

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ
ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ им.
А.Н.НЕСМЕЯНОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

НИКОВСКИЙ
Игорь Алексеевич

**НАПРАВЛЕННЫЙ ДИЗАЙН КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ
МЕТАЛЛОВ СО СПИНОВЫМ ПЕРЕХОДОМ НА ОСНОВЕ
БИС(ПИРАЗОЛИЛ)ПИРИДИНОВ**

1.4.8 – Химия элементоорганических соединений
1.4.4 – Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
к.х.н. Полежаев А.В.
д.х.н. Новиков В.В.

Москва – 2021

СОДЕРЖАНИЕ

1. ВВЕДЕНИЕ.....	5
2. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	11
2.1 Влияние стерических эффектов заместителей в непосредственной близости к координирующему атому на спиновое состояние иона металла ..	13
2.2 Влияние периферийных заместителей на спиновое состояние иона металла.	17
2.3 Влияние акцепторных/донорных свойств заместителей на спиновое состояние иона металла.....	20
2.4 Влияние вторичных взаимодействий на спиновое состояние иона металла	25
2.5 Способы синтеза лигандов на основе 2,6-ди(пиразол-3-ил)пиридина	31
2.6 Выводы.....	37
3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	39
3.1 Комплексы переходных металлов с N,N'-дизамещенными 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинами, способные претерпевать спиновый переход	39
3.2 Влияние заместителей в N,N'-дизамещенных комплексах 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинов на параметры спинового перехода	57
3.3 Влияние природы солиганда на параметры спинового перехода комплексов с N,N'-дизамещенными 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинами. ...	74
4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	82
5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ	120
ПРИЛОЖЕНИЕ	122
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	131

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

- 1-bpp – 2,6-ди(1H-пиразол-1-ил)пиридин
3-bpp – 2,6-ди(1H-пиразол-3-ил)пиридин
Ac – ацетил
AcOH – уксусная кислота
Bipy – 2,2'-бипиридин
DCM – дихлорметан
Dioxane – 1,4-диоксан
DIP – дииминопиридин
Dmbpy – 6,6'-диметил-2,2'- бипиридин
DMF – диметилформамид
ESI-MS – масс спектр с ионизацией электронным ударом
Et – этил
EtOH – этанол
iPr – изопропил
Mbpy – 6-метил-2,2'- бипиридин
Me – метил
MeCN – ацетонитрил
MeOH – метанол
Mes – Мезитил
Nh – нафтил
Ph – фенил
Py – пиридин
Pz – пиразолил
Saen – 1,7-бис(салицилальдиминато)-4-азагептан
Saltrien – 1,8-бис(салицилальдиминато)-3,6-диазооктан
tBu – трет-бутил
Terpy или tpy – 2,2';6',2"-терпиридин
tBu-tpy – 4,4',4"-три-трет-бутил-2,2':6',2"- терпиридин

ВС – высокоспиновое состояние

ДМСО – Диметилсульфоксид

НС – низкоспиновое состояние

ТГФ – Тетрагидрофуран

1. ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Одним из актуальных и интенсивно развивающихся направлений применения молекулярных соединений на сегодняшний день является создание элементов молекулярной электроники [1], в первую очередь – для хранения и обработки информации [2]. Примером подходящих для этих целей соединений являются комплексы, содержащие ионы переходных металлов с электронной конфигурацией $d^4 - d^7$, в первую очередь – железа(II) и кобальта(II) [3]. Под действием внешних возмущений (температуры, давления или при облучении светом) некоторые из них способны претерпевать спиновый переход, т. е. обратимо переключаться между низкоспиновым (НС) и высокоспиновым (ВС) состояниями [4] (Схема 1). Такой переход сопровождается значительными изменениями магнитных, оптических и других свойств, некоторые из которых (например, изменение цвета) можно наблюдать невооруженным глазом [5 – 7]. Наиболее интересны с практической точки зрения температурно-индуцированные спиновые переходы, поскольку контролируемое изменение температуры в широких пределах значительно легче реализовать на практике [8]. Это, в частности, определяет и перспективы использования подобных комплексов в качестве сенсоров температуры или давления в зависимости от того, какое из внешних воздействий (изменение температуры или давления) вызывает переход $НС \leftrightarrow ВС$ [9].

Для применения комплексов с температурно-индуцированным спиновым переходом в молекулярных сенсорах [9], переключателях [10] или логических устройствах [11] необходимо, чтобы спиновый переход наблюдался в определенном диапазоне температур, при которых планируется использование соответствующего устройства [4]. Важен еще и температурный интервал, на протяжении которого ион металла может находиться в разных спиновых состояниях (НС или ВС) в зависимости от предыстории образца [4]. Такой «эффект памяти» (т. н. гистерезис) лежит, например, в основе идеи

создания устройств сверхплотного хранения информации [12], где ширина петли гистерезиса определяет устойчивость записанной информации к внешним возмущениям [4].

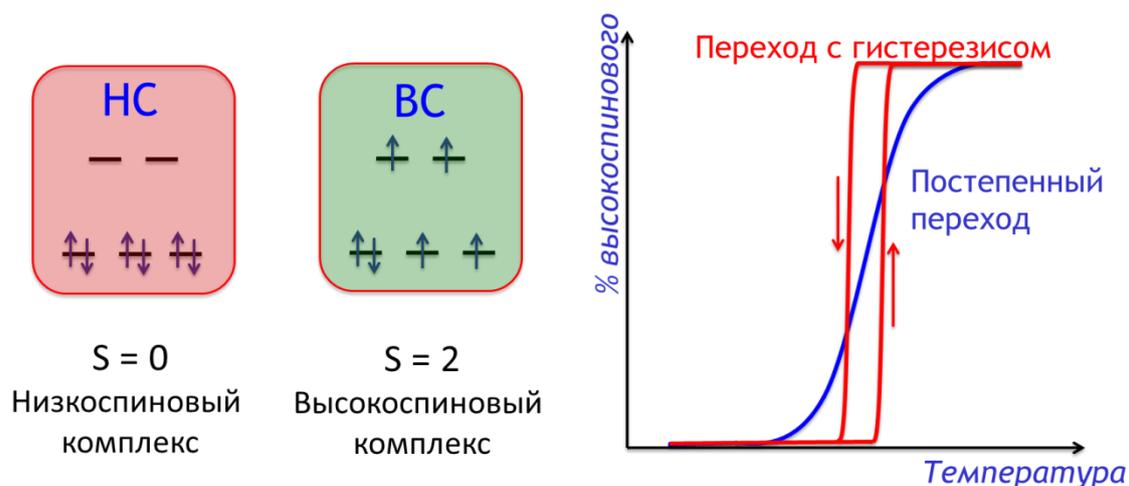


Схема 1. Схематическое изображение спинового перехода для октаэдрического комплекса железа(II).

Возможность существования спинового перехода определяется природой иона металла и его ближайшего окружения [4,13], а его параметры в значительной степени зависят от природы заместителей на периферии лиганда [14 – 17]. К настоящему моменту некоторые такие зависимости уже обнаружены для отдельных классов соединений [8] при помощи спектроскопии ядерного магнитного резонанса, позволяющей определять спиновое состояние комплексов в растворе в отсутствие эффектов кристаллической упаковки, которые могут препятствовать протеканию спинового перехода в твердом состоянии [14].

Одним из наиболее изученных классов соединений с температурно-индуцированным спиновым переходом являются комплексы железа(II) с 2,6-бис(пиразол-1-ил)пиридинами (1-bpp, Схема 2) [8,14,18,19]. Именно поэтому для них недавно удалось установить однозначную корреляцию температуры спинового перехода, при которой половина молекул комплекса находится в BS состоянии, а другая половина – в HS состоянии, со стерическими и электромерными характеристиками заместителей в различных положениях

лиганда [14]. Например, введение объёмных заместителей в непосредственной близости к координирующему атому азота приводит к стабилизации ВС состояния иона металла [19]. Напротив, электронодонорные заместители в пятом положении пиразолильного или в четвертом положении пиридинового кольца (Схема 2) стабилизируют его НС состояние [14], сдвигая тем самым температуру спинового перехода к комнатной температуре, желательной для большинства описанных выше применений [4,20].

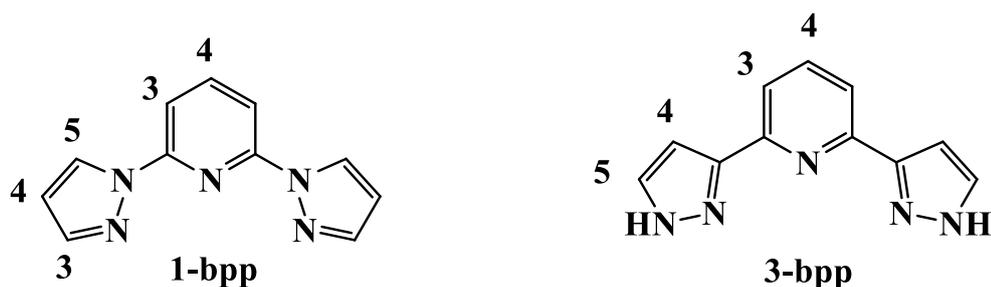


Схема 2. Структуры 2,6-ди(1Н-пиразол-1-ил)пиридина (1-bpp) и 2,6-ди(1Н-пиразол-3-ил)пиридина (3-bpp).

Однако для изомерных 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинов (3-bpp), комплексы которых имеют не менее широкие возможности химической модификации [21 – 25], аналогичные закономерности до сих пор отсутствуют [8]. На это есть две основные причины, которые не позволяют осуществлять «молекулярный дизайн» соединений со спиновым переходом на основе данного класса лигандов. Во-первых, до проведения диссертационного исследования существовало лишь небольшое число подобных лигандов с различными заместителями [8]. Во-вторых, свободные NH-группы в 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридине образуют водородные связи с противоионами/молекулами растворителя даже в растворе, что непредсказуемым образом влияет на спиновое состояние иона металла [8,13,14]. При этом замена протона NH-группы на любой другой заместитель ранее приводила к формированию комплексов металлов, находящихся исключительно в ВС состоянии и, соответственно, не способных претерпевать спиновый переход, [26] что не позволяло обнаружить однозначные корреляции между строением лиганда и параметрами спинового перехода для

данного класса соединений.. Решение указанной проблемы является актуальным для создания на основе соответствующих корреляций «строение-свойство» общих рекомендаций по молекулярному дизайну комплексов переходных металлов с температурно-индуцированным спиновым переходом для использования в молекулярных сенсорах, переключателях и устройствах для хранения и обработки информации.

Целью настоящей работы являлось получение N,N'-замещенных 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинов и их комплексов с переходными металлами, способных претерпевать температурно-индуцированный спиновый переход и установление корреляций между параметрами такого перехода и природой заместителей в различных положениях 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинового лиганда для создания рационального подхода к дизайну «переключаемых» комплексов переходных металлов на основе тридентатных планарных NNN-лигандов.

Для достижения обозначенной цели в диссертационной работе решались следующие задачи:

- выбор заместителя, первое положение пиразолильного кольца обеспечивает протекание спинового перехода в комплексах переходных металлов с N,N'-замещенными 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинами;
- разработка синтетических подходов к N,N'-замещенным 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинам, содержащим различные по природе заместители в пятом положении пиразолильного кольца и/или четвертом положении пиридинового кольца;
- получение серии гомолептических комплексов переходных металлов вида $[M(L)_2]^{2+}$, где **L** – N,N'-замещенный 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридин, содержащий различные по природе заместители в первом и пятом положениях пиразолильного кольца и/или в четвертом положении пиридинового кольца;

- разработка синтетических подходов к получению гетеролептических комплексов переходных металлов вида $[M(L)(L')]^{2+}$, где **L** – N,N'-замещенный 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридин, а **L'** – иной планарный тридентатный NNN-лиганд;
- определение спинового состояния комплексов переходных металлов с N,N'-замещенными 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинами при помощи широкого набора физических методов, в первую очередь, спектроскопии ядерного магнитного резонанса, для построения корреляций «строение-свойство»;
- поиск корреляций между стерическими и электромерными характеристиками заместителей в различных положениях N,N'-замещенных 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинов и/или природой солигандов и параметрами температурно-индуцированного спинового перехода в комплексах переходных металлов с N,N'-замещенными 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинами.

Научная новизна и практическая значимость. Впервые предложен такой дизайн N,N'-замещенного 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинового лиганда, который не препятствует протеканию спинового перехода в соответствующих комплексах переходных металлов. На основе предложенного дизайна N-арильного заместителя (орто-замещенной фенильной группы), который может быть перенесен на комплексы с изомерными 2,6-бис(пиразол-1-ил)пиридинами или аналогичными лигандами на основе пиридина, впервые получены комплексы переходных металлов с N,N'-замещенными 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинами, которые претерпевают температурно-индуцированный спиновый переход, и изучено влияние заместителей в различных положениях лиганда на температуру такого перехода.

Обнаруженные корреляции между спиновым состоянием иона металла и электронными характеристиками заместителей позволили не только получить первый комплекс кобальта(II) с 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридином, который может претерпевать температурно-индуцированный спиновый переход, но и

приблизить температуру такого перехода в соответствующих комплексах железа(II) к комнатной температуре.

Кроме того, предложен новый подход к молекулярному дизайну комплексов переходных металлов на основе 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинов с температурно-индуцированным спиновым переходом заменой одного из 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридиновых лигандов, стабилизирующих ВС состояние иона металла, на другой лиганд (например, терпиридинового ряда), стабилизирующий HS состояние иона металла. Это позволило получить первые комплексы кобальта(II) с 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинами, способные претерпевать спиновый переход. Для селективного получения гетеролептических комплексов железа(II) с N,N'-замещенными 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинами разработан новый хемоселективный подход.

На основе полученных данных сформулированы общие рекомендации по выбору функциональных групп, которые необходимо ввести в 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридиновый лиганд, или солигандов для направленного дизайна комплексов переходных металлов с заданной температурой спинового перехода. Сформулированные рекомендации могут быть перенесены на другие популярные классы планарных N-гетероциклических лигандов, что открывает широкие возможности для получения новых молекулярных материалов с температурно-индуцированным спиновым переходом, параметры которого можно подстраивать под требования практических применений в молекулярных сенсорах, переключателях или устройствах для хранения и обработки информации.

2. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Спиновым переходом называют переход вещества из одного спинового состояния в другое, протекающий при приложении подходящего внешнего возмущения, например, температуры, давления или облучения [27]. Наиболее часто спиновый переход наблюдается для ионов металлов $3d^4 - 3d^7$ -конфигураций, находящихся в октаэдрическом окружении лигандов [4,13,28,29]. В этом случае существуют два возможных варианта расположения электронов на d-орбиталях – HS и LS (Схема 1). Переход между этими двумя состояниями сопровождается значительными изменениями магнитных, оптических и структурных свойств, некоторые из которых (например, изменение цвета) можно наблюдать невооруженным глазом [5 – 7]. Возможность спинового перехода напрямую зависит от природы лиганда и металла, а точнее от силы поля выбранного лиганда и энергии спаривания электронов P. Как известно [3], увеличение силы поля лиганда приводит к большей разнице в энергии между t_{2g} и e_g орбиталями для октаэдрических комплексов. В результате разница в энергии между орбиталями t_{2g} и e_g становится больше, чем энергия спаривания электронов P, и тем самым стабилизируется низкоспиновое состояние. Для слабополющих лигандов наблюдается обратная ситуация и как следствие – стабилизация высокоспинового состояния. Когда разница в энергии между t_{2g} и e_g орбиталями и энергии спаривания электронов P сопоставимы, спиновый переход становится возможным под действием внешнего воздействия, к примеру температуры [4]. Такой температурно-индуцируемый спиновый переход описывается температурным интервалом, на протяжении которого ион металла может находиться в разных спиновых состояниях (HS или LS) (характеризуется температурой, при которой спиновый переход завершился на половину – $T_{1/2}$). Наиболее часто явление спинового перехода наблюдается в комплексах железа(II) и кобальта(II) в октаэдрическом поле N-гетероциклических лигандов [18,19,28,30].

Изменение свойств в процессе такого перехода (например, магнитных и оптических и т.д.) [3] определяет использование таких соединений в качестве сенсоров температуры или давления в зависимости от того, какое из внешних воздействий (изменение температуры или давления) вызывает переход НС/ВС [3], в дисплеях, пиксели которых изменяют цвет точечным обогревом и охлаждением [20]; электролюминесцентных устройствах [31] и контрастных агентах для магнитно-резонансной томографии [6]. Для большинства практических применений температура спинового перехода ($T_{1/2}$) должна находиться в области комнатных температур. Таким образом, использование данного явления на практике требует контроля температуры спинового перехода за счёт модификации структуры лиганда [6,20]. Решение данной проблемы лежит в области молекулярного дизайна, основанного на поиске надежных корреляций структура – температура спинового перехода. Известные подобные корреляции [8,14] в первую очередь были изучены в растворе (т. н. методом Эванса [32,33]) для нивелирования влияния периферийных взаимодействий в комплексах (водородные связи, межмолекулярные взаимодействия, кристаллическая упаковка и т. д.). Метод Эванса позволяет напрямую измерять магнитную восприимчивость путем одновременной регистрации спектра ЯМР раствора, содержащего парамагнитный комплекс в смеси со стандартом, и раствора стандарта в отсутствие парамагнитного комплекса с последующим сравнением полученных химических сдвигов [32,33]. Полученные данные по магнитной восприимчивости напрямую характеризуют спиновое состояние комплекса с учетом влияния только молекулярной структуры [4].

Подобные зависимости были установлены для заместителей в лигандах в зависимости от их положения и природы [8,14], что позволяет однозначно регулировать температуру спинового перехода. Тем не менее при переходе от одного класса лигандов к другому зачастую такие зависимости различны [8].

2.1 Влияние стерических эффектов заместителей в непосредственной близости к координирующему атому на спиновое состояние иона металла

Решающее влияние на спиновое состояние иона металла оказывают стерические факторы [14,34,34]. В подавляющем большинстве случаев введение объёмного заместителя вблизи связи металл – лиганд приводит к стабилизации высокоспинового состояния. Более того, связи с N, O-лигандами более чувствительны к спиновому состоянию иона металла, чем более мягкие P, S-лиганды или галогениды [13]. Однако в комплексах железа(II) с N-донорными лигандами эти связи могут быть на 10% длиннее в высокоспиновом состоянии, чем в низкоспиновом. Следовательно, можно было бы ожидать, что увеличение стерической нагрузки лиганда будет благоприятствовать высокоспиновому состоянию комплекса [35]. Так например, низкоспиновый комплекс Fe^{2+} с bipy [36] **1** (Схема 3) при метилировании по С6 положению становится полностью высокоспиновым. Подобным образом удастся стабилизировать высокоспиновое состояние и в комплексах Fe^{2+} с 3-bpp и 1-bpp (соединения **2** и **3**).

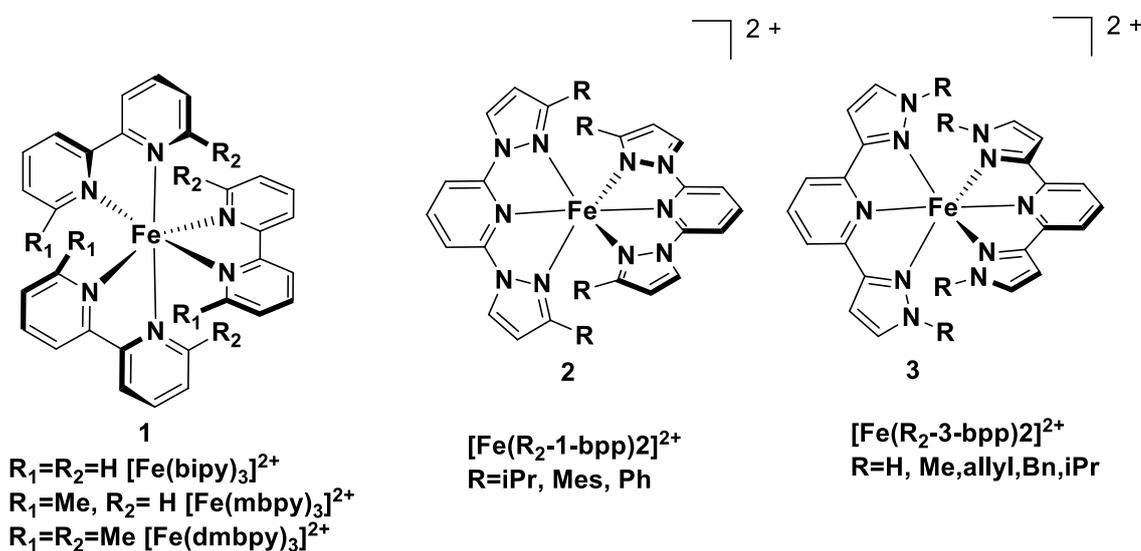
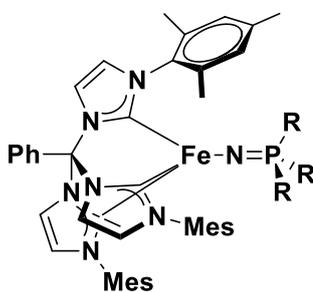


Схема 3.

Незамещенный $[Fe(1-bpp)_2]$ **2** претерпевает спиновый переход с $T_{1/2} = 248$ К в ацетоне, но при наличии заместителей $R = iPr, Ph$ стабилизируется высокоспиновое состояние во всем диапазоне температур [37,38]. Подобная

тенденция обнаруживается и для изомерных им комплексов 3-bpp **3**: при R = H – это комплекс со спиновым переходом, однако любое замещение атома водорода приводит к стабилизации высокоспинового состояния.

Подобное стерическое влияние наблюдается и в других классах лигандов. Так, в скорпионатных комплексах железа(II) [17] использование различных фосфиновых заместителей **4-7** (Схема 4) позволяет настраивать температуру спинового перехода в зависимости от телесного угла фосфинового лиганда θ (Рис. 1). Реализуемый подход позволяет численно описывать влияние стерического окружения лиганда.



- | | |
|---------------------|----------|
| PMePh ₂ | 4 |
| PMe ₂ Ph | 5 |
| PMe ₃ | 6 |
| P ⁿ Pr | 7 |

Схема 4.

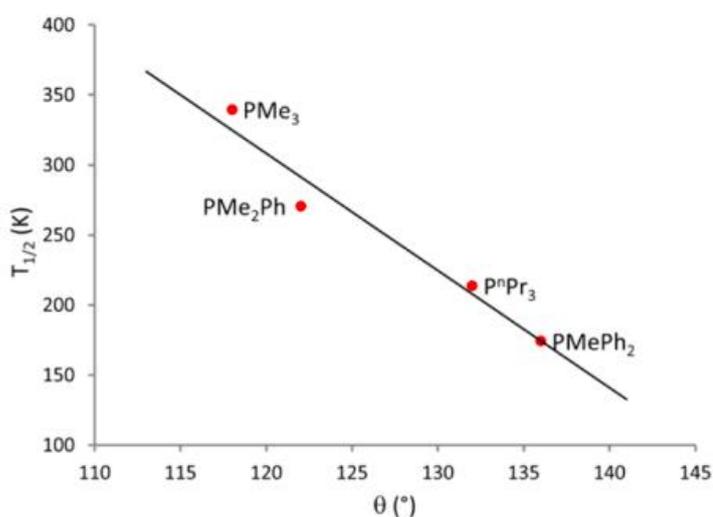


Рисунок 1. Температура спинового перехода $T_{1/2}$ конического угла фосфинового лиганда θ для комплексов 4-7.

Увеличение телесного угла приводит к стерическому отталкиванию между фрагментами фосфина и мезитильными заместителями трис-имидазолил бората, что приводит к стабилизации высокоспинового состояния и уменьшению температуры $T_{1/2}$ от 214 К (соединение 6) до 174 К (соединение 4).

Другие исследования показали аналогичные выводы, основанные на определении спинового состояния в растворах (например, соединения показанные на Схеме 5).

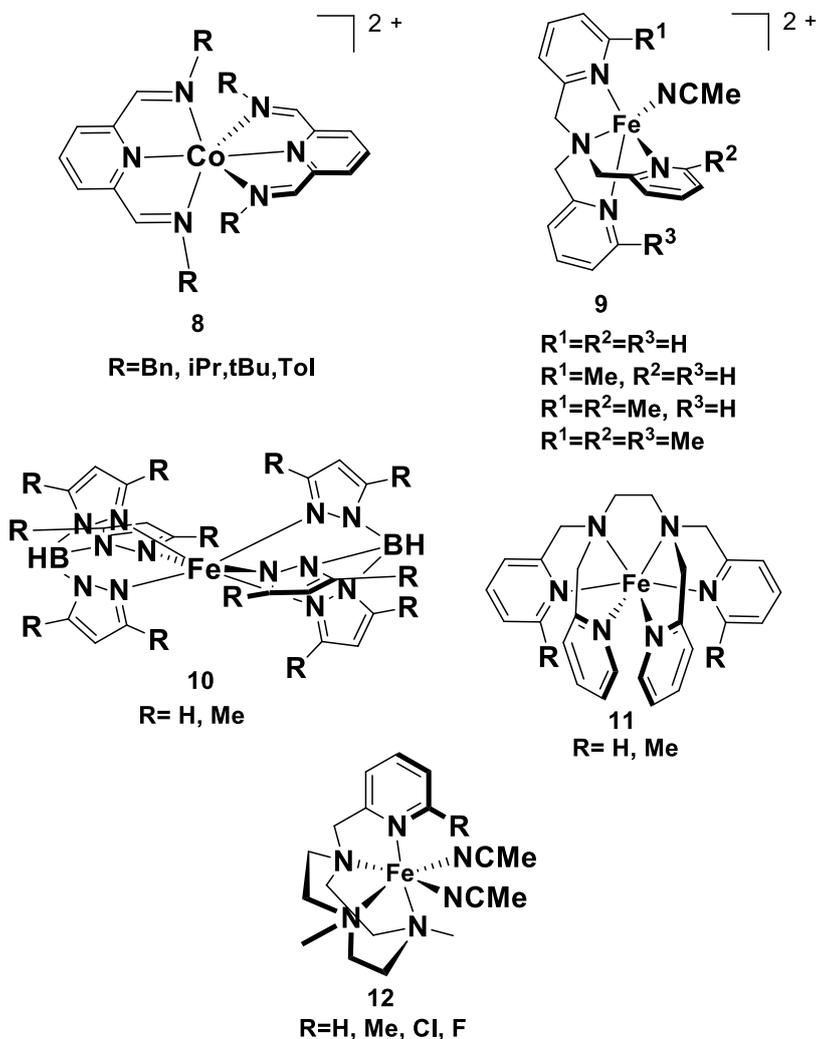
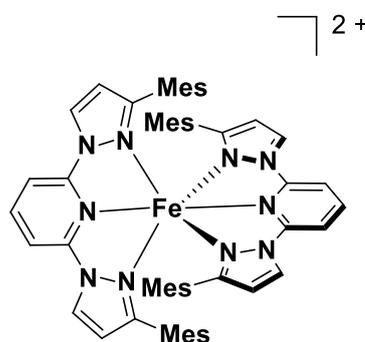


Схема 5.

Температура спинового перехода для **8** в $(CD_3)_2CO$ снижается с тенденцией $R = Bn > iPr > Tol > tBu$ ($R = tBu$ – остается высокоспиновым во всем диапазоне температур) [39]. Серия комплексов железа (II) на основе тетрадентатного трис-(пирид-2-илметил) амина **9** также демонстрирует стерическую стабилизацию высокоспинового состояния при последовательном введении метильных групп в С6 положение пиридила [40]. В скорпионатных комплексах **10** $T_{1/2}$ постепенно сдвигается к более высокой температуре по мере увеличения числа метильных групп в комплексе, при этом полное замещение приводит к ВС состоянию [41 – 43]. Комплекс гексадентатного лиганда **11** является спин-переходным в растворе ($T_{1/2} = 363$ К в ДМФА), в то время как его диметилированный аналог остается ВС на всем диапазоне температур [44]. Незамещенный макроциклический комплекс **12** является преимущественно низкоспиновым при комнатной температуре в CD_3CN , но любое замещение по С6 положению ($R = Cl, F, Me$) приводит к ВС состоянию в одних и тех же условиях [45].

С другой стороны, существуют и исключения из данной закономерности. Введение мезитильного заместителя в комплекс железа(II) с 1-*bpr* (соединение **13**) приводит к НС комплексу из-за наличия метильных групп в его орто-положениях, которые не позволяют ему принимать ВС состояние скорее за счет стерических [46], а не электромерных эффектов [14].



13

Схема 6.

Таким образом в большинстве случаев введение объёмных заместителей в непосредственной близости к координирующему атому приводит к стабилизации высокоспинового состояния, за редким исключением, когда заместитель может повлиять на исходную конформацию лиганда и тем самым нивелировать образующееся стерическое напряжение.

2.2 Влияние периферийных заместителей на спиновое состояние иона металла.

Введение заместителей на периферии лиганда так же оказывает влияние на спиновое состояние иона металла, однако подобный эффект в первую очередь связан с изменением конформации самого лиганда. Например, заместитель может оказывать влияние на угол $N - M - N$, образуемый лигандом [47]. В пятичленных хелатных циклах данный эффект является малозаметным, но измеримым (рис. 2). В частности, высокоспиновому состоянию благоприятствуют большие углы $N - M - N$ для бидентатных систем типа $[Fe(NN)_3]^{2+}$ и $[Fe(NNN)_2]^{2+}$ [47]. Для тридентатных систем типа $[Fe(NNN)_2]^{2+}$ высокоспиновому состоянию благоприятствуют меньшие значения угла $N - M - N$ (где NN и NNN бидентатные и тридентатные N-донорные лиганды с пятичленными хелатными кольцами) [48].

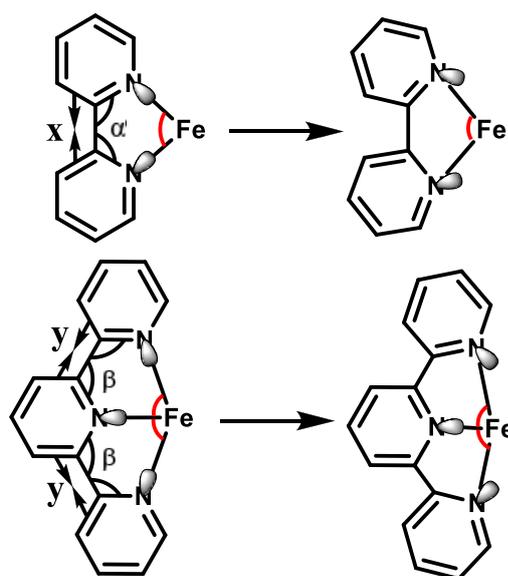
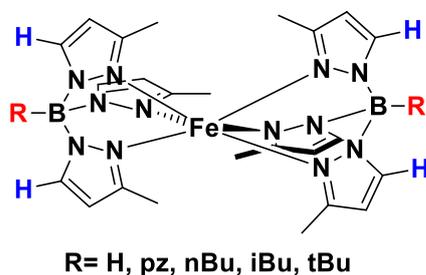


Рисунок 2. Влияние угла N – M – N бидентатных (вверху) или тридентатных лигандов (внизу) на перекрывание орбиталей металл-лиганд.

Увеличение угла N – M – N бидентатных лигандов, достигается за счет больших внутренних углов (α) или удлиненного остова (x) внутри хелатного кольца (рис. 2). И наоборот, увеличение углов β или их сокращение уменьшают угол N – M – N тридентатного лиганда, где выравнивание центральной связи металл-лиганд фиксируется вдоль орбитальной оси. Оба изменения имеют тенденцию смещать неподеленные пары лигандов в сторону от вектора связи металл-лиганд, тем самым ослабляя эти связи и благоприятствуя высокоспиновому состоянию.

Так например, стерический эффект заместителя может способствовать уменьшению угла N – M – N, что в свою очередь приводит к укорочению связей металл-лиганд и стабилизации НС состояния. Это очевидно в скорпионатах **14**, которые являются высокоспиновыми в случае R = H, pz, nBu, iBu. Однако, при R = tBu, данное соединение является низкоспиновым при 300 К, но претерпевает спиновый переход при нагревании в твердом состоянии [49]. Это отражает стерическое отталкивание между трет-бутильными заместителями и атомами Н5 пиразольного кольца, что препятствует удлинению связи металл-лиганд (Схема 7).



14

Схема 7.

Другим примером является комплекс **15**, который содержит метильные заместители в пиразолильных положениях С3 и С5. Внутрилигандное

Схема 8.

Однако в данном случае метильная группа в 3 положении пиразолильного кольца стабилизирует ВС-состояние (таким образом снижая температуру спинового перехода). Все три комплекса демонстрируют плавный спиновый переход со значениями $T_{1/2}$ 232 К (**17**), 262 К (**16**) и 281 К (**18**). Наличие метильных групп в положениях 3 и 5 приводит к обратному результату, а именно стабилизации НС и повышению $T_{1/2}$. Следовательно, заместитель в положении 5 не только противодействует влиянию метильной группы в 3-ем положении, но и превосходит его.

Таким образом, влияние периферийных групп в лиганде в основном оказывается на конформацию образуемого им комплексного соединения. Подобное влияние может быть доминирующим по сравнению со стерическим влиянием объёмных заместителей, находящихся в непосредственной близости к координирующему атому. Однако не менее важными факторами являются электромерные эффекты заместителей, природу которых также необходимо учитывать.

2.3 Влияние акцепторных/донорных свойств заместителей на спиновое состояние иона металла

Относительно мало исследований было опубликовано в отношении влияния электромерных характеристик заместителей лигандов [13,28 – 30,53,53,54]. Наиболее изученными являются комплексы железа(II) на основе таких лигандов, как 1-bpp **19** [14] и saltrien **20** [13].

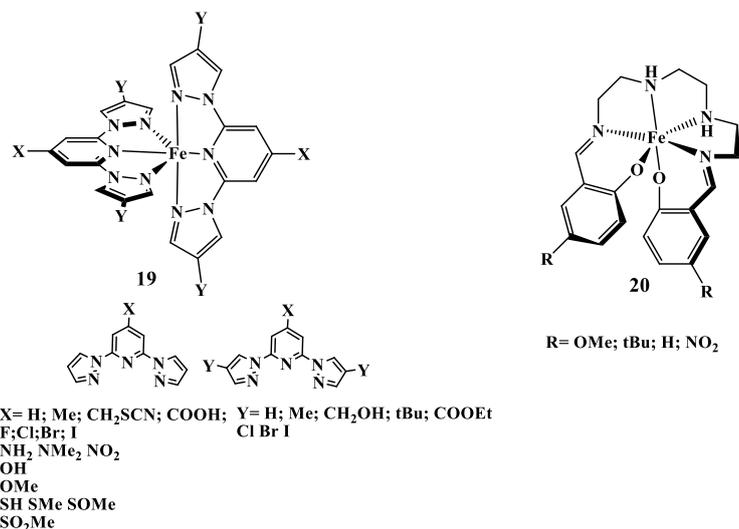


Схема 9.

На основе проведенных измерений магнитной восприимчивости в растворе (методом Эванса) было установлено, что донорные заместители в пятом положении пиразольного кольца (заместитель Y, Схема 9) 1-bpp увеличивают значение $T_{1/2}$ непосредственно за счёт индуктивного влияния и стабилизации НС состояния, а акцепторные наоборот понижают его. Для заместителей в четвертом положении пиридинового кольца (заместитель X, Схема 9) наблюдается обратная ситуация. Подобное поведение связано с обратным донированием электронов металла на π^* орбиталь пиридинового фрагмента и, как следствие, упрочнением связи метал-лиганд и стабилизацией НС состояния. Для комплексов с лигандами **20** наблюдаемый эффект описывается также индуктивным эффектом: более электроотрицательные заместители повышают значение $T_{1/2}$ и стабилизируют НС состояние.

Рассмотрение различных систем лигандов показало [14], что стабилизация электроотрицательными заместителями ВС [16,17] либо НС [55,56] состояния в первую очередь зависит от положения заместителя в лиганде и класса самого лиганда. Добавление электроноакцепторных заместителей к лигандам стабилизирует либо НС, либо ВС состояние в зависимости от их положения в молекуле и от наличия других заместителей. По этой причине с каждым годом появляется все больше исследований,

направленных на изучение влияния заместителей на спиновый переход (Схема 10) [28 – 30,53,54].

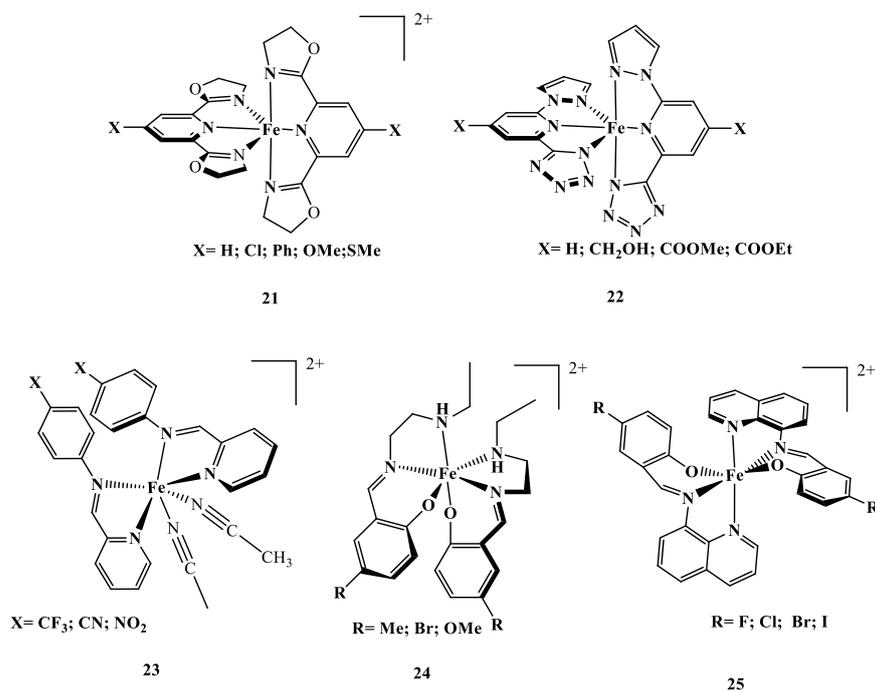


Схема 11

Эффект обратного донирования наблюдается и в схожих тридентатных лигандах на основе пиридина [28,30]. Для соединений **21** и **22** также наблюдается стабилизация HS при увеличении электроотрицательности заместителя в четвертом положении пиридинового кольца в растворе. При этом для комплексов **21** при переходе от OMe к Cl $T_{1/2}$ изменяется от 170 К до 270 К. Подобные данные удобно представить в виде графика зависимости $T_{1/2}$ от константы Гаммета σ_p или σ_m (в зависимости от положения) характеризующей электронные эффекты численно (Рис. 4).

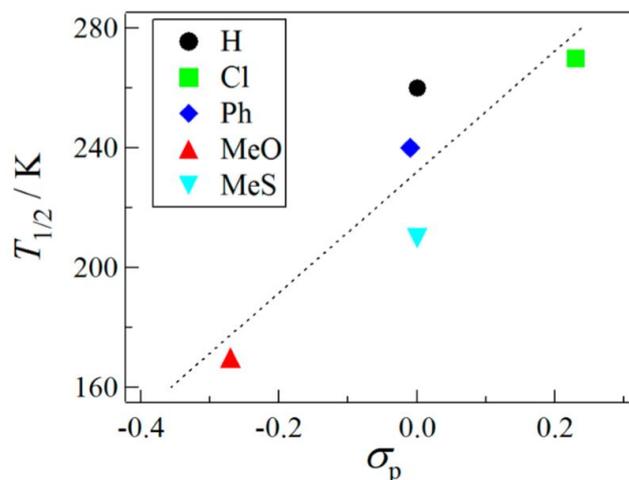


Рисунок 4. Температура спинового перехода $T_{1/2}$ как функция константы Гаммета σ_p для комплексов **21**.

В сериях лигандов на основе иминов (**23-25**) вне зависимости от их структуры при модификации пара-положения ароматического кольца по отношению к координирующей группе наблюдаются одинаковые закономерности в стабилизации ВС состояния. Комплексы **23** при переходе к более электроотрицательным заместителям (NO_2) имеют тенденцию к стабилизации ВС состояния. Аналогичная ситуация наблюдается и для комплексов **24**. Температура перехода повышается с увеличением электродонорной способности лигандов. Более высокие донорные свойства лигандов оказывают прямое влияние на энергии d-орбиталей и стабилизируют HS состояние. Для комплексов **25** при $R = \text{Br}$ $T_{1/2}$ составляет 342 К, а при $R = \text{F}$ комплекс уже остается высокоспиновым во всем интервале температур (от 2 до 400 К) по данным магнетохимии твердого образца.

Как упоминалось выше, ключевым фактором является положение заместителя по отношению к координирующим атомам лиганда. Так в комплексах Fe^{3+} [57 – 59] (соединения **26 - 27**) изменение положения метокси-группы оказывает решающее влияние на спиновое состояние (Схема 10). В результате чего комплексы **26** и **27** являются высокоспиновыми, а комплекс **28** способен претерпевать спиновый переход.

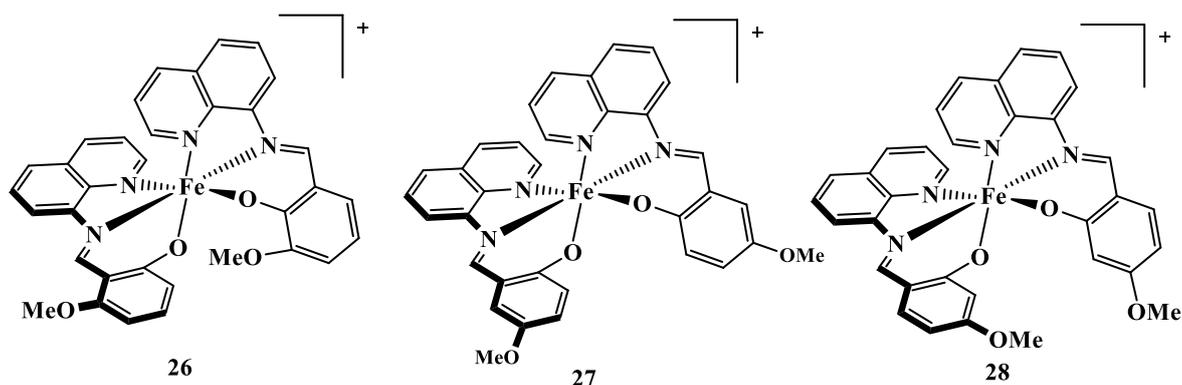


Схема 11.

В то время как для **26** нельзя исключить стерическое влияние метокси-группы, в случае комплексов **27** и **28** решающая роль электромерного эффекта становится очевидной.

Тем не менее, обнаружить подобные зависимости не всегда представляется возможным. Попытки анализа влияния заместителей различной природы на спиновое состояние для комплексов бис(дипиридинпирролида) кобальта **29** (Схема 12) не привели к обнаружению корреляции с параметрами Гаммета σ_M , σ_p или σ_{p+} , или с более общими параметрами Суэйна и Луптона (F) [60].

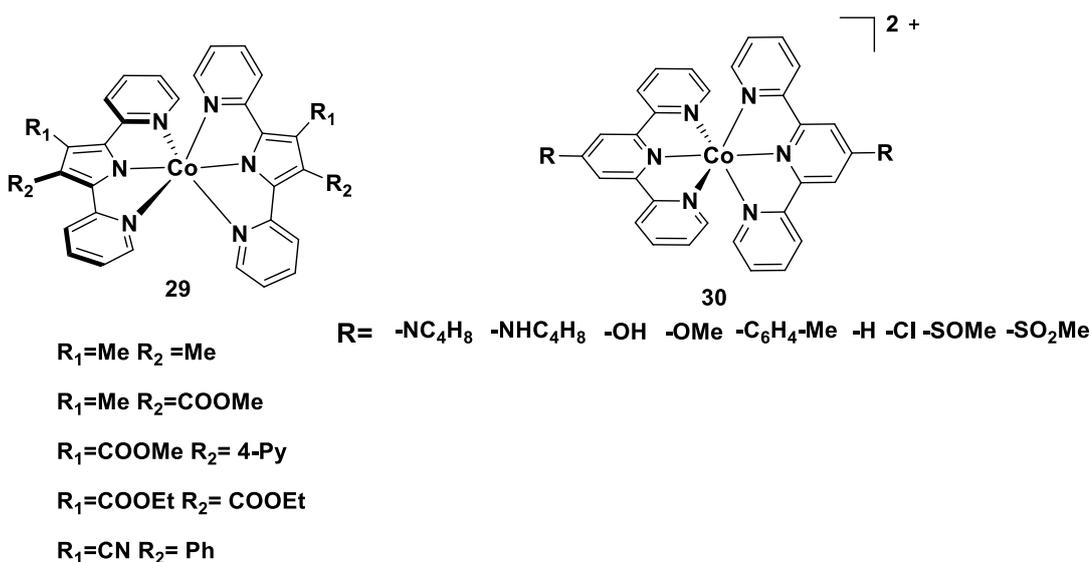


Схема 13.

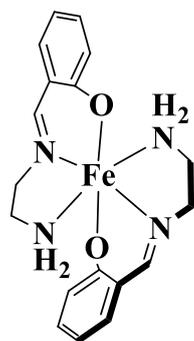
Комплексы кобальта(II), в целом, тяжелее поддаются такому анализу [60]. К примеру, для комплексов кобальта с терпиридинами **30** (Схема 13) была

обнаружена лишь слабая корреляция между индуктивным влиянием 4'-заместителей и значениями $T_{1/2}$ [61].

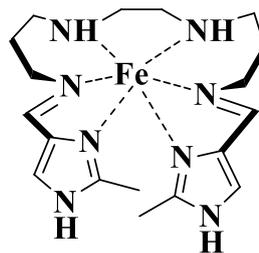
Таким образом, варьирование электромерных эффектов позволяет осуществлять тонкую настройку температуры спинового перехода, однако такая возможность зависит от природы исходного лиганда и возможности его модификации. Тем не менее, необходимо учитывать, что подобные заместители кроме своих электромерных характеристик могут быть способны к образованию водородных связей с анионами и молекулами растворителя, что так же оказывает влияние на спиновое состояние иона металла.

