

УДК 541.6;541.49;54.057;544.176

СПИНОВОЕ СОСТОЯНИЕ 2,6-ДИ(5-АМИНО-1Н-ПИРАЗОЛ-3-ИЛ)ПИРИДИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА(II) И КОБАЛЬТА(II) В РАСТВОРЕ И КРИСТАЛЛЕ

© 2019 г. А. А. Павлов¹, И. А. Никовский¹, А. В. Полежаев^{1,2}, Д. Ю. Алешин^{1,3},
Е. К. Мельникова^{1,4}, Я. А. Панкратова⁴, Ю. В. Нелюбина^{1,5,*}

¹Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

²Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия

³Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

⁴Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

⁵Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

*e-mail: unelya@ineos.ac.ru

Поступила в редакцию 13.11.2018 г.

После доработки 17.01.2019 г.

Принята к публикации 24.01.2019 г.

Прямой темплатной реакцией получены комплексы кобальта(II) и железа(II) с 2,6-ди(5-амино-1H-пиразол-3-ил)пиридином (L) – $\text{CoL}_2(\text{ClO}_4)_2$ (I) и $\text{FeL}_2(\text{ClO}_4)_2$ (II), выделенные в индивидуальном виде и охарактеризованные методами элементного анализа, спектроскопии ЯМР и термогравиметрии. Структура комплексов I, II (в том числе комплекса железа(II), полученного в виде двух новых сольватных форм $\text{FeL}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{H}_3\text{CN}$ (IIa) и $\text{FeL}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ (IIb)) подтверждена методом РСА (CIF files CCDC № 1876396, 1876397, 1876398). Полученные данные в кристалле (методом РСА) и в растворе (при помощи предложенного подхода к анализу парамагнитных сдвигов в спектрах ЯМР ¹H) позволили установить, что ион металла в комплексах находится в высокоспиновом состоянии ($S = 3/2$ для Co(II) и $S = 2$ для Fe(II)) и не претерпевает температурно-индуцируемого спинового перехода в диапазоне 120–300 К.

Ключевые слова: комплексы переходных металлов, спиновое состояние, спиновый переход, спектроскопия ЯМР

DOI: 10.1134/S0132344X19060045

Молекулярные системы, обладающие бистабильностью, т.е. способностью существовать в двух различных электронных состояниях при определенных условиях [1], лежат в основе передовых концепций сверхплотного хранения информации и квантовых компьютеров [2], переключателей, сенсоров и других молекулярных устройств и материалов [3–5]. Типичные примеры таких бистабильных систем – комплексы переходных металлов с d^4 – d^7 -электронной конфигурацией (главным образом железа(II), железа(III) и кобальта(II) [6]), способные переходить из одного спинового состояния в другое при приложении подходящего внешнего возмущения (температуры, давления, света, магнитного и электрического полей и т.п.) [6, 7]. Так как возможность протекания спинового перехода определяется локальным окружением иона металла, его параметры в значительной степени зависят от взаимодействий между молекулами комплекса, благодаря которым в кристаллическом образце возможен резкий

спиновый переход с гистерезисом [6]. При этом даже небольшие изменения на периферии молекулы могут приводить к изменению заселенностей спиновых состояний [8, 9]. В некоторых случаях сдвиг спинового равновесия является следствием разного фазового состояния исследуемого соединения (монокристалл, поликристаллический порошок, раствор) [10], различий в кристаллической упаковке (разные полиморфные модификации [11]) и даже влияния растворителя [11–13].

Наиболее изучены соединения, претерпевающие температурно-индуцированный спиновый переход – 2,6-ди(пиразол-1-ил)пиридиновые комплексы железа(II) [14, 15] благодаря их синтетической доступности и возможности контролировать спиновое состояние иона металла выбором подходящего заместителя [16]. Обнаружение аналогичных корреляций “структура–свойство” для комплексов с изомерными лигандами – 2,6-ди(1H-пиразол-3-ил)пиридинами (не уступающими им по возможностям функционализации

[17], однако более подверженными влиянию окружения на спиновое состояние иона металла [5]) требует не только получения большего числа их производных, чем известно к настоящему моменту [17], но и изучения их свойств в разных фазовых состояниях и в виде разных полиморфных/сольватоморфных модификаций.

Ранее для комплекса железа(II) с 2,6-ди(5-амино-1*H*-пиразол-3-ил)пиридином (L) [18], полученного в виде дигидрата $\text{FeL}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, наблюдался температурно-индуцированный спи-

новый переход в поликристаллическом образце, при котором основная масса образца оставалась в высокоспиновом состоянии.

В настоящей работе мы получили ранее неизвестный комплекс $\text{CoL}_2(\text{ClO}_4)_2$ (I), а также комплекс $\text{FeL}_2(\text{ClO}_4)_2$ (II) в виде двух новых сольватных форм, одновременно выпадающих в процессе кристаллизации (схема 1) и проанализировали их спиновое состояние в растворе и в кристалле.

