

На правах рукописи

БЕРЕЗИН Алексей Сергеевич

**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ
И ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ
НА СТРУКТУРУ, МАГНИТНЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ Cu, Ni, Zn, Mn, Al, Ga
С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Новосибирск – 2018

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

Научный руководитель

доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник
Надолинный Владимир Акимович

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук, профессор, директор
Багрянская Елена Григорьевна
ФГБУН Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова
Сибирского отделения Российской академии наук

кандидат химических наук,
Поздняков Иван Павлович, старший научный сотрудник
ФГБУН Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского
Сибирского отделения Российской академии наук

Ведущая организация

ФГБУН Институт «Международный томографический центр»
Сибирского отделения Российской академии наук

Защита диссертации состоится «19» апреля 2018 года в 10-00
на заседании диссертационного совета Д 003.051.01
на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института неорганической химии им. А.В. Николаева
Сибирского отделения Российской академии наук
по адресу: просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХ СО РАН
и на сайте организации по адресу:
<http://niic.nsc.ru/institute/dissertatsionnyj-sovet/>

Автореферат разослан «26» февраля 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор физико-математических наук

В.А. Надолинный

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. На протяжении многих лет в научной литературе наблюдается повышенный интерес к исследованиям влияния внешних воздействий на свойства координационных соединений. Одной из задач современной науки является создание новых материалов, свойствами которых можно управлять с помощью внешних воздействий. Большое количество работ, опубликованных в последние десятилетия по созданию новых материалов и разработке подходов их получения, подчеркивает увеличивающееся внимание исследователей к этой области физики, химии и материаловедения. Интерес заключается в перспективных возможностях использования на практике материалов, свойствами которых можно управлять. К настоящему времени такие материалы используются в машиностроении и оборонной промышленности (ферромагнитные жидкости), фотодинамической терапии (фотосенсибилизаторы), в авиации (электрохромные стёкла), в качестве термопластических, светоизлучающих материалов. Развитие данного направления связано и с миниатюризацией используемых компонентов различных устройств и получением наноматериалов, а также с поиском материалов более эффективных и дешёвых. Однако, развитие технологий невозможно без фундаментальных знаний о процессах, протекающих при воздействии внешних факторов на комплексные соединения, и механизмах процессов, приводящих к изменению свойств. Недостаточность сведений в этой области и её практическая значимость определяют актуальность темы исследований.

Степень разработанности темы. Исследования внешних воздействий на свойства комплексных соединений металлов в настоящее время представляется на большинстве крупных международных конференций, школ и форумов, посвященных материаловедению. Результаты исследований в этой области публикуются в известных высокорейтинговых научных журналах по физике (Reviews of Modern Physics), химии (Chemical Reviews), медицине (Nature Medicine) и т.д. Однако в подавляющем большинстве работ информация о стабильности соединений отсутствует, например, во влажной среде, под действием ультрафиолетового света, и о процессах, протекающих при этом, что усложняет практическое использование новых соединений.

Цель данной работы заключалась в исследовании влияния условий кристаллизации и внешних факторов на свойства комплексных соединений Cu, Ni, Zn, Mn, Al, Ga с азотсодержащими гетероциклическими лигандами.

Для этого были поставлены следующие задачи:

- исследование влияния условий кристаллизации и внешних факторов на строение и свойства координационных соединений бромида меди(II) и хлорида никеля(II) с 3-амино-4-этокси-карбонилпиразолом (L^1) методами

электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), рентгеноструктурного анализа (РСА) и комбинационного рассеяния;

- определение причины влияния магнитного поля на процесс образования μ -оксо-димеров из галогенидных комплексов фталоцианинов (Pc) [(tBu)₄PcAlCl], [ClAlPc] и [ClGaPc] в присутствии молекул воды;
- исследование влияния внедрения в мезопористые SiO₂-структуры наночастиц комплексов меди(II) и цинка(II) с 2-(N-ацетиламино)-6-метилпиридином (L²) на их магнитные и оптические свойства;
- исследование влияния температуры и света на оптические и магнитные свойства комплекса хлорида марганца(II) с 4-(3,5-дифенил-1H-пиразол-1-ил)-6-(пиперидин-1-ил)пиримидином (L³) методами ЭПР, фотолюминесценции (ФЛ) и квантово-химических расчётов;
- исследование особенностей процессов эмиссии при возбуждении люминесценции органического лиганда 2-(6-(3,5-диметил-1H-пиразол-1-ил)-пиримидин-4-ил)фенол (L⁴) и комплекса хлорида цинка(II) на его основе методами ФЛ и квантово-химических расчётов.

Научная новизна.

- Установлено влияние давления, температуры, сольватации и магнитного поля на кристаллизацию и свойства комплексных соединений бромида меди(II) и хлорида никеля(II) с L¹.
- Показано, что процесс образования μ -оксо-димеров соединений фталоцианина [(tBu)₄PcAlCl], [ClAlPc] и [ClGaPc] протекает по радикальному механизму.
- Показано, что при внедрении нового комплексного соединения нитрата меди(II) с L² в мезопористые SiO₂-матрицы первым актом кристаллизации является образование димерных структур с электронным спином S=1.
- Установлено, что внедрение нового комплексного соединения хлорида цинка(II) с L² в мезопористые SiO₂-матрицы приводит к увеличению квантового выхода люминесценции в 3,5 раза.
- Показано, что особенности температурной зависимости ФЛ нового комплексного соединения хлорида марганца(II) с L³ и сдвиг максимума ФЛ связаны с изменением параметров потенциальных кривых.
- Впервые показано одновременное наличие в комплексных соединениях (на примере нового комплекса хлорида цинка(II) с L⁴) двух процессов при фотовозбуждении (внутримолекулярного фотопереноса протона, термически активированной замедленной флуоресценции типа E (ТАЗФ)), протекающих с нарушением правила Каша.

Практическая значимость. Практическую значимость представляют результаты по идентификации четырех образующихся фаз при кристаллизации полимерной структуры координационного соединения бромида меди(II) с L¹ из раствора смеси этанол-вода. Переход от объемных образцов к наноразмерным предполагает изменение свойств анализируемого объекта.

Так, на примере комплекса хлорида цинка с лигандом L^2 показан эффект увеличения квантового выхода люминесценции при внедрении в мезо-пористую SiO_2 -матрицу, что может быть использовано для получения точечных источников излучения. Результаты исследования процессов, протекающих при электронном возбуждении лиганда L^4 и комплекса $[ZnL^4Cl_2]$, переноса протона и замедленной флюоресценции, могут быть использованы в дальнейшем для дизайна новых органических и металл-органических комплексных соединений, для получения оптоэлектронных устройств.

Методология и методы диссертационного исследования.

В диссертационной работе в качестве основных методов исследования использованы спектроскопия электронного парамагнитного резонанса и фотолюминесцентная спектроскопия с привлечением данных рентгено-структурного анализа и квантово-химических расчетов. Указанные спектроскопические методы являются неразрушающими, высокочувствительными и позволяют изучать электронное состояние основного и возбужденных состояний.

На защиту выносятся следующие положения:

- результаты по исследованию влияния температуры, давления и сольватации на магнитные свойства комплексных соединений бромида меди(II) и хлорида никеля(II) с L^1 ;
- результаты по исследованию причин влияния магнитного поля на процесс образования μ -оксо-димеров соединений фталоцианина алюминия хлорида и галлия хлорида.
- результаты по исследованию влияния размерности на магнитные свойства комплексного соединения нитрата меди(II) с L^2 и на оптические свойства комплексного соединения хлорида цинка(II) с L^2 ;
- результаты по исследованию влияния температуры и света на оптические и магнитные свойства комплекса хлорида марганца(II) с L^3 ;
- результаты по исследованию внутримолекулярного фотопереноса протона в возбужденном состоянии в L^4 и в комплексе хлорида цинка(II) на его основе.

Личный вклад автора. Автор непосредственно участвовал в постановке и решении задач, представленных в диссертации, лично проводил эксперименты по регистрации спектров ЭПР на приборе Varian E-109 и спектров ФЛ на приборе Fluorolog 3, которые находятся в ИНХ СО РАН, эксперименты по синтезу и росту части монокристаллов исследованных соединений. Полученные спектроскопические результаты интерпретировались автором и обсуждались совместно с научным руководителем и соавторами публикаций.

