

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Москва –2021

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. 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). 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 (Схема 1). Такой переход сопровождается значительными изменениями магнитных, оптических и других свойств, некоторые из которых (например, изменение цвета) можно наблюдать невооруженным глазом. Наиболее интересны с практической точки зрения температурно-индуцированные спиновые переходы, поскольку контролируемое изменение температуры в широких пределах значительно легче реализовать на практике. 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 $НС \leftrightarrow ВС$.

Для применения комплексов с температурно-индуцированным спиновым переходом в молекулярных сенсорах, переключателях или логических устройствах необходимо, чтобы спиновый переход наблюдался в определенном диапазоне температур, при которых планируется использование соответствующего устройства. Важен еще и температурный интервал, на протяжении которого ион металла может находиться в разных спиновых состояниях (НС или ВС) в зависимости от предыстории образца. Такой «эффект памяти» (т.н. гистерезис) лежит, например, в основе идеи создания устройств сверхплотного хранения информации, где ширина петли гистерезиса определяет устойчивость записанной информации к внешним возмущениям.

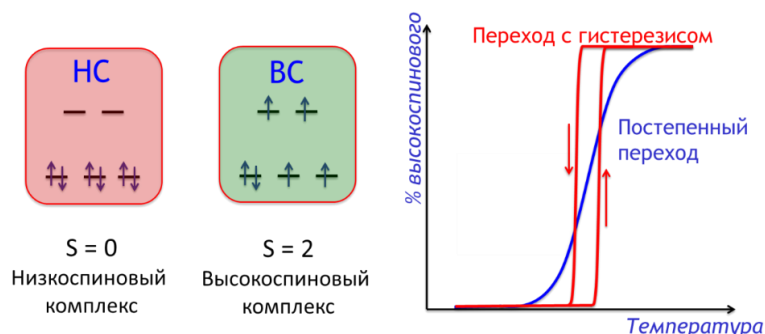


Схема 1.

Возможность существования спинового перехода определяется природой иона металла и его ближайшего окружения, а его параметры в значительной степени зависят от природы заместителей на периферии лиганда. К настоящему моменту некоторые такие зависимости уже обнаружены для отдельных классов соединений 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.

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). Именно поэтому для них недавно удалось установить однозначную корреляцию температуры спинового перехода $T_{1/2}$, при которой половина молекул комплекса находится в ВС состоянии, а другая половина – в НС состоянии, со стерическими и электромерными характеристиками заместителей в различных

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

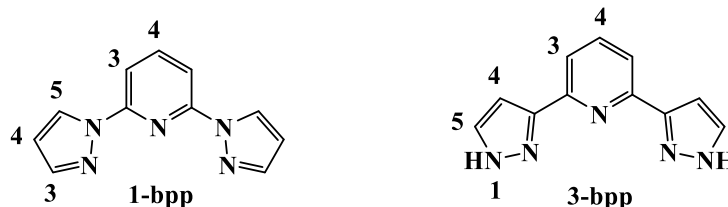


Схема 2.

Однако для изомерных 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинов (3-bpp), комплексы которых имеют не менее широкие возможности химической модификации, аналогичные закономерности до сих пор отсутствуют. 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. 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. При этом замена протона NH-группы на любой другой заместитель ранее приводила к комплексам металлов, находящихся исключительно в ВС состоянии и, соответственно, не способных претерпевать спиновый переход, 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, введение которого в 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 НС 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.

Личный вклад автора состоит в непосредственном участии во всех этапах диссертационного исследования: постановке задачи, анализе литературных данных,

проведении синтетических работ, интерпретации, обсуждении и оформлении полученных данных, подготовке статей к публикации и апробации работы.

Рентгеноструктурные исследования проведены Е.К. Мельниковой, Г.Л. Денисовым и д.х.н. Ю.В. Нелюбиной (ИНЭОС РАН). Регистрация спектров ЯМР выполнена к.х.н. А.А. Павловым, Д.Ю. Алешиним и Я.А. Панкратовой (ИНЭОС РАН), а УФ-вид. спектров – к.х.н. Р.Р. Айсиним (ИНЭОС РАН). Магнетохимические измерения проведены к.х.н. Н.Н. Ефимовым (ИОНХ РАН), L. Nodarakı и Prof. F. Tuna (University of Manchester), L. Carrella и Prof. E. Rentschler (Johannes Gutenberg-Universität Mainz).

Автор выражает особую благодарность д.х.н. Ю.В. Нелюбиной (ИНЭОС РАН) за ценные советы и активную поддержку на протяжении всей научной деятельности автора с 2018 г.

Апробация работы. Результаты работы представлялись на международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2019», 16-ой международной школе-конференции SPINUS-2019 и на открытом конкурс-конференции научно-исследовательских работ по химии элементоорганических соединений и полимеров «ИНЭОС OPEN CUP».

Публикации. Результаты работы изложены в 8 статьях в рецензируемых научных журналах и 3 тезисах докладов.

Объём и структура работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, выводов, экспериментальной части, приложения и списка литературы. Работа изложена на 144 страницах, содержит 28 рисунков, 52 схем и 5 таблиц. Библиографический список включает 117 ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе (введение) обоснована актуальность выбранной темы диссертационной работы, сформулированы ее цель и задачи, описана теоретическая и практическая значимость.

Во второй главе проведен обзор литературы, в котором рассмотрено влияние заместителей в различных положениях лигандов различных химических классов на спиновое состояние и параметры температурно-индуцированного спинового перехода в соответствующих комплексах переходных металлов, а также описаны подходы к синтезу функционализированных 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинов.

Третья глава состоит из трех разделов, в которых изложены основные результаты работы.

1. Комплексы переходных металлов с N,N'-замещенными 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, замена N-фенильной группы на N-мезитильную в 2,6-бис(пиразол-1-ил)пиридинах ранее приводила к HS комплексу железа(II), что связывали с поворотом данных заместителей относительно плоскости пиразолильного кольца из-за стерического отталкивания с орто-фенильными группами. Для стабилизации HS 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^1R (Схема 3) получали из 2,6-бис(1,3-диоксо-3-этоксипропил)пиридина, синтезированного реакцией конденсации этилацетата и 2,6-диэтилкарбоксилата в присутствии гидрида натрия, и соответствующих 2,6-замещенных

фенилгидразинов. Для этого использовали одностадийный процесс циклизации вместо ранее описанного двухстадийного синтеза, который требовал выделения и очистки промежуточных арилгидразонов. Сами арилгидразины получали из коммерчески доступных анилинов с использованием стандартного протокола диазотирования с последующим восстановлением с помощью $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Схема 4).

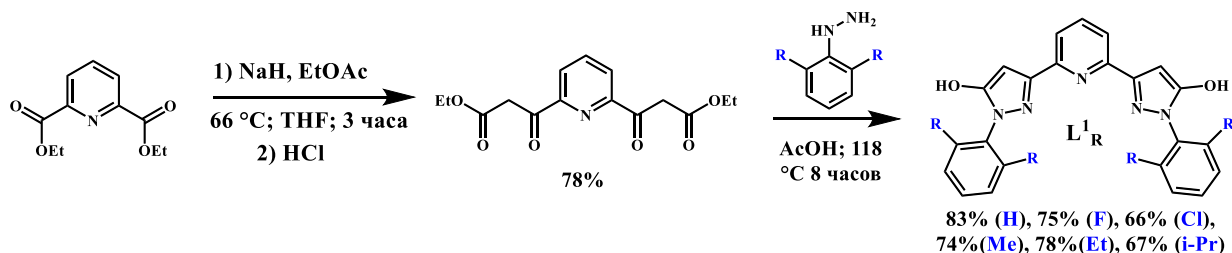


Схема 3.

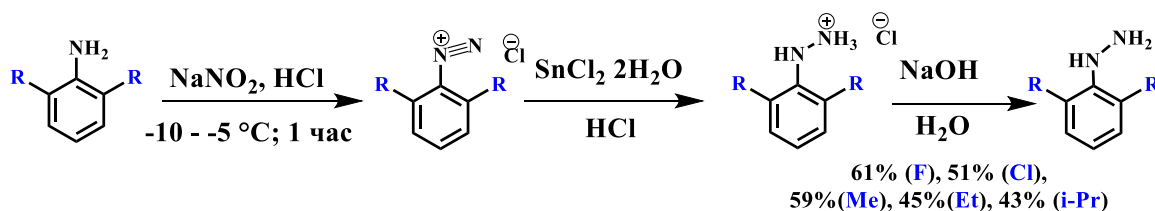


Схема 4.

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 5) за исключением лиганда $\text{L}^1_{\text{i-Pr}}$, в котором орто-заместителями выступали объемные изопропильные группы (Схема 6). 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).

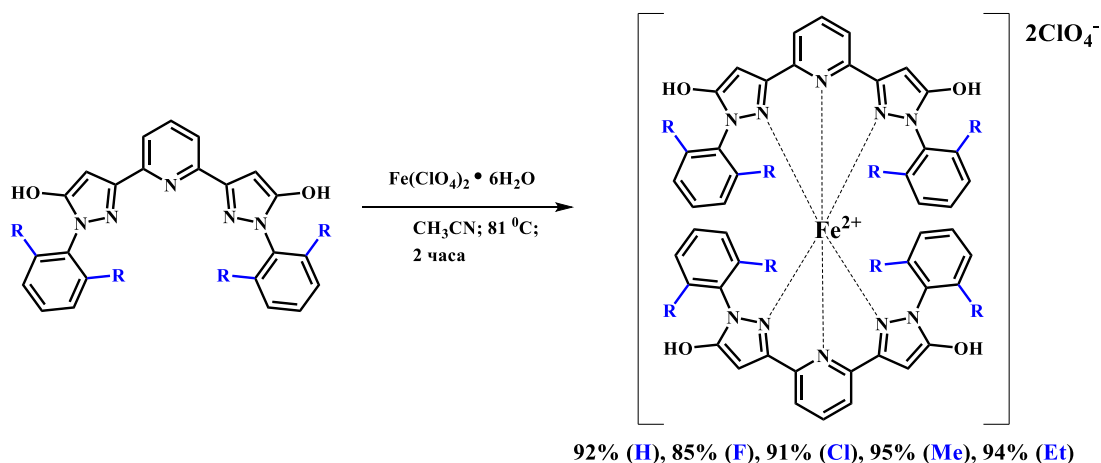


Схема 5.

