

Авторы поздравляют академика И.Л. Еременко с 70-летним юбилеем

СИНТЕЗ И СПИНОВОЕ СОСТОЯНИЕ КОМПЛЕКСА ЖЕЛЕЗА(II) С N,N'-ДИЗАМЕЩЕННЫМ 2,6-БИС(ПИРАЗОЛ-3-ИЛ)ПИРИДИНОВЫМ ЛИГАНДОМ

© 2020 г. И. А. Никовский¹, А. В. Полежаев^{1,2}, Д. Ю. Алешин^{1,3},
Е. К. Мельникова^{1,4}, 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 07.12.19 г.

После доработки 27.01.2020 г.

Принята к публикации 31.01.2020 г.

При взаимодействии нового тридентатного лиганда 2,6-бис(5-трет-бутил-1-(2,6-дифторфенил)-1H-пиразол-3-ил)пиридина (L) с солью двухвалентного железа получен комплекс железа(II) $[\text{Fe}(\text{L})_2](\text{BF}_4)_2$ (I), выделенный в индивидуальном виде и охарактеризованный при помощи элементного анализа, спектроскопии ЯМР и рентгеновской дифракции. Согласно данным рентгеноструктурного анализа и метода Эванса, позволяющего из спектров ЯМР определять спиновое состояние парамагнитных соединений в растворе, ион железа(II) в комплексе I находится в высокоспиновом состоянии ($S = 2$ для Fe(II)) и не претерпевает температурно-индуцированного спинового перехода в диапазоне 120–345 К.

Ключевые слова: бис(пиразолил)пиридины, комплексы кобальта, метод Эванса, рентгеноструктурный анализ, спиновое состояние, спектроскопия ЯМР

DOI: 10.31857/S0132344X20060079

Некоторые комплексы переходных металлов могут существовать в двух спиновых состояниях и переключаться между ними при приложении подходящего внешнего воздействия [1], такого как изменение температуры, давления, облучение светом или приложение магнитного поля. Подобный спиновый переход приводит к изменению различных физических свойств, включая магнитный момент [1], цвет [2], диэлектрическую проницаемость [3] и электрическое сопротивление [4]. Это делает возможным создание на основе соответствующих комплексов переходных металлов различных молекулярных устройств и материалов, включая дисплеи, цвет которых переключается с помощью точечного нагрева и охлаждения [5], пленки в электролюминесцентных устройствах, в которых излучение света гасится за счет изменения его электрического сопротивления [6] и т.п.

Среди огромного многообразия молекулярных соединений, способных претерпевать спино-

вый переход при воздействии на них, в первую очередь, температуры [1], чаще всего такая способность встречается у комплексов железа(II) с ионом металла в (псевдо)октаэдрическом координационном окружении азотсодержащих гетероциклических лигандов [1]. Введение в соответствующие лиганды различных по природе заместителей, обеспечивающих необходимое для спинового перехода поле лигандов и способных к образованию прочных межмолекулярных взаимодействий (водородных связей, стекинг-взаимодействий и т.п.), которые обуславливают резкий спиновый переход с гистерезисом в кристаллическом образце [1], и систематический анализ влияния таких модификаций лиганда на спиновое состояние иона металла [7–16] лежат в основе направленного “молекулярного” дизайна [17] комплексов металлов с заданными параметрами спинового перехода.

2,6-Бис(пиразол-1-ил)пиридины [18] и изомерные им 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридины [19] — одни

из самых популярных классов лигандов для указанной цели [17] благодаря широчайшим возможностям их химической функционализации [19] (схема 1). Это, в частности, позволило обнаружить зависимость спинового состояния иона железа(II) в комплексах металлов с 2,6-*бис*(пиразол-1-ил)пири-

динами, содержащими заместители в различных положениях пиридинового и пиразол-1-ильного фрагментов, от стерических [17] и электронных [10] характеристик таких заместителей, что дает контроль над протеканием спинового перехода и его параметрами, в первую очередь температурой.

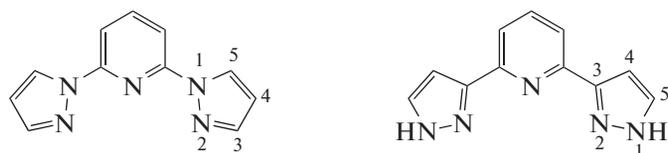
2,6-*Бис*(пиразол-1-ил)пиридин2,6-*Бис*(пиразол-3-ил)пиридин

Схема 1.

К сожалению, для комплексов с изомерными 2,6-*бис*(пиразол-3-ил)пиридинами подобных корреляций обнаружить до сих пор не удалось [17] из-за образуемых ими водородных связей N—H...X с противоионами или молекулами растворителя (схема 1), которые непредсказуемым образом влияют на спиновое состояние иона металла [20–24]. Единственным решением проблемы является поиск подходящего заместителя, введение которого в положение 1 пиразол-3-ильного кольца не помешает протеканию спинового перехода, что наблюдается для всех известных на настоящий момент комплексов железа(II) с 2,6-*бис*(пиразол-3-ил)пиридиновыми, 2,6-*бис*(пиразол-1-ил)пиридиновыми и другими тридентатными азотсодержащими лигандами [17] из-за стабилизации высокоспинового состояния иона металла объемными заместителями вблизи координирующих атомов азота.

