

УДК 541.6;541.49;54.057;544.176

КОМПЛЕКСЫ ЖЕЛЕЗА(II) И КОБАЛЬТА(II) С 2,6-бис(1,4-ДИФЕНИЛ-5-ГИДРОКСИ-1*H*-ПИРАЗОЛ-3-ИЛ)ПИРИДИНОМ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СПИНОВОЕ СОСТОЯНИЕ

© 2020 г. И. А. Никовский¹, А. В. Полежаев^{1,2}, Д. Ю. Алешин^{1,3}, Е. К. Мельникова^{1,4}, П. В. Дороватовский⁵, Ю. В. Нелюбина^{1, 6, *}

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

⁵Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

⁶Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 26.11.2019 г.

После доработки 23.12.2019 г.

Принята к публикации 24.12.2019 г.

При взаимодействии 2,6-бис(1,4-дифенил-5-гидрокси-1*H*-пиразол-3-ил)пиридина (L), являющегося первым представителем ряда 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридиновых лигандов с заместителями в положениях 1 и 4 пиразол-3-ильного кольца, с солями двухвалентных железа и кобальта получены новые комплексы Co(II) и Fe(II) – [Co(L)₂](ClO₄)₂ (I) и [Fe(L)₂](ClO₄)₂ (II). Они выделены в индивидуальном виде и охарактеризованы методами элементного анализа, спектроскопии ЯМР и РСА (CIF files CCDC № 1967892 (I) и 1967893 (II)). Согласно полученным данным, ион переходного металла в комплексах I и II находится в высокоспиновом состоянии ($S = 3/2$ для Co(II) и $S = 2$ для Fe(II)) в диапазоне 120–345 К и предложенная модификация лиганда не приводит к возникновению температурно-индуцируемого спинового перехода как в растворе, так и в кристаллическом состоянии.

Ключевые слова: бис(пиразол-3-ил)пиридин, комплексы переходных металлов, молекулярный дизайн, рентгеноструктурный анализ, спиновый переход

DOI: 10.31857/S0132344X20050047

Бис(пиразолил)пиридины активно используются в качестве лигандов в комплексах с различными переходными металлами [1]. Такие комплексы проявляют широкий спектр практически важных свойств, включая каталитическую (в реакциях циклопропанирования [2], эпоксицирования [3] и полимеризации [4]) и биологическую активность [5], а также являются одними из самых популярных классов молекулярных соединений [6] со спиновыми переходами, протекающими при приложении подходящего внешнего возмущения (температуры, давления, света, магнитного и электрического полей и т.п.) [7, 8]. Последнее свойство бис(пиразолил)пиридиновых комплексов переходных металлов (главным образом железа(II)) делает возможным создание на их основе элементов квантового компьютера будущего [9], молекулярных переключателей, сенсоров и других молекулярных устройств и материалов [10–12].

Наиболее часто способность существовать в двух спиновых состояниях встречается среди

ионов металлов с d^4 – d^7 -электронной конфигурацией (например, Fe(II), Fe(III) или Co(II)) [7] в (псевдо)октаэдрическом координационном окружении азотсодержащих лигандов, природа которых определяет возможность перехода между двумя состояниями в соответствующем комплексе. Однако параметры такого перехода в значительной степени зависят от взаимодействий между молекулами комплекса, благодаря которым в кристаллическом образце возможен резкий спиновый переход с гистерезисом [7]. При этом даже небольшие изменения “на периферии” лиганда могут приводить к изменению спинового состояния иона металла [13, 14]. В некоторых случаях на протекание спинового перехода также оказывает влияние фазовое состояние исследуемого соединения (в виде монокристалла, поликристаллического порошка или раствора) [15], полиморфная модификация [16] и даже природа растворителя [16–18].

Необходимым условием для направленного дизайна комплексов со спиновыми переходами, удовлетворяющими требованиям их практического применения в перечисленных выше молекулярных устройствах [9–12] являются систематические исследования рядов соединений с близкими по структуре лигандами для обнаружения закономерностей между природой заместителей в лиганде и параметрами спинового перехода [19, 20]. Подобные корреляции структура–свойство были таким образом обнаружены для комплексов Fe(II) с полидентатными [21–30] лигандами на основе пиридина, включая бис(пиразолил)пиридины [31]. Бис(пиразолил)пиридины можно разделить на два класса [1] – 2,6-бис(пиразол-1-ил)пиридины и изомерные им 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридины (схема 1), отличающиеся способом сочленения трех гетероциклических фрагментов.

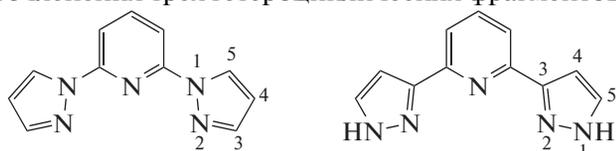


Схема 1.

Для комплексов Fe(II) с 2,6-бис(пиразол-1-ил)пиридиновыми лигандами [32] проведенные

ранее исследования, в том числе в растворе при помощи спектроскопии ЯМР (метода Эванса) [33], позволили установить четкую зависимость спинового состояния иона металла от положения заместителя в пиридиновом или пиразолильном кольце лиганда, а также его стерических [6] и электронных [24] характеристик. К сожалению, для комплексов с изомерными 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинами подобных корреляций обнаружить не удалось [6] из-за образуемых ими водородных связей N–H...X с противоионами или молекулами растворителя, которые непредсказуемым образом влияют на спиновое состояние иона металла [16, 34–37].

Ранее в нашей лаборатории была синтезирована серия бис(пиразол-3-ил)пиридиновых комплексов Fe(II) и Co(II) с фенильными заместителями в положении 1 пиразол-3-ильного кольца (схема 1), которые стабилизируют ион металла в высокоспиновом состоянии [38, 39]. В настоящей работе мы получили новые комплексы кобальта(II) (I) и железа(II) (II) с 2,6-бис(пиразол-1-ил)пиридиновым лигандом, содержащим фенильные заместители в положениях 1 и 4 пиразол-3-ильного кольца (схема 2).

