

УДК 541.6;541.49;54.057;544.176

СПИНОВОЕ СОСТОЯНИЕ КОМПЛЕКСА КОБАЛЬТА(II) С N,N'-ДИЗАМЕЩЕННЫМ 2,6-бис(ПИРАЗОЛ-3-ИЛ)ПИРИДИНОМ

© 2022 г. Е. А. Хакина¹, Г. Л. Денисов¹, И. А. Никовский¹,
А. В. Полежаев^{1,2}, Ю. В. Нелюбина^{1,2,*}

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

²Московский государственный технический университет им. Баумана, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 12.11.2021 г.

После доработки 29.11.2021 г.

Принята к публикации 30.11.2021 г.

При взаимодействии нового N,N'-дизамещенного 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинового лиганда (L) с $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ получен комплекс кобальта(II) $[\text{Co}(\text{L})_2](\text{ClO}_4)_2$ (I), охарактеризованный методами элементного анализа, масс-спектрометрии, спектроскопии ЯМР и рентгеновской дифракции (CIF file CCDC № 2121030). Согласно данным методов Эванса, спектроскопии ЯМР и анализа температурной зависимости спектров ЯМР, позволяющих определять спиновое состояние парамагнитных соединений в растворе, ион кобальта(II) в комплексе I находится в высокоспиновом состоянии и не претерпевает температурно-индуцированного спинового перехода в диапазоне температур 235–345 К.

Ключевые слова: бис(пиразол-3-ил)пиридин, метод Эванса, комплекс кобальта(II), рентгеноструктурный анализ, спиновое состояние, спектроскопия ЯМР

DOI: 10.31857/S0132344X22060020

Некоторые комплексы переходных металлов с $3d^4$ – $3d^7$ электронной конфигурацией [1] могут существовать в двух спиновых состояниях – низкоспиновом (НС) и высокоспиновом (ВС) – и переключаться между ними под действием внешних возмущений, таких как изменение температуры [2], давления [3], приложение магнитного поля [4] или другие физические воздействия [5]. Различия в магнитных, диэлектрических, оптических и других свойствах [6] таких соединений в разных спиновых состояниях лежат в основе их использования для создания устройств сверхплотного хранения информации [7, 8], молекулярных переключателей и других устройств [4]. Чаще всего способность к переключению между НС и ВС состояниями (так называемый спиновый переход) встречается у комплексов железа(II) и кобальта(II) в (псевдо)октаэдрическом окружении азотсодержащих гетероциклических лигандов [1]. Одним из наиболее изученных классов подобных лигандов являются 2,6-ди(пиразол-1-ил)пиридины [9], что связано с простотой их химической модификации и синтетической доступностью [10]. Эти особенности, например, позволили обнаружить четкую зависимость между природой заместителей в различных положениях 2,6-ди(пиразол-1-ил)пиридина и температурой спинового перехода в соответствующих комплексах железа(II) [11].

Отсутствие аналогичной зависимости для изомерных лигандов – 2,6-ди(пиразол-3-ил)пиридинов – обусловлено наличием в первом положении пиразолильного кольца NH-групп, способных образовывать водородные связи с молекулами растворителя и/или противоионами [12]. Появление таких водородных связей вблизи атомов азота, координированных к иону металла, непредсказуемым образом влияет на его спиновое состояние [13]. Однако до недавнего времени все попытки введения заместителей в это положение 2,6-ди(пиразол-3-ил)пиридинов приводили к комплексам металлов, находящимся исключительно в ВС-состоянии [13], что не позволяло осуществлять молекулярный дизайн соединений со спиновыми переходами на основе данного класса N-гетероциклических лигандов по аналогии с изомерными 2,6-ди(пиразол-1-ил)пиридинами.

Недавно мы предложили такой дизайн N-заместителя – *орто*-замещенной арильной группы, который не только не препятствует протеканию спинового перехода в комплексе железа(II) [14] и кобальта(II) [15], но и позволяет управлять его температурой введением заместителей в другие положения 2,6-ди(пиразол-3-ил)пиридинового лиганда [16, 17].

В настоящей работе мы синтезировали новый представитель данного ряда N,N' -дизамещенных лигандов – 2,6-бис(1-(2,6-дихлорофенил)-5-метокси-1*H*-пиразол-3-ил)пиридин (L) – и комплекс кобальта(II) на его основе $[\text{Co}(\text{L})_2](\text{ClO}_4)_2$ (I) (схема 1).