2.4 Влияние вторичных взаимодействий на спиновое состояние иона металла

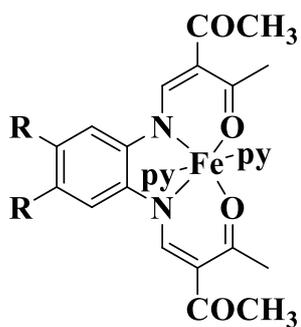
Водородные связи с окружением оказывают значительное влияние на спиновое состояние ионов металла в комплексе, особенно в твердой фазе [13]. Например, молекулы сокристаллизующегося растворителя могут влиять на $T_{1/2}$ [62] или степень кооперативности (включая образование петли гистерезиса) [63]. Так, например, атомы водорода комплекса **31** (Схема 14) участвуют в формировании четырех водородных связей: трех с ионами хлора и одной с молекулой воды. Комплекс является НС в кристаллическом состоянии, но становится ВС при дегидратации или в растворе [64]. Структурный фазовый переход и связанная с ним модификация сетки водородных связей наблюдаются и в случае комплексов **32** и **33** [65]. Существенные различия в температуре перехода комплексов лиганда **32** с Fe^{2+} в твердом состоянии ($T_{1/2} > 350$ К) и в растворе ($T_{1/2} \approx 200$ К) также были связаны с сеткой водородных связей, реализующейся в кристалле [66]. Аналогично в растворе влияние введения гидроксильной группы на спиновое состояние комплексов **33** – незначительно, были получены почти одинаковые температуры перехода. Однако разница температур перехода в твердом состоянии составляет около 150 К, и единственной возможной причиной является наблюдаемая сетка водородных связей в случае $R = OH$ [66].



31



32



R=H, OH

33

Схема 14.

Разное количество сольватированной воды оказывает влияние на спиновое состояние иона металла и в комплексе **34** (Схема 15) [67]. Кристаллосольват $\mathbf{34} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ является высокоспиновым, а при полной потере воды – низкоспиновым. Сам лиганд образует водородные связи между фрагментами NH одного лиганда и противоионами Cl другого лиганда.

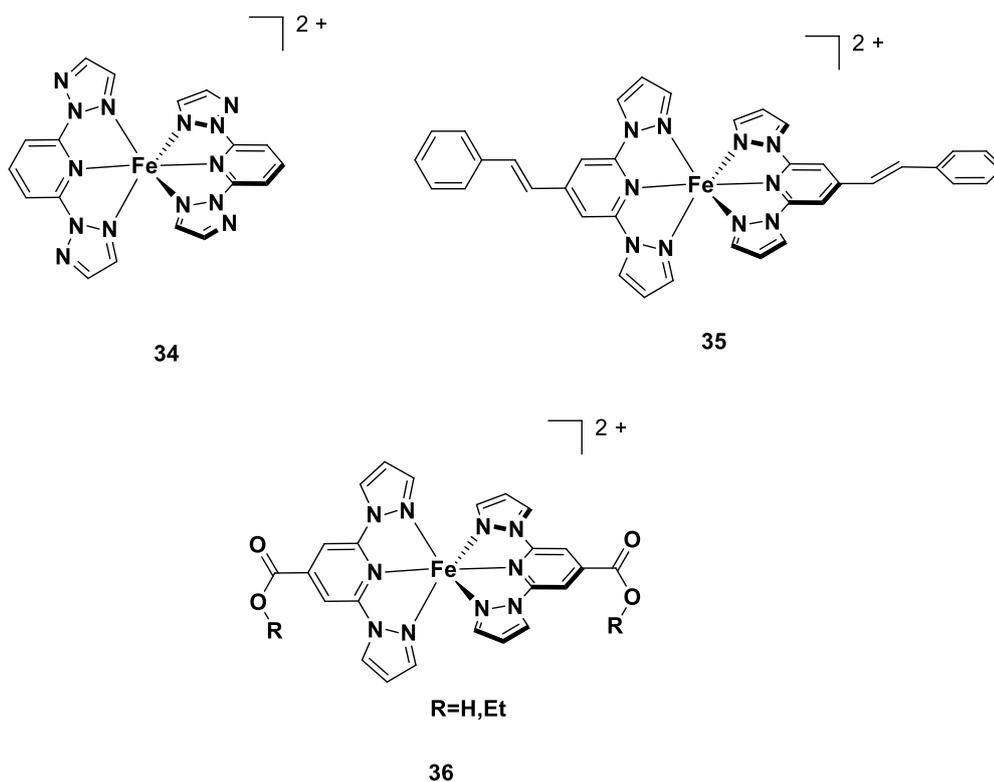


Схема 15.

Для комплекса **35** при образовании кристаллосольвата с нитрометаном $35 \cdot 4\text{MeNO}_2$ наблюдается только ВС состояние на всем диапазоне температур (Схема 15) [68]. Аналогичная ситуация наблюдается и для сольвата $35 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{MeCN}$. В то время как сольваты $35 \cdot 0.5\text{Et}_2\text{O}$ и $35 \cdot 2\text{PC}$ (PC = пропиленкарбонат) являются уже НС. Кристаллосольват с ацетоном в то же время проявляет кооперативный спиновый переход с гистерезисом в 15 К ($T_{1/2\uparrow} = 179$ К, $T_{1/2\downarrow} = 164$ К). Такое поведение ацетонового сольвата связано со структурными отклонениями от октаэдрической геометрии в Fe-N6 координационной сфере. Высокой степени кооперативности можно добиться за счёт образования полимерных агломератов из водородных связей, как это было показано на примере комплекса **36** (R=H) [69]. Подобный комплекс в кристалле представляет собой линейную полимерную цепочку из мономеров связанных водородными связями, благодаря чему удается добиться резкого спинового перехода для **36** (BF_4) ($T_{1/2\uparrow} = 349$ К, $T_{1/2\downarrow} = 345$ К) и **36** (ClO_4) ($T_{1/2\uparrow} = 384$ К, $T_{1/2\downarrow} = 381$ К). Однако магнитные свойства данного комплекса весьма

чувствительны к противоиону и молекулам растворителя. Использование противоионов большего размера приводит к внедрению молекул растворителя в кристаллическую структуру комплекса, что в свою очередь приводит к более плавному спиновому переходу. Так, уже в случае **36** (OTf)·Me₂CO спиновый переход является неполным. Аналогичная картина наблюдается и для сольвата **36** (SbF₆)·Me₂CO. В случае комплекса **36** (R = Et) наблюдается изменение структурной сетки в кристалле, так же как и в случае противоионов больших размеров, что также приводит к плавному спиновому переходу.

В целом противоионы могут оказывать непосредственное влияние на донорные атомы за счёт водородных связей через индуктивный эффект [70]. Увеличение индуктивного эффекта приводит к понижению температуры спинового перехода. Так, например в комплексе **37** индуктивное действие анионов передается донорному атому азота через водородные связи и имидазольные кольца (Рис. 5)

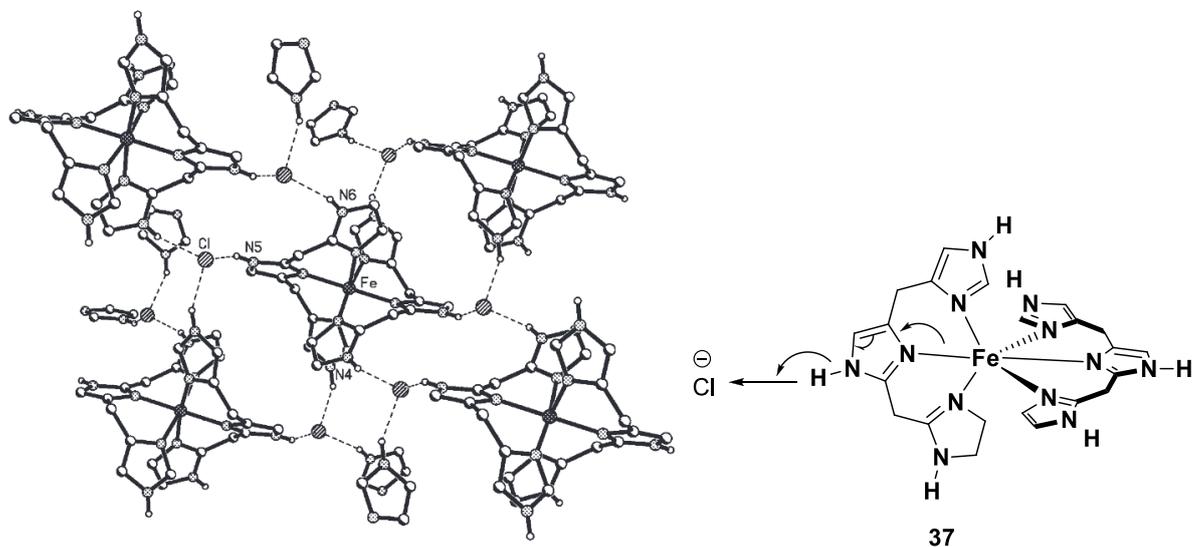


Рисунок 5. Влияние анионов на донорные атомы лиганда за счёт водородных связей через индуктивный эффект.

Таким образом происходит снижение донорной способности неподеленной пары электронов азота и, как следствие, стабилизируется ВС состояние.

Аналогичное наблюдение было сделано для серии кристаллов комплексов железа $[\text{Fe}(\text{3-bpp})_2]^{2+}$ (Схема 16, соединение **38**) с различными противоионами и молекулами сольватированной воды общей формулы $[\text{Fe}(\text{3-bpp})_2]^{2+}(\text{X})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с $\text{X} = \text{BF}_4^-, \text{I}^-$ [71], SCN^- [72], SeCN^- [73] и CF_3CO_3^- [71]. Увеличение количества кристаллизационной воды приводит к стабилизации НС состояния. Например, кристаллы соли с BF_4^- и тремя молекулами воды находятся в НС состоянии, в то время как в случае дигидрата наблюдается плавный спиновый переход с $T_{1/2} \approx 300$ К, а в отсутствие молекул воды в кристалле – резкий спиновый переход с $T_{1/2} = 170$ К [71]. Для кристаллов двух комплексов $[\text{Fe}(\text{3-bpp})_2]^{2+}(\text{CCN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [72] и $[\text{Fe}(\text{3-bpp})_2]^{2+}(\text{CF}_3\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [71] был получен ступенчатый спиновый переход с наличием петли гистерезиса. В случае тиоцианатной соли после первого температурного цикла была получена вторая фаза с одностадийным спиновым переходом. Предполагается, что причиной такого необычного поведения является разрушение сетки водородных связей. Для $[\text{Fe}(\text{3-bpp})_2]^{2+}$ с изоникотинатом в качестве противоиона [74] спиновый переход возможен только после потери четырех молекул воды. Такой дегидратированный комплекс проявляет кооперативный спиновый переход с гистерезисом в 30 К.

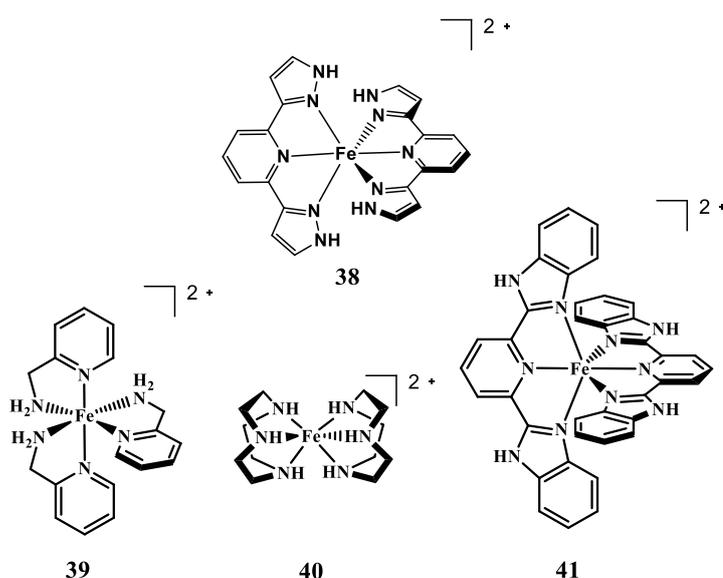


Схема 16.

Кроме того, для комплексов $[\text{Fe}(\text{3-bpp})_2]^{2+}$ (Схема 14, соединение **38**), и **39**, **40**, **41** (Схема 16) [75] наблюдается стабилизация НС состояния в растворителях способных к ассоциации через водородные связи. Общей закономерностью является тот факт, что наибольшее значение $T_{1/2}$ всегда наблюдается в D_2O . Так, например, измерение $T_{1/2}$ для $[\text{Fe}(\text{3-bpp})_2]^{2+}$ (Схема 16, соединение **38**) при переходе к D_2O $\Delta T_{1/2}$ составляет 60 К по сравнению с другими растворителями (нитрометан, ацетонитрил, ацетон, метанол, ДМФА), что обусловлено наличием в лиганде кислых NH групп способных к образованию более прочных водородных связей [76].

Было предложено, что образование водородной связи $\text{N} - \text{H} \cdots \text{X}$ с анионом или молекулами растворителя увеличивает поляризацию фрагмента $\text{N}^{\delta-} - \text{H}^{\delta+}$, что способствует увеличению донорной способности лиганда и, как следствие, приводит к стабилизации иона металла в низкоспиновом состоянии.

2.5 Способы синтеза лигандов на основе 2,6-ди(пиразол-3-ил)пиридина

В отличие от описанных выше лигандов 2,6-ди(пиразол-1-ил)пиридинового ряда получение производных 2,6-ди(пиразол-3-ил)пиридина является гораздо более сложной задачей. При синтезе таких соединений с различными функциональными группами зачастую приходится производить «сборку» на основе 2,6-замещенных пиридинов с учетом реакционной особенности данных групп [24]. Незамещенный 2,6-ди(пиразол-3-ил)пиридин можно в две стадии синтезировать из 2,6-диацетилпиридина **42** (Схема 17). Для замыкания пиразольного кольца обычно используется реакция с гидразином [77]. Промежуточный продукт – гидразон – в данном случае выделить не удастся.

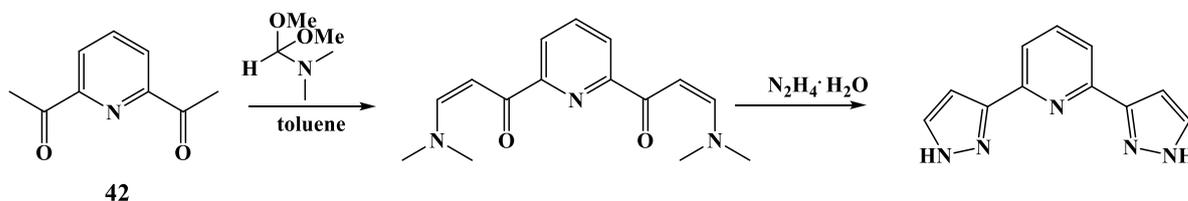


Схема 17.

В случае синтеза функциональных производных по пиразольному кольцу используется несколько другой метод. Для синтеза производных замещенных по пятому положению пиразольного кольца в качестве исходных соединений удобно использовать бис(1,3-дикетонил)пиридины. Они легко получают конденсацией подходящего кетона с диэтиловым эфиром или хлорангидридом 2,6-пиридиндикарбоновой кислоты **43**, которые являются коммерчески доступными реагентами (Схема 18) [25]. Таким образом можно вводить различные алкильные [25,78] и арильные [22,79,80] заместители, содержащие функциональные группы, нечувствительные к гидразину.

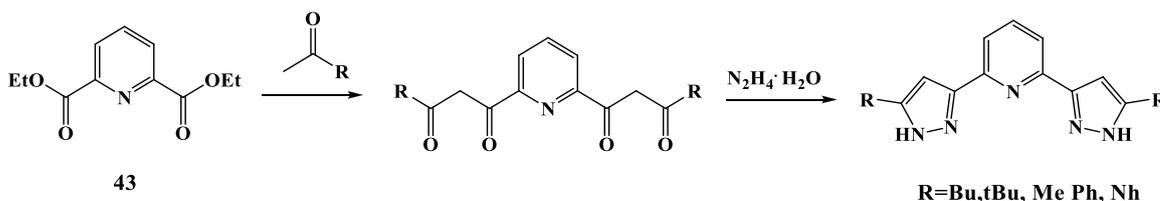


Схема 18.

Синтезированные N–H производные 3-*bpr* могут быть дополнительно функционализированы бромным заместителем или нитрогруппой [81] по четвертому положению пиразольного кольца. Однако большинство модификаций этого положения проводят на стадии образования соответствующего бис(1,3-дикетонил)пиридина, например, введение циано-группы в пятое положение пиразольного кольца посредством реакции Кневенагеля [81]:

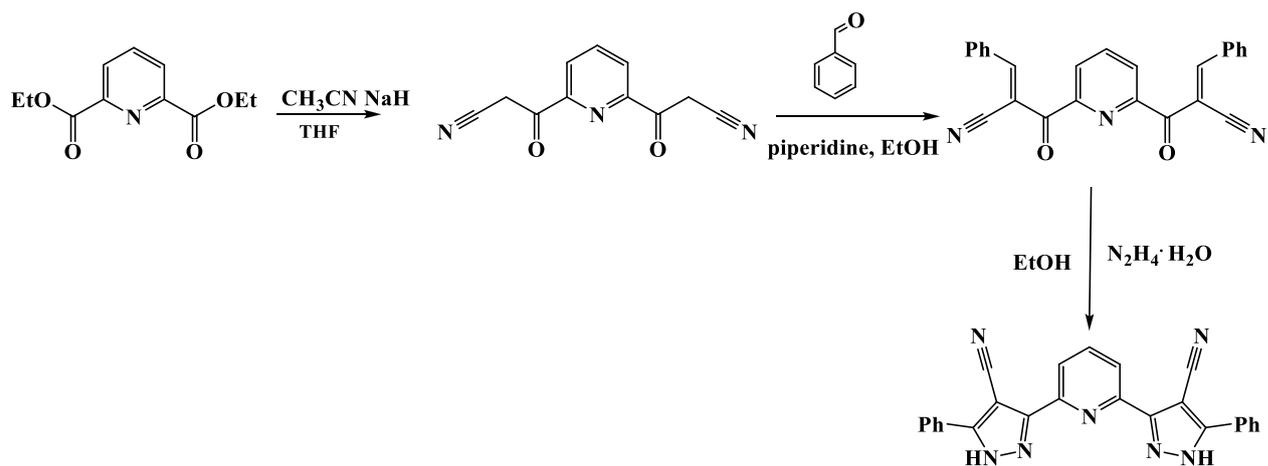


Схема 19.

При функционализации первого положения пиразольного кольца возникают проблемы региоселективности как при попытке модификации исходного 3-*bpr*, так и при изначальной сборке N-замещенного лиганда. Так, в ходе алкилирования NH группы в 3-*bpr* образуется смесь из двух продуктов **44** и **45** (Схема 20) [24]. Третий возможный продукт практически не образуется по стерическим причинам.

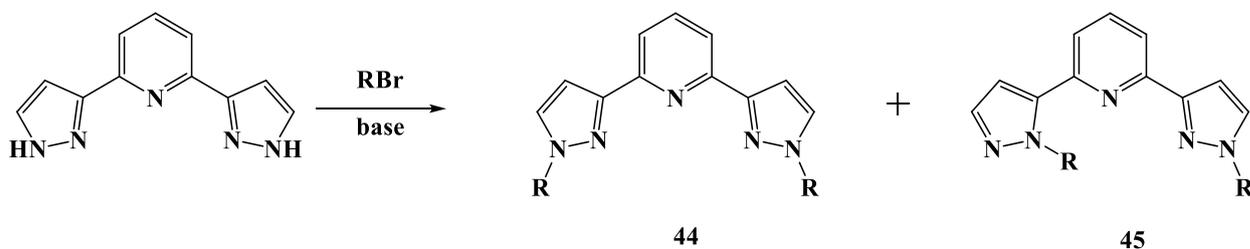


Схема 20.

Подобное поведение связано с тем, что 2,6-ди(пиразол-3-ил)пиридин может существовать в нескольких таутомерных формах [82] (Схема 21), которые способны вступать в реакцию алкилирования.

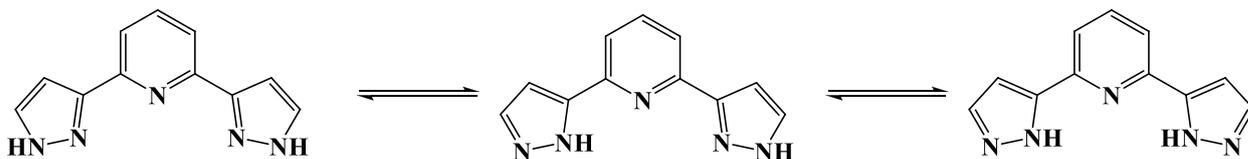
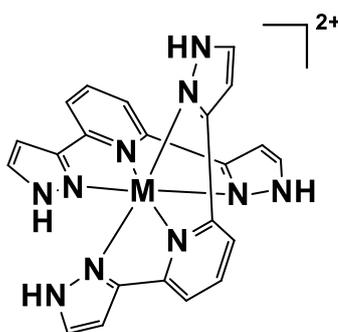


Схема 21.

В присутствии избытка соли Zn(II) [83] или Ru(II) [84] основным продуктом реакции всегда является изомер **44**. Образование других изомеров при этом подавляется за счет координации катиона соответствующего металла к атомам азота изомера **44** (Схема 22).



M=Zn, Ru

Схема 22.

Синтез N-замещенных производных 3-bpp (в том числе N-арил производных) возможен при реакции монозамещенных гидразинов с дикетонами [85]. Так, присоединение фенил гидразина к β -дикетону происходит также не региоселективно с возможностью образования всех трех возможных региоизомеров.

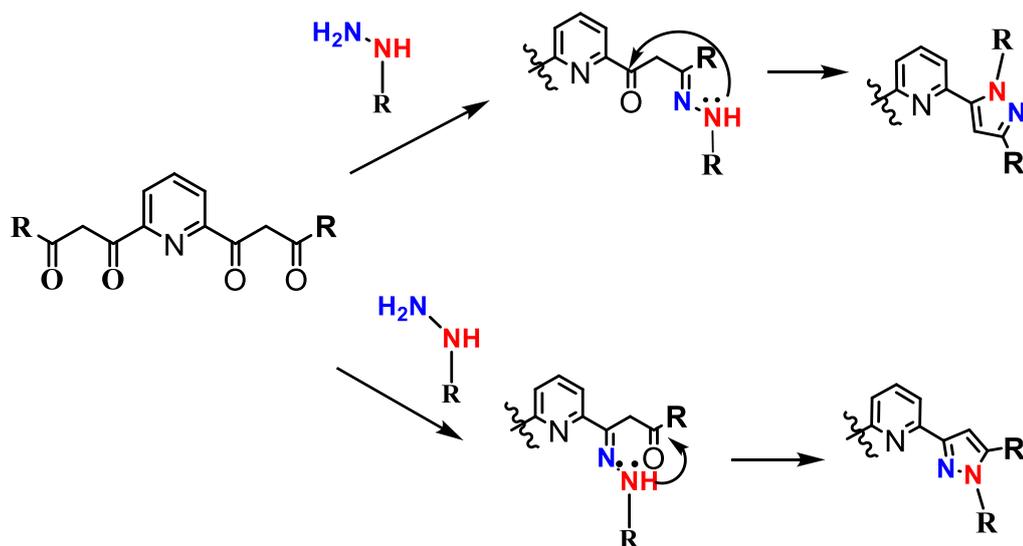


Схема 23.

Несмотря на то, что региоселективность процесса в данном случае определяется электромерными и стерическими эффектами заместителей при карбонильных группах, однозначно данный факт показан не был.

Однако более подходящими реагентами для синтеза соответствующим образом замещенного 2,6-ди(пиразол-3-ил)пиридина являются β -кетозэфиры [86], а также β -кетонитрилы [87], поскольку в этом случае продуктом реакции является единственный изомер. Соответствующие β -кетозэфиры **46** [86] и β -кетонитрилы **47** [87] обычно синтезируют при помощи реакций конденсации из диэфиров 2,6-пиридиндикарбоновой кислоты (Схемы 22, 23). В присутствии уксусной кислоты реакция получения целевых 2,6-ди(пиразол-3-ил)пиридинов протекает в одну стадию.

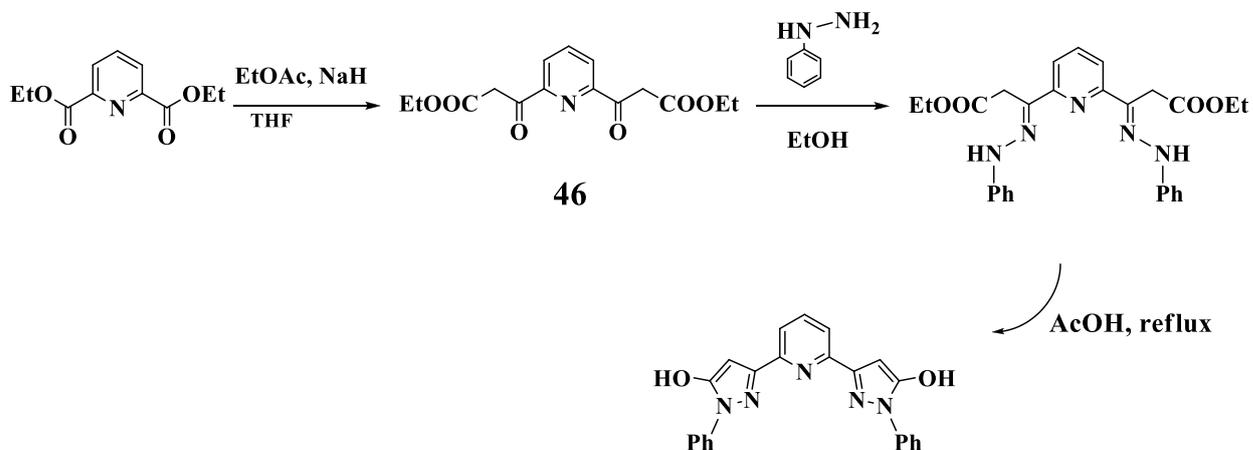


Схема 24.

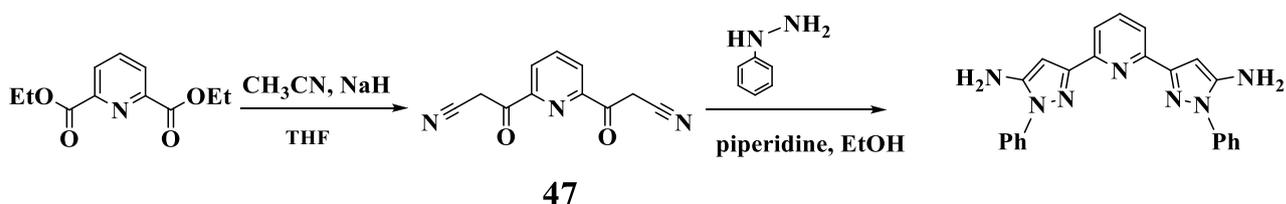


Схема 25.

Функционализацию пиридинового кольца необходимо проводить непосредственно перед сборкой пиразольного фрагмента. Функционировать в данном случае удобнее всего исходный диэтиловый эфир 2,6-пиридиндикарбоновой кислоты, поскольку именно он выступает начальным соединением в большинстве методов синтеза 3-брр. Коммерчески доступным реагентом для этих целей является 4-гидроксипиридин-2,6-дикарбоновая кислота **48**, которая легко модифицируется по гидроксильной группе реакциями метилирования (**49**) [88], ацилирования (**50**) [89], легко заменяется на галогены (**51**) [90], что позволяет использовать реакции кросс-сочетания для введения более сложной арильных заместителей (соединение **52**) [91], и азидную группу (**53**) с последующим восстановлением до аминогруппы (соединение **54**) [92] (Схема 26).

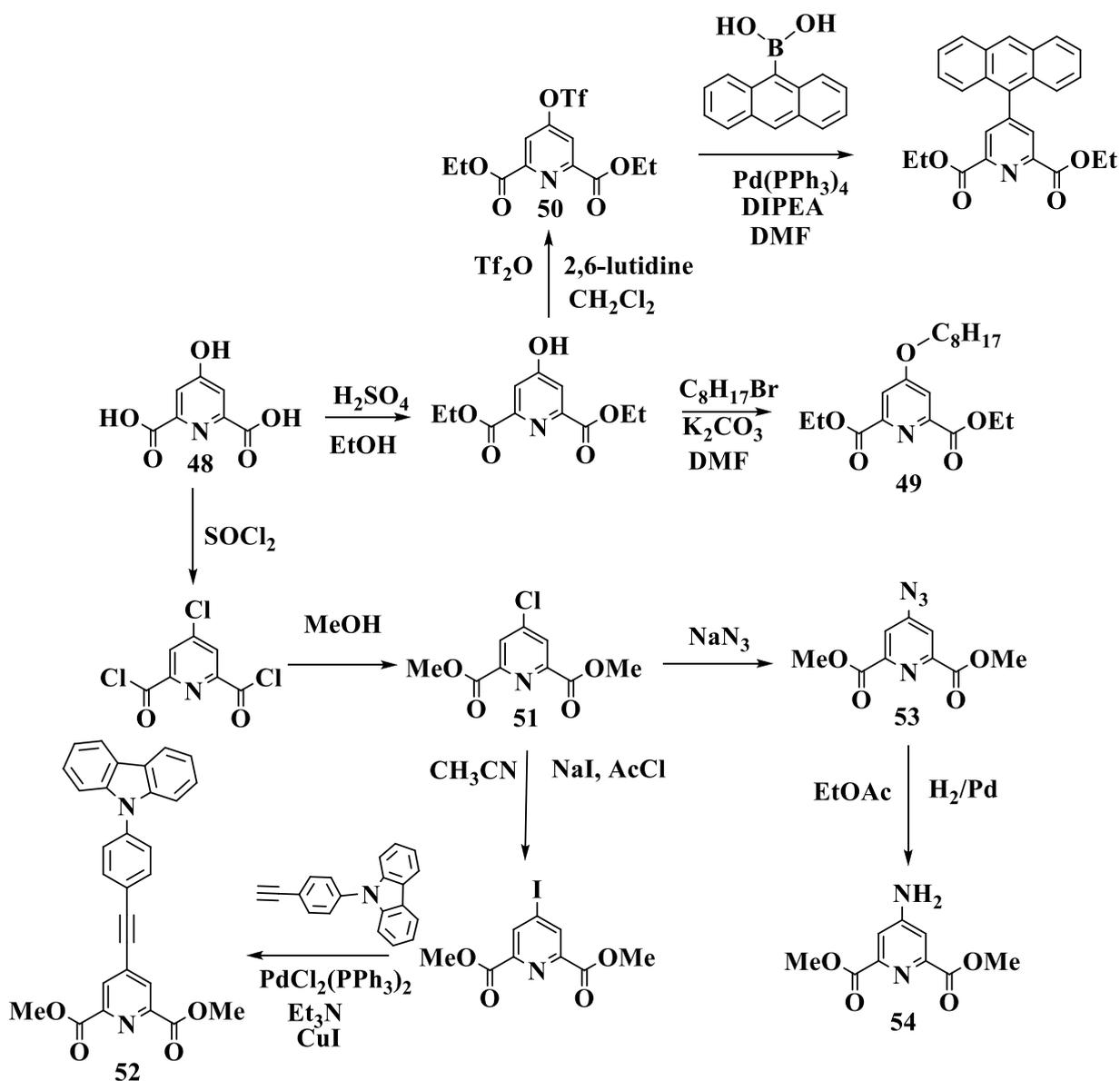


Схема 26.

Синтез замещённых эфиров 2,6-пиридиндикарбоновой кислоты можно проводить и другим способом путем синтеза самого пиридинового кольца с нужными заместителями из этилпирувата и альдегида [93].

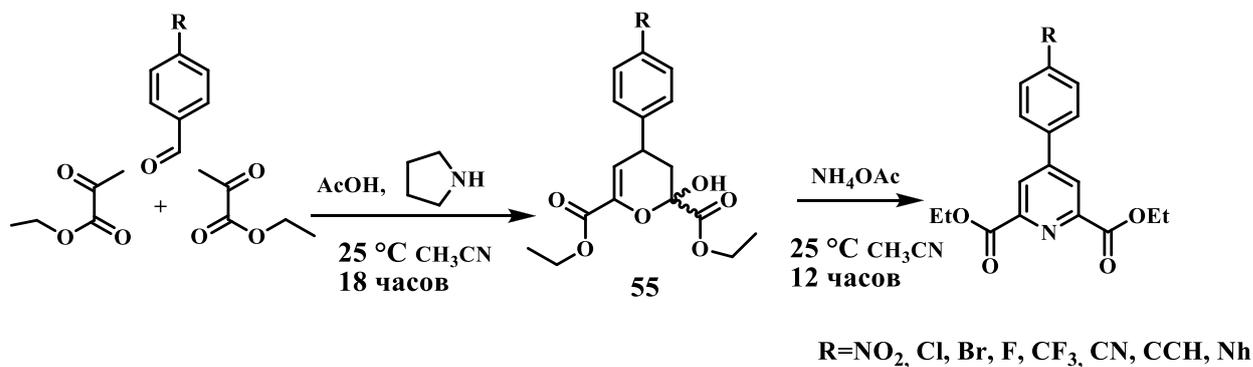


Схема 27.

Синтез идет через промежуточное образование гидропиранового продукта **55**, который также можно выделить. В качестве основания вместо пирролидина можно применять пролин, что позволяет несколько увеличить выходы реакции [21].

2.6 Выводы

Таким образом комплексы на основе 3-bpp являются полными аналогами комплексов 1-bpp, и даже превосходят их по своим свойствам (к примеру, в отличие от 1-bpp, комплексы на основе 3-bpp стабильны в водных растворах [13]) и возможностям химической модификации [94]. Однако комплексов на основе 3-bpp, проявляющих спиновый переход, достаточно мало [4,13], так как из-за наличия у них свободных NH-групп образуемые ими водородные связи с противоионами/молекулами растворителя непредсказуемым образом влияют на спиновое состояние иона металла, что не позволяет управлять спиновым переходом за счёт модификации структуры лиганда для данного класса соединений [13]. К тому же, введение любых заместителей в это положение 3-bpp лиганда приводило к комплексам металлов, находящимся исключительно в ВС состоянии (Схема 28) [8].

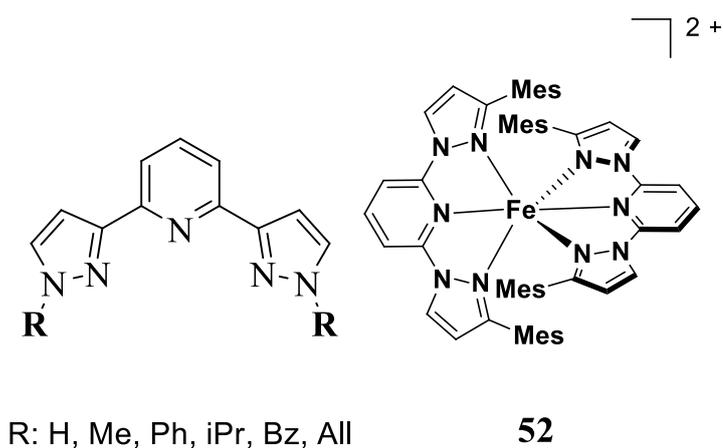


Схема 28.

Единственным исключением является комплекс на основе метил-N,N'-дизамещенного 3-bpp, который может быть спин-переходным при

определенных условиях [95], но не в растворе [95, 96]. С другой стороны, использование более объемных мезитильных заместителей (соединение **52**) стабилизирует НС-состояние в комплексах 1-bpp [98–100] из-за наличия метильных групп в их орто-положениях. Они позволяют ему принимать НС состояние не за счёт электромерных эффектов как было предложено ранее, а из-за энергетического профиля поворота мезитильного кольца относительно пиразола.

Следовательно, решение проблемы синтеза первых N,N'-замещенных комплексов 3-bpp со спиновым переходом заключается в замещении N-положении пиразольных колец 3-bpp ди-орто-фенил замещенными группами. Подобный подход позволяет контролировать спиновое состояние за счёт размера заместителя в орто-положении фенильного кольца, за счёт дополнительной модификации пятого положения пиразольного кольца заместителями различной природы, и, наконец, за счёт введения солиганда.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1 Комплексы переходных металлов с N,N'-дизамещенными 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинами, способные претерпевать спиновый переход

Хотя введение объёмных заместителей в непосредственной близости к координирующему атому азота N-гетероциклического лиганда стабилизирует ВС состояние иона металла [3,13,17,19], замена N-фенильной группы на N-мезитильную в 2,6-бис(пиразол-1-ил)пиридинах ранее приводила к НС комплексу железа(II) [98 – 100], что связывалось с поворотом данных заместителей относительно плоскости пиразолильного кольца из-за стерического отталкивания с орто-фенильными группами. Для стабилизации НС состояния и обеспечения спинового перехода в комплексах железа(II) с 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинами в качестве такого заместителя мы выбрали фенильную группу, функционализированную по орто-положениям заместителями различного размера ($H < F < Cl < Me < Et < iPr$).

Целевые N,N'-замещенные лиганды L^1_R (Схема 29) получали из 2,6-бис(1,3-диоксо-3-этоксипропил)пиридина, синтезированного реакцией конденсации этилацетата и 2,6-диэтилкарбосилата в присутствии гидрида натрия, и соответствующих 2,6-замещенных фенилгидразинов. Для этого использовали одностадийный процесс циклизации вместо ранее описанного двухстадийного синтеза [101], который требовал выделения и очистки промежуточных арилгидразонов. Сами арилгидразины получали из коммерчески доступных анилинов с использованием стандартного протокола диазотирования с последующим восстановлением с помощью $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ (Схема 30).

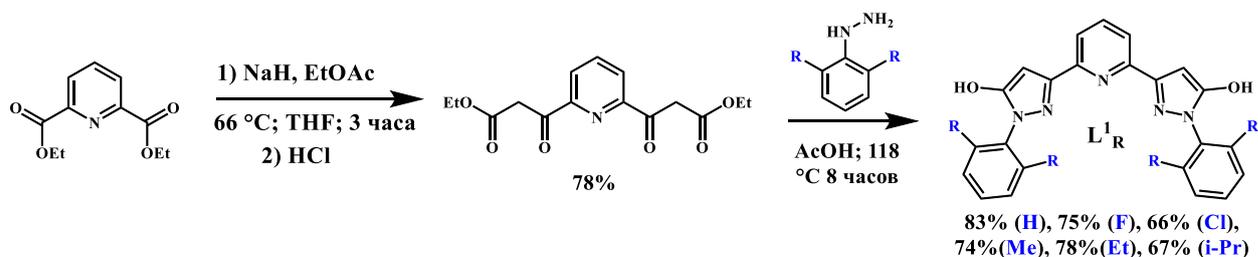


Схема 29.

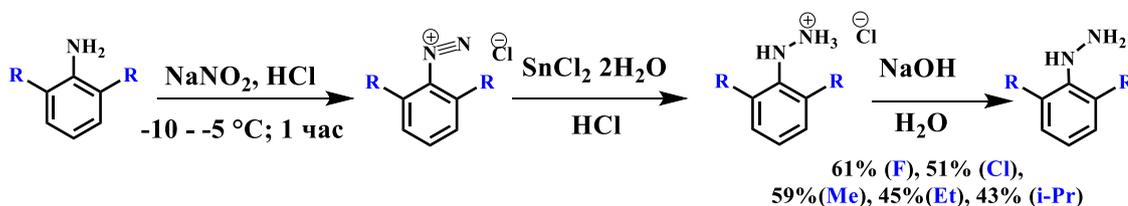


Схема 30.

Последующая реакция N,N'-замещенных 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинов L^1_{R} с гексагидратом перхлората железа(II) в ацетонитриле приводила к получению ожидаемых комплексов состава $[\text{Fe}(\text{L}^1_{\text{R}})_2](\text{ClO}_4)_2$ (Схема 31) за исключением лиганда $\text{L}^1_{\text{i-Pr}}$, в котором орто-заместителями выступали объемные изопропильные группы (Схема 32).

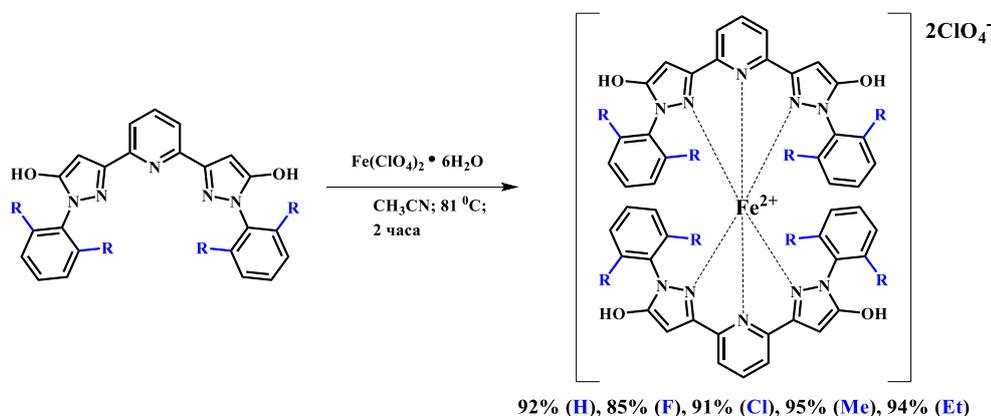


Схема 31.

В этом случае наблюдалось образование комплекса с соотношением металл : лиганд = 1 : 1, что, по-видимому, обусловлено стерическим отталкиванием этих групп при попытке координации второго лиганда $\text{L}^1_{\text{i-Pr}}$ к иону железа(II).

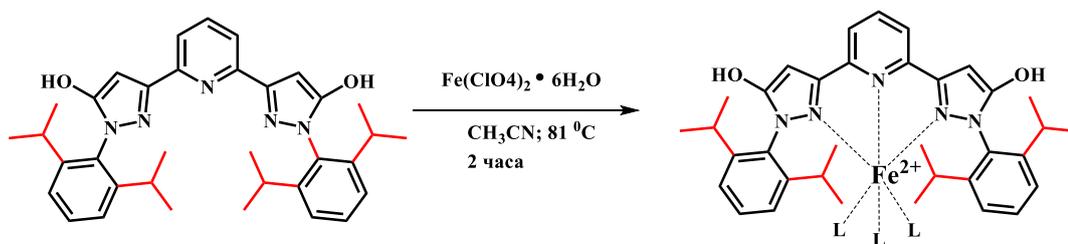


Схема 32.

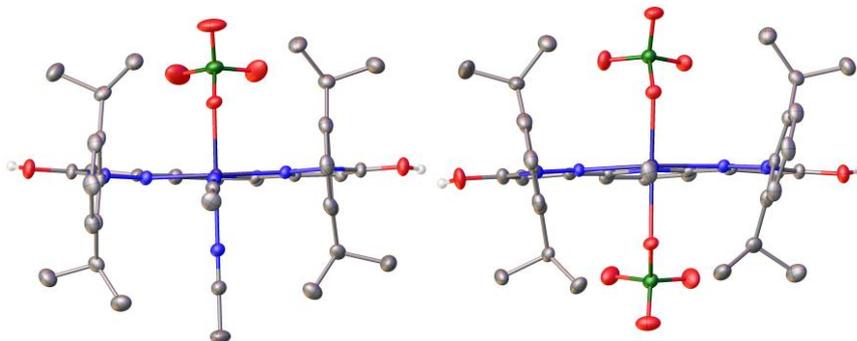


Рисунок 6. Общий вид катиона $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{i-Pr}})(\text{ClO}_4)_2(\text{ацетонитрил})][\text{Fe}(\text{L}^{\text{i-Pr}})(\text{ClO}_4)(\text{ацетонитрил})_2]$ по данным рентгеноструктурного анализа при 120 К.

По данным рентгеноструктурного анализа (Рис. 7) кристаллов, содержащих помимо комплексов $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{R}})_2](\text{ClO}_4)_2$ молекулы растворителей, которые использовались в процессе кристаллизации (ТГФ, вода), ионы железа(II) в катионах $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{Et}})_2]^{2+}$ и $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{Cl}})_2]^{2+}$ при 120 К находятся в HS состоянии, на что указывают длины связей Fe-N (Таблица 1), характерные для HS комплексов железа(II) с N-гетероциклическими лигандами. Стоит отметить, что эти комплексы являются первым примером HS комплексов железа(II) с N,N'-замещенными 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинами. При этом комплекс $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{R}})_2](\text{ClO}_4)_2$ с незамещенной фенильной группой или орто-заместителем минимального размера (атомом фтора) является ВС, что соответствует общепринятым представлениям о стабилизации ВС состояния иона металла объёмными заместителями в непосредственной близости к координирующим атомам азота [4,13].

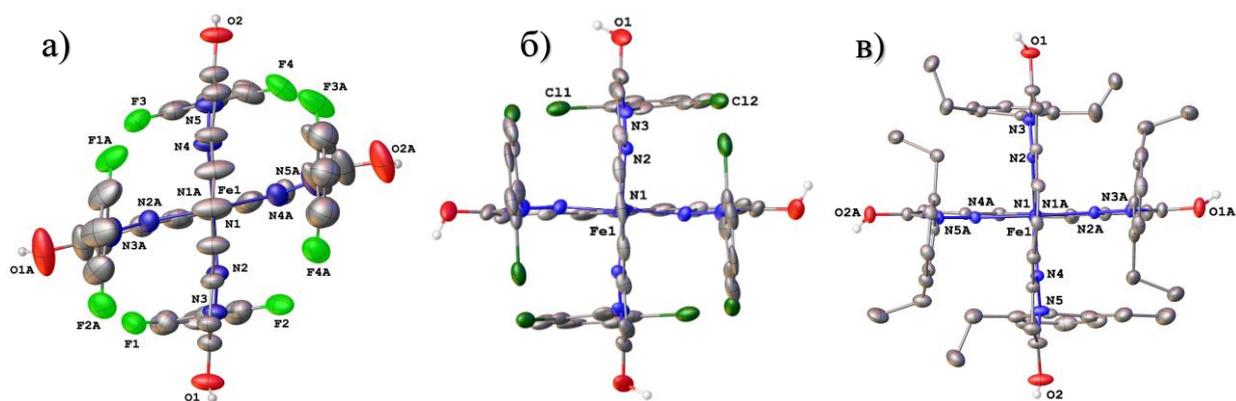


Рисунок 7. Общий вид катиона $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{R}})_2]^{2+}$ для ВС комплекса $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{F}})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2.42 \text{ THF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (а), HC комплекса $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{Cl}})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 8 \text{ THF}$ (б) и HC комплекса $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{Et}})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 5.5 \text{ THF}$ (в) по данным РСА при 120 К.

Таблица 1. Основные геометрические параметры для ВС комплекса $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{F}})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2.42 \text{ THF} \cdot \text{H}_2\text{O}$, HC комплекса $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{Cl}})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 8 \text{ THF}$ и HC комплекса $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{Et}})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 5.5 \text{ THF}$ (в).