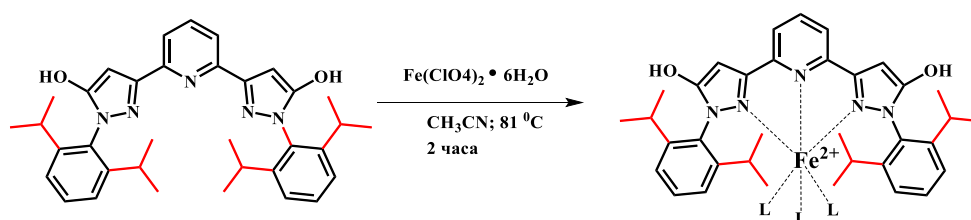


Схема 6.

По данным рентгеноструктурного анализа (Рис. 1) 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 (1.882(9) – 2.023(3) Å), 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 объемными заместителями в непосредственной близости к координирующим атомам азота.

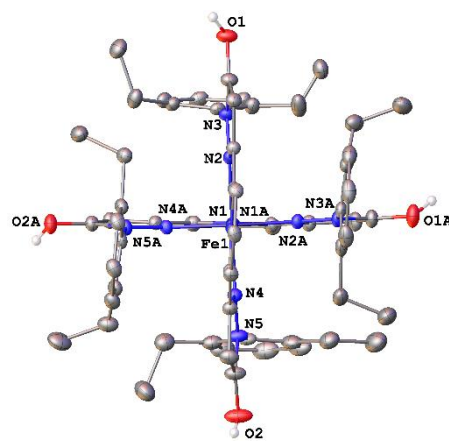


Рис. 1. Общий вид катиона $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{Et}})_2]^{2+}$.

Измерение магнитной восприимчивости для мелкокристаллических порошков $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{R}})_2](\text{ClO}_4)_2$ (Рис. 2) показало, что комплексы $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{H}})_2](\text{ClO}_4)_2$ и $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{F}})_2](\text{ClO}_4)_2$ остаются ВС во всем диапазоне температур 3 – 350 К, как следует из величины χ_T , 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 магнитном поле). Напротив, для комплексов $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{R}})_2](\text{ClO}_4)_2$ с более объемными заместителями Cl, Me и Et (Рис. 2) соответствующая величина медленно уменьшается при охлаждении, что однозначно указывает на постепенное заселение HS состояния. 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.

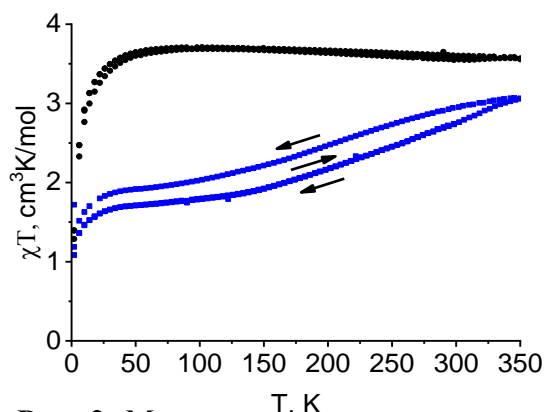


Рис. 2. Магнитная восприимчивость для комплексов $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{F}})_2](\text{ClO}_4)_2$ (•) и $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{Et}})_2](\text{ClO}_4)_2$ (▪) по данным магнитометрии.

Наблюдаемое изменение спинового состояния для комплексов $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{R}})_2](\text{ClO}_4)_2$ 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, констант Гаммета). Это, однако, может быть вызвано эффектами кристаллической упаковки, стабилизирующими указанные комплексы в одном спиновом состоянии (HS или ВС) в описанных выше кристаллах с сольватными молекулами растворителей и вызывающими постепенный спиновый переход, характерный для аморфных веществ, в сухих мелкокристаллических порошках.

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

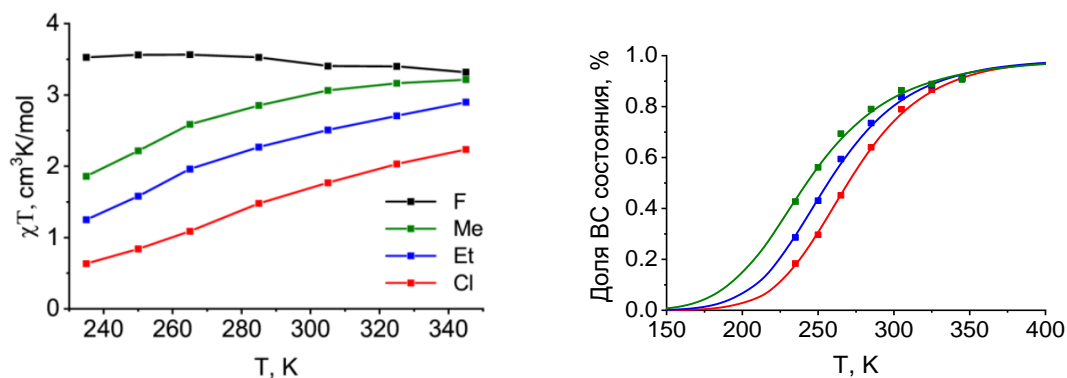


Рис. 3. Магнитная восприимчивость растворов $[\text{Fe}(\text{L}^1\text{R})_2](\text{ClO}_4)_2$ в ацетонитриле-d3 согласно методу Эванса (слева) и изменение заселенности ВС состояния с температурой (справа).

Напротив, комплексы $[\text{Fe}(\text{L}^1\text{R})_2](\text{ClO}_4)_2$ 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 $[\text{Fe}(\text{L}^1\text{Cl})_2](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Fe}(\text{L}^1\text{Me})_2](\text{ClO}_4)_2$ и $[\text{Fe}(\text{L}^1\text{Et})_2](\text{ClO}_4)_2$ 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 $[\text{Fe}(\text{L}^1\text{Et})_2](\text{ClO}_4)_2$ расположены таким образом, что их метильные группы направлены от иона металла (Рис. 1). 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 объемными заместителями в данном положении N-гетероциклического лиганда.

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 объемных 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 объемным атомам брома (34.3 \AA^3) должен способствовать дальнейшей стабилизации HS состояния иона железа(II) вплоть до образования HS комплекса. Необходимый N,N-замещенный 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридин L^2H получали аналогично описанным выше лигандам L^1R из 2,6-бис(1,3-диоксо-3-этоксипропил)пиридина и 2,6-дибром-фенилгидразина (Схема 7), который синтезировали из коммерчески доступного анилина при помощи стандартного протокола диазотирования с последующим восстановлением $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Схема 4). 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 8), которая приводила к получению комплекса ожидаемого состава $[\text{Fe}(\text{L}^2\text{H})_2](\text{ClO}_4)_2$.

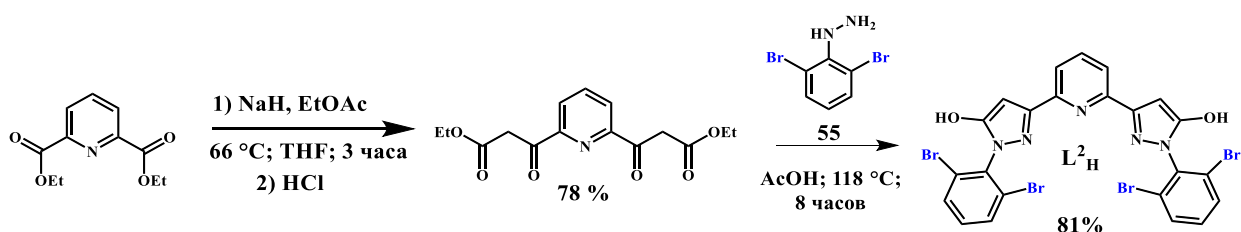


Схема 7.

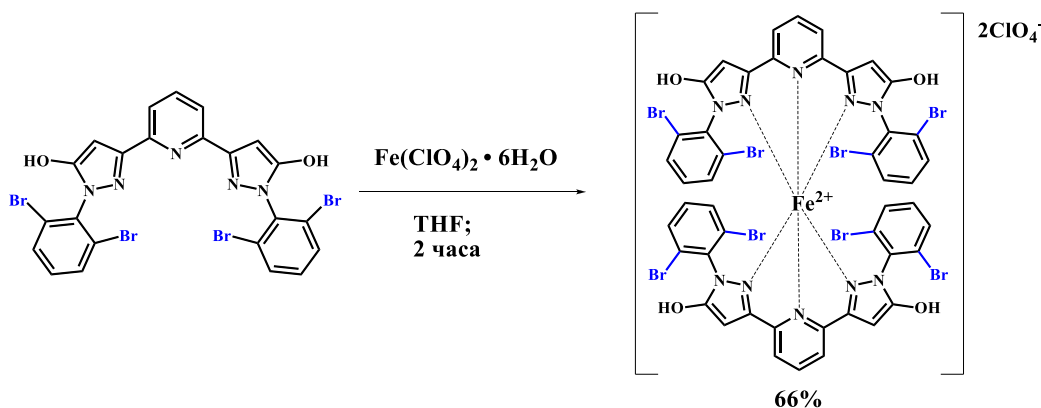


Схема 8.