За время обучения в аспирантуре автор диссертационной работы был удостоен стипендией Правительства РФ аспирантам, осваивающим образо-

вательные программы высшего образования в организациях, осуществляющих образовательную деятельность, находящихся в ведении федеральных государственных органов, на 2017/18 учебный год; трижды удостоен стипендии им. академика А.В. Николаева за успехи в научной работе, а также 1-го места на конкурсе-конференции молодых учёных, посвящённой 60-летию ИХ СО РАН.

Степень достоверности и апробация работы. Достоверность представленных результатов обусловлена применением комплекса высокочувствительных физико-химических методов исследования, согласованности экспериментальных данных, полученных с помощью разных физико-химических методов, и теоретических данных, полученных с помощью квантово-химических расчётов. Признание информативности и значимости основных результатов работы мировым научным сообществом основано на публикациях в рецензируемых отечественных и международных журналах.

Основные результаты работы были представлены и обсуждались на следующих школах и конференциях: «Magnetic Resonance and Magnetic Phenomena in Chemical and Biological Physics» (Новосибирск, 2012, 2014), Конкурс-конференция молодых ученых, посвященная 110-летию со дня рождения академика А. В. Николаева (Новосибирск, 2012), Международная научная студенческая конференция (Новосибирск, 2012-2014), Школа-конференция молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы» (Новосибирск, 2013, 2017), Всероссийская научная конференция «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов» (Новосибирск, 2013), «Modern Development of Magnetic Resonance» (Казань, 2013-2015), International Conference on Superconductivity and Magnetism (Анталья, 2014), International Conference «Spin physics, spin chemistry and spin technology» (Санкт-Петербург, 2015), Конкурс-конференция молодых учёных, посвящённая памяти чл.-к. АН СССР, профессора Г. Б. Бокия (Новосибирск, 2015), Конкурс-конференция молодых учёных, посвященная 80-летию со дня рождения Е. В. Соболева (Новосибирск, 2016), 2017 Annual Meeting of Excellent Graduate Schools for Materials Integration Center and Materials Science Center (Сендай, 2017), XXIII Международная конференция «Оптика и спектроскопия конденсированных сред» (Агой, 2017), XIV Международная конференция «Спектроскопия координационных соединений» (Шепси, 2017).

Публикации. По материалам исследований было опубликовано 7 статей, входящих в перечень изданий, индексируемых в системе Web of Science, из них 6 – в рецензируемых международных изданиях и 1 статья в российском рецензируемом журнале и 19 тезисов докладов на международных и российских научных конференциях.

Соответствие специальности 02.00.04 – физическая химия. Диссертация посвящена исследованию физических свойств комплексных

соединений при различных внешних условиях и соответствует п. 1. «Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ», п. 4. «Теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия» и п. 5. «Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений» паспорта специальности 02.00.04 – физическая химия.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, трёх глав (литературный обзор, экспериментальная часть, результаты и их обсуждение), основных результатов и выводов, заключения, списка цитируемой литературы, содержащего 174 наименования. Работа изложена на 132 страницах и содержит 83 рисунка и 6 таблиц.

Работа выполнена в Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) в соответствии с планами научно-исследовательских работ РАН по приоритетному направлению: 44. Фундаментальные основы химии. Программа: V.44.4. Развитие научных основ направленного синтеза новых неорганических соединений и функциональных материалов на их основе. Тема: V.44.4.12. Развитие и применение методов ЭПР, люминесценции и масс-спектропии для исследования структуры, электронного строения и физико-химических свойств неорганических соединений и функциональных материалов на их основе.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во *введении* раскрыта актуальность выбранной темы, сформулированы цель и задачи диссертационной работы, показана научная новизна, практическая значимость работы и изложены положения, выносимые на защиту.

Первая глава диссертации представляет собой обзор литературы, в которой рассматривается влияние внешних воздействий на структуру, магнитные и оптические свойства неорганических и металлорганических комплексных соединений.

В начале главы описано влияние магнитного поля на структуру и магнитные свойства, получаемых комплексных соединений. Несмотря на малую энергию прикладываемого магнитного поля, оно способно приводить к образованию новых кристаллических фаз, даже изменять состав комплексных соединений. Далее показано влияние давления и температуры на структуру и свойства неорганических и металлорганических соединений. Приведены примеры влияния давления: для солей меди(I) и меди(II) наблюдаются фазовые переходы и диспропорционирование с изменением валентности меди; для тиоцианатов и селеноцианатов платины и палладия происходит увеличение интенсивности и времени жизни ФЛ. Приведены примеры влияния света: образование таутомерных соединений;

фотоперенос протона в возбужденном состоянии. Представлены примеры влияния молекул сольватов на структуру, магнитные и оптические свойства комплексных соединений. Глава также содержит информацию о принципах ЭПР-спектроскопии и фотолюминесценции.

На основании анализа литературных данных делается вывод об актуальности темы настоящего диссертационного исследования и сформулированы задачи.

Вторая глава содержит информацию о синтезе объектов исследования; также приводится описание применяемых спектральных методов исследования и используемого в работе оборудования. В работе исследовались комплексные соединения Cu, Ni, Zn, Mn, Al, Ga с азотсодержащими гетероциклическими лигандами. Для получения большинства ЭПР-спектров использовался спектрометр Varian E-109 (ИНХ СО РАН); в ряде случаев – спектрометр Bruker Elexsys E580 (МТЦ СО РАН). В качестве эталона для расчёта g -факторов использовались 1,1-дифенил-2-пикрил-гидразил (ДФПГ) и Mn^{2+} в MgO. Для обработки и моделирования спектров ЭПР использовались компьютерные программы: WinEPR, Simfonia и программный комплекс EasySpin в среде MatLab. Спектры фотолюминесценции регистрировались на спектрофотометре Fluorolog 3 фирмы Horiba Jobin Yvon с интегрирующей сферой Quanta ϕ (ИНХ СО РАН). Времена жизни возбужденного состояния записывались на спектрометре Fluorolog 3, в том числе по принципу «старт-стоп» методики (TCSPC) (ИНХ СО РАН). Температурные измерения проводились с использованием приставки OptistatDN фирмы Oxford Instruments (ИНХ СО РАН).

В третьей главе представлены полученные результаты и их обсуждение. Данная глава состоит из 4-х частей.

3.1. Исследование влияния внешних воздействий на комплексные соединения 3-амино-4-этокси-карбонилпиразола (L^1)

3.1.1. Влияние давления и температуры на комплекс бромида меди(II) с L^1

Проводились исследования влияния температуры и давления на магнитные свойства нового комплексного полимерного соединения $[CuL^1_2Br_2]_n$, синтезированного из раствора в EtOH. Спектр ЭПР при $T=300K$ исходного поликристаллического комплекса $[CuL^1_2Br_2]_n$ представляет собой одиночную линию (Рис. 1), которая может быть описана спин-гамильтонианом (СГ) $\hat{H} = \beta g H \hat{S}$ с параметрами $S=1/2$ (в совокупности с магнетохимическими данными), $g=2.155(5)$, формой линии Лоренца с $\Delta H_{ник-ник}=83(3)$ мТл, что указывает на наличие обменных спин-спиновых взаимодействий между парамагнитными центрами. Понижение температуры до 77К приводит к плавному уменьшению

ширины линии в спектре ЭПР до $\Delta H_{\text{лик-лик}}=72(3)$ мТл с $\Delta(\Delta H)/\Delta T=0.05$ мТл/К, что сопровождается изменением цвета образца.

При многократном повторении циклов заморозки ($T=77\text{K}$) – нагрева ($T=300\text{K}$) поликристаллического образца $[\text{CuL}^1_2\text{Br}_2]_n$ в спектрах ЭПР появляются линии в слабых магнитных полях с ассиметричным гистерезисом (Рис. 2), при этом интенсивность линии от исходного образца уменьшается.

