

На правах рукописи



Можчиль Раис Николаевич

Особенности электронной и локальной атомной структуры
металлоорганических соединений на основе
редкоземельных элементов

Специальность: 1.3.8 –
Физика конденсированного состояния

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Черноголовка – 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипяна Российской академии наук и Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования "Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ"

Научный руководитель: **Менушенков Алексей Павлович**

доктор физико-математических наук, профессор

Научный консультант: **Ионов Андрей Михайлович**

доктор физико-математических наук

Официальные оппоненты: **Яшина Лада Валерьевна**

доктор химических наук,

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»,

ведущий научный сотрудник

Станкевич Владимир Георгиевич

доктор физико-математических наук, профессор,

Федеральное государственное бюджетное учреждение «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»,

главный научный сотрудник

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки институт проблем химической физики Российской академии наук.

Защита состоится «27» сентября 2022 года в 14 часов 30 минут на заседании диссертационного совета 24.1.136.01 (Д002.100.02) на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физики твердого тела им. Ю.А. Осипяна Российской академии наук по адресу: 142432, Московская область, г. Черноголовка, ул. Академика Осипяна, д. 2.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физики твердого тела им. Ю.А. Осипяна Российской академии наук и на сайте диссертационного совета: <http://www.issp.ac.ru/main/index.php/ru/diss-council.html>

Автореферат разослан «30» июня 2022 г.

Учёный секретарь диссертационного совета

24.1.136.01 (Д002.100.02)

доктор технических наук



Курлов Владимир

Николаевич

© Можчиль Р. Н., 2022

© ИФТТ РАН, 2022

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы.

Работа посвящена исследованию электронной и локальной атомной структуры металлоорганических соединений на основе соединений порфиринов и редкоземельных элементов (РЗМ).

Структуры на основе порфиринов, такие как полимеры, олигомеры, и органические макроциклы, перспективны для создания тонкопленочных объектов, молекулярных комплексов и наноструктур современной и будущей наноэлектроники [1].

Известно, что порфириновые макрокомплексы широко распространены в природе, например, хлорофилл, отвечающий за процесс фотосинтеза в зелёных растениях, является магниевым комплексом замещенного протопорфирина. Гемоглобин, ответственный за связывание и перенос кислорода в организме, не что иное, как порфириновый комплекс железа.

Несмотря на широкие перспективы применения комплексов редкоземельных элементов и порфиринов в различных областях науки и техники, их физико-химические свойства остаются недостаточно изученными в силу своей относительной неустойчивости и сложности синтеза.

Физико-химические свойства РЗМ порфиринов, в первую очередь, определяются электронной структурой соединения, которая, в свою очередь, зависит от химического состояния металла и атомов азотной группы, а также от пространственной симметрии структуры соединения, которая активно реагирует на изменение конфигурации соединения, изменение типов атомов металла и лигандов.

Спектроскопические исследования электронной структуры порфиринов могут обеспечить более глубокое понимание важнейших свойств этих соединений, находящих применение во многих областях современной науки.

Методы электронной спектроскопии дают информацию о химическом состоянии атомов в соединении, адсорбированных слоях и сегрегациях, а также о характеристиках химических связей и структуре атомов и молекул на поверхности. Рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию РФЭС (XPS) применяют для определения энергии связи, что позволяет установить химическое состояние атомов в соединении посредством изучения структуры и энергетического положения основных уровней и валентной зоны (ВЗ) в макроциклах.

Метод рентгеновской спектроскопии поглощения (XAFS) даёт информацию о плотности состояний свободных электронных уровней над поверхностью Ферми и о локальном атомном окружении селективно выделенного в сложном веществе элемента. Комбинированный анализ экспериментальных данных рентгеновской спектроскопии поглощения (EXAFS и XANES) с привлечением квантово-механических расчётов позволяет получить необходимую информацию о геометрической и электронной структуре металлоцентров.

Объекты исследования. В данной работе исследовались редкоземельные комплексы с тетрафенилпорфирином (Yb ацетилацетонат тетрафенилпорфирин - Yb(acac)TPP, Yb ацетилацетонат октабромтетрафенилпорфирина - Yb(acac)TPPBr₈, Er(acac)TPP, Er(acac)TPPBr₈, Lu(acac)TPP); комплексы замещённого TPP (Yb(acac) 5,10,15,20 тетра (4метиоксикарбонилфенил) порфирин) и комплексы асимметрично замещённого TPP (Yb(acac) 5 (4пиридил) 10,15,20 трис (4метиоксикарбонилфенил) порфирин, Yb(acac) 5 (3пиридил) 10,15,20 трис (4метиоксикарбонилфенил) порфирин). Для получения дополнительной информации об электронной структуре исследуемых соединений были изучены родственные (безметалльные) тетрафенилпорфирины и тетрапиридилпорфирин (TPP, TPPBr₈, TPp3P), соли исходных ацетилацетонатов редкоземельных металлов (Yb(acac)₃, Yb₂(acac)₃OH, Er(acac)₃), чистые металлы Yb, Er, Lu и их оксиды Yb₂O₃, Er₂O₃. Комплексы редкоземельных порфиринов и их соли были синтезированы к.х.н. Румянцевой В.Д. (РТУ МИРЭА)

Цель работы. Целью данной работы являлось выявление особенностей электронной и локальной атомной структуры комплексов порфириновых макроциклов с редкоземельными металлами.

В качестве основных экспериментальных методов были выбраны фотоэлектронная спектроскопия, в том числе с применением синхротронного излучения, и рентгеновская спектроскопия поглощения.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

- Определены энергии связи и химического сдвига вспомогательных, прекурсорных соединений, а именно редкоземельных металлов, их оксидов и солей, а также свободных порфиринов методами фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС). Проведён анализ спектров, определены положение и форма спектральных линий различных элементов.
- Определены энергии связи для элементов в комплексах редкоземельных металлопорфиринов методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Проведён анализ спектров, установлены положение и форма спектральных линий, определён химический сдвиг и энергетическая структура валентной зоны.
- Проведен количественный анализ спектров с помощью математического разложения спектральных линий элементов редкоземельных металлопорфиринов комплексов и вспомогательных соединений на составляющие компоненты с использованием программных пакетов *Unifit [2], MagicPlotStudent, XPSPEAK, Igor*.
- Исследована стабильность металлокомплексов в сверхвысоком вакууме при термическом воздействии методами РФЭС и термогравиметрии с целью определения принципиальной возможности создания тонкоплёночных структур металлопорфириновых макроциклов при конгруэнтном испарении.
- Проведены моделирование и оптимизация геометрии атомной структуры и расчёт электронной плотности РЗМ порфиринов методом функционала плотности.

- Проведены исследования локальной атомной и электронной структуры соединений методами EXAFS и XANES и анализ экспериментальных данных с учётом вкладов многократного рассеяния для определения параметров трёхмерной пространственной геометрии металлоцентра в порфириновых комплексах. Проведено сопоставление экспериментальных данных с расчётными параметрами методом DFT.

Научная новизна.