	$[\text{Fe}(\text{L}^{\text{F}})_2]^{2+}$	$[\text{Fe}(\text{L}^{\text{Cl}})_2]^{2+}$	$[\text{Fe}(\text{L}^{\text{Et}})_2]^{2+}$
Fe–N _{Py} [Å]	2.152(4) – 2.155(5)	1.882(9)	1.910(3) – 1.911(3)
Fe–N _{Pz} [Å]	2.165(6) – 2.174(4)	1.982(6)	2.003(3) – 2.023(3)

В случае L^{Cl} данные рентгеноструктурного анализа были собраны для тетрафторборатной соли, поскольку нам не удалось получить монокристаллы подходящего качества для $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{Cl}})_2](\text{ClO}_4)_2$. Попытка сделать это с метильным производным, к сожалению, не увенчалась успехом.

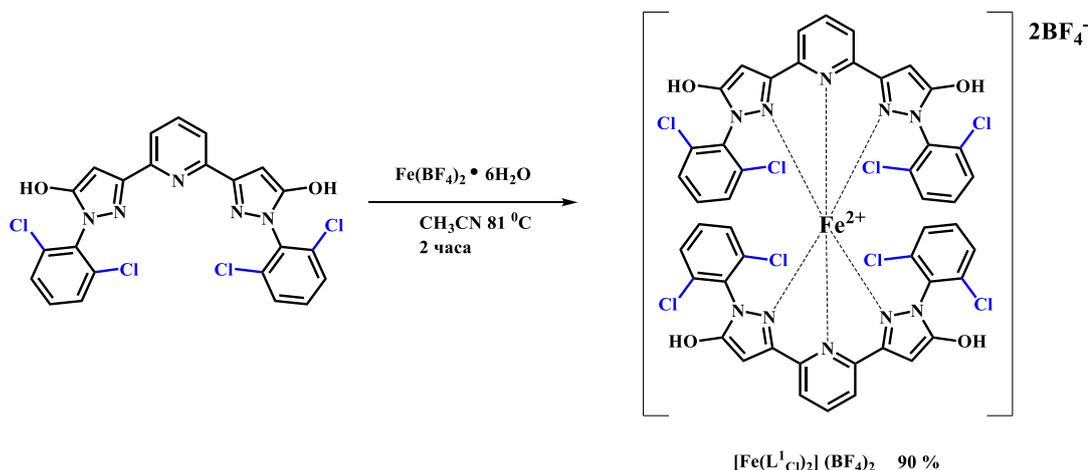


Схема 33.

Измерение магнитной восприимчивости для мелкокристаллических порошков $[\text{Fe}(\text{L}^1_{\text{R}})_2](\text{ClO}_4)_2$ (Рис. 8) показало, что комплексы $[\text{Fe}(\text{L}^1_{\text{H}})_2](\text{ClO}_4)_2$ и $[\text{Fe}(\text{L}^1_{\text{F}})_2](\text{ClO}_4)_2$ остаются ВС во всем диапазоне температур 3 – 350 К, как (следует из величины χT , отклоняющейся от типичного для ВС иона железа(II) значения $\sim 3.5 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ К}$ лишь при температурах ниже 50 К (вследствие эффектов расщепления в нулевом поле). Выше 50 К значение χT почти постоянно и составляет $3,6 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ К}$, что отвечает поведению магнитной восприимчивости для ВС-комплекса железа(II). Напротив, для комплексов $[\text{Fe}(\text{L}^1_{\text{R}})_2](\text{ClO}_4)_2$ с более объемными заместителями Cl, Me и Et (Рис. 9), χT медленно уменьшается при охлаждении, что является явным признаком постепенного спинового перехода. При комнатной температуре только приблизительно 80% ионов металлов находятся в состоянии ВС, и только от 10 до 40% этой составляющей переходит в состояние НС при охлаждении до 50 К. Самая большая конверсия достигается для $[\text{Fe}(\text{L}^1_{\text{Et}})_2](\text{ClO}_4)_2$. Последующий нагрев образцов до 350 К позволил предположить, что наблюдаемый спиновый переход не является полным даже при этой температуре (Рис. 8-9). Более медленное уменьшение χT при втором охлаждении может быть результатом потери кристалличности после выдерживания высушенных образцов при 350 К в течение нескольких часов в магнитометре. Обнаруженный температурно-индуцированный спиновый

переход также является первым таким примером для комплексов железа(II) с N,N'-замещенными 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинами.

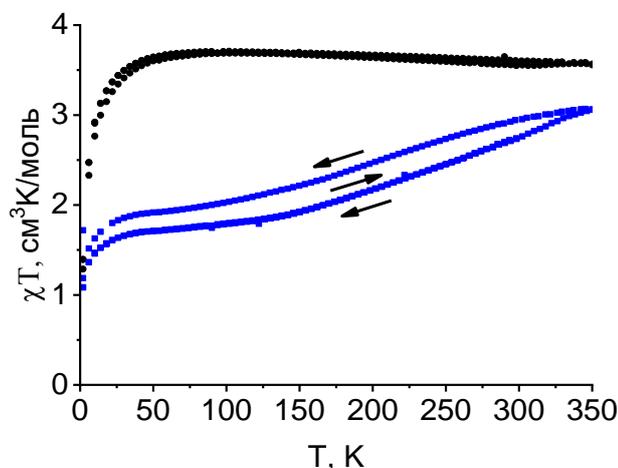


Рисунок 8. Магнитная восприимчивость для комплексов $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{F}})_2](\text{ClO}_4)_2$ (•) и $[[\text{Fe}(\text{L}^{\text{Et}})_2](\text{ClO}_4)_2$ (■) согласно данным магнитометрии.

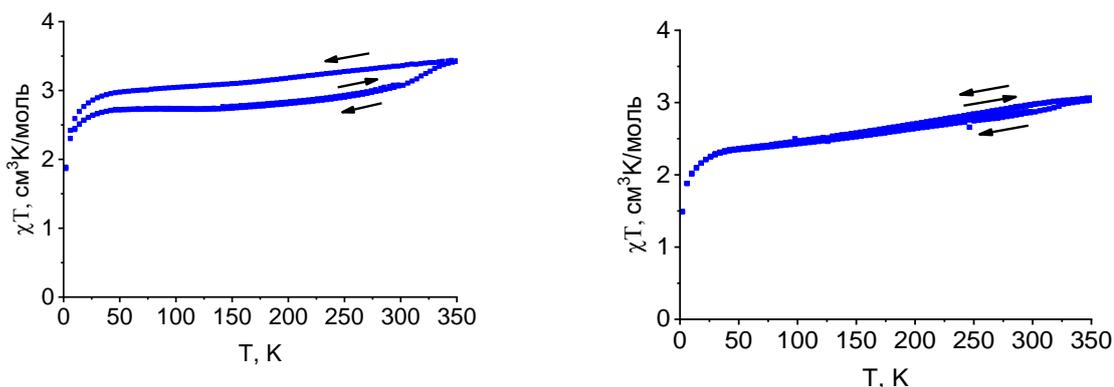


Рисунок 9. Данные по магнитной восприимчивости при различной температуре для мелкокристаллических образцов $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{Cl}})_2](\text{ClO}_4)_2$ (слева) и $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{Me}})_2](\text{ClO}_4)_2$ (справа) согласно данным магнитометрии.

Аналогичное поведение наблюдается в пленках, как следует из данных УФ-вид. спектроскопии, полученных при 83 – 293 К. При комнатной температуре в спектрах поглощения наблюдаются полосы переноса заряда металл-лиганд (MLCT) с максимумом поглощения при ≈ 460 нм. Слабая интенсивность этой полосы для пленок $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{F}})_2](\text{ClO}_4)_2$ и $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{Me}})_2](\text{ClO}_4)_2$

(рис. 10), а также ее относительная нечувствительность к изменениям температуры (см. приложение П1 и П2) характерны для ВС комплекса железа(II) [102,103].

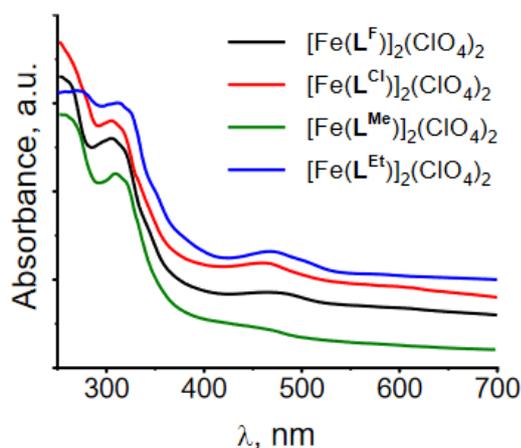


Рисунок 10. УФ-вид. спектры пленок $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{F}})_2](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{Cl}})_2](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{Me}})_2](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{Et}})_2](\text{ClO}_4)_2$ при комнатной температуре; интенсивная полоса при ~ 330 может быть отнесена к лиганд-центрированным $\pi - \pi^*$ - переходам.

Для $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{Cl}})_2](\text{ClO}_4)_2$ и $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{Et}})_2](\text{ClO}_4)_2$ о наличии спинового перехода свидетельствует значительное увеличение интенсивности полосы поглощения MLCT при охлаждении (рис. 11). Например, в случае $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{Cl}})_2](\text{ClO}_4)_2$ наблюдается изменение почти в четыре раза.

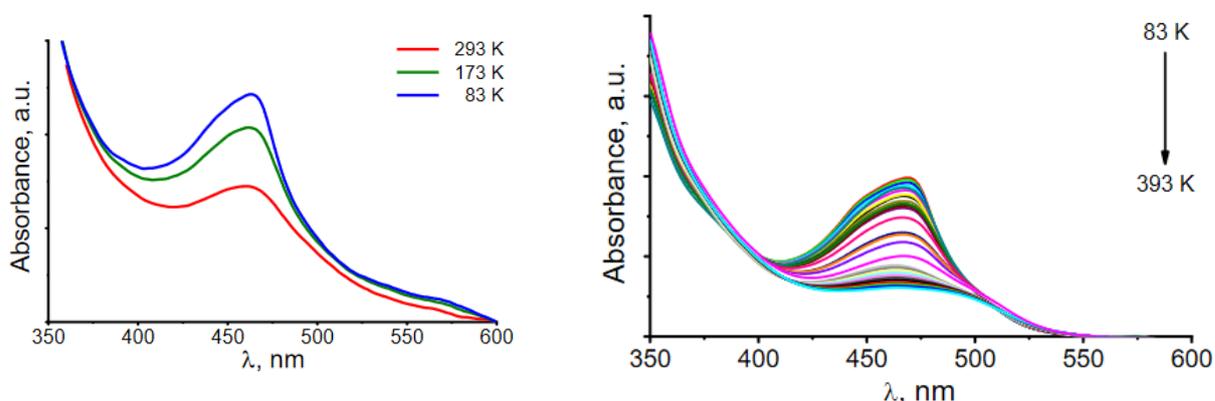


Рисунок 11. УФ-вид. спектры при выбранных температурах пленок $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{Cl}})_2](\text{ClO}_4)_2$ (слева) и $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{Et}})_2](\text{ClO}_4)_2$ (справа).

Наблюдаемое изменение спинового состояния для комплексов $[\text{Fe}(\text{L}^1_{\text{R}})_2](\text{ClO}_4)_2$ не соответствует порядку, ожидаемому на основе размера выбранных орто-заместителей ($\text{H} < \text{F} < \text{Cl} < \text{Me} < \text{Et}$) или их электронных характеристик (например, с помощью констант Гаммета $\sigma_{\text{м}}$ или $\sigma_{\text{р}}$ ($\text{Et} < \text{Me} \ll \text{F} < \text{Cl}$) [104]). Это, однако, может быть вызвано эффектами кристаллической упаковки, стабилизирующими указанные комплексы в одном спиновом состоянии (НС или ВС) в описанных выше кристаллах с сольватными молекулами растворителей и вызывающими постепенный спиновый переход, характерный для аморфных веществ, в сухих мелкокристаллических порошках [105].

Однозначный ответ на данный вопрос нами получен при исследовании комплексов $[\text{Fe}(\text{L}^1_{\text{R}})_2](\text{ClO}_4)_2$ в растворах при помощи спектроскопии ЯМР, а именно – метода Эванса [32,33], позволяющего измерять магнитную восприимчивость при разных температурах аналогично методу магнитометрии для кристаллических порошков (Рис. 12). Отсутствие спинового перехода в $[\text{Fe}(\text{L}^1_{\text{H}})_2](\text{ClO}_4)_2$ и $[\text{Fe}(\text{L}^1_{\text{F}})_2](\text{ClO}_4)_2$ при температурах 235 – 345 К, в котором выбранный растворитель (ацетонитрил) является жидким, подтверждается значением χT , равным $\sim 3.5 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ К}$ на всем интервале температур.

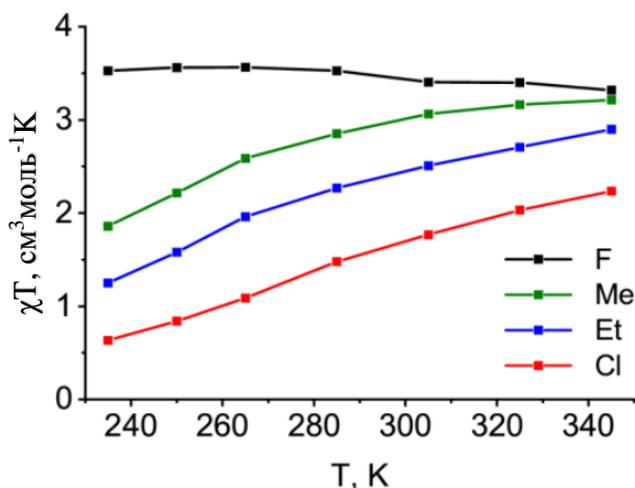


Рисунок 12. Магнитная восприимчивость при различной температуре для растворов $[\text{Fe}(\text{L}^1_{\text{R}})_2](\text{ClO}_4)_2$ в ацетонитриле- d_3 согласно методу Эванса.

Напротив, комплексы $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{R}})_2](\text{ClO}_4)_2$ с орто-заместителями большего размера (Cl, Me и Et) претерпевают плавный спиновый переход, характерный для растворов, где отсутствуют эффекты кристаллической упаковки. Температуры такого перехода, оцененные на основе данных спектроскопии ЯМР, составляют 241, 256 и 269 К для $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{Cl}})_2](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{Me}})_2](\text{ClO}_4)_2$ и $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{Et}})_2](\text{ClO}_4)_2$ соответственно. Хотя наблюдаемое изменение температуры напрямую не коррелирует с объемами трех орто-заместителей (27.1, 32.2 и 56.4 \AA^3), тем не менее, оно связано с их стерическим влиянием на спиновое состояние иона металла. Как следует из данных рентгеноструктурного анализа, этильные группы в $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{Et}})_2](\text{ClO}_4)_2$ расположены таким образом, что их метильные группы направлены от иона металла (Рис. 7). Соответственно, по стерическому эффекту они ближе к фрагменту $-\text{CH}_2-$ (24.2 \AA^3), в результате чего этильная группа оказывается между метильной группой и атомом хлора в их способности вызывать температурно-индуцированный спиновый переход в комплексах с N,N'-замещенными 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинами (Me < Et < Cl). Последняя, в свою очередь, полностью соответствует классическим представлениям о стабилизации ВС состояния объёмными заместителями в данном положении N-гетероциклического лиганда.

Отсутствие спинового перехода в случае $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{H}})_2](\text{ClO}_4)_2$ и $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{F}})_2](\text{ClO}_4)_2$ в этом температурном диапазоне также подтверждается линейной зависимостью соответствующих химических сдвигов в спектрах ^1H ЯМР от обратной температуры (см. приложение П3), ожидаемой для систем в индивидуальном спиновом состоянии в соответствии с законом Кюри [106]. Напротив, большие отклонения от этой линейной зависимости наблюдаются для $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{R}})_2](\text{ClO}_4)_2$ с более объёмными заместителями R (R = Me, Et, Cl) при охлаждении (см. приложение П4-П6). Рассчитанные на основе данного анализа температуры спинового перехода в рамках модели идеального раствора [33] составляют от 240 до 270 К (Рисунок 13, Таблица 2), т. е. находятся в пределах нормальных диапазонов для таких измерений.

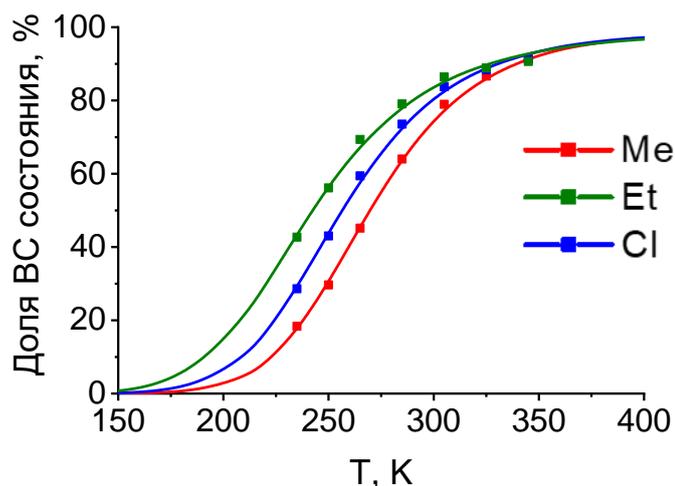


Рисунок 13. Заселенность ВС состояния в растворах $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{R}})_2](\text{ClO}_4)_2$ в ацетонитриле- d_3 по данным анализа химических сдвигов в спектрах ЯМР ^1H .

Таблица 2. Параметры спинового перехода по данным ^1H ЯМР для растворов $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{Cl}})_2](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{Me}})_2](\text{ClO}_4)_2$ и $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{Et}})_2](\text{ClO}_4)_2$ в ацетонитриле- d_3 .

	$[\text{Fe}(\text{L}^{\text{Cl}})_2]^{2+}$	$[\text{Fe}(\text{L}^{\text{Me}})_2]^{2+}$	$[\text{Fe}(\text{L}^{\text{Et}})_2]^{2+}$
$T_{1/2}$ [K]	269	241	256

Использование данного подхода к синтезу комплексов кобальта(II) со спиновым переходом оказалось безуспешным. Так, комплекс $[\text{Co}(\text{L}^{\text{Cl}})_2](\text{ClO}_4)_2$, синтезированный из лиганда L^{Cl} и перхлората кобальта по аналогии с комплексами железа (рис. 14), является высокоспиновым.

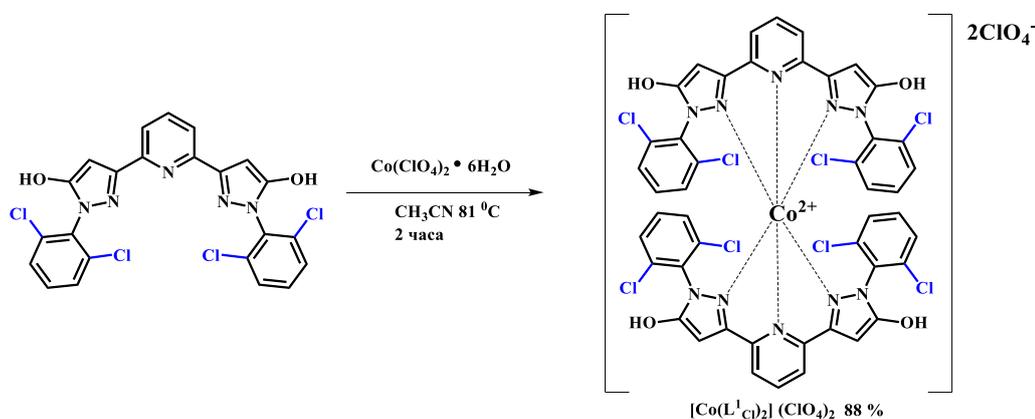


Схема 34.

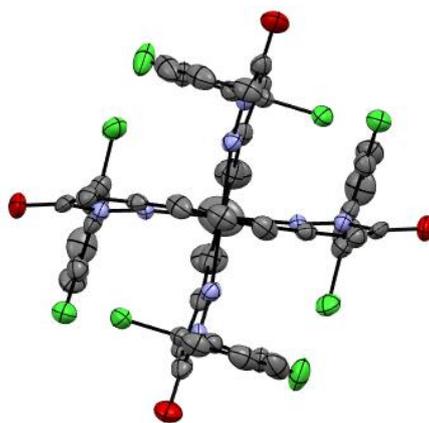


Рисунок 14. Общий вид катиона $[\text{Co}(\text{L}^1\text{Cl})_2]^+$, по данным рентгеноструктурного анализа при 120 К.

Длина связи Co-N_{py} составила 2.009 – 2.127 Å, что характерно для ВС комплекса. В первую очередь это обусловлено недостаточной силой лиганда 3-brp для стабилизации НС состояния в комплексах кобальта(II), что объясняет тот факт, что все известные ранее комплексы кобальта(II) на основе 3-brp являлись ВС.

Таким образом, наличие объёмных заместителей в орто-положениях N-фенильных групп в комплексах 3-brp приводит к стабилизации НС состояния за счёт поворота фенильного кольца и снятия стерического напряжения в комплексе.

Таким образом, предложенный нами дизайн N-арильной группы позволил впервые обеспечить спиновый переход в комплексах железа(II) с N,N-замещенными 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинами за счет введения объёмных заместителей в ее орто-положения, что (как и в случае ранее описанных комплексов с фенил- и мезитил-замещенными 2,6-бис(пиразол-1-ил)пиридинами) можно объяснить поворотом N-арильной группы относительно плоскости пиразолильного кольца, который становится более энергетически выгодным в случае орто-заместителей большего размера.

В соответствии с данным предположением переход к еще более объёмным атомам брома (34.3 \AA^3) должен способствовать дальнейшей стабилизации НС состояния иона железа(II) вплоть до образования НС

комплекса. Необходимый N,N-замещенный 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридин L^2_H получали аналогично описанным выше лигандам L^1_R из 2,6-бис(1,3-диоксо-3-этоксипропил)пиридина и 2,6-дибромфенилгидразина (Схема 35), который синтезировали из коммерчески доступного анилина при помощи стандартного протокола диазотирования с последующим восстановлением $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ (Схема 30). Целевой продукт в данном случае обладал низкой растворимостью и выпадал в осадок. В результате он не требовал дополнительной очистки перед введением в реакцию с гексагидратом перхлората железа(II) в ТГФ (Схема 36), которая приводила к получению комплекса ожидаемого состава $[Fe(L^2_H)_2](ClO_4)_2$.

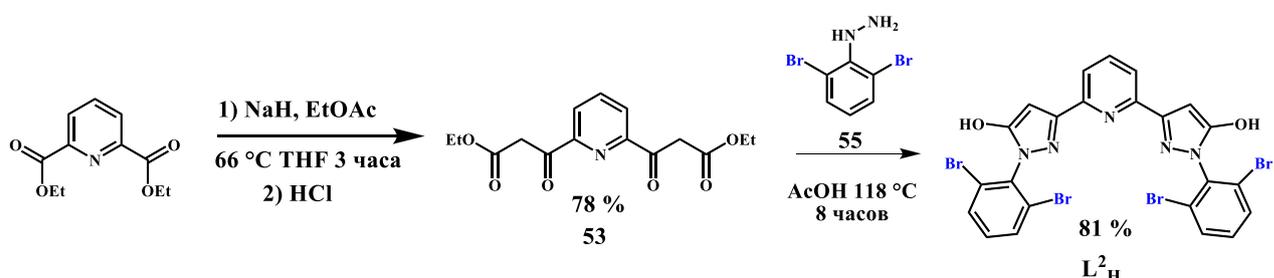


Схема 35.

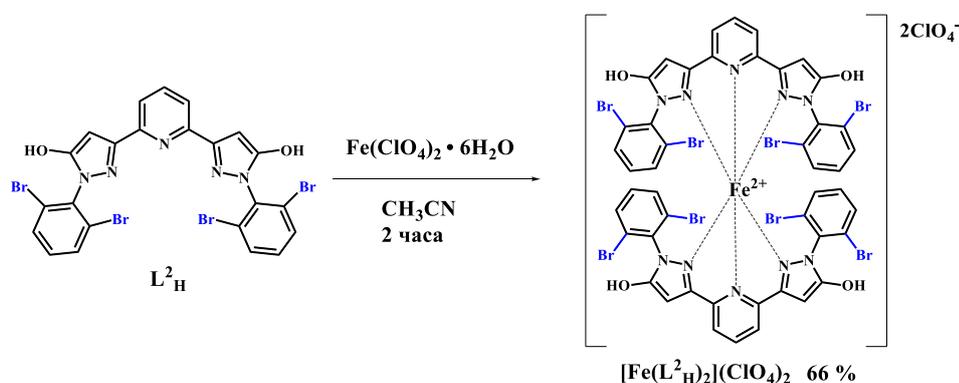


Схема 36.

Рентгеноструктурный анализ (Рис. 15) монокристалла данного комплекса, дополнительно содержащего сольватные молекулы ТГФ, неожиданно показал, что даже при 120 К он все еще находится в ВС состоянии, на что указывают длины связей Fe-N (2.098(5) – 2.262(5) Å), характерные для ВС комплексов железа(II) с N-гетероциклическими лигандами.

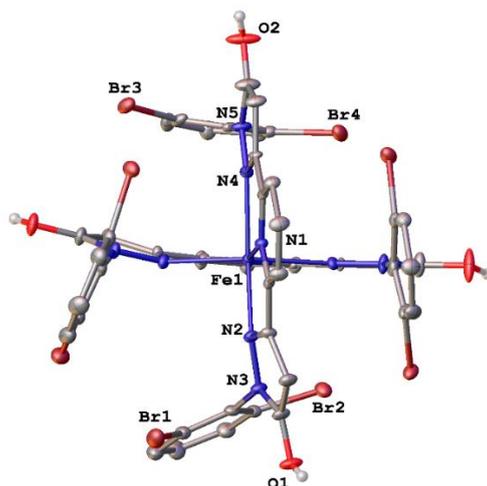


Рисунок 15. Общий вид катиона $[\text{Fe}(\text{L}^2_{\text{Br}})_2]^{2+}$ по данным рентгеноструктурного анализа при 120 К.

Аналогичный результат был получен в ходе измерения магнитной восприимчивости комплекса $[\text{Fe}(\text{L}^2_{\text{H}})_2](\text{ClO}_4)_2$ как в виде мелкокристаллического порошка при 3 – 350 К, так и в виде раствора в ацетонитриле- d_3 при 235 – 325 К (Рис. 16). В обоих случаях значение χT составило $3.0 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ К}$ во всем диапазоне температур (за исключением температур ниже 50 К, при которых проявляются эффекты расщепления в нулевом поле), что также является типичным значением для ВС комплексов железа(II).

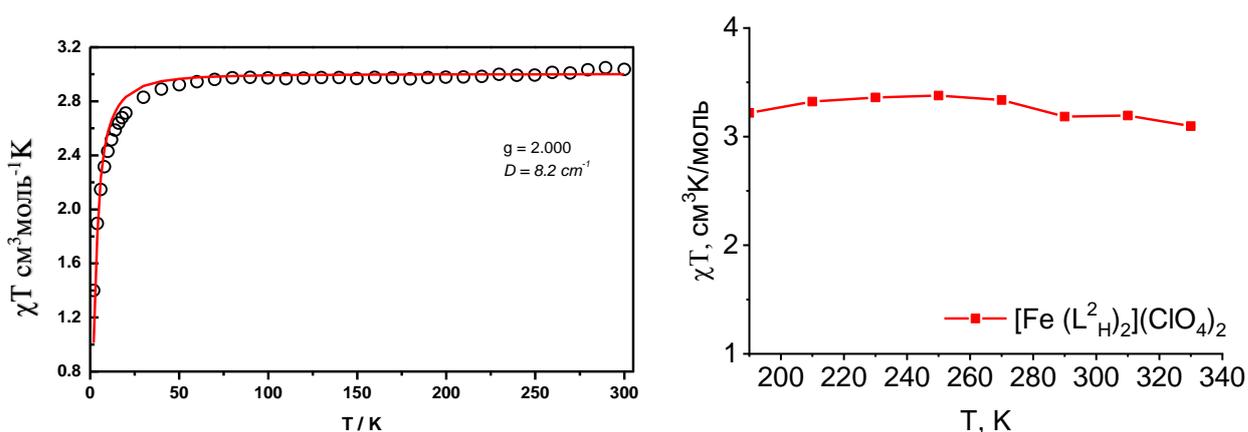


Рисунок 16. Магнитная восприимчивость для мелкокристаллического порошка комплекса $[\text{Fe}(\text{L}^2_{\text{H}})_2](\text{ClO}_4)_2$ по данным магнитометрии (слева) и его раствора в ацетонитриле- d_3 согласно методу Эванса (справа).

Аналогичное поведение наблюдается в пленках, как следует из данных УФ-вид. спектроскопии полученных при 83 – 293 К. При комнатной температуре в спектрах поглощения наблюдаются полосы переноса заряда от металла к лиганду (MLCT) с максимумом поглощения при ≈ 460 нм. Слабая интенсивность этой полосы (Рис. 17), а также ее относительная нечувствительность к изменениям температуры характерны для ВС комплекса железа(II) [102,103].

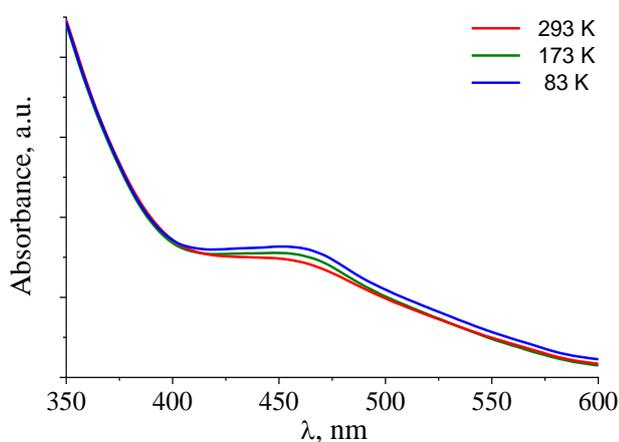


Рисунок 17. УФ-вид. спектры при различной температуре для пленок комплекса $[\text{Fe}(\text{L}^2_{\text{H}})_2](\text{ClO}_4)_2$.

Стоит отметить, что образование НС комплекса железа(II) с N,N-замещенным 2,6-бис(пиразол-1-ил)пиридином ранее наблюдалось при замене N-фенильной группы на N-мезитильную [98 – 100], содержащую метильную группу еще и в пара-положении, которая также может оказывать влияние на спиновое состояние иона металла, например, из-за стерического отталкивания от пиридинового кольца второго лиганда в комплексе или, напротив, стабилизирующих дисперсионных взаимодействий с ним. Соответственно, модификация 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридина L^2_{H} в пара-положении N-дибромфенильного заместителя может иметь такой же эффект.

Для проверки данного предположения нами были выбраны лиганды L^2_{Br} и L^2_{Me} (Схема 37), содержащие в пара-положении N-арильного заместителя

атом брома или метильную группу, которые имеют достаточно близкий размер (34.3 и 32.2 Å³) и заметно отличающиеся электромерные характеристики. Данные лиганды синтезировали аналогично представителям ряда **L¹_R** из 2,6-бис(1,3-диоксо-3-этоксипропил)пиридина и фенилгидразинов, которые получали из коммерчески доступных анилинов с использованием стандартного протокола диазотирования и последующим восстановлением (Схема 30). Для синтеза 2,6-дибром-4-метилфенилгидразина использовали 2,6-дибром-4-метиланилин, являющийся продуктом реакции п-толуидина и элементарного брома в уксусной кислоте [107].

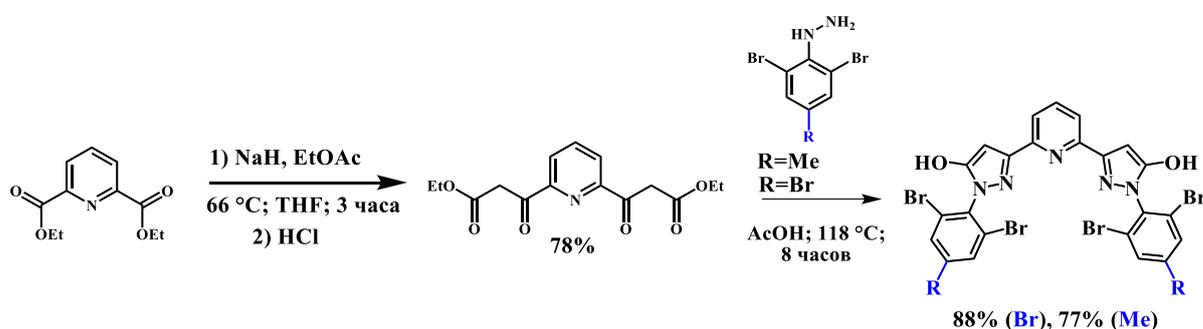


Схема 37.

Взаимодействие полученных *N,N*-замещенных 2,6-бис(пиразол-1-ил)пиридинов с гексагидратом перхлората железа(II) в ацетонитриле приводило к целевым комплексам $[\text{Fe}(\text{L}^2_{\text{Br}})_2](\text{ClO}_4)_2$ и $[\text{Fe}(\text{L}^2_{\text{Me}})_2](\text{ClO}_4)_2$ с выходами 45% для **L²_{Br}** и 58% для **L²_{Me}** (Схема 38).

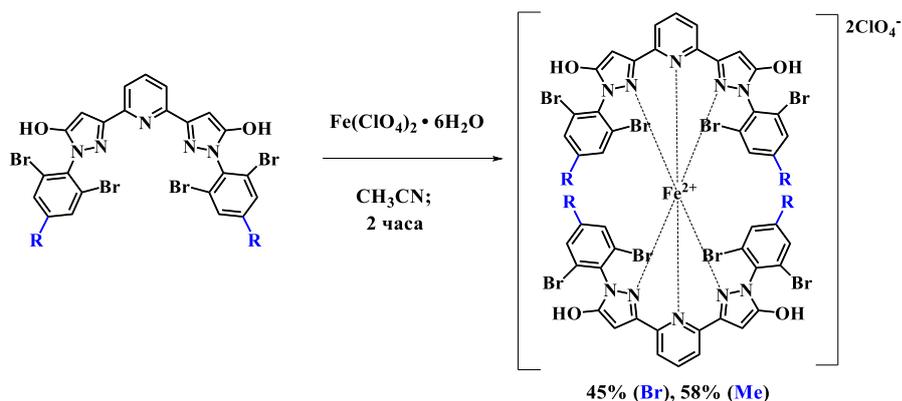


Схема 38.

Данные рентгеноструктурного анализа подтверждают образование целевых комплексов $[\text{Fe}(\text{L}^2_{\text{Br}})_2](\text{ClO}_4)_2$ и $[\text{Fe}(\text{L}^2_{\text{Me}})_2](\text{ClO}_4)_2$ (Рис. 18) в виде

кристаллов с различными растворителями. В кристалле $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{Br}})_2](\text{ClO}_4)_2$, присутствует значительное количество молекул ТГФ с соотношением комплекса и растворителя 2:11. Кроме того, на каждый комплексный катион еще приходится по две молекулы воды. В случае $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{Me}})_2](\text{ClO}_4)_2$ сольватированными растворителями являются диэтиловый эфир и ацетонитрил, в соотношениях комплекс: растворитель 1: 2. Они устойчивы в атмосфере воздуха весьма непродолжительное время (около 24 часов), поэтому их следует хранить в атмосфере инертного газа.

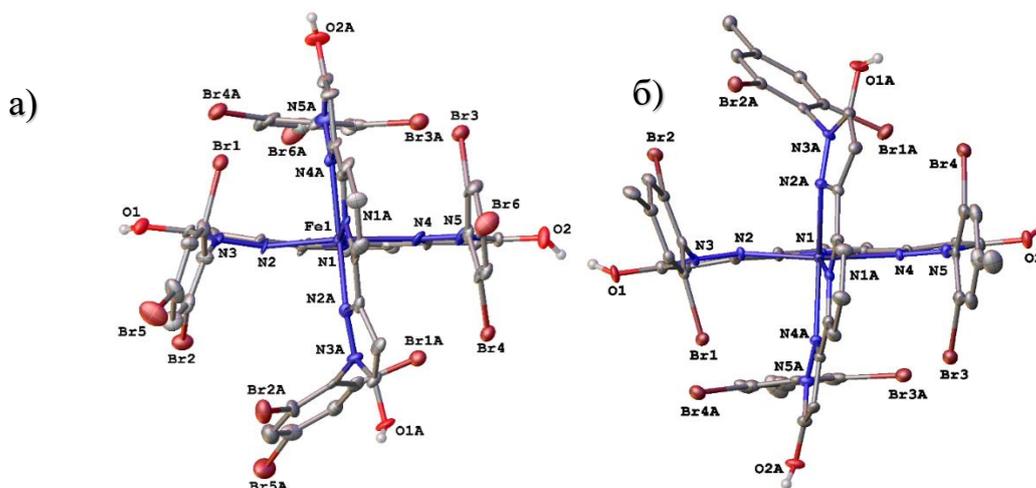


Рисунок 18. Общий вид катиона $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{Br}})_2]$ (а), и $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{Me}})_2]$ (б) по данным рентгеноструктурного анализа при 120 К.

В $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{Br}})_2](\text{ClO}_4)_2$ и $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{Me}})_2](\text{ClO}_4)_2$ ионы железа(II) находятся в ВС состоянии, о чем свидетельствуют длины связей Fe-N при 120 К (Таблица 3).

Таблица 3. Основные геометрические параметры для ВС комплексов $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{Br}})_2](\text{ClO}_4)_2$, и $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{Me}})_2](\text{ClO}_4)_2$.

	$[\text{Fe}(\text{L}^{\text{Br}})_2](\text{ClO}_4)_2$	$[\text{Fe}(\text{L}^{\text{Me}})_2](\text{ClO}_4)_2$
Fe-N _{Py} , Å	2.071(13) – 2.123(12)	2.105(5) – 2.109(5)
Fe-N _{Pz} , Å	2.208(12) – 2.277(13)	2.225(5) – 2.266(5)

Аналогичный вывод был сделан и при исследовании данных комплексов методом магнитометрии, по результатам которой оба комплекса находятся в

ВС состоянии на всем диапазоне температур от 3 до 350 К. Значение χT почти постоянно и составляет $3.1 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ К}$ для $[\text{Fe}(\text{L}^2_{\text{Br}})_2](\text{ClO}_4)_2$ и $3.0 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ К}$ для $[\text{Fe}(\text{L}^2_{\text{Me}})_2](\text{ClO}_4)_2$ (Рис. 19), что характерно для иона железа(II) в ВС состоянии.

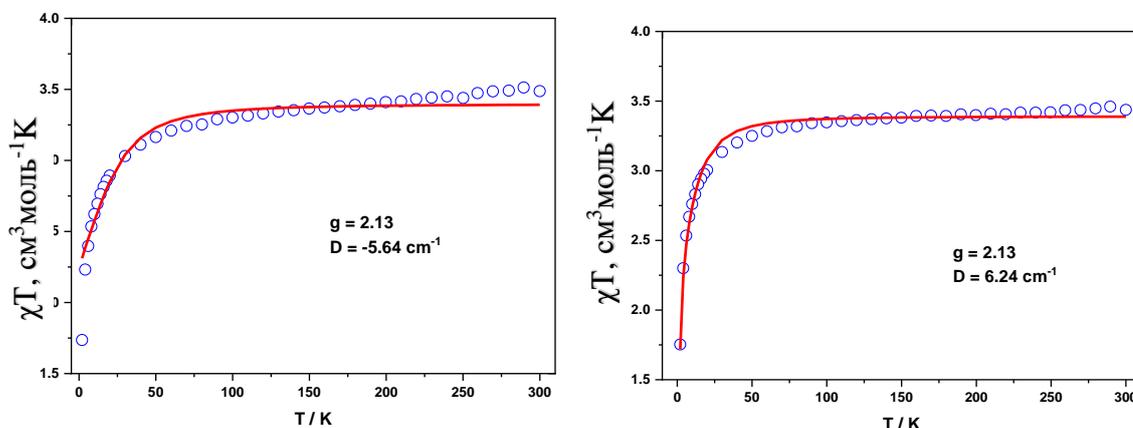


Рисунок 19. Магнитная восприимчивость для комплексов $[\text{Fe}(\text{L}^2_{\text{Br}})_2](\text{ClO}_4)_2$ (слева) и $[\text{Fe}(\text{L}^2_{\text{Me}})_2](\text{ClO}_4)_2$ (справа) по данным магнитометрии.

Аналогичное поведение наблюдается в пленках, как следует из данных УФ-вид. спектроскопии полученных при 83 – 293 К. При комнатной температуре в спектрах поглощения наблюдаются полосы MLCT с максимумом поглощения при $\approx 460 \text{ нм}$. Слабая интенсивность этой полосы (Рис. 20), а также ее относительная нечувствительность к изменениям температуры характерны для ВС комплекса железа(II) [102,103].

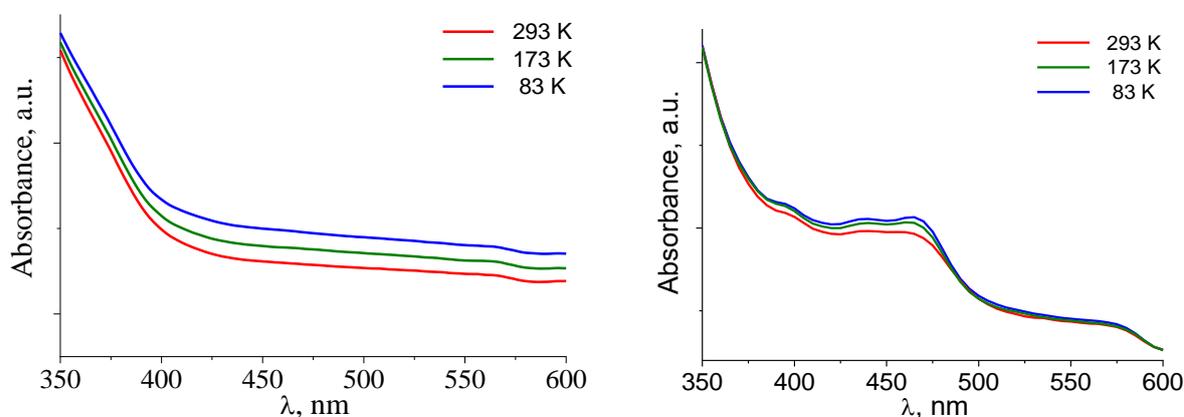


Рисунок 20. УФ-вид. спектры при различной температуре для пленок комплекса $[\text{Fe}(\text{L}^2_{\text{Br}})_2](\text{ClO}_4)_2$ (слева) и $[\text{Fe}(\text{L}^2_{\text{Me}})_2](\text{ClO}_4)_2$ (справа).

Однако переход в раствор, в котором на спиновое состояние не влияет кристаллическая упаковка, приводит к принципиально другому результату. Так, при помощи описанного выше метода Эванса спектроскопии ЯМР (Рис. 21) однозначно показано, что магнитная восприимчивость комплексов $[\text{Fe}(\text{L}^2_{\text{Br}})_2](\text{ClO}_4)_2$ и $[\text{Fe}(\text{L}^2_{\text{Me}})_2](\text{ClO}_4)_2$ в ацетонитриле- d_3 плавно уменьшается при охлаждении, т.е. происходит постепенное заселение HS состояния, чего не наблюдалось в случае VS комплекса $[\text{Fe}(\text{L}^2_{\text{H}})_2](\text{ClO}_4)_2$ (Рис. 21) в том же самом растворителе. Температуры спинового перехода, оцененные на основе полученных таким образом данных, составили 198 и 205 К для $[\text{Fe}(\text{L}^2_{\text{Br}})_2](\text{ClO}_4)_2$ и $[\text{Fe}(\text{L}^2_{\text{Me}})_2](\text{ClO}_4)_2$ соответственно.

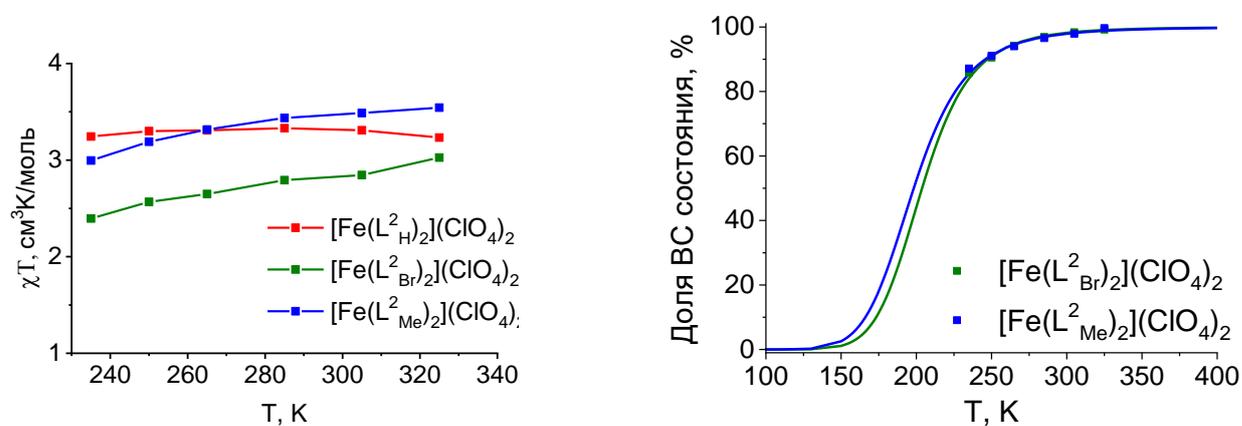


Рисунок 21. Магнитная восприимчивость растворов $[\text{Fe}(\text{L}^2_{\text{R}})_2](\text{ClO}_4)_2$ в ацетонитриле- d_3 согласно методу Эванса (слева) и изменение заселенности VS состояния с температурой (справа). Сплошные линии на кривой спинового перехода соответствуют приближению экспериментальных данных в рамках стандартной модели спинового перехода в растворе.

Наличие спинового перехода для $[\text{Fe}(\text{L}^2_{\text{Br}})_2](\text{ClO}_4)_2$ и $[\text{Fe}(\text{L}^2_{\text{Me}})_2](\text{ClO}_4)_2$ в этом температурном диапазоне также подтверждается отклонениями от линейной зависимостью соответствующих химических сдвигов в спектрах ^1H ЯМР от обратной температуры (см. приложение П7-П8).