Это указывает на участие ионов меди во всех переходах, наблюдаемых в спектрах ЭПР. Предполагается, что новые линии в спектрах ЭПР связаны с нерезонансным поглощением СВЧ энергии и ферромагнитным резонансным поглощением за счёт наличия магнитных доменов с нескомпенсированным магнитным моментом. Однако по полученным данным ЭПР-спектроскопии точно определить природу, причины и механизмы поглощения не представляется возможным. Вышеописанное поведение наблюдается и для поликристаллических образцов $[\text{CuL}^1_2\text{Br}_2]_n$, подвергшимся импульсному давлению (≈ 3000 атм). Появление линий ЭПР в слабых магнитных полях сопровождается изменениями в структуре комплекса, что подтверждается данными РФА. Диспергирование образцов возвращает структуру в исходное состояние, а спектры ЭПР в нулевых полях исчезают. Такое поведение может говорить об образовании напряженных фрагментов структуры или аморфизации вещества. Таким образом, наблюдаемое поглощение в малых полях может быть связано с образованием дополнительных каналов обменного взаимодействия, напряженностей в структуре соединения или дефектов в полимерной структуре, том числе, за счёт взаимодействия с молекулами-сольватами, которые могут встраиваться между полимерных цепей и в структуру комплексного полимера, обрывая процесс полимеризации.

3.1.2. Влияние сольватации на комплекс бромида меди(II) с L^1

Для рассмотрения влияния молекул сольватов (H_2O) на свойства комплексного соединения $[\text{CuL}^1_2\text{Br}_2]_n$, была проведена перекристаллизация комплекса в смеси $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$ с разным соотношением $\text{EtOH}:\text{H}_2\text{O}$. В ходе

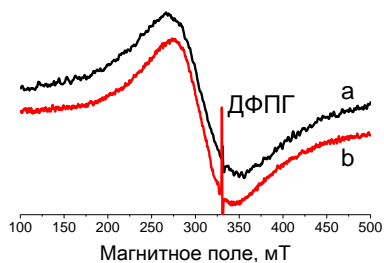


Рис. 1. Спектры ЭПР поликристаллического образца $[\text{CuL}^1_2\text{Br}_2]_n$ при 300К (а) и 77К (б)

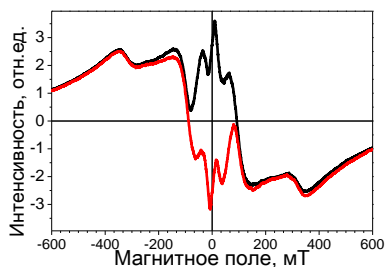


Рис. 2. Спектр ЭПР при 300К в X-диапазоне тренированного образца $[\text{CuL}^1_2\text{Br}_2]_n$ при прохождении магнитного поля $-600 \leftrightarrow +600$ мТл

перекристаллизации в присутствии молекул воды удалось получить, помимо $[\text{CuL}_2\text{Br}_2]_n$, ещё 2 комплексных соединения: один полимерный $\{[\text{CuL}_4\text{Br}]\text{Br}\}_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ комплекс и один мономерный $[\text{CuL}_4\text{Br}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, который образует две полиморфные модификации ($[\text{CuL}_4\text{Br}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{\text{ж}}$ и $[\text{CuL}_4\text{Br}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{\text{с}}$).

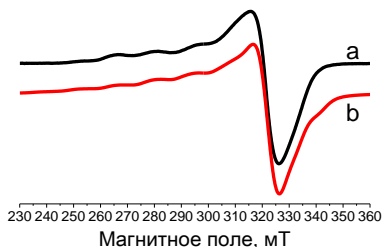
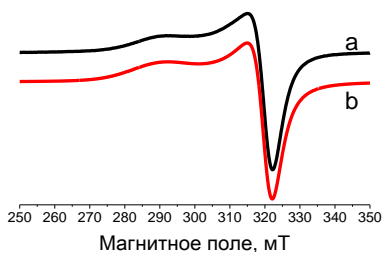


Рис. 3. Спектры ЭПР в X-диапазоне поликристаллического образца $\{[\text{CuL}_4\text{Br}]\text{Br}\}_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ при 300К до (сверху) и после (снизу) дегидратации: экспериментальный (а); моделированный (б) ионов ($A_{//}(\text{Br}_1)=13.5(5)$ мТл и $A_{//}(\text{Br}_2)=5.2(5)$ мТл). Таким образом, при дегидратации комплекса происходит исчезновение обменных спин-спиновых взаимодействий между парамагнитными центрами.

Спектры ЭПР поликристаллических образцов комплексов $[\text{CuL}_4\text{Br}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{\text{ж}}$ (Рис. 4) и $[\text{CuL}_4\text{Br}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{\text{с}}$ при 300К описываются СГ $\hat{H} = \beta g_{\perp}(H_x \hat{S}_x + H_y \hat{S}_y) + \beta g_{\parallel} H_z \hat{S}_z + A_{\parallel} \hat{S}_z \hat{I}_z$ с параметрами $S=1/2$, СТС с $A_{//}(\text{Cu})=16(1)$ мТл и аксиальными g -тензорами $g_{//}=2.296(2)$, $g_{\perp}=2.058(2)$ и $g_{//}=2.295(3)$, $g_{\perp}=2.064(2)$, соответственно. Полученные значения констант СТВ являются типичными для комплексов с изолированными ионами меди(II) и указывают на отсутствие обменных взаимодействий в системе.

Спектр ЭПР (Рис. 3) при 300К поликристаллического образца $\{[\text{CuL}_4\text{Br}]\text{Br}\}_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ описывается СГ $\hat{H} = \beta g_{\perp}(H_x \hat{S}_x + H_y \hat{S}_y) + \beta g_{\parallel} H_z \hat{S}_z$ с параметрами $S=1/2$, $g_{//}=2.29(1)$, $g_{\perp}=2.067(2)$ и неразрешенной сверхтонкой структурой $A_{//}(\text{Cu})$. Понижение температуры до 77К приводит к уширению компоненты $g_{//}$ и сужению g_{\perp} . По данным калориметрии и РФА, дегидратация комплекса происходит при температуре 380К и образуется новая фаза с неизвестной структурой. Спектр ЭПР (Рис. 3) при 300К такой фазы описывается СГ

$\hat{H} = \beta g_{\perp}(H_x \hat{S}_x + H_y \hat{S}_y) + \beta g_{\parallel} H_z \hat{S}_z + \sum A_{\parallel} \hat{S}_z \hat{I}_z$ с параметрами $S=1/2$, аксиальным g -тензором $g_{//}=2.315(5)$, $g_{\perp}=2.060(2)$ и разрешённой СТС от одного ядра меди ($A_{//}(\text{Cu})=13.5(5)$ мТл) и супер СТС от двух неэквивалентных ядер бромид-ионов ($A_{//}(\text{Br}_1)=13.5(5)$ мТл и $A_{//}(\text{Br}_2)=5.2(5)$ мТл).

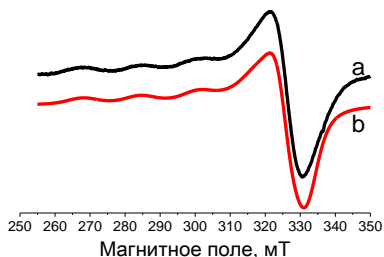


Рис. 4. Спектры ЭПР поликристаллического образца $[\text{CuL}_4\text{Br}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{\text{ж}}$ при 300К в X-диапазоне: экспериментальный (а); моделированный (б)

3.1.3. Влияние магнитного поля на комплекс бромида меди(II) с L^1

Для изменения магнитных свойств и выстраивания магнитных моментов молекул комплекса $[CuL^1_2Br_2]_n$ вдоль выделенного направления была проведена перекристаллизация из раствора в EtOH во внешнем

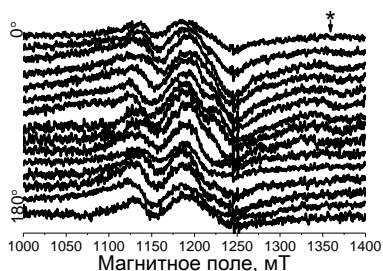


Рис. 5. Угловая зависимость спектра ЭПР в Q-диапазоне при 300К образца, полученного в неоднородном магнитном поле. Звёздочкой отмечена линия с $g_{эфф}=1.83$

неоднородном магнитном поле 1.2 Т. Полученная угловая зависимость спектра ЭПР в Q-диапазоне при 300К (Рис. 5) характерна для немонокристаллического образца с ориентированными кристаллитами. Зависимость не описывается СГ для изолированного комплекса меди – линия с $g_{эфф}=1.83$ указывает на наличие обменно связанных парамагнитных центров. Однозначно решить обратную задачу, чтобы найти все параметры

СГ, не представляется возможным, поэтому предполагается образование тримера с $S=1/2$ (по совокупности данных магнитной восприимчивости и ЭПР спектроскопии), для которого предложена модель строения.