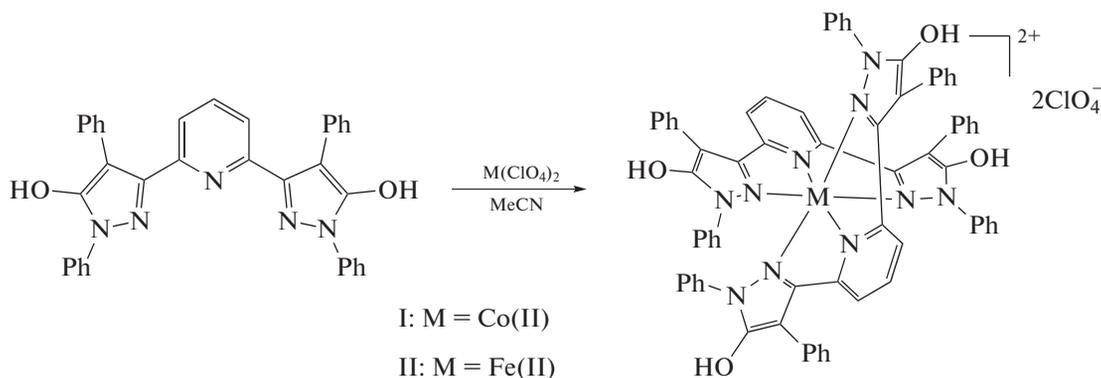


Схема 2.

Интересно отметить, что введение заместителя в аналогичное положение 3-замещенных 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинов, легко получаемых из 2,6-дигидразидопиридина и diketонов [40]

или из 2,6-дигалопиридинов и 3,5-замещенных пиразолов (схема 3), приводило к комплексам Fe(II) в низкоспиновом [6] или, наоборот, высокоспиновом [41] состояниях.

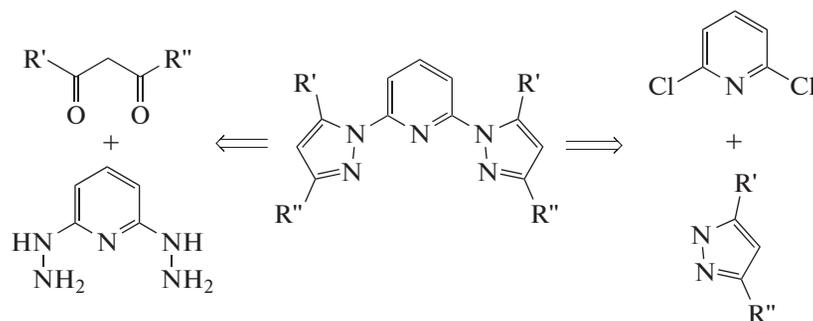


Схема 3.

В то же время модификация положения 4 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридиновых лигандов ранее не проводилась и, как результат, влияние подобного заместителя на спиновое состояние иона металла до сих пор не установлено. Для этого мы синтезировали первое 1,4-тетрафенилзамещенное производное 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридина — 2,6-бис(1,4-дифенил-5-гидрокси-1*H*-пиразол-3-ил)пиридин (**L**) — и соответствующие гомолептические комплексы I и II, спиновое состояние которых установлено по данным РСА монокристаллов сольватных комплексов I и II при 120 К. Возможность протекания спинового перехода в растворе полученного комплекса Fe(II) под действием температуры изучена с помощью стандартного для этих целей метода Эванса [33], основанного на многотемпературной спектроскопии ЯМР.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции, связанные с синтезом комплексов, выполняли на воздухе с использованием коммерчески доступных органических растворителей, перегнанных в атмосфере аргона. Соединение Fe(ClO₄)₂ · 6H₂O (Sigma-Aldrich) использовали без дополнительной очистки, Co(ClO₄)₂ · 6H₂O получали по методике [42]. Этерификацию пиридин-2,6-дикарбоновой кислоты (Acros) этиловым спиртом проводили по методике [43] в присутствии серной кислоты. Анализ на углерод, азот и водород выполняли на микроанализаторе Carlo Erba, модель 1106.

Синтез диэтил-3,3'-(пиридин-2,6-диил)бис(3-оксо-2-фенил)пропаноата. К смеси диэтилового эфира пиридин-2,6-дикарбоновой кислоты (2.23 г, 10 ммоль) и этил-2-фенилацетата (3.97 мл, 25 ммоль) в сухом ТГФ добавляли NaH (1.8 г, 50 мас. % суспензии NaH в минеральном масле). Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 4 ч, затем упаривали и промывали твердый остаток диэтиловым эфиром (2 × 30 мл). Остаток высушивали в вакууме, диспергировали в воде и доводили рН полученной суспензии до 5 путем прибавления 1 М соляной кислоты. Полученную двухфазную систему экстрагировали этилацетатом, отделяли органическую фазу, промывали ее дистиллированной водой и высушивали над Mg₂SO₄. Осушитель отфильтровывали, маточный раствор упаривали. Полученное желтое масло растворяли в небольшом количестве диэтилового эфира и оставляли на 2–3 сут при –20°C. Образовавшийся желтый осадок отделяли фильтрованием и высушивали в вакууме. Выход 3.26 г (71%).

Найдено, %: C 70.84; H 5.68; N 3.12.
Для C₂₇H₂₅NO₆
вычислено, %: C 70.58; H 5.48; N 3.05.

ЯМР ¹H (DMCO-d₆, 400 МГц; смесь кето- и енольной форм; δ, м.д.): 1.01–1.10 (т. + т., 6H, 2CH₃), 3.41 (к., 4H, 2CH₂), 3.54 (с., CH₂, кето-форма), 4.10–4.18 (к. + к., 4H, CH₂), 6.22 (с., CH₂, кето-енольная форма), 7.43–7.23 (м., 4Ph), 8.17–8.29 (м., Py).