Рентгеноструктурный анализ (Рис. 4) 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. 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. 5). 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 магнитном поле), что также является типичным значением для ВС комплексов железа(II).

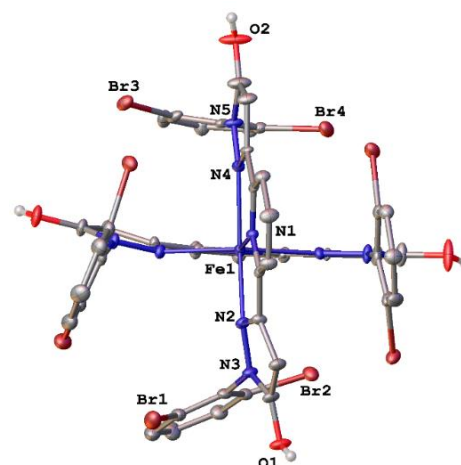


Рис. 4. Общий вид катиона $[\text{FeL}^2\text{H}]_2^{2+}$.

Отсутствие ожидаемого спинового перехода в комплексе $[\text{Fe}(\text{L}^2\text{H})_2](\text{ClO}_4)_2$ с атомами брома, имеющими максимальный «эффективный» размер среди рассмотренных нами орто-заместителей, можно объяснить доминированием стерического эффекта объемной N-дибромфенильной группы, стабилизирующей ВС состояние, над стабилизацией HS состояния за счет ее поворота относительно плоскости пиразолильного кольца. Таким образом, предложенный нами дизайн N-арильной группы позволяет не только реализовать температурно-индуцированный спиновый переход в соответствующих комплексах железа(II) с N,N-замещенными 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинами, но и управлять его параметрами за счет введения в орто-положения N-арильной группы заместителей различного (однако не слишком большого) размера.

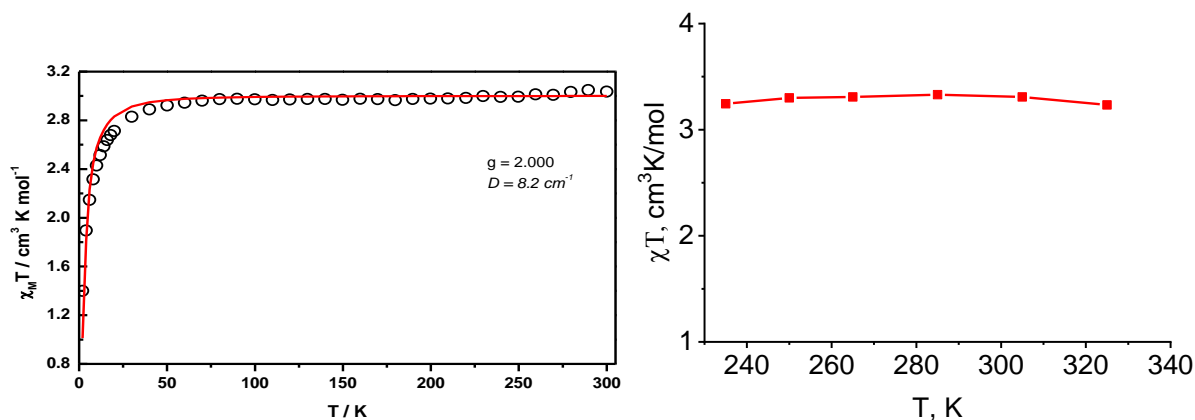


Рис. 5. Магнитная восприимчивость для мелкокристаллического порошка комплекса $[\text{Fe}(\text{L}^2\text{H})_2](\text{ClO}_4)_2$ по данным магнитометрии (слева) и его раствора в ацетонитриле- d_3 согласно методу Эванса (справа).

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-метилтильную, 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^2H в пара-положении N-дибромфенильного заместителя может иметь такой же эффект.

Для проверки данного предположения нами выбраны лиганды L^2Br и L^2Me (Схема 9), содержащие в пара-положении N-арильного заместителя атом брома или метильную группу, которые имеют достаточно близкий размер (34.3 и 32.2 \AA^3) и заметно отличающиеся электромерные характеристики. Данные лиганды синтезировали аналогично представителям ряда L^1R 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 4). Для синтеза 2,6-дибром-4-метилфенилгидразина использовали 2,6-дибром-4-метиланилин, являющийся продуктом реакции п-толуидина и элементарного брома в уксусной кислоте.

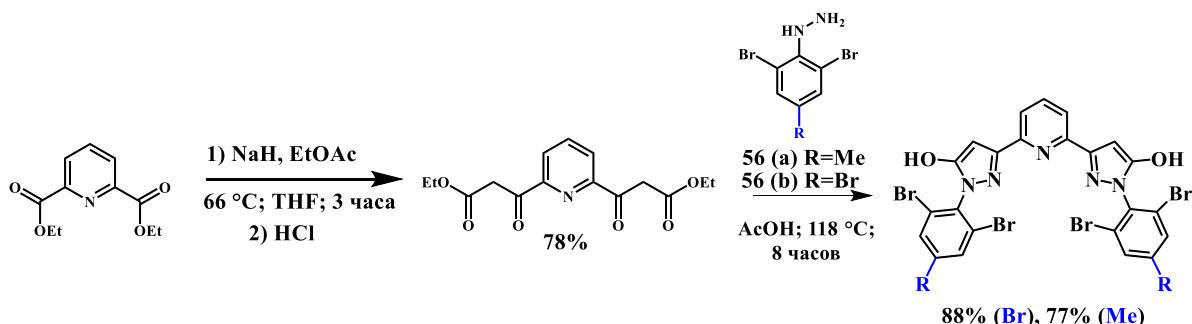


Схема 9.

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 $[\text{Fe}(\text{L}^2\text{Me})_2](\text{ClO}_4)_2$ (Схема 10).

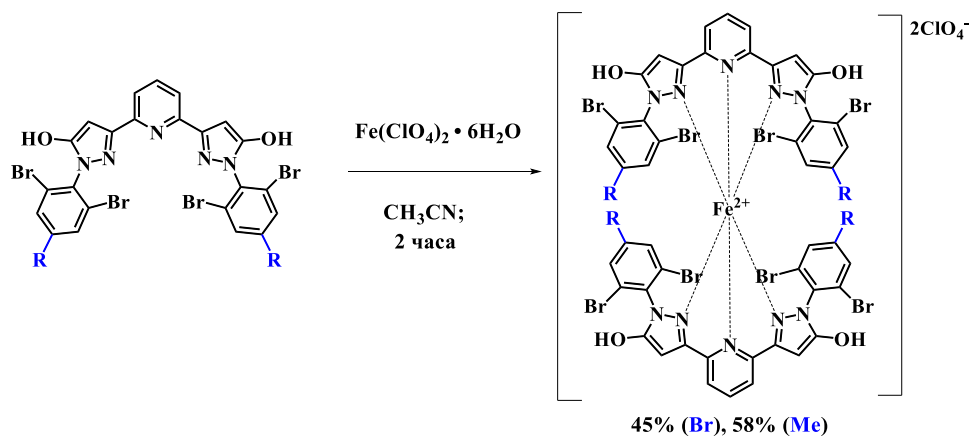


Схема 10.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа (Рис. 6) ионы железа(II) в их кристаллах с различными растворителями (ТГФ, ацетонитрил и диэтиловый эфир) находятся в ВС состоянии при 120 К, как следует из длин связей Fe-N (2.071(13) – 2.277(13) Å), и не претерпевают температурно-индуцированного перехода в сухих мелкокристаллических порошках, что следует из результатов измерения магнитной восприимчивости (Рис. 6). Действительно, на всем диапазоне температур от 3 до 350 К величина χT для обоих комплексов практически не отклоняется от $3.3 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ К}$ за исключением температур ниже 50 К, при которых уже проявляются эффекты расщепления в нулевом магнитном поле.

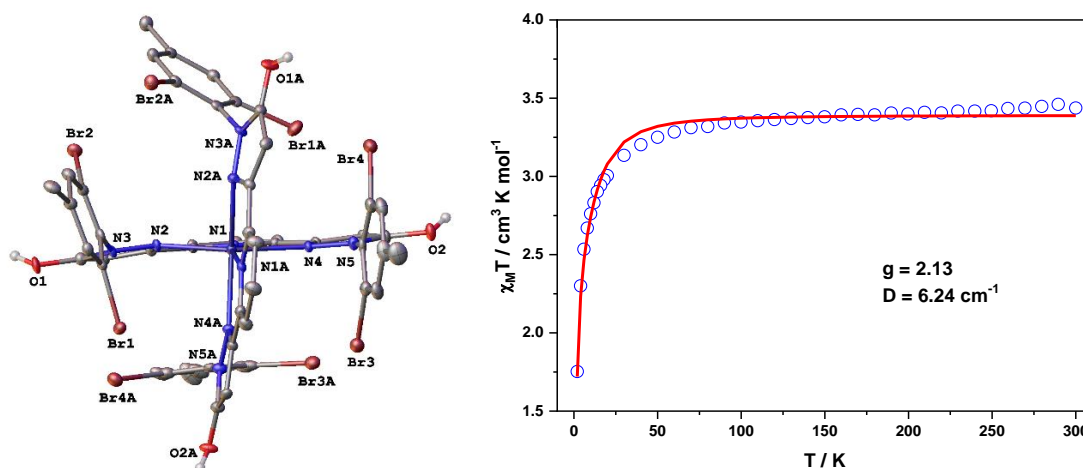


Рис. 6. Общий вид катиона $[\text{Fe}(\text{L}^2\text{Me})_2]^{2+}$ (слева) и магнитная восприимчивость для мелкокристаллического порошка комплекса $[\text{Fe}(\text{L}^2\text{Me})_2](\text{ClO}_4)_2$ по данным магнитометрии (справа).