Однородность магнитного поля играет существенную роль, т.к. перекристаллизация в однородном магнитном поле приводит к появлению структуры с сильными кооперативными обменными взаимодействиями. Однако вопрос о механизмах влияния магнитного поля на кристаллизацию комплекса $[CuL^1_2Br_2]_n$ остаётся не полностью изученным.

Для определения механизмов, протекающих при димеризации и полимеризации, и влияния магнитного поля на эти процессы, было изучено образование μ -оксо-димеров из галогенидных комплексов фталоцианинов ($[(tBu)_4PcAlCl]$, $[ClAlPc]$ и $[ClGaPc]$) при нагреве в присутствии молекул воды методом ЭПР с использованием спиновых ловушек (Рис. 6). По данным ЭПР-спектроскопии, образование μ -оксо-димера идёт по радикальному механизму: $PcMCl + H_2O \rightarrow HCl\uparrow + PcM^+ + OH^- \rightarrow \underline{OH\cdot} + \underline{PcM\cdot} \rightarrow PcMOH$; $PcMOH + PcMCl \rightarrow PcMOMPc$. Предполагается, что в случае полимерных комплексов $CuL^1_2Br_2$ и $NiL^1_2Cl_2$ протекают процессы по схожим механизмам взаимодействия галогенид-ионов и молекул воды.

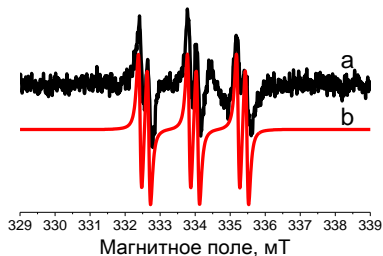


Рис. 6. Спектры ЭПР аддуктов ОН- с ФБН: экспериментальный (а); моделированный (б)

3.1.4. Влияние температуры и давления на хлорид никеля(II) с L^1

Проводилось исследование влияния давления и температуры на магнитные свойства нового комплексного соединения $NiL^1_2Cl_2$, синтезированного из раствора в EtOH. Ион никеля в соединении $NiL^1_2Cl_2$ имеет конфигурацию $3d^8$ с $S=1$, но спектр ЭПР такого состояния зафиксировать не удалось. Однако был получен спектр ЭПР при 5К (Рис. 7), характерный для иона никеля с конфигурацией $3d^9$,

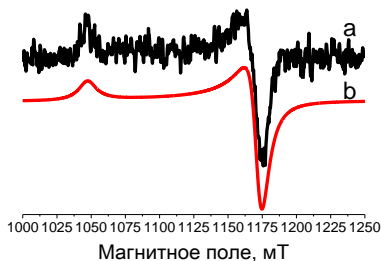


Рис. 7. Спектры ЭПР в Q-диапазоне при 5К поликристаллического образца $NiL^1_2Cl_2$: экспериментальный (а); моделированный (б)

который описывается СГ $\hat{H} = \beta g_{\perp}(H_x \hat{S}_x + H_y \hat{S}_y) + \beta g_{\parallel} H_z \hat{S}_z$ с параметрами $S=1/2$ и аксиальным g-тензором $g_{\parallel}=2.300(3)$, $g_{\perp}=2.055(2)$. Предполагается, что состояния $3d^9$ связаны с координацией атома никеля молекулами воды при кристаллизации комплекса, что приводит к изменению состояния парамагнитного центра и обрыву полимеризации.

Воздействие импульсного давления на образцы приводит к исчезновению спектра ЭПР, наблюдаемого при 5К, и появлению нового спектра (Рис. 8), который описывается СГ $\hat{H} = \beta g_{\perp}(H_x \hat{S}_x + H_y \hat{S}_y) +$

$\beta g_{\parallel} H_z \hat{S}_z + D \left(\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right)$ с параметрами $S=1$, аксиальным g-тензором $g_{\parallel}=2.18(1)$, $g_{\perp}=2.17(2)$ и величиной тонкой структуры $|D|=125(10)$ мТл ($E=0$). Такое поведение, вероятно, связано с образованием взаимодействий между вышеописанными центрами с $S=1/2$ по диполь-дипольному механизму. Температурная зависимость интенсивности спектра ЭПР показывает, что основным является синглетное состояние с расстоянием синглет-триплет $\Delta E=145$ cm^{-1} .

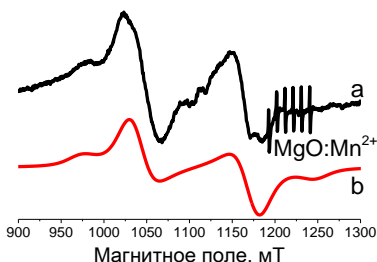


Рис. 8. Спектры ЭПР при 293К образца $NiL^1_2Cl_2$, после воздействия давления, в Q-диапазоне: экспериментальный (а); моделированный (б)

3.2. Исследование влияния размерности образцов комплексных соединений меди(II) и цинка(II) с 2-(N-ацетиламино)-6-метилпиридином (L^2) на их магнитные и оптические свойства

3.2.1. Магнитные свойства комплекса $[CuL^2_2(H_2O)](NO_3)_2$

В данном разделе исследовалось влияние размерности образцов на магнитные свойства. Для этого проводилось внедрение нового

соединения
 $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$ в мезопористые
 SiO_2 -матрицы с различным диаметром
 пор (4-12 нм) из раствора. Спектр ЭПР
 поликристаллического образца
 $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$ при 300К
 представляет собой одиночную линию
 (Рис. 9), которая описывается СГ
 $\hat{H} = \beta g H \hat{S}$ с параметрами $S=1/2$,
 $g=2.170(2)$ и формой линии Лоренца
 с шириной $\Delta H_{\text{лик-лик}}=16(1)$ мТл. Спектр
 ЭПР замороженного раствора
 комплекса в этаноле при 77К описы-
 вается СГ $\hat{H} = \beta g_x H_x \hat{S}_x + \beta g_y H_y \hat{S}_y +$
 $\beta g_z H_z \hat{S}_z + A_z \hat{S}_z \hat{I}_z$ с параметрами $S=1/2$,
 ромбическим g -тензором $g_z=2.345(5)$,
 $g_y=2.073(3)$, $g_x=2.068(3)$ и СТС
 $A_z(\text{Cu})=14.2(4)$ мТл.

Спектр ЭПР комплекса, внедрён-
 ного в ориентированную мезопористую
 SiO_2 -матрицу с размером пор 4 нм
 (Рис. 9), описывается СГ

$$\hat{H} = \beta g_x H_x \hat{S}_x + \beta g_y H_y \hat{S}_y + \beta g_z H_z \hat{S}_z + A_x \hat{S}_x \hat{I}_x + A_y \hat{S}_y \hat{I}_y + A_z \hat{S}_z \hat{I}_z +$$

$$D \left(\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right)$$

с параметрами $S=1$, $g'_x=g'_y=2.252(3)$, $g'_z=2.07(1)$; СТС
 от двух эквивалентных атомов меди с $A_x(\text{Cu})=A_y(\text{Cu})=3.2$ мТл и
 $A_z(\text{Cu})=0.5$ мТл; $D=5.0(5)$ мТл, $E=0$. Такие параметры указывают
 на образование димерных структур. Расчёт величин g -тензора мономеров
 в димере по полученным параметрам спектров ЭПР приводит к значениям
 $g''_x=2.07(1)$, $g''_y=2.154(8)$, $g''_z=2.350(8)$ с поворотом g''_z мономеров на 92°
 относительно друг друга. Оценка расстояния между парамагнитными центрами
 в димере в рамках диполь-дипольного приближения даёт величину
 $R=8.5 \text{ \AA}$. Предложены модели строения димеров. В кристаллах комплекса
 реализуется похожая структура с расстоянием между ионами меди $R=8 \text{ \AA}$ и
 торсионным углом между N-Cu₁-N и N-Cu₂-N равным 69° . Таким образом,
 установлено, что первой стадией при кристаллизации комплекса
 $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$ является образование димеров с $S=1$.

