

УДК 541.6;541.49;54.057;544.176

ТЕМПЛАТНЫЙ СИНТЕЗ КОМПЛЕКСА ЖЕЛЕЗА(III) С ЛИГАНДАМИ НА ОСНОВЕ АЦИЛПИРАЗОЛОНПИРИДИНОВ

© 2024 г. Д. Д. Струнин^{1, 2}, И. А. Никовский^{1, *}, А. А. Даньшина^{1, 3}, Ю. В. Нелюбина¹

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

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

³Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Московская область, Россия

*e-mail: igornikovskiy@mail.ru

Поступила в редакцию 07.12.2023 г.

После доработки 28.01.2024 г.

Принята к публикации 29.01.24 г.

При взаимодействии нового бидентатного лиганда, 1-(5-гидрокси-1-метил-3-(пиридин-2-ил)-1H-пиразол-4-ил)этан-1-она (L), с хлоридом железа(III) получен мооядерный комплекс железа(III) FeL_2Cl_3 , охарактеризованный при помощи рентгеноструктурного анализа (CIF file CCDC № 2309481). Благодаря наличию внутримолекулярной водородной связи между протонированной пиридинной и ацетильной группами в лиганде L, существующем в кристалле в виде цвиттер-иона, удалось получить редкий пример комплекса железа, в котором координация β -дикетонатного фрагмента происходит по η^1 -типу. Подобный способ координации при возможности более выгодной η^2 -координации открывает новые возможности для конструирования гетерополиядерных соединений различного строения для создания молекулярных устройств хранения и обработки информации.

Ключевые слова: пиразолилпиридины, комплексы железа, рентгеноструктурный анализ, полиядерные комплексы, оксо- и нитрофильные ионы

DOI: 10.31857/S0132344X24070028, EDN: MUQKDT

Разработка новых технологических решений, направленных на повышение производительности вычислительной техники, является одной из важнейших задач современной микроэлектроники [1]. Хотя многие устройства для хранения и обработки информации построены из неорганических материалов [2, 3], в последнее время интерес исследователей все больше смещается к молекулярным соединениям, способным к внутримолекулярному переносу электрона, благодаря простоте их химической модификации и разнообразию свойств [4, 5]. Среди таких соединений — комплексы металлов с органическими полифункциональными лигандами, которые могут координировать второй ион металла, тем самым обеспечивая возможность внутримолекулярного переноса электрона в комплексе [4, 5]. Наличие или отсутствие такого переноса позволяет использовать данные комплексы в устройствах молекулярной спинтроники для хранения и обработки (в качестве спиновых кубитов) информации [6, 7].

Соответствующие комплексы, как правило, синтезируют при помощи темплатного метода самосборки как наиболее эффективного способа получения полигетероядерных соединений [8], однако заранее предугадать их структурные особенности (геометрию, количество ядер и их тип) и тем более свойства не всегда возможно [9]. Для их селективного синтеза иногда используют лиганды типа "two-face" (схема 1) [10–13]. Наличие у них двух и более центров координации, способных селективно связывать разные типы ионов *d*- и *f*-металлов, позволяет создавать гетерополиядерные комплексы, которые имеют заранее заданное строение.

В качестве таких лигандов могут выступать замещенные ацилпиразолонпиридины [14], карбеноимидаты [12] и дифосфин-дитиокарбаматы [15], содержащие разные по своей природе центры координации (например, нитрофильный и оксофильный). Структурная близость и различающаяся жесткость/мягкость двух хелатирующих фрагментов по отношению к различным

ионам переходных металлов позволяет селективно получать мооядерные комплексы — прекурсоры для гетерополиядерных комплексов [13].

К настоящему моменту уже получено достаточно много комплексов с пиридилпиразолонами, в которых ион металла координирует либо оксофильный (β -дикетонатный), либо нитрофильный (пиридинпиразольный) фрагмент (схема 2). Однако в литературе до сих пор отсутствуют общие рекомендации по химической модификации таких лигандов и условиям синтеза соответствующих комплексов с ионами переходных металлов [16–18] для управления типом реализуемой в них координации. Например, введение пиридинового заместителя в первое положение пиразольного кольца меняет тип координации сульфата ванадила с оксофильного на нитрофильное (схема 2) [18].

Известно, что ацилпиразолоны реагируют с солями железа(II/III) с η^2 -координацией β -дикетонатного фрагмента [19]. Мы предположили, что введение пиридинового заместителя в ацилпиразолоновый лиганд при его комплексообразовании с хлоридом железа(III) в отсутствие основания сделает возможным координацию к атому азота даже такого иона переходного металла, как железо(III), который преимущественно связывается с кислород-содержащими лигандами. Предложенный дизайн ацилпиразолонового лиганда позволил нам получить первый пример комплекса железа(III) FeL_2Cl_3 (I), в котором такой лиганд — 1-(5-гидрокси-1-метил-3-(пиридин-2-ил)-1H-пиразол-4-ил)этан-1-он (L) — координирован ионом металла к β -дикетонатному фрагменту по редко встречаемому η^1 -типу (схема 3).