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. 7) 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 ВС комплекса $[\text{Fe}(\text{L}^2\text{H})_2](\text{ClO}_4)_2$ (Рис. 7) 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.

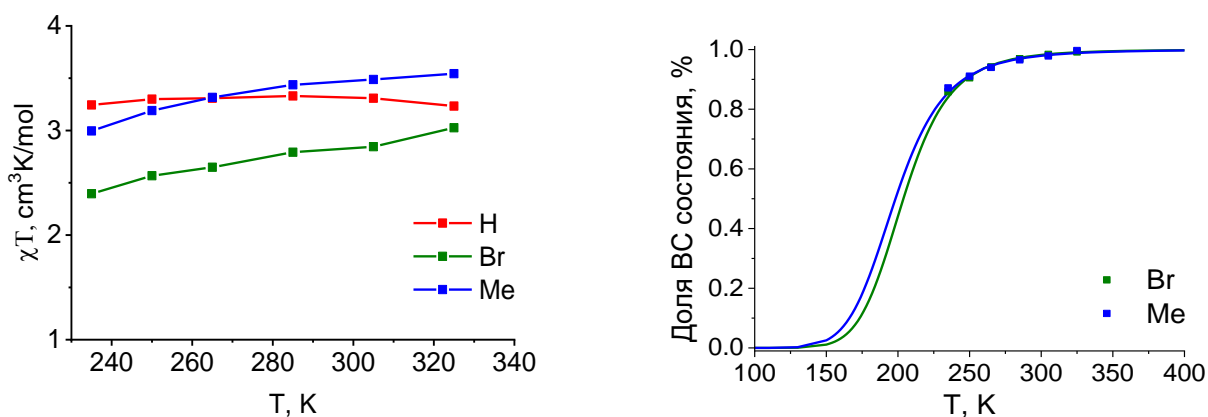


Рис. 7. Магнитная восприимчивость растворов $[\text{Fe}(\text{L}^2\text{R})_2](\text{ClO}_4)_2$ в ацетонитриле-d3 согласно методу Эванса (слева) и изменение заселенности ВС состояния с температурой (справа).

Близость этих значений 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. 4, 6). 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 $[\text{Fe}(\text{L}^2\text{R})_2](\text{ClO}_4)_2$ или предложенное в качестве альтернативы данному объяснению стерическое отталкивание между ними.

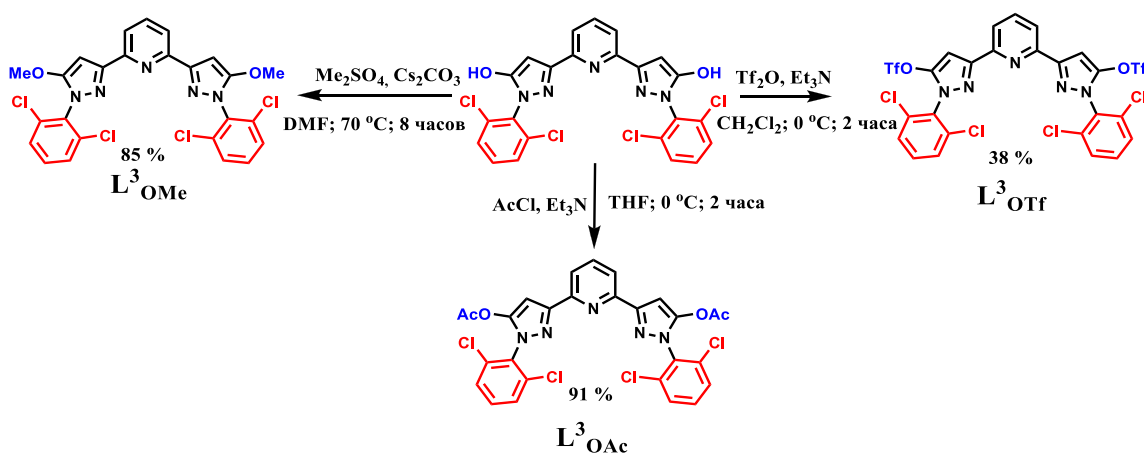
Таким образом, предложенный нами дизайн орто-замещенной N-арильной группы, который может быть перенесен на изомерные 2,6-бис(пиразол-1-ил)пиридины или аналогичные лиганды на основе пиридина, позволяет управлять спиновым состоянием комплексов с N,N-замещенными 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинами введением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

2. Влияние заместителей в других положениях лиганда на параметры спинового перехода в комплексах железа(II) с N,N'-замещенными 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинами

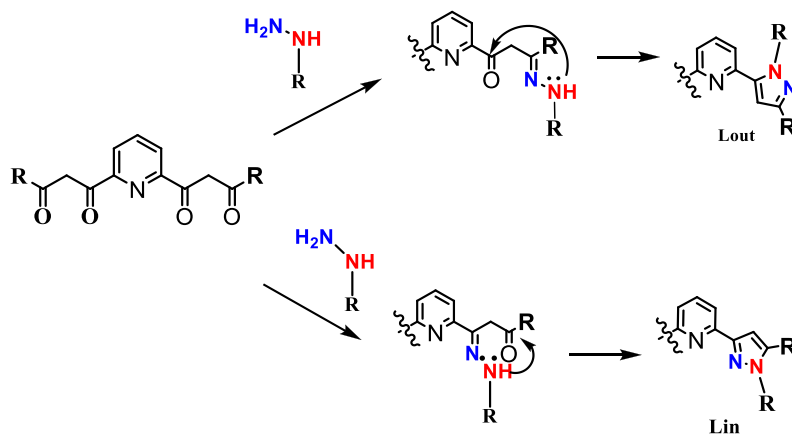
Получение первых N,N'-замещенных 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинов, комплексы которых способны претерпевать температурно-индуцированный спиновый переход, открывает широкие возможности для управления его параметрами выбором заместителей в других положениях 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинового лиганда, например, 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 HS 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**¹Cl, 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 11). Из-за частичной деструкции в ходе синтеза выход продукта **L**³OTf составил лишь 38%, тогда как во всех остальных случаях целевые лиганды **L**³R образовывались практически с количественными выходами.



Однако для получения лигандов, содержащих в этом положении другие функциональные группы, пришлось использовать исходные реагенты, уже содержащие необходимые группы. Хотя наиболее простым способом такого синтеза является циклизация гидразинов с β-дикетонами, 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 12).



Так, вероятность образования целевого изомера **Lin**, 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 13). Например, введение относительно небольшой электроотрицательной трифторметильной группы по реакции циклизации 1,1'-(пиридин-2,6-диил)бис(4,4,4-трифторбутан-1,3-диона) (**1**) и 2,6-дихлорфенилгидразина приводило к региоселективному образованию изомера **L_{out}** (**2**), в том числе при использовании координирующих солей. Попытка получения 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинового лиганда с метильной группой через соответствующий diketон **3** давала аналогичный результат (Схема 14). Однако в этом случае образование изомера **L_{out}** (**4**) обусловлено стерическим контролем продукта реакции.

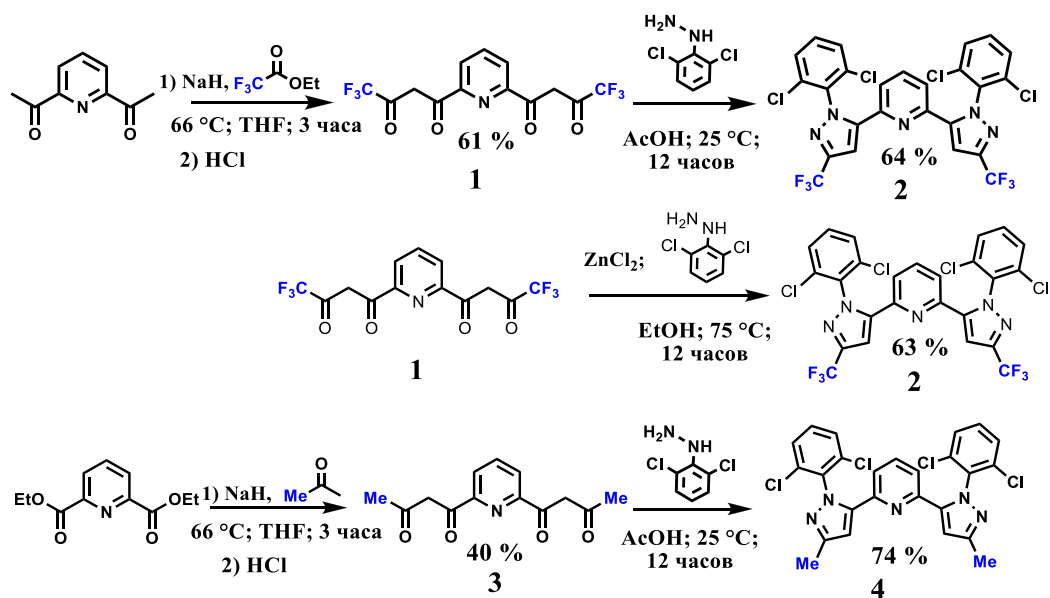


Схема 13.

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 diketоном **5** привела к двум изомерам – целевому продукту **L³Ph** и способному к координации по хелатному типу изомеру **6** (Схема 14), которые можно разделить колоночной хроматографией.