Близость значений $T_{1/2}$ для пара-заместителей, проявляющих противоположные электронные эффекты, отражает сходство их объемов и, как результат, оказываемого ими стерического влияния на спиновое состояние

иона металла, хотя более объемная N-трибромфенильная группа предсказуемо способствует стабилизации ВС состояния. При этом природа пара-заместителя N-арильной группы не влияет на предпочтительность ее поворота относительно плоскости пиразолильного кольца, которая одинакова для всех трех лигандов L^2_H , L^2_{Br} и L^2_{Me} (Рис. 15, 18). Как результат, наиболее вероятной причиной стабилизации HS состояния иона металла в комплексах железа(II) с N,N-замещенными 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинами при введении в указанное положение атома брома и метильной группы являются образуемые ими внутримолекулярные взаимодействия с пиридиновым фрагментом второго лиганда в комплексе $[Fe(L^2_R)_2](ClO_4)_2$ или предложенное в качестве альтернативы данному объяснению стерическое отталкивание между ними.

Таким образом, предложенный нами дизайн орто-замещенной N-арильной группы, который может быть перенесен на изомерные 2,6-бис(пиразол-1-ил)пиридины или аналогичные лиганды на основе пиридина, позволяет управлять спиновым состоянием комплексов с N,N-замещенными 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинами введением заместителей различного размера как в орто-, так и в пара-положения N-арильной группы.

3.2 Влияние заместителей в N,N'-дизамещенных комплексах 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинов на параметры спинового перехода

Получение первых N,N'-замещенных 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинов, комплексы которых способны претерпевать температурно-индуцированный спиновый переход, открывает широкие возможности для управления его параметрами выбором заместителей в других положениях 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинового лиганда, например, в пятом положении пиразолильного кольца по аналогии с комплексами железа(II) с изомерными 2,6-бис(пиразол-1-ил)пиридинами. Для комплексов такого типа ранее уже была установлена корреляция между температурой спинового перехода и константой Гаммета (σ_M) соответствующего заместителя в 2,6-бис(пиразол-1-ил)пиридине, в

соответствии с которой электронодонорный заместитель стабилизирует НС состояние иона металла. В случае комплексов 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинов приведенные в литературе данные позволяли говорить о наличии аналогичной или, напротив, обратной корреляции с электронными характеристиками заместителей. Причина такого противоречия заключается в том, что подобные исследования ранее проводили только для комплексов железа(II) с N,N-незамещенными 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинами, спиновое состояние которых существенно зависит от водородных связей с противоионами или молекулами растворителя.

Для установления однозначного соответствия между температурой спинового перехода и природой заместителя в пятом положении пиразолильного кольца 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридина за основу для дальнейшей модификации был взят N,N'-замещенный лиганд L^1_{Cl} , так как комплекс железа(II) с этим лигандом претерпевал спиновый переход при самой высокой температуре (269 К) среди полученных ранее N,N'-замещенных 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинов. Введение в пятое положение пиразолильного кольца данного лиганда различных по своим электромерным характеристикам заместителей осуществляли при помощи реакции метилирования и ацилирования в присутствии оснований (Схема 39).

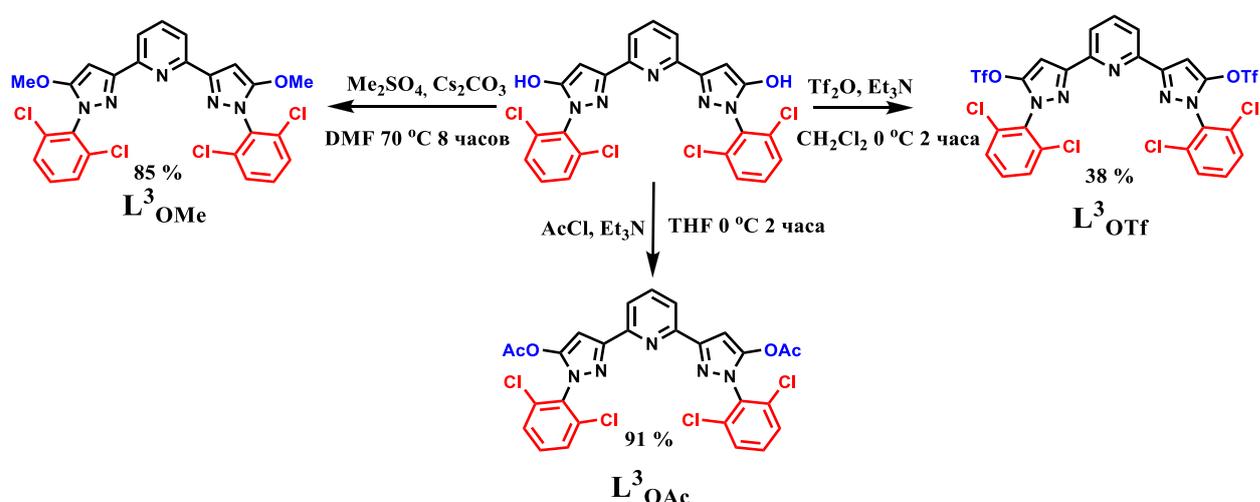


Схема 39.

Из-за частичной деструкции в ходе синтеза выход продукта L^3_{out} составил лишь 38%, тогда как во всех остальных случаях целевые лиганды L^3_R образовывались практически с количественными выходами.

Однако для получения лигандов, содержащих в этом положении другие функциональные группы, пришлось использовать исходные реагенты, уже содержащие необходимые группы [94]. Хотя наиболее простым способом такого синтеза является циклизация гидразинов с β -дикетонами [85], в процессе возникают проблемы с региоселективностью присоединения замещенных гидразинов по дикарбонильной группе, в результате чего образование того или иного региоизомера зависит от природы заместителя R (Схема 40) [108].

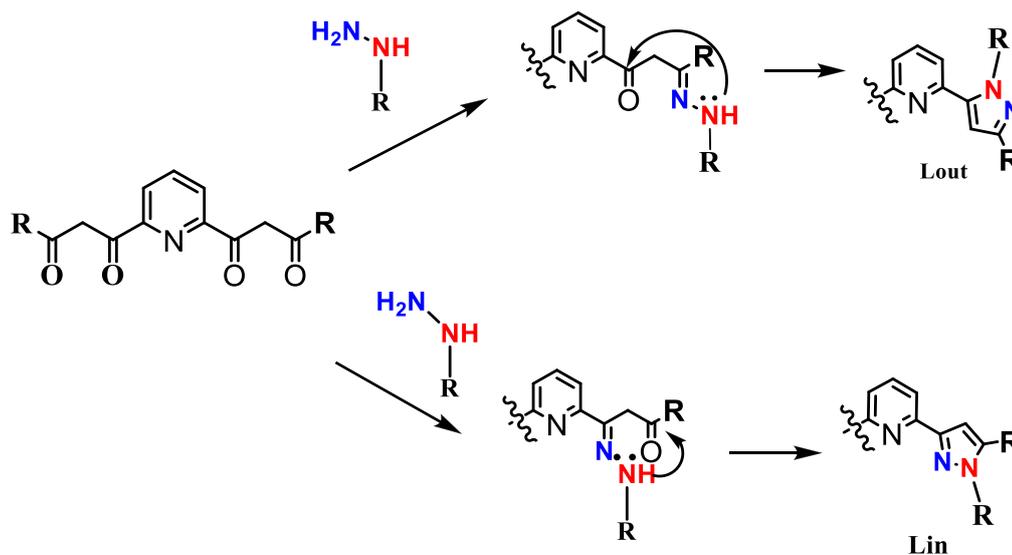


Схема 40.

Так, вероятность образования целевого изомера L_{in} , способного к координации иона металла по хелатному типу, выше в случае электронодонорных заместителей большого размера, тогда как в случае небольших электроноакцепторных заместителей с большей вероятностью образуется побочный изомер L_{out} , неспособный к такой координации. Однако на практике нам не удалось выявить четкой корреляции между природой заместителя R и результатом синтеза (Схема 41). Например, введение

относительно небольшой электроотрицательной трифторметильной группы по реакции циклизации 1,1'-(пиридин-2,6-диил)бис(4,4,4-трифторбутан-1,3-диона) (**53**) и 2,6-дихлорфенилгидразина приводило к региоселективному образованию изомера L_{out} (**54**), в том числе при использовании координирующих солей. Попытка получения 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинового лиганда с метильной группой через соответствующий дикетон **55** давала аналогичный результат (Схема 41). Однако в этом случае образование изомера L_{out} (**56**) обусловлено стерическим контролем продукта реакции.

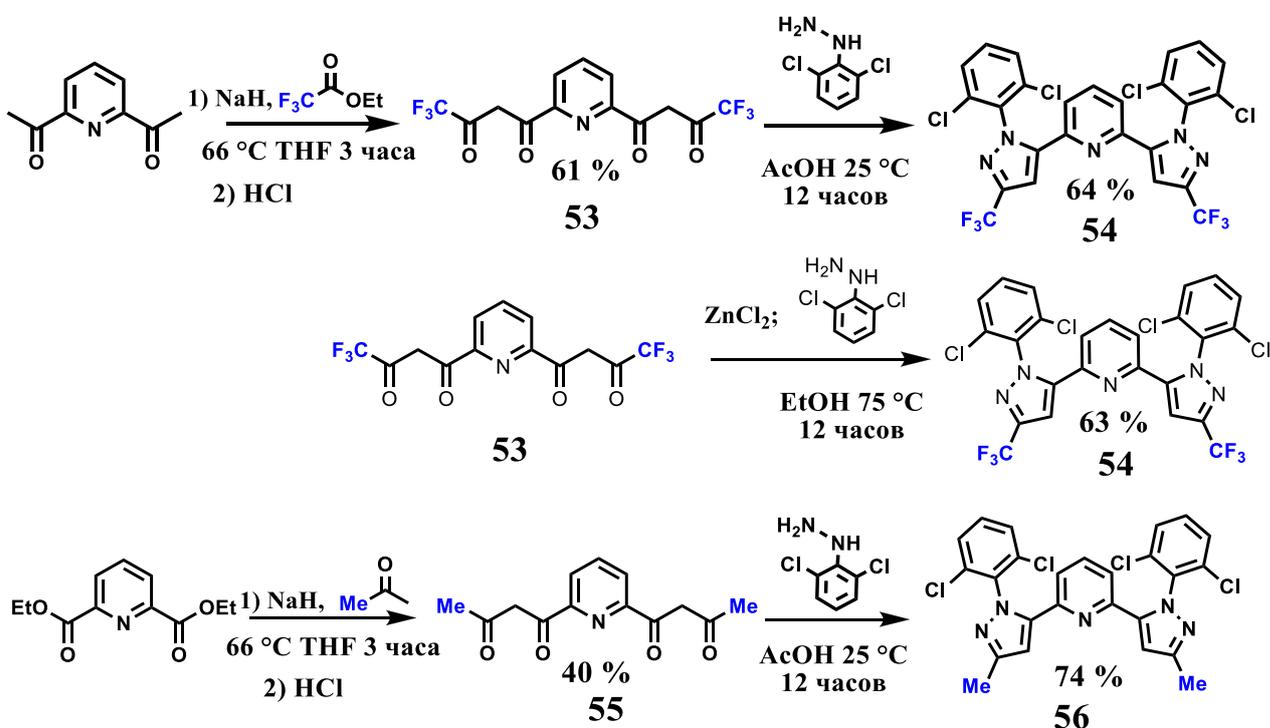


Схема 41.

Различить изомеры L_{in} и L_{out} можно при помощи как рентгеноструктурного анализа, что, однако, требует получения монокристалла в каждом конкретном случае, так и спектроскопии ЯМР. Наиболее характерным отличием спектров 1H ЯМР является положение сигнала пиразолильного протона H4 (Схема 2), химический сдвиг которого составляет около 6 и 7.5 м.д. для изомеров L_{out} и L_{in} соответственно.

Попытка введения фенильной группы по аналогичной реакции циклизации с дикетоном **57** привела к двум изомерам – целевому продукту L^3_{Ph} и способному к координации по хелатному типу изомеру **58** (Схема 42), которые можно разделить колоночной хроматографией.

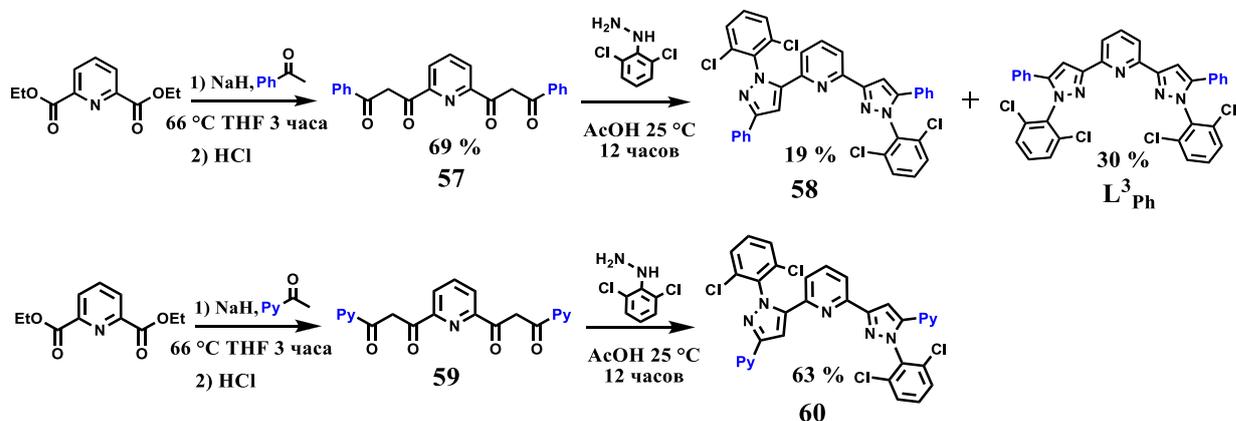


Схема 42.

Изомеры были разделены колоночной хроматографией и охарактеризованы рентгеноструктурным анализом. Соединение **58** также может координироваться по хелатному типу, выступая в качестве бидентантного лиганда.

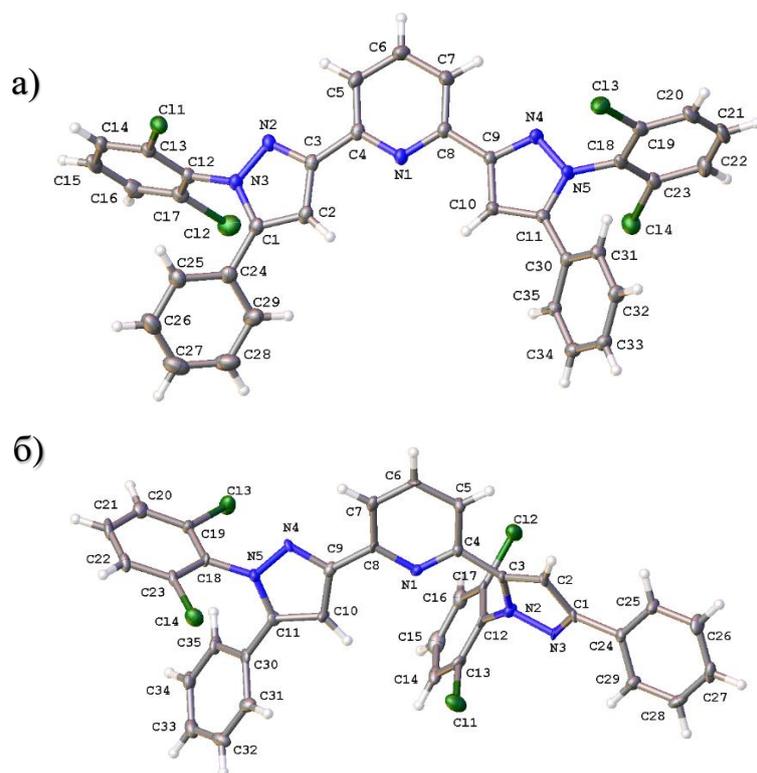


Рисунок 23. Общий вид изомерных лигандов (а) L^3_{Ph} и (б) **58** по данным рентгеноструктурного анализа при 120 К.

Однако в случае пиридинового заместителя, который по электроотрицательности и стерической нагруженности близок к фенильной группе, происходит региоселективное образование смешанного изомера **64**. Из-за того, что две карбонильные группы практически одинаковы с точки зрения вероятности атаки нуклеофила, другие возможные изомеры образуются только в следовых количествах.

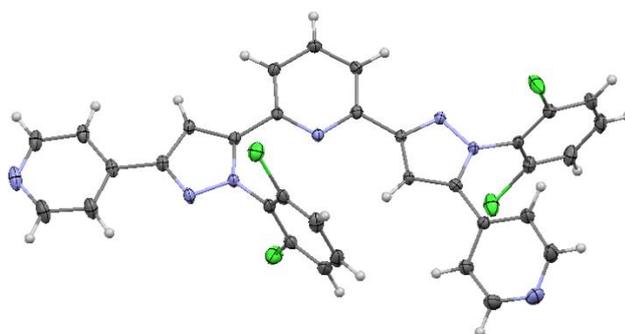


Рисунок 23. Общий вид продукта **64** по данным рентгеноструктурного анализа при 120 К.

Для получения целевого N,N' -замещенного 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридина значение также имеет стерическая загруженность самого гидразина (Схема 43). Так, при циклизации *o*-дифторфенилгидразина с дикетоном **61** образуется смесь изомеров **62** и **63**, тогда как в аналогичной реакции *o*-дихлорфенилгидразина – только изомер L^3_{tBu} , что можно объяснить стерическим отталкиванием атомов соответствующего галогена и трет-бутильных групп, которое сильнее в случае хлор-содержащего лиганда.

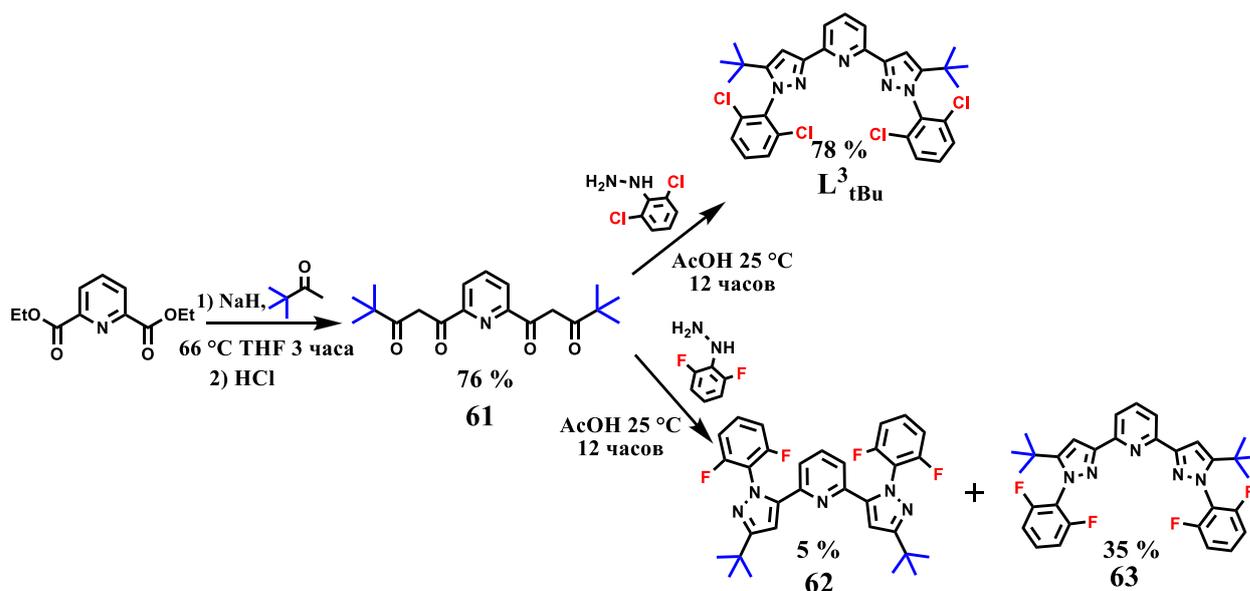


Схема 43.

При использовании кетоенамина **64** (Схема 44) основным и единственным продуктом реакции является изомер **65**. При этом условия реакции (температура, растворитель, применение хелатирующих добавок) если и влияют на распределение получаемых региоизомеров, то незначительно.

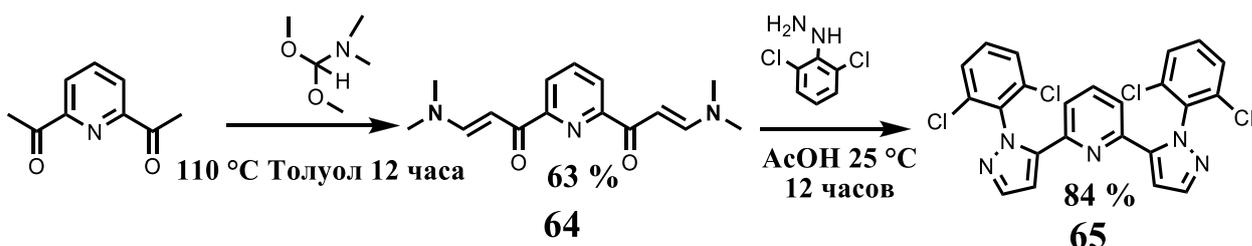


Схема 44.

Условия реакции (Схема 44) (температура, растворитель, применение хелатирующих добавок) если и влияют на распределение получаемых региоизомеров, то незначительно.

С помощью всех перечисленных синтетических подходов нам удалось получить серию N,N'-замещенных 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинов L^3_R , способных к координации иона металла и содержащих в пятом положении пиразолильного кольца различные по природе заместители. Соответствующие им комплексы $[Fe(L^3_R)_2](BF_4)_2$ получали при взаимодействии с гексагидратом тетрафторбората железа(II), выбранного в качестве источника иона металла вместо взрывоопасного перхлората, в координирующих растворителях, таких как ТГФ или ацетонитрил (Схема 45). Последний является более предпочтительным, поскольку он обеспечивает более высокую растворимость указанных комплексов.

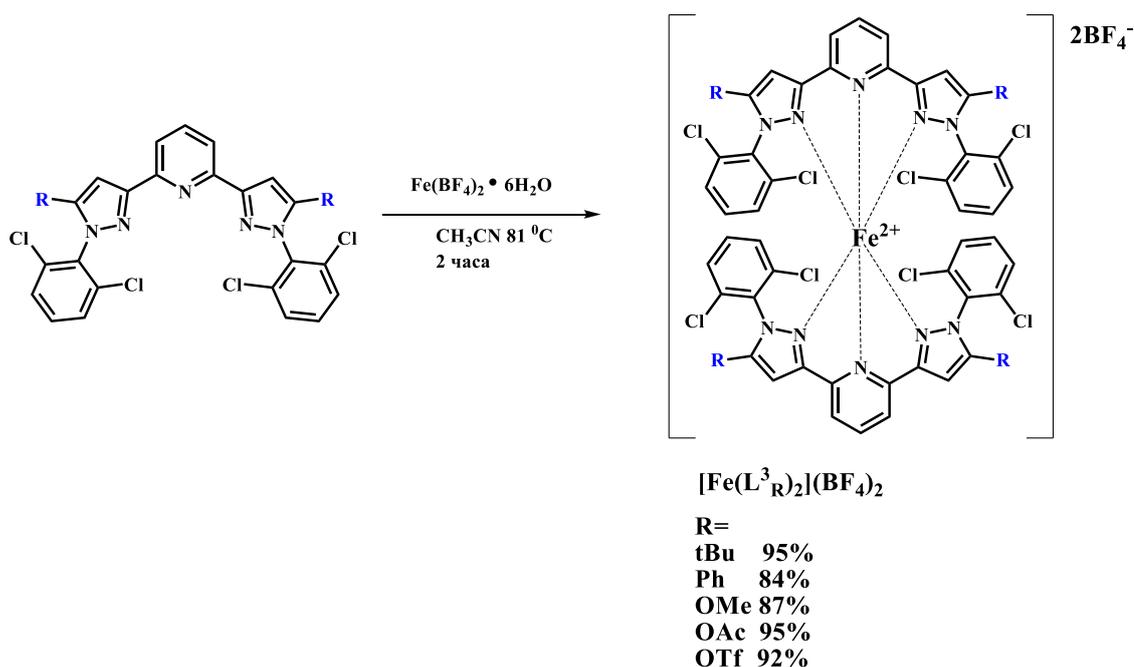


Схема 45.

По данным рентгеноструктурного анализа (Рис. 22 и Рис. П9-11) для кристаллов комплексов $[Fe(L^3_{OMe})_2](BF_4)_2$, $[Fe(L^3_{OAc})_2](BF_4)_2$ и $[Fe(L^3_{OTf})_2](BF_4)_2$, содержащих молекулы различных растворителей (ацетонитрил, вода, диэтиловый эфир), при температуре рентгенодифракционного эксперимента в 120 К они являются НС, о чем

свидетельствуют длины связей Fe-N (1.916(3) – 2.026(2) Å). При этом в случае $[\text{Fe}(\text{L}^3_{\text{Ph}})_2](\text{BF}_4)_2$ полученный кристалл содержал четыре симметрически-независимые молекулы комплекса, в одной из которых ион железа(II) находится в ВС состоянии, а в трех остальных – в НС состоянии с соответствующими диапазонами длин связей Fe-N 2.059(4) – 2.221(4) Å и 1.922(4) – 2.067(4) Å. Кроме того, для комплекса $[\text{Fe}(\text{L}^3_{\text{tBu}})_2](\text{BF}_4)_2$ нами обнаружены три разные кристаллические модификации, две из которых имели одинаковый состав $[\text{Fe}(\text{L}^3_{\text{tBu}})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$, однако отличались спиновым состоянием иона металла, что обусловлено эффектами кристаллической упаковки. Две модификации с одинаковым (НС) спиновым состоянием представляли собой кристаллы одного (красного) цвета и близкой (призматической) формы, из-за чего их нельзя было различить и, следовательно, выделить в чистом виде в количествах, необходимых для проведения магнетохимических измерений.

Таблица 4. Основные геометрические параметры для комплексов $[\text{Fe}(\text{L}^3_{\text{R}})_2](\text{BF}_4)_2$.

Параметр	$[\text{Fe}(\text{L}^3_{\text{OAc}})_2](\text{BF}_4)_2$	$[\text{Fe}(\text{L}^3_{\text{OMe}})_2](\text{BF}_4)_2$	$[\text{Fe}(\text{L}^3_{\text{Ph}})_2](\text{BF}_4)_2$		$[\text{Fe}(\text{L}^3_{\text{tBu}})_2](\text{BF}_4)_2$	
	НС	НС	ВС	НС	ВС	НС
Fe-N _{Py} , Å	1.928(2) – 1.929(2)	1.916(3) – 1.917(3)	2.059(4) – 2.067(4)	1.922(4) – 1.943(4)	1.901(12) – 1.912(13)	2.056(9) – 2.067(12)
Fe-N _{Pz} , Å	2.008(3) – 2.026(2)	1.986(3) – 2.003(3)	2.160(4) – 2.221(4)	2.017(4) – 2.067(4)	2.025(12) – 2.050(9)	2.202(6) – 2.205(7)

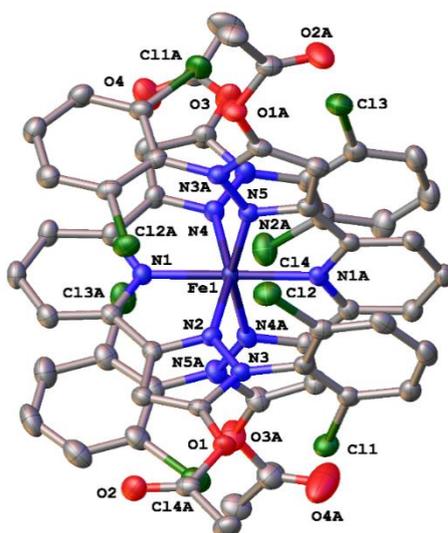


Рисунок 22. Общий вид катиона $[\text{Fe}(\text{L}^3_{\text{OAc}})_2]^{2+}$ по данным рентгеноструктурного анализа при 120 К.

По этой причине, а также для того, чтобы на ожидаемую корреляцию не оказывали влияние эффекты кристаллической упаковки, магнитную восприимчивость всех полученных комплексов $[\text{Fe}(\text{L}^3_{\text{R}})_2](\text{BF}_4)_2$ измеряли в растворе ацетонитрила при помощи метода Эванса спектроскопии ЯМР (Рис. 23). Во всех случаях при охлаждении происходило постепенное заселение НС состояния, т.е. протекал температурно-индуцированный спиновый переход, ранее наблюдавшийся лишь в пяти описанных выше комплексах железа(II) с N,N-замещенными 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинами. Максимальная температура этого перехода составляла около 270 К для $[\text{Fe}(\text{L}^3_{\text{OH}})_2](\text{BF}_4)_2$ (Таблица 5), что уже достаточно близко приближается к комнатной температуре.

Таблица 5. Температура спинового перехода ($T_{1/2}$) в растворах комплексов $[\text{Fe}(\text{L}^3_{\text{R}})_2](\text{BF}_4)_2$ согласно методу Эванса.

R	t-Bu	OMe	OAc	Ph	OTf	OH
$T_{1/2}$, К	176	265	254	242	241	269

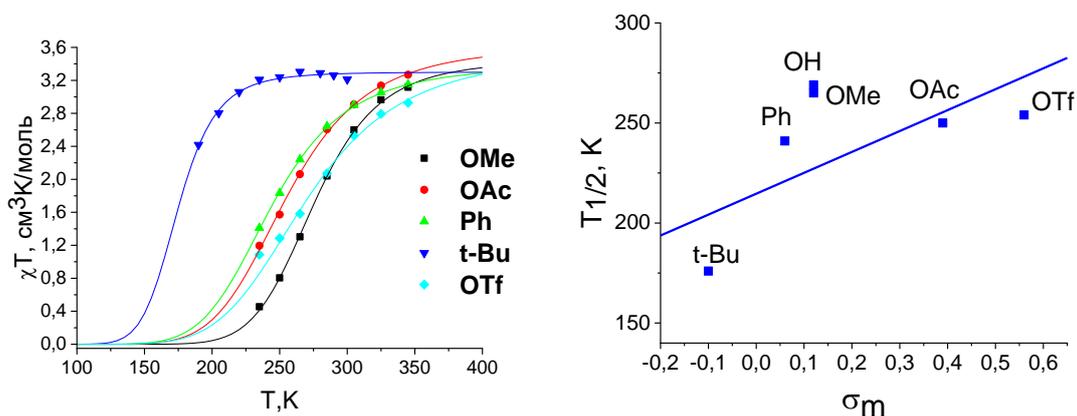


Рисунок 23. Магнитная восприимчивость растворов $[\text{Fe}(\text{L}^3\text{R})_2](\text{BF}_4)_2$ в ацетонитриле- d_3 согласно методу Эванса (слева) и зависимость температуры спинового перехода от величины σ_m заместителя в пятом положении пиразолильного кольца (справа). Сплошные кривые соответствуют приближению экспериментальных данных в рамках стандартной модели спинового перехода в растворе.

Сопоставление температур спинового перехода в растворах комплексов $[\text{Fe}(\text{L}^3\text{R})_2](\text{BF}_4)_2$ с электромерными характеристиками (Рис. 50) соответствующих заместителей, численно выраженными при помощи различных констант Гаммета (σ_m , σ_p , σ_m^+ и σ_p^+), позволило обнаружить корреляцию с константой Гаммета σ_m (Рис. 23). Она оказалась обратной корреляции, полученной ранее для изомерных 2,6-бис(пиразол-1-ил)пиридинов, что, однако, предполагалось в некоторых исследованиях комплексов железа(II) с 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинами. Из нее, например, следует, что для стабилизации HS состояния иона металла, т.е. повышения температуры спинового перехода, в пятом положении пиразолильного кольца $\text{N,N}'$ -замещенного 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридина должны находиться электроноакцепторные заместители. Однако, как отмечено выше, введение таких заместителей сопряжено с проблемами региоселективности синтеза.

Альтернативным способом повышения температуры спинового перехода в комплексах железа(II) с 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинами,

лишенным подобного недостатка, является введение электронодонорных заместителей в четвертое положение пиридинового кольца. Для 2,6-бис(пиразол-1-ил)пиридинов и других родственных тридентатных лигандов на основе пиридина такая модификация ранее приводила к стабилизации НС состояния за счёт обратного донирования с разрыхляющих орбиталей пиридинового кольца на 3d-орбитали иона металла. Аналогичная стабилизация должна наблюдаться и в случае комплексов железа(II) с N,N-замещенными 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинами.

Для проверки данного предположения нами были получены лиганды L^4_{OH} (Схема 46) и L^5_{OH} (Схема 47), содержащие в четвертом положении пиридинового кольца пиридилльную или пара-цианофенильную группы, а в пятом положении пиразолильного кольца – гидроксильную группу, которая в случае комплексов $[Fe(L^3_{OH})_2](BF_4)_2$ обеспечивала температуру спинового перехода, близкую к комнатной. Кроме того, нами также синтезирован лиганд L^4_{tBu} с трет-бутильной группой в пятом положении пиразолильного кольца, чтобы проследить влияние сразу двух вариантов химической модификации 2,6-бис(пиразол-1-ил)пиридина на спиновое состояние иона металла. Данные лиганды легко получались путем конденсации двух молекул этилпирувата и одной молекулы производного бензальдегида с образованием промежуточного дигидропиранового продукта **66** (Схема 46) и получением соответствующего эфира 2,6-пиридин-дикарбоновой кислоты (**167**). Его дальнейшая конденсация с этилацетатом или пинаколоном приводила к кетоэфиру **168** или diketону **69**, который затем вводился в реакцию циклизации с 2,6-дихлорфенилгидразином.

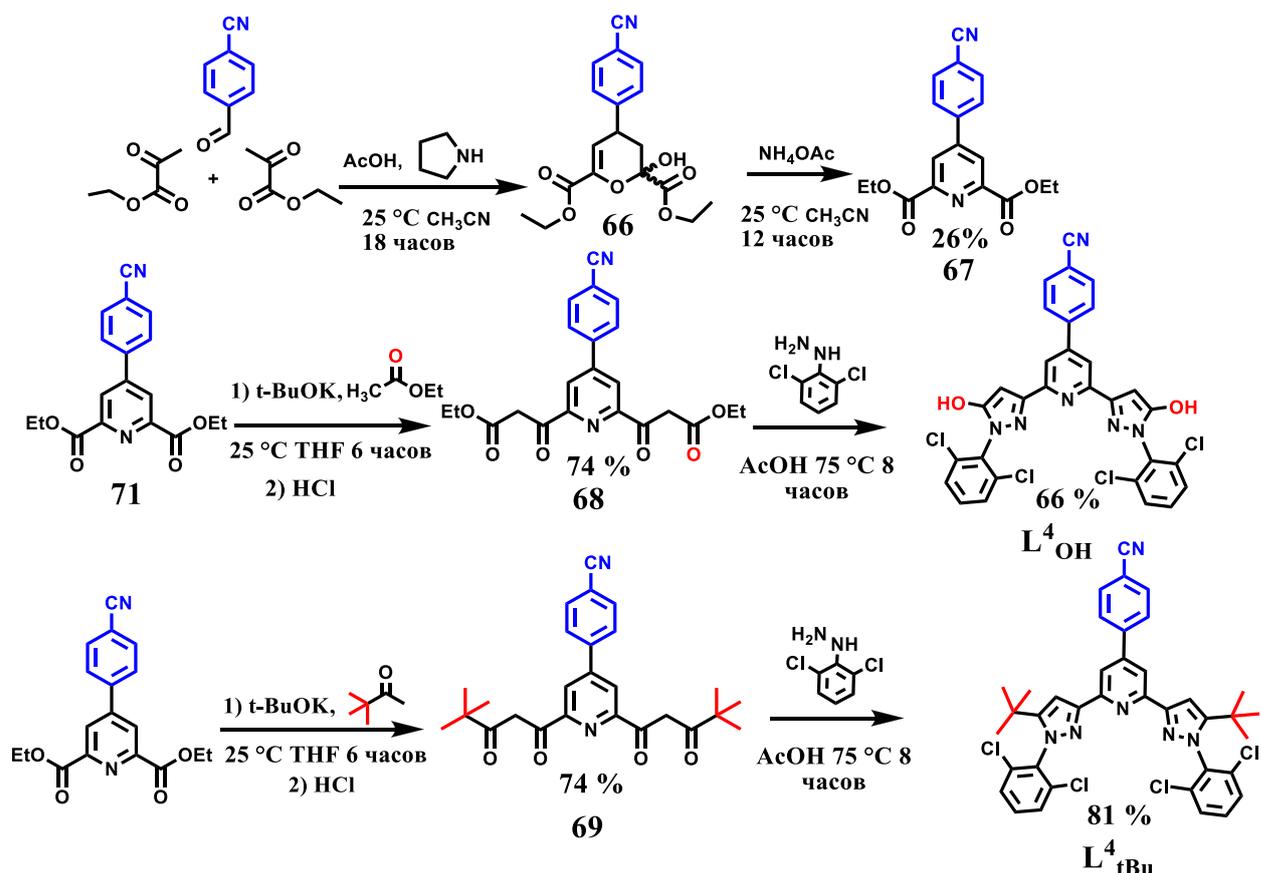


Схема 46.

Предложенный подход позволяет проводить синтез соединения **67** методом «one pot», т.е. без выделения дигидропиранового производного **66**. В качестве заместителей в пятом положении пиразольного кольца были выбраны трет-бутильная и гидроксильная группа в связи с региоселективностью данных превращений (см. Схемы 34 и 48). Несмотря на низкий выход эфира 2,6-пиридин-дикарбоновой кислоты **67** (26%), данный метод является весьма удобным способом синтеза лигандов 3-brp, замещенных по четвертому положению пиридинового кольца. На финальных стадиях лиганды L^{4}_{tBu} и L^{4}_{OH} получены с хорошими выходами, однако первый из них имеет низкую растворимость, что усложняет дальнейшую работу с ним. При попытке введения аналогичным образом пиридинового заместителя из-за образования дигидропиранового продукта в виде пиридиновой соли (соединение **70**), необходимо его выделение и обработка Na_2CO_3 непосредственно перед реакцией с ацетатом аммония (Схема 47). Последующая обработка ацетатом аммония дает диэтилкарбоксилат **72**

практически с количественным выходом. Дальнейший синтез кетоэфира **73** и его циклизация проводилась аналогично примеру, описанному выше.

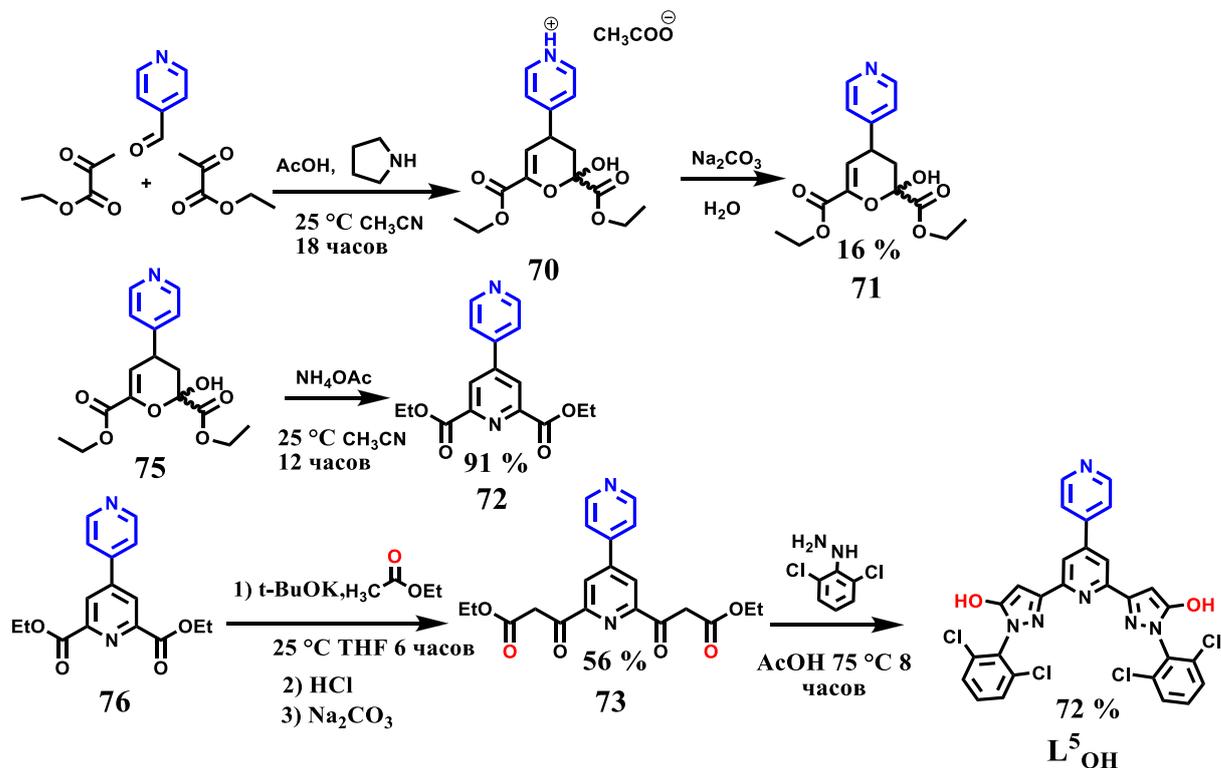


Схема 47.

Взаимодействие лигандов L^4_{tBu} , L^4_{OH} и L^5_{OH} с гексагидратом тетрафторбората железа(II) в ацетонитриле давало смесь парамагнитных продуктов как следовало из данных анализа спектров ЯМР, содержащих множество сигналов с большими химическими сдвигами. Этот результат вызван, в первую очередь, частичной координацией ионов железа(II) по пара-цианофенильному и пиридилному фрагменту. Для решения указанной проблемы мы предложили использовать хлорид железа(II) в качестве источника ионов железа(II), хлорид-ион как не координирующий противоион препятствует нежелательной координации циано- и пиридилной группы. Хлорид-ион затем легко заменяется на тетрафторборат-анион под действием тетрафторбората натрия (Схема 48).

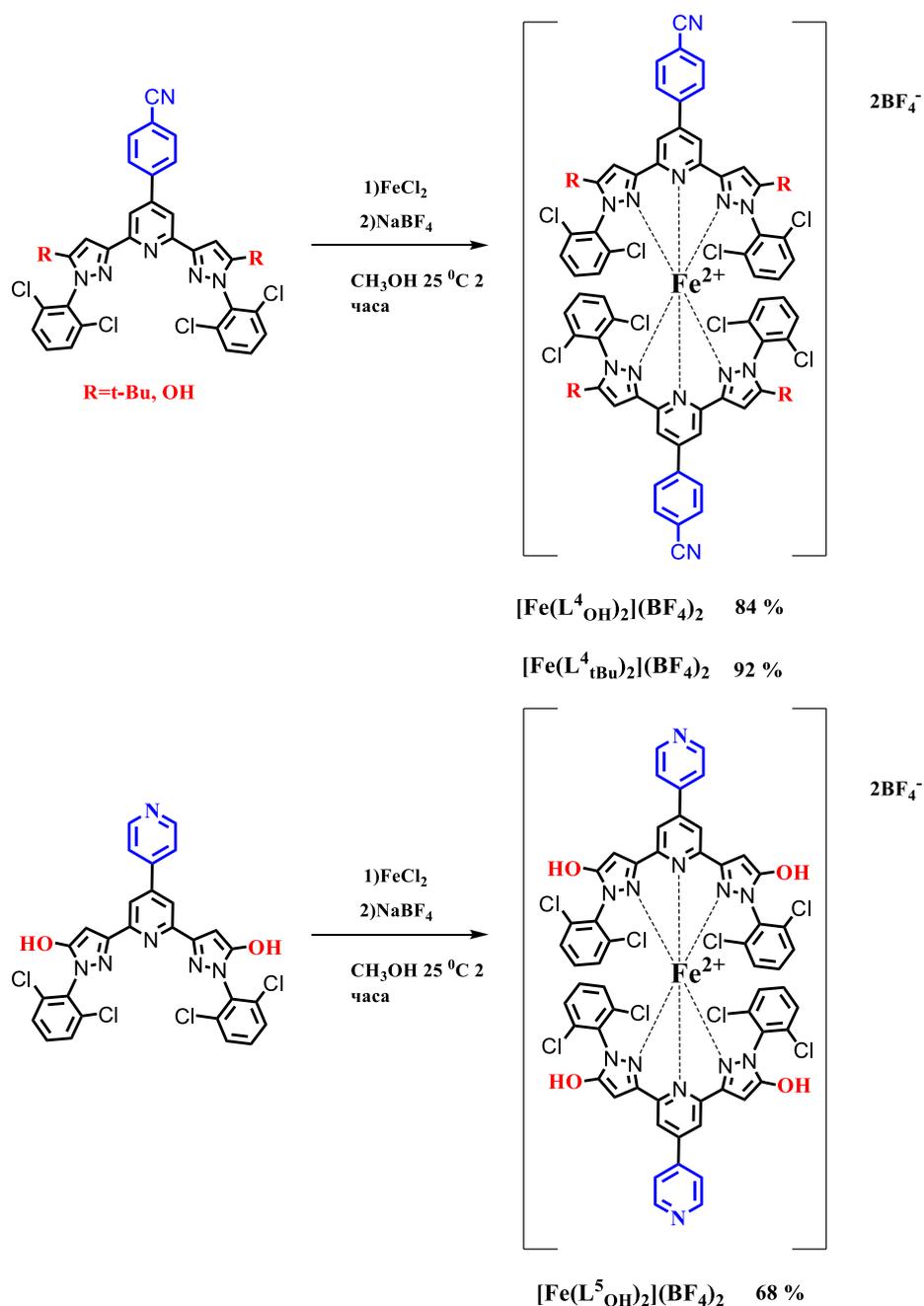


Схема 48.

Согласно результатам рентгеноструктурного анализа комплексов $[\text{Fe}(\text{L}^4_{\text{tBu}})_2](\text{BF}_4)_2$ (Рис. 24) и $[\text{Fe}(\text{L}^4_{\text{tBu}})_2](\text{BF}_4)_2$ (Рис. П12) ион железа(II) в их кристаллах, дополнительно содержащих молекулы растворителей (диэтилового эфира и воды), находится в HS состоянии, на что указывают длины связей Fe-N (1.894(14) – 2.039(13) Å). К сожалению, перебор различных вариантов кристаллизации и растворителей не позволил получить кристаллы комплекса $[\text{Fe}(\text{L}^5_{\text{OH}})_2](\text{BF}_4)_2$ для однозначного установления его структуры. Кроме того, его растворение в ДМФА приводило к его постепенной

трансформации в неизвестный парамагнитный продукт согласно данным спектроскопии ЯМР. В других растворителях (метанол, ацетонитрил, хлористый метилен и т.д.) данный комплекс практически не растворялся.