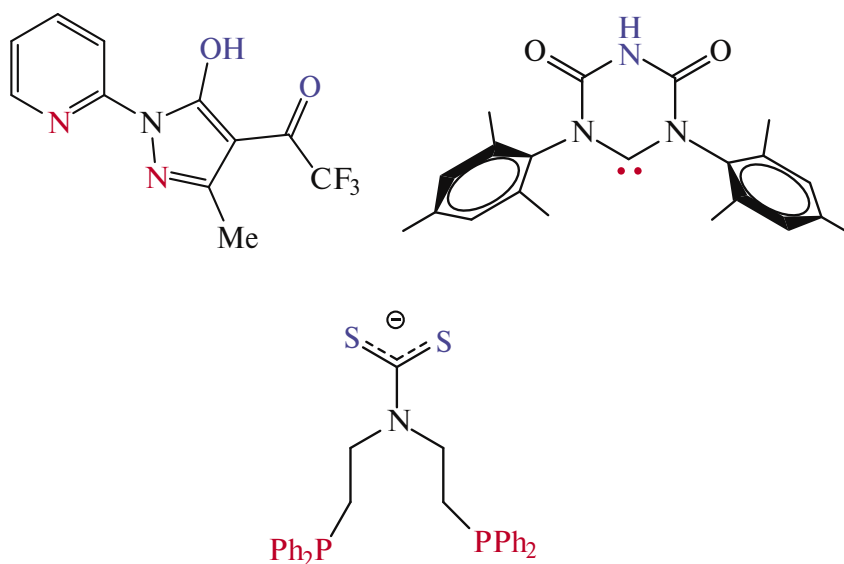


Схема 1.

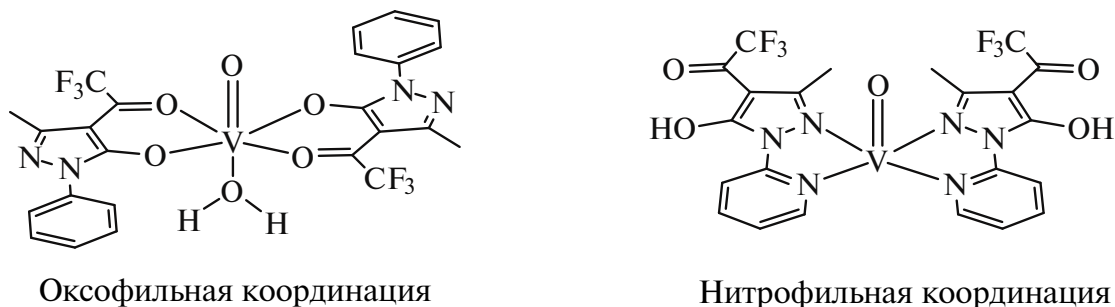


Схема 2.

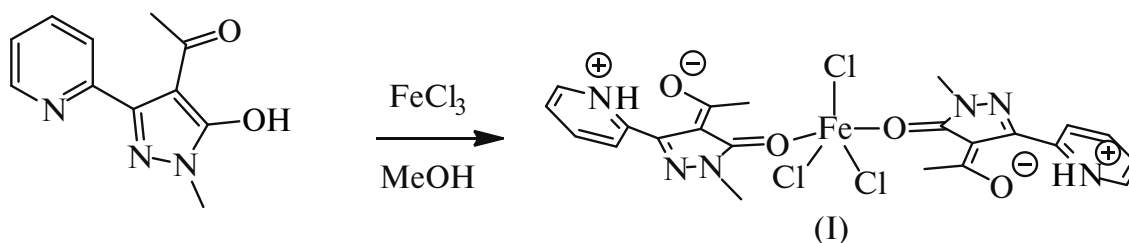


Схема 3.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции, связанные с синтезом лиганда L и его комплекса, выполняли на воздухе с использованием коммерчески доступных органических растворителей. Тетрагидрофуран очищали перегонкой над натрием с бензофеноном или гидридом кальция. Анализ на углерод, азот и водород проводили на микроанализаторе Carlo Erba, модель 1106, а спектры ЯМР регистрировали на спектрометре Varian INOVA 400 (частота 400.1 МГц для ^1H и 100.6 МГц для ^{13}C) при температуре 25°C.

Синтез этилового эфира пиколиновой кислоты.

Концентрированную серную кислоту (10 мл) добавляли в раствор пиколиновой кислоты (20 г, 16.2 ммоль) в этаноле (400 мл) при перемешивании. Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником при 85°C (масляная баня) в течение 8 ч. Полученную смесь упаривали на роторном испарителе, добавляли 50 мл дистиллированной воды и нейтрализовывали при помощи Na_2CO_3 до нейтральной среды. Водный раствор трижды экстрагировали хлористым метиленом (20 мл). Экстракт упаривали на роторном испарителе, а полученный светло-желтый раствор очищали перегонкой. Полученный продукт представлял собой прозрачную жидкость. Выход 14.3 г (58%).

ЯМР ^1H (CDCl_3 ; 400 МГц; δ , м.д.): 8.69 (д.д., $^3J_{\text{H,H}} = 4.7$ Гц, $^4J_{\text{H,H}} = 1.2$ Гц, 1H, 6-Рy), 8.07 (д., $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Гц, 1H, 3-Рy), 7.77 (т.д., $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$, $^4J_{\text{H,H}} = 1.2$ Гц, 1H, 4-Рy), 7.40 д.д., $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$, $^3J_{\text{H,H}} = 4.7$, 1H, 5-Рy), 4.41 (кв., $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Гц, 2H, CH_2), 1.37 (т., $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Гц, 3H, CH_3). ЯМР ^{13}C (CDCl_3 ; 101 МГц; δ , м.д.) 165.18, 149.79, 148.15, 136.97, 126.81, 125.05, 61.91, 14.28.