Ранее в нашей лаборатории была получена серия *бис*(пиразол-3-ил)пиридиновых комплексов

железа(II) с замещенными фенильными группами в положении 1 пиразол-3-ильного кольца, которые благодаря стерическому влиянию заместителей в *орто*-положении фенильных групп позволяют наблюдать температурно-индуцированный спиновый переход [25] при выборе в качестве соответствующих заместителей алкильных групп и атомов галогенов за исключением фтора. Для потенциального появления спинового перехода в этом случае в настоящей работе мы синтезировали новый 2,6-*бис*(пиразол-3-ил)пиридиновый лиганд, содержащий в положении 1 пиразол-3-ильного кольца дифторфенильную группу, а в положении 5 — электронодонорную и объемную *трет*-бутильную группу (схема 2). Аналогичная модификация положения 4 пиразол-1-ильного кольца 2,6-*бис*(пиразол-3-ил)пиридина ранее приводила к стабилизации низкоспинового состояния иона железа(II) в соответствующих комплексах [10, 17].

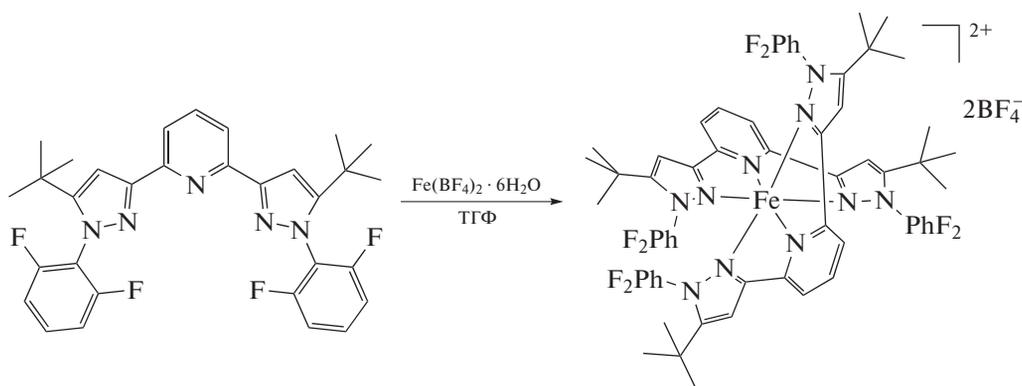


Схема 2.

Введение стерически затрудненных заместителей одновременно в положениях 1 и 5 пиразол-3-ильного кольца 2,6-*бис*(пиразол-3-ил)пиридиновых

лигандов ранее не проводилось в связи возможностью образования смеси региоизомеров (схема 3) при стандартном синтетическом подходе [26].

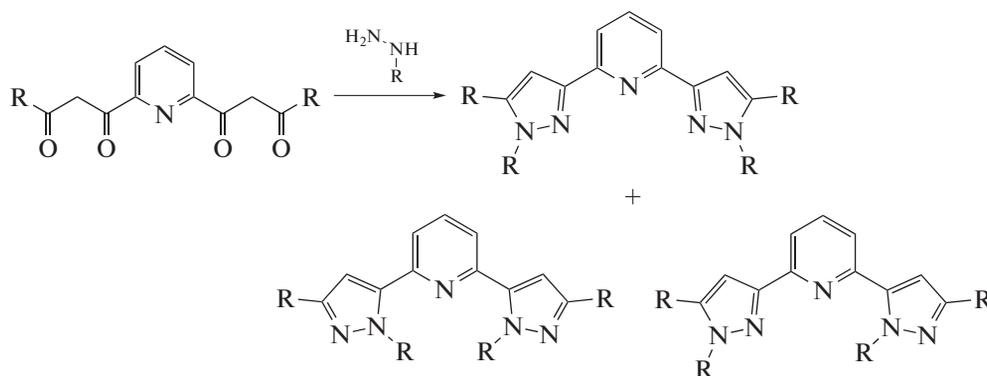


Схема 3.

В настоящей работе мы получили необходимое 5-*трет*-бутил-1-фенилзамещенное производное 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридина – 2,6-бис(5-*трет*-бутил-1-(2,6-дифторфенил)-1*H*-пиразол-3-ил)пиридин (L) – и его комплекс [Fe(L)₂](BF₄)₂ (I) с высокими выходами. Спиновое состояние иона железа(II) при наличии в N,N'-дизамещенном лиганде *трет*-бутильной группы в положении 5 пиразол-3-ильного кольца установлено по данным РСА монокристалла при 120 К. Возможность протекания спинового перехода в растворе комплекса I под действием температуры изучена с помощью стандартного для этих целей метода Эванса [27], основанного на много-температурной спектроскопии ЯМР.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции, связанные с синтезом бис(пиразол-3-ил)пиридинового лиганда и его комплекса, выполняли на воздухе с использованием коммерчески доступных органических растворителей, перенесенных в атмосфере аргона. Гексагидраттетрафторборат железа Fe(BF₄)₂ · 6H₂O (Sigma-Aldrich) использовали без дополнительной очистки. Этерификацию пиридин-2,6-дикарбоновой кислоты (Acros) этиловым спиртом проводили по методике [28] в присутствии серной кислоты. Анализ на углерод, азот и водород проводили на микроанализаторе CarloErba, модель 1106.