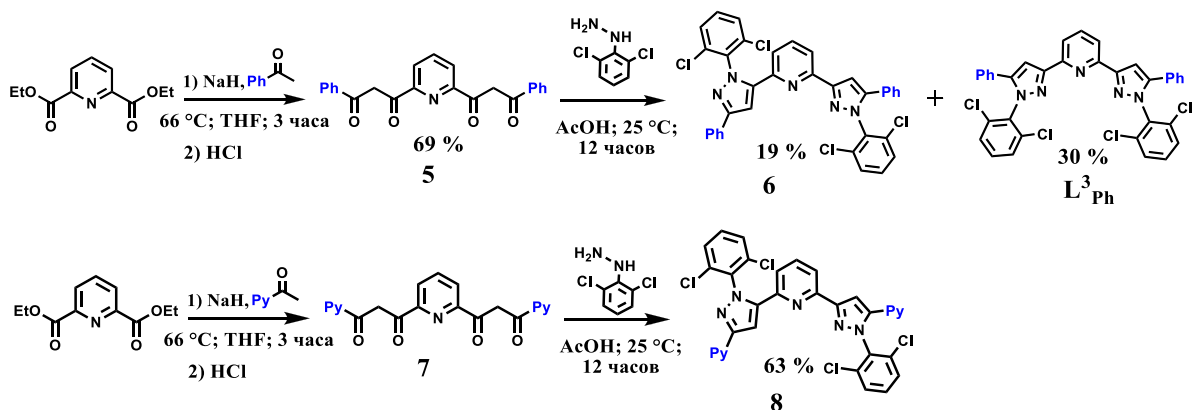


Схема 14.

Однако в случае пиридинового заместителя, который по электроотрицательности и стерической нагруженности близок к фенильной группе, происходит региоселективное образование смешанного изомера **8**. Из-за того, что две карбонильные группы практически одинаковы с точки зрения вероятности атаки нуклеофила, другие возможные изомеры образуются только в следовых количествах.

Для получения целевого *N,N'*-замещенного 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридина значение также имеет стерическая загруженность самого гидразина (Схема 15). Так, при циклизации *o*-дифторфенилгидразина с дикетоном **9** образуется смесь изомеров **10** и **11**, тогда как в аналогичной реакции *o*-дихлорфенилгидразина – только изомер **L³tBu**, что можно объяснить стерическим отталкиванием атомов соответствующего галогена и *t*-бутильных групп, которое сильнее в случае хлор-содержащего лиганда.

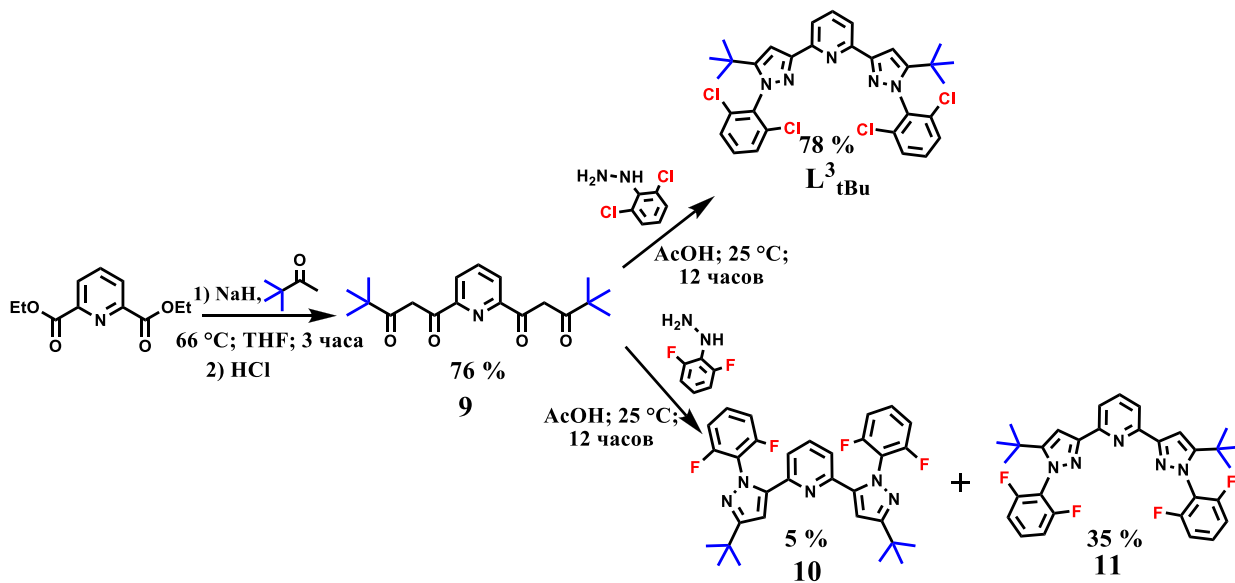


Схема 15.

При использовании кетоенамина **12** (Схема 16) основным и единственным продуктом реакции является изомер **13**. При этом условия реакции (температура, растворитель, применение хелатирующих добавок), если и влияют на распределение получаемых региоизомеров, то незначительно.

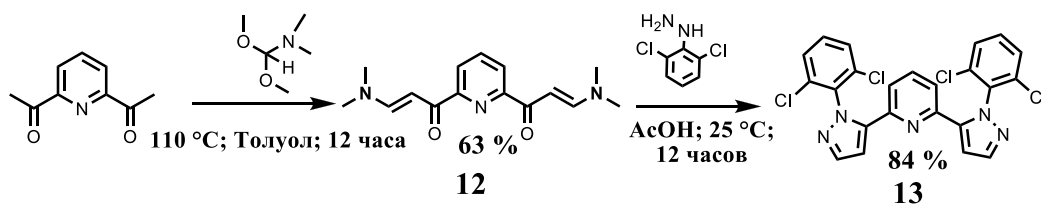


Схема 16.

С помощью всех перечисленных синтетических подходов нам удалось получить серию *N,N'*-замещенных 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинов **L³R**, способных к координации иона металла и содержащих в пятом положении пиразолильного кольца различные по природе заместители. Соответствующие им комплексы $[\text{Fe}(\text{L}^3\text{R})_2](\text{BF}_4)_2$ 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 17). Последний является более предпочтительным, поскольку он обеспечивает более высокую растворимость указанных комплексов.

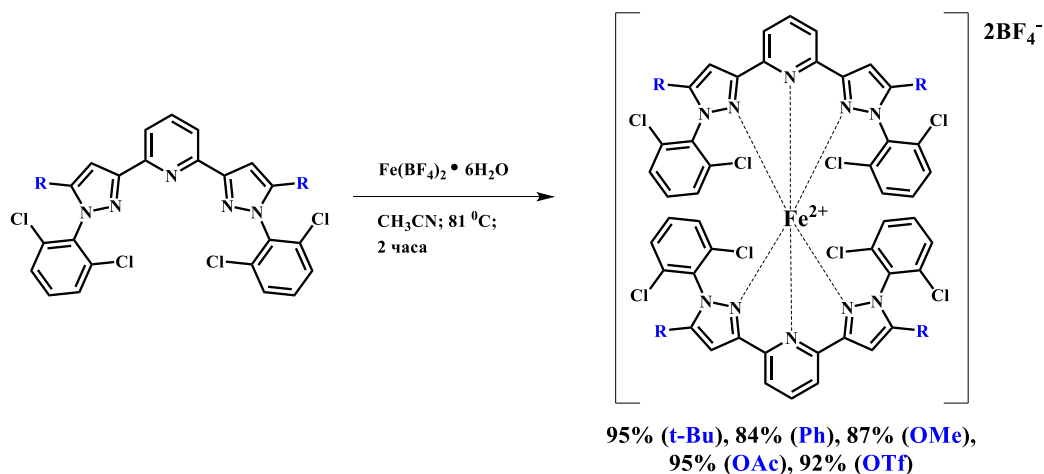


Схема 17.

По данным рентгеноструктурного анализа (Рис. 8) для кристаллов комплексов $[\text{Fe}(\text{L}^3\text{OMe})_2](\text{BF}_4)_2$, $[\text{Fe}(\text{L}^3\text{OAc})_2](\text{BF}_4)_2$ и $[\text{Fe}(\text{L}^3\text{OTf})_2](\text{BF}_4)_2$, 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.

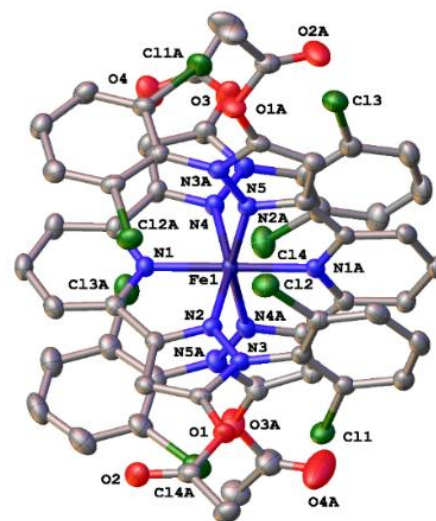


Рис. 8. Общий вид катиона $[\text{Fe}(\text{L}^3\text{OAc})_2]^{2+}$.

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. 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 1), что уже достаточно близко приближается к комнатной температуре.

Сопоставление температур спинового перехода в растворах комплексов $[\text{Fe}(\text{L}^3\text{R})_2](\text{BF}_4)_2$ с электромерными характеристиками соответствующих заместителей, численно выраженными при помощи различных констант Гаммета (σ_{M} , σ_{R} , σ_{M}^+ и σ_{R}^+), позволило обнаружить корреляцию с константой Гаммета σ_{M} (Рис. 9). 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 НС состояния иона металла, т.е. повышения температуры спинового перехода, в пятом положении пиразолильного кольца 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.