Синтез этил-3-оксо-3-(пиридин-2-ил)пропаноата. Трет-бутилат калия (7.4 г, 66 ммоль) добавляли в раствор этилового эфира пиколиновой кислоты (5.0 г, 33.1 ммоль) в тетрагидрофуране

(ТГФ) (100 мл) при перемешивании, куда медленно по каплям добавляли этилацетат (6.5 мл, 66 ммоль). Реакционную смесь выдерживали при комнатной температуре в течение 3 ч. Полученную смесь упаривали на роторном испарителе, добавляли 30 мл дистиллированной воды и нейтрализовывали при помощи HCl до нейтральной среды. Водный раствор трижды экстрагировали хлористым метиленом (20 мл), добавляли MgSO_4 , чтобы удалить следы влаги, а затем осторожно декантировали и упаривали на роторном испарителе. Полученный в виде желтого масла продукт сушили в вакууме и использовали без дальнейшей очистки. Выход 4.1 г (64%).

ЯМР ^1H (CDCl_3 ; 400 МГц; δ , м.д.) 8.59 (д., $^3J_{\text{H,H}} = 4.8$ Гц, 1H, 6-Рy), 7.99 (д., $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Гц, 1H, 3-Рy), 7.80 (т., $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Гц, 1H, 4-Рy), 7.42 (д.д., $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Гц, $^3J_{\text{H,H}} = 4.8$ Гц, 1H, 5-Рy), 4.13 (кв., $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Гц, 2H, OCH_2), 3.38 (с., 2H, CH_2), 1.17 (т., $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Гц, 3H, CH_3). ЯМР ^{13}C (CDCl_3 ; 101 МГц; δ , м.д.) 194.57, 148.97, 136.98, 127.54, 121.98, 61.28, 50.03, 44.76, 30.07, 13.99.

Синтез 1-метил-5-(пиридин-2-ил)-1H-пирозол-3-ола. Карбонат калия (1.66 г, 12.0 ммоль) добавляли в раствор этил-3-оксо-3-(пиридин-2-ил)пропаноата (2.1 г, 10.9 ммоль) в этаноле (100 мл) при перемешивании, куда затем добавляли сульфат метилгидразиния (0.986 г, 12.0 ммоль). Реакционную смесь выдерживали при комнатной температуре в течение 12 ч. Раствор отделяли от осадка, промывали небольшим количеством этанола и упаривали на роторном испарителе. Полученный сухой остаток промывали небольшим количеством ацетона и высушивали в вакууме. Выход 1.56 г (82%).

Найдено, %: C 61.59; H 5.10; N 24.10
Для $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{O}$
вычислено, %: C 61.70; H 5.19; N 23.99.

ЯМР ^1H (CDCl_3 ; 400 МГц; δ , м.д.) 14.35 (с., 1H, OH), 8.64 (д., $^3J_{\text{H,H}} = 5.1$ Гц, 1H, 6-Рy), 8.07 (д., $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Гц, 1H, 3-Рy), 7.91 (т., $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Гц, 1H,

4-Рy), 7.55 (д.д., $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Гц, $^3J_{\text{H,H}} = 5.1$ Гц, 1H, 5-Рy), 3.67 (с., 1H), 3.61 (с., 3H, CH₃). ЯМР ^{13}C (CDCl₃; 101 МГц; δ , м.д.) 153.22, 146.34, 144.20, 138.65, 123.26, 122.48, 97.66, 33.72, 16.78.

Синтез 1-метил-5-(пиридин-2-ил)-1H-пиразол-3-ил ацетата. В раствор 1-метил-5-(пиридин-2-ил)-1H-пиразол-3-ола в ТГФ (100 мл) добавляли триэтиламин (1.923 мл, 13.8 ммоль) и перемешивали в течение 5 мин. Затем к полученному раствору добавляли ацетилхлорид (0.6 мл, 5.06 ммоль), после чего реакционную смесь выдерживали при комнатной температуре еще в течение 30 минут. В процессе реакции выпадал белый осадок, который отделяли от раствора с использованием фильтра Шотта, упаривали и сушили в вакууме. Выход. 1.15 г (90%).

ЯМР ^1H (CDCl₃; 300 МГц; δ , м.д.) 8.55 (д.д., $^3J_{\text{H,H}} = 4.7$ Гц, $^4J_{\text{H,H}} = 1.5$ Гц, 1H, 6-Рy), 7.84 (д., $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Гц, 1H, 3-Рy), 7.65 (т.д., $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Гц, $^4J_{\text{H,H}} = 1.5$ Гц, 1H, 4-Рy), 7.15 (д.д., $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$, 4.7, 1H, 5-Рy), 4.52 (с., 1H), 3.63 (с., 3H, NCH₃), 1.94 (с., 3H, C(O)CH₃).