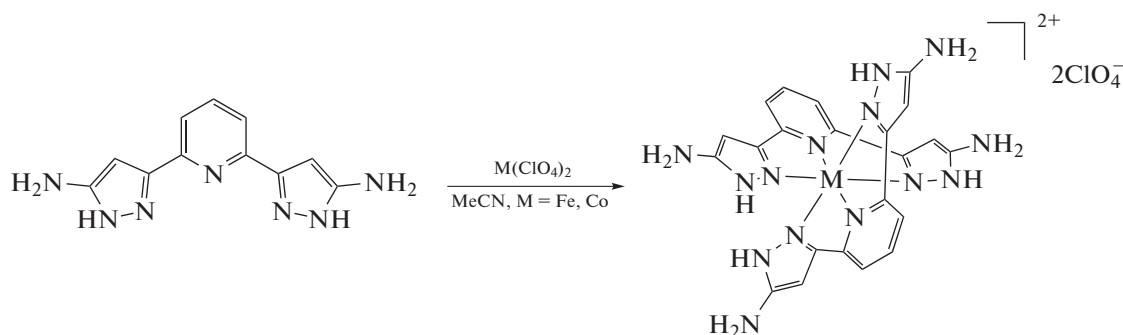


Схема 1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции, связанные с синтезом комплексов, выполняли на воздухе с использованием коммерчески доступных органических растворителей и реагентов. $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [19] и лиганд L [8, 20, 21] получали по ранее описанным методикам. Анализ на содержание углерода, азота и водорода проводили на микроанализаторе CarloErba, модель 1106. Термогравиметрический анализ комплексов I и II проводили на приборе NetzchTG 209 F1 Libra в диапазоне 20–500°C со скоростью нагрева 7 К/мин в атмосфере аргона.

Синтез $\text{CoL}_2(\text{ClO}_4)_2$ (I). 22.7 мг (0.0622 ммоль) $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 30 мг (0.124 ммоль) L растворяли/суспендировали в 10 мл сухого ацетонитрила с образованием темно-коричневого раствора. Реакционную смесь перемешивали 1 ч при комнатной температуре и наблюдали образование осадка. Полученный осадок отделяли и очищали перекристаллизацией из системы ацетонитрил–диэтиловый эфир в соотношении 1 : 1. Выход продукта 29.5 мг (64%).

Найдено, %: C 34.72; H 3.37; N 25.58.
Для $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_{14}\text{O}_9\text{Cl}_2\text{Co}$
вычислено, %: C 34.84; H 3.19; N 25.86.

ЯМР ^1H (CD_3CN ; δ , м.д.): 1.38 (уш. с., 2H, 4-Py), 21.29 (уш. с., 8H, NH_2), 28.52 (уш. с., 4H, 3-Py), 54.58 (уш. с., 4H, 4-Pz), 82.34 (уш. с., 4H, NH).

Синтез $\text{FeL}_2(\text{ClO}_4)_2$ (II). 15.8 мг (0.0622 ммоль) $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ и 30 мг (0.124 ммоль) L растворяли/суспендировали в 10 мл сухого ацетонитрила с образованием темно-коричневого раствора. Реакционную смесь перемешивала 1 ч, выпадал осадок целевого продукта. Полученный осадок отделяли и очищали перекристаллизацией из системы ацетонитрил–диэтиловый эфир в соотношении 1 : 1. Выход продукта 25.2 мг (55%).

Найдено, %: C 34.57; H 2.81; N 26.51.
Для $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_{14}\text{O}_8\text{Cl}_2\text{Fe}$
вычислено, %: C 35.84; H 3.01; N 26.60.

ЯМР ^1H (CD_3CN ; δ , м.д.): 9.7 (уш. с., 8H, NH_2), 27.64 (уш. с., 4H, NH), 30.07 (уш. с., 2H, 4-Py), 52.11 (уш. с., 4H, 3-Py), 60.71 (уш. с., 4H, 4-Pz).

РСА монокристаллов комплексов I и II (в виде двух сольватоморфов IIa и IIb, полученных медленным испарением на воздухе из смеси растворителей ацетонитрил–диэтиловый эфир (соотношение 1 : 1), проведен на дифрактометре Bruker APEX2 DUO CCD (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор, ω -сканирование) при 120 К. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены МНК в анизотропном полномат-

Таблица 1. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения структур I, IIa и IIb

Параметр	Значение		
	I	IIa	IIb
Брутто формула	$C_{28}H_{36.12}N_{15}O_{9.56}Cl_2Co$	$C_{32}H_{45}N_{15}O_{10}Cl_2Fe$	$C_{28}H_{36.5}N_{15}O_{9.75}Cl_2Fe$
<i>M</i>	865.54	926.58	865.97
<i>T</i> , К	120	120	120
Сингония	Моноклинная	Ромбическая	Моноклинная
Пр. гр.	$P2_1/n$	$Pbcn$	$P2_1/n$
<i>Z</i>	4	4	4
<i>a</i> , Å	15.1212(9)	14.226(1)	14.941(2)
<i>b</i> , Å	14.4842(9)	23.453(2)	14.729(2)
<i>c</i> , Å	18.134(1)	12.787(1)	18.031(2)
β , град	111.9950(10)	90	111.193(2)
<i>V</i> , Å ³	3682.6(4)	4266.3(6)	3699.8(6)
ρ (выч.), г см ⁻³	1.561	1.443	1.555
μ , см ⁻¹	6.86	5.50	6.27
<i>F</i> (000)	1786	1928	1790
$2\theta_{max}$, град	52	58	52
Число измеренных отражений	71353	66925	35867
Число независимых отражений	7245	5677	7269
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	6063	4441	5408
Количество уточняемых параметров	543	276	527
<i>R</i> ₁	0.0579	0.0380	0.0636
<i>wR</i> ₂	0.1530	0.1048	0.1775
GOOF	1.076	1.049	1.019
Остаточная электронная плотность ($\Delta\rho_{min}/\Delta\rho_{max}$), e Å ⁻³	-0.722/1.631	-0.366/0.516	-0.939/1.894

ричном приближении по F_{hkl}^2 . Атомы водорода NH- и NH₂-групп, а также сольватных молекул воды (предположительно “захваченных” из воздуха в процессе кристаллизации), локализованы из разностных синтезов Фурье электронной плотности и уточнены в изотропном приближении по модели наездника. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения представлены в табл. 1. Все расчеты проведены по комплексу программ SHELXTL PLUS [22].