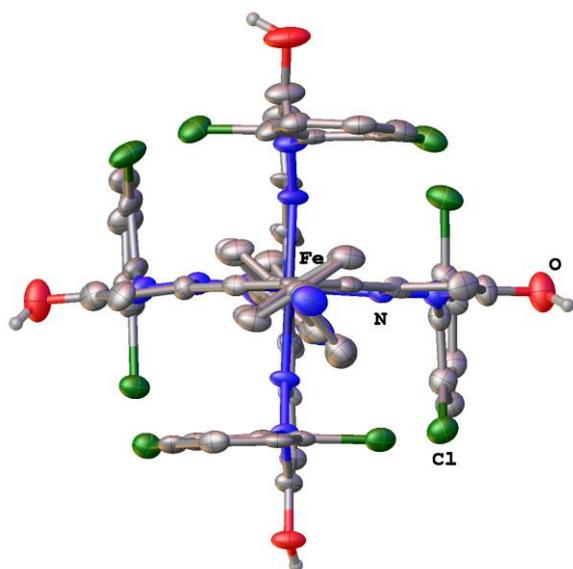


Рисунок 24. Общий вид катиона $[\text{Fe}(\text{L}^4_{\text{OH}})_2]^{2+}$ по данным рентгеноструктурного анализа при 120 К.

Напротив, хорошо растворимые в метаноле комплексы $[\text{Fe}(\text{L}^4_{\text{tBu}})_2](\text{BF}_4)_2$ и $[\text{Fe}(\text{L}^4_{\text{OH}})_2](\text{BF}_4)_2$ претерпевают температурно-индуцированный спиновый переход, как следует из данных измерения магнитной восприимчивости методом Эванса (Рис. 25). Для полного заселения ВС состояния в комплексе $[\text{Fe}(\text{L}^4_{\text{OH}})_2](\text{BF}_4)_2$ температурного диапазона метанола- d_4 200 – 330 К оказывается недостаточно. При этом в случае $[\text{Fe}(\text{L}^4_{\text{OH}})_2](\text{BF}_4)_2$ с более электроноакцепторной гидроксильной группой в пятом положении пиразолильного кольца в растворе метанола наблюдается практически полный спиновый переход, который можно проследить полностью, если использовать ДМФА в качестве растворителя. Температура этого перехода, равная 290 К, является самой высокой для комплексов с N,N'-замещенными 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинами (см. выше). Аналогичное значение для $\text{Fe}(\text{L}^4_{\text{tBu}})_2](\text{BF}_4)_2$ составляет 215 К.

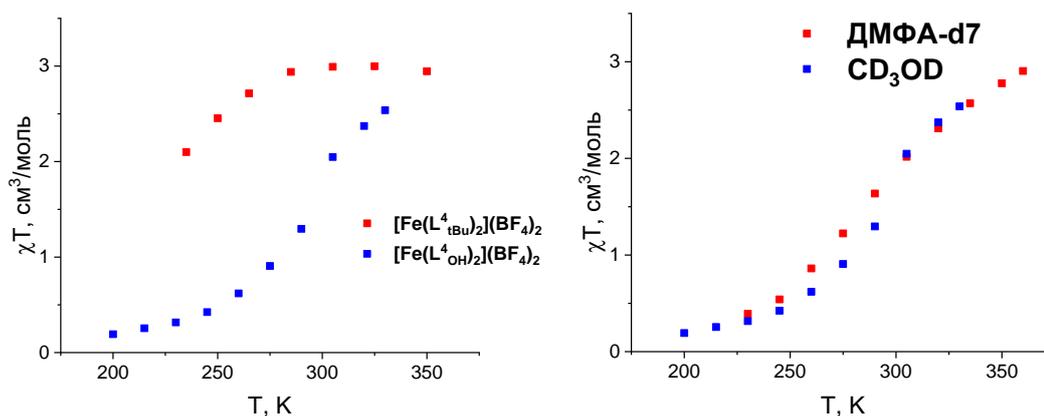


Рисунок 25. Магнитная восприимчивость растворов $[\text{Fe}(\text{L}^4_{\text{tBu}})_2](\text{BF}_4)_2$ и $[\text{Fe}(\text{L}^4_{\text{OH}})_2](\text{BF}_4)_2$ в метаноле- d_4 (слева) и раствора $[\text{Fe}(\text{L}^4_{\text{OH}})_2](\text{BF}_4)_2$ в метаноле- d_4 и ДМФА- d_7 (справа) согласно методу Эванса.

Таким образом, введение электронодонорных заместителей в пароположение пиридинового кольца 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридина приводит к стабилизации НС состояния аналогично другим N,N,N-тридентатным гетероциклическим лигандам на основе пиридина. Наиболее наглядно это можно проиллюстрировать на примере комплексов $[\text{Fe}(\text{L}^4_{\text{tBu}})_2](\text{BF}_4)_2$ и $[\text{Fe}(\text{L}^3_{\text{tBu}})_2](\text{BF}_4)_2$, отличающихся только наличием п-цианофенильной группы в данном положении лиганда, с температурами спинового перехода 215 и 168 К. Кроме того, полученный нами комплекс $[\text{Fe}(\text{L}^4_{\text{OH}})_2](\text{BF}_4)_2$ является редким примером соединения, для которого удалось проследить полный спиновый переход (Рис. 25) в растворе (хотя и при использовании разных растворителей) при комнатной температуре.

Обнаруженные корреляции между спиновым состоянием иона железа(II) и электронными характеристиками заместителей в различных положениях бис(пиразол-3-ил)пиридина открывают широкие возможности для молекулярного дизайна комплексов железа(II) с заданными параметрами температурно-индуцированного спинового перехода на основе лигандов данного типа, чего удалось достичь благодаря предложенному нами оригинальному дизайну N-арильного заместителя.

3.3 Влияние природы солиганда на параметры спинового перехода комплексов с N,N'-дизамещенными 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинами.

В качестве еще одного способа, позволяющего помимо функционализации N,N-замещенного 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридина реализовать спиновый переход с возможностью тонкой «подстройки» его параметров, нами предложено сочетать в одном комплексе лиганды двух разных типов, стабилизирующих различные спиновые состояния иона переходного металла. Так, 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридина являются лигандами слабого поля и, соответственно, стабилизируют ВС состояние, благодаря чему ион кобальта(II) в таком лигандном окружении всегда остается ВС, а ион железа(II) может претерпевать спиновый переход [4,8,13]. Напротив, такие лиганды на основе пиридина, как 2,2':6',2''-терпиридин (terpy), являются лигандами сильного поля, которые стабилизируют НС состояние иона металла, в результате чего комплекс $[\text{Fe}(\text{terpy})_2]\text{X}_2$ всегда НС, а $[\text{Co}(\text{terpy})_2]\text{X}_2$ претерпевает спиновый переход (Схема 49) [13]. Мы предположили, что объединение производных 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридина и 2,2':6',2''-терпиридина позволит нам не только получить новые (гетеролептические) комплексы железа(II) и кобальта(II), претерпевающие температурно-индуцированный спиновый переход, но и еще больше расширить возможности управления параметрами подобного перехода методами молекулярного дизайна.

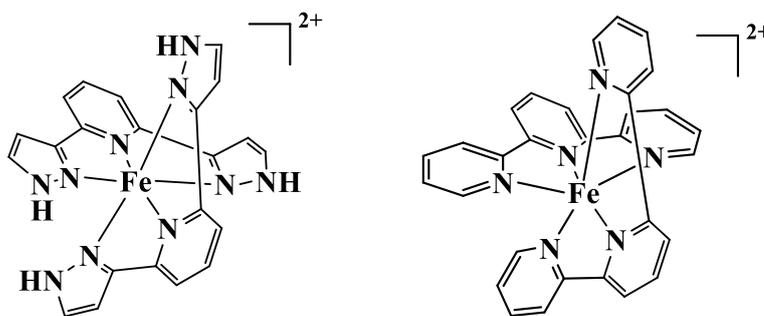


Схема 49.

Однако при смешении эквимольных количеств 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридина L^6_H , 2,2':6',2''-терпиридина **terpy** и соли железа(II), в качестве которой выбирали уже проверенный тетрафторборат железа(II), в ацетонитриле целевой гетеролептический комплекс $[Fe(L^6_H)(terpy)](BF_4)_2$ образовывался только в виде минорного продукта (Схема 50), который не удавалось выделить в индивидуальном виде.

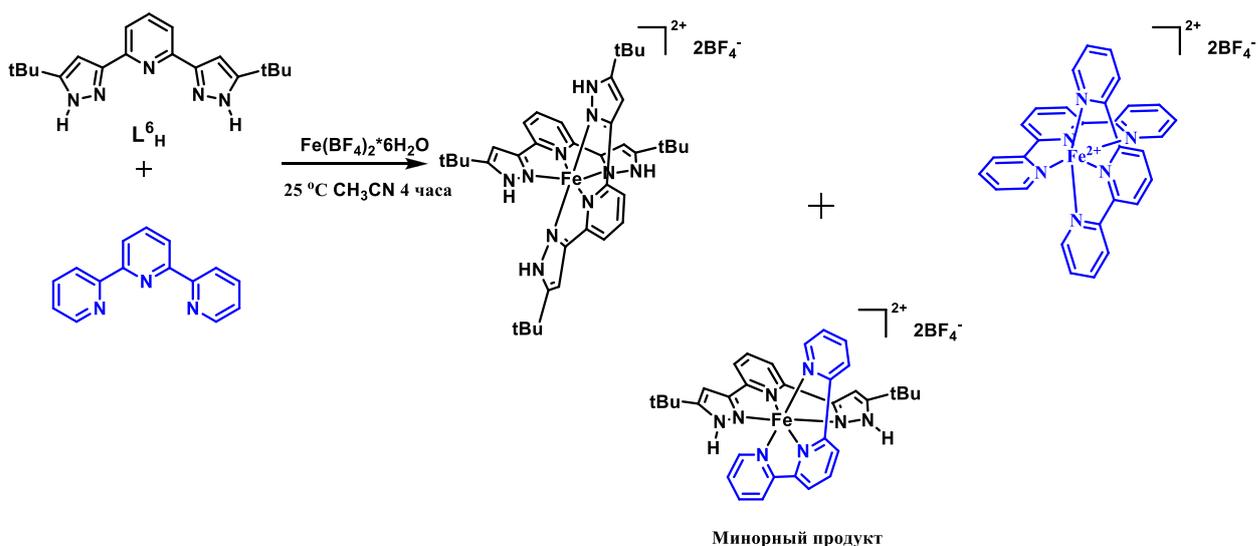


Схема 50.

Замена растворителя, например, на ТГФ, приводила к небольшому изменению соотношения трех возможных продуктов реакции, но гомолептические комплексы $[Fe(L^6_H)_2](BF_4)_2$ и $[Fe(terpy)_2](BF_4)_2$ по-прежнему преобладали в смеси. Использование в качестве 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинового лиганда представителей ряда L^1_R , гомолептические комплексы которых претерпевали в растворе спиновый переход, приводило к аналогичному результату. Напротив, использование солей кобальта(II) в качестве источника ионов металла в таком простом подходе позволяло получать гетеролептические комплексы кобальта(II) $[Co(L^1_{OAc})(terpy)](ClO_4)_2$ (**74**) и $[Co(L^1_{OAc})(tBu-terpy)](BF_4)_2$ (**75**) в качестве основного продукта (Схема 51) лишь с небольшой примесью соответствующих гомолептических комплексов.

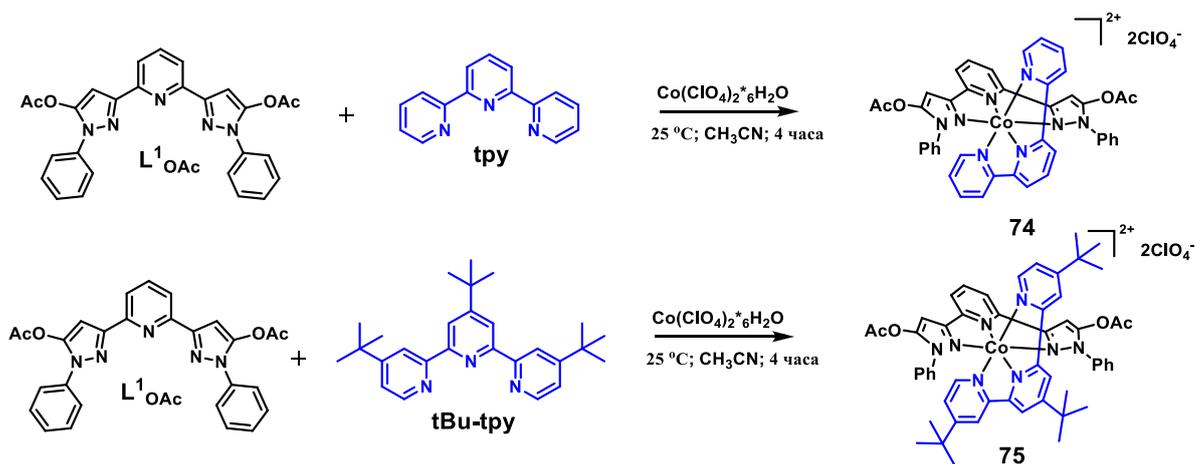


Схема 51.

Стоит отметить, что оба этих комплекса претерпевают в ацетонитриле спиновый переход. К сожалению, присутствие в растворе небольших количеств гомолептических комплексов парамагнитной природы, которые не удалось отделить с помощью хроматографии или кристаллизации, не позволило привлечь метод Эванса для измерения магнитной восприимчивости, поскольку он применим только для растворов чистых веществ известной концентрации.

Однако определить наличие температурно-индуцированного спинового перехода или его отсутствия можно из анализа температурной зависимости химических сдвигов ядер (например, протонов), соответствующих искомому соединению (Рис. 26). В тех случаях, когда парамагнитный ион металла, такой как ВС ион железа(II) или НС и ВС ион кобальта(II), не меняет своего спинового состояния при изменении температуры, то значения химических сдвигов линейно (за исключением тех случаев, когда наблюдается необычно сильное спин-орбитальное взаимодействие) возрастают с обратной температурой в соответствии с законом Кюри. Отклонения химических сдвигов от линейной зависимости однозначно свидетельствуют об изменении спинового состояния при охлаждении/нагревании, т.е. протекании температурно-индуцированного спинового перехода в растворе, который может представлять собой смесь различных соединений. Именно такой подход нами был предложен для проведения высокопроизводительного

скрининга множества гомо- и гетеролептических комплексов переходных металлов одновременно, в том числе получаемых простым смешением реагентов: лигандов разных типов и даже различных солей металлов – в ампуле для спектроскопии ЯМР.

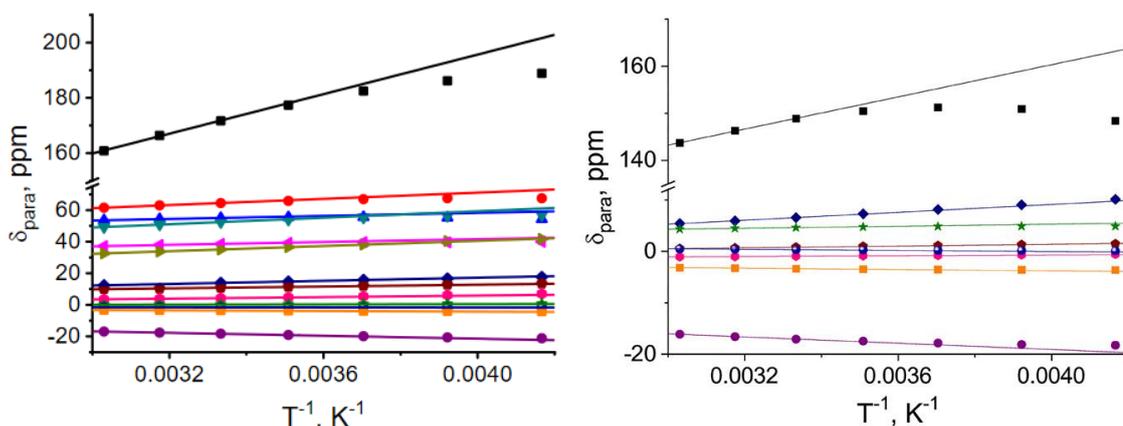


Рисунок 26. Зависимость химических сдвигов для комплексов **79** (слева) и **80** (справа) в ацетонитриле- d_3 от $1/T$. Сплошными линиями показаны линейные аппроксимации в диапазоне температур 300 – 330 К.

Например, таким образом мы обнаружили спиновый переход в гетеролептических комплексах $[\text{Co}(\text{L}^1_{\text{OAc}})(\text{tpy})](\text{ClO}_4)_2$ и $[\text{Co}(\text{L}^1_{\text{OAc}})(\text{tBu-tpy})](\text{BF}_4)_2$ (Рис. 26), химические сдвиги которых заметно отклонялись от линейной зависимости при температурах ниже 300 К, однозначно указывая на заселение HS спинового состояния.

Возникновение в данных комплексах кобальта(II) с 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридином L^1_{OAc} спинового перехода может быть объяснено влиянием электроноакцепторной ацетильной группы в пятом положении пиразолильного кольца, что согласуется с обнаруженной нами корреляцией (Рис. 23) между электромерными характеристиками заместителей в этом положении лиганда и температурой спинового перехода в комплексах железа(II) $[\text{Fe}(\text{L}^3_{\text{R}})_2](\text{BF}_4)_2$.

К сожалению, в аналогичных условиях гетеролептические комплексы железа(II) могут образовываться в столь малых количествах или не

образовываться вовсе, что их нельзя идентифицировать при помощи спектроскопии ЯМР. Для решения этой проблемы нами разработан новый синтетический подход, основанный на поочередном введении лигандов в координационную сферу иона металла (Схема 52).

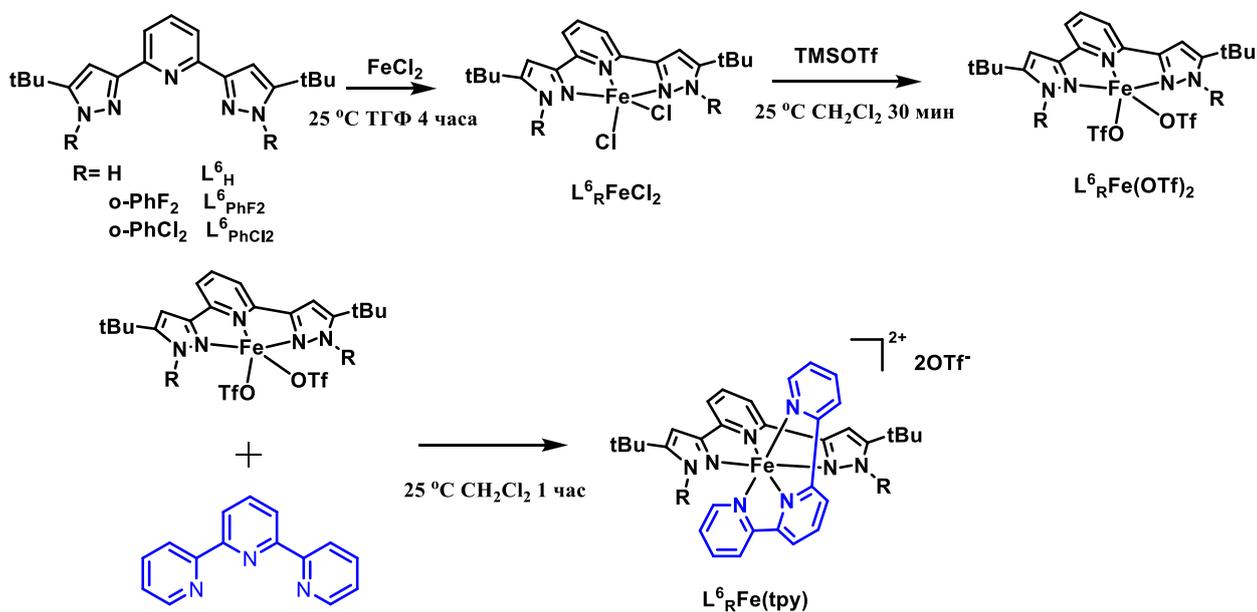


Схема 52.

Предложенный подход нами протестирован на примере серии 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинов (L^6_{R}), содержащих различные заместители в первом положении пиразолильного кольца, которые оказывают разное влияние на спиновое состояние иона металла либо стабилизируя его в ВС состоянии, либо вызывая спиновый переход. На первой стадии при взаимодействии с хлоридом железа(II) образуются 5-координированные комплексы, представляющие собой труднорастворимые соединения, неустойчивые в координирующих растворителях, в которых они переходят в гомолептические комплексы. Кроме того, комплекс $\text{Fe}(\text{L}^6_{\text{H}})\text{Cl}_2$ оказался неустойчивым на воздухе и склонным к окислению. Последующая замена хлорид-анионов на трифлат-анионы необходима для того, чтобы увеличить растворимость 5-координированных комплексов и сделать реакцию с 2,2':6',2''-терпиридином гомогенной, тем самым исключив возможное образование гомолептических комплексов. Всю последовательность стадий

можно провести «one-pot», при этом образование гомолептических комплексов практически не происходит.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа полученные таким образом гетеролептические комплексы $[\text{Fe}(\text{L}^6_{\text{H}})(\text{tpy})](\text{OTf})_2$ и $[\text{Fe}(\text{L}^6_{\text{PhF}_2})(\text{tpy})](\text{OTf})_2$ (Рис. 27) в соответствующих кристаллах являются НС при температуре 120 К, что опять же подтверждают длины связей Fe-N (1.882(5) – 2.021(5) Å). К сожалению, перебор различных вариантов кристаллизации и систем растворителей не позволил получить кристаллы комплекса $[\text{Fe}(\text{L}^6_{\text{PhCl}_2})(\text{tpy})](\text{OTf})_2$ для однозначного установления его структуры. Состав и строение данного комплекса, однако, подтверждали данные спектроскопии ЯМР.

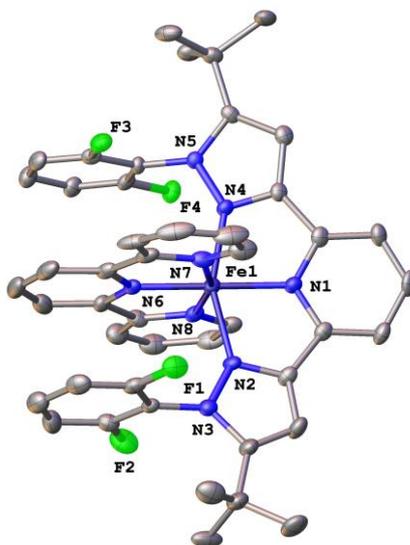


Рисунок 27. Общий вид катиона $\text{L}^6_{\text{PhCl}_2}\text{Fe}(\text{tpy})$ по данным рентгеноструктурного анализа при 120 К.

Последняя также использовалась для измерения магнитной восприимчивости всех трех комплексов при помощи метода Эванса (Рис. 28), который можно было применять ввиду того, что предложенный подход позволил получить указанные комплексы в чистом виде. При этом измерения для $[\text{Fe}(\text{L}^6_{\text{PhF}_2})(\text{tpy})](\text{OTf})_2$ и $[\text{Fe}(\text{L}^6_{\text{PhCl}_2})(\text{tpy})](\text{OTf})_2$ проводились в ацетонитриле- d_3 , а для $[\text{Fe}(\text{L}^6_{\text{H}})(\text{tpy})](\text{OTf})_2$ – в CDCl_3 , поскольку координирующие растворители (ацетонитрил, ТГФ или ДМФА) приводили к

его разрушению с образованием смеси гомолептических комплексов из-за высокой лабильности лиганда L^6_H и его способности вступать в конкурирующую координацию с такими растворителями.

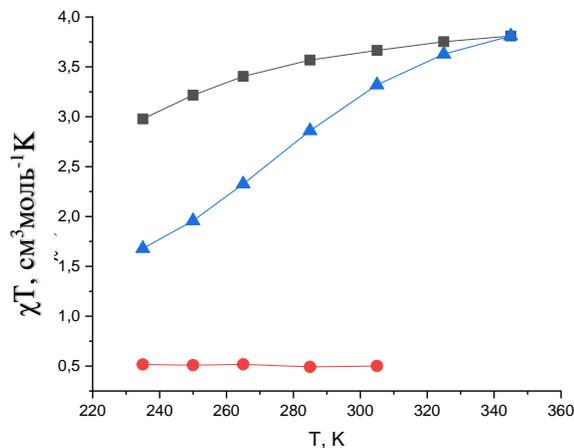


Рисунок 28. Магнитная восприимчивость при различной температуре для комплексов $L^6_{PhF_2}Fe(tpy)(OTf)_2$ и $L^6_{PhCl_2}Fe(tpy)(OTf)_2$ в ацетонитриле- d_3 и $L^6_HFe(tpy)(OTf)_2$ в $CDCl_3$ согласно методу Эванса.

В результате такого измерения оказалось, что комплексы $[Fe(L^6_{PhF_2})(tpy)](OTf)_2$ и $[Fe(L^6_{PhCl_2})(tpy)](OTf)_2$ претерпевают спиновый переход, как следует из понижения величины χT от характерных для ВС иона железа(II) значений $\sim 3,5 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ К}$ до $\sim 1,5 - 3 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ К}$ при охлаждении от 345 до 235 К. Температуры этого перехода составляют 187 и 285 К соответственно, при этом последнее значение лишь немногим ниже комнатной температуры. Напротив, комплекс $[Fe(L^6_H)(tpy)](OTf)_2$ является НС на всем диапазоне температур. Отличие магнитной восприимчивости раствора от нуля, характерного для иона железа(II) в диамагнитном НС состоянии, по всей видимости, связано с погрешностью измерений методом Эванса.

Таким образом, 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридины с объемными N-заместителями, которые в соответствии с общепринятыми представлениями стабилизируют ВС состояние иона металла, благоприятствуют протеканию спинового перехода в гетеролептических комплексах железа(II) с 2,2':6',2''-

терпиридином, который стабилизирует НС состояние, вплоть до того, что он может наблюдаться при температурах, близких к комнатной.

Предложенные методы синтеза и подходы к анализу спинового состояния гетеролептических комплексов переходных металлов при помощи спектроскопии ЯМР позволили получить первые комплексы кобальта(II) с 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинами, способные претерпевать спиновый переход, а также продемонстрировать возможность управления параметрами такого перехода в комплексах кобальта(II) и железа(II) с 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинами не только за счет введения подходящих по своим стерическим и электромерным характеристикам заместителей, но и выбором солиганда.

4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Общие сведения

Все синтетические манипуляции проводились на воздухе, если не указано иное. Растворители были приобретены из коммерческих источников и перед использованием очищены перегонкой над стандартными осушающими агентами в атмосфере аргона. Арилгидразины были синтезированы из коммерчески доступных анилинов с использованием стандартного протокола диазотирования с последующим восстановлением с помощью $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Диэтиловый эфир 2,6-пиридин-дикарбоновой кислоты, 3,3'-(пиридин-2,6-диил)бис(1-фенил-1H-пиразол-5,3-диил) диацетат (L^1_{OAc}) [101], 2,6-диацетилпиридин и L^6_{H} [109] были синтезированы по методикам приведенным в литературе [110]. Остальные реагенты были приобретены у коммерческих компаний (Acros, Aldrich, ABCR) и использовались без дальнейшей очистки. Колоночная хроматография осуществлялась на силикагеле фирмы Macherey-nagel & Co. (средний эффективный диаметр частиц 0,063 – 0,200 мкм).

Рентгенодифракционные исследования проводили на дифрактометрах Bruker APEX2 и Bruker APEX2 DUO. Регистрация ЯМР-спектров ^1H , ^{13}C , ^{19}F осуществлялась на спектрометре «Varian Inova400» при 20 °C (дейтерированный растворитель указан в описании синтеза соответствующего соединения). Регистрация ЯМР-спектров ^1H при различных температурах (193 – 373 K) осуществлялась на спектрометре Bruker Avance 300. Химические сдвиги представлены в миллионных долях относительно остаточного сигнала растворителя (ацетон 2.05 ^1H , 29.8 ^{13}C ; хлороформ 7.26 ^1H , 77.16 ^{13}C ; дихлорметан 5.32 ^1H , 53.84 ^{13}C) или внутреннего стандарта гексафторбензола (-164.9 ^{19}F). Анализ на содержание углерода и водорода проводили на автоматическом микроанализаторе CarloErba, модель 1106. Спектры HRMS записаны на масс-спектрометре Bruker microTOF ESI.

Магнитную восприимчивость соединений серии $[\text{Fe}(\text{L}^1\text{R})_2](\text{ClO}_4)_2$ в виде мелкокристаллических порошков измеряли с помощью СКВИД-магнитометра МРМС от Quantum Design в постоянном магнитном поле 5 кЭ в диапазоне температур 3 – 350 К. Магнитную восприимчивость соединений $[\text{Fe}(\text{L}^2\text{R})_2](\text{ClO}_4)_2$ в виде мелкокристаллических порошков измеряли с помощью СКВИД-магнитометра Quantum Design МРМС-ХL-7 в постоянном магнитном поле 0,1 Тл в диапазоне температур 2 – 300 К.

Уф-вид. спектры пленок полученных комплексов регистрировали в области 200 – 900 нм в вакуумном криостате (10^{-4} торр) на спектрофотометре Carl Zeiss Jena Specord M400 UV/Vis.

Метод Эванса:

Температурная зависимость магнитной восприимчивости для ацетонитрильных растворов комплексов, полученных в виде высушенных порошков, оценивалась методом Эванса [32] в интервале температур 235–345 К с использованием ампул Wilmad для ЯМР спектроскопии с коаксиальной вставкой. Коаксиальная вставка была заполнена соответствующим дейтерорастворителем с примерно 1 масс.% Me_4Si , а сама ампула содержала раствор парамагнитного комплекса ($\approx 1 - 5$ мг / см^3) в аналогичном дейтерорастворителе с той же концентрацией Me_4Si . Молярная магнитная восприимчивость рассчитывалась по разнице между химическим сдвигом Me_4Si в чистом дейтерорастворителе и его сдвигом в растворе комплекса ($\Delta\delta$ в Гц) с использованием следующего уравнения [Ур. 1]:

$$1) \quad \chi_M = \frac{\Delta\delta M}{\nu_0 S_f c} - \chi_M^{dia}$$

Где: М - 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 константы Паскаля [111].

Концентрация c была пересчитана для каждой температуры в соответствии с изменением плотности растворителя ρ : $c_T = m_c \rho / m_{\text{sol}}$, где m_c - масса комплекса, а m_{sol} - масса раствора.

2,6-дифторфенилгидразин

Суспензию 2,6-дифторанилина (3.87 г; 30,0 ммоль) в 25 мл HCl (38 масс.%, водный) охлаждали до -10 °С. Затем по каплям добавляли раствор нитрита натрия (2,17 г, 31,5 ммоль) в 5 мл воды, поддерживая температуру ниже -5 °С. После перемешивания реакционной смеси в течение 1 ч быстро добавляли раствор SnCl₂•2H₂O (16.9 г; 75 ммоль) в 30 мл концентрированной HCl при -10 °С. Полученную суспензию нагревали до комнатной температуры и затем перемешивали при этой температуре в течение 1 часа. К полученной суспензии добавляли твердый NaOH до сильнощелочной реакции. Смесь экстрагировали хлористым метиленом и высушивали над MgSO₄, а затем упаривали. Полученный сухой остаток перекристаллизовывали из гексана. Выход: 2.38 г (61%); ¹H ЯМР (CDCl₃, 400 МГц): δ (м.д.) = 6.78 – 6.68 (м, 3 H, *m*-Ph и *p*-Ph), 5.30 (уш.с., 1 H, NH), 3.93 (уш.с., 2 H, NH₂); ¹³C ЯМР (DMCO-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, %: С 55.67, Н 3.81, N 10.74.

Для C₆H₅F₂N

Вычислено, %: С 55.82, Н 3.90, N 10.85.

2,6-дихлорфенилгидразин

Суспензию 2,6-дихлоранилина (4.86 г; 30,0 ммоль) в 25 мл HCl (38 масс.%, водный) охлаждали до -10 °С. Затем по каплям добавляли раствор нитрита натрия (2,17 г, 31,5 ммоль) в 5 мл воды, поддерживая температуру ниже -5 °С. После перемешивания реакционной смеси в течение 1 ч быстро добавляли раствор SnCl₂•2H₂O (16.9 г; 75 ммоль) в 30 мл концентрированной HCl при -10 °С. Бледно-желтый осадок отфильтровывали, промывали 100 мл хлористого метилена, а затем концентрированной HCl. Затем полученный порошок суспендировали в воде и добавляли твердый NaOH до сильнощелочной реакции. Смесь экстрагировали хлористым метиленом и высушивали над MgSO₄ и затем упаривали. Полученный сухой остаток перекристаллизовывали из гексана. Выход: 2.71 г (51%); ¹H ЯМР (CDCl₃, 400 МГц): δ(м.д.) = 7.24 (д, ³J_{H,H} = 8.3 Гц, 2 H, *m*-Ph), 6.88 (т, ³J_{H,H} = 8.3 Гц, 1 H, *n*-Ph), 5.56 (уш.с., 1 H, NH), 3.94 (уш.с., 2 H, NH₂); ¹³C ЯМР (DMCO-d₆, 101 МГц): δ(м.д.) = 129.09 (с, 3-Ph), 128,87 (с, 2-Ph), 126.80 (с, 1-Ph), 123.92 (с, 4-Ph)

Найдено, %: С 44.33, Н 3.01, N 8.47.

Для C₆H₅Cl₂N

Вычислено, %: С 44.48, Н 3.11, N 8.65.

2,6-диметилфенилгидразин гидрохлорид

Суспензию 2,6-метиланилина (3.64 г; 30,0 ммоль) в 25 мл HCl (38 масс.%, водный) охлаждали до -10 °С. Затем по каплям добавляли раствор нитрита натрия (2,17 г, 31,5 ммоль) в 5 мл воды, поддерживая температуру ниже -5 °С. После перемешивания реакционной смеси в течение 1 ч быстро добавляли раствор SnCl₂•2H₂O (16.9 г; 75 ммоль) в 30 мл концентрированной HCl при -10 °С. Бледно-желтый осадок отфильтровывали, промывали 100 мл хлористого метилена, а затем концентрированной HCl и сушили в вакууме. Выход: 3.05 г (59%); ¹H ЯМР (DMCO-d₆, 400 МГц): δ(м.д.) = 9.65 (с, 3 H, NH₂ HCl), 7.04 (с, 3 H, Ph), 4.27 (уш.с, 1 H, NH), 2.34 (с, 6 H, 2CH₃); ¹³C ЯМР (DMCO-d₆, 101

МГц): $\delta(\text{м.д.}) = 140.84$ (с, 1-Ph), 135.34 (с, 2-Ph), 129.05 (с, 3-Ph), 127.5 (с, 4-Ph), 17.99 (с, 2CH₃)

Найдено, %: С 60.79, Н 7.55, N 8.77

Для C₈H₁₂ClN

Вычислено, %: С 60.95, Н 7.67, N 8.89

Продукт реакции, который как и все замещенные гидразины демонстрировал чувствительность к свету и термическую неустойчивость, хранили в виде гидрохлоридной соли и использовали прямо перед реакцией, для этого его предварительно переводили в форму свободного основания с помощью 1 М водного раствора гидроксида натрия.

2,6-диэтилфенилгидразин гидрохлорид

Суспензию 2,6-диизопропиланилина (4.47 г; 30,0 ммоль) в 25 мл HCl (38 масс.%, водный) охлаждали до -10 °С. Затем по каплям добавляли раствор нитрита натрия (2,17 г, 31,5 ммоль) в 5 мл воды, поддерживая температуру ниже -5 °С. После перемешивания реакционной смеси в течение 1 ч быстро добавляли раствор SnCl₂·2H₂O (16.9 г; 75 ммоль) в 30 мл концентрированной HCl при -10 °С. Бледно-желтый осадок отфильтровывали, промывали 100 мл хлористого метилена, а затем концентрированной HCl и сушили в вакууме. Выход: 2.71 г (45%); ¹H ЯМР (DMCO-d₆, 300 МГц): $\delta(\text{м.д.}) = 7.23 - 7.1$ (м, 3 H, Ph), 2.55 (к, 4 H, ³J_{H,H} = 8.3 Гц, 2CH₂), 1.09 (т, 6 H, ³J_{H,H} = 8.3 Гц, 2CH₃); ¹³C ЯМР (DMCO-d₆, 101 МГц): $\delta(\text{м.д.}) = 130.87$ (с, 1-Ph), 127.81 (с, 2-Ph), 126.82 (с, 3-Ph), 119.91 (с, 4-Ph), 23.38 (с, CH₂), 14.89 (с, CH₃).

Найдено, %: С 64.49, Н 8.54, N 7.34.

Для C₁₀H₁₆ClN

Вычислено, %: С 64.68, Н 8.68, N 7.54;

Продукт реакции, который как и все замещенные гидразины демонстрировал чувствительность к свету и термическую неустойчивость, хранили в виде гидрохлоридной соли и использовали прямо перед реакцией, для этого его предварительно переводили в форму свободного основания с помощью 1 М водного раствора гидроксида натрия.

2,6-диизопропилфенилгидразин гидрохлорид

Суспензию 2,6-этиланилина (6.11 г; 30,0 ммоль) в 25 мл HCl (38 масс.%, водный) охлаждали до -10 °С. Затем по каплям добавляли раствор нитрита натрия (2,17 г, 31,5 ммоль) в 5 мл воды, поддерживая температуру ниже -5 °С. После перемешивания реакционной смеси в течение 1 ч быстро добавляли раствор SnCl₂•2H₂O (16.9 г; 75 ммоль) в 30 мл концентрированной HCl при -10 °С. Бледно-желтый осадок отфильтровывали, растворяли в этилацетате и отфильтровывали нерастворимые примеси. Полученный раствор высушивали над MgSO₄ и затем упаривали. Сухой диспергировали в 30 мл хлористого метилена, отфильтровывали и высушивали в вакууме. Выход: 2.95 г (43%); ¹H ЯМР (DMCO-d₆, 400 МГц): δ(м.д.) = 9.73 (с, 3 H, NH₂ HCl), 7.30 – 7.14 (м, 3 H, м-Ph and п-Ph), 3.24 (септ, 2 H, ³J_{H,H} = 6.6 Гц), 1.15 (д, 12 H, ³J_{H,H} = 6.6 Гц); ¹³C ЯМР (DMCO-d₆, 150 МГц): δ(м.д.) = 141.98 (с, 1-Ph), 128.41 (с, 2-Ph), 128.85 (с, 3-Ph), 124.63 (с, 4-Ph), 27.53 (с, CH), 24.04 (с, CH₃).

Найдено, %: С 67.25, Н 9.29, N 6.35.

Для C₁₂H₂₀ClN

Вычислено, %: С 67.43, Н 9.43, N 6.55.

Продукт реакции, который как и все замещенные гидразины демонстрировал чувствительность к свету и термическую неустойчивость, хранили в виде гидрохлоридной соли и использовали прямо перед реакцией, для этого его предварительно переводили в форму свободного основания с помощью 1 М водного раствора гидроксида натрия.

3,3'-(пиридин-2,6-диил)бис(3-оксопропаноат)

К смеси диэтилового эфира 2,6-пиридиндикарбоновой кислоты (1; 2,23 г, 10 ммоль) и этилацетата (2,44 мл, 25 ммоль) в сухом ТГФ (25 мл) добавляли гидрид натрия (1,8 г, 60 масс.% в минеральном масле). Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 4 ч, а затем охлаждали до комнатной температуры. Растворитель упаривали на ротаторном испарителе, а сухой остаток промывали диэтиловым эфиром (Et_2O ; 2×30 мл), отфильтровывали и сушили. Продукт диспергировали в воде (30 мл), и полученный раствор обрабатывали 1 М соляной кислотой до тех пор, пока он не стал кислым (рН 5). Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили и перекристаллизовывали из смеси Et_2O / гексана при -20 °С. Выход: 78% (2.4 g); ^1H ЯМР (CDCl_3 , 400 МГц; смесь дикето- и кето-енольной форм): $\delta(\text{м.д.}) = 1.21-1.33$ (т + т + т, 6H, CH_2CH_3), 4.15 – 4.28 (к + к, 4H, CH_2CH_3), 4.14 (с, 2H, CH_2 дикето формы), 6.36 (с, 1H, CH кето-енольной формы), 7.35 (т, 4-Ру-Н дикето формы), 8.03 (т, 4-Ру-Н кето-енольной формы), 8.08 (д, 3-Ру-Н дикето формы), 8.24 (д, 3-Ру-Н кето-енольной формы), 12.40 (с, ОН кето-енольной формы). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , 101 МГц): $\delta(\text{м.д.}) = 193.81$ (с), 193.28 (с), 173.10 (с), 168.00 (с), 167.66 (с), 167.45 (с), 151.37 (с), 150.31 (с), 138.63 (с), 138.26 (с), 125.68 (с), 124.45 (с), 123.21 (с), 89.87 (с), 61.31 (с), 61.25 (с), 60.65 (с), 45.18 (с), 44.78 (с), 14.21 (с), 14.02 (с), 13.97 (с).

Метод синтеза лигандов L^1_{Me} и L^1_{Et}

Смесь диэтил-3,3'-(пиридин-2,6-диил)бис(3-оксопропаноата) (0,307 г, 1 ммоль) и соответствующего арилгидразина (2,3 ммоль) растворяли в 10 мл уксусной кислоты с образованием оранжевого раствора. После нагревания с обратным холодильником при 70 °С в течение 16 ч реакционную смесь охлаждали и выливали в 50 мл воды. Осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили в высоком вакууме. Для очистки желтоватое твердое вещество растворяли в минимальном количестве горячего этанола и к этому раствору

небольшими порциями добавляли воду до появления осадка. Затем смесь оставляли в течение 12 ч при -10 °С. Осадок фильтровали и сушили в высоком вакууме.

L¹_{Me}: Выход: 333 мг (74%); ¹H ЯМР (ДМСО-d₆, 600 МГц): δ(м.д.) = 2.06 (с, 12 H, CH₃), 6.20 (с, 2 H, Pz-CH), 7.22 (д, 4 H, ³J_{H,H} = 7.5 Гц, *m*-Ph-H), 7.32 (т, 2 H, ³J_{H,H} = 7.5 Гц, *n*-Ph-H), 7.78 (уш.с, 3 H, Py), 11.27 (с, 2 H, OH); ¹³C ЯМР (ДМСО-d₆, 101 МГц): δ(м.д.) = 154.39 (с, 5-Pz), 152.21 (с, 2-Py), 151.10 (с, 3-Pz), 137.48 (с, 4-Py), 136.88 (с, 1-Ph), 136.82 (с, 3-Ph), 129.36 (с, 4-Ph), 128.37 (с, 2-Ph), 117.96 (с, 3-Py), 84.81 (с, 4-Pz), 17.67 (с, CH₃);

Найдено, %: С 70.38, Н 5.67, N 15.09.

Для C₂₇H₂₅N₅O₂

Вычислено, %: С 71.82, Н 5.58, N 15.51

L¹_{Et}: Выход: 395 мг (78%); ¹H ЯМР (ДМСО-d₆, 600 МГц): δ(м.д.) = 1.07 (т, 12 H, ³J_{H,H} = 7.4 Гц, CH₃), 2.36 (септ, 8 H, ³J_{H,H} = 7.4 Гц, CH₂), 6.18 (с, 2 H, Pz-CH), 7.25 (д, 4 H, ³J_{H,H} = 7.6 Гц, *m*-Ph-H), 7.4 (т, 2 H, ³J_{H,H} = 7.6 Гц, *n*-Ph-H), 7.76 (с, 3 H, Py), 11.27 (с, 2 H, OH); ¹³C ЯМР (ДМСО-d₆, 101 МГц): δ(м.д.) = 154.65 (с, 5-Pz), 152.31 (с, 2-Py), 150.85 (с, 3-Pz), 142.72 (с, 3-Ph), 137.39 (с, 4-Py), 135.79 (с, 1-Ph), 129.77 (с, 4-Ph), 126.83 (с, 2-Ph), 117.75 (с, 3-Py), 84.43 (с, 4-Pz), 24.43 (с, CH₂), 15.11 (с, CH₃).

Найдено, %: С 73.84, Н 6.96, N 12.55.

Для C₃₁H₃₃N₅O₂

Вычислено, %: С 73.35, Н 6.55, N 13.80

Метод синтеза лигандов L¹_F, L¹_{Cl} и L¹_{iPr}

Смесь диэтил-3,3'-(пиридин-2,6-диил)бис(3-оксопропаноата) (0,307 г, 1 ммоль) и соответствующего арилгидразина (2,3 ммоль) растворяли в 10 мл уксусной кислоты с образованием оранжевого раствора. После перемешивания в течение 8 ч при комнатной температуре выпадал светло-желтый осадок. Осадок отфильтровывали, промывали уксусной кислотой, затем водой и сушили в вакууме. Продукт использовали без дополнительной очистки.

L^{1F}: Выход: 350 мг (75%). ¹H ЯМР (ДМСО-d₆, 400 МГц): δ(м.д.) = 6.26 (с, 2 H, Pz-CH), 7.37 – 7.40 (м, 4 H, м-Ph-H), 7.63 – 7.68 (м, 2 H, п-Ph-H), 7.84 – 7.90 (м, 3 H, Py). ¹³C ЯМР (ДМСО-d₆, 101 МГц): δ(м.д.) = 158.19 (к, ¹J_{C,F} = 252,2 Гц, ⁴J_{C,F} = 3,3 Гц, 2-Ph), 155.49 (с, 5- Pz), 151.92 (с, 2-Py), 150.94 (с, 3-Pz), 137.97 (с, 4-Py), 131.74 (т, ³J_{C,F} = 9,9 Гц, 4-Ph), 118.58 (с, 3-Py), 115.10 (т, ²J_{C,F} = 16,0 Гц, 1-Ph), 112.98 (к, ²J_{C,F} = 18.98 Гц, ⁴J_{C,F} = 3.2 Гц, 3-Ph), 84.75 (с, 4- Pz). ¹⁹F ЯМР (ДМСО-d₆, 376 МГц): δ(м.д.) = -118.96 (с, 4F, PhF₂)

Найдено, %: C, 59.18, H, 2.63, N, 14.81.

Для C₂₃H₁₃F₄N₅O₂

Вычислено, %: C, 59.11, H, 2.80, N, 14.98

L^{1Cl}: Выход: 351 мг (66%). ¹H ЯМР (ДМСО-d₆, 400 МГц): δ(м.д.) = 6.19 (с, 2 H, Pz-CH), 7.61 (т, 2 H, ³J_{H,H} = 8.2 Гц, п-Ph-H), 7.72 (д, 4 H, ³J_{H,H} = 8.2 Гц, м-Ph-H), 7.80 – 7.82 (м, 3 H, Py). ¹³C ЯМР (ДМСО-d₆, 101 МГц): δ(м.д.) = 155.21 (с, 5-Pz), 152.11 (с, 2-Py), 151.63 (с, 3-Pz), 137.95 (с, 4-Py), 134.95 (с, 3-Ph), 133.88 (с, 2-Ph), 132.45 (с, 1-Ph), 129.39 (с, 4-Ph), 118.68 (с, 3-Py), 84.94 (с, 4-Pz)

Найдено, %: C, 51.44, H, 2.89, N 12.79.