Синтез 1,1'-(пиридин-2,6-диил)бис(4,4-диметилпентан-1,3-диона). Раствор диэтилового эфира пиридин-2,6-дикарбоновой кислоты (2.80 г, 12.5 ммоль) в сухом ТГФ смешивали с NaN (1.22 г, 30.5 ммоль, 50%-ная суспензия в минеральном масле). К полученной суспензии по каплям добавляли *трет*-бутилметилкетон (3.40 мл, 27.5 ммоль). Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 4 ч, упаривали, твердый осадок промывали диэтиловым эфиром (2 × 30 мл), высушивали в вакууме, диспергировали в воде и доводили рН полученной суспензии до 5 добавлением 1 М соляной кислоты. Темно-желтый осадок от-

фильтровывали и высушивали в вакууме, затем растворяли в небольшом количестве горячего этанола и оставляли на 12 ч при –20°С. Образовавшиеся желтые кристаллы отделяли фильтрованием и высушивали в вакууме. Выход 2.87 г (69%).

NMR ¹H (CDCl₃; 400 МГц; δ, м.д.): 16.12, 15.89 (с., ОН), 8.26–8.17 (м., *m*-Py–H, 2H), 8.01–7.96 (м., *p*-Py–H, 1H), 7.21, 6.91 и 4.51 (с., СН и СН₂), 1.29, 1.27 и 1.25 (с., ^tBu, 18H). NMR ¹³C (100 МГц; CDCl₃; смесь кето- и енольной форм; δ, м.д.): 210.4, 204.6 и 203.0 (СН), 196.5 и 182.5 (СН–СОН), 181.0, 152.5, 152.1 и 152.0 (*o*-Py), 138.4 (*p*-Py), 125.6, 124.3 и 124.1 (*m*-Py), 92.9 и 92.8 (СН), 46.4 (СН₂), 45.1, 40.4 и 40.0 (^tBu), 27.4 и 26.7 (^tBu).

Найдено, %:	С 68.79;	Н 7.66;	Н 4.18.
Для C ₁₉ H ₂₅ NO ₄			
вычислено, %:	С 68.86;	Н 7.60;	Н 4.23.

Синтез 2,6-дифторфенилгидразина. 2,6-Дифторанилин (3.87 г, 30.0 ммоль) добавляли к 25 мл HCl (38%-ный водный раствор). К полученной суспензии, предварительно охлажденной до –10°С, по каплям прибавляли раствор нитрита натрия (2.17 г, 31.5 ммоль) в 5 мл воды, удерживая температуру ниже –5°С. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч при –10°С. Затем к смеси по каплям добавляли раствор SnCl₂ · 2H₂O (16.85 г, 75 ммоль) в 30 мл концентрированной соляной кислоты при –5°С. Полученную суспензию перемешивали при комнатной температуре в течение 1 ч, осадок отфильтровывали и промывали 100 мл хлористого метилена. Образовавшийся желтый порошок высушивали в вакууме. Продукт реакции хранили в виде соли, которую переводили в форму свободного основания с помощью 1 М раствора гидроксида натрия в воде сразу перед использованием. Выход 3.30 г (61%).

NMR ¹H (CDCl₃; 300 МГц; δ, м.д.): 6.78–6.68 (м., 3H, *m*-Ph и *p*-Ph), 5.30 (уш.с., 1H, NH), 3.93 (уш.с., 2H, NH₂). NMR ¹³C (DMSO-d₆; 101 МГц; δ,

м.д.): 153.73 (к., $^1J_{C,F} = 242,4$ Гц, $^3J_{C,F} = 6,6$ Гц, 2-Ph), 128.52 (т., $^2J_{C,F} = 12,7$ Гц, 1-Ph), 120.46 (т., $^4J_{C,F} = 7,2$ Гц, 4-Ph), 111.58 (к., $^2J_{C,F} = 15,9$ Гц, $^4J_{C,F} = 7,1$ Гц, 3-Ph).

Найдено, %: C 50.11; H 4.23; N 19.39.

Для $C_6H_6N_2F_2$

вычислено, %: C 50.00; H 4.20; N 19.44.

Синтез 2,6-бис(5-трет-бутил-1-(2,6-дифторфенил)-1H-пиразол-3-ил)пиридина (L). Диэтил 1,1'-(пиридин-2,6-диил)бис(4,4-диметилпентан-1,3-дион) (1 г, 3.02 ммоль) и 2,6-дифторфенилгидразин (1 г, 6.94 ммоль) растворяли в 10 мл ледяной уксусной кислоты и кипятили с обратным холодильником в течение 8 ч. Реакционную смесь охлаждали добавлением 50 мл измельченного льда. Белый осадок отфильтровывали, промывали водой и высушивали в вакууме. Для очистки полученный продукт растворяли в горячем этилацетате и добавляли гексан до появления осадка. Затем смесь выдерживали 12 ч при температуре -10°C . Образовавшиеся белые кристаллы отфильтровывали и высушивали в вакууме. Выход 546 мг (33%).

NMR ^1H (CDCl_3 ; 400 МГц; δ , м.д.): 1.28 (с., 18H, ^tBu), 7.06–7.09 (м., 6H, $m\text{-Ph-H} + \text{Pyraz-CH}$), 7.44–7.51 (м., 2H, $p\text{-Ph-H}$), 7.70 (т., $^3J_{H,H} = 7,7$ Гц, 1H, Py), 7.90 (д., $^3J_{H,H} = 7,7$ Гц, 2H, Py).