1. Впервые исследованы электронная и локальная атомная структуры редкоземельных металлопорфиринов (иттербиевых, эрбиевых, лютециевых комплексов тетрафенилпорфиринов) и их прекурсорных соединений методами РФЭС, рентгеновской спектроскопии поглощения и квантово-механических расчётов электронной и атомной структуры.
2. Установлен характер изменения электронного состояния порфиринов после введения редкоземельного металла в центральную полость молекулы. Установлено трехвалентное состояние иттербия, эрбия и лютеция в металлопорфиринах РЗМ.
3. Установлено, что валентная зона металлопорфиринов и базовых тетраарилпорфиринов образована π -, $\pi^+\sigma$ - и σ -состояниями порфириновых макроциклов и 4f состояниями РЗМ металлопорфиринов.
4. Впервые методом резонансной фотоэлектронной спектроскопии определено положение 4f уровней иттербия в валентной зоне иттербиевых металлопорфиринов с энергией связи 12,1 и 8,2 эВ.
5. Впервые показано, что бромирование приводит к смещению положения «белой линии» в XANES спектрах металлокомплексов РЗМ. На основании совместного анализа экспериментальных EXAFS спектров и квантово-механических расчётов определены характерные параметры изменения структуры порфиринового кольца. Установлен различный характер влияния бромирования на структуру эрбиевых и иттербиевых комплексов.

Научная и практическая ценность. Результаты исследований, представляющих интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения.

Результаты исследования электронной и атомарной структуры металлокомплексов вносят вклад в понимание пространственного распределения электронной плотности и её изменения при различных замещающих лигандах в *мезо*- и/или β -положениях макроцикла, что помогает глубже понять механизмы процессов, происходящих в природе, включая фотосинтез в растениях и перенос кислорода в живых организмах.

Поскольку в последнее время металлопорфирины получили широкое применение в современной электронике, например, в органических светодиодных дисплеях и сенсорах, возможность формирования тонких плёнок, металлизированных тетрафенилпорфиринов перспективна для современной электроники. Причем несомненный интерес вызывают не только условия формирования тонкоплёночных структур, но и их стабильность.

Редкоземельные комплексы порфиринов являются эффективными маркерами для люминесцентной диагностики опухолей [3], поскольку иттербиевые комплексы порфиринов преимущественно накапливаются в злокачественных опухолях и обладают узкой и достаточно интенсивной линией люминесценции в ИК-диапазоне, где собственная люминесценция биотканей практически отсутствует.

Основные научные положения, выносимые на защиту:

- Приведены результаты анализа экспериментальных спектров рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии редкоземельных металлопорфиринов и свободных тетрафенилпорфиринов в исходном состоянии и при термическом отжиге.
- Продемонстрировано перераспределение электронной плотности азота в порфириновых комплексах, вызванное внедрением редкоземельного атома в

азотную полость порфиринового комплекса и формированием связи азот – металл.

- Установлено трёхвалентное состояние металла в комплексах порфиринов с редкоземельными элементами.
- Обнаружено уменьшение стабильности исследуемых соединений при термическом воздействии, в том числе бромсодержащих результате присоединения брома в β - положениях макроцикла.
- Продемонстрировано формирование валентной зоны из π -, $\pi^+\sigma$ - и σ - состояний порфиринового макроцикла, определенное на основе данных резонансной фотоэмиссии и квантово-механических расчётов.
- Показан характер изменений атомной структуры металлопорфиринов при бромировании, на основе данных рентгеновской спектроскопии поглощения и квантово-механических расчётов.

Достоверность научных результатов обусловлена применением современных научно обоснованных и взаимодополняющих методов исследований и диагностики материалов, комплексным анализом полученных данных, хорошим согласием экспериментальных, литературных и расчётных данных и подтверждается воспроизводимостью результатов при большой выборке исследуемых образцов.

Апробация результатов работы. Основные результаты работы докладывались на следующих национальных и международных конференциях: Объединённая конференция «Электронно-лучевые технологии и рентгеновская оптика в микроэлектронике» (2021, Черноголовка), XVII Международная конференция «Спектроскопия координационных соединений» (2020, Краснодар), «Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь» XXIII Всероссийская конференция с международным участием (2019, Воронеж), XVI Международная конференция «Спектроскопия координационных соединений» (2019, Туапсе), International Conference «MTPR-016» (2016, Каир), V International Conference

Nanotechnology «Aligarh Nano» (2016, Алигарх), Научная сессия НИЯУ МИФИ-2015 (2015, Москва), XV International Scientific Conference «High-Tech in Chemical Engineering-2014» (2014, Москва), Научная сессия НИЯУ МИФИ-2014 (2014, Москва), 12 Курчатовская молодежная научная школа (2014, Москва), 11 Курчатовская молодежная научная школа (2013, Москва), IV Международная научная конференция «Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии» NANSYS-2013 (2013, Киев), X Международная конференция «Спектроскопия координационных соединений» (2013, Туапсе), 10 Курчатовская молодежная научная школа (2012, Москва), International Student Conference in Saint-Petersburg State University (2011, Санкт-Петербург), 15-я Международная телекоммуникационная конференция молодых ученых и студентов «Молодежь и наука» (2011, Москва).

Публикации. Результаты диссертации опубликованы в 9-и печатных работах, в том числе, в 8-х статьях в журналах, индексируемых базами данных Web of Science и/или Scopus и входящих в перечень ведущих периодических изданий ВАК.

Личный вклад автора. Все результаты, представленные в работе, получены соискателем лично, либо в соавторстве при его непосредственном участии.

Экспериментальные данные по рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии всех исследуемых порфириновых комплексов и прекурсорных соединений получены автором лично на фотоэлектронном спектрометре "Kratos AXIS Ultra DLD" под руководством д.ф.-м.н. А.М. Ионова (ЛСПИ ИФТТ РАН).

Часть РФЭС исследований иттербиевых комплексов, таких как рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия валентной зоны, проводились на электронном спектрометре «Mustang» на Российско-Германской линии синхротронного центра BESSY-II (Berlin) д.ф.-м.н. А.М. Ионовым.

Обработка и анализ экспериментальных РФЭС данных выполнялись соискателем лично.

Измерение спектров рентгеновской спектроскопии поглощения для РЗМ комплексов выполнялось на станции «Структурное материаловедение» НИЦ «Курчатовский институт» к.ф.-м.н. А.Л. Тригубом при участии автора. Анализ EXAFS спектров производился автором совместно с А.Л. Тригубом.

Квантово-механические расчёты для структур порфириновых макроциклов проведены непосредственно автором работы.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы, приложения и списка сокращений и обозначений. Изложена на 160 листах машинописного текста, содержит 90 рисунков и 32 таблицы; список литературы включает 120 наименований.

Во введении обоснована актуальность и определены цель и задачи работы, дана оценка научной и практической значимости работы, сформулированы основные научные положения, выносимые на защиту.