Синтез 1-(5-гидрокси-1-метил-3-(пиридин-2-ил)-1H-пиразол-4-ил)этан-1-она (L). В раствор 1-метил-5-(пиридин-2-ил)-1H-пиразол-3-ил ацетата (1.15 г, 4.11 ммоль) в хлористом метиле (100 мл) добавляли хлорид титана(IV) (2 мл, 18.6 ммоль) при перемешивании. Реакционную смесь выдерживали при комнатной температуре в течение 12 ч. По окончании реакции к раствору добавляли дистиллированную воду при перемешивании и его выдерживали до изменения красной окраски раствора на желтую. Полученную эмульсию трижды экстрагировали хлористым метилом (20 мл), который затем упаривали на ротонном испарителе. Полученный желтый порошок высушивали в вакууме. Выход 0.69 г (60%).

Найдено, %: C 60.91; H 5.25; N 19.48

Для C₁₁H₁₁N₃O₂

вычислено, %: C 60.82; H 5.11; N 19.35.

ЯМР ^1H (CDCl₃; 300 МГц; δ , м.д.) 8.40–8.29 (м., 2H, 6-Рy, 3-Рy), 7.99 (т., $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Гц, 1H, 4-Рy), 7.42 (д., $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Гц, 1H, 5-Рy), 3.52 (с., 3H, NCH₃), 2.69 (с., 3H, C(O)CH₃). ЯМР ^{13}C (CDCl₃; 101 МГц; δ , м.д.) 187.34, 166.77 149.60, 141.64, 140.59, 123.43, 121.52, 102.17, 31.93, 22.50.

Синтез FeL₂Cl₃ (I). В круглодонной колбе объемом 25 мл готовили раствор 1-метил-5-(пиридин-2-ил)-1H-пиразол-3-ил ацетата (100 мг, 0.46 ммоль) в 10 мл метанола, в который добав-

ляли хлорид железа(III) (37 мг, 0.00023 моль) и перемешивали при комнатной температуре 4 ч. К полученному раствору медленно добавляли диэтиловый эфир для образования границы раздела фаз метанол-диэтиловый эфир. Затем его выдерживали в течение 3 дней при комнатной температуре до появления темно-красных кристаллов целевого комплекса железа(III). Выход 92 мг (67%).

Найдено, %: C 44.47; H 3.77; N 14.22.

Для C₂₂H₂₂N₆O₄Cl₃Fe

вычислено, %: C 44.29; H 3.72; N 14.09

РСА монокристаллов комплекса I проведен на дифрактометре Bruker Quest D8 (MoK α -излучение, графитовый монохроматор, ω -сканирование) при 100 К. Структура расшифрована с использованием программы ShelXT [20] и уточнена в полноматричном МНК с помощью программы Olex2 [21] в анизотропном приближении по F^2_{hkl} . Атомы водорода NH-группы локализованы в разностном Фурье-синтезе, положения остальных атомов водорода рассчитаны геометрически, и все они уточнены в изотропном приближении по модели наездника. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения представлены в табл. 1.

Структурные параметры для комплекса I депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2309481; <http://www.ccdc.cam.ac.uk/>).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Предшественник лиганда L 1-метил-3-(пиридин-2-ил)-1H-пиразол-5-ол получали в ходе пятистадийного синтеза из пиколиновой кислоты. Первые три стадии включали этерификацию пиколиновой кислоты этанолом в кислой среде, конденсацию Кляйзена между получившимся этилпиколинатом и этилацетатом под действием *трет*-бутилата калия в ТГФ и конденсацию образующегося дикетона и сульфата метилгидразина с последующей циклизацией в одну стадию в этаноле в присутствии карбоната калия (схема 4) с образованием пирозолилпиридина.

В присутствии гидроксида кальция или триэтиламина последующее С-ацилирование пирозолилпиридина неожиданно [22] привело к образованию смеси продуктов С- и О-ацилирования или селективного О-ацилирования соответственно. Это может быть связано с хелати-

Таблица 1. Кристаллографические данные и параметры уточнения для FeL_2Cl_3

Параметр	Значение
Брутто формула	$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{O}_4\text{Cl}_3\text{Fe}$
M	597.72
T , К	100
Кристаллическая система	Моноклинная
Пр. группа	$P2/c$
Z	2
a , Å	11.4449(6)
b , Å	8.2541(4)
c , Å	13.3040(7)
α , град	90
β , град	105.245(3)
γ , град	90
V , Å ³	1212.57(11)
ρ (выч.), г см ⁻³	1.637
μ , см ⁻¹	9.99
$F(000)$	611
$2\theta_{\text{max}}$, град	56
Число измеренных отражений	13826
Число независимых отражений	2878
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	2245
Количество уточняемых параметров	207
R_1	0.0503
wR_2	0.1266
GOOF	1.081
Остаточная электронная плотность (min/max), e Å ⁻³	-0.624/0.908

рующей способностью пиридинового кольца, из-за которой координация иона кальция(II) происходит по нитрофильному, а не оксофильному, положению, тем самым промотируя О-ацилирование.