NMR ^{13}C (DMSO-d_6 ; 101 МГц; δ , м.д.): 159.52 (к., $^1J_{C,F} = 254,92$ Гц, $^4J_{C,F} = 3,3$ Гц, 2-Ph), 156.06 (с., 5-Pyraz), 152.75 (с., 2-Py), 151.53 (с., 3-Pyraz), 136.99 (с., 4-Py), 131.28 (т., $^3J_{C,F} = 9,9$ Гц, 4-Ph), 119.39 (с., 3-Py), 112.16–112.21 (м., 1-Ph), 111.98–112.02 (м., 3-Ph), 103.49 (с., 4-Pyraz), 29.54 (с., 18H, ^tBu). NMR ^{19}F (DMSO-d_6 ; 376 МГц; δ , м.д.): -115.59 (с., 4F, PhF_2).

Найдено, %: C 68.21; H 5.41; N 12.93.

Для $C_{31}H_{29}N_5F_4$

вычислено, %: C 67.99; H 5.34; N 12.79.

Синтез комплекса I. Навески $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.0337 г, 0.1 ммоль) и L (0.109 г, 0.2 ммоль) перемешивали в ТГФ в течение 3 ч. Для очистки полученный раствор концентрировали и прикапывали гексан до появления осадка. Смесь выдерживали в течение 12 ч при температуре -10°C . Осадок отфильтровывали и высушивали в вакууме. Выход 226 мг (86%).

NMR ^1H (CD_3CN ; 600 МГц; δ , м.д.): 0.61 (уш.с., 36H, ^tBu), 9.47 (уш.с., 8H, $m\text{-Ph-H}$), 13.24 (уш.с., 4H, $p\text{-Ph-H}$), 24.15 (уш.с., 2H, $p\text{-Py-H}$),

54.78 (уш.с., 4H, Pyraz-CH), 63.03 (уш.с., 4H, $m\text{-Py-H}$).

Найдено, %: C 56.02; H 4.31; N 10.64.

Для $C_{62}H_{58}B_2N_{10}F_{16}\text{Fe}$

Вычислено, %: C 56.22; H 4.41; N 10.57.

Спектры ЯМР ^1H , ^{19}F и ^{13}C регистрировали в DMCO-d_6 , CDCl_3 и CD_3CN на спектрометрах Bruker Avance 300, 400 и 600 (с рабочими частотами для протонов 300.15, 400 и 600.22 МГц соответственно). Значения химических сдвигов в спектрах определяли относительно остаточного сигнала растворителя (^1H 7.26, ^{13}C 77.16 м.д. для CDCl_3 ; ^1H 2.5, ^{13}C 39.52 м.д. для DMCO-d_6 ; ^1H 1.94 м.д. для CD_3CN). Спектры регистрировали с использованием следующих параметров. Для ЯМР ^1H – диапазон спектра 1000 м.д., время регистрации 0.1 с, длительность релаксационной задержки 0.1 с, длительность импульса 6.5 мкс, количество накоплений 1024; для ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ – диапазон спектра 3000 м.д., время регистрации 0.1 с, длительность релаксационной задержки 0.1 с, длительность импульса 9 мкс, количество накоплений более 32 тысяч. Полученные спады свободной индукции в случае необходимости повышения соотношения сигнал/шум обрабатывали при помощи экспоненциального взвешивания с коэффициентом до 3 и 50 Гц в случае спектров ЯМР на ядрах ^1H и ^{13}C соответственно.

РСА. Монокристаллы комплекса I, полученные медленным испарением на воздухе из его раствора в ТГФ, проводили на дифрактометре Bruker APEX 2 CCD (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор, ω -сканирование). Структура расшифрована с использованием программы ShelXT [29] и уточнена в полноматричном МНК с помощью программы Olex2 [30] в анизотропном приближении по F_{hkl}^2 . Положения атомов водорода рассчитаны геометрически, и они уточнены в изотропном приближении по модели наездника. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения представлены в табл. 1.

Структурные данные для комплекса I депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 1968406; <http://www.ccdc.cam.ac.uk/>).

Метод Эванса. Температурную зависимость магнитной восприимчивости комплекса железа(II) в растворе ацетонитрила оценивали с помощью метода Эванса [27] в интервале 235–345 К с использованием ампулы для ЯМР с коаксиальной вставкой. Внутреннюю (контрольную) трубку заполняли ацетонитрилом- d_3 с добавлением ~1% Me_4Si , внешняя трубка содержала раствор парамагнитного комплекса (~1–5 мг/см 3) в ацетонитриле- d_3 с той же концентрацией Me_4Si . Мо-

лярную магнитную восприимчивость (χ_M) рассчитывали по разнице между химическим сдвигом Me_4Si в чистом ацетонитриле- d_3 и его сдвигом в растворе комплекса ($\Delta\delta$, Гц) в ацетонитриле- d_3 с использованием следующего уравнения:

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

(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 [31]). Концентрацию c пересчитывали для каждой температуры в соответствии с изменением плотности растворителя (ρ): $c_T = m_{кр}/m_{р-р}$, где $m_{кр}$ – масса комплекса, $m_{р-р}$ – масса раствора.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для синтеза лиганда **L** исходный 1,1'-(пиридин-2,6-диил)бис(4,4-диметилпентан-1,3-дион) получали по методике [32] конденсацией Кляйзена между диэтил-2,6-пиридиндикарбоксилатом и пинаконом под действием гидрида натрия в растворе ТГФ. Конденсация полученного дикетона и 2,6-дифторфенилгидразина с последующей циклизацией в одну стадию в уксусной кислоте приводила к смеси региоизомеров с преобладанием требуемого бис(пирозол-3-ил)пиридина **L** (**L**¹ на схеме 4). Благодаря разной растворимости двух региоизомеров данный продукт легко выделяется в чистом виде перекристаллизацией смеси в этилацетат–гексан (соотношение 1 : 1). Интересно отметить, что при таком синтетическом