Синтез 2,6-бис(1,4-дифенил-5-гидрокси-1*H*-пиразол-3-ил)пиридина (L**).** Смесь диэтил-3,3'-(пиридин-2,6-диил)бис(3-оксо-2-фенил)пропаноата (0.5 г, 1.09 ммоль) и фенилгидразина (246 мкл, 2.5 ммоль) растворяли в 10 мл ледяной уксусной кислоты. Полученный оранжевый раствор кипятили с обратным холодильником в течение 8 ч, после чего охлаждали до комнатной температуры и выливали на 50 мл колотого льда. Образовавшийся желтый осадок отфильтровывали, промывали водой и высушивали в вакууме. Для дополнительной очистки осадок растворяли в минимальном количестве горячего этанола и небольшими порциями добавляли к полученному раствору горячую воду до появления осадка. Полученную смесь затем оставляли на 12 ч при температуре –10°C. Образовавшийся светло-желтый осадок отфильтровывали, промывали водой и высушивали в вакууме. Выход 489 мг (82%).

Найдено, %: C 76.93; H 4.88; N 12.90.
Для C₃₅H₂₅N₅O₂
вычислено, %: C 76.77; H 4.60; N 12.79.

ЯМР ¹H (DMCO-d₆, 600 МГц; δ, м.д.): 7.20 (т., 2H, ³J_{H,H} = 7.0 Гц, *p*-Ph–H), 7.29 (м., 4H, ³J_{H,H} = 7.0 Гц, *m*-Ph–H), 7.35–7.37 (м., 6H, N-*p*-Ph–H + *o*-Ph–H), 7.53–7.55 (м., 6H, *m*-Ph–H + *m*-Py), 7.80 (т., ³J_{H,H} = 7.8 Гц, 1H, Py), 7.84–7.85 (м., 4H, N-*o*-Ph–H), 11.05 (с., 2H, OH, D₂O-обмениваемые).

Синтез [Co(L)₂](ClO₄)₂ (I**).** Навески Co(ClO₄)₂ · 6H₂O (0.026 г, 0.1 ммоль) и L (0.109 г, 0.2 ммоль) смешивали в ацетонитриле. Полученный раствор перемешивали в течение 3 ч, после чего добавляли диэтиловый эфир до появления осадка. Смесь оставляли кристаллизоваться в течение 12 ч при –10°C. Образовавшийся мелкокристаллический порошок отфильтровывали и высушивали в вакууме до постоянного веса. Выход 244 мг (91%).

Найдено, %: C 62.27; H 3.78; N 10.43.
Для C₇₀H₅₀N₁₀O₁₂Cl₂Co
вычислено, %: C 62.14; H 3.72; N 10.35.

ЯМР ¹H (CD₃CN; 600 МГц; δ, м.д.): –1.74 (уш.с., 2H, *p*-Py–H), 2.10 (уш.с., 4H, N-*p*-Ph–H), 2.60 (уш.с., 8H, N-*m*-Ph–H), 7.34 (уш.с., 4H, *p*-Ph–H), 8.29 (уш.с., 8H, *m*-Ph–H), 9.23 (уш.с., 8H, *o*-Ph–H), 16.97 (уш.с., 8H, N-*o*-Ph–H), 26.94 (уш.с., 4H, *m*-Py–H), 30.97 (уш.с., 4H, OH).

Синтез $[\text{Fe}(\text{L})_2](\text{ClO}_4)_2$ (II). Навески $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.036 г, 0.1 ммоль) и L (0.109 г, 0.2 ммоль) смешивали в ацетонитриле, полученный раствор перемешивали в течение 3 ч, после чего добавляли гексан до появления осадка. Образовавшийся мелкокристаллический порошок отфильтровывали и высушивали в вакууме до постоянного веса. Выход 244 мг (91%).

Найдено, %: C 62.11; H 3.44; N 10.13.

Для $\text{C}_{70}\text{H}_{50}\text{N}_{10}\text{O}_{12}\text{Cl}_2\text{Fe}$

вычислено, %: C 62.28; H 3.73; N 10.38.

ЯМР ^1H (CD_3CN ; 600 МГц; δ , м.д.): -9.21 (уш.с., 8H, *m*-Ph-H/*o*-Ph-H), 8.67 (уш.с., 4H, *p*-Ph-H), 8.87 (уш.с., 8H, *m*-Ph-H/*o*-Ph-H), 9.10 (уш.с., 8H, *m*-Ph-H/*o*-Ph-H), 9.68 (уш.с., 8H, *m*-Ph-H/*o*-Ph-H), 11.57 (уш.с., 4H, *p*-Ph-H), 18.33 (уш.с., 4H, OH), 27.74 (уш.с., 2H, *p*-Py-H), 60.68 (уш.с., 4H, *m*-Py-H).

РСА. Рентгенодифракционное исследование монокристаллов $\text{I} \cdot 2.5\text{TГФ}$, полученных медленным испарением комплекса I на воздухе из раствора в ТГФ, проводили на дифрактометре Bruker APEX 2 CCD (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор, ω -сканирование). Набор рентгенодифракционных данных для монокристаллов $\text{II} \cdot 3.75\text{TГФ} \cdot 1.5 \text{Et}_2\text{O}$, образовавшихся в результате диффузии паров Et_2O в раствор комплекса II в ТГФ, получен на станции белковой кристаллографии Курчатовского центра синхротронного излучения ($\lambda = 0.9699 \text{ \AA}$). Структуры расшифрованы с использованием программы SHELXT [44] и уточнены в полноматричном МНК с помощью программы Olex 2 [45] в анизотропном приближении по F_{hkl}^2 . Атомы водорода OH-групп локализованы из разностных Фурье синтезов электронной плотности, положения остальных атомов водорода рассчитаны геометрически. Все атомы водорода уточнены в изотропном приближении по модели наездника. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения представлены в табл. 1.