3.2.2. Оптические свойства комплекса $[\text{ZnL}^2\text{Cl}_2]$

Спектр ФЛ (Рис. 10) поликристаллического лиганда L^2 зависит от дли-
 ны волны возбуждения и имеет максимумы: $\lambda_{эм}=321 \text{ нм}$ ($\lambda_{возб}=300 \text{ нм}$)
 и $\lambda_{эм}=435 \text{ нм}$ ($\lambda_{возб}=319 \text{ нм}$) с колебательной структурой в виде квинтета

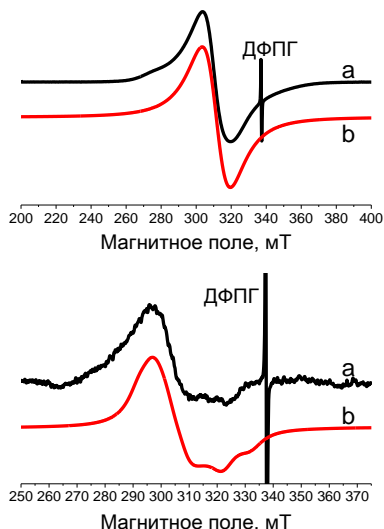


Рис. 9. Спектры ЭПР в X-диапазоне при 300К поликристаллического комплекса $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$ (сверху); внедрённого в SiO_2 -матрицу 04 нм (снизу): экспериментальный (a); моделированный (b)

линий с $\Delta k_{cp}=1470(80) \text{ см}^{-1}$. Элементарная ячейка кристалла содержит 4 молекулы L^2 , причем у двух молекул пиридиновые кольца параллельны друг другу (с $\Delta h \approx 3.6 \text{ \AA}$ и $\Delta d \approx 1.2 \text{ \AA}$) и между ними возникает π - π взаимодействие. Две другие молекулы не связаны таким взаимодействием. Кинетика затухания ФЛ ($\lambda_{эм}=321 \text{ нм}$ – $\lambda_{возб}=300 \text{ нм}$) имеет 2^x экспоненциальную зависимость с $\tau_1=0.026(3) \text{ нс}$ и $\tau_2=1.796(7) \text{ нс}$ (76% и 24%, соответственно). Это указывает на наличие двух разных центров эмиссии – одиночные молекулы и молекулы, связанные π - π взаимодействием.

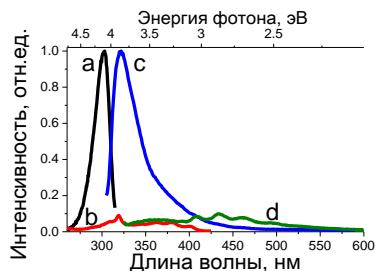


Рис. 10. Спектры ВЛ ($\lambda_{эм}=321 \text{ нм}$ (а) и 435 нм (б)) и ФЛ ($\lambda_{возб}=300 \text{ нм}$ (с) и 319 нм (д)) поликристаллического лиганда L^2 при 300 К

линий с максимумом $\lambda_{возб}=306 \text{ нм}$ и широкой линией в диапазоне $\lambda=275\text{--}450 \text{ нм}$. Кинетика затухания ФЛ ($\lambda_{эм}=330 \text{ нм}$ – $\lambda_{возб}=300 \text{ нм}$) имеет 2^x экспоненциальную зависимость с $\tau_1=0.282(1) \text{ нс}$ и $\tau_2=2.34(4) \text{ нс}$ (97% и 3%, соответственно). Кинетика затухания ФЛ ($\lambda_{эм}=508 \text{ нм}$ – $\lambda_{возб}=300 \text{ нм}$) имеет 3^x экспоненциальную зависимость с $\tau_1=0.69(2) \text{ нс}$, $\tau_2=3.82(5) \text{ нс}$ и $\tau_3=20.7(5) \text{ нс}$ (19%, 52% и 29%, соответственно). Исходя из полученных данных, предполагается, что компонента ФЛ $\lambda_{эм}=330 \text{ нм}$ связана с внутрелигандными переходами, а дублет $508\text{--}543 \text{ нм}$ связан с наличием механизмов переноса возбуждения.

Спектр ФЛ комплекса ZnL^2Cl_2 , внедренного из раствора в мезопористую SiO_2 -матрицу с размером пор 12 нм , представляет собой (Рис. 11) полосу с $\lambda_{эм}=340 \text{ нм}$ ($\lambda_{возб}=300 \text{ нм}$). Внедренный комплекс имеет более высокий квантовый выход ФЛ по сравнению с поликристаллическим образцом ($\lambda_{возб}=313 \text{ нм}$ – 14% и 4%, соответственно), что связано

с $\tau_1=0.026(3) \text{ нс}$ и $\tau_2=1.796(7) \text{ нс}$ (76% и 24%, соответственно). Это указывает на наличие двух разных центров эмиссии – одиночные молекулы и молекулы, связанные π - π взаимодействием.

Спектр ФЛ ($\lambda_{возб}=313 \text{ нм}$) поликристаллического комплекса $[ZnL^2Cl_2]$ представляет собой суперпозицию двух наборов линий (Рис. 11) с максимумами $\lambda_{эм}=330 \text{ нм}$ и дублетом $\lambda_{эм}=508 \text{ нм}$ и $\lambda_{эм}=543 \text{ нм}$. Спектр возбуждения дублета состоит из двух

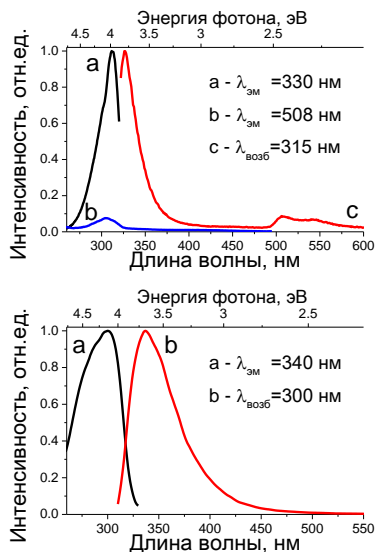


Рис. 11. Спектры ВЛ и ФЛ при 300 К поликристаллического комплекса $[ZnL^2Cl_2]$ (сверху) и комплекса $[ZnL^2Cl_2]$, внедренного в SiO_2 -матрицу с $\Phi 12 \text{ нм}$ (снизу)

с изменением энергетики частиц при сорбции и уменьшением потерь при переносе возбуждения между металлом и лигандом. Квантовый выход ФЛ лиганда не изменяется при внедрении в SiO₂-матрицу.

3.3. Исследование влияния температуры и света на оптические и магнитные свойства комплекса хлорида марганца(II) с 4-(3,5-дифенил-1H-пиразол-1-ил)-6-(пиперидин-1-ил)пиримидином (L³)

Спектр ЭПР в Q-диапазоне частот при комнатной температуре нового поликристаллического комплекса [MnL₃Cl₂]·H₂O описывается СГ $\hat{H} = \beta g H \hat{S} + D \left(\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right) + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2)$ с параметрами – $S=5/2$, $g \approx 2.00$, величина тонкой структуры $|D|=142(2)$ мТл и $|E|=28(1)$ мТл (Рис. 12). Отсутствие СТС от ионов марганца в спектрах ЭПР может быть обусловлено уширением линий за счет диполь-дипольных взаимодействий или неоднородности параметра тонкой структуры. Магнитный момент составляет $\mu_{эфф} = 5.7-5.8 \mu_B$. Таким образом, ион Mn²⁺ находится в высокоспиновом состоянии (терм ⁶S_{5/2}). Понижение температуры до 77К приводит к уширению линий в спектре ЭПР без изменения параметров СГ.