Таблица 1. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения для **I**

Параметр	Значение
M	1324.65
T , К	120
Сингония	Моноклинная
Пр. гр.	$P2_1/n$
Z	4
a , Å	16.062(3)
b , Å	21.690(5)
c , Å	17.244(4)
β , град	90.483(5)
V , Å ³	6007(2)
ρ (выч.), г см ⁻³	1.465
μ , см ⁻¹	3.51
$F(000)$	2720
$2\theta_{max}$, град	60
Число измеренных отражений	82175
Число независимых отражений (R_{int})	18365 (0.0769)
Число отражений с $I > 3\sigma(I)$	12297
Количество уточняемых параметров	851
GOOF	1.010
R_1, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0478, 0.1014
R_1, wR_2 (все данные)	0.0869, 0.1181
$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}, e \text{ Å}^{-3}$	0.398/–0.346

подходе практически не наблюдалось образования смешанного региоизомера (схема 3).

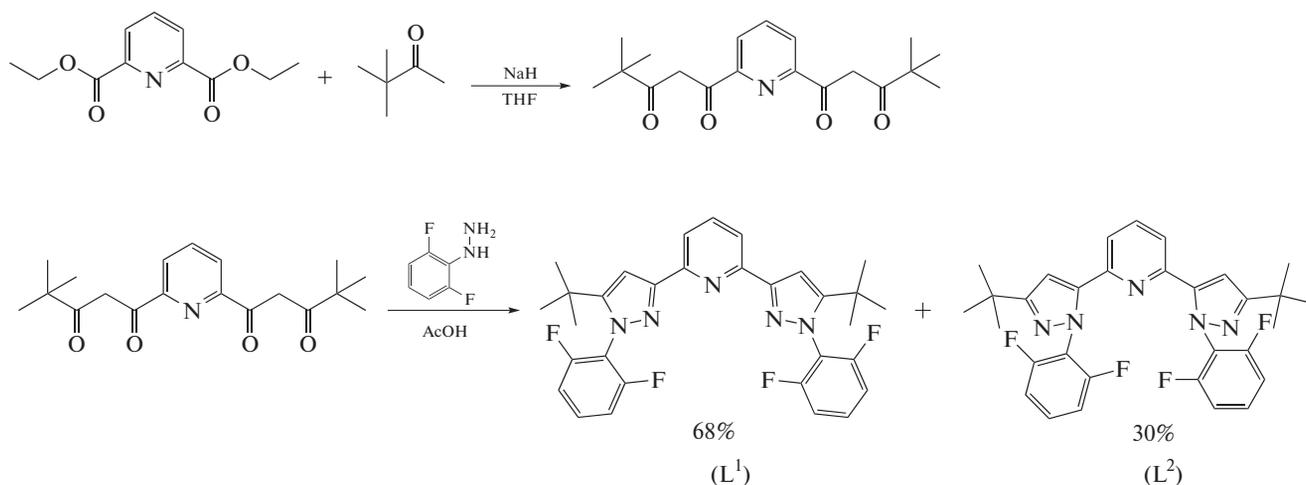


Схема 4.

Таблица 2. Основные геометрические параметры для комплекса I по данным РСА при 120 К*

Параметр	Значение
M–N(Py), Å	2.1507(14)/2.1527(15)
M–N(Pz), Å	2.1749(15)–2.2043(15)
θ , град	86.802(15)
N(Py)MN(Py), град	176.80(6)
α , град	85.56(7)–88.82(7)
S(TP-6)	10.780
S(OC-6)	5.460

* θ – двугранный угол между среднеквадратичными плоскостями 2,6-*bis*(пиразол-3-ил)пиридиновых лигандов, атомы N(Py) и N(Pz) соответствуют атомам азота пиридинового и пиразол-3-ильного фрагментов, α – углу поворота дифторфенильных заместителей относительно плоскости пиразол-3-ильного кольца. S(TP-6) и S(OC-6) – отклонения формы координационного полиэдра MN_6 от идеальной тригональной призмы (TP-6) и идеального октаэдра (OC-6) соответственно.

Для синтеза соответствующего комплекса железа(II) I проводили реакцию *bis*(пиразол-3-ил)пиридина L с гидратом тетрафторбората железа(II) в ТГФ при комнатной температуре (схема 3). Комплекс выделен в индивидуальном виде и охарактеризован методами элементного анализа, спектроскопии ЯМР, а также РСА.

Несмотря на наличие электронодонорного заместителя в положении 5 пиразол-3-ильного кольца в лиганде L, что в случае комплексов с изомерными *bis*(пиразол-3-ил)пиридинами приводило к стабилизации низкоспинового состояния иона железа(II), комплекс I в кристалле находится в высокоспиновом состоянии согласно рентгенодифракционным данным при 120 К. Об этом свидетельствуют расстояния Fe–N с атомами азота двух *bis*(пиразол-3-ил)пиридиновых лигандов (табл. 2), типичные для высокоспиновых комплексов железа(II) с азотсодержащими гетероциклами (2.0–2.2 Å [1]). Кроме того, координационный полиэдр (КП) FeN_6 , который в низкоспиновом состоянии представляет собой октаэдр, искажен в сторону тригональной призмы [33]. Соответствующие значения углов N(Py)MN(Py) и θ между среднеквадратичными плоскостями двух лигандов, равные 90° и 180° в случае идеального октаэдра, составляют 86.802(15)° и 176.80(6)°. Для сравнения аналогичные значения для описанных ранее комплексов железа(II) [34] с N,N'-дифенилзамещенными *bis*(пиразол-3-ил)пиридинами лежали в диапазонах 67.5(3)°–68.3(3)° и 176.1(2)°–180° соответственно.