Структурные данные для I, IIa и IIb депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 1876396, 1876397, 1876398 соответственно; <http://www.ccdc.cam.ac.uk/>).

Спектры ЯМР ¹H комплексов I и II регистрировали в CD₃CN на спектрометре Bruker Avance 600 (600.22 МГц). Значения химических сдвигов (δ , м.д.) в спектрах определяли относительно остаточного сигнала растворителя (¹H 1.94 м.д.). Спектры регистрировали с использованием сле-

дующих параметров: диапазон спектра 200 м.д., время регистрации 0.5 с, длительность релаксационной задержки 0.5 с, длительность импульса 6.5 мкс, количество накоплений 128. Для повышения соотношения сигнал/шум полученные спады свободной индукции обрабатывали при помощи экспоненциального взвешивания с коэффициентом до 3 Гц.

Квантово-химические расчеты для комплексов I и II проводили с помощью программного пакета ORCA (версия 4) [23] в рамках теории функционала плотности (DFT). Геометрию катионов [CoL₂]²⁺ и [FeL₂]²⁺ оптимизировали без наложения симметричных ограничений с использованием негибридного функционала PBE0 [24] и базисного набора def2-TZVP [25]. В качестве начального приближения использовали структуры, полученные из рентгенодифракционных данных. Эффекты сольватации учитывали в рамках модели SPCM программного пакета ORCA (версия 4) [23]. В качестве растворителя выбирали ацето-

нитрил, в растворе которого регистрировали спектры ЯМР. На основе полученной геометрии для комплексов I и II рассчитывали g -тензор и тензоры сверхтонкого взаимодействия для протонов с использованием гибридного функционала PBE0 [24] и базисного набора def2-TZVP [25] с добавлением дополнительных примитивов Гаусса с высокой степенью экспоненты для более точного описания электронной плотности в районе ядра.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Комплексы I и II получены с высоким выходом прямой реакцией в ацетонитриле при комнатной температуре. Из-за низкой растворимости в ацетонитриле и в большинстве других органических растворителей оба комплекса выпадают в осадок в процессе синтеза. Комплексы I и II выделены в индивидуальном виде и охарактеризованы методами элементного анализа и спектроскопии ЯМР. Их строение подтверждено методом РСА при 120 К.

Комплекс I (рис. 1а) кристаллизуется в виде сольвата с ацетонитрилом, диэтиловым эфиром и водой, молекулы которой предположительно захвачены из воздуха в процессе кристаллизации комплекса из смеси ацетонитрил–диэтиловый эфир. В кристалле молекулы растворителей удерживаются за счет водородных связей с NH- и NH₂-группами катиона [CoL₂]²⁺ (N⋯O 2.820(4)–3.205(7) Å, NHO 136°–167°; N⋯N 2.871(7) Å, NHN 152°). Катионы образуют водородные связи (BC) с перхлорат-анионами (N⋯O 3.018(8)–3.449(10) Å, NHO 126°–173°), связанными, в свою очередь, с сольватной молекулой воды (O⋯O 2.755(11)–3.169(6) Å, OHO 127°–166°). Кристаллизация комплекса II в таких же условиях привела к получению механической смеси двух типов кристаллов – сольватоморфов IIa и IIb (рис. 1б и 1в), отличающихся природой и соотношением сольватных молекул друг от друга (FeL₂(ClO₄)₂ · 2(C₂H₅)₂O · H₃CN (IIa) и FeL₂(ClO₄)₂ · (C₂H₅)₂O · CH₃CN · 0.75H₂O (IIb)) и от ранее охарактеризованного кристалло-сольвата II с диэтиловым эфиром и нитрометаном FeL₂(ClO₄)₂ · 2(C₂H₅)₂O · CH₃NO₂ [18]. Форма IIa содержит одну молекулу ацетонитрила и две молекулы диэтилового эфира на одну формульную единицу комплекса. Форма IIb представляет собой сольват с ацетонитрилом, диэтиловым эфиром и водой в соотношении 1 : 1 : 0.75. В сольватоморфе IIa молекулы диэтилового эфира удерживаются в кристалле BC с двумя NH-группами катиона [FeL₂]²⁺ (N⋯O 2.729(2) Å, NHO 168(1)°), тогда как остальные NH- и NH₂-группы связаны с перхлорат-анионами (N⋯O 2.898(2)–3.190(2) Å, NHO 146°–171°). В сольватоморфе IIb молекулы растворителей всех трех типов: диэтилового эфира, ацетонитрила и воды – вовлечены в BC с од-

ной NH₂- и двумя NH-группами катиона [FeL₂]²⁺ (N⋯O 2.845(4)–2.879(8) Å, NHO 154°–167°; N⋯N 2.966(9) Å, NHN 147°), а перхлорат-анионы – с его оставшимися NH- и NH₂-группами (N⋯O 2.905(6)–3.407(9) Å, NHO 130°–171°). Молекула воды также образует BC с молекулой ацетонитрила и одним из перхлорат-анионов, выступая в качестве донора протона (O⋯N 2.837(14) Å, OHN 143°; O⋯O 3.244(10) Å, OHO 152°).

Полученные из рентгенодифракционного эксперимента данные о наличии в кристаллах I, IIa и IIb молекул растворителей и их природе согласуются с результатами ТГА мелкокристаллических образцов соответствующих комплексов (рис. 2). Так, для комплекса кобальта I при нагревании наблюдается потеря массы в ~8% в диапазоне от 20 до 200°C (рис. 2а), что соответствует потере молекул воды и ацетонитрила. Молекула диэтилового эфира предположительно удалена из кристаллов при высушивании образца в вакууме. Интенсивное разложение комплекса начинается при 220°C и, по всей видимости, сопровождается разложением лиганда L. В диапазоне 220–350°C комплекс I теряет порядка 30% массы. Кристаллический образец комплекса железа II, представляющий собой смесь двух сольватоморфов IIa и IIb, одновременно полученных в процессе кристаллизации из системы ацетонитрил–диэтиловый эфир на воздухе, теряет ~5% массы в диапазоне 20–150°C (рис. 2б), что связано с потерей молекул растворителя. При достижении 168°C комплекс II разлагается со взрывом и разрушением тигля.