В первой главе изложено краткое описание известных к настоящему времени экспериментальных и теоретических работ, посвящённых исследованиям порфириновых и металлопорфириновых комплексов. Рассмотрены структурные особенности порфина, простейшего из семейства порфина, описаны самые распространённые и известные представители данного класса в природе, такие как хлорофилл и гемоглобин, приведена структурная формула тетрафенилпорфина и иттербия ацетилацетоната тетрафенилпорфина исследуемых в работе ($\text{Yb}(\text{acac})\text{TPP}$) (рис.1).

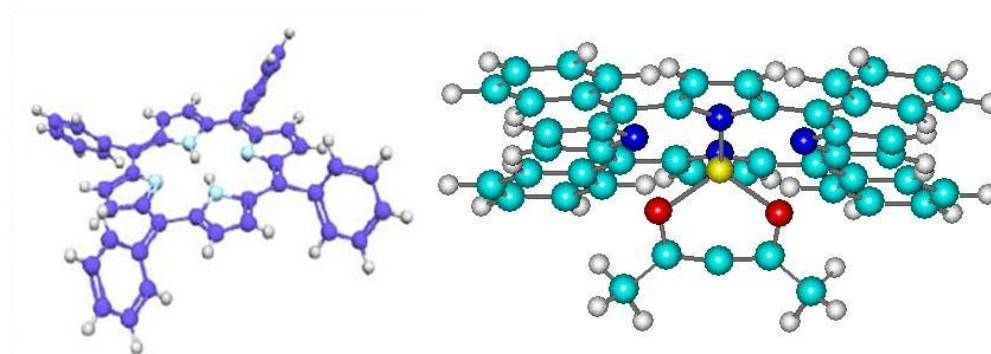


Рисунок.1 Структура тетрафенилпорфина и $\text{Yb}(\text{acac})\text{TPP}$

В следующих разделах первой главы описаны особенности комплексов редкоземельных элементов и порфиринов. Например, отличительной особенностью Yb-комплексов порфиринов является характерная узкая и достаточно интенсивная линия оптической люминесценции. Поскольку известно, что данные металлокомплексы преимущественно накапливаются в злокачественных опухолях в количествах, примерно в 10–45 раз выше, чем в прилегающих здоровых тканях [3], применение подобных комплексов в лечении и диагностике злокачественных новообразований представляется весьма многообещающим.

Основные экспериментальные методы - фотоэлектронная спектроскопия, в том числе с применением синхротронного излучения, и рентгеновская спектроскопия поглощения в сочетании с компьютерными методами обработки данных для порфириновых комплексов описываются во **второй главе**.

Третья глава посвящена описанию экспериментального оборудования, на котором проводились исследования, методам синтеза и приготовления образцов для соответствующих методик анализа.

При описании методик приготовления образцов рассматриваются различные аспекты синтеза исследуемых металлопорфиринов, так как в процессе синтеза возможно образование специфических загрязненной поверхности, которые необходимо учитывать при исследовании.

Тетрафенилпорфирин получали в пропионовой кислоте исходя из пиррола и бензальдегида с помощью микроволнового облучения по методу, описанному в [4], а соединения иттербия, эрбия и лютеция тетрафенилпорфирина были синтезированы в соответствии со схемой, приведенной на рисунке 2.

Приготовление образцов порфириновых соединений для изучения электронной структуры методом фотоэлектронной спектроскопии осуществлялось методом химического осаждения из раствора на подложки, методом испарения («*ex-situ*» и «*in-situ*» в вакууме) и методом механического

впрессовывания мелкодисперсных порошков в металлические подложки (индий) или наклеивания на двухсторонний скотч или проводящий клей.

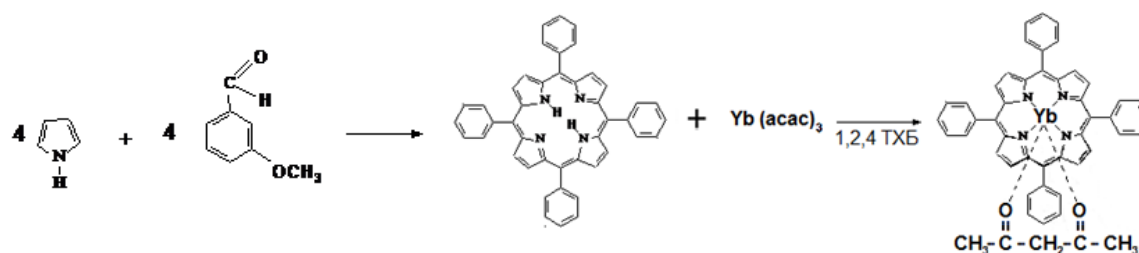


Рисунок. 2. Схема синтеза тетрафенилпорфирина и дальнейшего синтеза иттербиевого тетрафенилпорфирина

Для исследования методом EXAFS образец должен быть однородным по толщине, поэтому применялся апробированный, стандартный метод приготовления образца: размельчение образца в агатовой ступке до получения однородного порошка и формирование образца толщиной порядка 0,5 мм в каптоновой оболочке.

Результаты исследований электронной структуры и термостабильности порфириновых соединений с применением квантово-механических расчётов в теории функционала плотности методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и термогравиметрии представлены в **четвёртой главе**.

Для детального анализа РФЭС спектров, исследуемых металлопорфиринов были проанализированы литературные данные по фотоэлектронной спектроскопии РЗМ соединений и исследованы прекурсорные соединения: свободный тетрафенилпорфирин, ацетилацетонатные соли и оксиды редкоземельных элементов. Исследование прекурсорных соединений позволило сформировать базу данных математического разложения спектров, необходимую для анализа спектров РЗМ комплексов.

Так, для описания мультиплетного расщепления иттербия было проведено исследование оксида (Yb_2O_3) и металлического иттербия. Разложение спектров основного уровня $\text{Yb}4d$ в диапазоне энергии связи 210-170 эВ оксида иттербия(III)

и металлического иттербия(II) (рис. 3а) проводилось согласно литературным данным [5]. В спектрах металлического иттербия, представленного дублетом с энергией связи 180,1 и 189,1 эВ, присутствует оксид иттербия, который выражен мультиплетным расщеплением, описанным 10 пиками в диапазоне 182,4 – 204,4 эВ. На основе этих параметров разложения был проведен анализ спектров соли иттербия (Yb(асас)) и металлопорфирина Yb(асас)TPP (рис. 3б).

Разложение спектров основного уровня Yb4d в металлопорфинах с мультиплетным расщеплением (рис. 3) указывает на трёхвалентное состояние иттербия Yb³⁺(...4s²4p⁶4d¹⁰4f¹³5s²...) в исследованных соединениях. Исследование валентного состояния редкоземельных элементов в порфириновых комплексах при использовании данных спектроскопии прекурсорных соединений и литературных данных [5] позволило сделать вывод, что эрбий и лютеций в комплексах, как и иттербий, являются трёхвалентными с электронными конфигурациями: Er³⁺(...4s²4p⁶4d¹⁰4f¹²5s²...), Lu³⁺(...4s²4p⁶4d¹⁰4f¹⁴5s²...).