Менее выраженное отклонение формы КП в комплексе I от октаэдрического, по-видимому, вызвано наличием у него объемных *орто*-дифторфенильных групп в положении 1 пиразол-3-ильного цикла, которые за счет стерических эф-

фектов *орто*-заместителей поворачиваются относительно плоскости последнего (рис. 1), стабилизируя (псевдо)октаэдрическую молекулярную геометрию комплекса I. Действительно, углы поворота *орто*-замещенных фенильных групп в нем составляют 85.56(7)°–88.82(7)°, что заметно превышает аналогичные значения (42.7(2)°–66.4(2)°) в комплексах железа(II) с N,N'-дифенилзамещенными *bis*(пиразол-3-ил)пиридиновыми лигандами [34].

Тем не менее это не приводит к отсутствию в комплексе I тригонально-призматического искажения КП, характерного для высокоспиновых комплексов железа(II) с би- и тридентатными лигандами [35]. Графически его можно представить в виде так называемых “мер симметрии” [35], описывающих отклонения формы КП FeN_6 от идеального октаэдра (S(OC-6)) и идеальной тригональной призмы (S(TP-6)). Чем эти значения меньше, тем лучше форма КП описывается соответствующим многогранником (рис. 2). В комплексе I величины октаэдрической S(OC-6) и тригонально-призматической S(TP-6) “мер симметрии”, оцененные на основе рентгенодифракционных данных с использованием программы Shape 2.1 [35], составляют 5.460 и 10.780 соответственно (табл. 2). Они попадают в диапазон “мер симметрии” S(OC-6) и S(TP-6) для высокоспиновых комплексов железа(II) [34] с N,N'-дифенилзамещенными *bis*(пиразол-3-ил)пиридинами, в которых координационное окружение иона металла заметно искажено в сторону тригональной призмы, что не позволяет ему переходить в низкоспиновое состояние [36].

Таким образом, данные РСА для комплекса I указывают на то, что в окружении двух *bis*(пиразол-3-ил)пиридиновых лигандов L с объемными дифторфенильными заместителями в положении 1 пиразол-3-ильного кольца [17] ион железа(II) находится в высокоспиновом состоянии в кристалле при 120 К.

В таком же спиновом состоянии комплекс I находится в диапазоне 235–345 К в растворе ацетонитрила, что однозначно подтверждается данными метода Эванса [27], основанного на использовании спектроскопии ЯМР. Указанный метод – самый доступный способ измерения χ_M раствора, из-за чего он активно применяется для поиска корреляций структура–свойство в отсутствие эффектов кристаллической упаковки, зачастую приводящих к блокированию иона металла в одном спиновом состоянии [36], и последующего направленного дизайна комплексов металлов с заданными параметрами спинового перехода [17]. Для измерения χ_M раствора, изменяющейся при добавлении к нему парамагнитного соединения, такого как комплекс железа(II) в высокоспиновом состоянии (см. Экспериментальную часть), в