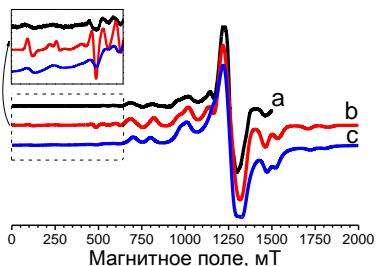


Рис. 12. Спектры ЭПР в Q-диапазоне поликристаллического образца [MnL₃Cl₂]·H₂O при 300К: экспериментальный (а); моделированный из решения обратной задачи (б); моделированный по параметрам квантово-химических расчётов (с)

Поликристаллический комплекс [MnL₃Cl₂]·H₂O обладает многополосной ФЛ (Рис. 13) с максимумами $\lambda_{эм} = 380$ нм за счёт $\pi \rightarrow \pi^*$ переходов ($\lambda_{возб} = 250$ нм); $\lambda_{эм} = 440$ нм за счёт $n \rightarrow \pi^*$ переходов ($\lambda_{возб} = 380$ нм) и $\lambda_{эм} = 495$ нм, вероятно, обусловленным процессами переноса возбуждения «запрещёнными» $d-d$ переходами и/или процессами переноса возбуждения ($\lambda_{возб} = 410$ нм). Квантовый выход ФЛ составляет 3% ($\lambda_{возб} = 310$ нм); 0.1% ($\lambda_{возб} = 380$ нм) и 0.6% ($\lambda_{возб} = 400$ нм). Характерные времена жизни возбужденных состояний ($\lambda_{эм} = 380$ нм – $\lambda_{возб} = 300$ нм) составляют $\tau = 0.1$ нс; ($\lambda_{эм} = 500$ нм – $\lambda_{возб} = 300$ нм) – от 1.2 нс до 7750 нс; ($\lambda_{эм} = 500$ нм – $\lambda_{возб} = 390$ нм) – от 0.1 нс до 8600 нс.

Понижение температуры комплекса приводит к следующим изменениям (Рис. 13):

- увеличению интенсивности спектра ФЛ;
- проявлению колебательной структуры полосы 380 нм (секстет линий с $\Delta k_{cp} = 1400(400) \text{ см}^{-1}$, обусловленный колебанием пиримидинового и пиразольного колец лиганда);

• гипсохромному сдвигу максимума ФЛ, связанному, вероятно, с изменением положения минимума потенциальной ямы возбужденного состояния по отношению к потенциалу основного состояния или изменением параметров потенциальных кривых.

Согласно квантово-химическим расчётам молекула комплекса имеет следующие параметры СГ: $g_x=2.00259$, $g_y=2.00290$, $g_z=2.00553$ ($g_{изотрон}=2.00367$), $D=-138.9$ мТл; $E=-31.6$ мТл (Рис. 12). Рассчитанные энергии электронных переходов могут быть разделены на две группы. Первая состоит преимущественно из переходов (металл- и галогенид-ион)-лиганд (~350-1300 нм). Вторая – преимущественно из внутрелигандных $\pi \rightarrow \pi^*$ и $n \rightarrow \pi^*$ переходов (~200-350 нм). Расчётные и экспериментальные данные согласуются и дополняют друг друга. На их основании предложена схема электронных переходов в комплексе $[\text{MnL}_3\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

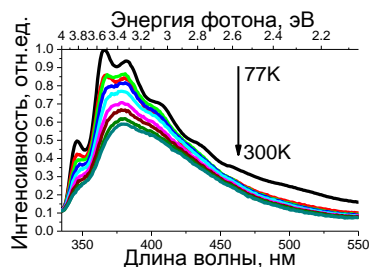
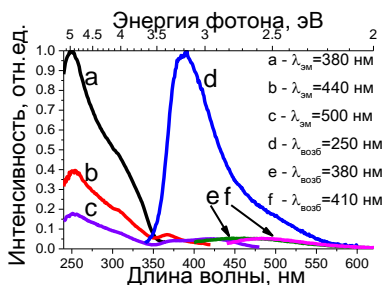


Рис. 13. Спектры ВЛ и ФЛ при 300К (сверху) и температурная зависимость спектров ФЛ при $\lambda_{возб}=300$ нм (снизу) поликристаллического комплекса $[\text{MnL}_3\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

3.4 Исследование внутримолекулярного фотопереноса протона в возбужденном состоянии

в 2-(6-(3,5-диметил-1H-пиразол-1-ил-пиримидин-4-ил)феноле (L^4) и в комплексе хлорида цинка(II) на его основе

3.4.1. Фотолюминесцентные свойства лиганда L^4

Спектр ФЛ поликристаллического лиганда L^4 при 300К (Рис. 14) представляет собой одиночную широкую линию с максимумом $\lambda_{эм}=555$ нм ($\lambda_{возб}=240-440$ нм). Абсолютные значения квантовых выходов ФЛ составляют 15.5%, 17.6% и 23.6% при $\lambda_{возб}=320$ нм, 370 нм и 400 нм, соответственно. Понижение температуры до 77К приводит к двукратному увеличению интенсивности ФЛ (Рис. 14), к разрешению линии ФЛ ($\lambda_{эм}=540$ нм и $\lambda_{эм}=570$ нм). Характерное время жизни возбужденного состояния при 300К ($\lambda_{возб}=350$ нм - $\lambda_{эм}=540$ нм и $\lambda_{эм}=570$ нм) составляет $\tau_1=1.9$ нс; ($\lambda_{возб}=370$ нм - $\lambda_{эм}=555$ нм) - $\tau_2=890$ мкс (τ_2 увеличивается до 1500 мкс при 220К).

Спектр послесвечения ФЛ ($\lambda_{возб}=370$ нм и задержка 100 мкс после импульса) совпадает со спектром при непрерывном возбуждении. При этом

понижение температуры приводит к уменьшению интенсивности спектра послесвечения и ниже 200К спектры исчезают. Это указывает на отсутствие фосфоресценции, что можно объяснить малой константой скорости фосфоресценции по сравнению с константой безызлучательной релаксации. Температурная зависимость интегральной интенсивности спектра послесвечения описывается экспоненциальным законом: $I_{df} = A * e^{-\Delta E/RT}$, $A = \varphi_{\text{флуор}} * k_{\text{оинкк}} * [C_T]$, где ΔE – триплет-синглетный барьер равный $21 \pm 3 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$, $\varphi_{\text{флуор}}$ – квантовый выход флуоресценции, $k_{\text{оинкк}}$ – константа

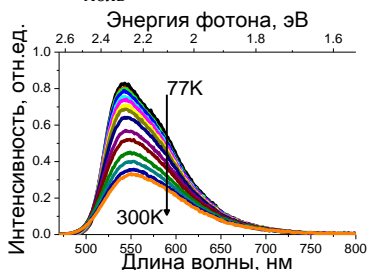


Рис. 14. Температурная зависимость спектров ФЛ при $\lambda_{\text{возб}}=370$ нм лиганда L^4

скорости обратной интеркомбинационной конверсии, $[C_T]$ – концентрация триплетных состояний. При этом интегральная интенсивность послесвечения линейно зависит от интенсивности источника возбуждения. Согласно квантово-химическим расчётам основное состояние молекулы соответствует енольной форме, а при электронном возбуждении может происходить фотоперенос протона

$O-H...N \leftrightarrow O...H-N$ за счёт водородной связи. Матричные элементы $\langle S_i | \hat{H}_{S0} | T_j \rangle$ переходов не превышают 30 см^{-1} , что усложняет интеркомбинационную конверсию, но (квази)пересечение уровней S_1-T_2 и S_2-T_2 может облегчить конверсию. Таким образом, можно предположить, что при фотовозбуждении происходит переход на уровни $S_{n \geq 1}^e$ в енольной форме с быстрой внутренней конверсией на S_1^e . Далее происходит переход на S_0^e с излучением ($\lambda_{\text{эм}}=540$ нм) и перенос протона в возбужденном состоянии на S_1^k с последующей релаксацией на S_0^k ($\lambda_{\text{эм}}=570$ нм). При переносе протона из-за (квази)пересечения уровней происходит интеркомбинационная конверсия с переходом на T_1^e и последующей термической активацией S_1^e и снова перенос протона на S_1^k . Во всех случаях, система из состояния S_0^k безызлучательно переходит на S_0^e (внутримолекулярный перенос протона в основном состоянии).