Структурные данные для структур $\text{I} \cdot 2.5\text{TГФ}$ и $\text{II} \cdot 3.75\text{TГФ} \cdot 1.5 \text{Et}_2\text{O}$ депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 1967892 и 1967893 соответственно; <http://www.ccdc.cam.ac.uk/>).

ЯМР спектроскопия. Спектры ЯМР ^1H регистрировали для растворов комплексов I и II в DMCO-d_6 и CD_3CN на спектрометрах Bruker Avance 300, 400 и 600 с рабочими частотами 300.15, 400 и 600.22 МГц соответственно. Значения химических сдвигов (δ , м.д.) в спектрах определяли относительно остаточного сигнала растворителя (^1H 2.5 м.д. для DMCO-d_6 и ^1H 1.94 м.д. для

CD_3CN). Спектры ЯМР ^1H регистрировали с использованием следующих параметров: диапазон спектра 1000 м.д., время регистрации 0.1 с, длительность релаксационной задержки 0.1 с, длительность импульса 6.5 мкс, количество накопленный 1024.

Метод Эванса. Температурную зависимость молярной магнитной восприимчивости (χ_M) комплекса железа(II) в растворе дейтероацетонитрила оценивали с помощью метода Эванса [33] на основе спектров ЯМР ^1H , зарегистрированных в интервале 235–345 К, при использовании ампулы для ЯМР с коаксиальной вставкой. Внутреннюю (контрольную) трубку заполняли $\text{CH}_3\text{CN-d}_3$ с добавлением ~1% Me_4Si , внешняя трубка содержала раствор комплекса (~1–5 мг/см³) в $\text{CH}_3\text{CN-d}_3$ с той же концентрацией Me_4Si . Рассчитывали χ_M по разности между значениями химических сдвигов Me_4Si в чистом $\text{CH}_3\text{CN-d}_3$ и в растворе комплекса ($\Delta\delta$, Гц) в $\text{CH}_3\text{CN-d}_3$ с использованием следующего уравнения:

$$\chi_M = \frac{\Delta\delta M}{\nu_0 S_f c} - \chi_M^{\text{dia}}$$

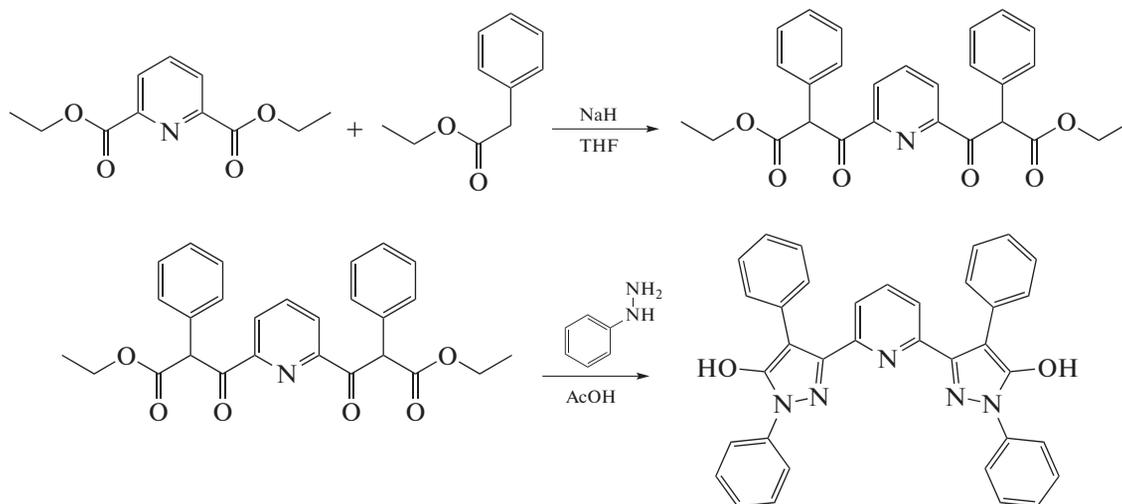
M – молярная масса комплекса железа(II), г/моль; ν_0 – частота спектрометра, Гц; S_f – коэффициент формы магнита ($4\pi/3$); c – концентрация комплекса, г/см³; χ_M^{dia} – молярный диамагнитный вклад в парамагнитную восприимчивость, рассчитанный с использованием констант Паскаля [46]. Концентрацию (c) пересчитывали для каждой температуры в соответствии с изменением плотности растворителя (ρ): $c_T = m_k \rho / m_{p-p}$, где m_k – масса комплекса, m_{p-p} – масса раствора.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Новый лиганд L с фенильными группами в положениях 1 и 4 пиразол-3-ильных колец (схема 4) получен по модифицированной литературной методике, ранее разработанной для синтеза 2,6-бис(1-фенил-5-гидрокси-1*H*-пиразол-3-ил)пиридинов [43]. Перекрестной конденсацией Кляйзена между диэтил-2,6-пиридиндикарбоксилатом и этиловым эфиром фенилуксусной кислоты под действием гидрида натрия в растворе ТГФ был получен бис(β -кетозфир) в виде смеси таутомеров. Полученный продукт подвергался циклизации в присутствии 2 экв. фенилгидразина в уксусной кислоте с образованием лиганда L с высоким выходом.