По данным РСА, проведенного для монокристаллов I, IIa и IIb при 120 К, атомы азота 2,6-ди(пиразол-3-ил)пиридиновых лигандов координированы к иону металла (КЧ 6): расстояния 2.079(3)–2.167(3) и 2.136(3)–2.199(3) Å (табл. 2) типичны для ионов кобальта(II) и железа(II) в высокоспиновом состоянии (2.0–2.3 Å [6]). Во всех случаях также наблюдается искажение координационного полиэдра (КП) MN₆ (M = Co, Fe) [26], который у низкоспинового иона железа(II) представляет собой октаэдр. В частности, значения угла N(1)MN(1)' и двугранного угла θ между среднеквадратичными плоскостями двух лигандов, равные 90° и 180° для идеального октаэдра, в кристаллах I, IIa и IIb составляют 83.3(4)°–85.9(2)° и 169.60(13)°–176.56(8)° соответственно. Стоит отметить, что для ранее описанного кристалло-сольвата II с диэтиловым эфиром и нитрометаном FeL₂(ClO₄)₂ · 2(C₂H₅)₂O · CH₃NO₂ [18] аналогичные значения составляют 87.91(1)° и 177.33(6)°.

Наблюдаемое в кристаллах I, IIa и IIb искажение КП MN₆ можно графически представить при помощи так называемых “мер симметрии” (или *continuous symmetry measures* в англоязычной лите-

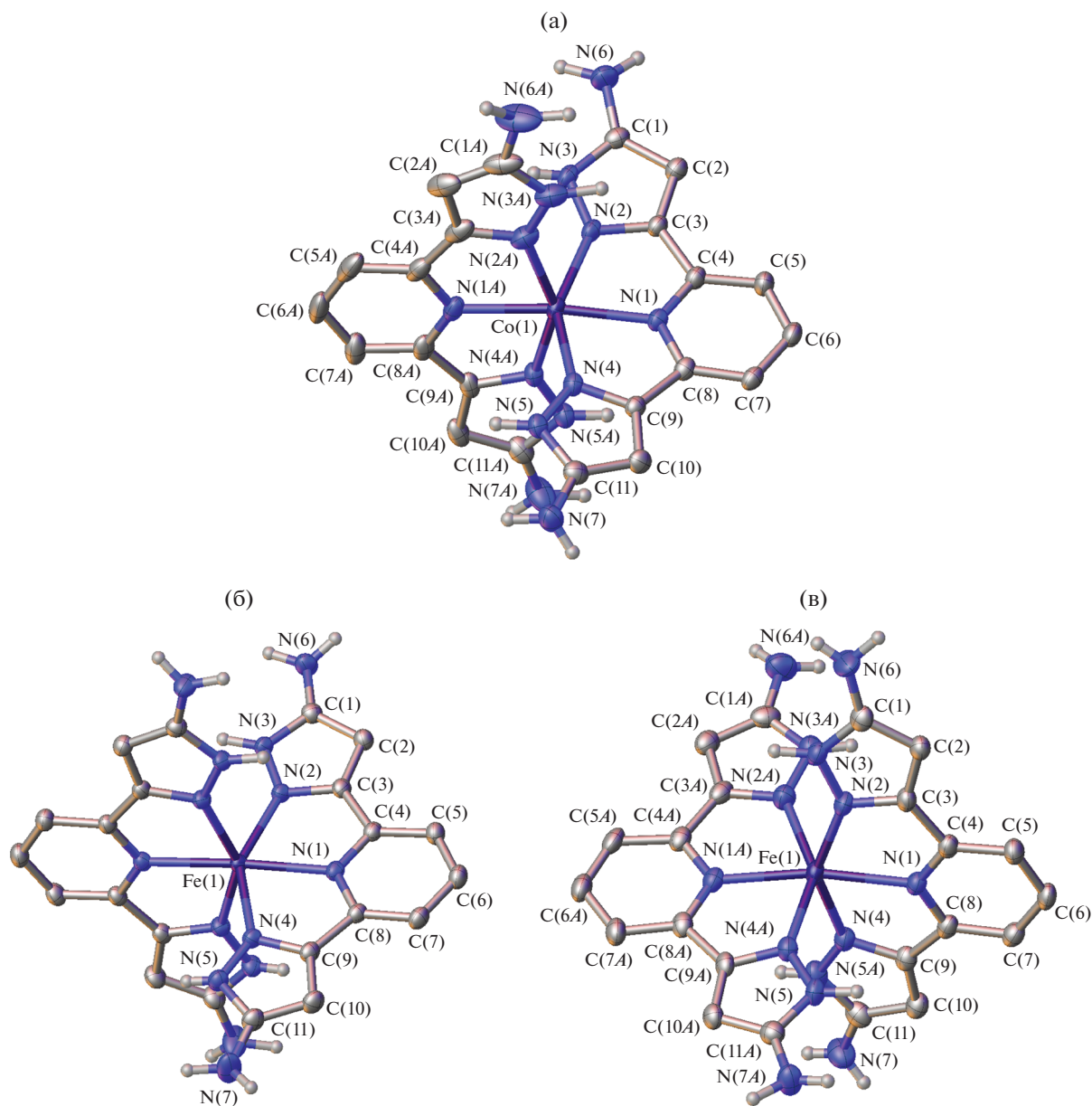


Рис. 1. Общий вид катионов $[ML_2]^{2+}$ ($M = Co, Fe$) в кристаллах I (а), IIa (б) и IIb (в) по рентгенодифракционным данным в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний ($p = 50\%$). Перхлорат-анионы, молекулы растворителей и атомы водорода (за исключением принадлежащих NH и NH_2 группам) не показаны. В кристалле IIa (б) катион $[FeL_2]^{2+}$ занимает частное положение на оси 2, проходящей через ион железа(II).

