

ИССЛЕДОВАНИЕ СПИНОВОГО ПЕРЕХОДА Fe(II) В КОМПЛЕКСАХ С ТРИС(ПИРАЗОЛ-1-ИЛ)МЕТАНОМ МЕТОДАМИ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ И КВАНТОВОЙ ХИМИИ

Т. П. Грязнова^a, С. А. Кацюба^a, О. Г. Шакирова^b, Л. Г. Лавренова^b

^a Учреждение Российской академии наук Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, Казань

^b Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского Отделения РАН, Новосибирск

Для исследования магнитного поведения металлокомплексов применяется несколько физических методов, каждый из которых имеет определенные ограничения. Относительно простым и в то же время плодотворным подходом для диагностирования спинового состояния металлов может стать совокупное применение квантово-химических расчетов и ИК-спектроскопии. Ранее мы показали [1], что расчеты с использованием функционала B3LYP и базисных наборов LanL2DZ для Fe и 6-31G* для остальных атомов хорошо предсказывают ИК спектры в основном спиновом состоянии металла. Задачей данной работы была оценка возможности квантово-химических расчетов для предсказания спектров также и в возбужденном спиновом состоянии на примере комплексов со спиновым переходом.

Сопоставление ИК-спектров исследуемых комплексов Fe(II) с трис(пиразол-1-ил)метаном, рассчитанных для разных спиновых состояний железа, с ИК-спектрограммами, зарегистрированными при температурах от -120 до 220 °С, показало, что основные различия в экспериментальных спектрах, зарегистрированных при разных спиновых состояниях Fe(II), предсказываются расчетами для катионов комплексов. Учет противоионов не приводит к значительным изменениям в рассчитанных спектрах, однако является необходимым для предсказания энергетической щели между высоко- и низкоспиновыми состояниями. На основе сравнения расчетов с экспериментом выявлены наиболее чувствительные к изменению спинового состояния металла колебания лигандов, а также показано, что основное влияние на изменение спектров комплексов при спиновом переходе оказывает изменение силового поля молекул, в то время как соответствующее изменение геометрии играет второстепенную роль.

[1] T.P. Gryaznova, S.A. Katsyuba, V.A. Milyukov, O.G. Sinyashin. J. Organomet. Chem., 695, 2010, 2586.