Для получения продуктов С-ацилирования соответствующую реакцию проводили в две последовательные стадии: взаимодействием с ацетилхлоридом в присутствии триэтиламина и последующей перегруппировкой про-

дукта под действием хлорида титана(IV) (перегруппировка Фриса [23], схема 5). Целевой лиганд **L** находится в β -дикетонатной форме, так как в спектре ЯМР ^1H отсутствует сигнал ОН-группы, и содержит два различных положения связывания (нитрофильный и оксофильный), что может быть использовано для селективного получения гетеро- и биметаллических комплексов при координации таких ионов переходных металлов, как железо(II/III), кобальт(II) или марганец(II) к оксофиль-

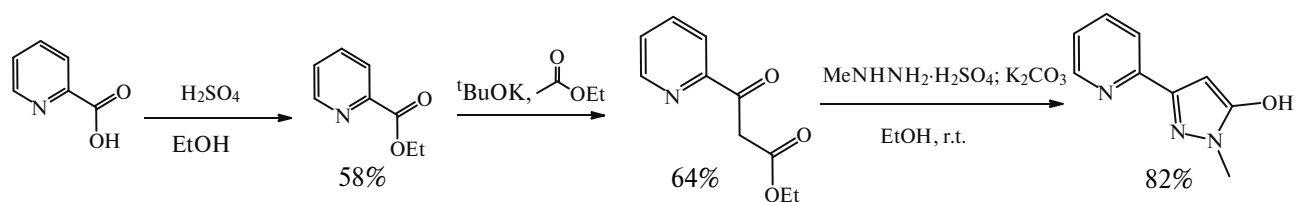


Схема 4.

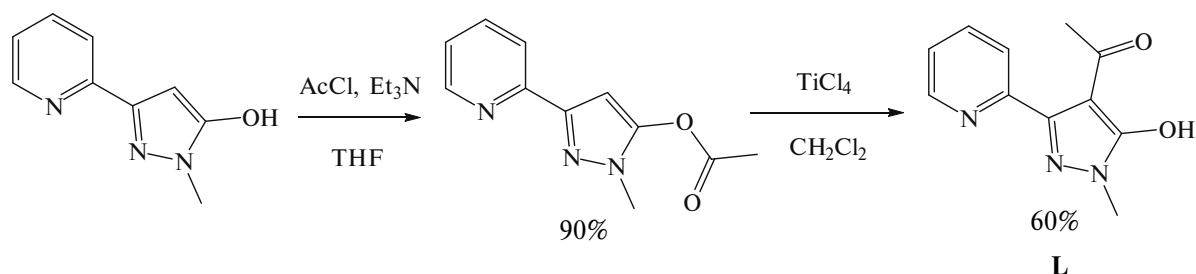


Схема 5.

ному, а никеля(II) и меди(II) — к нитрофильному положению.

Для предположительной координации оксофильного иона металла по нитрофильному положению лиганда L нами выбран ион железа(III), занимающий промежуточное положение по своей оксофильности [24]. Для этого лиганд вводили в реакцию с хлоридом железа(III) в соотношении 2 : 1 в метаноле (схема 2). Согласно данным рентгеноструктурного анализа (рис. 1, табл. 2), продуктом такой реакции оказался комплекс железа(III) состава FeL_2Cl_3 , в котором ион железа(III) в высокоспиновом состоянии [25] координировал три хлорид-аниона ($\text{Fe}-\text{Cl}$ 2.2277(15)–2.3041(9) Å) и два симметрически-эквивалентных лиганда L, причем в координации участвовала лишь одна карбонильная группа β -дикетонатного фрагмента ($\text{Fe}(1)-\text{O}(1)$ 1.979(3) Å). Длины связей $\text{C}-\text{O}$ (1.274(4) и 1.258(5) Å) заметно превышали значения, характерные для двой-

ной связи $\text{C}=\text{O}$ (1.24 Å [26]). Кроме того, связь $\text{C}-\text{C}$ между пиразольным кольцом и ацетильной группой (1.431(4) Å) принимала промежуточное значение между одинарной и двойной связью (1.54 и 1.34 Å [27]), что связано с таутомерным распределением отрицательного заряда по β -дикетонатному фрагменту. Положительный заряд в лиганде, который представлял собой цвиттер-ион, локализован на протонированном пиридиальном фрагменте, который образовывал прочную внутримолекулярную водородную связь ($\text{N}\cdots\text{O}$ 2.573(4) Å, NHO 162.56(18)°) с карбонильной группой ацетильного заместителя лиганда L. Последняя, по-видимому, дополнительно стабилизировала его плоскую (в пределах 0.05 Å для неводородных атомов) конформацию. Так, угол между плоскостями пиразольного и пиридинового колец составлял всего 0.51(13)°.

Координационное окружение иона железа(III) в комплексе I имело форму искаженного октаэдра с одной вакантной вершиной, о чем свидетельствовали так называемые «меры симметрии» [28]. Чем значения этих «мер» меньше, тем лучше форма полиэдра описывается соответствующим многогранником, таким как идеальный октаэдр с одной вакантной вершиной ($v\text{OC}-5$) (табл. 2). Для иона железа(III) величина «меры симметрии» $S(v\text{OC}-5)$, оцененная на основе рентгенодифракционных данных при помощи программы Shape 2.1 [28], составила всего 2.496. Для сравнения: «мера симметрии», характеризующая отклонение формы его полиэдра от еще одного идеального многогранника с пятью вершинами — сферической квадратной пирамиды (SPY-5) — принимала более высокое значение, равное 4.168.