Таблица 1. 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	168	265	254	242	241	269

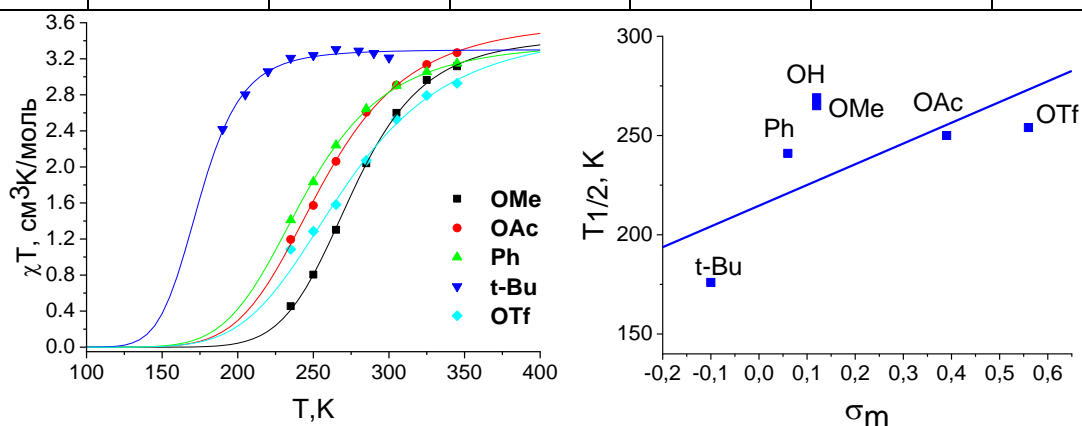


Рис. 9. Магнитная восприимчивость растворов $[\text{Fe}(\text{L}^3\text{R})_2](\text{BF}_4)_2$ в ацетонитриле- d_3 согласно методу Эванса (слева) и зависимость температуры спинового перехода от величины σ_m заместителя в пятом положении пиразолильного кольца (справа).

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 18) и L^5_{OH} (Схема 19), содержащие в четвертом положении пиридинового кольца пиридилную или пара-цианофенильную группы, а в пятом положении пиразолильного кольца – гидроксильную группу, которая в случае комплексов $[\text{Fe}(\text{L}^3_{\text{OH}})_2](\text{BF}_4)_2$ обеспечивала температуру спинового перехода, близкую к комнатной. Кроме того, нами также синтезирован лиганд L^4_{tBu} с т-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 через конденсацию двух молекул этилпирувата и одной молекулы производного бензальдегида с образованием промежуточного дигидропиранового продукта **14** (Схема 18) и получением соответствующего эфира 2,6-пиридин-дикарбоновой кислоты (**15**). Его дальнейшая конденсация с этилацетатом или пинаколоном приводила к кетоэфиру **16** или diketону **17**, который затем вводился в реакцию циклизации с 2,6-дихлорфенилгидразином.

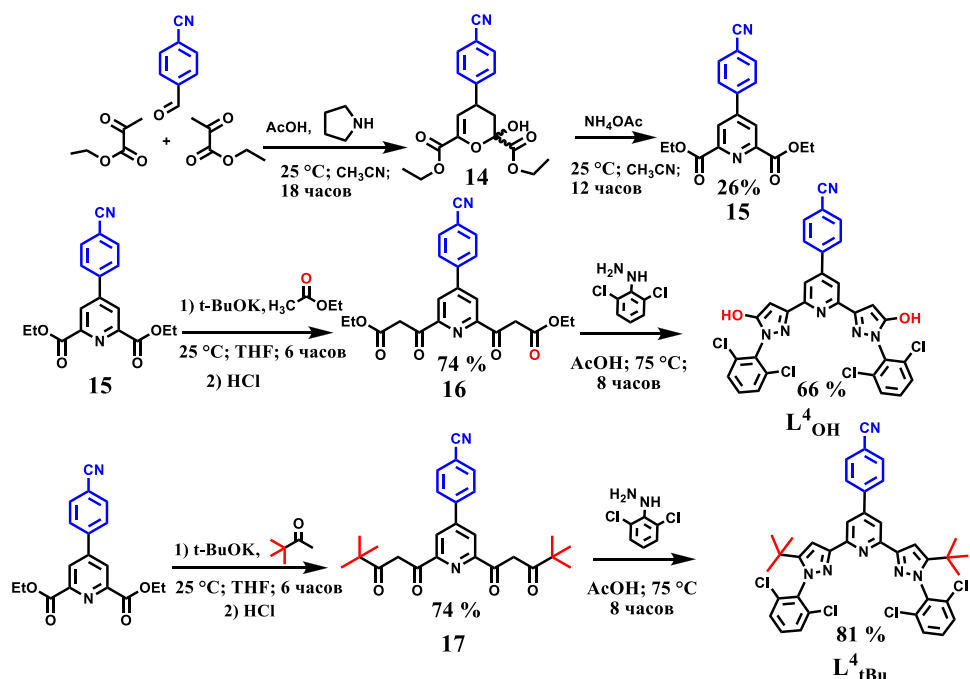


Схема 18.

Предложенный подход позволяет проводить синтез промежуточного продукта **15** методом «one-pot», т.е. без выделения дигидропиранового производного **14**. Несмотря на низкий выход эфира **15**, данный метод является весьма удобным способом синтеза 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридиновых лигандов, замещенных по четвертому положению пиридинового кольца. На финальных стадиях с хорошими выходами образовывались лиганды L^4_{tBu} и L^4_{OH} (Схема 18), однако первый из них отличался низкой растворимостью, которая осложняла дальнейшую работу с ним.

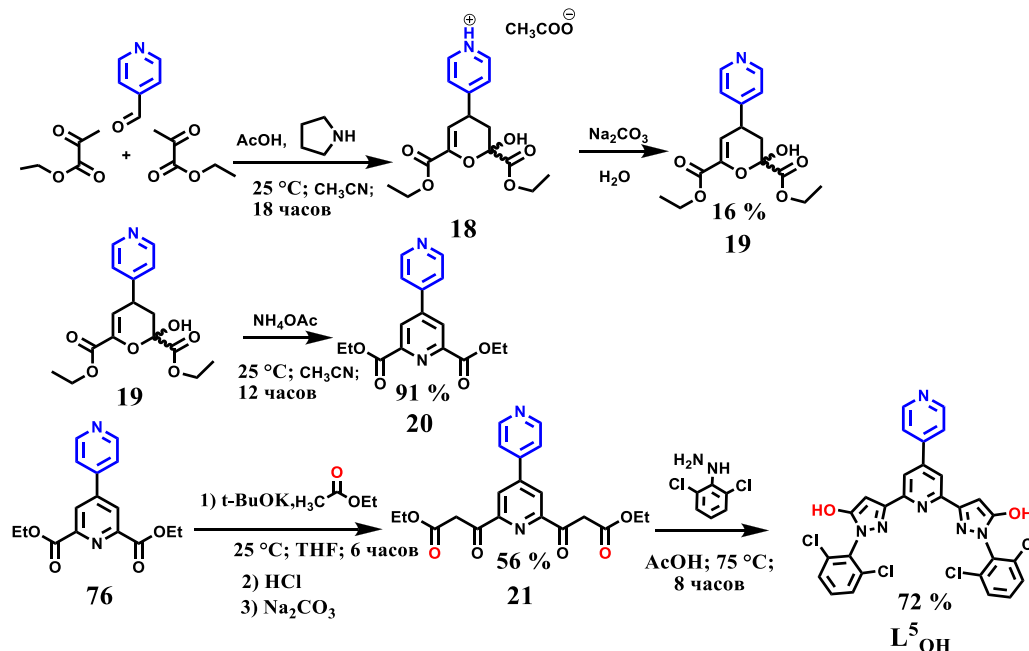


Схема 19.

Стоит отметить, что при попытке введения пиридинового заместителя с помощью указанного подхода наблюдалось образование дигидропиранового продукта в виде пиридиновой соли (**18**), которая требовала выделения и обработки Na_2CO_3 непосредственно перед реакцией с ацетатом аммония (Схема 19), приводящей к диэтилкарбомилату **20** практически с количественным выходом. Дальнейший синтез

кетоксира **21** и его циклизацию до целевого N,N-замещенного 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридина **L⁵он** проводили аналогично лиганду **L⁴он**.

Взаимодействие лигандов **L⁴тбу**, **L⁴он** и **L⁵он** 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), так как некоординирующий противоион препятствует нежелательной координации циано- и пиридилной группы. Хлорид-ион затем легко заменяется на тетрафторборат-анион под действием тетрафторбората натрия (Схема 20).

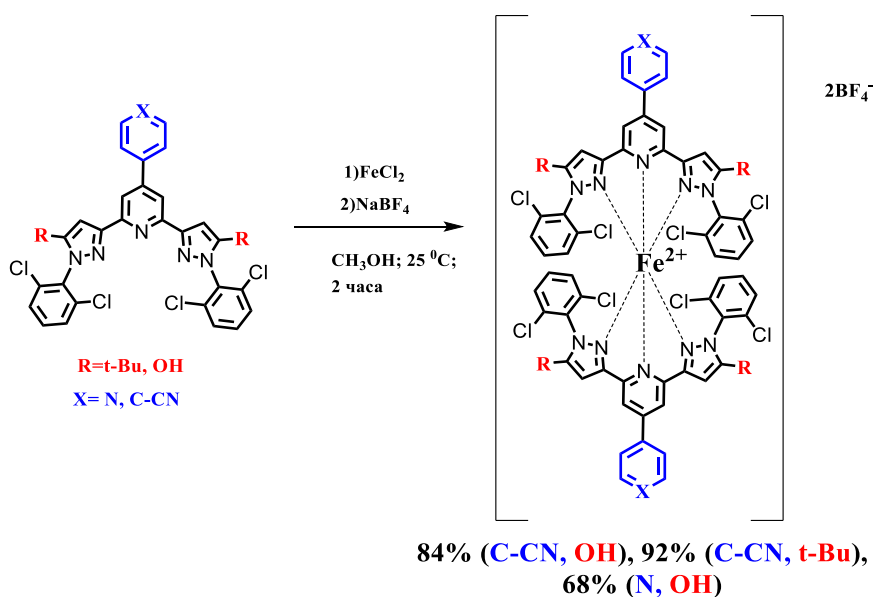


Схема 20.