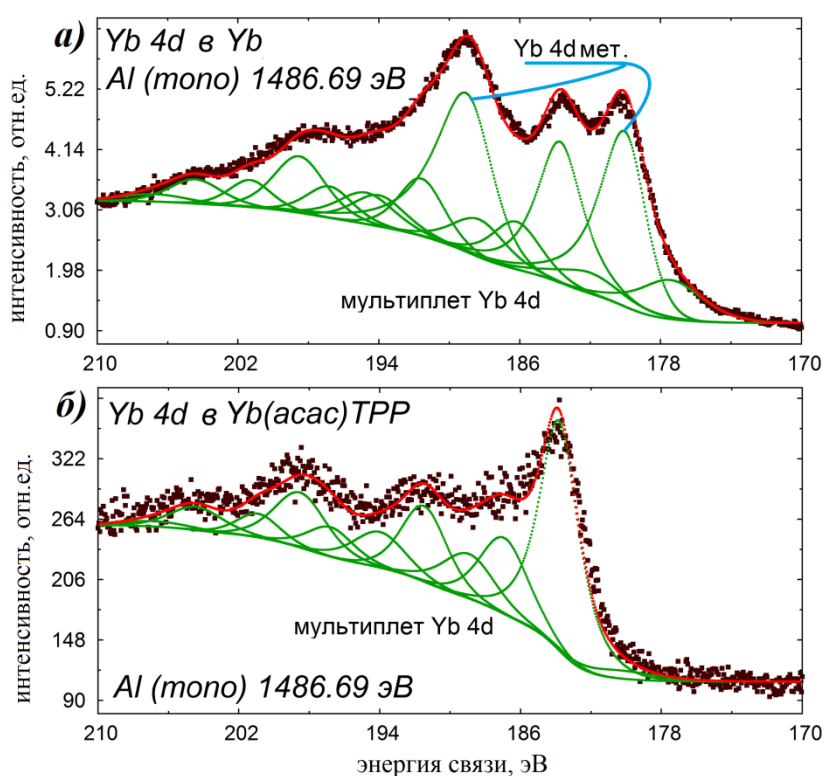


Рисунок. 3 Разложение РФЭС спектра линии Yb4d: а) в металлическом иттербии при наличии оксида, б) в Yb(асас)TPP

Исследования области линии N1s прекурсорных соединений показали характерную для порфиринов двухпиковую структуру, связанную с двумя состояниями азота в соединении (рис. 4а): протонированными и не протонированными (пирро- sp^3 и аза- sp^2) с энергией связи 399,3 и 397,4 эВ соответственно. Анализ РФЭС спектров линии N1s металлопорфиринов продемонстрировал единственную линию азота при энергии связи 398,1-398,3 эВ. Это говорит о том, что атомы азота находятся в состоянии с близким распределением электронной плотности в азотной конфигурации. Этот факт указывает на то, что при металлизации (замещении двух атомов водорода на металл) происходит выравнивание электронной плотности (рис. 4б, в). Это является основным доказательством металлизации макроцикла.

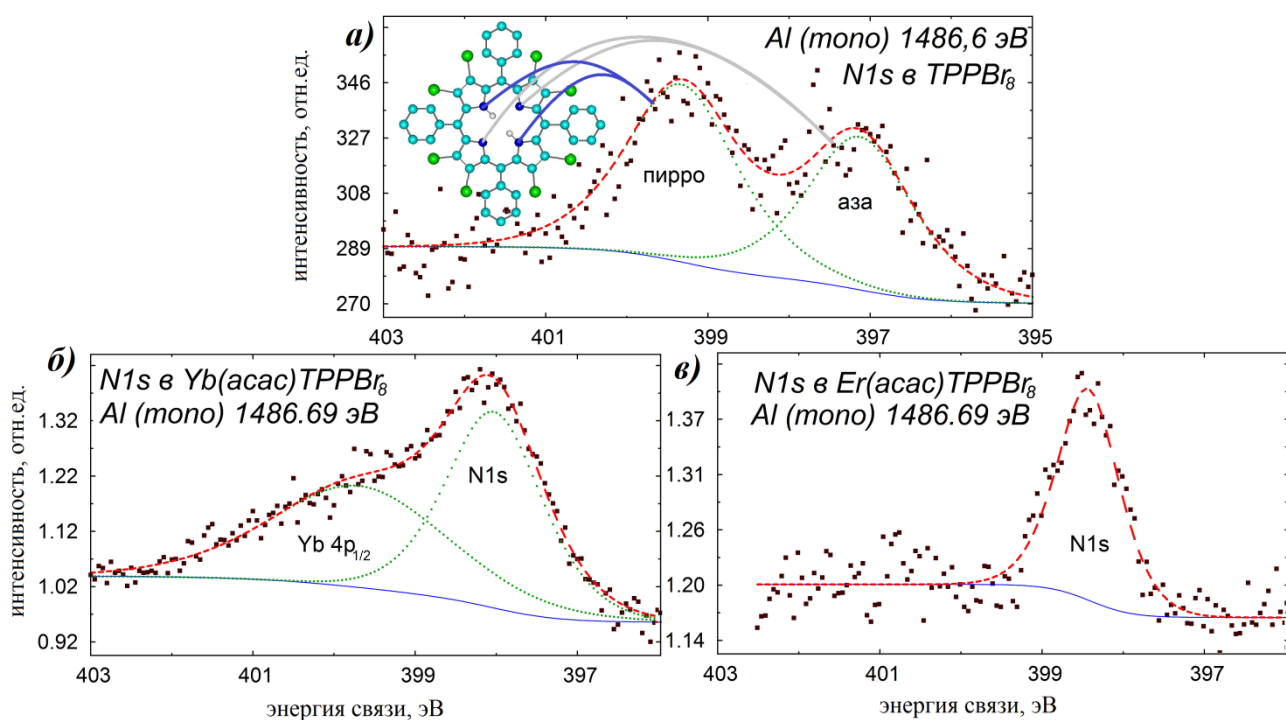


Рисунок 4. Разложение спектральной линии N1s: а) в TPPBr₈, б) в Yb(acac)TPPBr₈, в) в Er(acac)TPPBr₈

В РФЭС спектрах остоного уровня углерода C1s исследованных соединений наблюдается широкий пик с энергией связи 284,7 эВ, обусловленный фотоэмиссией различных состояний, находящихся в неэквивалентных положениях в молекуле (ароматическое, пирро- и аза). Анализ и последующее математическое разложение РФЭС C1s спектров свободных порфиринов и

ацетилацетонатных солей, с использованием табличных данных [6], позволили определить линии, отвечающие различным положениям углерода согласно структурной формуле и установить положение пиков (рис. 5а, б). Разложение линии C1s для металлопорфиринов, согласно данным полученным при исследовании прекурсорных соединений, позволило определить энергию связи для каждого состояния углерода в соединениях. Это хорошо согласуется со структурной формулой каждого соединения, как количественно, так и качественно (рис. 5).