Отметим, что изменение стехиометрии реакции комплексообразования не приводило к другим продуктам, отличным от комплекса I. Таким образом, с помощью предложенного нами дизайна ацилпиразолонового лиганда L, содержащего пиридиальную группу в третьем положе-

Таблица 2. Основные геометрические параметры для комплекса FeL_2Cl_3 по данным PCA при $T = 100 \text{ K}$ *

Параметр	FeL_2Cl_3
$\text{Fe}-\text{O}(1)$, Å	1.979(3)
$\text{Fe}-\text{Cl}(1)$, Å	2.2277(15)
$\text{Fe}-\text{Cl}(2)$, Å	2.3041(9)
$S(\text{PP}-5)$	24.548
$S(v\text{OC}-5)$	2.496
$S(\text{TBPY}-5)$	8.895
$S(\text{SPY}-5)$	4.168
$S(\text{JTBPY}-5)$	8.330

* Значения приведены только для мажорной компоненты разупорядоченности с заселенностью >97%. Параметры $S(\text{PP}-5)$, $S(v\text{OC}-5)$, $S(\text{TBPY}-5)$, $S(\text{SPY}-5)$ и $S(\text{JTBPY}-5)$ описывают отклонение формы полиэдра иона металла от идеальных многогранников с пятью вершинами: пятиугольника (PP-5), октаэдра с одной вакантной вершиной ($v\text{OC}-5$), тригональной бипирамиды (TBPY-5), сферической квадратной пирамиды (SPY-5) и тригональной бипирамиды Джонсона (JTBPY-5) соответственно.

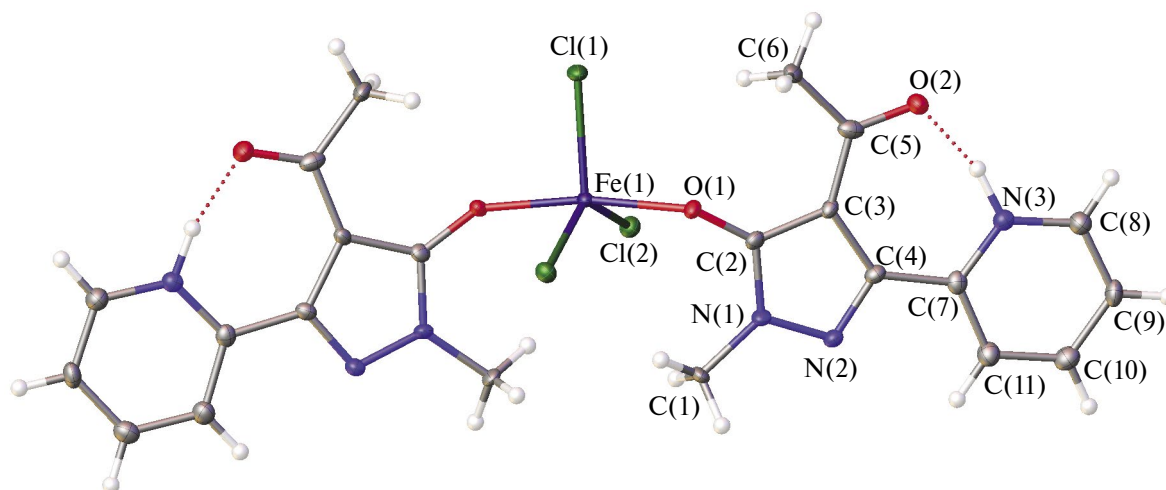


Рис. 1. Общий вид комплекса FeL_2Cl_3 в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний ($p = 50\%$). Комплекс в кристалле занимает частное положение — ось второго порядка, проходящую через ион железа(III) и координированный к нему хлорид-анион Cl(1). Минорная компонента разупорядоченности с заселенностью $<3\%$ не показана, а нумерация приведена только для симметрически-независимых атомов.

нии пиразольного кольца, нами получен первый комплекс железа(III), в котором такой лиганд координирует ион металла только одной карбонильной группой β -дикетонатного фрагмента. Комплексообразование протекало с образованием прочной внутримолекулярной водородной связи между второй такой карбонильной группой и протонированным пиридилным фрагментом в лиганде. Наличие этой связи, по-видимому, и определяет природу продукта реакции, так как оставляет доступным для координации только один атом кислорода β -дикетонатного фрагмента, в результате чего получается комплекс с координацией иона железа(III) только по редко встречающемуся [29] η^1 -типу вместо традиционной η^2 -координации. Образованию комплекса I с таким типом координации также способствует выбор в качестве противоиона координирующего хлорид-аниона, который дотраивает координационную сферу иона металла до искаженного октаэдра с одной вакантной вершиной.

Несмотря на ранее описанные комплексы ванадила с пиридилпиразолонами [18], пиридилный заместитель в ацилпиразолоновом лиганде не смог промотировать нитрофильную координацию ионов железа(III). Однако его введение в положение 3 пиразольного кольца позволяет реализовывать линейную геометрию связывания полидентатных лигандов, что может быть использовано для получения (путем координации свободного нитрофильного положения) гетерополиядерных комплексов различного строения для создания молекулярных устройств хранения и обработки информации. Это, однако, предва-

рительно потребует разрушения внутримолекулярной водородной связи в комплексе FeL_2Cl_3 , что можно предположительно реализовать под действием некоординирующих оснований, например 1,8-дiazобисцикло(5,4,0)ундецен-7-ена.

Авторы сообщают, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Рентгенодифракционные исследования проведены с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Госзадание № 075-03-2023-642).