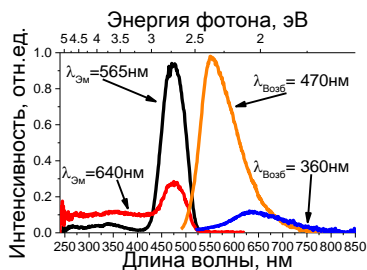


Рис. 15. Спектры ВЛ и ФЛ комплекса $[ZnL^4Cl_2]$ при 77К

3.4.2. Фотолюминесцентные свойства комплекса $[ZnL^4Cl_2]$

Спектр ФЛ комплекса $[ZnL^4Cl_2]$ зависит от длины волны возбуждения (Рис. 15). При $\lambda_{\text{возб}}=240-415$ нм наблюдается ФЛ с максимумами

$\lambda_{эм} = 640$ нм и слабая полоса $\lambda_{эм} = 565$ нм; при $\lambda_{возб} = 420-480$ нм наблюдается ФЛ с максимумом $\lambda_{эм} = 565$ нм. Абсолютные значения квантового выхода ФЛ при 300К составляют 7.1% ($\lambda_{возб} = 480$ нм) и 0.02% ($\lambda_{возб} = 380$ нм). Характерные времена жизни возбужденных состояний представлены в табл. 1. Из полученных значений следует, что система имеет переходы по типу флуоресценции и фосфоресценции.

Т а б л и ц а 1

Характерные времена жизни возбужденных состояний комплекса $[ZnL^4Cl_2]$

$\lambda_{возб}$ нм	$\lambda_{эм}$ нм	τ_1	τ_2	τ_3	τ_4
455	565	0.1 нс	5.5 нс	>10000 нс	
390	565	4 нс	145 нс	1170 нс	>10000 нс
390	640	220 нс	1110 нс	>10000 нс	
410	565	45 мкс	190 мкс	740 мкс	
470	565	45 мкс	190 мкс	740 мкс	

Спектры послесвечения ФЛ (200 мкс) при $\lambda_{возб} = 410$ нм и $\lambda_{возб} = 470$ нм совпадают друг с другом и не отличаются от спектра, записанного в режиме непрерывного облучения при $\lambda_{возб} = 470$ нм. Установлено, что интегральная интенсивность послесвечения ФЛ пропорциональна первой степени интенсивности источника возбуждения.

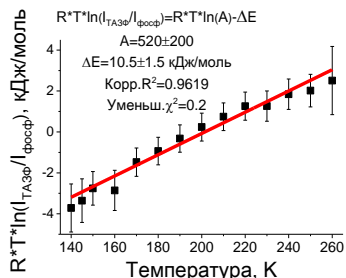
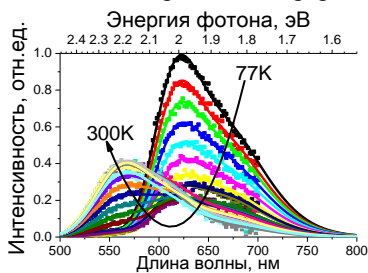


Рис. 16. Температурные зависимости спектров послесвечения (100 мкс) ФЛ комплекса $[ZnL^4Cl_2]$ при $\lambda_{возб} = 470$ нм (сверху) и отношения интегральных интенсивностей компонент $\lambda_{эм} = 565$ нм / $\lambda_{эм} = 640$ нм (снизу)

$A = 520 \pm 200$, где $k_{фосф}$ – константа скорости фосфоресценции.

При понижении температуры до 77К интенсивность спектра в диапазоне длин волн возбуждения $\lambda_{возб} = 240-400$ нм возрастает в ~ 4.5 раза, а $\lambda_{возб} = 400-520$ нм – в ~ 2.9 раза. В тоже время происходит значительное изменение спектров послесвечения ФЛ (Рис. 16): до 190К наблюдается преимущественно полоса с максимумом $\lambda_{эм} \approx 565$ нм; ниже 110К наблюдается только полоса $\lambda_{эм} = 640$ нм; в интервале 170-130К наблюдаются обе полосы.

Температурная зависимость отношения интегральных интенсивностей полос $\lambda_{эм} = 565$ нм и $\lambda_{эм} = 640$ нм (Рис. 16) описывается экспоненциальным законом $\frac{I_{df}}{I_p} = A * e^{-\Delta E/RT}$, $A = \varphi_{флуор} \frac{k_{онкк}}{k_{фосф}}$, с параметрами $\Delta E = 10 \pm 2 \frac{kJ}{mol}$,

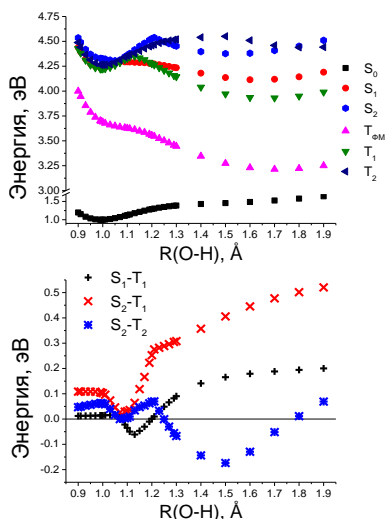


Рис. 17. Зависимость уровней энергии S_0 , S_1 , S_2 и $T_{0,1,2}$ от расстояния $R(\text{O-H})$, рассчитанная в ADF для комплекса $[\text{ZnL}^4\text{Cl}_2]$. Уровни S_0 получены оптимизацией геометрии с фиксированным расстоянием $R(\text{O-H})$, остальные уровни получены TDDFT методом (сверху). Зависимость разницы уровней энергии S_1-T_1 , S_2-T_1 и S_2-T_2 от расстояния $R(\text{O-H})$ (снизу)

с последующим переносом протона и переходом в состояние T^k_1 и релаксацией на S^k_0 (фосфоресценция); за счёт термической активации происходит переход с T^k_1 на S^k_1 , с последующей флуоресценцией.

В заключении диссертационной работы кратко подведены итоги исследования, указано возможное дальнейшее развитие направления исследования.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. На основании данных ЭПР и магнитной восприимчивости установлено, что между ионами Cu^{2+} в полимерном комплексном соединении $[\text{CuL}^1_2\text{Br}_2]_n$ ($\text{L}^1=3\text{-амино-4-этоксикарбонилпиразол}$) наблюдается антиферромагнитное взаимодействие. Обнаружено, что воздействие температуры или импульсного давления на это соединение приводит к появлению поглощения СВЧ в нулевых полях. Установлено, что кристаллизация $\text{CuL}^1_2\text{Br}_2$ из раствора смеси этанол-вода приводит к образованию трех новых фаз $\{[\text{CuL}^1_4\text{Br}]\text{Br}\}_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$; $[\text{CuL}^1_4\text{Br}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{\text{ж}}$; $[\text{CuL}^1_4\text{Br}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{\text{с}}$

Согласно квантово-химическим расчётам основное состояние молекулы соответствует енольной форме, а при электронном возбуждении может происходить фотоперенос протона $\text{O-H} \dots \text{N} \leftrightarrow \text{O} \dots \text{H-N}$ за счёт водородной связи (Рис. 17). Согласно рассчитанным матричным элементам $\langle S_i | \hat{H}_{SO} | T_j \rangle$ переходов, при переносе протона может происходить интеркомбинационная конверсия, облегчённая (квази)пересечением уровней S_1-T_1 и S_2-T_2 (Рис. 17).