Для C₂₃H₁₃Cl₄N₅O₂

Вычислено, %: C 51.81, H, 2.46, N 13.13.

L^1_{iPr} : Выход: 377 мг (67%). 1H ЯМР (ДМСО- d_6 , 600 МГц): δ (м.д.) = 1.14 (т, 24 H, $^3J_{H,H} = 7.1$ Гц, $iPr-CH_3$), 2.25 (септ., 4 H, $^3J_{H,H} = 7.1$ Гц, $iPr-CH$), 6.16 (с, 2 H, Pz-CH), 7.32 (д, 4 H, $^3J_{H,H} = 7.8$ Гц, м-Ph-H), 7.48 (т, 2 H, $^3J_{H,H} = 7.8$ Гц, п-Ph-H), 7.75 – 7.77 (м, 3 H, Py), 11.30 (с, 2 H, OH). ^{13}C ЯМР (ДМСО- d_6 , 101 МГц): δ (м.д.) = 155.16 (с, 5-Pz), 152.44 (с, 2-Py), 150.82 (с, 3-Pz), 147.27 (с, 2-Ph), 137.90 (с, 4-Py), 134.44 (с, 1-Ph), 130.16 (с, 4-Ph), 123.82 (с, 3-Ph), 117.89 (с, 3-Py), 84.41 (с, 4-Pz), 28.52 (с, $iPr-CH$), 24.16 (с, $iPr-CH_3$), 23.82 (с, $iPr-CH_3$)

Найдено, %: C, 73.98, H, 7.10, N, 12.13

Для $C_{35}H_{41}N_5O_2$

Вычислено, %: C, 74.57, H, 7.33, N, 12.42

Метод синтеза комплексов $[Fe(L^1_R)_2](ClO_4)_2$, $L^1_R = L^1_F, L^1_{Cl}, L^1_{Me}$ и L^1_{Et} :

В однокороль колбе объемом 5 мл гексагидрат перхлората железа(II) (0,036 г, 0,1 ммоль) и соответствующий лиганд (0,2 ммоль) смешивали в 3 мл ацетонитрила и перемешивали в течение 3 часов. Затем растворители упаривали на роторном испарителе. Для дальнейшей очистки твердый остаток растворяли в минимальном количестве ТГФ и небольшими порциями добавляли гексан до появления осадка. Затем смесь хранили в течение 12 ч при -10 °С. Осадок фильтровали и сушили в высоком вакууме в течение 4 ч при комнатной температуре.

Осторожно: соли перхлората потенциально взрывоопасны, поэтому с ними необходимо обращаться с осторожностью!

$[Fe(L^1_F)_2](ClO_4)_2$: Выход: 101 мг (85%); 1H ЯМР (CD_3CN , 600 МГц): δ (м.д.) = 9.58 (уш.с, 8 H, м-Ph-H), 13.01 (уш.с, 4 H, п-Ph-H), 17.01 (уш.с, 4 H, OH), 29.38 (уш.с, 2 H, п-Py-H), 57.54 (уш.с, 4 H, Pz-CH), 63.58 (уш.с, 4 H, м-Py-H);

Найдено, %: C, 45.80, H 2.85, N 11.89.

Для $C_{46}H_{26}Cl_2F_8FeN_{10}O_{12}$

Вычислено, %: С 46.45, Н 2.20, N 11.78;

$[Fe(L^{Cl})_2](ClO_4)_2$: Выход: 120 мг (91%); 1H ЯМР (CD_3CN , 600 МГц): δ (м.д.) = 9.15 (уш.с, 8 Н, м-Ph-H), 11.09 (уш.с, 4 Н, п-Ph-H), 13.38 (уш.с, 4 Н, OH), 26.09 (уш.с, 2 Н, п-Py-H), 41.16 (уш.с, 4 Н, Pz-CH), 52.53 (уш.с, 4 Н, м-Py-H)

Найдено, %: С 42.10, Н 2.13, N 10.93.

Для $C_{46}H_{26}Cl_2FeN_{10}O_{12}$

Вычислено, %: С 41.82, Н 1.98, N 10.60

$[Fe(L^{Me})_2](ClO_4)_2$: Выход: 110 мг (95%); 1H ЯМР (CD_3CN , 600 МГц): δ (м.д.) = -9.89 (уш.с, 24 Н, CH_3), 8.96 (уш.с, 8 Н, м-Ph-H), 11.55 (уш.с, 4 Н, п-Ph-H), 15.77 (уш.с, 4 Н, OH), 27.24 (уш.с, 2 Н, п-Py-H), 48.07 (уш.с, 4 Н, Pz-CH), 61.57 (уш.с, 4 Н, м-Py-H)

Найдено, %: С 56.31, Н 4.75, N 12.44.

Для $C_{54}H_{50}Cl_2FeN_{10}O_{12}$

Вычислено, %: С 56.02, Н 4.35, N 12.10;

$[Fe(L^{Et})_2](ClO_4)_2$: Выход: 120 мг (94%); 1H ЯМР (CD_3CN , 600 МГц): δ (м.д.) = -14.72 (уш.с, 8 Н, Et- CH_2), -7.35 (уш.с, 8 Н, Et- CH_2), -3,00 (уш.с, 24 Н, Et- CH_3), 9.20 (уш.с, 8 Н, м-Ph-H), 11.74 (уш.с, 4 Н, п-Ph-H), 15.30 (уш.с, 4 Н, OH), 29.00 (уш.с, 2 Н, п-Py-H), 45.48 (уш.с, 4 Н, Pz-CH), 59.77 (уш.с, 4 Н, м-Py-H)

Найдено, %: С 58.81, Н 5.65, N 11.44.

Для $C_{62}H_{66}Cl_2FeN_{10}O_{12}$

Вычислено, %: С 58.63, Н 5.24, N 11.03;

Синтез $[\text{Fe}(\text{L}^1_{\text{Cl}})_2](\text{BF}_4)_2$:

В одnogорлой колбе объемом 5 мл гексагидрат борфторида железа (II) (0,0337 г, 0,1 ммоль) и соответствующий лиганд (0,2 ммоль) смешивали в 3 мл ацетонитрила и перемешивали в течение 3 часов. Затем растворители упаривали на роторном испарителе. Для дальнейшей очистки твердый остаток растворяли в минимальном количестве ТГФ и небольшими порциями добавляли гексан до появления осадка. Затем смесь хранили в течение 12 ч при -10°C . Осадок фильтровали и сушили в высоком вакууме в течение 4 ч при комнатной температуре. Выход: 117 мг (90%); ^1H ЯМР (CD_3CN , 600 МГц): $\delta(\text{м.д.}) = 9.14$ (уш.с, 8 H, *m*-Ph-H), 11.10 (уш.с, 4 H, *n*-Ph-H), 13.35 (уш.с, 4 H, OH), 26.02 (уш.с, 2 H, *n*-Py-H), 41.01 (уш.с, 4 H, Pz-CH), 52.48 (уш.с, 4 H, *m*-Py-H);

Найдено, %: C 42.91, H 2.15, N 10.99.

Для $\text{C}_{46}\text{H}_{26}\text{B}_2\text{Cl}_8\text{F}_8\text{FeN}_{10}\text{O}_{12}$

Вычислено, %: C 42.64, H 2.02, N 10.81

Синтез комплекса $[\text{Fe}(\text{L}^1_{\text{Pr}})(\text{ClO}_4)_2(\text{CH}_3\text{CN})][\text{Fe}(\text{L}^1_{\text{Pr}})(\text{ClO}_4)(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{ClO}_4$:

В одnogорлой колбе объемом 5 мл гексагидрат перхлората железа (II) (0,036 г, 0,1 ммоль) и лиганд L^1_{Pr} (0.112 г, 0.2 ммоль) смешивали с 3 мл ацетонитрила и перемешивали в течение 3 часов. Затем растворители упаривали на роторном испарителе. Для дальнейшей очистки твердый остаток растворяли в минимальном количестве ТГФ и небольшими порциями добавляли гексан до появления осадка. Затем смесь выдерживали в течение 12 ч при -10°C . Осадок декантировали, промывали горячим хлороформом и сушили в высоком вакууме в течение 4 ч при комнатной температуре. Выход (рассчитано для гексагидрата перхлората железа): 92 мг (94%); ^1H ЯМР (CD_3CN , 600 МГц):

$\delta(\text{м.д.}) = -4.54$ (уш.с, 12 Н, *i*Pr-CH₃), 0.44 (уш.с, 12 Н, *i*Pr-CH₃), 6.87 (уш.с, 4 Н, *i*Pr-CH), 9.01 (уш.с, 4 Н, *m*-Ph-H), 9.53 (уш.с, 2 Н, *p*-Ph-H), 16.78 (уш.с, 2 Н, OH), 36.78 (уш.с, 1 Н, *n*-Py-H), 50.90 (уш.с, 2 Н, Pz-CH), 63.74 (уш.с, 2 Н, *m*-Py);

Найдено, %: С 55.18, Н 5.65, N 11.23.

Для C₃₅H₄₁Cl₂F₈FeN₅O₁₀·1.5 CH₃CN

Вычислено, %: С 54.97, Н 5.52, N 10.96

Метод синтеза [Co(L¹Cl)₂](ClO₄)₂:

В одnogорлой колбе объемом 5 мл гексагидрат перхлората кобальта (II) (0,036 г, 0,098 ммоль) и лиганд L¹Cl (0,105 г, 0,196 ммоль) смешивали в 3 мл ацетонитрила и перемешивали в течение 3 часов. Затем растворители упаривали на роторном испарителе. Для дальнейшей очистки твердый остаток растворяли в минимальном количестве ТГФ и небольшими порциями добавляли гексан до появления осадка. Затем смесь хранили в течение 12 ч при -10 °С. Осадок фильтровали и сушили в высоком вакууме в течение 4 ч при комнатной температуре.

Осторожно: соли перхлората потенциально взрывоопасны, поэтому с ними необходимо обращаться с осторожностью!

Выход: 114 мг (88%); ¹Н ЯМР (CD₃CN, 600 МГц): $\delta(\text{м.д.}) = -2.94$ (уш.с, 2 Н, 4-Py), 0.23 (уш.с, 4 Н, *m*-Ph-H), 1.27 (уш.с, 8 Н, *p*-Ph-H), 18.85 (уш.с, 4 Н, OH), 32.35 (уш.с, 4 Н, 3-Py), 56.89 (уш.с, 4 Н, 4-Pz).

Найдено, %: С, 41.93, Н 2.09, N 10.89.

Для C₄₆H₂₆Cl₁₀CoN₁₀O₁₂

Вычислено, %: С 41.72, Н 1.98, N 10.58;

2,6-дибром-4-метиланилин.

П-толуидин (8 г, 74.66 ммоль) растворяли в 100 мл ледяной уксусной кислоты. К полученному раствору толуидина по каплям добавляли раствор жидкого брома (7,7 мл, 149,32 ммоль) в 25 мл уксусной кислоты при -5 °С. Смесь перемешивали в течение 1 часа при комнатной температуре, а затем добавляли 100 мл воды. Осадок фильтровали и промывали 1 М водным раствором гидроксида натрия. Влажный продукт перекристаллизовывали из водного этанола, в результате чего были получены бледно-розовые кристаллы. ¹H ЯМР (CDCl₃, 400 МГц): δ(м.д.) = 2.21 (с, 3H, CH₃), 4.38 (уш. с., 2H, NH₂), 7.20 (с., 2H, м-Ph-H).

2,6-дибромфенилгидразин.

Суспензию 2,6-диброманилина (7.52 г; 30,0 ммоль) в 25 мл HCl (38 масс.%, водный) охлаждали до -10 °С. Затем по каплям добавляли раствор нитрита натрия (2,17 г, 31,5 ммоль) в 5 мл воды, поддерживая температуру ниже -5 °С. После перемешивания реакционной смеси в течение 1 ч быстро добавляли раствор SnCl₂•2H₂O (16.9 г; 75 ммоль) в 30 мл концентрированной HCl при -10 °С. Бледно-желтый осадок отфильтровывали, промывали 100 мл хлористого метилена, а затем концентрированной HCl. Затем полученный порошок суспендировали в воде и добавляли твердый NaOH до сильнощелочной реакции. Смесь экстрагировали хлористым метиленом и высушивали над MgSO₄, а затем упаривали. Полученный сухой остаток перекристаллизовывали из гексана. Выход: 4.38 г (55%). ¹H ЯМР (DMCO-d₆, 300 МГц): δ(м.д.) = 7.6 (д, ³J_{H,H} = 8,1 Гц, 2H, м-Ph-H), 6.92 (т, ³J_{H,H} = 8,1 Гц, 1H, п-Ph-H), 4.91 (уш.с, 3H, NH).

2,4,6-трибромфенилгидразин .

Суспензию 2,4,6-триброманилина (9.89 г; 30,0 ммоль) в 25 мл HCl (38 масс.%, водный) охлаждали до -10 °С. Затем по каплям добавляли раствор нитрита натрия (2,17 г, 31,5 ммоль) в 5 мл воды, поддерживая температуру ниже -5 °С. После перемешивания реакционной смеси в течение 1 ч быстро добавляли

раствор $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (16.9 г; 75 ммоль) в 30 мл концентрированной HCl при -10 °С. Бледно-желтый осадок отфильтровывали, промывали 100 мл хлористого метилена, а затем концентрированной HCl . Затем полученный порошок суспендировали в воде и добавляли твердый NaOH до сильнощелочной реакции. Смесь экстрагировали хлористым метиленом и высушивали над MgSO_4 и затем упаривали. Полученный сухой остаток перекристаллизовывали из гексана. Выход: 3.30 г (61%). ^1H ЯМР (DMSO-d_6 , 400 МГц): $\delta(\text{м.д.}) = 4.33$ (с, 2H), 5.78 (с, 1H), 7.74 (с, 2H). [112].

2,6-дибром-4-метилфенил)гидразин .

Суспензию 2,4,6-триброманилина (9.89 г; 30,0 ммоль) в 25 мл HCl (38 масс.%, водный) охлаждали до -10 °С. Затем по каплям добавляли раствор нитрита натрия (2,17 г, 31,5 ммоль) в 5 мл воды, поддерживая температуру ниже -5 °С. После перемешивания реакционной смеси в течение 1 ч быстро добавляли раствор $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (16.9 г; 75 ммоль) в 30 мл концентрированной HCl при -10 °С. Бледно-желтый осадок отфильтровывали, промывали 100 мл хлористого метилена, а затем концентрированной HCl . Затем полученный порошок суспендировали в воде и добавляли твердый NaOH до сильнощелочной реакции. Смесь экстрагировали хлористым метиленом и высушивали над MgSO_4 , а затем упаривали. Полученный сухой остаток перекристаллизовывали из гексана. Выход: 5.79 г (69%). ^1H ЯМР (CDCl_3 , 300 МГц): $\delta(\text{м.д.}) = 7.25$ (с, 2H, м-Ph-H), 5.34 (уш.с, 1H, NH), 3.88 (уш.с, 2H, NH_2), 2.21 (с, 3H, CH_3).

Метод синтеза лигандов L^2_{H} , L^2_{Br} и L^2_{Me}

Смесь диэтил-3,3'-(пиридин-2,6-диил)бис(3-оксопропаноата) (0,307 г, 1 ммоль) и соответствующего арилгидразина (2,3 ммоль). растворяли в 10 мл уксусной кислоты с образованием оранжевого раствора. После перемешивания в течение 8 ч при комнатной температуре выпадал светло-желтый осадок. Осадок отфильтровывали, промывали уксусной кислотой,

затем водой и сушили в вакууме. Продукт использовали без дополнительной очистки.

L²_н. Выход: 0.576 g (81%). ¹H ЯМР (ДМСО-d₆, 400 МГц): δ(м.д.) = 6.19 (с, 2H, Pz-CH), 7.43 (т, ³J_{H,H} = 8,1 Гц, 2H, п-Ph-H), 7.81 (уш. с, 3H, Py), 7.87 (д, ³J_{H,H} = 8,1, 4H, м-Ph-H). ¹³C ЯМР (ДМСО-d₆, 101 МГц): δ(м.д.) = 84.93 (с, 4-Pz), 118.50 (с, 3-Py), 124.9 (с, 4-Ph), 132.91 (с, 1-Ph), 133.08 (с, 2-Ph), 136.74 (с, 3-Ph), 137.75 (с, 4-Py), 151.77 (с, 3-Pz), 151.70 (с, 2-Py), 154.61 (с, 5-Pz).

Найдено, %: C, 38.91, H, 1.92, N, 9.59.

Для C₄₆H₂₆Br₈Cl₂FeN₁₀O₁₂

Вычислено, %: C, 38.85; H, 1.84; N, 9.85

L²_{вр}. Выход: 0.764 г (88%). ¹H ЯМР (ДМСО-d₆, 400 МГц): δ(м.д.) = 6.19 (с, 2H, Pz-CH), 7.81 (с, 4H, м-Ph-H), 8.18 (уш. с, 3H, Py). ¹³C ЯМР (ДМСО-d₆, 101 МГц): δ(м.д.) = 84.64 (с, 4-Pz), 118.22 (с, 3-Py), 124.15 (с, 4-Ph), 125.41 (с, 1-Ph), 134.72 (с, 2-Ph), 136.0 (с, 3-Ph), 137.42 (с, 4-Py), 151.22 (с, 3-Pz), 151.69 (с, 2-Py), 154.27 (с, 5-Pz).

Найдено, %: C, 39.01, H, 1.37, N, 8.29

Для C₅₀H₃₄Br₈Cl₂FeN₁₀O₁₂

Вычислено, %: C, 31.80; H, 1.28; N, 8.06

L²_{ме}. Выход: 0.569 г (77%). ¹H ЯМР (ДМСО-d₆, 400 МГц): δ(м.д.) = 2.40 (с, 6H, CH₃), 6.15 (с, 2H, Pz-CH), 7.70 (с, 4H, п-Ph-H), 7.78 (уш. с, 3H, Py), 11.61 (уш.с, 2H, OH). ¹³C ЯМР (ДМСО-d₆, 101 МГц): δ(м.д.) = 20.13 (с, CH₃), 84.33 (с, 4-Pz), 117.89 (с, 3-Py), 123.88 (с, 4-Ph), 132.76 (с, 1-Ph), 133.79 (с, 2-Ph), 137.08 (с, 3-Ph), 143.30 (с, 4-Py), 151.47 (с, 3-Pz), 151.57 (с, 2-Py), 154.13 (с, 5-Pz).

Найдено, %: C, 40.55, H, 2.37, N, 9.61

Для $C_{25}H_{17}Br_4N_5O_2$

Вычислено, %: С, 40.63; Н, 2.32; N, 9.48;

Метод синтеза комплексов $[Fe(L^2_R)_2](ClO_4)_2$, $L^2_R = L^2_H$, L^2_{Br} и L^2_{Me} :

В виале на 10 мл смешивали гексагидрат перхлората железа(II) (0,072 г, 0,2 ммоль) и соответствующий лиганд (0,4 ммоль) в 3 мл ТГФ и перемешивали в течение 1 часа. Растворитель удаляли под вакуумом. Для дальнейшей очистки твердый остаток растворяли в небольшом количестве ТГФ и небольшими порциями добавляли гексан до появления осадка. Затем смесь выдерживали в течении 12 ч при $-10\text{ }^\circ\text{C}$. Осадок фильтровали и сушили в высоком вакууме.

$[Fe(L^2_H)_2](ClO_4)_2$. Выход: 221 мг (66%). 1H ЯМР (CD_3CN , 400 МГц): δ (м.д.) = 9.68 (уш.с, 8H, м-Ph-H), 11.26 (уш.с, 4H, п-Ph-H), 17.20 (уш.с, 4H, OH), 21.52 (уш.с, 2H, п-Py-H), 45.92 (уш.с, 4H, Pz-CH), 61.17 (уш.с, 4H, м-Py-H).

Найдено, %: С, 33.22, Н, 1.71, N, 8.64

Для $C_{46}H_{26}Br_8Cl_2FeN_{10}O_{12}$

Вычислено, %: С, 32.95, Н, 1.56, N, 8.35

$[Fe(L^2_{Br})_2](ClO_4)_2$. Выход: 198 мг (58%). 1H ЯМР (CD_3CN , 400 МГц): δ (м.д.) = 5.58 (уш.с, 12H, CH_3), 9.37 (уш.с, 8H, м-Ph-H), 17.44 (уш.с, 4H, OH), 21.60 (уш.с, 2H, п-Py-H), 44.44 (уш.с, 4H, Pz-CH), 59,10 (уш.с, 4H, м-Py-H).

Найдено, %: С, 34.87, Н, 2.14, N, 8.35.

Для $C_{50}H_{34}Br_8Cl_2FeN_{10}O_{12}$

Вычислено, %: С, 34.66, Н, 1.98, N, 8.08

$[\text{Fe}(\text{L}^2_{\text{Me}})_2](\text{ClO}_4)_2$. Выход: 179 мг (45%). ^1H ЯМР (CD_3CN , 400 МГц): $\delta(\text{м.д.}) = 9.95$ (уш.с, 8H, м-Ph-H), 16.98 (уш.с, 4H, OH), 22.00 (уш.с, 2H, п-Py-H), 45.09 (уш.с, 4H, Pz-CH), 60.01 (уш.с, 4H, м-Py-H).

Найдено, %: C, 27.92, H, 1.29, N, 7.24.

Для $\text{C}_{46}\text{H}_{22}\text{Br}_{12}\text{Cl}_2\text{FeN}_{10}\text{O}_{12}$

Вычислено, %: C, 27.73, H, 1.11, N, 7.03;

Синтез 3,3'-(пиридин-2,6-диил)бис(1-(2,6-дихлорофенил)-1H-пиразол-5,3-диил)бис(трифторметансульфонат) ($\text{L}^3_{\text{отт}}$)

В колбе Шленка на 50 мл в атмосфере аргона 3,3'-(пиридин-2,6-диил)бис(1-(2,6-дихлорофенил)-1H-пиразол-5-ол) (L^1_{Cl}) (0,5 г; 0,937 ммоль) суспендировали в 25 мл CH_2Cl_2 и добавляли 1 мл Et_3N , в результате осадок растворялся. Затем раствор охлаждали до $-78\text{ }^\circ\text{C}$ и по каплям добавляли ангидрид трифторметансульфоновой кислоты (331 мкл; 1,969 ммоль). Смесь перемешивали в течение 30 минут, нагревали до комнатной температуры и дополнительно перемешивали в течение 1 часа. Полученный раствор выливали в 70 мл дистиллированной воды и трижды промывали водой. Нижний слой отделяли, сушили над Na_2SO_4 и летучие вещества удаляли на роторном испарителе. Остаток очищали колоночной хроматографией, используя этилацетат / гексан (1/4) в качестве элюента. Выход: 282 мг (38%).

^1H ЯМР (DMCO-d_6 , 400 МГц): $\delta(\text{м.д.}) = 7.56$ (с, 2H, Pz-CH), 7.75 (т, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Гц, п-Ph-H), 7.86 (д, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Гц, м-Ph-H), 8.02-8.06 (м, 3H, п-Py + м-Py). ^{13}C ЯМР (DMCO-d_6 , 101 МГц): $\delta(\text{м.д.}) = 95.86$ (с, 4- Pz), 120.09 (с, 3-Py), 129.98 (с, 4-Ph), 130.89 (с, 3-Ph), 134.16 (с, 2-Ph), 134.31 (с, 1-Ph), 139.01 (с, 4-Py), 142.48 (с, 3-Pz), 150.08 (с, 5-Pz), 152.81 (с, 2-Py). ^{19}F ЯМР (DMCO-d_6 , 376 МГц): $\delta(\text{м.д.}) = -72.54$ (с, 6F, CF_3). HR-MS (ESI+), m/z (%): $[\text{C}_{25}\text{H}_{11}\text{Cl}_4\text{F}_6\text{N}_5\text{O}_6\text{S}_2]^+$, рассчитано: 797.8854, найдено: 797.8854

Найдено, %: C, 37.72, H, 1.44, N, 8.73.

Для $C_{25}H_{11}Cl_4F_6N_5O_6S_2$

Вычислено, %: С, 37.66, Н, 1.39, N, 8.78

Синтез 2,6-бис(1-(2,6-дихлорофенил)-5-метокси-1Н-пиразол-3-ил)пиридина (L^3_{OMe})

В колбе на 50 мл растворяли 0,5 г (0,937 ммоль) 3,3'-(пиридин-2,6-диил)бис(1-(2,6-дихлорофенил)-1Н-пиразол-5-ол) (L^1_{Cl}) в 20 мл ДМФА и к раствору добавляли CS_2CO_3 (0,763 г; 2,343 ммоль). Затем к смеси добавляли Me_2SO_4 (186 мкл; 1,969 ммоль). Полученную суспензию перемешивали при 70 °С в течение 8 часов. Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и выливали в 70 мл дистиллированной воды. Образовавшийся осадок фильтровали, промывали водой и сушили в высоком вакууме. Полученный продукт использовали без дополнительной очистки. Выход: 448 мг (85%).

1H ЯМР (ДМСО- d_6 , 400 МГц): δ (м.д.) = 3.97 (с, 6H, OMe), 6.59 (с, 2H, Pz-CH), 7.59 (т, 2H, $^3J_{HH} = 8.0$ Гц п-Ph-H), 7.70 (д, 4H, $^3J_{HH} = 8.0$ Гц, м-Ph-H), 7.83 (с, 3H, п-Py + м-Py). ^{13}C ЯМР (ДМСО- d_6 , 101 МГц): δ (м.д.) = 59.97 (с, OMe), 84.13 (с, 4- Pz), 118.80 (с, 3-Py), 129.49 (с, 4-Ph), 132.74 (с, 3-Ph), 133.25 (с, 2-Ph), 134.74 (с, 1-Ph), 137.89 (с, 4-Py), 151.47 (с, 3-Pz), 152.40 (с, 5- Pz), 157.32 (с, 2-Py). HR-MS (ESI+), m/z (%): $[C_{25}H_{17}Cl_4N_5O_2]^+$, рассчитано 582.0029; найдено 582.0014.

Найдено, %: С, 53.55, Н, 3.09, N, 12.53.

Для $C_{25}H_{17}Cl_4N_5O_2$

Вычислено, %: С, 53.50; Н, 3.05; N, 12.48

Синтез 3,3'-(пиридин-2,6-диил)бис (1-(2,6-дихлорофенил)-1Н-пиразол-5,3-диил) диацетата (L^3_{OAc})

В колбе на 50 мл суспендировали 0,5 г (0,937 ммоль) 3,3'-(пиридин-2,6-диил)бис(1-(2,6-дихлорофенил)-1Н-пиразол-5-ол) (L^1_{Cl}). в 25 мл THF и 1 мл Et_3N . Затем раствор охлаждали до -10 °С и по каплям добавляли ацетилхлорид (140 мкл; 1,969 ммоль) и смесь перемешивали в течение 1 часа при комнатной

температуре. Реакционную смесь фильтровали от хлорида триэтиламмония, а летучие вещества удаляли на роторном испарителе. Полученный продукт использовали без дополнительной очистки. Выход: 526 мг (91%). ^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , 400 МГц): $\delta(\text{м.д.}) = 2.19$ (с, 6H, OAc), 7.03 (с, 2H, Pz-CH), 7.65 (т, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Гц, п-Ph-H), 7.75 (д, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Гц, м-Ph-H), 7.91 (с, 3H, п-Py + м-Py). ^{13}C ЯМР (ДМСО- d_6 , 101 МГц): $\delta(\text{м.д.}) = 20.65$ (с, OAc), 93.50 (с, 4- Pz), 119.06 (с, 3-Py), 128.68 (с, 4-Ph), 131.15 (с, 3-Ph), 133.23 (с, 2-Ph), 135.33 (с, 1-Ph), 136.90 (с, 4-Py), 146.33 (с, 3- Pz), 151.18 (с, 5- Pz), 153.06 (с, 2-Py), 164.99 (с, OAc). HR-MS (ESI+), m/z (%): $[\text{C}_{27}\text{H}_{17}\text{Cl}_4\text{N}_5\text{O}_4]^+$, рассчитано 616.0107. найдено 616.0129.

Найдено, %: C, 52.63, H, 2.63, N, 11.43.

Для $\text{C}_{27}\text{H}_{17}\text{Cl}_4\text{N}_5\text{O}_4$

Вычислено, %: C, 52.54; H, 2.78; N, 11.35

Синтез 2,6-бис(1-(2,6-дихлорфенил)-3-(трифторметил)-1H-пиразол-5-ил)пиридина (54)

а) Синтез 1,1'-(пиридин-2,6-диил)бис(4,4,4-трифторбутан-1,3-диола) (53)

2,6-диацетилпиридин (1,63 г, 10 ммоль) добавляли к суспензии NaH (1,4 г (60% суспензия в масле), 35 ммоль) и этилтрифторацетата (4,16 мл, 35 ммоль) в сухом ТГФ (100 мл). Смесь кипятили с обратным холодильником в течение 4 часов. По истечении этого времени растворитель удаляли в вакууме, полученную натриевую соль суспендировали в воде и суспензию обрабатывали HCl до pH 4. Образовавшийся осадок фильтровали, промывали водой и сушили в высоком вакууме. Продукт использовали без дополнительной очистки. Выход: 2,16 г (61%). Спектральные данные полностью согласуются с данными, приведенными в [113].

б) Синтез 2,6-бис (1- (2,6-дихлорфенил) -3- (трифторметил) -1H-пиразол-5-ил) пиридина (54)

Смесь 3,3-пиридин-2,6-диил-бис (1-фенилпропан-1,3-диона) (0,355 г, 1 ммоль) и 2,6-дихлорфенилгидразина (0,407 г, 2,3 ммоль) растворяли в 10 мл уксусной кислоты до образования желтого раствора. После кипячения с обратным холодильником в течение 4 часов раствор выливали в 70 мл дистиллированной воды, экстрагировали этилацетатом и нейтрализовали бикарбонатом натрия. Экстракт сушили над Na_2SO_4 и летучие вещества удаляли в вакууме. Сухой остаток очищали колоночной хроматографией, используя этилацетат / гексан (1/4) в качестве элюента. Выход: 407 мг (64%). ^1H ЯМР (CDCl_3 , 400 МГц): $\delta(\text{м.д.}) = 6.72$ (с, 2H, Pz-CH), 7.10 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Гц, м-Пу), 7.35-7.44 (м, 6H, PhCl₂), 7.57 (т, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Гц, п-Пу). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , 400 МГц): $\delta(\text{м.д.}) = 105.32$ (с, 4-Pz), 120.58 (с, 3-Пу), 121.01 (к, $^1J_{\text{CF}} = 268.7$ Гц, CF₃), 128.78 (с, 3-Ph), 131.43 (с, 4-Ph), 134.80 (с, 2-Ph), 136.39 (с, 1-Ph), 138.04 (с, 4-Пу), 144.15 (с, 3- Pz), 144.54 (с, 5- Pz), 146.96(с, 2-Пу). ^{19}F ЯМР (CDCl_3 , 376 МГц): $\delta(\text{м.д.}) = -62.37$ (с, 6F, CF₃).

Синтез 2,6-бис(1-(2,6-дихлорфенил)-3-метил-1H-пиразол-5-ил)пиридина (56)

а) Синтез 1,1'-(пиридин-2,6-диил)дибутан-1,3-диона (55)

Ацетон (2,57 мл, 35 ммоль) добавляли к суспензии NaN (1,4 г (60% суспензия в масле), 35 ммоль) и диэтил-2,6-пиридиндикарбоксилата (2,23 г, 10 ммоль) в сухом ТГФ (100 мл). Смесь кипятили с обратным холодильником в течение 4 часов. По истечении этого времени растворитель удаляли в вакууме, полученную натриевую соль суспендировали в воде и суспензию обрабатывали HCl до pH 4. Осадок фильтровали, промывали водой и сушили в высоком вакууме. Чистота полученного продукта была достаточной для его использования в следующих превращениях. Выход: 989 мг (40%).

Спектральные данные полностью согласуются с данными, приведенными в [114].

б) Синтез 2,6-бис (1- (2,6-дихлорфенил) -3-метил-1Н-пиразол-5-ил) пиридина (55)

Смесь 1,1'-(пиридин-2,6-диил)дибутан-1,3-диона (0,494 г, 2 ммоль) и 2,6-дихлорфенилгидразина (0,814 г, 4,6 ммоль) растворяли в 10 мл. уксусной кислоты до образования желтого раствора. После перемешивания при комнатной температуре в течение 8 часов образовывался осадок грязно-белого цвета. Осадок фильтровали, промывали небольшим количеством уксусной кислоты, затем водой и сушили в вакууме. Продукт использовали без дополнительной очистки. Выход: 783 мг (74%). ^1H ЯМР (CDCl_3 , 400 МГц): $\delta(\text{м.д.}) = 2.36$ (с, 6H, Me), 6.30 (с, 2H, Pz-CH), 6.96 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Гц, м-Рy), 7.27 (т, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Гц п-Ph-H), 7.37 (д, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Гц, м-Ph-H), 7.42 (т, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Гц, п-Рy). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , 400 МГц): $\delta(\text{м.д.}) = 13.70$ (с, Me), 106.85 (с, 4-Pz), 119.28 (с, 3-Рy), 128.42 (с, 3-Ph), 135.13 (с, 2-Ph), 136.99 (с, 1-Ph), 137.41 (с, 4-Рy), 144.05 (с, 3- Pz), 147.92 (с, 5- Pz), 150.42(с, 2-Рy).

Синтез 2,6-бис(1-(2,6-дихлорфенил)-5-фенил-1Н-пиразол-3-ил)пиридина (L^3_{Ph}) и 2-(1-(2,6- дихлорфенил)-3- фенил -1Н- пиразол -5- ил)-6-(1-(2,6-дихлорфенил)-5- фенил -1Н- пиразол-3-ил) пиридина (58)

а) Синтез 3,3-пиридин-2,6-диил-бис (1-фенилпропан-1,3-диона) (57)

Ацетофенон (4,1 мл, 35 ммоль) добавляли к суспензии NaH (1,4 г (60% суспензия в масле), 35 ммоль) и диэтил-2,6-пиридиндикарбоксилата (2,23 г, 10 ммоль) в сухом ТГФ (100 мл). Смесь кипятили с обратным холодильником в течение 3 часов. По истечении этого времени растворитель удаляли в вакууме, полученную натриевую соль суспендировали в воде и суспензию обрабатывали HCl до pH 4. Осадок фильтровали, промывали водой и сушили в высоком вакууме, получая ярко-желтое твердое вещество. которое имело достаточную чистоту для следующих преобразований. Выход: 2,56 г (69%).

Спектроскопические данные полностью согласуются с данными, приведенными в [115].

б) Синтез 2,6-бис(1-(2,6-дихлорфенил)-5-фенил-1Н-пиразол-3-ил)пиридина (L^3_{Ph}) и 2-(1-(2,6-дихлорфенил)-3-фенил-1Н-пиразол-5-ил)-6-(1-(2,6-дихлорфенил)-5-фенил-1Н-пиразол-3-ил) пиридина (58)

Смесь 3,3-пиридин-2,6-диил-бис (1-фенилпропан-1,3-диона) (0,371 г, 1 ммоль) и 2,6-дихлорфенилгидразина (0,407 г, 2,3 ммоль) растворяли в 10 мл уксусной кислоты до образования желтого раствора. После кипячения с обратным холодильником в течение 4 часов раствор выливали в 70 мл дистиллированной воды и осадок фильтровали, промывали водой и сушили в высоком вакууме. Твердое вещество очищали колоночной хроматографией, используя этилацетат / гексан (1/4) в качестве элюента выделяя таким образом два региоизомера. (L^3_{Ph}) Выход: 196 мг (30%). 1H ЯМР ($CDCl_3$, 400 МГц): δ (м.д.) = 7.29-7.33 (м, 8H, *m*-Ph+*m*-Ph'), 7.36-7.38 (м, 4H, *o*-Ph), 7.40 (с, 2H, Pz-CH), 7.42-7.43 (м, 2H, *p*-Ph'), 7.45 (с, 2H, *p*-Ph), 7.80 (т, 1H, $^3J_{HH} = 7.9$ Гц, *p*-Py), 8.09 (д, 2H, $^3J_{HH} = 7.9$ Гц, *m*-Py). ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, 101 МГц): δ (м.д.) = 105.31 (с, 4- Pz), 119.46 (с, 3-Py), 127.74 (с, 2-Ph), 128.47 (с, 4-Ph), 128.58 (с, 3-Ph), 128.69 (с, 1-Ph), 129.74 (с, 4-Ph), 130.82 (с, 3-Ph), 135.41 (с, 2-Ph), 136.19 (с, 1-Ph), 137.16 (с, 4-Py), 146.79 (с, 3- Pz), 151.33 (с, 5- Pz), 153.92 (с, 2-Py). HR-MS (ESI+), m/z (%): $[C_{31}H_{29}Cl_4N_5]^+$, рассчитано 652.0624; найдено 652.0613; Найдено, %: : С, 64.41, Н, 3.20, N, 10.81.

Для $C_{35}H_{21}Cl_4N_5$

Вычислено, %: С, 64.34; Н, 3.24; N, 10.72

2-(1-(2,6-дихлорфенил)-3-фенил-1Н-пиразол-5-ил)-6-(1-(2,6-дихлорфенил)-5-фенил-1Н-пиразол-3-ил)пиридин (58)

Выход: 124 мг (19%). 1H ЯМР ($CDCl_3$, 400 МГц): δ (м.д.) = 6.34 (с,1H, Pz-CH), 7.28-7.48 (м, 15H, *p*-Ph+*m*-Ph+PhCl₂+ Pz-CH), 7.62 (д, 1H, $^3J_{HH} = 7.8$ Гц, 3-Py/5-Py), 7.74 (т, 1H, $^3J_{HH} = 7.8$ Гц, *p*-Py), 7.95 (м, 2H, *o*-Ph), 7.98 (д, 1H, $^3J_{HH} = 7.8$

Гц, 3-Пу/5-Пу). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , 101 МГц): $\delta(\text{м.д.}) = 103.48$ (с, 4- Pz), 105.06 (с, 4'- Pz), 119.15 (с, 5-Пу), 120.60 (с, 3-Пу), 126.03 (с, 3-PhCl₂+3'-PhCl₂), 127.45 (с, 2-PhCl₂), 128.22 (с, 2'-Ph Cl₂), 128.40 (с, 4-Ph Cl₂), 128.48 (с, 4'-PhCl₂), 128.55 (с, 3-Ph), 128.65 (с, 3'-Ph), 128.72 (с, 1-Ph), 129.88 (с, 1'-Ph), 130.89 (с, 4'-Ph+4-Ph), 135.21 (с, 2-Ph), 135.28 (с, 2'-Ph), 138.69 (с, 1-PhCl₂), 141.65 (с, 1'-PhCl₂), 144.46 (с, 4-Пу), 147.77 (с, 3'-Pz+3-Pz), 151.19 (с, 5-Pz), 152.95 (с, 5'-Pz), 153.26 (с, 6-Пу), 153.93 (с, 2-Пу).

Синтез 2-(1-(2,6- дихлорфенил)-3- (4'-пиридил) -1Н- пиразол -5- ил)-6-(1-(2,6- дихлорфенил)-5- (4'-пиридил) -1Н- пиразол-3-ил) пиридина (60)

4-ацетилпиридин (3,87 мл, 35 ммоль) добавляли к суспензии NaN (1,4 г (60% суспензия в масле), 35 ммоль) и диэтил-2,6-пиридиндикарбоксилата (2,23 г, 10 ммоль) в сухом ТГФ (100 мл). Смесь кипятили с обратным холодильником в течение 3 часов. По истечении этого времени растворитель удаляли в вакууме, полученную натриевую соль суспендировали в воде и суспензию обрабатывали HCl до pH 4. Полученную суспензию выдерживали при 0 °С в течение 30 минут. Полученный осадок отфильтровывали, промывали раствором Na₂CO₃, водой и сушили в высоком вакууме. Затем полученный 3,3'-(пиридин-2,6-диил)бис(1-(пиридин-4-ил) пропан-1,3-дион) (**63**) (0,331 г, 1 ммоль) и 2,6-дихлорфенилгидразина (0,407 г, 2,3 ммоль) растворяли в 10 мл уксусной кислоты. После кипячения с обратным холодильником в течение 4 часов раствор выливали в 70 мл дистиллированной воды, осадок фильтровали, промывали водой и сушили в высоком вакууме. Для очистки полученный осадок растворяли в 5 мл горячего ДМФА и добавляли 10 мл диэтилового эфира. Полученную смесь выдерживали 12 часов при -10 °С. Образовавшиеся белые кристаллы отфильтровывали и сушили в вакууме. Выход: 412 мг (63%). ^1H NMR (DMCO-d₆, 400 МГц): $\delta(\text{м.д.}) = 6.19$ (с, 2H, Pz'-CH), 7.08 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Гц, п-Ph-H), 6.62-6.70 (м, 2H, Pz-Пу/Pz'-Пу'), 7.85-7.96 (м, 6H, Pz-Пу/Pz'-Пу'), 8.03-8.07 (м, 3H, п-Пу + м-Пу), 8.68 (т, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Гц, м-Ph-H)

Синтез 2,6-бис(5-трет-бутил-1-(2,6-дихлорфенил)-1Н-пиразол-3-ил)пиридина (L^3_{tBu})

а) Синтез 1,1'-(пиридин-2,6-диил)бис(4,4-диметилпентан-1,3-диола) (61)

Пинаколон (4,36 мл, 35 ммоль) добавляли к суспензии NaH (1,4 г (60% суспензия в масле), 35 ммоль) и диэтил-2,6-пиридиндикарбоксилата (2,23 г, 10 ммоль) в сухом ТГФ (100 мл). Смесь кипятили с обратным холодильником в течение 3 часов. По истечении этого времени растворитель удаляли в вакууме, полученную натриевую соль суспендировали в воде и суспензию обрабатывали HCl до pH 4 и экстрагировали $CHCl_3$. Органический слой сушили на Na_2SO_4 и растворитель удаляли в вакууме. Полученный тетракетон перекристаллизовывали из горячего этанола. Выход: 2,51 г (76%). Спектральные данные полностью согласуются с данными, приведенными в [116].

б) Синтез 2,6-бис(5-трет-бутил-1-(2,6-дихлорфенил)-1Н-пиразол-3-ил)пиридина (L^3_{tBu} ; L^6_{tBu})

Смесь 1,1'-(пиридин-2,6-диил)бис(4,4-диметилпентан-1,3-диола) (0,331 г, 1 ммоль) и 2,6-дихлорфенилгидразина (0,407 г, 2,3 ммоль) растворяли в 10 мл уксусной кислоты с образованием желтого раствора. После перемешивания при комнатной температуре в течение 24 часов образовывался осадок грязно-белого цвета. Осадок отфильтровывали, промывали небольшим количеством уксусной кислоты, затем водой и сушили в вакууме. Продукт использовали без дополнительной очистки. Выход: 478 мг (78%). 1H ЯМР (DMCO- d_6 , 400 МГц): δ (м.д.) = 1.24 (с, 18H, t-Bu), 7.05 (с, 2H, Pz-CH), 7.66 (т, 2H, $^3J_{HH} = 7.9$ Гц, п-Ph-H), 7.76 (д, 4H, $^3J_{HH} = 7.9$ Гц, м-Ph-H), 7.83 (с, 3H, п-Py + м-Py). ^{13}C ЯМР (ТГФ- d_8 , 101 МГц): δ (м.д.) = 155.41 (с, 2-Py), 153.89 (с, 5- Pz), 152.92 (с, 3- Pz), 139.68 (с, 4-Py), 137.21 (с, 1-Ph), 137.03 (с, 2-Ph), 132.28 (с, 3-Ph), 129.86 (с, 4-Ph), 119.52 (с, 3-Py), 104.56 (с, 4- Pz), 33.15 (с, C(Me) $_3$), 30.80 (с, CH $_3$). HR-MS (ESI+), m/z (%): $[C_{31}H_{29}Cl_4N_5]^+$, рассчитано 612.1250; найдено 612.1238;

Найдено, %: : С, 60.62, Н, 4.86, N, 11.37.

Для $C_{31}H_{29}Cl_4N_5$

Вычислено, %: С, 60.70; Н, 4.77; Cl, 23.12; N, 11.42

Синтез 2,6-бис(5-трет-бутил-1-(2,6-дифторфенил)-1Н-пиразол-3-ил)пиридина ($L^6_{PhF_2}$)

Смесь 1,1'-(пиридин-2,6-диил)бис(4,4-диметилпентан-1,3-диона) (0,331 г, 1 ммоль) и 2,6-дифторфенилгидразина (0,331 г, 2,3 ммоль) растворяли в 10 мл уксусной кислоты с образованием желтого раствора. После перемешивания при комнатной температуре в течение 24 часов образовывался осадок грязно-белого цвета. Осадок отфильтровывали, промывали небольшим количеством уксусной кислоты, затем водой и сушили в вакууме. Продукт перекристаллизовывали из смеси этилацетат/петролейный эфир. Выход: 191 мг (35%). 1H ЯМР ($CDCl_3$, 400 МГц), δ (м.д.) = 1.24 (с, 18H, tBu), 7.06–7.09 (м, 6H, м-Ph–H+ Pz–CH), 7.44–7.51 (м, 2H, п-Ph–H), 7.70 (т, $^3J_{H,H} = 7.7$ Гц, 1H, Py), 7.90 (д, $^3J_{H,H} = 7.7$ Гц, 2H, Py). ^{13}C ЯМР (ДМСО- d_6 , 101 МГц), δ (м.д.) = 29.54 (с, 18H, tBu), 103.49 (с, 4-Pz), 111.98 – 112.02 (м, 3-Ph), 112.16 – 112.21 (м, 1-Ph), 119.39 (с, 3-Py), 131.28 (т, $^3J_{C,F} = 9.9$ Гц, 4-Ph), 136.99 (с, 4-Py), 151.53 (с, 3-Pz), 152.75 (с, 2-Py), 156.06 (с, 5-Pz), 159.52 (к, $^1J_{C,F} = 254.92$ Гц, $^4J_{C,F} = 3.3$ Гц, 2-Ph). ^{19}F ЯМР (ДМСО- d_6 , 376 МГц), δ (м.д.) = -115.59 (с, 4F, PhF₂).