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-43-04437).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sato O. // Nat. Chem. 2016. V. 8. P. 644. <https://doi.org/10.1038/nchem.2547>
2. Sun Y., Rogers J. A. // Adv. Mat. 2007. V. 19. № 15. P. 1987. <https://doi.org/10.1002/adma.200602223>
3. Mitzi D.B., Chondroudis K., Kagan C.R. // IBM J. Res. Dev. 2001. V. 45. № 1. P. 29. <https://doi.org/10.1147/rd.451.0029>
4. Evangelio E., Ruiz-Molina D. // J. Eur. Inorg. Chem. 2005. V. 2005. № 15. P. 2957.

- <https://doi.org/10.1002/ejic.200500323>
5. Tezgerevska T., Rousset E., Gable R.W. et al. // Dalton Trans. 2019. V. 48. № 31. P. 11674.
<https://doi.org/10.1039/C9DT02372K>
 6. Calzolari A., Chen Y., Lewis G.F. et al. // J. Phys. Chem. B. 2012. V. 116. P. 13141.
<https://doi.org/10.1021/jp3099895>
 7. Senthil Kumar K., Ruben M. // Coord. Chem. Rev. 2017. V. 346. № 1. P. 176.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.03.024>
 8. Hogue R.W., Singh S., Brooker S. // Chem. Soc. Rev. 2018. V. 47. № 19. P. 7303.
<https://doi.org/10.1039/C7CS00835J>
 9. Vieru V., Pasatoiu T.D., Ungur L. et al. // Inorg. Chem. 2016. V. 55. № 19. P. 12158.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b01669>
 10. Yamaguchi T., Sunatsuki Y., Ishida H., et al. // Inorg. Chem. 2008. V. 47. № 13. P. 5736.
<https://doi.org/10.1021/ic8000575>
 11. Bala S., Bishwas M.S., Pramanik B. et al. // Inorg. Chem. 2015. V. 54. № 17. P. 8197.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b00334>
 12. Vujkovic N., César V., Lugan N., et al. // Chem. — Eur. J. 2011. V. 17. № 47. P. 13151.
<https://doi.org/10.1002/chem.201102767>
 13. Cingolani A., Marchetti F., Pettinari C. et al. // Polyhedron 2006. V. 25. № 1. P. 124.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2005.07.020>
 14. Bochkarev L.N., Bariniva Y.P., Ilicheva A.I. et al. // Inorganica Chim. Acta 2015. V. 425. № 30. P. 189.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2014.10.014>
 15. Sherwood R., Gonzalez de Rivera F., Wan, J. H. et al. Inorg. Chem. 2015. V. 54. № 9. P. 4222.
<https://doi.org/10.1021/ic5028527>
 16. Pettinari C., Caruso F., Zaffaroni N. // J. Inorg. Biochem. 2006. V. 100. № 1. P. 58.
<https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2005.10.002>
 17. Marchetti F., Pettinari R., Pettinari C. // Coord. Chem. Rev. 2015. V. 303. № 1. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.05.003>
 18. Marchetti F., Pettinari C., Di Nicola C. // Appl. Catal. Gen. 2010. V. 378. № 2. P. 211.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.02.022>
 19. Hasanazadeh Esfahani M., Behzad M., Dusek M. et al. // Inorganica Chim. Acta 2020. V. 508. № 1. P. 119637.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2020.119637>
 20. Li Y., Guo J., Liu A. // RSC Adv. 2017. V. 7. № 16. P. 9847.
<https://doi.org/10.1039/C6RA27937F>
 21. O'Brien, D.F., Gates J.W.Jr. // J. Org. Chem. 1966. V. 31. № 5. P. 1538.
<https://doi.org/10.1021/jo01343a054>
 22. Kayode, G.O.; Montemore, M.M. // J. Mater. Chem. A. 2021. V. 9. № 39. P. 22325.
<https://doi.org/10.1039/D1TA06453C>
 23. Halcrow M.A. Spin-Crossover Materials: Properties and Applications. Oxford (UK): Wiley, 2013.
 24. Demaison J., Császár A.G. // J. Mol. Struct. 2012. V. 1023. № 12. P. 7.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2012.01.030>
 25. Lide D.R. // Tetrahedron 1962. V. 17. № 3–4. P. 125.
[https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)99012-X](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)99012-X)
 26. Alvarez, S. // Chem. Rev. 2015. V. 115. № 24. P. 13447.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00537>
 27. Omotowa B.A., Mesubi M.A. // Appl. Organomet. Chem. 1997. V. 11. № 1. P. 1.
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0739\(199701\)11:1<1::AID-AOC518>3.0.CO;2-3](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0739(199701)11:1<1::AID-AOC518>3.0.CO;2-3)

Template Synthesis of the Iron(III) Complex with the Ligands Based on Acylpyrazolonepyridines

D. D. Strunin^{a, b}, I. A. Nikovskii^{a, *}, A. A. Dan'shina^{a, c}, and Yu. V. Nelyubina^a

^a Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

^b Moscow State University, Moscow, Russia

^c Moscow Institute of Physics and Technology (National Research University), Dolgoprudnyi, Moscow oblast, Russia

*e-mail: igornikovskiy@mail.ru

The reaction of new bidentate ligand, 1-(5-hydroxy-1-methyl-3-(pyridin-2-yl)-1H-pyrazol-4-yl)ethan-1-one (L), with iron(III) chloride affords the mononuclear iron(III) complex FeL₂Cl₃, which is characterized by XRD (CIF file CCDC no. 2309481). The intramolecular hydrogen bond between the protonated pyridyl and acetyl groups in ligand L, which exists in the crystal as a zwitterion, provides the formation of rarely met iron complexes in which the β-diketonate fragment coordinates via the η₁ mode. A similar coordination mode along with a possibility of a more favorable η² coordination provides new possibilities for the design of heteropolynuclear compounds of various structures used in the fabrication of molecular devices of data storage and processing.

