

СПИН-КРОССОВЕР В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ КОМПЛЕКСА СУЛЬФАТА ЖЕЛЕЗА(II) С ТРИС(ПИРАЗОЛ-1-ИЛ)МЕТАНОМ

Коковкин В.В.,^{1,2} Миронов И.В.,^{1,2} Коротаев Е.В.,¹ Шакирова О.Г.,³ Лавренова Л.Г.^{1,2}

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Россия,
630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 3,
e-mail: basil@niic.nsc.ru

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия,
630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2

³Комсомольский-на-Амуре государственный университет, Россия

Исследованию спин-кроссовера комплексов железа(II) в твердой фазе посвящено много работ. Значительно меньше публикаций известно для растворов [1, 2]. В данной работе методами спектрофотометрии в УФ, видимой и ближней ИК-областях; потенциометрии, статической магнитной восприимчивости и циклической вольтамперометрии исследован комплекс Fe(II) с трис(пиразол-1-ил)метаном (L) состава $[\text{FeL}_2]\text{SO}_4$ в водном растворе. Данное соединение обладает спин-кроссовером $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$ в твердой фазе [3]. Определены константы протонирования L ($\lg K_{1H} = 2.53$, $\lg K_{2H} = 1.80$) и константы устойчивости комплексов $[\text{FeL}_2]^{2+}$ и $[\text{FeL}]^{2+}$: $\lg \beta_2 = 8.62$ и $\lg \beta_1 \approx 4$ ($t = 25^\circ\text{C}$, $I = 0.05 \text{ M}$). Показано, что комплекс $[\text{FeL}_2]^{2+}$ формируется уже при очень низкой концентрации лиганда и доминирует во всем диапазоне C_L . При нагревании до 75°C , величина константы образования FeL^{2+} (β_2) существенно уменьшается. Сравнение ЦВА-кривых для раствора сульфата железа(II) и комплекса $[\text{FeL}_2]\text{SO}_4$ показало, что в обоих случаях имеет место одна и та же ред-окс реакция центрального атома. При переходе к комплексу число пиков удваивается, при этом, во-первых, наблюдается антибатная зависимость отмеченных пиков тока от концентрации при комнатной температуре. Во-вторых, имеет место зависимость пиков тока от температуры. Изучение зависимости $\mu_{\text{эфф}}(T)$ растворов $[\text{FeL}_2]\text{SO}_4$ в интервале температур 280-355 К показало, что значение $\mu_{\text{эфф}}$ растет при повышении температуры. Это свидетельствует о том, что при увеличении температуры наблюдается переход низкоспиновой формы комплекса в высокоспиновую. Полученные данные показывают, что спин-кроссовер в растворе комплекса $[\text{FeL}_2]\text{SO}_4$ сохраняется.

Литература

1. Toftlund H. Coord. Chem. Rev. 1989, 34, 67.
2. Linert W., Enamullah M., Gutmann V., Jameson R.F. Monatshefte für Chemie, 1994, 125, 661.
3. Шакирова О.Г., Лавренова Л.Г., Куратьева Н.В. и др. Коорд. химия, 2010, 36, 275.

Работа была частично выполнена при поддержке РФФИ (грант № 18-53-00006 Бел_а).