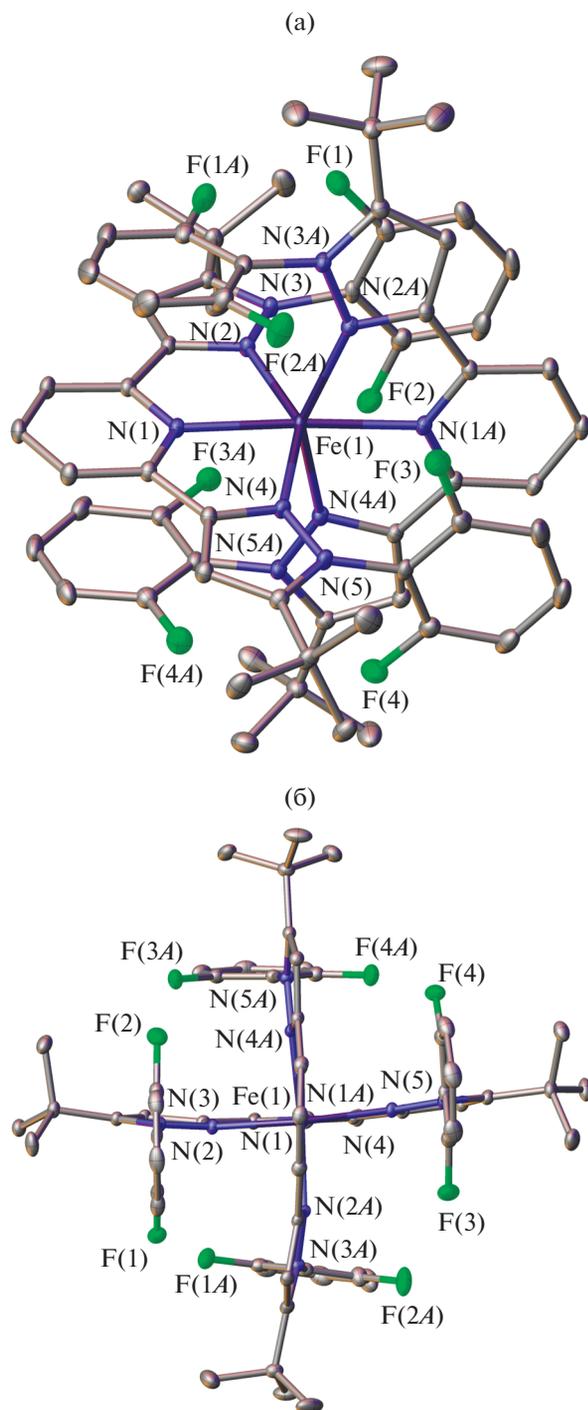


Рис. 1. Общий вид комплекса I (а) и его проекция в перпендикулярном направлении в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний (б) ($p = 50\%$). Тетрафторборат-анионы и атомы водорода не показаны, нумерация атомов приведена только для гетероатомов.

методе Эванса одновременно регистрируют спектры ЯМР для раствора стандартного соединения, обычно тетраметилсилана (ТМС), в присутствии парамагнитного комплекса и в отсутствии оно.

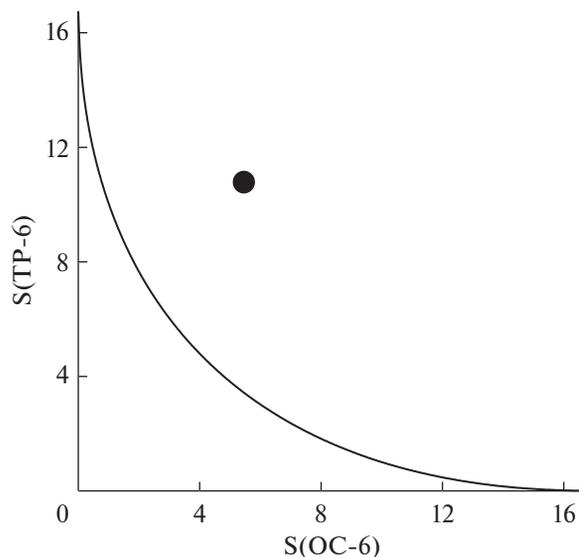


Рис. 2. Графическое представление “мер симметрии” $S(\text{TR-6})$ и $S(\text{OC-6})$, описывающих отклонение формы полиэдра FeN_6 в кристалле I (•) от идеальной тригональной призмы (TR-6) и идеального октаэдра (OC-6) соответственно. Черная линия представляет собой путь наименьшего искажения геометрии полиэдра при переходе между указанными многогранниками.

Для этого в стандартную ампулу, содержащую раствор соответствующего комплекса и ТМС в известной концентрации, помещают специальную коаксиальную вставку, содержащую раствор ТМС в том же растворителе, в котором при охлаждении не будет наблюдаться образования осадка, что является одним из ограничений метода Эванса. Разница в значениях химического сдвига ТМС в спектре ЯМР, зарегистрированном от этих двух растворов, позволяет рассчитать χ_M раствора исследуемого парамагнитного соединения и тем самым однозначно установить спиновое состояние иона металла при определенной температуре или же в диапазоне температур, доступных для выбранного растворителя.

Согласно полученным таким образом данным, значения χT для раствора комплекса I в ацетонитриле при изменении температуры в пределах 235–345 К (рис. 3) практически не отклоняются от $3.8 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ К}$, что однозначно подтверждает высокоспиновое состояние иона железа(II) ($S = 2$) во всем диапазоне температур. Наблюдаемая стабилизация высокоспинового состояния в растворе, в котором отсутствуют эффекты кристаллической упаковки, свидетельствует о “внутримолекулярной” природе данного явления, по всей видимости, вызванного наличием в лиганде объемных орто-замещенных фенильных групп вблизи координирующих атомов азота [17]. Это, в свою очередь, указывает на недостаточное электронное и стерическое влияние трет-бутильных за-

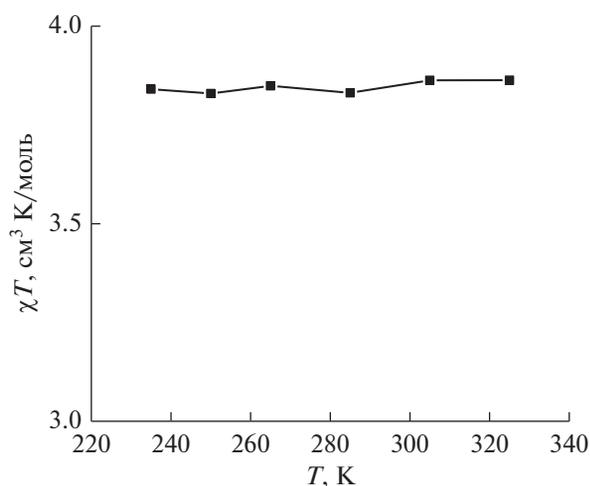


Рис. 3. Температурная зависимость магнитной восприимчивости комплекса I в растворе дейтероацетонитрила по данным спектроскопии ЯМР (метод Эванса).

местителей в положении 5 пиразол-3-ильного кольца, что в результате приводит к отсутствию температурно-индуцированного спинового перехода в комплексе I.