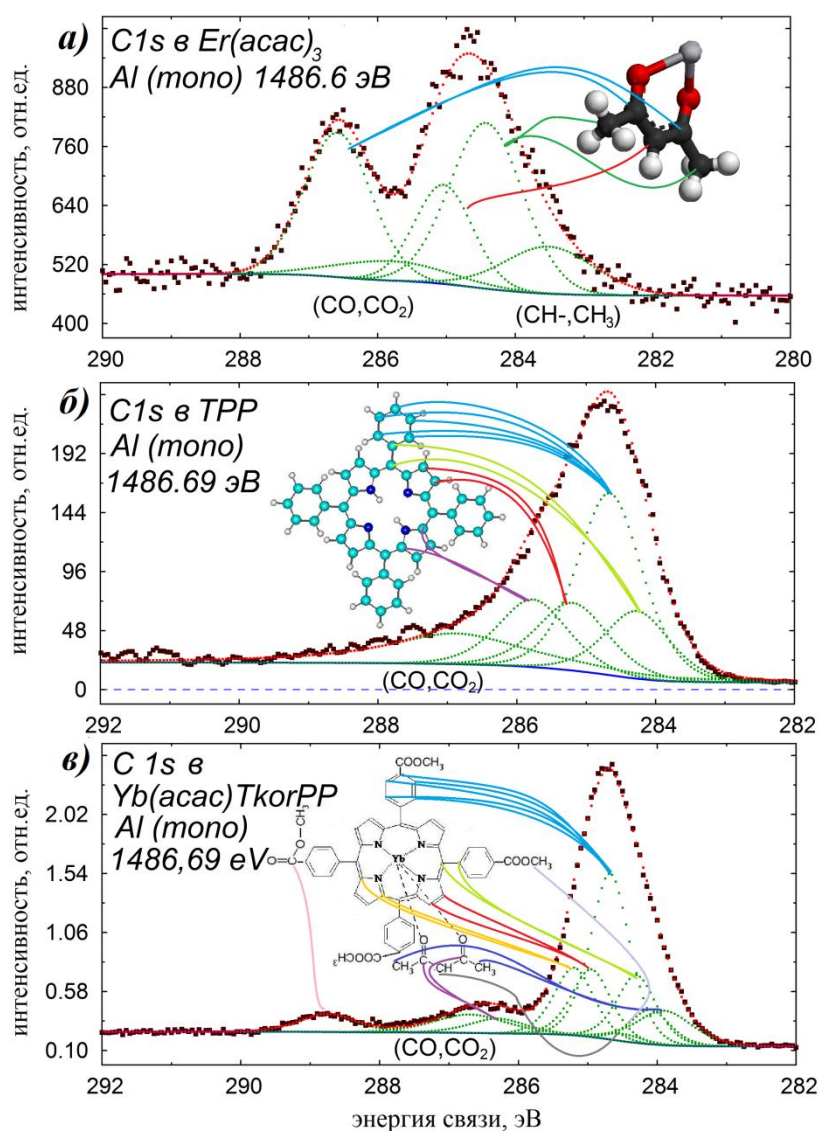


Рисунок. 5. Разложение РФЭС спектров области C1s для: а) $Er(acac)_3$, TPP (б), $Yb(acac)TkorPP$ (в)

Аналогичная процедура выполнялась при анализе РФЭС спектров O1s, поскольку кислород входит в ацетилацетонатную, карбонильную группу и присутствует в загрязнениях поверхности из атмосферы, а именно H₂O, CO и CO₂. Математическое разложение спектров ацетилацетонатов РЗМ и литературные данные [6] позволили определить точное положение энергии связи O1s, отвечающую кислороду в ацетилацетонатной (531,2 эВ), карбонильной группе (533,3 и 531,8 эВ для O1s в C=O и C-O-CH₃ соответственно) в соответствии со стехиометрией соединений и отделить кислородсодержащие загрязнения в металлопорфинах.

Для более глубокого анализа электронной структуры валентной зоны РЗМ металлокомплексов был проведён квантово-механический расчёт электронной структуры TPP и TPPBr₈ методом теории функционала плотности ТФП (density functional theory, DFT) в молекулярном приближении с учетом обменно-корреляционного потенциала в программном пакете DMol3 из Accelrys Software Inc. в приближении обобщённого градиента (Generalized Gradient Approximation – GGA) (p91) [7].

Расчёты показали, что валентная зона сформирована π- (в интервале 1- 6 eV), π+σ- (6-11 eV) и σ- состояниями (11-17 eV) порфиринового макроцикла (рис. 6б), что хорошо согласуется с экспериментальными данными (рис. 6а). Стоит обратить внимание, что пик при энергии 5 эВ для TPPBr₈ соответствует состоянию брома, на что указывает расчёт (рис. 6б, оранжевая линия).

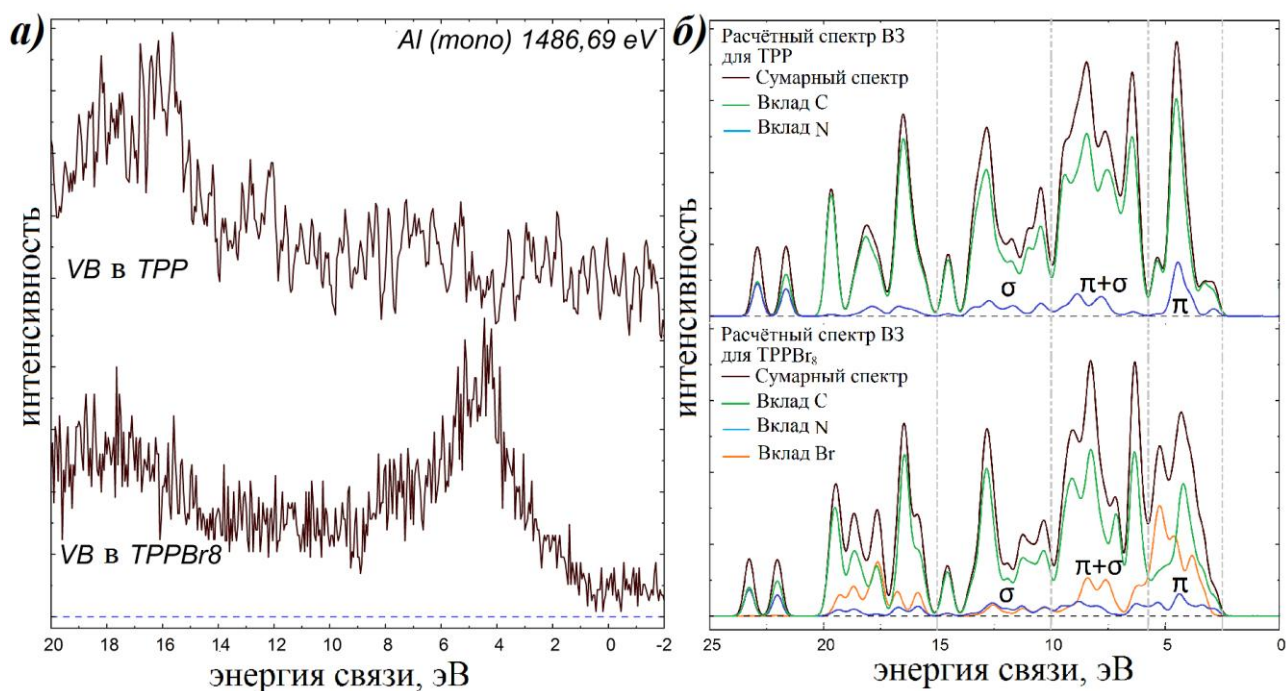


Рисунок. 6. Спектры валентной зоны: экспериментальный спектр порфиринов TPP и TPPBr₈ (а); расчётный спектр для TPP и TPPBr₈(б)