Таблица 1. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения для структур I · 2.5ТГФ и II · 3.75ТГФ · 1.5 Et₂O

Параметр	Значение	
	I · 2.5ТГФ	II · 3.75ТГФ · 1.5 Et ₂ O
Брутто-формула	C ₈₀ H ₇₀ N ₁₀ O _{14.5} Cl ₂ Co	C ₉₁ H ₉₅ N ₁₀ O _{17.25} Cl ₂ Fe
<i>M</i>	1533.29	1731.51
<i>T</i> , К	120	120
Сингония	Ромбическая	Моноклинная
Пр. гр.	<i>R</i> ссн	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>Z</i>	8	4
<i>a</i> , Å	53.674(7)	21.322(4)
<i>b</i> , Å	14.7409(18)	13.518(3)
<i>c</i> , Å	20.047(3)	30.498(6)
<i>V</i> , Å ³	15861(3)	8777(3)
ρ (выч.), г см ⁻³	1.284	1.310
μ , см ⁻¹	3.53	4.24
<i>F</i> (000)	6376	3636
2 θ _{max} , град	60	60
Число измеренных отражений	187091	90933
Число независимых отражений	24270	19114
Число отражений с <i>I</i> > 3 σ (<i>I</i>)	8060	12514
Количество уточняемых параметров	1108	1135
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.1337, 0.3482	0.1047, 0.2616
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (по всему массиву)	0.2911, 0.4234	0.1465, 0.2945
GOOF	1.041	1.031
Остаточная электронная плотность, (max/min), e Å ⁻³	1.237/−0.655	1.039/−0.705

**Схема 4.**

Комплексы I и II с синтезированным лигандом L получены с высокими выходами из гидратов перхлоратов кобальта(II) и железа(II) прямой тем-

платной реакцией в ацетонитриле при комнатной температуре (схема 2). Оба комплекса выделены в индивидуальном виде и охарактеризованы при по-

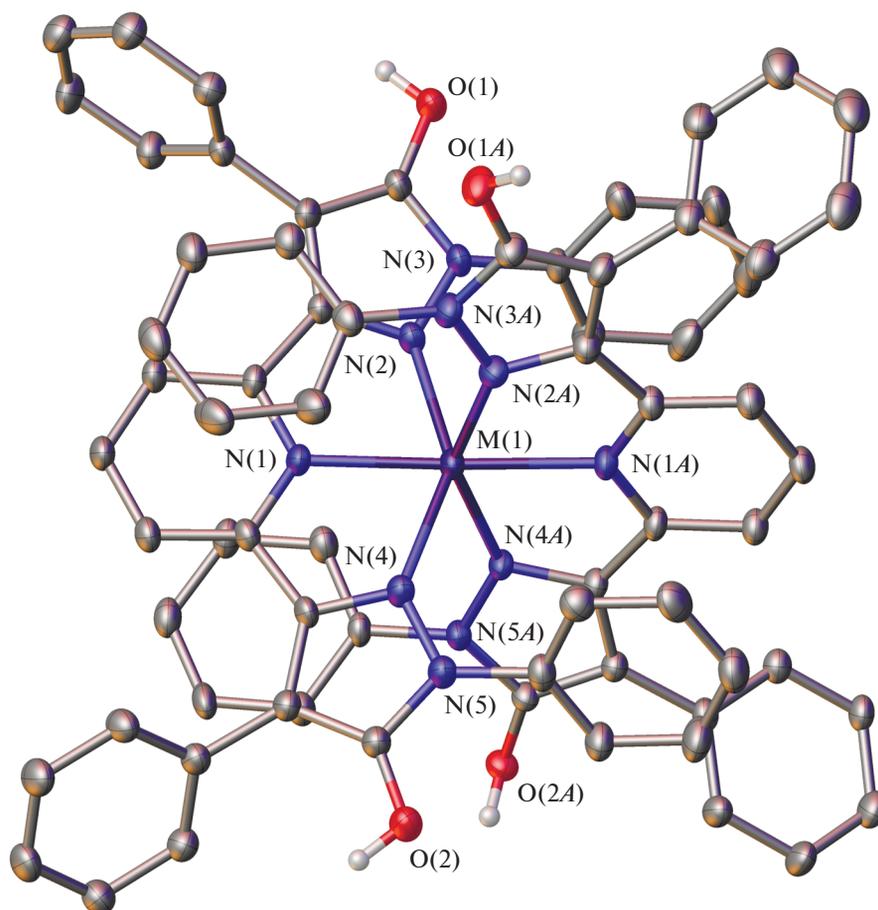


Рис. 1. Общий вид комплексов I ($M = \text{Co}$) и II ($M = \text{Fe}$) в кристаллах I \cdot 2.5ТГФ и II \cdot 3.75ТГФ \cdot 1.5 Et₂O в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний ($p = 50\%$). Перхлорат-анионы и разупорядоченные молекулы растворителя, а также атомы водорода, за исключением принадлежащих ОН-группам, не показаны.

мощи элементного анализа и спектроскопии ЯМР, а также РСА.

Подходящие для этих целей монокристаллы комплексов I и II (рис. 1) получены перекристаллизацией порошкообразных образцов из раствора в ТГФ в виде сольватов I \cdot 2.5ТГФ и II \cdot 3.75ТГФ \cdot 1.5Et₂O соответственно. Во втором случае в кристалле также содержатся 1.5 молекулы диэтилового эфира, приходящиеся на одну молекулу комплекса II, в результате диффузии паров Et₂O в его раствор в ТГФ (см. Экспериментальную часть).

Молекулы указанных растворителей, “захваченные” в процессе кристаллизации I \cdot 2.5ТГФ и II \cdot 3.75ТГФ \cdot 1.5 Et₂O, образуют водородные связи с тремя гидроксигруппами двух бис(пиразол-3-ил)пиридиновых лигандов L ($\text{O}\cdots\text{O}$ 2.556(10)–2.615(6) Å, угол ОНО 152(1)°–162(1)°), тогда как их четвертая гидроксигруппа участвует в водородном связывании с перхлорат-анионом ($\text{O}\cdots\text{O}$ 2.576(14)–2.720(17) Å, угол ОНО 126(1)°–158(1)°).

