

ЭЛЕКТРОННАЯ И ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КАК ЭФФЕКТИВНЫЙ ИНСТРУМЕНТ В ИЗУЧЕНИИ СПИН-КРОССОВЕРА В КОМПЛЕКСАХ ЖЕЛЕЗА(II) С ТРИС(ПИРАЗОЛ-1-ИЛ) МЕТАНАМИ

Шакирова О.Г.^{1,2}, Шелудякова Л.А.², Лавренова Л.Г.^{2,3}

¹ФГБОУ ВО «Комсомольский-на-Амуре государственный университет»,

²ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
Новосибирск, Россия

³Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,
Новосибирск, Россия
Shakirova_Olga@mail.ru

DOI: 10.26902/ASFE-11_30

Трис(пиразол-1-ил) метан (**HC(pz)₃**) является перспективным тридентатным лигандом для получения комплексов железа(II) с координационным узлом FeN₆, для которых наблюдается спин-кроссовер ¹A₁ ↔ ⁵T₂ (**СКО**), сопровождающийся изменением цвета при нагревании/охлаждении. Такие комплексы перспективны в качестве материалов для молекулярных сенсоров и термодатчиков.

На сегодняшний день нами синтезирован представительный ряд моноядерных комплексов состава [Fe{HC(pz)₃}₂]A_nmH₂O, где в качестве анионов представлены как привычные химиче анионы (Cl⁻, Br⁻, I⁻, CF₃SO₃⁻, SO₄²⁻, SiF₆²⁻, NCS⁻, C₂N₃⁻), так и редкие карбораны, клозо-бораты, октаэдрические шестиядерные кластеры, каликс[4]арены, анион-радикалы и некоторые комплексные анионы. Получены приоритетные данные по исследованию влияния различных факторов на характеристики СКО в комплексах железа (II): резкость, полноту и температуры прямого (при нагревании) и обратного (при охлаждении) переходов. Проведены идентификация и систематическое исследование комплексов методами элементного анализа, РСА, РФА, электронной (спектры диффузного отражения, **СДО**), ИК- и месбауэровской спектроскопии, статической магнитной восприимчивости, термогравиметрии и калориметрии. Показаны возможности электронной (спектры диффузного отражения), инфракрасной и месбауэровской спектроскопии в определении строения координационного полиэдра FeN₆, а также в детектировании спинового состояния железа (II) в комплексах.

На основании экспериментальных данных колебательных частот $\nu(\text{Fe-N})$ в низкочастотной области для октаэдрических комплексов железа(II) проведен расчет вклада колебательной составляющей ($\Delta S_{\text{кол}} \cong 65,2 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$) и показан ее наиболее существенный вклад в изменение энтропии при СКО ($\Delta S_{\text{СКО}} \cong 78,6 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$).

Число и положение полос в СДО комплексов позволяют сделать вывод об искаженно-октаэдрическом строении координационных узлов. В электронных спектрах комплексов, высокоспиновых при комнатной температуре, проявляется по одной полосе в области 870-920 нм, которую можно отнести к d-d-переходу ⁵T₂ → ⁵E в слабом искаженно-октаэдрическом поле лигандов. В СДО низкоспиновых комплексов наблюдается по одной полосе при 540-550 нм, которая относится к d-d-переходу ¹A₁ → ¹T₁ в сильном искаженно-октаэдрическом поле лигандов для узла FeN₆. На основании полученных данных СДО проведена систематическая оценка силы поля лигандов, показаны возможности предсказания существования СКО в перспективных комплексах железа (II). Сделан вывод, что сила поля лиганда является основным определяющим фактором для температуры СКО, а на характер перехода наиболее значительно влияет строение комплекса.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-63-46026).