ратуре [27]), описывающих его отклонения от идеального октаэдра $S(OC-6)$ и идеальной тригональной призмы $S(TP-6)$ (рис. 3). Чем эти значения меньше, тем лучше форма КП (например, получаемая в рентгенодифракционном эксперименте) описывается соответствующим многогранником. В случае исследуемых комплексов I и II величины октаэдрической $S(OC-6)$ и тригонально-призматической $S(TP-6)$ “мер симметрии” (рис. 3), оцененные на основе PCA для I, IIa и IIb, составляют 9.063–9.377 и 4.665–5.661 соответственно, что

указывает на заметное искажение КП MN_6 в сторону тригональной призмы. Они также попадают в диапазон значений “мер симметрии” $S(OC-6)$ и $S(TP-6)$, характерных для высокоспиновых комплексов железа(II) с изомерными 2,6-ди(пиразол-1-ил)пиридиновыми лигандами [17].

Таким образом, полученные рентгенодифракционные данные однозначно указывают на то, что ион кобальта(II) и железа(II) в комплексах I и II находится в высокоспиновом состоянии при

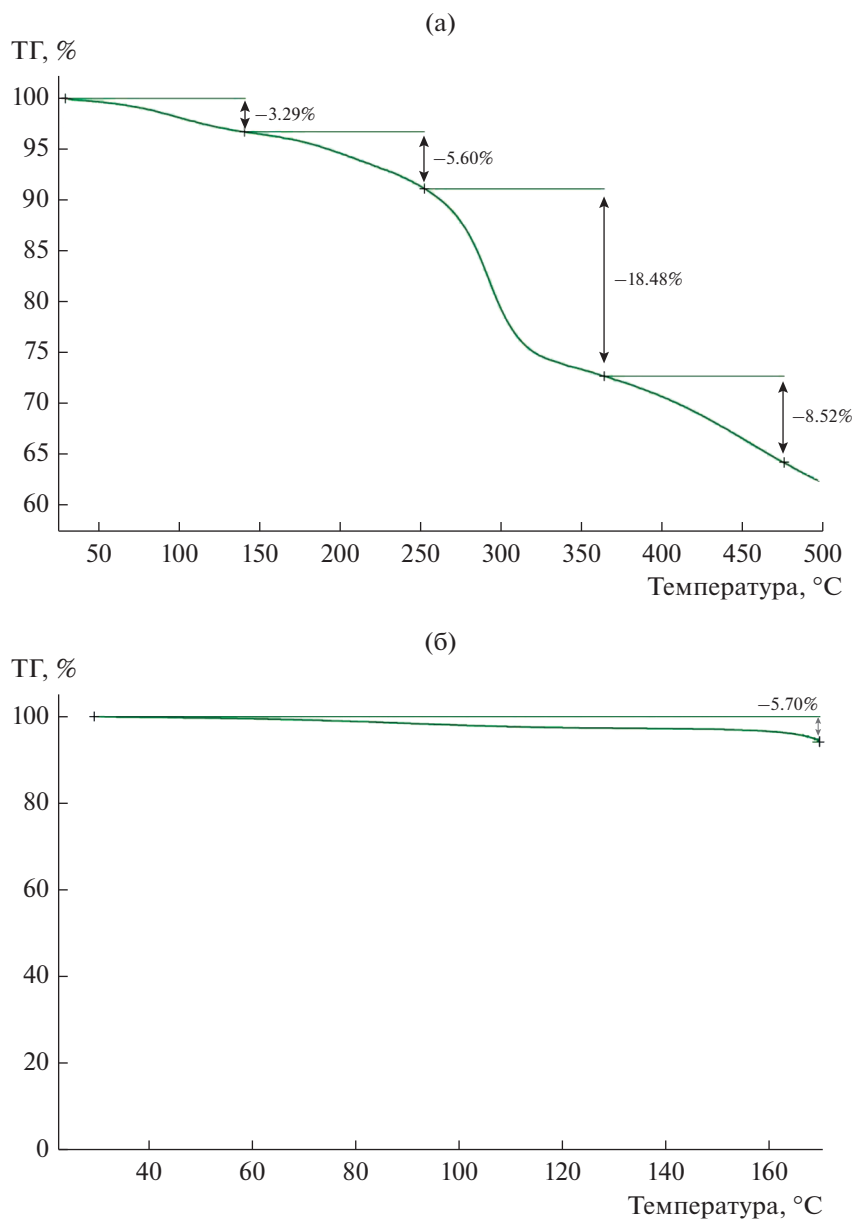


Рис. 2. Кривые ТГА комплексов I (а) и II (б).

120 К, и спиновый переход в кристалле не наблюдается ни в том, ни в другом случае.