Keywords: pyrazolylpyridines, iron complexes, XRD, polynuclear complexes, oxophilic and nitrophilic ions

REFERENCES

1. *Sato O.* // Nat. Chem. 2016. V. 8. P. 644.
<https://doi.org/10.1038/nchem.2547>
2. *Sun Y., Rogers J. A.* // Adv. Mat. 2007. V. 19. № 15. P. 1987.
<https://doi.org/10.1002/adma.200602223>
3. *Mitzi D.B., Chondroudis K., Kagan C.R.* // IBM J. Res. Dev. 2001. V. 45. № 1. P. 29.
<https://doi.org/10.1147/rd.451.0029>
4. *Evangelio E., Ruiz-Molina D.* // J. Eur. Inorg. Chem. 2005. V. 2005. № 15. P. 2957.
<https://doi.org/10.1002/ejic.200500323>
5. *Tezgerevska T., Rousset E., Gable R.W. et al.* // Dalton Trans. 2019. V. 48. № 31. P. 11674.
<https://doi.org/10.1039/C9DT02372K>
6. *Calzolari A., Chen Y., Lewis G.F. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2012. V. 116. P. 13141.
<https://doi.org/10.1021/jp3099895>
7. *Senthil Kumar K., Ruben M.* // Coord. Chem. Rev. 2017. V. 346. № 1. P. 176.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.03.024>
8. *Hogue R.W., Singh S., Brooker S.* // Chem. Soc. Rev. 2018. V. 47. № 19. P. 7303.
<https://doi.org/10.1039/C7CS00835J>
9. *Vieru V., Pasatoiu T.D., Ungur L. et al.* // Inorg. Chem. 2016. V. 55. № 19. P. 12158.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b01669>
10. *Yamaguchi T., Sunatsuki Y., Ishida H., et al.* // Inorg. Chem. 2008. V. 47. № 13. P. 5736.
<https://doi.org/10.1021/ic8000575>
11. *Bala S., Bishwas M.S., Pramanik B. et al.* // Inorg. Chem. 2015. V. 54. № 17. P. 8197.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b00334>
12. *Vujkovic N., César V., Lugan N., et al.* // Chem. — Eur. J. 2011. V. 17. № 47. P. 13151.
<https://doi.org/10.1002/chem.201102767>
13. *Cingolani A., Marchetti F., Pettinari C. et al.* // Polyhedron 2006. V. 25. № 1. P. 124.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2005.07.020>
14. *Bochkarev L.N., Bariniva Y.P., Ilicheva A.I. et al.* // Inorganica Chim. Acta 2015. V. 425. № 30. P. 189.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2014.10.014>
15. *Sherwood R., Gonzalez de Rivera F., Wan, J. H. et al.* Inorg. Chem. 2015. V. 54. № 9. P. 4222.
<https://doi.org/10.1021/ic5028527>
16. *Pettinari C., Caruso F., Zaffaroni N.* // J. Inorg. Biochem. 2006. V. 100. № 1. P. 58.
<https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2005.10.002>
17. *Marchetti F., Pettinari R., Pettinari C.* // Coord. Chem. Rev. 2015. V. 303. № 1. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.05.003>
18. *Marchetti F., Pettinari C., Di Nicola C.* // Appl. Catal. Gen. 2010. V. 378. № 2. P. 211.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.02.022>
19. *Hasanzadeh Esfahani M., Behzad M., Dusek M. et al.* // Inorganica Chim. Acta 2020. V. 508. № 1. P. 119637.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2020.119637>
20. *Li Y., Guo J., Liu A.* // RSC Adv. 2017. V. 7. № 16. P. 9847.
<https://doi.org/10.1039/C6RA27937F>
21. *O'Brien, D.F., Gates J.W.Jr.* // J. Org. Chem. 1966. V. 31. № 5. P. 1538.
<https://doi.org/10.1021/jo01343a054>
22. *Kayode, G.O., Montemore, M.M.* // J. Mater. Chem. A. 2021. V. 9. № 39. P. 22325.
<https://doi.org/10.1039/D1TA06453C>
23. *Halcrow M.A.* Spin-Crossover Materials: Properties and Applications. Oxford (UK): Wiley, 2013.
24. *Demaison J., Császár A.G.* // J. Mol. Struct. 2012. V. 1023. № 12. P. 7.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2012.01.030>
25. *Lide D.R.* // Tetrahedron 1962. V. 17. № 3—4. P. 125.
[https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)99012-X](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)99012-X)
26. *Alvarez, S.* // Chem. Rev. 2015. V. 115. № 24. P. 13447.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00537>
27. *Omotowa B.A., Mesubi M.A.* // Appl. Organomet. Chem. 1997. V. 11. № 1. P. 1.
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0739\(199701\)11:1<1::AID-AOC518>3.0.CO;2-3](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0739(199701)11:1<1::AID-AOC518>3.0.CO;2-3)