Два бис(пиразол-3-ил)пиридиновых лиганда координированы к иону переходного металла тремя атомами азота (КЧ 6) с расстояниями (табл. 2), типичными для ионов кобальта(II) и железа(II) в высокоспиновом состоянии (2.0–2.2 Å [7]). Последнее также следует из тригонально-призматического искажения координационного полиэдра MN_6 ($M = \text{Co}, \text{Fe}$) [47], который в случае низкоспинового иона переходного металла с d^7 -конфигурацией представляет собой октаэдр. В частности, значения угла $\text{N}(\text{Py})\text{MN}(\text{Py})$ и двугранного угла θ между среднеквадратичными плоскостями двух лигандов (рис. 2), равные 90° и 180° в случае идеального октаэдра, составляют 69.35(5)° и 177.8(2)° в кристалле I \cdot 2.5ТГФ и 70.66(4)° и 177.74(15)° в кристалле II \cdot 3.75ТГФ \cdot 1.5 Et₂O. Наблюдаемая тригонально-призматическая геометрия N(6)-окружения иона металла является следствием не только “жесткости” 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинового лиганда [47], но и наличием у него объемных фенильных заместителей в положении 1 пиразол-3-ильного цикла. Для сравнения аналогичные

Таблица 2. Основные геометрические параметры для сольватных комплексов I и II по данным РСА при 120 К*

Параметр	Значение	
	I · 2.5ТГФ	II · 3.75ТГФ · 1.5 Et ₂ O
M–N(Py), Å	2.079(5)/2.081(5)	2.158(3)/2.159(3)
M–N(Pz), Å	2.134(6)–2.178(6)	2.211(4)–2.207(4)
θ, град	69.35(5)	70.66(4)
N(Py)MN(Py), град	177.8(2)	177.74(15)
α, град	56.8(2)–67.50(18)	60.68(14)–66.45(15)
δ, град	51.8(2)–64.2(2)	61.76(15)–83.01(14)
S(ТР-6)	10.797	11.015
S(ОС-6)	4.832	6.123

* θ – двугранный угол между среднеквадратичными плоскостями 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридиновых лигандов, атомы N(Py) и N(Pz) соответствуют атомам азота пиридинового и пиразол-3-ильного фрагментов, α и δ – углам поворота фенильных заместителей в положениях 1 и 4 пиразол-3-ильного фрагмента относительно его плоскости. S(ТР-6) и S(ОС-6) – отклонений формы полиэдра MN₆ от идеальной тригональной призмы (ТР-6) и идеального октаэдра (ОС-6) соответственно.

значения углов N(Py)MN(Py) и θ для описанных ранее комплексов Co(II) [39] и Fe(II) [38] с N,N'-дифенилзамещенными бис(пиразол-3-ил)пиридинами лежали в диапазонах 67.5(3)°–68.3(3)° и 176.1(2)°–180° соответственно.

Подобное искажение координационного полиэдра MN₆, характерное для высокоспиновых комплексов металлов с би- и тридентатными лигандами [48], можно графически представить в виде так называемых “мер симметрии” (или continuous symmetry measures в англоязычной литературе [48]), описывающих его отклонения от идеального октаэдра (S(ОС-6)) и идеальной тригональной призмы (S(ТР-6)). Чем эти значения меньше, тем лучше форма координационного полиэдра описывается соответствующим многогранником. В случае исследуемых монокристаллов I · 2.5ТГФ и II · 3.75ТГФ · 1.5 Et₂O величины октаэдрической S(ОС-6) и тригонально-призматической S(ТР-6) “мер симметрии” (рис. 3), оцененные на основе рентгенодифракционных данных, составляют 4.832–6.123 и 10.797–11.015 (табл. 2), что указывает на заметное искажение координационного полиэдра MN₆ в сторону тригональной призмы. Они попадают в диапазон “мер симметрии” S(ОС-6) и S(ТР-6), характерных для высокоспиновых комплексов Co(II) [39] и Fe(II) [38] с N,N'-дифенилзамещенными бис(пиразол-3-ил)пиридинами. Углы поворота фенильных групп в положении 1 пиразол-3-ильного цикла

в I · 2.5ТГФ и II · 3.75ТГФ · 1.5 Et₂O, составляющие 56.8(2)°–67.50(18)°, также мало отличаются от соответствующих значений (42.7(2)°–66.4(2)°) в упомянутых комплексах Co(II) [39] и Fe(II) [38]. Интересно отметить, что фенильные заместители в положении 4 пиразол-3-ильного цикла в I · 2.5ТГФ и II · 3.75ТГФ · 1.5 Et₂O оказываются развернутыми относительно плоскости этого цикла в той же мере или даже сильнее (табл. 2), что мо-

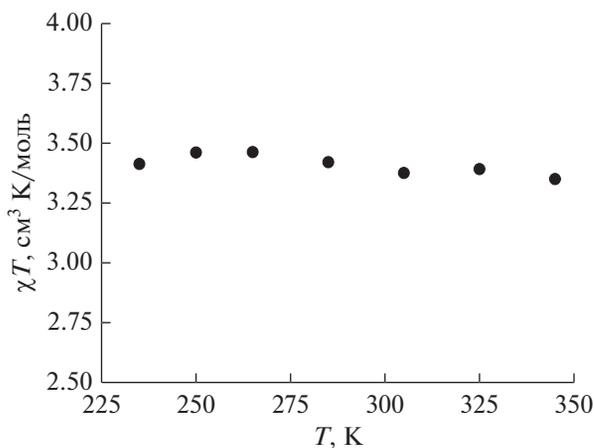


Рис. 2. Температурная зависимость магнитной восприимчивости комплекса II в растворе дейтероацетонитрила по данным спектроскопии ЯМР (метод Эванса).