Таким образом, мы синтезировали и охарактеризовали новый комплекс железа(II) с N,N'-замещенным 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридиновым лигандом, содержащим объемные заместители одновременно в положениях 1 и 5 пиразол-3-ильного кольца. Полученные для него низкотемпературные рентгенодифракционные данные, в первую очередь длины связей M–N и тригонально-призматическое искажение координационного полиэдра иона железа(II), однозначно указывают на то, что он находится в высокоспиновом состоянии ($S = 2$) в кристалле даже при 120 К. Отсутствие температурно-индуцируемого спинового перехода в растворе в диапазоне 235–345 К подтверждается данными спектроскопии ЯМР (метода Эванса). Таким образом, введение электронодонорного и стерически затрудненного заместителя (*трет*-бутильной группы) в положении 5 пиразол-3-ильного кольца 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридина при наличии в нем объемного N-заместителя не оказывает влияния на спиновое состояние иона железа(II) в соответствующем комплексе, который остается высокоспиновым и в кристаллическом состоянии, и в растворе ацетонитрила.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

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

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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Spin-Crossover Materials: Properties and Applications / Ed. Halcrow M.A. John Wiley & Sons, Ltd., 2013.
2. König E. // Progress in Inorganic Chemistry, 2007. P. 527.
3. Bousseksou A., Molnár G., Demont P., Menegotto J. // J. Mat. Chem. 2003. V. 13. № 9. P. 2069.
4. Matsuda M., Tajima H. // Chem. Lett. 2007. V. 36. № 6. P. 700.
5. Kahn O., Martinez C. J. // Science. 1998. V. 279. № 5347. P. 44.
6. Matsuda M., Isozaki H., Tajima H. // Thin Solid Films. 2008. V. 517. № 4. P. 1465.
7. Phan H., Hrudka J.J., Iqimbayeva D. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2017. V. 139. № 18. P. 6437.
8. Rodríguez-Jiménez S., Yang M., Stewart I. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2017. V. 139. № 50. P. 18392.
9. Kimura A., Ishida T. // ACS Omega. 2018. V. 3. № 6. P. 6737.
10. Kershaw Cook L.J., Kulmaczewski R., Mohammed R. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2016. V. 55. № 13. P. 4327.
11. Elhaik J., Evans D.J., Kilner C.A., Halcrow M.A. // Dalton Trans. 2005. № 9. P. 1693.
12. McPherson J.N., Elton T.E., Colbran S.B. // Inorg. Chem. 2018. V. 57. № 19. P. 12312.
13. Santoro A., Kershaw Cook L.J., Kulmaczewski R. et al. // Inorg. Chem. 2015. V. 54. № 2. P. 682.
14. Nakano K., Suemura N., Yoneda K. et al. // Dalton Trans. 2005. № 4. P. 740.
15. Kitchen J.A., Olgún J., Kulmaczewski R. et al. // Inorg. Chem. 2013. V. 52. № 19. P. 11185.
16. Hoselton M., Wilson L.J., Drago R.S. // J. Am. Chem. Soc. 1975. V. 97. № 7. P. 1722.
17. Halcrow M.A. // Crystals. 2016. V. 6. № 5. P. 58.
18. Halcrow M.A. // Coord. Chem. Rev. 2009. V. 253. № 21. P. 2493.
19. Halcrow M.A. // Coord. Chem. Rev. 2005. V. 249. № 25. P. 2880.
20. Scudder M.L., Craig D.C., Goodwin H.A. // CrystEngComm. 2005. V. 7. № 107. P. 642.
21. Clemente-León M., Coronado E., Giménez-López M.C., Romero F.M. // Inorg. Chem. 2007. V. 46. № 26. P. 11266.
22. Coronado E., Gimenez-Lopez M.C., Gimenez-Saiz C., Romero F.M. // CrystEngComm. 2009. V. 11. № 10. P. 2198.
23. Bartual-Murgui C., Codina C., Roubeau O., Aromí G. // Chem. Eur. J. 2016. V. 22. № 36. P. 12767.
24. Jornet-Molla V., Gimenez-Saiz C., Romero F.M. // Crystals. 2018. V. 8. P. 439.

25. *Nikovskiy I., Polezhaev A., Novikov V. et al.* // Chem. Eur. J. 2020.
<https://doi.org/10.1002/chem.202000047>
26. *van der Valk P., Potvin P.G.* // J. Org. Chem. 1994. V. 59. № 7. P. 1766.
27. *Evans D. F.* // J. Chem. Soc. (Resumed) 1959. P. 2003.
28. *Polezhaev A.V., Chen C.-H., Kinne A.S. et al.* // Inorg. Chem. 2017. V. 56. № 16. P. 9505.
29. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. A. 2008. V. 64. P. 112.
30. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339.
31. *Bain G.A., Berry J.F.* // J. Chem. Educ. 2008. V. 85. № 4. P. 532.
32. *Korzekwa J., Scheurer A., Heinemann F.W., Meyer K.* // Dalton Trans. 2017. V. 46. № 40. P. 13811.
33. *Alvarez S.* // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. №22. P. 6795.
34. *Nelyubina Y.V., Polezhaev A.V., Pavlov A.A. et al.* // Magnetochemistry. 2018. V. 4. № 4. P. 46.
35. *Alvarez S.* // Chem. Rev. 2015. V. 115. P. 13447.
36. *Kershaw Cook L., Mohammed R., Sherborne G. et al.* // Coord. Chem. Rev. 2015. V. 289–290. P. 2.