Синтез 2,6-бис (1- (2,6-дихлорфенил) -1Н-пиразол-5-ил) пиридина (65)

а) Синтез (2E, 2'E)-1,1'-(пиридин-2,6-диил) бис (3- (диметиламино) проп-2-ен-1-она) (64)

2,6-диацетилпиридин (1,63 г, 10 ммоль) и ДМФА-ДМА (5,33 мл, 40 ммоль) растворяли в толуоле и кипятили с обратным холодильником в течение 20 часов. Образовавшийся желтый осадок отфильтровывали, промывали небольшим количеством толуола и сушили в вакууме. Продукт использовали

без дополнительной очистки. Выход: 1,72 г (63%). Спектральные данные полностью согласуются с данными, приведенными в [117]

б) Синтез 2,6-бис (1- (2,6-дихлорфенил) -1H-пиразол-5-ил) пиридина (65)

Смесь (2E, 2'E)-1,1'-(пиридин-2,6-диил)бис(3-(диметиламино)проп-2-ен-1-она) (0,546 г, 2 ммоль) и 2,6-дихлорфенилгидразина (0,814 г 4,6 ммоль) растворяли в 10 мл уксусной кислоты с образованием желтого раствора. После перемешивания при комнатной температуре в течение 8 часов раствор выливали в 70 мл дистиллированной воды, осадок фильтровали, промывали водой и сушили в вакууме. Полученное грязно-белое твердое вещество для очистки растворяли в минимальном количестве горячего этилацетата и небольшими порциями добавляли гексан до появления осадка. Затем смесь хранили в течение 2 ч при -10 °С. Осадок фильтровали и сушили в высоком вакууме. Выход: 890 мг (84%). ¹H ЯМР (ДМСО-d₆, 600 МГц): δ(м.д.) = 6.63 (д, 2H, 5-Pz-CH), 7.17 (д, 2H, ³J_{HH} = 8.1 Гц, м-Рy), 7.56 (т, 2H, ³J_{HH} = 8.1 Гц п-Ph-H), 7.67 (д, 4H, ³J_{HH} = 8.1 Гц м-Ph-H), 7.74 (т, 1H, ³J_{HH} = 7.9 Гц, п-Рy), 7.83 (д, 2H, ³J_{HH} = 1.9 Гц, 4-Pz-CH). ¹³C ЯМР (ДМСО-d₆, 600 МГц): δ(м.д.) = 107.62 (с, 5-Pz), 120.25 (с, 3-Рy), 129.43 (с, 3-Ph), 132.09 (с, 4-Ph), 134.12 (с, 2-Ph), 137.03 (с, 1-Ph), 138.82 (с, 4-Рy), 141.79 (с, 4- Pz), 143.12 (с, 5- Pz), 147.72 (с, 2-Рy).

Метод синтеза комплексов [Fe(L³_R)₂](BF₄)₂, L³_R = L³_{OMe}, L³_{OAc}, L³_{OTf}, L³_{tBu} и L³_{Ph} :

В виале объемом 20 мл гексагидрат тетрафторборат железа(II) (0,0337 г, 0,1 ммоль) и соответствующий лиганд (0,2 ммоль) смешивали в 3 мл ацетонитрила и перемешивали в течение 1 часа. Растворитель удаляли в вакууме. Для дальнейшей очистки твердый остаток растворяли в минимальном количестве ацетонитрила и небольшими порциями добавляли

Et₂O до появления осадка. Затем смесь хранили в течение 12 ч при -10 °С. Осадок фильтровали и сушили в высоком вакууме.

$[Fe(L^{OTf})_2](BF_4)_2$. Выход: 167 мг, 92%. ¹H ЯМР (CD₃CN, 600 МГц): δ(м.д.) = 8.82 (уш.с., 8H, м-Ph-H), 10.23 (уш.с., 4H, п-Ph-H), 17.04 (уш.с., 2H, п-Py-H), 38.70 (уш.с., 4H, Pz-CH), 43.29 (уш.с., 4H, м-Py-H).

Найдено, %: : C, 32.84, H, 1.16, N, 7.63

Для C₅₀H₂₂B₂Cl₈F₂₀FeN₁₀O₁₂S₄

Вычислено, %: C, 32.92; H, 1.22; N, 7.68

$[Fe(L^{OMe})_2](BF_4)_2$. Выход: 117 мг, 87%. ¹H ЯМР (CD₃CN, 600 МГц): δ(м.д.) = 3.64 (уш.с., 12H, OMe), 8.86 (уш.с., 8H, м-Ph-H), 10.49 (уш.с., 4H, п-Ph-H), 22.89 (уш.с., 2H, п-Py-H), 37.31 (уш.с., 4H, Pz-CH), 46.23 (уш.с., 4H, м-Py-H).

Найдено, %: 44.35, H, 2.61, N, 10.37

Для C₅₀H₃₄B₂Cl₈F₈FeN₁₀O₄

Вычислено, %: C, 44.42; H, 2.53; N, 10.36

$[Fe(L^{OAc})_2](BF_4)_2$. Выход: 139 мг, 95%.

¹H ЯМР (CD₃CN, 600 МГц): δ(м.д.) = -0.83 (уш.с., 12H, OAc), 9.30 (уш.с., 8H, м-Ph-H), 11.31 (уш.с., 4H, п-Ph-H), 23.24 (уш.с., 2H, п-Py-H), 45.19 (уш.с., 4H, Pz-CH), 54.56 (уш.с., 4H, м-Py-H).

Найдено, %: C, 44.31, H, 2.39, N, 9.62

Для C₅₄H₃₄B₂Cl₈F₈FeN₁₀O₈

Вычислено, %: C, 44.30; H, 2.34; N, 9.57

$[Fe(L^{tBu})_2](BF_4)_2$. Выход: 138 мг, 95%. ¹H ЯМР (CD₃CN, 600 МГц): δ(м.д.) = -1.45 (уш.с., 36H, tBu), 10.23 (уш.с., 8H, м-Ph-H), 13.27 (уш.с., 4H, п-Ph-H), 30.79 (уш.с., 2H, п-Py-H), 53.08 (уш.с., 4H, Pz-CH), 72.54 (уш.с., 4H, м-Py-H).

Найдено, %: C, 51.06, H, 3.98, N, 9.54.

Для $C_{62}H_{58}B_2Cl_8F_8FeN_{10}$

Вычислено, %: С, 51.14; Н, 4.01; N, 9.62

$[Fe(L^{Ph})_2](BF_4)_2$. Выход: 129 мг, 84%. 1H ЯМР (CD_3CN , 600 МГц): δ (м.д.) = 3.62 (уш.с., Н, м-Ph' + п-Ph'), 7.08 (уш.с., 8Н, о-Ph'), 9.30 (уш.с., 8Н, м-Ph-Н), 11.44 (уш.с., 4Н, п-Ph-Н), 23.87 (уш.с., 2Н, п-Ру-Н), 43.60 (уш.с., 4Н, Pz-CH), 57.93 (уш.с., 4Н, м-Ру-Н),

Найдено, %: С, 54.80, Н, 2.79, N, 9.16.

Для $C_{70}H_{42}B_2Cl_8F_8FeN_{10}$

Вычислено, %: С, 54.73; Н, 2.76; N, 9.12

Синтез диэтил 4-(4-цианофенил)пиридин-2,6-дикарбоксилата (67)

К раствору 4-циано-бензальдегида (6,55 г, 50 ммоль) и этилпирувата (11,6 мл, 150 ммоль) в CH_3CN (50 мл) добавляли уксусную кислоту (2.86 мл, 50 ммоль) и пирролидин (1,64 мл, 20 ммоль) при комнатной температуре (25 °С) и смесь перемешивали при той же температуре. Через 30 часов к смеси добавляли NH_4OAc (11,6 г, 150 ммоль) и уксусную кислоту (2.86 мл, 50 ммоль), и полученную смесь перемешивали при той же температуре в течение 24 часов. Смесь выливали в насыщенный водный раствор $NaHCO_3$ (5,0 мл) и экстрагировали этилацетатом. Органические слои объединяли, сушили над Na_2SO_4 , фильтровали, концентрировали и очищали колоночной флэш-хроматографией (элюент гексан / EtOAc (5/1)). Выход: 4.2 г (26%). 1H ЯМР ($CDCl_3$, 400 МГц): δ (м.д.) = 1.48(т, $^3J_{HH} = 7.2$ Гц, 6Н, CH_3), 4.53 (к, $^3J_{HH} = 7.2$ Гц, 4Н, CH_2), 7.87-7.83 (м, 4Н, 2-PhCN+3-PhCN), 8.49 (с, 2Н, 3-Ру).

^{13}C ЯМР (100 МГц, $CDCl_3$): 14.2 (с, CH_3), 62.6 (с, CH_2), 113.8 (с, 4-PhCN), 118.0 (с, CN), 127.9 (с, 3-Ру), 127.9 (с, 2-PhCN), 133.1 (с, 3-PhCN), 140.8 (с, 1-PhCN), 148.9 (с, 4-Ру), 149.7 (с, 2-Ру), 164.4 (с, COOEt).

Синтез диэтил 3,3'-(4-(4-цианофенил)пиридин-2,6-диил)бис(3-оксопропаната) (68)

К смеси диэтил 4-(4-цианофенил)пиридин-2,6-дикарбоксилата (1 г, 3.12 ммоль) и этилацетата (0,760 мл, 7.8 ммоль) в сухом ТГФ (25 мл) добавляли трет-бутилат калия (0,873 г, 7.8 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 6 ч при комнатной температуре. Растворитель упаривали на ротормном испарителе. Продукт диспергировали в воде (30 мл), а полученный раствор обрабатывали 1 М соляной кислотой до тех пор, пока он не стал кислым (рН 5). Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили в высоком вакууме. Выход: 0.942 г (74%). ^1H ЯМР (CDCl_3 , 400 МГц; смесь дикето и кето-енольной форм): $\delta(\text{м.д.}) = 1.20 - 1.37$ (т + т + т, 6H, CH_2CH_3), 4.13 – 4.32 (к + к, 4H, CH_2CH_3), 6.45 (с, 2H, СН дикето формы) 7.78-7.75 (м, 3-PhCN+4-PhCN), 8.15 (с, 1H, 3-Пу кето-енольной формы), 8.29 (с, 1H, 3-Пу дикето формы), 12.44 (с, ОН кето-енольной формы). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , 101 МГц): 14.01 (с), 14.09 (с), 14.25 (с), 44.87 (с), 45.32 (с), 60.79 (с), 60.88 (с), 61.46 (с), 90.19 (с), 90.53 (с), 91.12 (с), 118.28 (с), 120.05 (с), 120.94 (с), 122.12 (с), 123.31 (с), 127.91 (с), 132.97 (с), 133.07 (с), 133.19 (с), 151.49 (с), 167.56 (с), 173.13 (с).

Метод синтеза лиганда $\text{L}^4_{\text{он}}$,

Смесь диэтил 3,3'-(4-(4-цианофенил)пиридин-2,6-диил)бис(3-оксопропната) (0,4 г, 0.98 ммоль) и 2,6-дихлорфенилгидразина (0.398 г, 2,25 ммоль) растворяли в 10 мл уксусной кислоты с образованием оранжевого раствора. Полученный раствор нагревали до 70 °С в течение 8 ч, после чего выпадал светло-желтый осадок. Осадок отфильтровывали, промывали уксусной кислотой, затем водой и сушили в вакууме. Продукт использовали без дополнительной очистки. Выход: 0.410 г (66%). ^1H ЯМР (DMCO-d_6 , 400 МГц): $\delta(\text{м.д.}) = 6.21$ (с, 2H, Pz-CH), 7.58 (т, $^3J_{\text{H,H}} = 8,0$ Гц, 2H, 4-Ph), 7.69 (д, $^3J_{\text{H,H}} = 8,0$ Гц, 4H, 4-Ph), 7.90 (д, $^3J_{\text{H,H}} = 7,8$ Гц, 2H, 2-PhCN), 8.02-8.04 (м, 4H, 2-PhCN+3-Пу), 11.79 (с, 2H, ОН). ^{13}C ЯМР (DMCO-d_6 , 101 МГц): $\delta(\text{м.д.}) = 85.00$ (с, 4-Pz), 115.87 (с, 4-PhCN), 119.01 (с, CN), 127.70 (с, 3-Пу), 129.36 (с, 2-PhCN), 132.48

(с, 4-Ph), 133.44 (с, 2-Ph), 133.87 (с, 3-PhCN), 134.93 (с, 1-Ph), 142.32 (с, 1-PhCN), 147.04 (с, 4-Py), 152.06 (с, 2-Py), 152.93 (с, 3-Pz), 155.14 (с, 5-Pz).

Найдено, %: С, 56.98, Н, 2.70, N, 13.43.

Для $C_{30}H_{16}Cl_4N_6O_2$

Вычислено, %: С, 56.81; Н, 2.54; N, 13.25

Синтез L^4_{tBu}

а) Синтез 4-(2,6-бис(4,4-диметил-3-оксопентаноил)пиридин-4-ил)бензонитрилла (69)

Пинаколон (0,962 мл, 7.71 ммоль) добавляли к раствору трет-бутилата калия (1,04 г, 9.24 ммоль) и диэтил 4-(4-цианофенил)пиридин-2,6-дикарбоксилата (1 г, 3.08 ммоль) в сухом ТГФ (100 мл). Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 3 часов. Продукт диспергировали в воде (30 мл), и полученный раствор обрабатывали 1 М соляной кислотой до тех пор, пока он не стал кислым (рН 5). Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили в высоком вакууме. Выход: 0.863 г (64%).

б) Синтез L^4_{tBu}

Смесь 4-(2,6-бис(4,4-диметил-3-оксопентаноил)пиридин-4-ил)бензонитрилла (0,4 г, 0.925 ммоль) и 2,6-дихлорфенилгидразина (0.377 г, 2,127 ммоль) растворяли в 10 мл уксусной кислоты с образованием оранжевого раствора. Полученный раствор нагревали до 70 °С в течение 8 ч, после чего выпадал светло-желтый осадок. Осадок отфильтровывали, промывали уксусной кислотой, затем водой и сушили в вакууме. Продукт использовали без дополнительной очистки. Выход: 0.535 г (81%). 1H ЯМР (ДМСО- d_6 , 400 МГц): δ (м.д.) = 1.23 (с, 18H, tBu) 7.14 (с, 2H, Pz-CH), 7.64 (т, $^3J_{H,H} = 8,5$ Гц, 2H, 4-Ph),

7.74 (д, $^3J_{H,H} = 8,5$ Гц, 4H, 4-Ph), 7.90 (д, $^3J_{H,H} = 8,0$ Гц 2H, 2-PhCN), 8.04 (д, 2H, 2-PhCN), 8.07 (с, 2H, 3-Py).

Найдено, %: С, 63.99, Н, 4.67, N, 11.93.

Для $C_{38}H_{32}Cl_4N_6$

Вычислено, %: С, 63.88; Н, 4.51; N, 11.76

Синтез диэтил 4,4'-бипиридин-2,6-дикарбоксилата (76)

а) Синтез диэтил 2-гидрокси-4-(пиридин-4-ил)-3,4-дигидро-2Н-пиран-2,6-дикарбоксилата (71)

К раствору 4-формил-пиридина (4,71 мл, 50 ммоль) и этилпирувата (11,6 мл, 150 ммоль) в CH_3CN (50 мл) добавляли уксусную кислоту (2.86 мл, 50 ммоль) и пирролидин (1,64 мл, 20 ммоль) при комнатной температуре (25 °С) и смесь перемешивали при той же температуре. Через 30 часов образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали ацетонитрилом, раствором Na_2CO_3 и водой. Полученный продукт сушили в вакууме. Выход: 2.57 г (16%). 1H ЯМР (ДМСО- d_6 , 400 МГц) (спектр представлен для продукта в виде ацетатной соли (соединение **74**): δ (м.д.) = 1.19-1.27 (с, 6H, CH_3), 2.05 (с, 3H, CH_3COO) 4.16-4.27 (с, 4H, CH_2), 6.42 (д, $^3J_{H,H} = 1,4$ Гц, 1H, CH_2), 6.92 (д, $^3J_{H,H} = 1,4$ Гц, 1H, CH_2), 7.60 (д, $^3J_{H,H} = 6,0$ Гц 2H, 3-Py), 8.20 (с, 1H, =C-H), 8.60 (д, $^3J_{H,H} = 6,0$ Гц 2H, 2-Py). ^{13}C ЯМР (ДМСО- d_6 , 101 МГц): δ (м.д.) = 14.36 (с, CH_3 (Et)), 14.51 (с, CH_3 , (Et)), 31.14 (с, CH_2), 61.80 (с, CH_2 , (Et)), 62.47 (с, CH_2 , (Et)), 96.00 (с, C-OH), 106.48 (с, =C-H), 119.36 (с, 3-Py), 120.76 (с, C-O), 132.09 (с, 4-Py), 142.28 (с, CH), 143.21 (с, COOEt), 150.30 (с, COOEt), 150.76 (с, 2-Py).

б) Синтез диэтил 4,4'-бипиридин-2,6-дикарбоксилата (72)

К суспензии диэтил 2-гидрокси-4-(пиридин-4-ил)-3,4-дигидро-2Н-пиран-2,6-дикарбоксилата (1 г, 3,11 ммоль) в ацетонитриле (20 мл) добавляли NH_4OAc (0,719 г, 9,33 ммоль) и полученную смесь перемешивали при той же температуре в течение 24 часов. Смесь выливали в воду (50 мл) и

экстрагировали этилацетатом. Органические слои объединяли, сушили над Na_2SO_4 , фильтровали, концентрировали и сушили в вакууме. Выход: 850 мг (91%). ^1H ЯМР (CDCl_3 , 400 МГц): $\delta(\text{м.д.}) = 1.39$ (т, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Гц, 6H, CH_3), 4.44 (к, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Гц, 4H, CH_2), 7.59 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Гц, 3-Ру'), 8.45 (с, 2H, 3-Ру), 8.72 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Гц, 2-Ру'). ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3): 14.18 (с, CH_3), 62.6 (с, CH_2), 121.38 (с, 3-Ру'), 125.40 (с, 3-Ру), 143.70 (с, 4-Ру'), 148.16 (с, 4-Ру), 149.56 (с, 2-Ру), 150.86 (с, 2-Ру'), 164.33 (COOEt).

Синтез диэтил 3,3'-(4,4'-бипиридин-2,6-диил)бис(3-оксопропаноата) (73)

К смеси диэтил 4,4'-бипиридин-2,6-дикарбоксилата (1 г, 3.33 ммоль) и этилацетата (0,813 мл, 8.33 ммоль) в сухом ТГФ (25 мл) добавляли трет-бутилат калия (0,932 г, 7.8 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 6 ч при комнатной температуре. Растворитель упаривали на роторном испарителе. Продукт диспергировали в воде (30 мл), и полученный раствор обрабатывали 1 М соляной кислотой до тех пор, пока он не стал кислым (рН 5). Избыток кислоты нейтрализовали твердой содой. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили в высоком вакууме. Выход: 0.716 г (56%). ^1H ЯМР (Ацетон- d_6 , 400 МГц; смесь дикето и енольной форм): $\delta(\text{м.д.}) = 1.21$ (т, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Гц, CH_2CH_3 дикето форма), 1.35 (т, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Гц, CH_2CH_3 енольная форма), 4.17 (к, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Гц, CH_2CH_3 дикето форма), 4.26 (с, 2H, CH_2 енольной форма) 4.33 (к, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Гц, CH_2CH_3 енольная форма), 6.47 (с, 2H, CH дикето форма), 7.90 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 5.9$ Гц, 3-Ру' енольная форма), 7.94 (д, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Гц, 3-Ру' дикето форма), 8.55 (с, 2H, 3-Ру смесь дикето и енольной форм), 8.78-8.81 (м, 2H, 2-Ру' смесь дикето и енольной форм), 12.63 (с, OH енольной формы). ^{13}C ЯМР (Ацетон- d_6 , 101 МГц): 13.50 (с), 13.58 (с), 44.58 (с), 45.09 (с), 60.72 (с), 90.11 (с), 119.97 (с), 120.62 (с), 121.52 (с), 121.72 (с), 122.64 (с), 150.91 (с), 152.56 (с), 167.52 (с), 193.12 (с).

Метод синтеза лиганда $\text{L}^5_{\text{он}}$,

Смесь диэтил 3,3'-(4,4'-бипиридин-2,6-диил)бис(3-оксопропаноата) (0,4 г, 1.039 ммоль) и 2,6-дихлорфенилгидразина (0.423 г, 2,39 ммоль) растворяли в 10 мл уксусной кислоты с образованием оранжевого раствора. Полученный раствор нагревали до 70 °С в течение 8 ч, после чего его выливали в воду. Осадок отфильтровывали, промывали этилацетатом до образования бежевого порошка, и затем раствором Na₂CO₃. Полученный продукт сушили в вакууме. Выход: 0.456 г (72%). ¹H ЯМР (DMCO-d₆, 400 МГц): δ(м.д.) = 6.24 (с, 2H, Pz-CH), 7.58 (т, ³J_{H,H} = 7,5 Гц, 2H, 4-Ph), 7.69 (д, ³J_{H,H} = 7,5 Гц, 4H, 4-Ph), 7.84 (д, ³J_{H,H} = 5,7 Гц, 2H, 3-Py'), 8.09 (с, 2H, 3-Py), 8.65 (д, ³J_{H,H} = 5,7 Гц, 2H, 2-Py'), 11.81 (с, 2H, OH). ¹³C ЯМР (DMCO-d₆, 101 МГц): δ(м.д.) = 85.04 (с, 4-Pz), 115.67 (с, 3-Py'), 121.90 (с, 3-Py), 129.37 (с, 3-Ph), 132.47 (с, 4-Ph), 133.87 (с, 1-Ph), 134.94 (с, 2-Ph), 144.99 (с, 4-Py'), 146.24 (с, 4-Py), 150.91 (с, 2-Py), 152.04 (с, 2-Py'), 153.02 (с, 3-Pz), 155.14 (5-Pz).

Найдено, %: С, 55.28, Н, 2.71, N, 13.58.

Для C₃₀H₁₆Cl₄N₆O₂

Вычислено, %: С, 55.11; Н, 2.64; N, 13.77

Метод синтеза [Fe(L⁴OH)₂](BF₄)₂.

В колбе объемом 50 мл суспендировали L⁴OH (0,1 г, 0,157 ммоль) в метаноле (15 мл). К полученной суспензии по каплям добавляли раствор FeCl₂ (0,0099 г, 0,0785 ммоль) в метаноле (5 мл) и кипятили в течение 1 часа. К горячему раствору добавляли твердый NaBF₄ (0,0172 г, 0,157 ммоль), перемешивали в течение 15 минут и довели температуру до комнатной. Осадок отфильтровывали, промывали небольшим количеством холодного метанола и сушили в вакууме. Выход: 98 мг, 84%. ¹H ЯМР (CD₃CN, 600 МГц): δ(м.д.) = 7.72 (уш.с, 8H, 3-Ph), 8.60 (уш.с, 4H, 2-PhCN/3-PhCN), 8.80 (уш.с, 4H, 2-PhCN/3-PhCN), 11.55 (уш.с, 4H, 4-Ph), 19.41 (уш.с, 4H, Pz-CH), 24.56 (уш.с., 4H, м-Py-H). Выход: 104 мг (89 %).

Найдено, %: С, 49.44, Н, 2.58, N, 12.48.

Для $C_{56}H_{32}B_2Cl_8F_8FeN_{12}O_4$

Вычислено, %: С, 49.34; Н, 2.47; N, 12.33

Синтез комплексов 74 и 75

К смеси эквимольных количеств лигандов: 3,3'-(пиридин-2,6-диил)бис(1-фенил-1Н-пиразол-5,3-диил) диацетата (**78**) (6 мг, 0,0125 ммоль) и терпиридина (2,9 мг, 0,0125 ммоль) или 4,4',4''-три-трет-бутил-2,2':6',2''-терпиридина (**80** (5 мг, 0,0125 ммоль)) в 400 мкл ацетонитрила- d_3 в ампуле для спектроскопии ЯМР добавляли эквимольное количество раствора $Co(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (4,57 мг, 0,0125 ммоль) в 200 мкл ацетонитрила- d_3 . Полученную смесь гомогенизировали с помощью ультразвуковой бани.

79. 1H ЯМР (CD_3CN , 300.15 МГц): δ (м.д.) = -11.16(уш.с, 4Н, о-Ph), -1.45 (уш.с, 6Н, Ac), 5.97 (уш.с, 4Н, м-Ph), 8.28(уш.с, 2Н, п-Ph), 12.54 (уш.с, 1Н, 4- Py^{3-bpp}), 17.92 (уш.с, 1Н, 6- Py^{terpy}), 21.13 (уш.с, 2Н, 3- Py^{terpy}), 43.15 (уш.с, 2Н, 4-Pz), 46.44 (уш.с, 2Н, 3- Py^{3-bpp}), 60.22 (уш.с, 2Н, 5- Py^{terpy}), 61.34 (уш.с, 2Н, 2- Py^{terpy}), 72.57 (уш.с, 2Н, 4- Py^{terpy}), 183.05 (уш.с, 2Н, 1- Py^{terpy}),

80. 1H ЯМР (CD_3CN , 300.15 МГц): δ (м.д.) = -9.62(уш.с, 4Н, о-Ph), -1.14 (уш.с, 6Н, Ac), 1.74 (уш.с, 9Н, 6- Py^{terpy}), 6.12 (уш.с, 18Н, 3- Py^{terpy}), 6.65 (уш.с, 4Н, м-Ph), 8.91 (уш.с, 2Н, п-Ph), 14.90 (уш.с, 1Н, 4- Py^{3-bpp}), 42.26 (уш.с, 2Н, 4-Pz), 42.26 (уш.с, 2Н, 3- Py^{3-bpp}), 50.67 (уш.с, 2Н, 2- Py^{terpy}), 52.38 (уш.с, 2Н, 5- Py^{terpy}), 62.15 (уш.с, 2Н, 4- Py^{terpy}), 158.53 (уш.с, 2Н, 1- Py^{terpy}).

Метод синтеза $[Fe(L^4_{tBu})_2](BF_4)_2$

В колбе объемом 50 мл суспендировали L^4_{tBu} (0,112 г, 0,157 ммоль) в метаноле (15 мл). К полученной суспензии по каплям добавляли раствор $FeCl_2$ (0,0099 г, 0,0785 ммоль) в метаноле (5 мл) и кипятили в течение 1 часа. К горячему раствору добавляли твердый $NaBF_4$ (0,0172 г, 0,157 ммоль), перемешивали в

течение 15 минут и доводили температуру до комнатной. Непрореагировавший лиганд отфильтровывали, а метанольный раствор упаривали. Твердый остаток сушили в вакууме. Выход: 120 мг, 92%. ^1H ЯМР (CD_3CN , 600 МГц): $\delta(\text{м.д.}) = -1.45$ (уш.с, 36H, tBu), 9.95 (уш.с, 8H, 3-Ph), 11.12 (уш.с, 4H, 2-PhCN/3-PhCN), 12.91 (уш.с, 4H, 2-PhCN/3-PhCN), 19.17 (уш.с, 4H, 4-Ph), 51.07 (уш.с, 4H, Pz-CH), 66.61 (уш.с., 4H, м-Ру-Н).

Найдено, %: С, 55.16, Н, 3.96, N, 9.91.

Для $\text{C}_{76}\text{H}_{64}\text{B}_2\text{Cl}_8\text{F}_8\text{FeN}_{12}$

Вычислено, %: С, 55.04; Н, 3.89; N, 10.13

Метод синтеза $[\text{Fe}(\text{L}^5\text{OH})_2](\text{BF}_4)_2$.

В колбе объемом 50 мл суспендировали L^5OH (0,958 г, 0,157 ммоль) в метаноле (15 мл). К полученной суспензии по каплям добавляли раствор FeCl_2 (0,0099 г, 0,0785 ммоль) в метаноле (5 мл) и кипятили в течение 1 часа. К горячему раствору добавляли твердый NaBF_4 (0,017 г, 0,157 ммоль), перемешивали в течение 15 минут и доводили температуру до комнатной. Осадок в виде побочных продуктов отфильтровывали, а метанольный раствор упаривали. Твердый остаток растворяли в минимальном количестве метанола (2 мл) и добавляли ацетонитрил (10 мл). Полученный осадок отфильтровывали, промывали ацетонитрилом и сушили в вакууме. Выход: 77 мг (68%). ^1H ЯМР (CD_3CN , 600 МГц): $\delta(\text{м.д.}) = 9.19$ (уш.с, 8H, 3-Ph), 9.73 (уш.с, 4H, 2-Ру'/3-Ру'), 11.28 (уш.с, 4H, 2-Ру'/3-Ру'), 12.10 (уш.с, 4H, 4-Ph), 14.57 (уш.с, 4H, Pz-CH), 17.97 (уш.с., 4H, м-Ру-Н).

Найдено, %: С, 46.56, Н, 2.38, N, 11.54.

Для $\text{C}_{56}\text{H}_{32}\text{B}_2\text{Cl}_8\text{F}_8\text{FeN}_{12}\text{O}_4$

Вычислено, %: С, 46.39; Н, 2.22; N, 11.59

Метод синтеза $[\text{Fe}(\text{L}^6\text{H})(\text{tpr})](\text{OTf})_2$.

В атмосфере аргона лиганд L^6_H (0,1 г, 0,309 ммоль) растворяли в ТГФ и добавляли $FeCl_2$ (0,0391 г, 0,309 ммоль), в результате чего раствор тут же приобретал красно-оранжевый цвет. Полученную суспензию перемешивали 6 часов до полного растворения $FeCl_2$ и оставляли в холодильнике при $-10\text{ }^\circ\text{C}$ на 10 часов. Полученные желтые кристаллы $L^6_HFeCl_2$ отфильтровывали и сушили в вакууме. Полученные кристаллы диспергировали в хлористом метиле и добавляли TMSOTf (112 мкл, 0,618 ммоль) по каплям, при этом наблюдалось растворение осадка и образование раствора желто-лимонного цвета. Полученную смесь перемешивали 30 минут и быстро добавляли *terpy* (0,072 г, 0,309 ммоль). Полученный красно-фиолетовый раствор перемешивают дополнительно 30 минут. Растворитель удаляли в вакууме, а целевой продукт очищали перекристаллизацией из смеси дихлорэтан/петролейный эфир. Выход: 166 мг (61%). 1H ЯМР (CD_3CN , 600 МГц): δ (м.д.) = 1.19 (уш.с., 18H, tBu), 7.67 (уш.с., 4H, 3-*tpy*+4-*Pz*), 8.35 (уш.с., 1H, 4-*tpy*), 8.56 (уш.с., 2H, *m-Py*), 8.81 (уш.с., 2H, 4'-*tpy*), 9.23 (уш.с., 2H, 5'-*tpy*), 9.71 (уш.с., 2H, 3'-*tpy*), 12.18 (уш.с., 2H, 2'-*tpy*).

Найдено, %: C, 46.52, H, 3.78, N, 12.54.

Для $C_{34}H_{32}F_6FeN_8O_6S_2$

Вычислено, %: C, 46.27; H, 3.65; N, 12.70

Метод синтеза $[Fe(L^6_{PyF_2})(tpy)](OTf)_2$ и $[Fe(L^6_{PyCl_2})(tpy)](OTf)_2$.

В атмосфере аргона соответствующий лиганд (0,309 ммоль) растворяли в ТГФ и добавляли $FeCl_2$ (0,0391 г, 0,309 ммоль), в результате чего через некоторое время выпадал розовый осадок. Полученную суспензию перемешивали в течение 6 часов до полного растворения $FeCl_2$. Затем осадок отфильтровывали и сушили в вакууме. Полученный осадок диспергировали в хлористом метиле и добавляют TMSOTf (112 мкл, 0,618 ммоль) по каплям. При этом наблюдалось растворение осадка и образование раствора желто-лимонного цвета. Полученную смесь перемешивали 30 минут и быстро добавляли *terpy*

(0,072 г, 0,309 ммоль). Полученный красно-фиолетовый раствор перемешивают дополнительные 30 минут. Растворитель удаляли в вакууме, и целевой продукт очищали перекристаллизацией из смеси дихлорэтан/петролейный эфир.

[Fe(L⁶_{PhF₂})(tpy)](OTf)₂ Выход: 171 мг (49%). ¹H ЯМР (CD₃CN, 600 МГц): δ(м.д.) = -8.36 (уш.с, 1H, 6-Py^{terpy}), 2.02 (уш.с, 2H, 3-Py^{terpy}), 4.79 (уш.с, 18H, tBu), 7.49 (уш.с, 4H, 3-Ph), 8.51 (уш.с, 2H, 4-Ph), 27.08 (уш.с, 1H, 1-Py^{3-bpp}), 30.40 (уш.с., 2H, 4-Pz), 31.92 (уш.с., 2H, 5-Py^{terpy}), 32.14 (уш.с., 4H, 2-Py^{terpy}+3-Py^{terpy}), 36.33(уш.с., 2H, 3-Py^{3-bpp}), 43.19(уш.с., 2H, 4-Py^{terpy}), 67.27 (уш.с., 2H, 1-Py^{terpy}).

Найдено, %: C, 50.94; H, 3.37; N, 9.82

Для C₄₈H₄₀F₁₀FeN₈O₆S₂

Вычислено, %: C, 50.80; H, 3.55; N, 9.87

[Fe(L⁶_{PhCl₂})(tpy)](OTf)₂ Выход: 211 мг (57%).

¹H ЯМР (CD₃CN, 600 МГц): δ(м.д.) = -22.15 (уш.с, 1H, 6-Py^{terpy}), 1.96 (уш.с, 2H, 3-Py^{terpy}), 7.61 (уш.с, 18H, tBu), 8.42 (уш.с, 4H, 3-Ph), 9.26 (уш.с, 2H, 4-Ph), 42.98 (уш.с, 1H, 4-Py^{3-bpp}), 48.45 (уш.с., 4H, 4-Pz+5-Py^{terpy}), 48.91 (уш.с., 2H, 2-Py^{terpy}), 57.35 (уш.с., 2H, 3-Py^{3-bpp}), 70.27(уш.с., 2H, 4-Py^{terpy}), 113.44 (уш.с., 2H, 1-Py^{terpy}).

Найдено, %: C, 48.16, H, 3.39, N, 9.44.

Для C₄₈H₄₀Cl₄F₆FeN₈O₆S₂

Вычислено, %: C, 48.02; H, 3.36; N, 9.33

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты и выводы

1. Предложен новый дизайн N-арильного заместителя (орто-замещенной N-арильной группы), который вопреки общепринятым представлениям о влиянии объемного заместителя в непосредственной близости к координирующему атому азота не препятствует протеканию температурно-индуцированного спинового перехода в комплексах переходных металлов с N,N'-замещенными 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинами.
2. Предложенный дизайн N-арильного заместителя, который может быть перенесен на изомерные 2,6-бис(пиразол-1-ил)пиридины или аналогичные лиганды на основе пиридина, позволил впервые получить комплексы переходных металлов с N,N'-замещенными 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинами, претерпевающие температурно-индуцированный спиновый переход, параметрами которого можно управлять методами молекулярного дизайна.
3. Обнаружено, что введение заместителей различного (однако не слишком большого) размера в орто- и/или пара-положения N-арильного заместителя позволяет управлять спиновым состоянием иона металла в комплексах переходных металлов с N,N'-замещенными 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинами.
4. Обнаружено, что корреляция между спиновым состоянием иона металла и электронными характеристиками заместителей в пятом положении пиразолильного кольца в 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинах не совпадает с таковой для комплексов с изомерными 2,6-бис(пиразол-1-ил)пиридинами.
5. Предложенная модификация пара-положения пиридинового кольца в N,N'-замещенных бис(пиразол-3-ил)пиридинах позволила впервые получить комплекс железа(II), претерпевающий в растворе полный температурно-индуцированный спиновый переход в районе комнатной температуры.

6. Отработаны методы синтеза гетеролептических комплексов железа(II) и кобальта(II) с 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинами и производными другого пиридинового ряда. Для селективного получения таких комплексов в случае железа(II) предложен новый хемоселективный подход.

7. Показана возможность управления спиновым состоянием иона металла выбором подходящего солиганда в гетеролептических комплексах железа(II) и кобальта(II) с 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинами вплоть до реализации температурно-индуцированного спинового перехода в районе комнатной температуры.

8. Получены первые комплексы кобальта(II) с 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинами, способные претерпевать температурно-индуцированный спиновый переход.

Перспективы дальнейшей разработки темы

Установление корреляций структура-свойство в комплексных соединениях, в качестве которого выступает спиновый переход, является одним из востребованных направлений в области молекулярной электроники и спинтроники. Главная задача подобных исследований – управление параметрами спинового перехода для их дальнейшего практического применения. Полученные в настоящей диссертационной работе теоретические и экспериментальные данные для комплексных соединений железа(II) и кобальта(II) с 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинами могут быть полезны для применения в других родственных системах лигандов для получения комплексов претерпевающих температурно-индуцированный спиновый переход, параметрами которого можно управлять методами молекулярного дизайна. Полученные системы позволяют создавать молекулярные переключатели, например, для переключения цвета флуоресценции или практического применения в области молекулярной электроники для создания сенсоров и датчиков на их основе.

ПРИЛОЖЕНИЕ

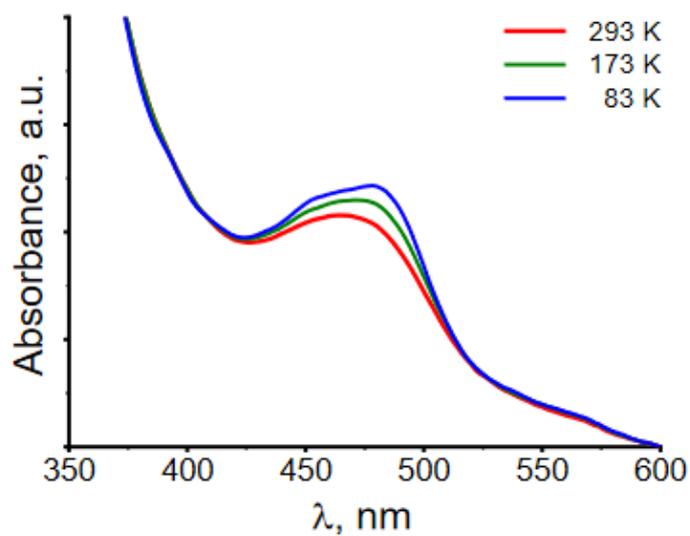


Рисунок П1. УФ-вид. спектры при выбранных температурах пленки $[\text{Fe}(\text{L}^1_{\text{F}})_2](\text{ClO}_4)_2$.

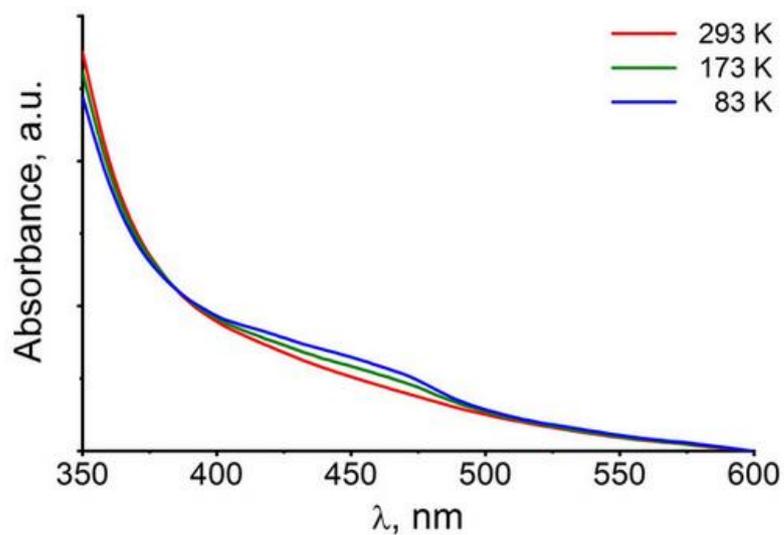


Рисунок П2. УФ-вид. спектры при выбранных температурах для пленки комплекса $[\text{Fe}(\text{L}^1_{\text{Me}})_2](\text{ClO}_4)_2$.

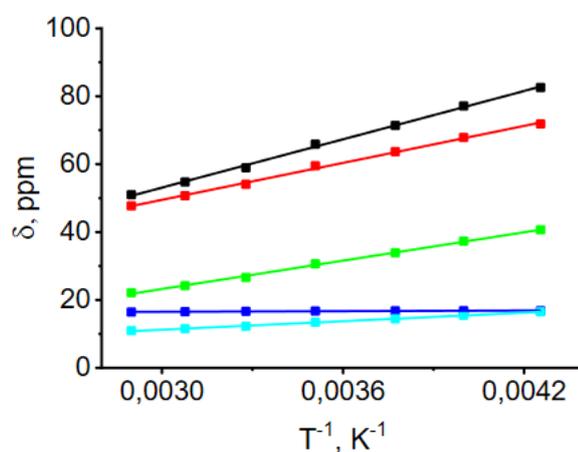
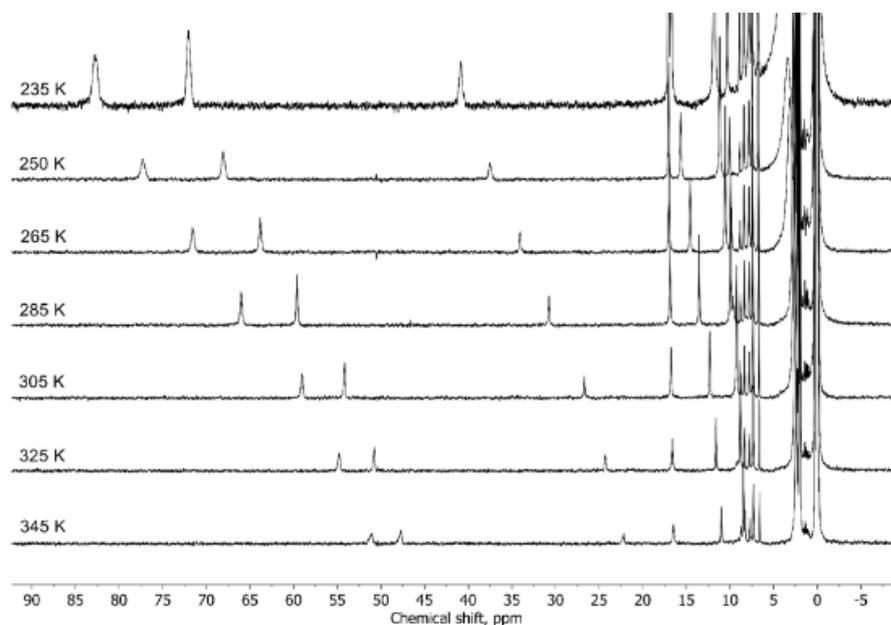


Рисунок ПЗ^а. Спектры ЯМР 1H при различной температуре для комплекса $[Fe(L^1F)_2](ClO_4)_2$ (слева) в ацетонитриле- d_3 (вверху) и его зависимость химических сдвигов от $1/T$ (внизу). Сплошные линии представляют линейную аппроксимацию.

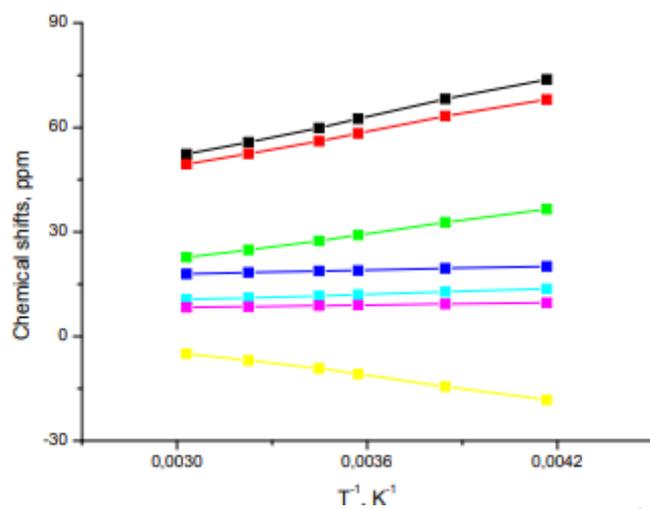


Рисунок ПЗ^б. Зависимость химических сдвигов $[\text{Fe}(\text{L}^1\text{H})_2](\text{ClO}_4)_2$ от $1/T$. Сплошные линии представляют линейную аппроксимацию.

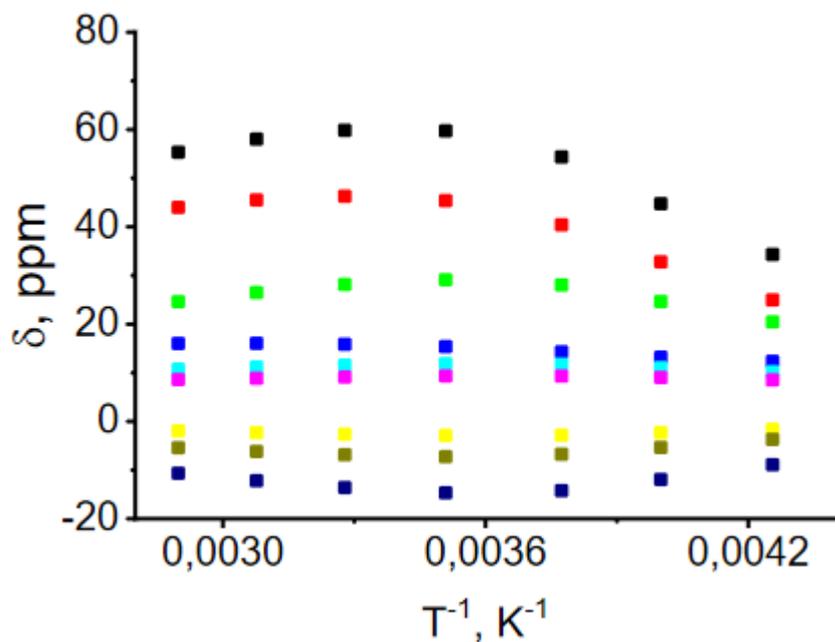
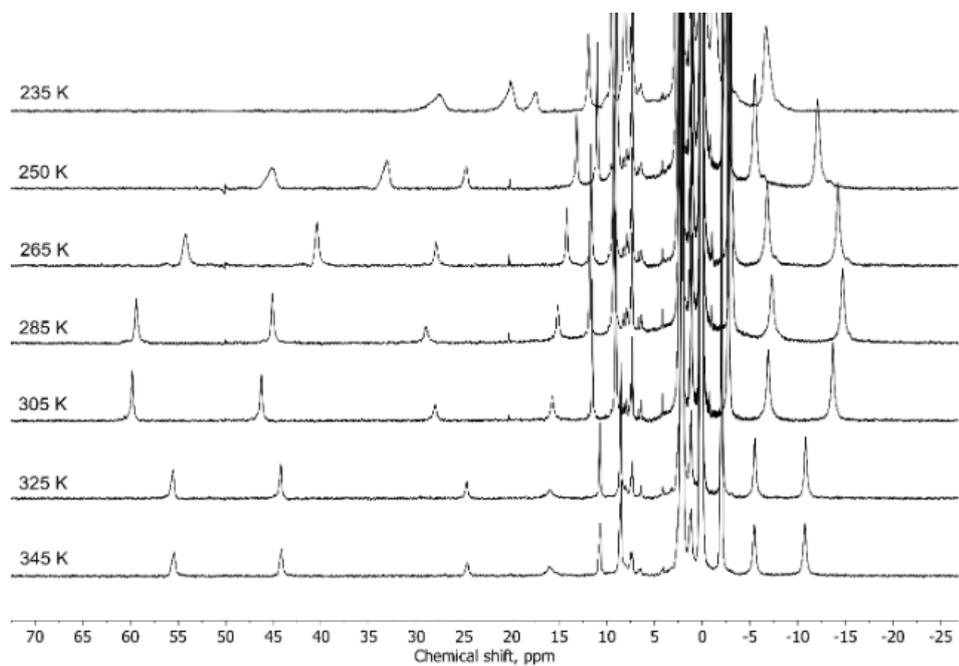


Рисунок П4. Спектры ЯМР ^1H при различной температуре для комплекса $[\text{Fe}(\text{L}^1\text{Et})_2](\text{ClO}_4)_2$ в ацетонитриле- d_3 (вверху) и его зависимость химических сдвигов от $1/T$ (внизу).