Высокоспиновое состояние этих комплексов в растворе при комнатной температуре также подтверждено данными спектроскопии ЯМР. В частности, сигналы в спектре ЯМР ^1H для комплекса II (рис. 4) лежат за пределами диамагнитной области (0–15 м.д.), что однозначно указывает на высокоспиновое состояние иона железа(II) ($S_{\text{BC}} = 2$), поскольку его низкоспиновое состояние диамагнитно. Оба спиновых состояния иона кобальта(II) парамагнитны ($S_{\text{HC}} = 1/2$, $S_{\text{BC}} = 3/2$), однако в первом случае значения химических сдвигов, как правило, лежат вблизи диамагнит-

ной области, а во втором достигают нескольких десятков м.д. Таким образом, полученный для I спектр ЯМР ^1H (рис. 4) соответствует высокоспиновому комплексу кобальта(II).

Для более надежной интерпретации данных спектроскопии ЯМР ^1H о спиновом состоянии двух комплексов в растворе использован ранее предложенный нами оригинальный подход к анализу парамагнитных сдвигов [28, 29]. Он основан на том, что в зависимости от спинового состояния иона металла ядра комплекса имеют резко отличающиеся значения химических сдвигов, которые для парамагнитных соединений складыва-

Таблица 2. Основные геометрические параметры комплексов в кристаллах I, IIa и IIb*

Комплекс	Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\omega, \text{град}$
I	Co–N(Py)	2.079(3)	θ	84.5(3)
	Co–N(Pz)	2.121(3)–2.167(3)	N(1)CoN(1)	173.16(12)
IIa	Fe–N(Py)	2.1532(14)	θ	85.9(2)
	Fe–N(Pz)	2.1831(15)–2.1955(14)	N(1)FeN(1)	176.56(8)
IIb	Fe–N(Py)	2.136(3)	θ	83.3(4)
	Fe–N(Pz)	2.154(3)–2.199(3)	N(1)FeN(1)	169.60(13)

* θ – двугранный угол между среднеквадратичными плоскостями 2,6-ди(пиразол-3-ил)пиридиновых лигандов, атомы N(Py) и N(Pz) соответствуют атомам азота пиридинового и пиразолильного фрагментов.

ются из трех составляющих – диамагнитной, контактной и псевдоконтактной.

$$\delta = \delta_{\text{диа}} + \delta_{\text{кон}} + \delta_{\text{пк}}, \quad (1)$$

где $\delta_{\text{диа}}$ – диамагнитный, $\delta_{\text{кон}}$ – контактный, $\delta_{\text{пк}}$ – псевдоконтактный вклады.

Вклад $\delta_{\text{диа}}$ обусловлен экранированием ядра орбитальным движением спаренных электронов, и за него можно принять соответствующее значение химического сдвига в спектре ЯМР для диамагнитного аналога, например изоструктурного комплекса диамагнитного металла или даже исходного лиганда. Вклад $\delta_{\text{кон}}$ определяется перераспределением спиновой плотности на ядро и пропорционален ей:

$$\delta_{\text{кон}} = \frac{4\pi\mu_B^2}{9kT} g^{\text{iso}} \rho, \quad (2)$$

где g^{iso} – изотропное значение g -тензора, ρ – спиновая плотность. Поскольку распределение спиновой плотности тяжело получить экспериментальными методами, его, как правило, рассчитывают методами квантовой химии. В частности, как показала практика, расчеты в рамках теории функционала плотности в комбинации с гибридными функционалами (PBE0, B3LYP и др.) позволяют оценить контактный вклад для комплексов $3d$ -металлов с достаточно высокой точностью [28, 30]. Вклад $\delta_{\text{пк}}$ в химические сдвиги возникает вследствие диполь-дипольного взаимодействия магнитных моментов ядра и неспаренного электрона и, как следствие, зависит от расположения ядра относительно парамагнитного центра – иона металла:

$$\delta_{\text{пк}} = \frac{1}{12\pi r^3} \times \left[\Delta\chi_{\text{ax}} (3\cos^2\theta - 1) + \frac{3}{2} \Delta\chi_{\text{rh}} \sin^2\theta \cos 2\varphi \right], \quad (3)$$

где r , θ и φ – сферические координаты ядра в молекулярной системе координат, $\Delta\chi_{\text{ax}}$, $\Delta\chi_{\text{rh}}$ – аксиальная и ромбическая анизотропия тензора магнитной восприимчивости. По этой причине спектры

ЯМР могут служить источником структурной информации для парамагнитных соединений, что лежит в основе использования парамагнитных меток в структурной биологии [31]. В таком случае задача решается путем аппроксимации экспериментально измеренных химических сдвигов при варьируемом параметре анизотропии тензора магнитной восприимчивости при условии, что координаты ядер в молекуле известны (например, из данных PCA), а значения контактных вкладов оценены по результатам квантово-химического расчета.

Поскольку комплексы I и II имеют аксиальную симметрию, ромбическая составляющая $\Delta\chi_{\text{rh}}$ в

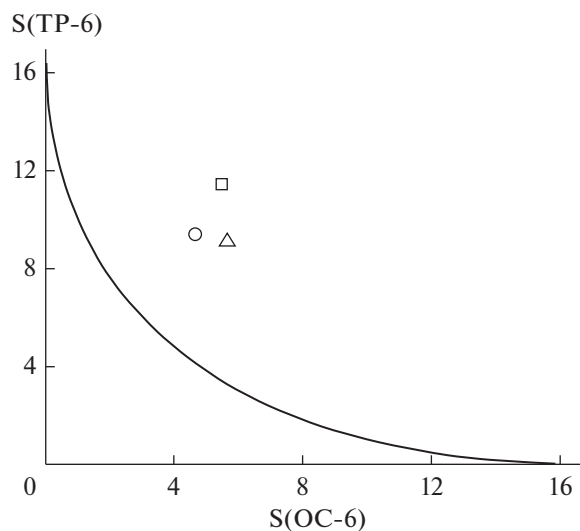


Рис. 3. Графическое представление “мер симметрии” $S(\text{ТР-6})$ и $S(\text{ОС-6})$ – отклонений формы полиэдра MN_6 в кристаллах I (□), IIa (○) и IIb (△) от идеальной тригональной призмы ТР-6 и идеального октаэдра ОС-6 соответственно. Черная линия представляет собой путь наименьшего искажения геометрии полиэдра при переходе между указанными многогранниками.