Однако, при расчёте валентной зоны для комплексов порфиринов с редкоземельными элементами возникли значительные трудности с корректным выбором функционала ТФП. Поэтому с целью уточнения структуры ВЗ редкоземельных комплексов были проведены эксперименты с использованием метода резонансной фотоэмиссии с использованием синхротронного излучения. Полученные результаты позволили определить положение линии Yb4f с энергией связи 8 и 12 эВ, что соответствует терму 3H_6 для конфигурации Yb³⁺(...4s²4p⁶4d¹⁰4f¹³5s²...) [8]. Сопоставление расчёта электронной структуры TPP и TPPBr₈ и результатов резонансной фотоэмиссии позволяют сделать выводы о том, что валентная зона металлокомплексов сформирована π и σ состояниями углерода, азота и 4f состояниями редкоземельных элементов (рис. 7).

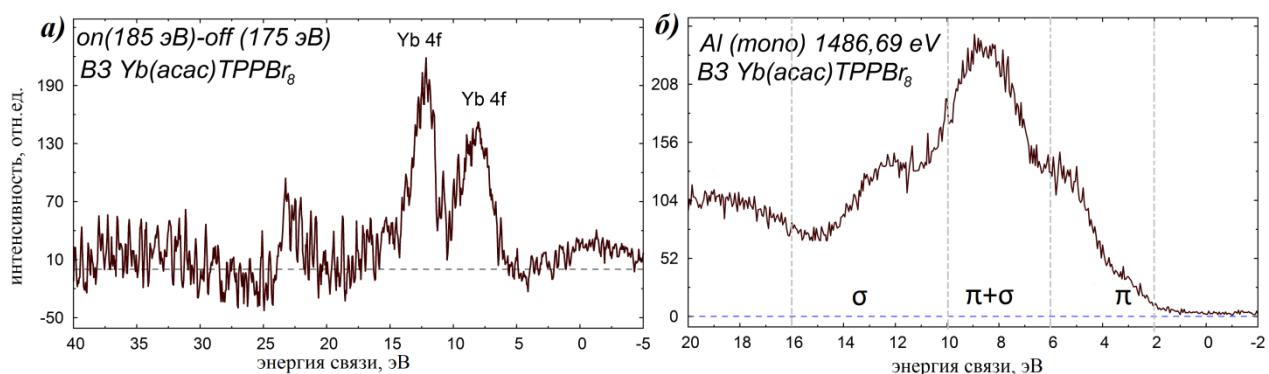


Рисунок. 7. Спектры валентной зоны: разностный спектр (из on-resonance вычитался off-resonance) (а), экспериментальный спектр $\text{Yb}(\text{асас})\text{ТРРВг}_8$ (б)

Создание тонких и однородных плёнок металлопорфиринов является перспективной, но достаточно сложной задачей. В работе была предпринята попытка термического осаждения ТРРВг_8 и РЗМ порфиринов: $\text{Yb}(\text{асас})\text{ТРР}$ и $\text{Yb}(\text{асас})\text{ТРРВг}_8$. Обнаружено, что $\text{Yb}(\text{асас})\text{ТРР}$ испаряется конгруэнтно, в то время как бромсодержащие порфирины, по-видимому, претерпевают разрушение при испарении. В связи с этим представляло интерес исследование стабильности металлопорфирина $\text{Yb}(\text{асас})\text{ТРРВг}_8$ при нагреве в сверхвысоком вакууме методами РФЭС и термогравиметрии.

Исследование, в частности, стабильности связей бром-углерод показало, что при умеренном нагреве до $150\text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается появление двух состояний брома: первое отвечает бром в соединении с энергией связи $70,2$ и $71,3$ эВ, а второе, по-видимому, атомарному бром с энергией связи $68,2$ и $69,1$ эВ (рис. 8), что указывает на разрушение соединения. Стоит так же указать, что анализ области спектра $\text{N}1s$ показал разрушение соединения, а именно связи азот-металл (рис. 8). На РФЭС спектрах $\text{Yb}(\text{асас})\text{ТРРВг}_8$ после отжига до $400\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 8) практически отсутствует сигнал от $\text{N}1s$ с энергиями связи в диапазоне $401\text{-}398$ эВ, что указывает на практически полное разрушение соединения. Спектроскопические данные хорошо согласуются с результатами термогравиметрических исследований для $\text{Yb}(\text{асас})\text{ТРРВг}_8$.