Согласно результатам рентгеноструктурного анализа комплексов $[\text{Fe}(\text{L}^4_{\text{тбу}})_2](\text{BF}_4)_2$ (Рис. 10) 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 $[\text{Fe}(\text{L}^5_{\text{он}})_2](\text{BF}_4)_2$ 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.

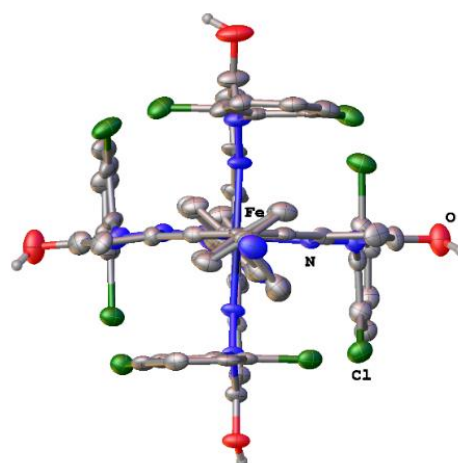


Рис. 10. Общий вид катиона $[\text{Fe}(\text{L}^4_{\text{он}})_2]^{2+}$.

Напротив, хорошо растворимые в метаноле комплексы $[\text{Fe}(\text{L}^4_{\text{тбу}})_2](\text{BF}_4)_2$ и $[\text{Fe}(\text{L}^4_{\text{он}})_2](\text{BF}_4)_2$ претерпевают температурно-индуцированный спиновый переход, как следует из данных измерения магнитной восприимчивости методом Эванса (Рис. 15) в диапазоне температур 200 – 330 К. При этом в случае $[\text{Fe}(\text{L}^4_{\text{он}})_2](\text{BF}_4)_2$ с более электроноакцепторной гидроксильной группой в пятом положении пиразолильного

кольца в растворе метанола наблюдается практически полный спиновый переход, который можно проследить полностью, если перейти к ДМФА. 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.

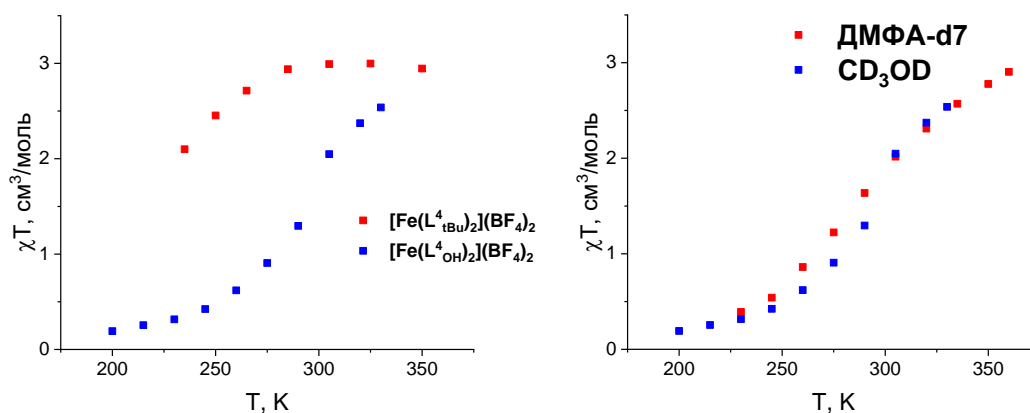


Рис. 11. Магнитная восприимчивость растворов $[\text{Fe}(\text{L}^4_{\text{tBu}})_2](\text{BF}_4)_2$ и $[\text{Fe}(\text{L}^4_{\text{OH}})_2](\text{BF}_4)_2$ в метаноле-d₄ (слева) и раствора $[\text{Fe}(\text{L}^4_{\text{OH}})_2](\text{BF}_4)_2$ в метаноле-d₄ и ДМФА-d₇ (справа) согласно методу Эванса.

Таким образом, введение электронодонорных заместителей в пара-положение пиридинового кольца 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридина приводит к стабилизации HS 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-цианогенильной 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. 11) 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. Влияние солиганда на параметры спинового перехода в комплексах железа(II) и кобальта(II) с N,N'-замещенными 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)пиридины 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. Напротив, такие лиганды на основе пиридина, как 2,2':6',2''-терпиридин (terpy), являются лигандами сильного поля, которые стабилизируют HS состояние иона металла, в результате чего комплекс $[\text{Fe}(\text{terpy})_2]\text{X}_2$ всегда HS, а $[\text{Co}(\text{terpy})_2]\text{X}_2$ претерпевает спиновый переход. 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.

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 21), который не удавалось выделить в индивидуальном виде.

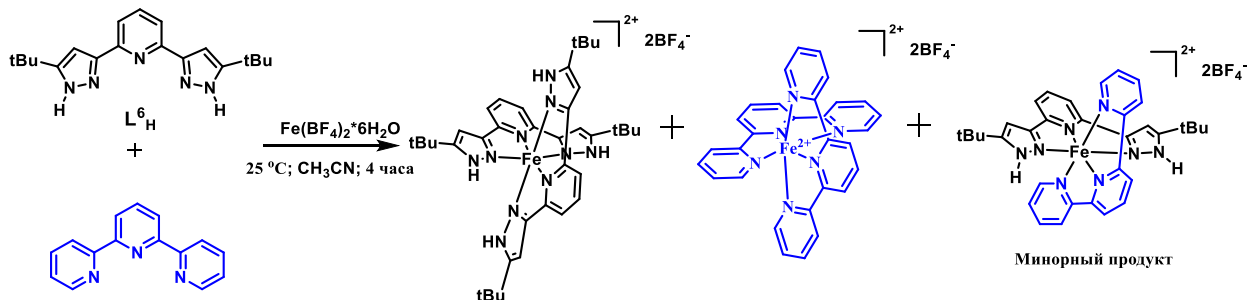


Схема 21.

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)пиридиновых 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) $[Co(L^1_{OAc})(terpy)](ClO_4)_2$ (**23**) и $[Co(L^1_{OAc})(tBu-terpy)](BF_4)_2$ (**25**) в качестве основного продукта (Схема 22) лишь с небольшой примесью соответствующих гомолептических комплексов.

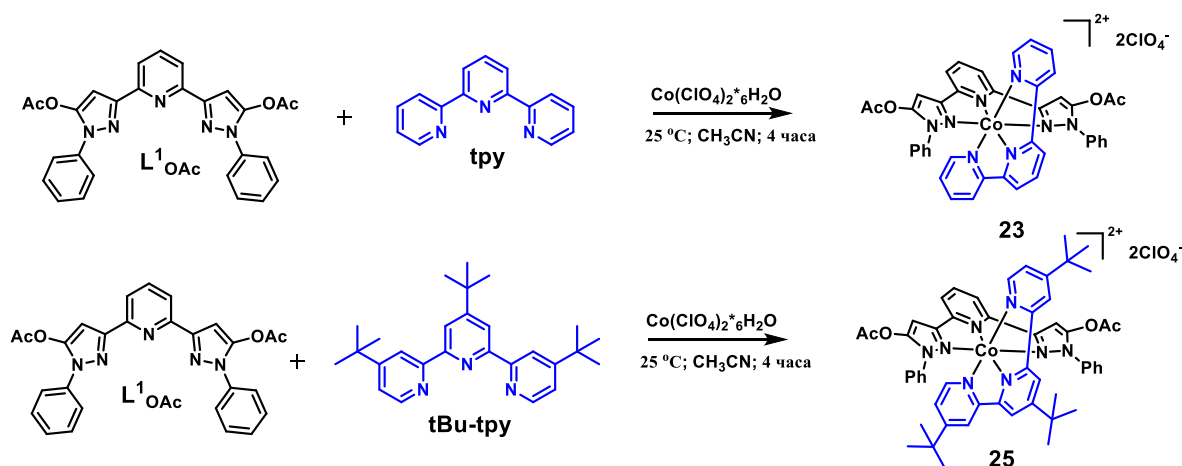


Схема 22.

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. 12). В тех случаях, когда парамагнитный ион металла, такой как ВС ион железа(II) или HS и ВС ион кобальта(II), не меняет своего спинового состояния при изменении температуры, то значения химических сдвигов линейно 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. 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. 12), химические сдвиги которых заметно отклонялись от линейной зависимости при температурах ниже 300 К, однозначно указывая на заселение HS спинового состояния.

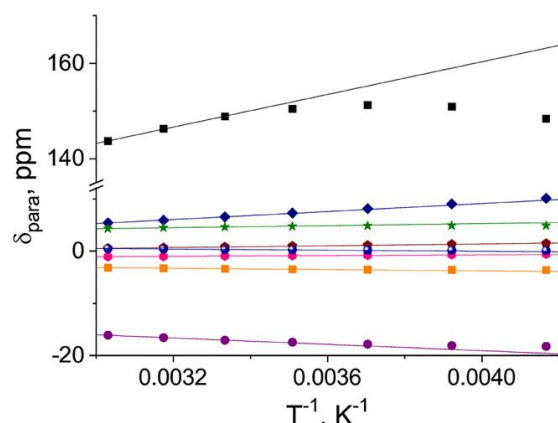


Рис. 12. Температурная зависимость химических сдвигов в спектрах ^1H ЯМР комплекса $[\text{Co}(\text{L}^1\text{OAc})(\text{tBu-tpy})](\text{BF}_4)_2$ в ацетонитриле. Линии соответствуют аппроксимации в диапазоне 300 – 330 К.

Возникновение в данных комплексах кобальта(II) с 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридином L^1OAc спинового перехода может быть объяснено влиянием электроноакцепторной ацетильной группы в пятом положении пиразолильного кольца, что согласуется с обнаруженной нами корреляцией (Рис. 9) 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 23).