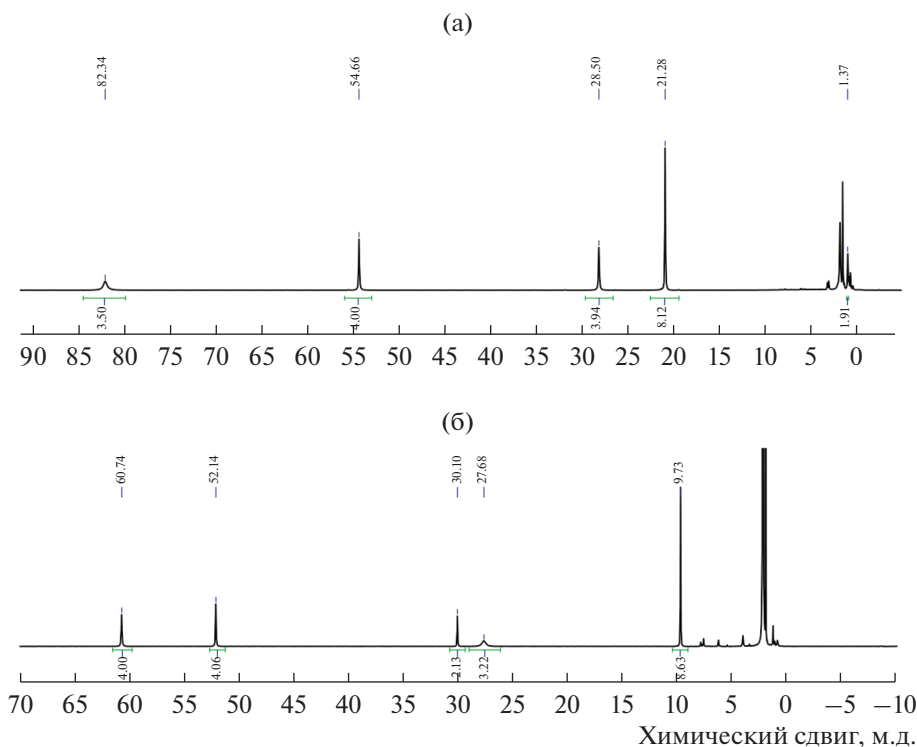


Рис. 4. Спектры ЯМР ^1H комплексов I (а) и II (б) в d_3 -ацетонитриле (20°C).

уравнении (3) обращается в нуль, и выражение для химического сдвига принимает следующий вид:

$$\delta = \frac{1}{12\pi r^3} \times \left[\Delta\chi_{\text{ax}} (3 \cos^2 \theta - 1) \right] + \frac{4\pi\mu_B^2}{9kT} g^{\text{iso}} \rho + \delta_{\text{диа}}. \quad (4)$$

Рассчитанные таким образом химические сдвиги для комплексов I и II с учетом высокоспинового состояния иона кобальта(II) ($S_{\text{BC}} = 3/2$) и железа(II) ($S_{\text{BC}} = 2$), использованного для оценки вкладов $\delta_{\text{кон}}$ в соответствии с уравнением (2), и вклада $\delta_{\text{диа}}$, взятого из спектра ЯМР ^1H для 2,6-ди(пиразол-3-ил)пиридинового лиганда (схема 1), хорошо согласовались с экспериментальными (рис. 5). Это подтверждает предположение о высокоспиновом состоянии комплексов I и II, сделанное на основе анализа химических сдвигов в спектрах ЯМР ^1H , и указывает на “молекулярную” природу данного эффекта.

Таким образом, мы синтезировали и охарактеризовали комплексы кобальта(II) и железа(II) с 2,6-ди(5-амино-1*H*-пиразол-3-ил)пиридином. Полученные для них (в том числе для комплекса II в виде

двух новых сольватоморфов $\text{FeL}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ и $\text{FeL}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot 0.75(\text{H}_2\text{O})$) рентгенодифракционные данные, в первую очередь длины связей M–N и тригонально-призматическое искажение КП MN_6 , однозначно указывают на то, что ионы металлов в кристалле при 120 К находятся в высокоспиновом состоянии ($S = 3/2$ для Co(II) и $S = 2$ для Fe(II)). Отсутствие температурно-индуцируемого спинового перехода в обоих комплексах при 120–300 К подтверждено данными ЯМР ^1H спектроскопии при комнатной температуре, в том числе при помощи оригинального подхода к анализу парамагнитных сдвигов на основе квантово-химических расчетов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Строение полученных соединений изучено с использованием оборудования “Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН”.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 17-13-01456). А.В. Полежаев благодарит также Российский фонд фундаментальных исследований