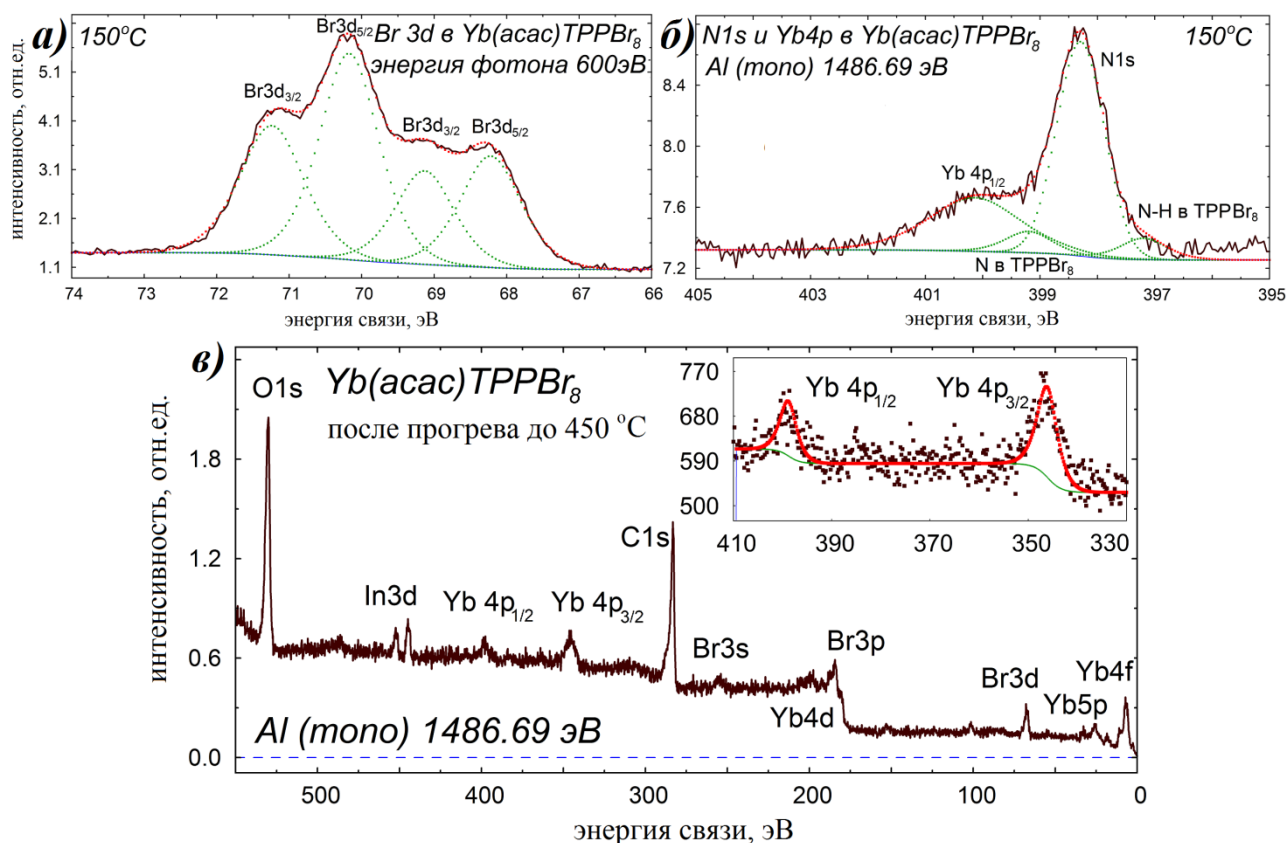


Рисунок 8. РФЭС спектр соединения $\text{Yb}(\text{acac})\text{TPPBr}_8$ после нагрева до 150 °C область Br 3d(а) и N1s (б) и 450 °C (в)

Пятая глава посвящена результатам исследования методом рентгеновской спектроскопии поглощения и геометрической оптимизации структуры методом квантово-механического расчёта в молекулярном приближении с учетом обменно-корреляционного потенциала в программном пакете DMol3.

Анализ XANES спектров, положение и форма «белой линии», указывают на трёхвалентное состояние ионов редкоземельных металлов в порфириновых макроциклах, что подтверждает данные полученные методом РФЭС.

Сдвиг положения «белой линии» для $\text{Yb}(\text{acac})\text{TPPBr}_8$ относительно $\text{Yb}(\text{acac})\text{TPP}$ в сторону меньших энергий, может указывать на изменение структуры макроцикла, а именно выдавливанием иттербия из азотной полости в центре молекулы. Положение «белой линии» для $\text{Er}(\text{acac})\text{TPP}$ и $\text{Er}(\text{acac})\text{TPPBr}_8$, смещается в сторону больших энергий для комплекса, содержащего бром, что

указывает на усиление связи эрбий-азот. Это говорит об уменьшении расстояния от атома металла до азотной полости тетрафенилпорфирина.

Анализ EXAFS с подгонкой спектров, проведённой в реальном пространстве программой Artemis [9], с расчетом вкладов от различных путей рассеяния в суммарную кривую с помощью программы FEFF6 (рис. 9), показал изменение атомной структуры соединения при бромировании.

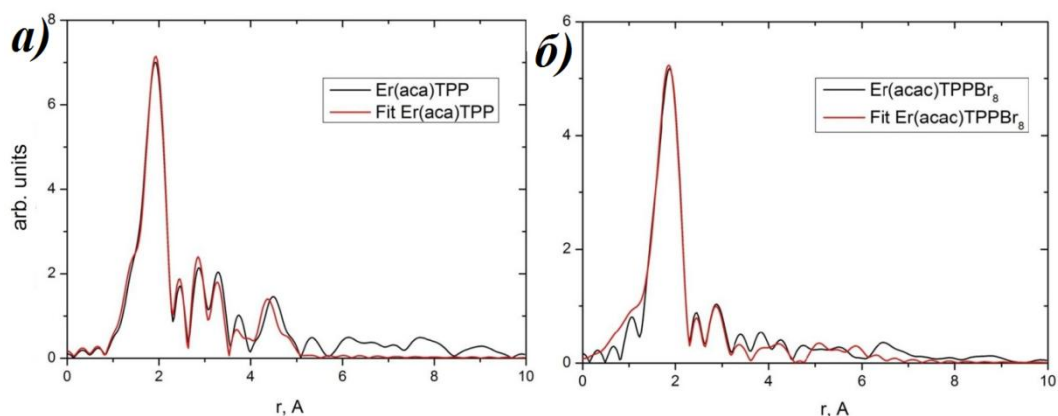


Рисунок 9. Модули фурье-преобразования EXAFS- функций, измеренных выше L_3 -Yb края поглощения. Экспериментальные данные показаны чёрным, а расчётные - красным цветом. (а) Er(acac)TPP; (б) Er(acac)TPPBr₈

Основное различие между бромированным и не бромированным порфирином заключается в искажении скелета макроцикла из-за атома брома, присоединённого к углероду C_b. Изменение приводит к разделению 8-и центральных атомов углерода, связанных с азотом, (C_a) и 8-и крайних атомов углерода в порфириновом остове (C_b) на два неэквивалентных положения по 4 атома для каждого типа углерода. Стоит отметить некоторую неоднозначность результатов, а именно при бромировании длина межатомной связи металла с азотом для иттербия возрастает, в то время как для эрбия уменьшается (таблица 1), что, по-видимому, объясняется различием ионного радиуса иттербия (0,087 нм) и эрбия (0,089 нм).

Таблица 1. Основные параметры локальной структуры (длины связи, координационные числа и факторы Дебая-Валлера) определенные по экспериментальным данным.

СВЯЗЬ	Yb(acac)TPP	Yb(acac)TPPBr8	Er(acac)TPP	Er(acac)TPPBr8
	R, N, σ^2	R, N, σ^2	R, N, σ^2	R, N, σ^2
M-N	2.35, 4, 0.003	2.37, 4, 0.005	2.40, 4, 0.003	2.37, 4, 0.004
M-O	2.33, 4, 0.002	2.33, 4, 0.009	2.32, 4, 0.004	2.34, 4, 0.003
M-C _a	3.30, 8, 0.003	3.10, 4, 0.008	3.35, 8, 0.003	3.26, 4, 0.012
M-C _a		3.34, 4, 0.008		3.33, 4, 0.012
M-C _m	3.68, 4, 0.005	3.56, 4, 0.003	3.70, 4, 0.003	3.57, 4, 0.030
M-C _b	4.38, 8, 0.007	3.95, 4, 0.012	4.45, 8, 0.003	3.98, 4, 0.010
M-C _b		4.54, 4, 0.004		4.7, 4, 0.005

В заключении приводятся основные результаты работы:

- Впервые установлены особенности электронной структуры валентной зоны, основных уровней и локальной атомной структуры тетраарилпорфиринов Er, Yb, Lu с помощью комбинации методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и рентгеновской спектроскопии поглощения.
- Показано изменение электронного состояния в порфиринах после введения редкоземельного металла в центральную полость молекулы. В РФЭС спектрах, исследованных металлопорфиринов, наблюдается один уширенный пик N1s состояний после металлизации, отражающий малую разность энергии связи пиррольного- и аза- N, в то время как в спектре N1s состояния тетрафенилпорфирина; отчетливо наблюдается характерная двухпиковая структура, отвечающая азоту в пиррольной группе (sp^3) и аза-группе (sp^2) соответственно. Таким образом, введение атома РЗМ (Er, Yb, Lu) в

центральную полость порфирина приводит к более равномерному перераспределению электронной плотности между азотами пиррольной и аза-группы и появлению одного уширенного пика N1s состояния с энергией связи в диапазоне 398,1-398,3 эВ в РФЭС спектрах.