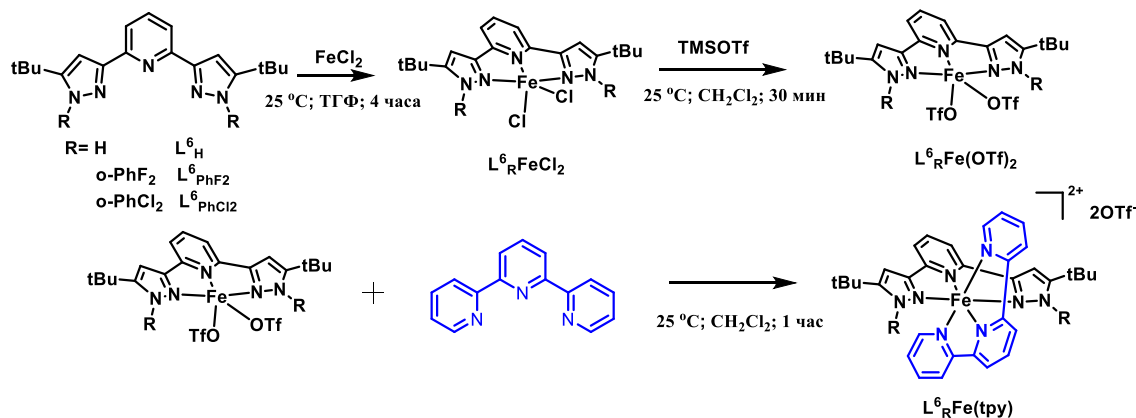


Схема 23.

Предложенный подход нами протестирован на примере серии 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинов (L^6R), содержащих различные заместители в первом положении пиразолильного кольца, которые оказывают разное влияние на спиновое состояние иона металла, стабилизируя его в ВС состоянии, так и 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 $Fe(L^6H)Cl_2$ 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 $[Fe(L^6H)(tpy)](OTf)_2$ и $[Fe(L^6PhF_2)(tpy)](OTf)_2$ (Рис. 13) 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 $[Fe(L^6PhCl_2)(tpy)](OTf)_2$ для однозначного установления его структуры. Состав и строение данного комплекса, однако, подтверждали данные спектроскопии ЯМР. Последняя также использовалась для измерения магнитной восприимчивости всех трех комплексов при помощи метода Эванса (Рис. 14), который можно было применять ввиду того, что предложенный подход позволил получить указанные комплексы в чистом виде. При этом измерения для $[Fe(L^6PhF_2)(tpy)](OTf)_2$ и $[Fe(L^6PhCl_2)(tpy)](OTf)_2$ проводились в ацетонитриле- d_3 , а для $[Fe(L^6H)(tpy)](OTf)_2$ – 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^6H и его способности вступать в конкурирующую координацию с такими растворителями.

В результате такого измерения оказалось, что комплексы $[Fe(L^6PhF_2)(tpy)](OTf)_2$ и $[Fe(L^6PhCl_2)(tpy)](OTf)_2$ претерпевают спиновый переход, как следует из понижения величины χT от характерных для ВС иона железа(II) значений ~ 3.5 см³ моль⁻¹ К до ~ 1.5 – 3 см³ моль⁻¹ 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 $[Fe(L^6H)(tpy)](OTf)_2$ является НС на всем диапазоне температур. Отличие магнитной восприимчивости раствора от нуля, характерного для иона железа(II) в диамагнитном НС

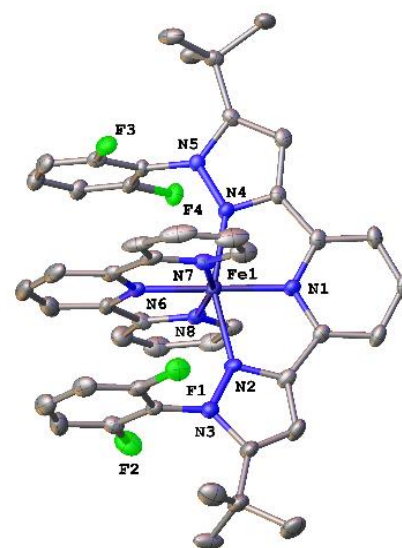


Рис. 13. Общий вид катиона $[Fe(L^6PhF_2)(tpy)]^{2+}$.

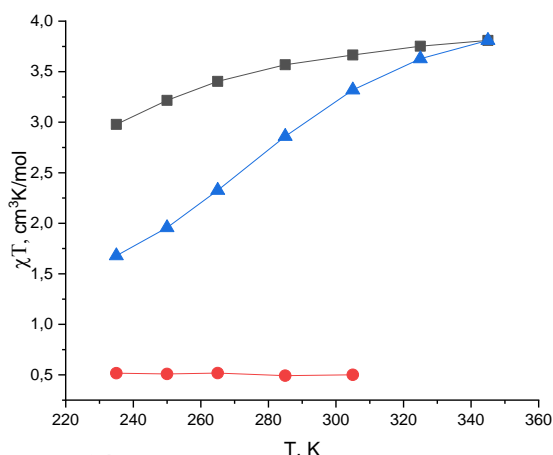


Рис. 14. Магнитная восприимчивость растворов $[Fe(L^6PhF_2)(tpy)](OTf)_2$ и $[Fe(L^6PhCl_2)(tpy)](OTf)_2$ в ацетонитриле- d_3 и $[Fe(L^6H)(tpy)](OTf)_2$ в $CDCl_3$ согласно

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 HS 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.

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.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. А.А. Павлов, **И.А. Никовский**, А.В. Полежаев, Д.Ю. Алешин, Е.К. Мельникова, Я.А. Панкратова, Ю.В. Нелюбина. Спиновое состояние 2,6-ди(5-амино-1Н-пиразол-3-ил)пиридиновых комплексов железа(II) и кобальта(II) в растворе и кристалле // *Коорд. Хим.* – **2019**. – Т.45. – № 6. – С. 341-349.
2. A.A. Pavlov, D.Y. Aleshin, **I.A. Nikovskiy**, A.V. Polezhaev, N.N. Efimov, A.A. Korlyukov, V.V. Novikov, Yu.V. Nelyubina. New Spin - Crossover Complexes of Substituted 2,6 - Bis(pyrazol - 3 - yl)pyridines // *Eur. J. Inorg. Chem.* – **2019**. – V. 2019. – №. 23. – P. 2819-2829.
3. **I. Nikovskiy**, A. Polezhaev, V. Novikov, D. Aleshin, A. Pavlov, E. Saffiulina, R. Aysin, L. Nodaraki, T. Floriana, Yu. Nelyubina. Towards molecular design of spin - crossover complexes of 2,6 - bis(pyrazol - 3 - yl)pyridines // *Chem. Eur. J.* – **2020**. – V. 26. – №. 25. – P. 5629-5638.
4. Y. Pankratova, D. Aleshin, **I. Nikovskiy**, V. Novikov, Yu. Nelyubina. In Situ NMR Search for Spin-Crossover in Heteroleptic Cobalt(II) Complexes // *Inorg. Chem.* – **2020**. – V.59. – №.11. – P. 7700–7709.
5. **И.А. Никовский**, А.В. Полежаев, Д.Ю. Алешин, Е.К. Мельникова, П.В. Дороватовский, Ю.В. Нелюбина. Комплексы железа(II) и кобальта(II) с 2,6-бис(1,4-дифенил-5-гидрокси-1Н-пиразол-3-ил)пиридином: синтез, структура и спиновое состояние // *Коорд. Хим.* – **2020**. – Т. 46. – №. 5. – С. 280-289.
6. Е.К. Melnikova, D.Y. Aleshin, **I.A. Nikovskiy**, G.L. Denisov, Yu.V. Nelyubina. Spin State Behavior of A Spin-Crossover Iron(II) Complex with N, N'-Disubstituted 2,6-bis(pyrazol-3-yl)pyridine: A Combined Study by X-ray Diffraction and NMR Spectroscopy // *Crystals.* – **2020**. – V. 10. – №. 9. – P. 793.
7. **И.А. Никовский**, А.В. Полежаев, Д.Ю. Алешин, Е.К. Мельникова, Ю.В. Нелюбина. Синтез и спиновое состояние комплекса железа(II) с N,N'-дизамещенным 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридиновым лигандом // *Коорд. Хим.* – **2020**. – Т.46. – №. 6. – С. 357-365.
8. Г.Л. Денисов, **И.А. Никовский**, Т.М. Алиев, А.В. Полежаев, Ю.В. Нелюбина, Спиновое состояние 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинового комплекса кобальта(II) с редокс-активным ферроценильным заместителем // *Коорд. Хим.* – **2021**, Т.47. – №.7. – С. 480-487.

Тезисы докладов:

1. **И.А. Никовский**, Э.С. Сафиуллина, А.А. Павлов, Д.Ю. Алешин. Спин-переходные комплексы на основе бис(пиразол-3-ил)пиридина // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2019» 8-12 апреля 2019., Россия, Москва. Тезисы докладов, С. 464.
2. **И.А. Никовский**, А.В. Полежаев, Д.Ю. Алешин, Ю.В. Нелюбина. Молекулярный дизайн комплексов переходных металлов с температурно-индуцированным спиновым переходом на основе замещенных бис(пиразол-3-ил)пиридинов // Открытый конкурс-конференция научно-исследовательских работ по химии элементоорганических соединений и полимеров «ИНЭОС OPEN CUP» 17- 20 мая 2021., Россия, Москва Тезисы докладов, С. 136-139.
3. D.Y. Aleshin, Y.V. Nelyubina, **I.A. Nikovskiy**, A.V. Polezhaev, N.N. Efimov, A.A. Pavlov. Spin state of 2,6-di(pyrazol-3-yl)pyridine complexes of iron(II) and cobalt(II) in solution by paramagnetic NMR method. // 16-th International School-Conference Spinus-2019 "Magnetic resonance and its applications" 31 march – 5 april 2019, Russia, St. Petersburg. Book of Abstracts, P. 127-129.