Int. J. Mol. Sci. V. 23. № 11. P. 6207. https://doi.org/10.3390/ijms23116207
- Holm R.H., Everett G.W. Jr., Chakravorty D.A. // Progress in Inorganic Chemistry. New York: Interscience, 1966. V. 7. P. 83.
- Sliznev V.V., Girichev G.V. // J. Struct. Chem. 2011.
 V. 52. P. 16. https://doi.org/10.1134/S0022476611010033
- 17. Lu X., Duchimaza-Heredia J., Cui Q. // J. Phys. Chem. A. 2019. V. 123. P. 7439.
- Mulliken R.S. // J. Chem. Phys. 1955. V. 23. P. 1833. https://doi.org/10.1063/1.1740588
- Solomon J.L., Madix R.J., Stöhr J. // Surf. Sci. 1991. V. 255. P. 12.
- 20. Kishi K., Ehara Y. // Surf. Sci. 1986. V. 176. P. 567.
- 21. Korusenko P.M., Nesov S.N., Iurchenkova A.A. et al. // Nanomaterials. 2021. V. 11. № 9. 2163. https://doi.org/10.3390/nano11092163
- Kerber S.J., Bruckner J., Woźniak K. et al. // J. Vac. Sci. Technol. 1996. V. 14. P. 1314. https://doi.org/10.1116/1.579947
- Biesinger M.C. // Surf. Interface Anal. 2017. V. 49. P. 132. https://doi.org/10.1002/sia.6239
- 24. Nelson A.J., Reynolds J.G., Roos J.W. // J. Vac. Sci. Technol. 1999. V. 18. P. 1072. https://doi.org/10.1116/1.582302
- 25. Grosvenor A.P., Kobe B.A., Biesinger M.C. et al. // Surf. Interface Anal. 2004. V. 36. P. 1564. https://doi.org/10.1002/sia.1984
- 26. *Cotton F.A., Wilkinson G.* Basic Inorganic Chemistry. New York: John Wiley & Sons, 1976. 579 p.
- Zhao Q., Bai C., Zhang W. et al. // Ind. Eng. Chem. Res. 2014. V. 53. P. 4232. https://doi.org/dx.doi.org/10.1021/ie500017z