На основании полученных данных можно предложить следующую схему переходов: при $\lambda_{\text{возб}}=420\text{-}530$ нм происходит переход на S^e_1 , затем – перенос протона $S^e_1 \rightarrow S^k_1$ с последующей интеркомбинационной конверсией и переход в T^k_1 состояние. Релаксация с S^k_1 а S^k_0 и с T^k_1 на S^k_0 происходит с высвечиванием квантов; за счёт термической активации происходит переход с T^k_1 на S^k_1 ; при $\lambda_{\text{возб}}=240\text{-}420$ нм происходит переход на S^e_2 , затем – интеркомбинационная конверсия

(наряду с $[\text{CuL}^1_2\text{Br}_2]_n$). Комплекс $\{[\text{CuL}^1_4\text{Br}]\text{Br}\}_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ является полимерным цепочечным соединением через один мостиковый бромид-анион с обменными взаимодействиями между парамагнитными центрами. Дегидратация комплекса происходит при 380К и приводит к исчезновению обменных взаимодействий в системе. Комплексы $[\text{CuL}^1_4\text{Br}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{\text{ж}}$ и $[\text{CuL}^1_4\text{Br}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{\text{с}}$ являются мономерными соединениями без обменных взаимодействий между парамагнитными центрами.

2. Кристаллизация в магнитном поле комплекса $\text{CuL}^1_2\text{Br}_2$ из раствора в этаноле приводит к образованию сростка игольчатых кристаллов. Исследование методами ЭПР и магнитной восприимчивости кристаллического образования показало, что наблюдаемая анизотропия спектра ЭПР и наличие дополнительной линии с $g_{\text{эфф}}=1.83$ соответствуют обменно-магнитному взаимодействию между нечётным числом ионов Cu^{2+} .

3. Обнаружено, что при кристаллизации комплекса $\text{NiL}^1_2\text{Cl}_2$ с полимерной структурой из раствора в этаноле образуются фрагменты Ni(I) с конфигурацией $3d^9$. Предполагается, что присутствие в этаноле молекул воды прерывает рост полимерных цепей и приводит к появлению ионов Ni^{1+} с конфигурацией $3d^9$ на концах полимера. Взаимодействие концевых молекул оборванных полимерных цепей с соседними полимерными цепями при импульсном давлении приводит к образованию димерных структур, находящихся в основном синглетном состоянии.

4. Установлено, что нагрев фталоцианинов $[(\text{tBu})_4\text{PcAlCl}]$, $[\text{ClAlPc}]$ и $[\text{ClGaPc}]$ при наличии молекул воды приводит к образованию μ -оксо-димеров по радикальному механизму за счёт взаимодействия молекул воды и хлорид-анионов. Предполагается, что взаимодействие магнитного момента молекул в радикальных состояниях с внешним магнитным полем приводит к понижению температуры образования μ -оксо-димеров.

5. Показано, что первой стадией кристаллизации комплекса $[\text{CuL}^2_2(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$ ($\text{L}^2=2\text{-}(\text{N-ацетиламино})\text{-6-метилпиридин}$) является образование димеров в основном триплетном состоянии с $S=1$ (при внедрении в мезопористую SiO_2 -матрицу с диаметром пор 4 нм) с расстоянием между парамагнитными центрами $R=8.5 \text{ \AA}$; предложены структуры димеров в мезопористых матрицах.

6. Установлено, что:

- фотолюминесценция лиганда L^2 обусловлена внутримолекулярными переходами и переходами, связанными с π - π взаимодействием молекул;
- фотолюминесценция комплекса $[\text{ZnL}^2\text{Cl}_2]$ обусловлена внутримолекулярными переходами и переносом возбуждения между металлом и лигандом. Внедрение комплекса ZnL^2Cl_2 в мезопористые

SiO₂-матрицы приводит к увеличению квантового выхода фотолюминесценции с 4 до 14%.

7. Установлено, что:

- комплекс $\text{MnL}^3_2\text{Cl}_2$ ($L^3=4$ -(3,5-дифенил-1*H*-пиразол-1-ил)-6-(пиперидин-1-ил)пиримидин) обладает многополосной фотолюминесценцией, обусловленной внутрiligандными (π - π^* и n - π^*) переходами в пиримидиновом и пиразольном кольцах; «запрещёнными» d - d переходами и переносами возбуждения. Понижение температуры приводит к росту интенсивности люминесценции и к проявлению колебательной структуры ($\Delta k_{cp}=1300\pm 200$ см⁻¹) для полосы, связанной с π - π^* переходами;
- ион Mn^{2+} находится в высокоспиновом состоянии с конфигурацией $3d^5$ (терм $^6S_{5/2}$) в искаженно октаэдрическом окружении с $\mu_{эфф}=5.7$ -5.8 μ_B .

Полученные экспериментальные данные согласуются с результатами квантово-химических расчётов.

8. Обнаружены внутримолекулярный фотоперенос протона в возбужденном состоянии и термическая активация замедленной флуоресценции *tuna E* в лиганде L^4 (2-(6-(3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил-пиримидин-4-ил)фенол) и в комплексе $[\text{ZnL}^4\text{Cl}_2]$; в комплексе эти процессы протекают с нарушением правила Каши. На основании экспериментальных данных и квантово-химических расчётов предположены механизмы релаксации электронного возбужденного состояния.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Berezin A.S., Nadolinny V.A., Lavrenova L.G. Synthesis, structure, and properties of a copper bromide coordination compound with 3-amino-4-ethoxycarbonylpyrazole. nature of the nonresonant and ferromagnetic absorption observed by EPR // J. Supercond. Nov. Magn. – 2015. – V. 28. – P. 1007-1011.
2. Antonova O.V., Nadolinny V.A., Berezin A.S., Lider E.V., Lavrenova L.G., Melgunov M.K. Influence of particle size on the magnetic properties of copper(II) nitrate complex with 2-(N-acetylamino)-6-methylpyridine // Appl. Magn. Reson. – 2015. – V. 46. – P. 337-347.
3. Berezin A.S., Antonova O.V., Lider E.V., Smolentsev A.I., Nadolinny V.A., Melgunov M.S. Sample-size dependence of the fluorescence of 2-(N-acetylamino)-6-methylpyridine and its zinc(II) chloride complex // J. Lumin. – 2017. – V. 190. – P. 261-266.
4. Берёзин А.С., Надолинный В.А., Басова Т.В. Исследование методом ЭПР причин влияния магнитного поля на димеризацию фталоцианинатоалюминий(III) хлорида и фталоцианинатогаллий(III) хлорида в пленочных структурах // ЖСХ. – 2013. – Т. 54. – С. 581-583.

5. Basova T., Berezin A, Nadolinny V., Peisert H., Chasse T., Banimuslem H., Hassan A. Formation of ordered films of axially bridged aluminum phthalocyanine [(tBu)₄PcAl]₂O via magnetic field-induced reaction // J. Chem. Phys. – 2013. – V. 139. – P. 204710.
6. Berezin A.S., Nadolinny V.A., Lavrenova L.G. Influence of compression on magnetic properties of nickel chloride coordination compound with 3-amino-4-ethoxycarbonylpyrazole // Appl. Magn. Reson. – 2016. – V. 47. – P. 745-756.
7. Berezin A.S., Vinogradova K.A., Nadolinny V.A., Sukhikh T.S., Krivopalov V.P., Nikolaenkova E.B., Bushuev M.B. Temperature- and excitation wavelength-dependent emission in a manganese(II) complex // Dalton Trans. – 2018. – V. 47. – P. 1657-1665.

Благодарности. Автор выражает благодарность научному руководителю д.ф.-м.н. Надолинному В.А. за выбор темы исследования, наставления и помощь в работе, к.ф.-м.н. Рахмановой М.И., к.ф.-м.н. Комаровских А.Ю., к.ф.-м.н. Антоновой О.В., к.х.н. Бушуеву М.Б. за обсуждение полученных результатов, к.ф.-м.н. Веберу С.Л. (МТЦ СО РАН) за помощь в проведении измерений на приборе Bruker Elexsys E580, д.ф.-м.н., профессору РАН Федину М.В. за рецензирование диссертационной работы, к.х.н. Виноградской К.А., д.х.н. Лавреновой Л.Г., к.х.н. Лидер Е.В., д.х.н. Басовой Т.В. за синтез комплексных соединений.

БЕРЕЗИН Алексей Сергеевич

**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ
И ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ
НА СТРУКТУРУ, МАГНИТНЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ Cu, Ni, Zn, Mn, Al, Ga
С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ**

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001.

Подписано к печати и в свет 16.02.2018

Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура “Times New Roman”

Печать офсетная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 120. Заказ № 36
ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090