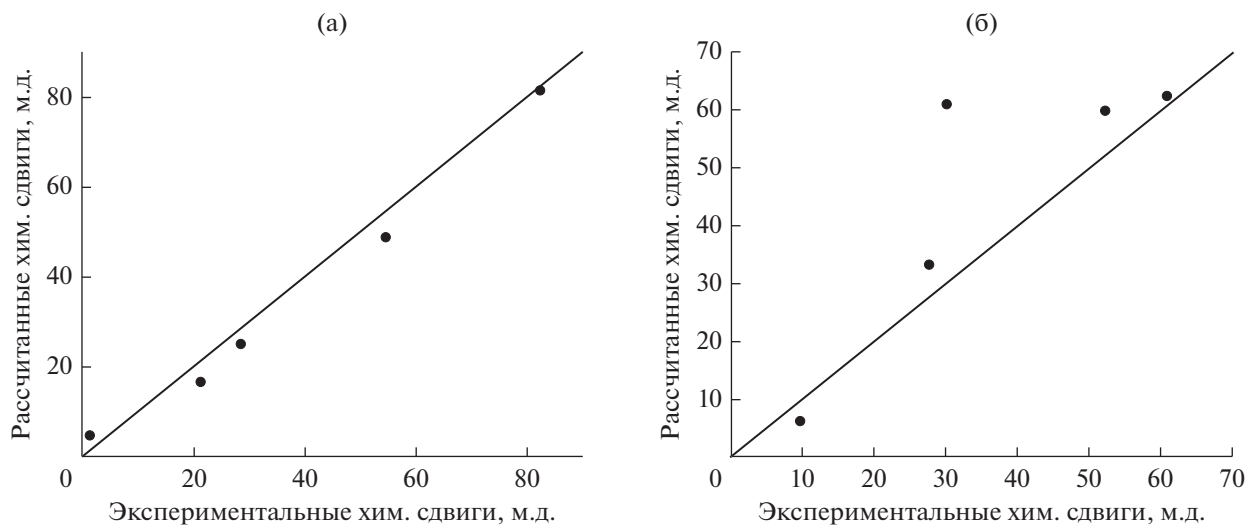


Рис. 5. Сравнение экспериментальных и рассчитанных химических сдвигов в спектрах ЯМР ^1H для комплексов I (а) и II (б) в d_3 -ацетонитриле при комнатной температуре.

(грант № 18-33-00561) за поддержку термогравиметрических измерений полученных соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Garcia Y. // Spin Crossover in Transition Metal Compounds I. Springer Science & Business Media, 2004. P. 229.
- Ferrando-Soria J., Vallejo J., Castellano M. et al. // Coord. Chem. Rev. 2017. V. 339. P. 17.
- Hayami S., Holmes S.M., Halcrow M.A. // J. Mater. Chem. C. 2015. V. 3. № 30. P. 7775.
- Molnár G., Rat S., Salmon L. et al. // Adv. Mater. 2017. V. 30. № 5. P. 1703862.
- Kumar K.S., Ruben M. // Coord. Chem. Rev. 2017. V. 346. P. 176.
- Spin-Crossover Materials: Properties and Applications / Ed. Halcrow M.A. John Wiley & Sons, Ltd., 2013.
- Gütlich P., Gaspar A.B., Garcia Y. // Beilstein J. Org. Chem. 2013. V. 9. P. 342.
- Judge J.S., Baker W. // Inorg. Chim. Acta. 1967. V. 1. P. 68.
- Harris C.M., Lockyer T.N., Martin R.L. et al. // Aust. J. Chem. 1969. V. 22. № 10. P. 2105.
- Novikov V.V., Ananyev I.V., Pavlov A.A. et al. // J. Phys. Chem. Lett. 2014. V. 5. № 3. P. 496.
- Bartual-Murgui C., Codina C., Roubeau O., Guillem A. // Chem. Eur. J. 2016. V. 22. № 36. P. 12767.
- Hathcock D.J., Stone K., Madden J., Slattery S.J. // Inorg. Chim. Acta. 1998. V. 282. № 2. P. 131.
- Constable E.C., Housecroft C.E., Kulke T. et al. // Dalton Trans. 2001. № 19. P. 2864.
- Halcrow M.A. // Coord. Chem. Rev. 2005. V. 249. № 25. P. 2880.
- Halcrow M.A. // Coord. Chem. Rev. 2009. V. 253. № 21. P. 2493.
- Kershaw Cook L.J., Kulmaczewski R., Mohammed R. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2016. V. 55. № 13. P. 4327.
- Kershaw Cook L.J., Mohammed R., Sherborne G. et al. // Coord. Chem. Rev. 2015. V. 289–290. P. 2.
- Roberts T.D., Little M.A., Kershaw L.J., Halcrow M.A. // Dalton Trans. 2014. V. 43. P. 7577.
- Hynes M.J., O'Shea M.T. // Dalton Trans. 1983. № 2. P. 331.
- Cook B.J., Polezhaev A.V., Chen C.-H. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2017. V. 2017. № 34. P. 3999.
- Polezhaev A.V., Chen C.-H., Kinne A.S. et al. // Inorg. Chem. 2017. V. 56. № 16. P. 9505.
- Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2008. V. 64. № 1. P. 112.
- Neese F. // Wiley Interdiscipl. Rev.: Comput. Mol. Sci. 2012. V. 2. № 1. P. 73.
- Adamo C., Barone V. // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. P. 6158.
- Weigend F., Ahlrichs R. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2005. V. 7. № 18. P. 3297.
- Alvarez S. // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. № 22. P. 6795.
- Alvarez S. // Chem. Rev. 2015. V. 115. P. 13447.
- Pavlov A.A., Denisov G.L., Kiskin M.A. et al. // Inorg. Chem. 2017. V. 56. № 24. P. 14759.
- Павлов А.А., Белов А.С., Савкина С.А. и др. // Коорд. химия. 2018. Т. 44. № 4. С. 236 (Pavlov A.A., Belov A.S., Savkin S.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44. № 8. P. 489. doi 10.1134/S1070328418080067).
- Novikov V.V., Pavlov A.A., Nelyubina Yu.V. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2015. V. 137. № 31. P. 9792.
- Bertini I., Luchinat C., Parigi G., Ravera E. NMR of Paramagnetic Molecules: Applications to Metallobio-molecules and Models. Elsevier, 2016. V. 2. P. 508.