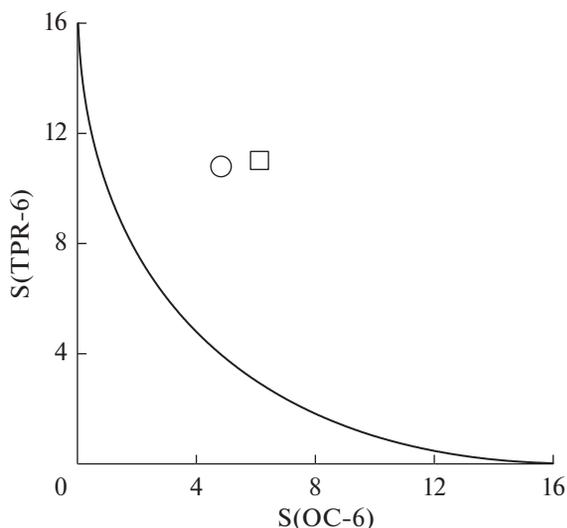


Рис. 3. Графическое представление “мер симметрии” $S(\text{TP-6})$ и $S(\text{OC-6})$ — отклонений формы полиэдра MN_6 в кристаллах $\text{I} \cdot 2.5\text{TGF}$ (○) и $\text{II} \cdot 3.75\text{TGF} \cdot 1.5 \text{Et}_2\text{O}$ (□) от идеальной тригональной призмы (TP-6) и идеального октаэдра (OC-6) соответственно. Черная линия представляет собой путь наименьшего искажения геометрии полиэдра при переходе между указанными многогранниками.

жет быть связано со стерическим влиянием близко расположенного пиридинового фрагмента лиганда L.

Таким образом, данные РСА однозначно указывают на то, что ионы кобальта(II) и железа(II) в полученных сольватных комплексах $\text{I} \cdot 2.5\text{TGF}$ и $\text{II} \cdot 3.75\text{TGF} \cdot 1.5 \text{Et}_2\text{O}$, отличающихся заметным тригонально-призматическим искажением (псевдо)октаэдрического координационного окружения иона переходного металла, находятся в высокоспиновом состоянии при 120 К.

Тогда как ион кобальта(II) в (псевдо)октаэдрическом окружении двух 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридиновых лигандов находится в высокоспиновом состоянии [49, 50] из-за образуемого ими поля лигандов, отсутствие температурно-индуцированного перехода в растворе полученного комплекса Fe(II) подтверждается данными метода Эванса [33]. Этот метод, основанный на использовании широкодоступной спектроскопии ЯМР, является одним из наиболее распространенных подходов, позволяющих измерить магнитную восприимчивость раствора и тем самым напрямую определить спиновое состояние иона металла. Суть его состоит в том, что при добавлении к раствору парамагнитного соединения, такого как комплекс Co(II) или Fe(II) в высокоспиновом состоянии, изменяется магнитная восприимчивость всего раствора. Это приводит к изменению химических сдвигов ядер в спектрах ЯМР, которое можно количественно оценить при

одновременной регистрации спектров ЯМР для раствора стандартного диамагнитного соединения, например тетраметилсилана (ТМС), в присутствии парамагнитного комплекса и в отсутствие оно. Для этого в ампулу для регистрации спектров ЯМР, содержащую раствор ТМС и соответствующего комплекса в известной концентрации в дейтерированном растворителе, помещают специальную коаксиальную вставку, содержащую раствор ТМС в том же растворителе. В итоговом спектре ЯМР ^1H присутствуют два сигнала от протонов ТМС: один — от его чистого раствора в коаксиальной вставке, второй — от его раствора с добавкой парамагнитного комплекса в ампуле для ЯМР. Наблюдаемая разница в значениях химического сдвига протонов ТМС в двух растворах позволяет рассчитать магнитную восприимчивость исследуемого парамагнитного соединения (см. Экспериментальную часть) и тем самым однозначно установить спиновое состояние иона металла при определенной температуре или же в диапазоне температур в выбранном растворителе.

В качестве такого растворителя для измерения магнитной восприимчивости бис(пиразол-3-ил)пиридинового комплекса II мы использовали дейтероацетонитрил, поскольку растворение в нем не приводило к образованию осадка даже при охлаждении полученного раствора до 235 К. Последнее является необходимым условием надежного определения спинового состояния иона металла при помощи метода Эванса, так как в противном случае возможно изменение концентрации парамагнитного соединения, входящей в уравнение для расчета магнитной восприимчивости.

Согласно полученным данным, для комплекса II (рис. 2) значение χT в дейтероацетонитриле при 235–345 К составляет $3.4 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ К}$ во всем диапазоне температур, что однозначно указывает на высокоспиновое состояние иона железа(II) ($S=2$). Это, в свою очередь, свидетельствует о “внутримолекулярной” природе отсутствия температурно-индуцированного спинового перехода в комплексах с лигандом L, которую в случае комплекса Fe(II) можно связать с наличием в нем фенольных заместителей в положении 1 пиразол-3-ильного кольца [38]. Комплекс Co(II) существует только в высокоспиновом состоянии в (псевдо)октаэдрическом окружении двух 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридиновых лигандов, поле которых не позволяет иону кобальта(II) переходить в низкоспиновое состояние под действием температуры [49, 50].