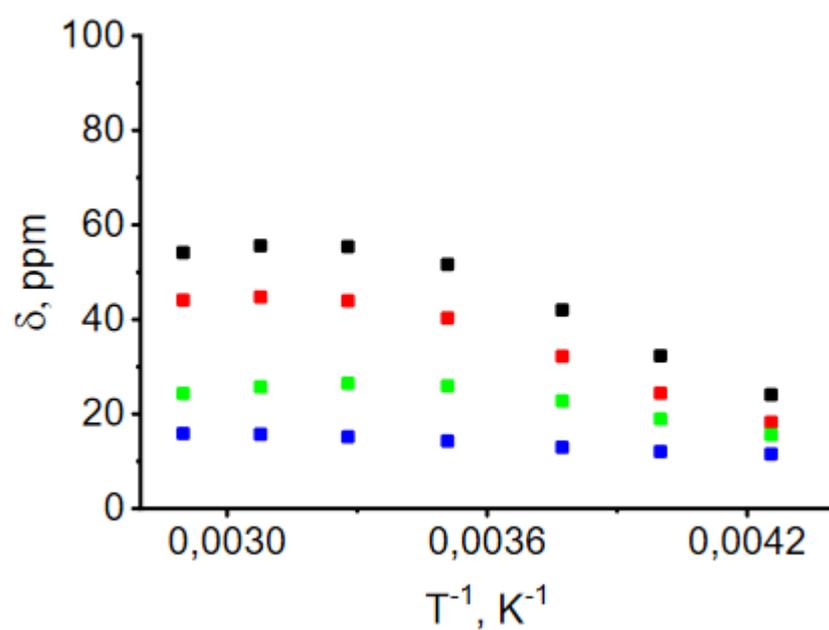
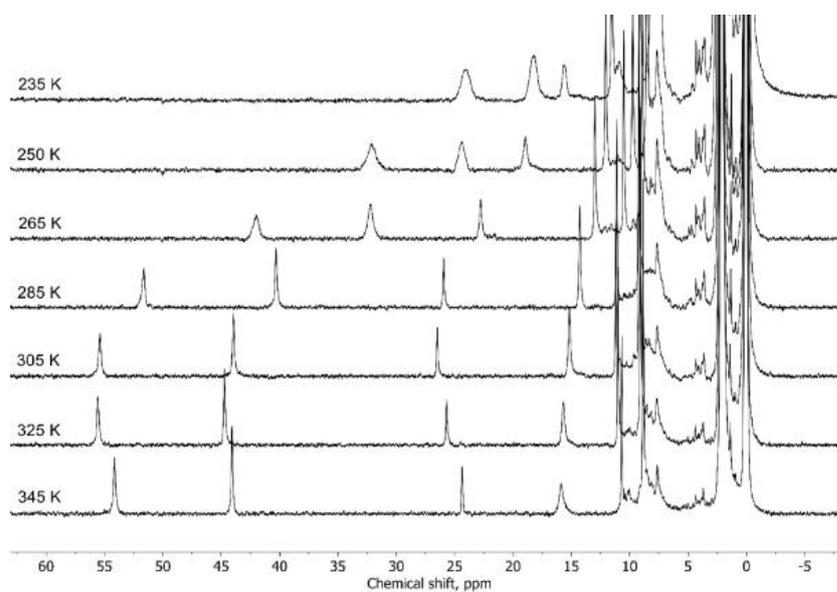


Рисунок П5. Спектры ЯМР ^1H при различной температуре для комплекса $[\text{Fe}(\text{L}^1\text{Cl})_2](\text{ClO}_4)_2$ в ацетонитриле- d_3 (вверху) и его зависимость химических сдвигов от $1/T$ (внизу).

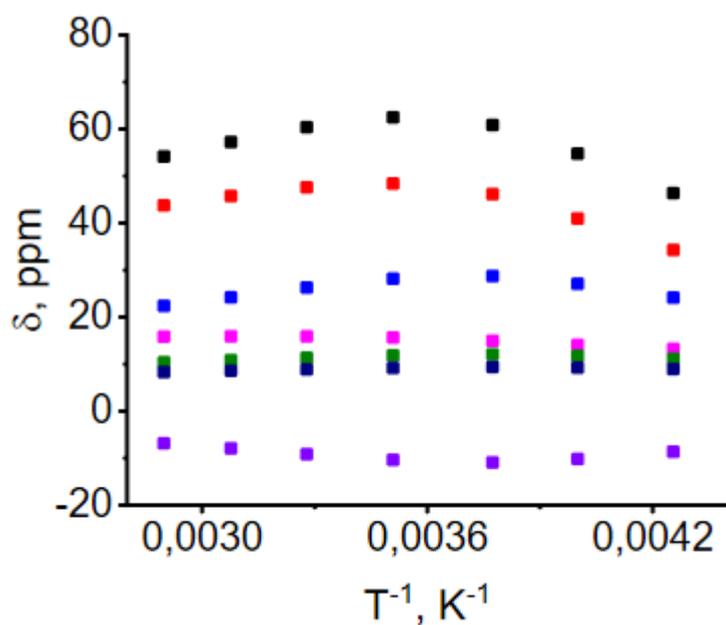
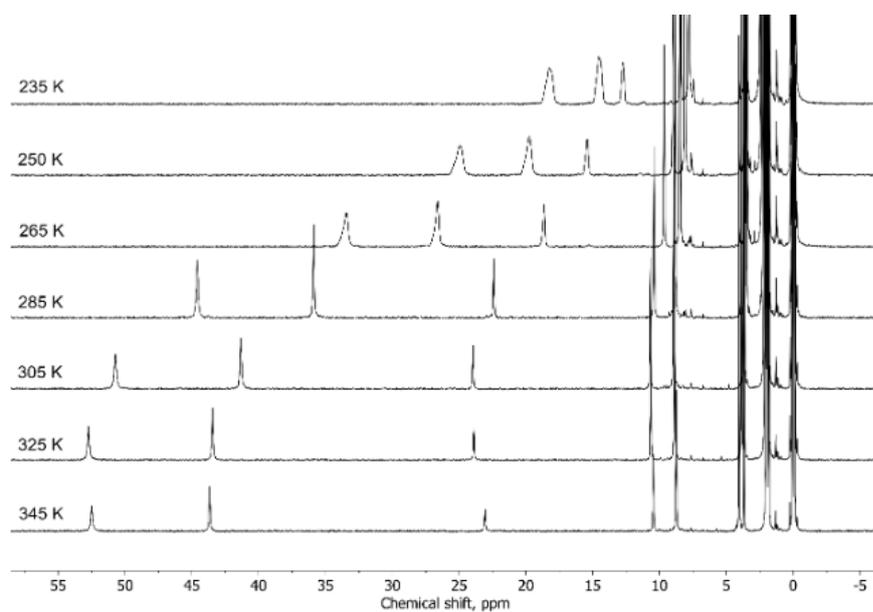


Рисунок Пб. Спектры ЯМР ^1H при различной температуре для комплекса $[\text{Fe}(\text{L}^1_{\text{Me}})_2](\text{ClO}_4)_2$ в ацетонитриле- d_3 (вверху) и его зависимость химических сдвигов от $1/T$ (внизу).

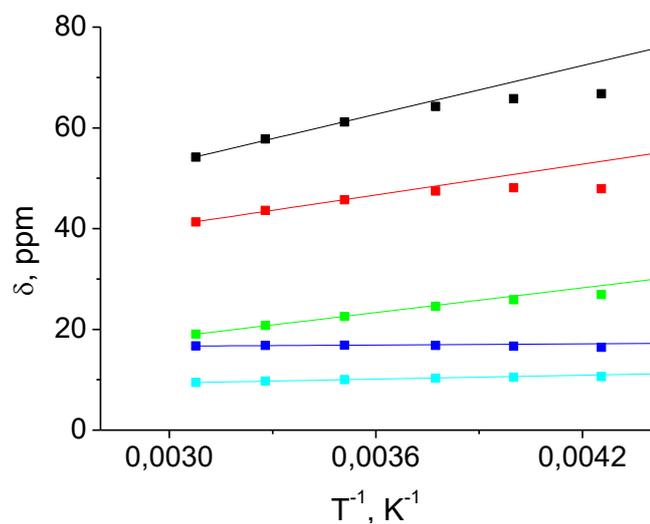


Рисунок П7. Зависимость химических сдвигов $[Fe(L^2_{Br})_2](ClO_4)_2$ в ацетонитриле- d_3 от $1/T$.

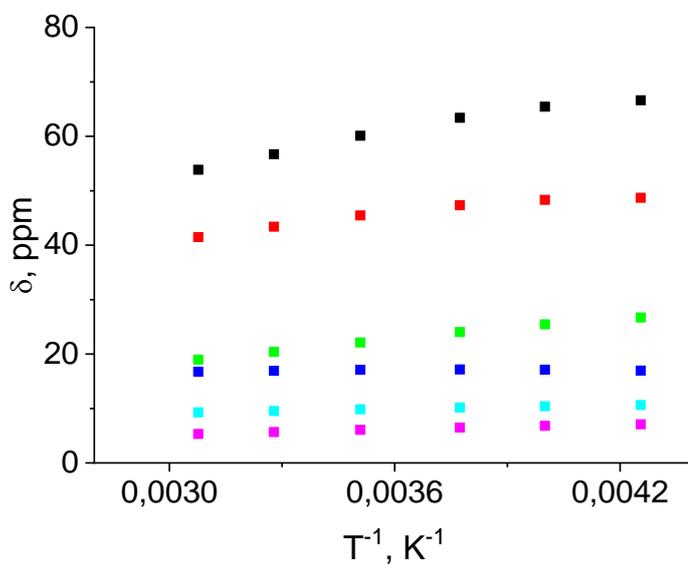


Рисунок П8. Зависимость химических сдвигов $[Fe(L^2_{Br})_2](ClO_4)_2$ в ацетонитриле- d_3 от $1/T$.

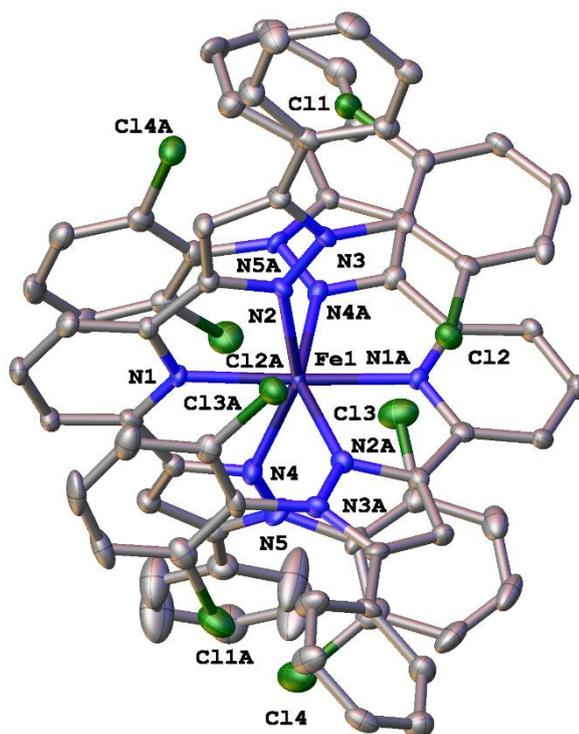


Рисунок П9. Общий вид катиона $[\text{Fe}(\text{L}^3_{\text{Ph}})_2]^{2+}$ по данным рентгеноструктурного анализа при 120 К.

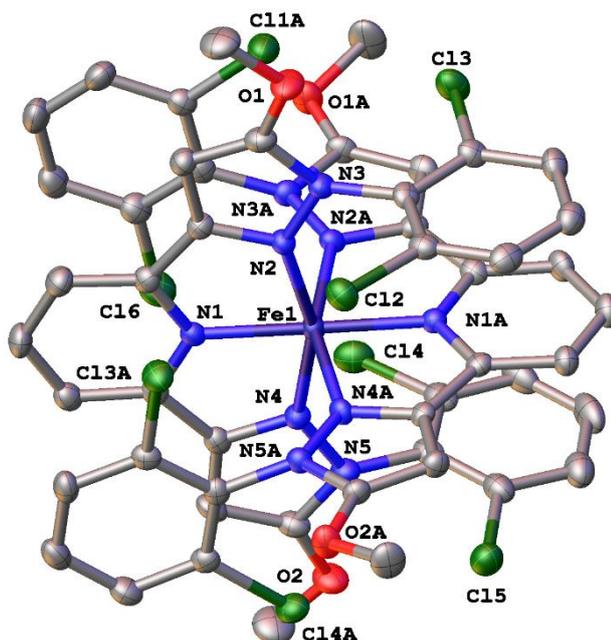


Рисунок П10. Общий вид катиона $[\text{Fe}(\text{L}^3_{\text{OMe}})_2]^{2+}$ по данным рентгеноструктурного анализа при 120 К.

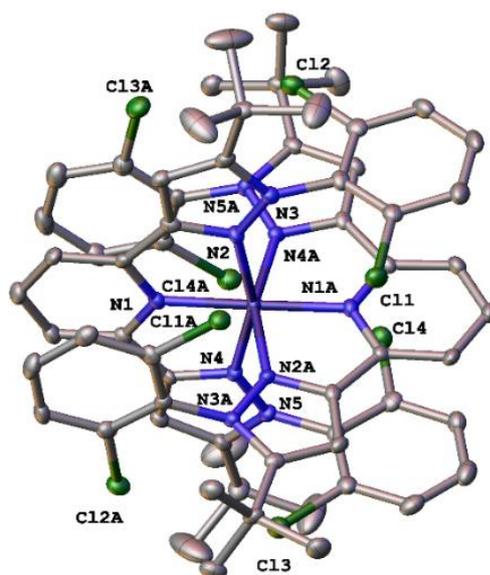


Рисунок П11. Общий вид катиона $[\text{Fe}(\text{L}^3_{\text{tBu}})_2]^{2+}$ по данным рентгеноструктурного анализа при 120 К.

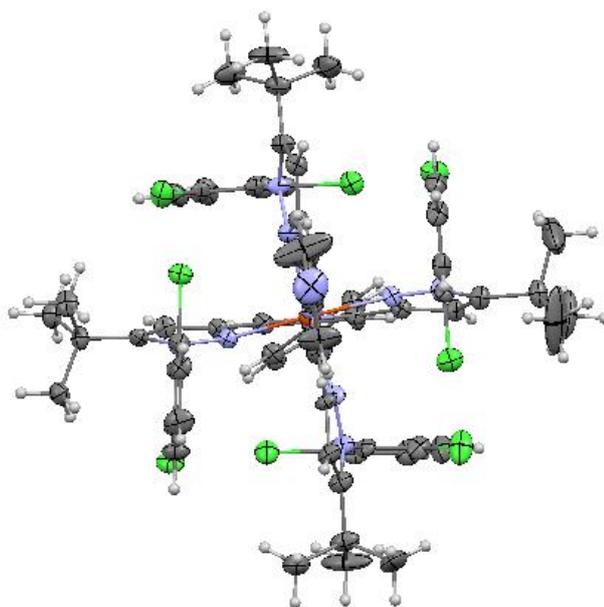


Рисунок П12. Общий вид катиона $[\text{Fe}(\text{L}^4_{\text{tBu}})_2]^{2+}$ по данным рентгеноструктурного анализа при 120 К.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cornia A., Seneor P. The molecular way // *Nature Mater.* 2017. Vol. 16, № 5. P. 505–506.
2. Zotti L.A. Molecular Electronics: 11 // *Applied Sciences. Multidisciplinary Digital Publishing Institute*, 2021. Vol. 11, № 11. P. 4828.
3. Halcrow M.A. *Spin-Crossover Materials: Properties and Applications*. John Wiley & Sons, 2013. 729 p.
4. Halcrow M.A. *Spin-Crossover Materials: Properties and Applications*. John Wiley & Sons, 2013. 729 p.
5. Molnár G. et al. Molecular Spin Crossover Materials: Review of the Lattice Dynamical Properties // *Annalen der Physik.* 2019. Vol. 531, № 10. P. 1900076.
6. Muller R.N., Vander Elst L., Laurent S. Spin Transition Molecular Materials: Intelligent Contrast Agents for Magnetic Resonance Imaging // *J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society*, 2003. Vol. 125, № 27. P. 8405–8407.
7. Senthil Kumar K., Ruben M. Emerging trends in spin crossover (SCO) based functional materials and devices // *Coordination Chemistry Reviews.* 2017. Vol. 346. P. 176–205.
8. Kulmaczewski R. et al. Structure:function relationships for thermal and light-induced spin-crossover in isomorphous molecular materials // *J. Mater. Chem. C. The Royal Society of Chemistry*, 2020.
9. Hassan H.C. et al. Ultra-high Seebeck coefficient of a thermal sensor through entropic optimisation of ligand length of Fe(ii) spin-crossover (SCO) materials // *RSC Advances. Royal Society of Chemistry*, 2021. Vol. 11, № 34. P. 20970–20982.
10. Benaicha B. et al. Interplay between spin-crossover and luminescence in a multifunctional single crystal iron(ii) complex: towards a new generation of molecular sensors // *Chemical Science. Royal Society of Chemistry*, 2019. Vol. 10, № 28. P. 6791–6798.

11. Senthil Kumar K., Ruben M. Emerging trends in spin crossover (SCO) based functional materials and devices // *Coordination Chemistry Reviews*. 2017. Vol. 346. P. 176–205.
12. Halcrow M.A. Spin-crossover Compounds with Wide Thermal Hysteresis // *Chem. Lett*. 2014. Vol. 43, № 8. P. 1178–1188.
13. Halcrow M.A. The Effect of Ligand Design on Metal Ion Spin State—Lessons from Spin Crossover Complexes: 5 // *Crystals*. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2016. Vol. 6, № 5. P. 58.
14. Kershaw Cook L.J. et al. A Unified Treatment of the Relationship Between Ligand Substituents and Spin State in a Family of Iron(II) Complexes // *Angewandte Chemie International Edition*. 2016. Vol. 55, № 13. P. 4327–4331.
15. Phonsri W. et al. Halogen Substitution Effects on N2O Schiff Base Ligands in Unprecedented Abrupt FeII Spin Crossover Complexes // *Chemistry – A European Journal*. John Wiley & Sons, Ltd, 2017. Vol. 23, № 29. P. 7052–7065.
16. Park J.G., Jeon I.-R., Harris T.D. Electronic Effects of Ligand Substitution on Spin Crossover in a Series of Diiminoquinonoid-Bridged FeII2 Complexes // *Inorg. Chem*. American Chemical Society, 2015. Vol. 54, № 1. P. 359–369.
17. Lin H.-J. et al. Steric and Electronic Control of the Spin State in Three-Fold Symmetric, Four-Coordinate Iron(II) Complexes // *J. Am. Chem. Soc*. American Chemical Society, 2014. Vol. 136, № 38. P. 13326–13332.
18. Holland J.M. et al. Control of the spin state of Fe(II) 2,6-di(pyrazol-1-yl)pyridine complexes by distal ligand substitution // *Inorganic Chemistry Communications*. 2002. Vol. 5, № 5. P. 328–332.
19. Halcrow M.A. The Effect of Ligand Design on Metal Ion Spin State—Lessons from Spin Crossover Complexes: 5 // *Crystals*. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2016. Vol. 6, № 5. P. 58.
20. Kahn O., Martinez C.J. Spin-Transition Polymers: From Molecular Materials Toward Memory Devices // *Science*. American Association for the Advancement of Science, 1998. Vol. 279, № 5347. P. 44–48.

21. V. Chouthaiwale P., Tanaka F. Reactions of pyruvates: organocatalytic synthesis of functionalized dihydropyrans in one pot and further transformations to functionalized carbocycles and heterocycles // *Chemical Communications*. Royal Society of Chemistry, 2014. Vol. 50, № 94. P. 14881–14884.
22. Barrios L.A. et al. Unusual Crystal Packing in a Family of [Fe₂,6-bis(pyrazol-3-yl)pyridine₂]²⁺ Compounds and the Effect on the Occurrence of Spin Crossover and Its Cooperative Character // *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2014. Vol. 2014, № 35. P. 6013–6021.
23. Jameson D.L., Goldsby K.A. 2,6-bis(N-pyrazolyl)pyridines: the convenient synthesis of a family of planar tridentate N₃ ligands that are terpyridine analogs [Electronic resource]. American Chemical Society, 2002. URL: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/jo00304a007> (accessed: 14.06.2021).
24. Halcrow M.A. The synthesis and coordination chemistry of 2,6-bis(pyrazolyl)pyridines and related ligands — Versatile terpyridine analogues // *Coordination Chemistry Reviews*. 2005. Vol. 249, № 24. P. 2880–2908.
25. Korzekwa J. et al. Synthesis and characterization of uranium(IV) tetrachloro complexes in bis-pyrazolylpyridine ligand environments // *Dalton Trans.* The Royal Society of Chemistry, 2017. Vol. 46, № 40. P. 13811–13823.
26. Polezhaev A.V. et al. Ligand Design toward Multifunctional Substrate Reductive Transformations // *Inorg. Chem.* American Chemical Society, 2017. Vol. 56, № 16. P. 9505–9514.
27. Cambi L., Szego L. *Ber. dtsch. chem // Ges.* 1931. Vol. 64. P. 259.
28. Kimura A., Ishida T. Pybox-Iron(II) Spin-Crossover Complexes with Substituent Effects from the 4-Position of the Pyridine Ring (Pybox = 2,6-Bis(oxazolin-2-yl)pyridine): 3 // *Inorganics*. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2017. Vol. 5, № 3. P. 52.
29. Wilson B.H. et al. Solution-State Spin Crossover in a Family of [Fe(L)₂(CH₃CN)₂](BF₄)₂ Complexes: 2 // *Magnetochemistry*. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2019. Vol. 5, № 2. P. 22.

30. Kumar K.S. et al. Bi-stable spin-crossover in charge-neutral [Fe(R-ptp)₂] (ptp = 2-(1H-pyrazol-1-yl)-6-(1H-tetrazol-5-yl)pyridine) complexes // Dalton Trans. The Royal Society of Chemistry, 2020. Vol. 49, № 4. P. 1022–1031.
31. Matsuda M., Isozaki H., Tajima H. Reproducible on–off switching of the light emission from the electroluminescent device containing a spin crossover complex // Thin Solid Films. 2008. Vol. 517, № 4. P. 1465–1467.
32. Evans D.F. 400. The determination of the paramagnetic susceptibility of substances in solution by nuclear magnetic resonance // Journal of the Chemical Society (Resumed). Royal Society of Chemistry, 1959. P. 2003–2005.
33. Weber B., Walker F.A. Solution NMR Studies of Iron(II) Spin-Crossover Complexes // Inorg. Chem. American Chemical Society, 2007. Vol. 46, № 16. P. 6794–6803.
34. Halcrow M.A. Structure: function relationships in molecular spin-crossover complexes // Chem. Soc. Rev. The Royal Society of Chemistry, 2011. Vol. 40, № 7. P. 4119–4142.
35. Nelyubina Y. et al. Intramolecular Spin State Locking in Iron(II) 2,6-Di(pyrazol-3-yl)pyridine Complexes by Phenyl Groups: An Experimental Study: 4 // Magnetochemistry. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2018. Vol. 4, № 4. P. 46.
36. Onggo D. et al. The influence of steric effects in substituted 2,2'-bipyridine on the spin state of iron(II) in [FeN₆]²⁺ systems // Inorganica Chimica Acta. 1990. Vol. 173, № 1. P. 19–30.
37. M. Holland J. et al. Stereochemical effects on the spin-state transition shown by salts of [FeL₂]²⁺ [L = 2,6-di(pyrazol-1-yl)pyridine] // Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions. Royal Society of Chemistry, 2002. Vol. 0, № 4. P. 548–554.
38. Holland J.M. et al. Control of the spin state of Fe(II) 2,6-di(pyrazol-1-yl)pyridine complexes by distal ligand substitution // Inorganic Chemistry Communications. 2002. Vol. 5, № 5. P. 328–332.

39. Simmons M.G., Wilson L.J. Magnetic and spin lifetime studies in solution of a .DELTA.S1 spin-equilibrium process for some six-coordinate bis(N-R-2,6-pyridinedicarboxaldimine)cobalt(II) complexes [Electronic resource]: research-article // ACS Publications. American Chemical Society, 2002. URL: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ic50167a027> (accessed: 03.08.2021).
40. Zang Y. et al. Models for Nonheme Iron Intermediates: Structural Basis for Tuning the Spin States of Fe(TPA) Complexes // J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society, 1997. Vol. 119, № 18. P. 4197–4205.
41. Buchen Th., Gütlich P. Substituent effects on the spin equilibrium in iron(II) pyrazolylborate complexes // Inorganica Chimica Acta. 1995. Vol. 231, № 1. P. 221–223.
42. Beattie J.K., Binstead R.A., West R.J. Intersystem crossing observed by ultrasonic relaxation of the singlet-quintet spin equilibrium of iron(II) complexes in solution [Electronic resource] // ACS Publications. American Chemical Society, 2002. URL: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja00478a016> (accessed: 03.08.2021).
43. Jesson J.P., Trofimenko S., Eaton D.R. Spin equilibria in octahedral iron(II) poly((1-pyrazolyl)-borates [Electronic resource]: research-article // ACS Publications. American Chemical Society, 2002. URL: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja00989a015> (accessed: 03.08.2021).
44. Toftlund H. Spin equilibria in iron(II) complexes // Coordination Chemistry Reviews. 1989. Vol. 94. P. 67–108.
45. Prat I. et al. Assessing the Impact of Electronic and Steric Tuning of the Ligand in the Spin State and Catalytic Oxidation Ability of the FeII(Pytacn) Family of Complexes // Inorg. Chem. American Chemical Society, 2013. Vol. 52, № 16. P. 9229–9244.
46. Bartual-Murgui C. et al. A probe of steric ligand substituent effects on the spin crossover of Fe(ii) complexes // Inorganic Chemistry Frontiers. Royal Society of Chemistry, 2017. Vol. 4, № 8. P. 1374–1383.

47. Shiga T. et al. Heteroleptic iron(ii) complexes with naphthoquinone-type ligands // Dalton Transactions. Royal Society of Chemistry, 2020. Vol. 49, № 5. P. 1485–1491.
48. Berdiell I.C. et al. Supramolecular Iron Metallocubanes Exhibiting Site-Selective Thermal and Light-Induced Spin-Crossover // J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society, 2019. Vol. 141, № 47. P. 18759–18770.
49. Hamon P. et al. Dramatic Remote Substituent Effects on the Electronic Spin State of Bis(scorpionate) Iron(II) Complexes // Angewandte Chemie. 2008. Vol. 120, № 45. P. 8815–8819.
50. Halcrow M.A. Iron(II) complexes of 2,6-di(pyrazol-1-yl)pyridines—A versatile system for spin-crossover research // Coordination Chemistry Reviews. 2009. Vol. 253, № 21. P. 2493–2514.
51. Mohammed R. Iron complexes of new dipyrazolylpyridine derivatives for spin-crossover applications: Ph.D. University of Leeds, 2012.
52. Holland J.M. et al. Stereochemical effects on the spin-state transition shown by salts of $[FeL_2]^{2+}$ [$L = 2,6\text{-di(pyrazol-1-yl)pyridine}$] // J. Chem. Soc., Dalton Trans. The Royal Society of Chemistry, 2002. № 4. P. 548–554.
53. Phonsri W. et al. Halogen Substitution Effects on N2O Schiff Base Ligands in Unprecedented Abrupt FeII Spin Crossover Complexes // Chemistry – A European Journal. John Wiley & Sons, Ltd, 2017. Vol. 23, № 29. P. 7052–7065.
54. Dey B., Mondal A., Konar S. Effect of Ligand Field Strength on the Spin Crossover Behaviour in 5-X-SalEen (X=Me, Br and OMe) Based Fe(III) Complexes // Chemistry – An Asian Journal. 2020. Vol. 15, № 11. P. 1709–1721.
55. Tweedle M.F., Wilson L.J. Variable spin iron(III) chelates with hexadentate ligands derived from triethylenetetramine and various salicylaldehydes. Synthesis, characterization, and solution state studies of a new 2T .dblrw. 6A spin equilibrium system // J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society, 1976. Vol. 98, № 16. P. 4824–4834.
56. Prat I. et al. Assessing the Impact of Electronic and Steric Tuning of the Ligand in the Spin State and Catalytic Oxidation Ability of the FeII(Pytacn)

- Family of Complexes // *Inorg. Chem.* American Chemical Society, 2013. Vol. 52, № 16. P. 9229–9244.
57. Harding D.J. et al. FeIII Quinolylsalicylaldimine Complexes: A Rare Mixed-Spin-State Complex and Abrupt Spin Crossover // *Chemistry – A European Journal*. John Wiley & Sons, Ltd, 2013. Vol. 19, № 3. P. 1082–1090.
58. Sertphon D. et al. Substituent-Influenced Spin Cross-over in FeIII Quinolylsalicylaldimines // *European Journal of Inorganic Chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd, 2016. Vol. 2016, № 3. P. 432–438.
59. Dias J.C. et al. Synthesis and characterization of Fe(III)(3-CH₃O-qsal)₂PF₆·nH₂O (n=0, 2) // *Inorganica Chimica Acta*. 2009. Vol. 362, № 6. P. 2076–2079.
60. Predictable Substituent Control of CoIII/II Redox Potential and Spin Crossover in Bis(dipyridylpyrrolide)cobalt Complexes | *Inorganic Chemistry* [Electronic resource]. URL: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.inorgchem.8b03457> (accessed: 13.01.2021).
61. Chambers J. et al. Inductive influence of 4'-terpyridyl substituents on redox and spin state properties of iron(II) and cobalt(II) bis-terpyridyl complexes // *Inorganica Chimica Acta*. 2006. Vol. 359, № 8. P. 2400–2406.
62. Bonnet S. et al. Influence of Sample Preparation, Temperature, Light, and Pressure on the Two-Step Spin Crossover Mononuclear Compound [Fe(bapbpy)(NCS)₂] // *Chem. Mater.* American Chemical Society, 2009. Vol. 21, № 6. P. 1123–1136.
63. Hostettler M. et al. Challenges in Engineering Spin Crossover: Structures and Magnetic Properties of Six Alcohol Solvates of Iron(II) Tris(2-picolylamine) Dichloride // *Angewandte Chemie International Edition*. 2004. Vol. 43, № 35. P. 4589–4594.
64. Summerton A.P., Diamantis A.A., Snow M.R. The crystal structure of bis[N-(2-aminoethyl)salicylaldiminato] iron (III) chloride monohydrate, a low spin

- iron(III) complex stabilized by lattice water // *Inorganica Chimica Acta*. 1978. Vol. 27. P. 123–128.
65. Bréfuel N. et al. Structural–Electronic Correlation in the First-Order Phase Transition of $[\text{FeH}_2\text{L}_2\text{-Me}](\text{ClO}_4)_2$ ($\text{H}_2\text{L}_2\text{-Me} = \text{Bis}[\text{((2-methylimidazol-4-yl)methylidene)-3-aminopropyl}] \text{ethylenediamine}$) // *Inorg. Chem. American Chemical Society*, 2006. Vol. 45, № 20. P. 8126–8135.
66. Weber B. et al. Two New Iron(II) Spin-Crossover Complexes with N_4O_2 Coordination Sphere and Spin Transition around Room Temperature // *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2009. Vol. 2009, № 36. P. 5527–5534.
67. Scudder M.L., Craig D.C., Goodwin H.A. Hydrogen bonding influences on the properties of heavily hydrated chloride salts of iron (II) and ruthenium (II) complexes of 2, 6-bis (pyrazol-3-yl) pyridine, 2, 6-bis (1, 2, 4-triazol-3-yl) pyridine and 2, 2': 6', 2''-terpyridine // *CrystEngComm. ROYAL SOC CHEMISTRY THOMAS GRAHAM HOUSE, SCIENCE PARK, MILTON RD, CAMBRIDGE ...*, 2005. Vol. 7. P. 642–649.
68. Fumanal M. et al. Lattice-Solvent Effects in the Spin-Crossover of an Fe(II)-Based Material. The Key Role of Intermolecular Interactions between Solvent Molecules // *Inorg. Chem. American Chemical Society*, 2017. Vol. 56, № 8. P. 4474–4483.
69. García-López V. et al. Spin-crossover compounds based on iron(ii) complexes of 2,6-bis(pyrazol-1-yl)pyridine (bpp) functionalized with carboxylic acid and ethyl carboxylic acid // *Dalton Transactions. Royal Society of Chemistry*, 2018. Vol. 47, № 47. P. 16958–16968.
70. Lemercier G. et al. A Range of Spin-Crossover Temperature $T_{1/2} > 300$ K Results from Out-of-Sphere Anion Exchange in a Series of Ferrous Materials Based on the 4-(4-Imidazolylmethyl)-2-(2-imidazolylmethyl)imidazole (trim) Ligand, $[\text{Fe}(\text{trim})_2]\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$): Comparison of Experimental Results with Those Derived from Density Functional Theory Calculations // *Chem. Eur. J.* 2006. Vol. 12, № 28. P. 7421–7432.

71. Sugiyarto K.H. et al. Structural, Magnetic and Mössbauer Spectral Studies of Salts of Bis[2,6-bis(pyrazol-3-yl)pyridine]iron(II)—a Spin Crossover System // Aust. J. Chem. CSIRO PUBLISHING, 1994. Vol. 47, № 5. P. 869–890.
72. Bhattacharjee A. et al. Synchrotron powder-diffraction study of the spin transition compound $[\text{Fe}(\text{bpp})_2](\text{NCS})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and soft X-ray-induced structural phase conversion // Journal of Molecular Structure. 2008. Vol. 890, № 1. P. 178–183.
73. Sugiyarto K.H. et al. Electronic and Structural Properties of the Spin Crossover Systems Bis(2,6-bis(pyrazol-3-yl)pyridine)iron(II) Thiocyanate and Selenocyanate // Aust. J. Chem. CSIRO PUBLISHING, 2000. Vol. 53, № 9. P. 755–765.
74. Jornet-Mollá V., Giménez-Saiz C., Romero F.M. Synthesis, Structure, and Photomagnetic Properties of a Hydrogen-Bonded Lattice of $[\text{Fe}(\text{bpp})_2]^{2+}$ Spin-Crossover Complexes and Nicotinate Anions: 11 // Crystals. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2018. Vol. 8, № 11. P. 439.
75. Linert W., Konecny M., Renz F. Spin-state equilibria in non-aqueous solution and quantum-mechanical investigations of iron(II) and nickel(II) complexes with 4-substituted 2,6-bis(benzimidazol-2-yl)pyridines // Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions. Royal Society of Chemistry, 1994. Vol. 0, № 10. P. 1523–1531.
76. A. Barrett S., A. Kilner C., A. Halcrow M. Spin-crossover in $[\text{Fe}(\text{3-bpp})_2][\text{BF}_4]_2$ in different solvents – A dramatic stabilisation of the low-spin state in water // Dalton Transactions. Royal Society of Chemistry, 2011. Vol. 40, № 45. P. 12021–12024.
77. Brunner H. Neue optisch aktive Pyrazolderivate // Chemische Berichte. 1992. Vol. 125, № 3. P. 701–709.
78. Wang X. et al. Experimental, characteristic evidence and surface photovoltage properties of a series of Cu/Mn complexes with bipyrazolyl-pyridine and different spanning dicarboxylate // Inorganica Chimica Acta. 2014. Vol. 416. P. 171–179.

79. Park K. et al. NNN Pincer-functionalized Porous Organic Polymer Supported Ru(III) as a Heterogeneous Catalyst for Levulinic Acid Hydrogenation to γ -Valerolactone // *ChemCatChem*. 2021. Vol. 13, № 2. P. 695–703.
80. Shiga T. et al. Cobalt Antiferromagnetic Ring and Grid Single-Molecule Magnet // *Chemistry – An Asian Journal*. 2009. Vol. 4, № 11. P. 1660–1663.
81. Weingart P., Sun Y., Thiel W.R. Electronic Fine-tuning of Ruthenium(II) Transfer Hydrogenation Catalysts with Ethanol as the Hydrogen Source // *ChemCatChem*. 2020. Vol. 12, № 24. P. 6223–6233.
82. Halcrow M.A. The synthesis and coordination chemistry of 2,6-bis(pyrazolyl)pyridines and related ligands - Versatile terpyridine analogues // *Coordination Chemistry Reviews*. 2005. Vol. 249, № 24. P. 2880–2908.
83. van der Valk P., Potvin P.G. Chelation-Controlled Regioselectivity in the Synthesis of Substituted Pyrazolylpyridine Ligands. 2. Tridentates // *The Journal of Organic Chemistry*. 2005. Vol. 59, № 7. P. 1766–1770.
84. Zadykowicz J., Potvin P.G. Mono- and Dinuclear Ruthenium (II) Complexes of 2 , 6-Di (pyrazol-3-yl) pyridines : Deprotonation , Functionalization , and Supramolecular Association // *Inorganic Chemistry*. 1999. Vol. 38, № 10. P. 2434–2441.
85. TEXIER-BOULLET F., KLEIN B., HAMELIN J. Pyrrole and pyrrazole ring closure in heterogeneous media // *Synthesis (Stuttg.)*. New York, NY: Thieme, 1986. № 5. P. 409–411.
86. Belmar J. et al. Belmar, J., Ortiz, L., Quezada, J., Parra, M., & Jiménez, C. A. (2014). Synthesis and Characterization of Phenylene-bis-pyrazolones and Nitrosation Derivatives. // *Journal of Heterocyclic Chemistry*. 2011. Vol. 51, № S1. P. E98–E103.
87. Ali K.A. A new convenient synthesis of some novel 2,6-disubstituted-pyridine derivatives // *Arkivoc*. 2010. Vol. 2010, № 11. P. 55–63.
88. Shen J. et al. Polypyridine-Based Helical Amide Foldamer Channels: Rapid Transport of Water and Protons with High Ion Rejection // *Angewandte Chemie International Edition*. 2020. Vol. 59, № 32. P. 13328–13334.

89. Pouessel J. et al. A new bis-tetraamine ligand with a chromophoric 4-(9-anthracenyl)-2,6-dimethylpyridinyl linker for glyphosate and ATP sensing // Dalton Trans. The Royal Society of Chemistry, 2013. Vol. 42, № 14. P. 4859–4872.
90. Johnson K.R., de Bettencourt-Dias A. 102 Generating Luminescent Lanthanide Complexes with 1,8-Naphthalimide-Based Sensitizers // Inorg. Chem. American Chemical Society, 2019. Vol. 58, № 19. P. 13471–13480.
91. Monteiro J.H.S.K. et al. Luminescent Carbazole-Based EuIII and YbIII Complexes with a High Two-Photon Absorption Cross-Section Enable Viscosity Sensing in the Visible and Near IR with One- and Two-Photon Excitation // Inorg. Chem. American Chemical Society, 2020. Vol. 59, № 5. P. 3193–3199.
92. Johnson K.R., de Bettencourt-Dias A. Azido- and amino-substituted dipicolinates for the sensitization of the luminescent lanthanides EuIII and TbIII // Inorganica Chimica Acta. 2021. Vol. 514. P. 120003.
93. Tanaka F., V. Chouthaiwale P., Lapointe S. Synthesis of 4-Substituted-Pyridine-2,6-dicarboxylic Acid Derivatives from Pyruvates and Aldehydes in One Pot // HETEROCYCLES. 2017. Vol. 95, № 1. P. 587.
94. Halcrow M.A. The synthesis and coordination chemistry of 2,6-bis(pyrazolyl)pyridines and related ligands — Versatile terpyridine analogues // Coordination Chemistry Reviews. 2005. Vol. 249, № 24. P. 2880–2908.
95. Roberts T.D. et al. Iron(II) complexes of 2,6-di(1-alkylpyrazol-3-yl)pyridine derivatives – The influence of distal substituents on the spin state of the iron centre // Polyhedron. 2013. Vol. 64. P. 4–12.
96. Money V.A. et al. Interplay Between Kinetically Slow Thermal Spin-Crossover and Metastable High-Spin State Relaxation in an Iron(II) Complex with Similar T1/2 and T(LIESST) // Chemistry – A European Journal. 2007. Vol. 13, № 19. P. 5503–5514.
97. Elhaïk J., A. Kilner C., A. Halcrow M. Structural diversity in iron(ii) complexes of 2,6-di(pyrazol-1-yl)pyridine and 2,6-di(3-methylpyrazol-1-

- yl)pyridine // Dalton Transactions. Royal Society of Chemistry, 2006. Vol. 0, № 6. P. 823–830.
98. Pelascini F. et al. Iron complexes of terdentate nitrogen ligands: formation and X-ray structure of three new dicationic complexes // Polyhedron. 2004. Vol. 23, № 18. P. 3193–3199.
99. Holland J.M. et al. Control of the spin state of Fe(II) 2,6-di(pyrazol-1-yl)pyridine complexes by distal ligand substitution // Inorganic Chemistry Communications. 2002. Vol. 5, № 5. P. 328–332.
100. Pelascini F. et al. Iron complexes of terdentate nitrogen ligands: formation and X-ray structure of three new dicationic complexes // Polyhedron. 2004. Vol. 23, № 18. P. 3193–3199.
101. Polezhaev A.V. et al. Ligand Design toward Multifunctional Substrate Reductive Transformations // Inorg. Chem. American Chemical Society, 2017. Vol. 56, № 16. P. 9505–9514.
102. Barrett S.A. RSC Adv. 2014, 4, 11240–11243; b) SA Barrett, CA Kilner, MA Halcrow // Dalton Trans. 2011. Vol. 40. P. 12021–12024.
103. Santoro A. et al. Iron(II) Complexes of Tridentate Indazolylpyridine Ligands: Enhanced Spin-Crossover Hysteresis and Ligand-Based Fluorescence // Inorg. Chem. American Chemical Society, 2015. Vol. 54, № 2. P. 682–693.
104. Hansch C., Leo A., Taft R.W. A survey of Hammett substituent constants and resonance and field parameters [Electronic resource]: research-article. American Chemical Society, 2002. URL: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/cr00002a004> (accessed: 14.06.2021).
105. Kershaw Cook L.J. et al. Spin state behavior of iron(II)/dipyrazolylpyridine complexes. New insights from crystallographic and solution measurements // Coordination Chemistry Reviews. 2015. Vol. 289–290. P. 2–12.
106. Weber B., Walker F.A. Solution NMR Studies of Iron(II) Spin-Crossover Complexes // Inorg. Chem. American Chemical Society, 2007. Vol. 46, № 16. P. 6794–6803.

107. Chan J.H. et al. 2-Amino-6-arylsulfonylbenzotrioles as Non-nucleoside Reverse Transcriptase Inhibitors of HIV-1 // *J. Med. Chem.* American Chemical Society, 2001. Vol. 44, № 12. P. 1866–1882.
108. A. Halcrow M. Recent advances in the synthesis and applications of 2,6-dipyrazolylpyridine derivatives and their complexes // *New Journal of Chemistry.* Royal Society of Chemistry, 2014. Vol. 38, № 5. P. 1868–1882.
109. Korzekwa J. et al. Synthesis and characterization of uranium(IV) tetrachloro complexes in bis-pyrazolylpyridine ligand environments // *Dalton Trans.* The Royal Society of Chemistry, 2017. Vol. 46, № 40. P. 13811–13823.
110. Li K. et al. New Type of 2,6-Bis(imidazo[1,2-a]pyridin-2-yl)pyridine-Based Ruthenium Complexes: Active Catalysts for Transfer Hydrogenation of Ketones // *Organometallics.* American Chemical Society, 2015. Vol. 34, № 7. P. 1170–1176.
111. Bain G.A., Berry J.F. Diamagnetic Corrections and Pascal's Constants // *J. Chem. Educ.* American Chemical Society, 2008. Vol. 85, № 4. P. 532.
112. G. Delany E., J. Connon S. Highly chemoselective intermolecular cross-benzoin reactions using an ad hoc designed novel N-heterocyclic carbene catalyst // *Organic & Biomolecular Chemistry.* Royal Society of Chemistry, 2018. Vol. 16, № 5. P. 780–786.
113. Bai J. et al. Electrospinning preparation and luminescence properties of Eu₂(PBT)₃(NO₃)₃/PMMA composite nanofibers // *Materials Chemistry and Physics.* 2018. Vol. 217. P. 486–492.
114. GAL M. et al. A novel macrocyclic ligand containing 2,6-bis(pyrazol-5-yl)pyridine units. Synthesis and complexation properties // *Nouv. j. chim.* (1977). Paris: Centre national de la recherche scientifique, 1985. Vol. 9, № 10. P. 617–620.
115. Lin L. et al. A highly selective chemosensor for nickel (II) based on fluorescence quenching of a bispyrazole derivative // *Research on Chemical Intermediates.* Springer, 2017. Vol. 43, № 1. P. 283–295.

116. Saalfrank R.W. et al. Octanuclear Bis(triple-helical) Metal(II) Complexes // European Journal of Inorganic Chemistry. 1998. Vol. 1998, № 5. P. 559–563.
117. Cook L.J.K., Tuna F., A. Halcrow M. Iron(ii) and cobalt(ii) complexes of tris-azinyl analogues of 2,2':6',2''-terpyridine // Dalton Transactions. Royal Society of Chemistry, 2013. Vol. 42, № 6. P. 2254–2265.