- Установлено трехвалентное состояние иттербия, эрбия и лютеция в металлопорфиринах РЗМ, на что указывает мультиплетное расщепление 4d спектров эрбия и иттербия, химический сдвиг и форма линии Lu4d. В спектрах валентной зоны также присутствуют линии 4f РЗМ металлов с мультиплетным расщеплением, что подтверждает их трёхвалентное состояние в металлопорфиринах.
- На основе анализа спектров валентной зоны металлопорфиринов и базовых тетраарилпорфиринов сделан вывод о том, что валентная зона данных порфиринов образована π -, $\pi^+\sigma$ - и σ - состояниями порфириновых макроциклов и 4f состояниями РЗ металлопорфиринов, что подтверждается результатами квантово-механического моделирования электронной структуры порфириновых комплексов методом ТФП в молекулярном приближении с учетом обменно-корреляционного потенциала.
- Впервые методом резонансной фотоэлектронной спектроскопии определено положение 4f состояний иттербия в валентной зоне иттербиевых металлопорфиринов при энергиях связи 12,1 и 8,2 эВ, что соответствует трёхвалентному иттербию.
- На основе моделирования и геометрической оптимизации структуры РЗМ порфиринов методом теории функционала плотности обнаружено изменение структуры макроцикла в зависимости от типа лигандов, что нашло своё подтверждение при анализе EXAFS–спектров, который также показал, что при бромировании длина межатомной связи РЗЭ с азотом для иттербия возрастает, в то время, как для эрбия уменьшается.
- Установлено частичное разрушение металлопорфиринов иттербия с лигандами брома при термическом воздействии в сверхвысоком вакууме. При нагреве до 150 °С в РФЭС спектрах N1s уровней Yb(acac)TPPBr₈

наблюдается дополнительная двухпиковая структура N1s, демонстрирующая разрушение макроцикла, что находится в хорошем согласии с данными термогравиметрического анализа. Анализ спектра уровня Вг3d подтверждает частичное разрушение молекулы.

Список публикаций по теме диссертации

- Электронная структура и термостабильность редкоземельных металлопорфиринов на основе иттербия / Р.Н. Можчиль, А.М. Ионов, А.П. Менушенков и др. // Поверхность. Рентгеновские, Синхротронные и Нейтронные Исследования. – 2017. – № 5, – С. 41–47.
- Electronic and atomic structure studies of rare-earth metalloporphyrins by XAFS / R.N. Mozhchil, A.P. Menushenkov, A.M. Ionov et al. // Physics Procedia. – 2015. – Vol. 71. – P. 318–322.
- Electronic, local atomic structure of lutetium tetraphenylporphyrin: XPS and XAFS spectroscopy studies / R. Mozhchil, A. Ionov, S. Bozhko, V. Bozhko et al. // Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – 1238(1).
- Особенности электронной и локальной атомной структуры эрбиевых комплексов тетрафенилпорфирина: анализ данных РФЭС и XAFS спектроскопии / Р.Н. Можчиль, А.М. Ионов, С.И. Божко и др. // Поверхность. Рентгеновские, Синхротронные и Нейтронные Исследования. – 2022. – принята в печать.
- РФЭС исследования несимметричных тетрафенилпорфиринов и их иттербиевых комплексов / Р.Н. Можчиль, А.П. Менушенков, А.М. Ионов и др. // Macroheterocycles. – 2015. – Vol. 8, № 3, – С. 252–258.
- Synthesis and Spectroscopic Studies of Bismuth(III) Iodide Porphyrins / T.A. Ageeva, R.N. Mozhchil, V.D. Rummyantseva et. al. // Macroheterocycles. – 2018. – Vol. 11, № 2, – С.155–161.
- Синтез, особенности электронной структуры и исследование стабильности иттербиевых комплексов тетрафенилпорфирина методами фотоэлектронной

спектроскопии и термогравиметрии / Р.Н. Можчиль, В.Д. Румянцева, А.М. Ионов и др. // Тонкие химические технологии. – 2016. – Т.11, №6, – С. 75–82.

- Synthesis and study of rhenium(IV) disulphide / A.M. Ionov, M.R. Kobrin, R.N. Mozhchil, et al. // Fine Chemical Technologies. – 2017. – Vol. XII, № 6, – С.83–90.

Глава в книге:

- Microwave Synthesis and Electronic Structure Studies of Lanthanide Tetraarylporphyrin Complexes / A.S. Gorshkova, S.V. Gorbachev, E.V. Kopylova [et al.]; Apple Academic Press.: Chemical and Biochemical Technology Materials. Processing, and Reliability. Chapter 10. 2014. – 375 p.

Список цитируемой литературы

1. Peumans, P. Small molecular weight organic thin-film photodetector sand solar cells. / P. Peumans, A. Yakimov, S. R. Forrest // J. Appl. Phys. – 2003. – V. 93, № 7. – P. 3693–3723.
2. Ronald, H. Unifit for Windows Spectrum Processing, Analysis and Presentation Software for XPS and XAS / H. Ronald // Germany, 2014
3. О возможности инфракрасной люминесцентной диагностики злокачественных опухолей волоконно-лазерными методами с использованием иттербиевых комплексов природных порфиринов / В.И. Чиссов, Г.М. Сухин, В.В. Григорьянц [и др.] // Химиотерапия опухолей в СССР. – 1989. – № 53. – С.137–143.
4. Романова, Н.Н. Микроволновое облучение в органическом синтезе / Н.Н. Романова, А.Г. Гравио, Н.В. Зык // Успехи химии. – 2005. – Т. 74, № 11. – С. 1059 –1105.

5. Vincent, C.B. Handbooks of monochromatic XPS spectra, XPS International / C.B. Vincent. LLC.: California, USA 2004.– 969 p.
6. Beamson, G. High Resolution XPS of Organic Polymers the Scienta ESCA300 / G. Beamson and D. Briggs // J. Chem. Educ. – 1993. – Vol. 70, Iss. 1. – A25
7. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation / J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko [et al.] // Phys. Rev. – 1992. – B 46, – P. 6671.
8. Bear, Y. High-Energy spectroscopy of lanthanide materials – an overview / Y. Bear, W.D. Schneider // Handbook on Physics and Chemistry of Rare Earths, Elsevier, – 1987. – V10, – P. 16– 29.
9. Ravel, B. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT / B. Ravel, M Newville. // J. Synchrotron Rad. – 2005. – Vol. 12, № 4. – P. 537–541.