Таким образом, мы получили и охарактеризовали новые комплексы Co(II) и Fe(II) с первым представителем ряда 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинов, содержащим заместители одновременно в положениях 1 и 4 пиразол-3-ильного кольца. Полученные для них низкотемпературные рентгено-

дифракционные данные, в первую очередь, длины связей М–N и тригонально-призматическое искажение координационного полиэдра MN_6 , однозначно указывают на то, что ионы кобальта(II) и железа(II) в кристаллах $I \cdot 2.5TG\Phi$ и $II \cdot 3.75TG\Phi \cdot 1.5 Et_2O$ 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 растворе также подтверждается данными спектроскопии ЯМР (метода Эванса) для комплекса Fe(II) в диапазоне 235–345 К. Таким образом, предложенная модификация лиганда введением дополнительного фенильного заместителя в положение 4 пиразол-3-ильных колец при наличии в положении 1 объемных фенильных групп не оказывает влияния на спиновое состояние ионов кобальта(II) и железа(II) в соответствующих комплексах, которые остаются высокоспиновыми в кристаллическом состоянии и в растворе.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Рентгенодифракционные исследования комплексов металлов проведены при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 17-13-01456).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Halcrow M.A. // *Coord. Chem. Rev.* 2005. V. 249. № 24. P. 2880.
- Christenson D.L., Tokar C.J., Tolman W.B. // *Organometallics*. 1995. V. 14. № 5. P. 2148.
- Fung W.-H., Cheng W.-C., Yu W.-Y. et al. // *Chem. Commun.* 1995. № 19. P. 2007.
- Zikode M., Ojwach S.O., Akerman M.P. // *J. Mol. Catal. A*. 2016. V. 413. P. 24.
- Hopa C., Yildirim H., Kara H. et al. // *Spectrochim. Acta. A*. 2014. V. 121. P. 282.
- Halcrow M.A. // *Crystals*. 2016. V. 6. № 5. P. 58.
- 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.
- 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. Mat. Chem. C*. 2015. V. 3. № 30. P. 7775.
- Molnár G., Rat S., Salmon L. et al. // *Adv. Mater.* 2017. V. 30. № 5. P. 1703862.
- Senthil Kumar K., Ruben M. // *Coord. Chem. Rev.* 2017. V. 346. P. 176.
- Judge J.S., Baker W. // *Inorg. Chim. Acta*. 1967. V. 1. P. 68.
- Harris C., Lockyer T., Martin R. et al. // *Austr. J. Chem.* 1969. V. 22. № 10. P. 2105.
- Novikov V.V., Ananyev I.V., Pavlov A.A. et al. // *J. Phys. Chem. Letts.* 2014. V. 5. № 3. P. 496.
- Bartual-Murgui C., Codina C., Roubeau O., Aromí G. // *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.
- Kershaw Cook L.J., Kulmaczewski R., Mohammed R. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016. V. 55. № 13. P. 4327.
- Pavlov A.A., Aleshin D.Y., Nikovskiy I.A. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 2019. № 23. P. 2819.
- Phan H., Hrudka J.J., Igbayeva D. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. V. 139. № 18. P. 6437.
- Rodríguez-Jiménez S., Yang M., Stewart I. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. V. 139. № 50. P. 18392.
- Kimura A., Ishida T. // *ACS Omega*. 2018. V. 3. № 6. P. 6737.
- Kershaw Cook L.J., Kulmaczewski R., Mohammed R. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016. V. 55. № 13. P. 4327.
- Elhaik J., Evans D.J., Kilner C.A., Halcrow M.A. // *Dalton Trans.* 2005. № 9. P. 1693.
- McPherson J.N., Elton T.E., Colbran S.B. // *Inorg. Chem.* 2018. V. 57. № 19. P. 12312.
- Santoro A., Kershaw Cook L.J., Kulmaczewski R. et al. // *Inorg. Chem.* 2015. V. 54. № 2. P. 682.
- Nakano K., Suemura N., Yoneda K. et al. // *Dalton Trans.* 2005. № 4. P. 740.
- Kitchen J.A., Olguín J., Kulmaczewski R. et al. // *Inorg. Chem.* 2013. V. 52. № 19. P. 11185.
- Hoselton M.A., Wilson L.J., Drago R.S. // *J. Am. Chem. Soc.* 1975. V. 97. № 7. P. 1722.
- Hamon P., Thepot J.Y., Le Floch M. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008. V. 47. P. 8687.
- Halcrow M.A. // *Coord. Chem. Rev.* 2009. V. 253. № 21. P. 2493.
- Evans D.F. // *J. Chem. Soc. (Resumed)*. 1959. P. 2003.
- Scudder M.L., Craig D.C., Goodwin H.A. // *CrystEngComm*. 2005. V. 7. № 107. P. 642.
- Clemente-León M., Coronado E., Giménez-López M.C., Romero F.M. // *Inorg. Chem.* 2007. V. 46. № 26. P. 11266.
- Coronado E., Gimenez-Lopez M.C., Gimenez-Saiz C., Romero F.M. // *CrystEngComm*. 2009. V. 11. № 10. P. 2198.
- Jornet-Molla V., Gimenez-Saiz C., Romero F.M. // *Crystals*. 2018. V. 8. P. 439.
- Nelyubina Y.V., Polezhaev A.V., Pavlov A.A. et al. // *Magnetochemistry*. 2018. V. 4. № 4. P. 46.
- Павлов А.А., Белов А.С., Савкина С.А. и др. // *Коорд. химия*. 2018. V. 44. P. 236 (Pavlov A.A., Belov A.S., Savkina S.A. et al. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2018. V. 44.

- P. 489.
<https://doi.org/10.1134/S1070328418080067>
40. Jackson M.T., Spiegel M., Farmer P.J. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 473. P. 180.
41. Jackson M.T., Spiegel M., Farmer P.J. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 473. P. 180.
42. Hynes M.J., O'Shea M.T. // Dalton Trans. 1983. № 2. P. 331.
43. Polezhaev A.V., Chen C.-H., Kinne A.S. et al. // Inorg. Chem. 2017. V. 56. № 16. P. 9505.
44. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2008. V. 64. P. 112.
45. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339.
46. Bain G.A., Berry J.F. // J. Chem. Educ. 2008. V. 85. № 4. P. 532.
47. Alvarez S. // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. № 22. P. 6795.
48. Alvarez S. // Chem. Rev. 2015. V. 115. P. 13447.
49. Holland J.M., Kilner C.A., Thornton-Pett M., Halcrow M.A. // Polyhedron. 2001. V. 20. № 22. P. 2829.
50. Cook L., Halcrow M.A. // Magnetochemistry. 2015. V. 1. P. 3.