Спиновое состояние полученного комплекса изучено при помощи рентгеноструктурного анализа и спектроскопии ЯМР, традиционно используемой для поиска новых соединений с температурно-индуцированным спиновым переходом [13].

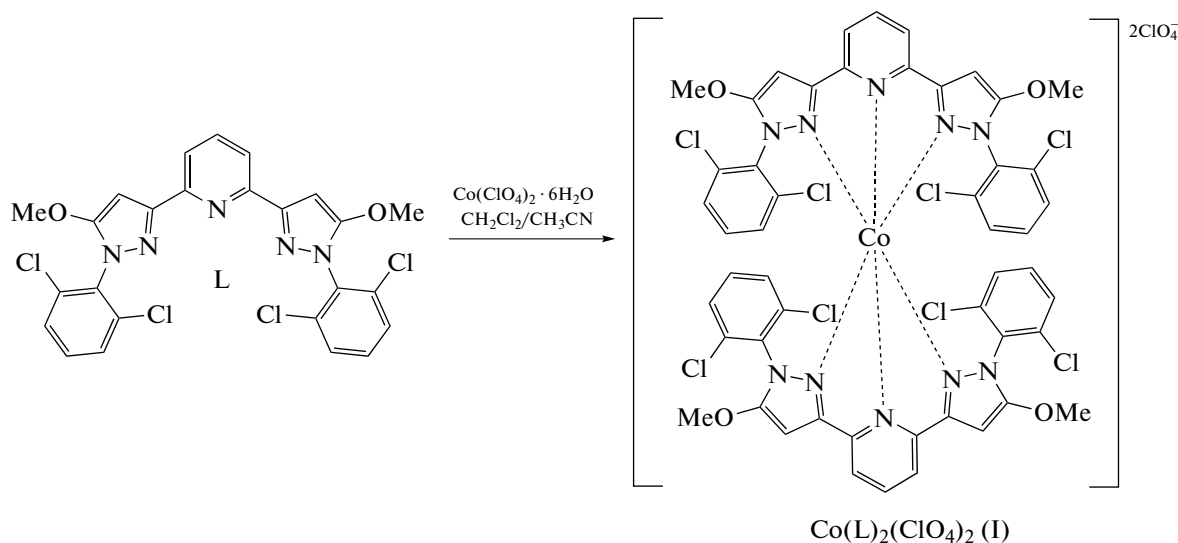


Схема 1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции, связанные с синтезом лиганда L и его комплекса, выполняли на воздухе с использованием коммерчески доступных органических растворителей, перегнанных в атмосфере аргона. Гексагидрат перхлората кобальта $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich) использовали без дополнительной очистки. 3,3'-(Пиридин-2,6-диил)бис(1-(2,6-дихлорофенил)-1*H*-пиразол-5-ол), используемый в качестве предшественника для синтеза лиганда L, получали по методике [14]. Анализ на углерод, азот и водород проводили на микроанализаторе Carlo Erba, модель 1106.

Синтез 2,6-бис(1-(2,6-дихлорофенил)-5-метокси-1*H*-пиразол-3-ил)пиридина (L). В колбе емкостью 50 мл растворяли 3,3'-(пиридин-2,6-диил)бис(1-(2,6-дихлорофенил)-1*H*-пиразол-5-ол) (0.5 г, 0.937 ммоль) в 20 мл ДМФА и к раствору добавляли карбонат цезия (0.763 г, 2.343 ммоль) и диметилсульфат Me_2SO_4 (186 мкл, 1.969 ммоль). Полученную суспензию перемешивали при 70°C в течение 8 ч. Затем реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и выливали в 70 мл дистиллированной воды. Образовавшийся осадок отделяли фильтрованием, промывали водой и сушили в высоком вакууме. Полученный продукт

использовали без дополнительной очистки. Выход 448 мг (85%).

Найдено, %:	C 53.55;	H 3.09;	N 12.53.
Для $\text{C}_{25}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{O}_2\text{Cl}_4$			
вычислено, %:	C 53.50;	H 3.05;	N 12.48.

ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 ; 400 МГц; δ , м.д.): 3.97 (с., 6H, OMe), 6.59 (с., 2H, Pz-CH), 7.59 (т., 2H, $3J_{\text{HH}} = 8.0$ Гц, *n*-Ph), 7.70 (д., 4H, $3J_{\text{HH}} = 8.0$ Гц, *m*-Ph), 7.83 (с., 3H, *n*-Py + *m*-Py). ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6 ; 101 МГц; δ , м.д.): 59.97 (с., Me), 84.13 (с., 4-Pz), 118.80 (с., 3-Py), 129.49 (с., 4-Ph), 132.74 (с., 3-Ph), 133.25 (с., 2-Ph), 134.74 (с., 1-Ph), 137.89 (с., 4-Py), 151.47 (с., 3-Pz), 152.40 (с., 5-Pz), 157.32 (с., 2-Py). HR-MS (ESI+). m/z : $[\text{C}_{25}\text{H}_{17}\text{Cl}_4\text{N}_5\text{O}_2]^+$, рассчитано 582.0029; найдено 582.0014.

Синтез $[\text{Co}(\text{L})_2](\text{ClO}_4)_2$ (I). К раствору 0.0112 г (0.02 ммоль) лиганда L в смеси 0.3 мл хлористого метилена и 0.1 мл ацетонитрила добавляли раствор $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.0037 г, 0.01 ммоль) в 0.1 мл ацетонитрила. Полученную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 1 ч, затем хлористый метилен отгоняли с помощью ротационного испарителя. Остаток после отгонки выдерживали в течение 12 ч при температуре -18°C . Образовавшийся кристаллический осадок отде-

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры I

Параметр	Значение
Брутто формула	$C_{50}H_{34}N_{10}O_{12}Cl_{10}Co$
<i>M</i>	1380.30
<i>T</i> , К	120
Сингония	Моноклинная
Пр. группа	$P2_1/c$
<i>Z</i>	4
<i>a</i> , Å	22.2478(14)
<i>b</i> , Å	24.8150(16)
<i>c</i> , Å	22.6356(16)
α , град	90
β , град	149.147(2)
γ , град	90
<i>V</i> , Å ³	6409(8)
ρ (выч.), г см ⁻³	1.431
μ , см ⁻¹	7.47
<i>F</i> (000)	2788
$2\theta_{max}$, град	56
Число измеренных отражений	73821
Число независимых отражений	15457
Число отражений с $I > 3\sigma(I)$	11423
Количество уточняемых параметров	772
<i>R</i> ₁	0.0598
<i>wR</i> ₂	0.1836
GOOF	1.036
Остаточная электронная плотность (max/min), e Å ⁻³	1.336/–1.664

ляли от жидкой фазы декантированием и высушивали на воздухе. Выход 11 мг (80%).

Масс-спектр (ESI), *m/z*: $[Co(L)_2]^{2+}$, рассчитано 590.5, найдено 590.8; $[Co(L)_2(ClO_4)]^+$, рассчитано 1279.9, найдено 1279.9. ЯМР ¹H (ацетонитрил-*d*₃; 300 МГц; 292 К; δ , м.д.): –3.02 (уш.с., 2H, *n*-Py), 1.47 (уш.с., 8H, *m*-Ph), 2.06 (уш.с., 4H, *n*-Ph), 13.88 (уш.с., 12H, Me), 19.21 (уш.с., 4H, Pz), 56.66 (уш.с., 4H, *m*-Py).

РСА монокристаллов комплекса I, полученных методом медленного испарения растворителя (смеси ацетонитрила и хлористого метилена в соотношении 2 : 1 по объему) на воздухе, проведен на дифрактометре Bruker APEX2 DUO CCD (MoK_{α} -излучение, графитовый монохроматор, ω -сканирование). Структура расшифрована с использованием программы ShelXT [18] и уточнена в полноматричном МНК с помощью программы Olex2 [19] в анизотропном приближении по F_{hkl}^2 . Положения атомов водорода рассчитаны геомет-

рически и уточнены в изотропном приближении по модели наездника. Разупорядоченные молекулы растворителя (ацетонитрила) описаны в виде диффузного вклада в общее рассеяние с помощью опции Solvent Mask программы Olex2 [19]. Основные кристаллографические данные структуры I представлены в табл. 1.

Координаты атомов и другие параметры структуры I депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2121030; <http://www.ccdc.cam.ac.uk/>).

Масс-спектрометрический анализ комплекса I выполняли с использованием жидкостного хромато-масс-спектрометра модели LCMS-2020 (Шимадзу, Япония) с ионизацией электрораспылением и квадрупольным детектором (регистрация положительных и отрицательных ионов с *m/z* в диапазоне 50–2000). Температуры линии десольватирования и нагревательного блока составляли 250 и 400°C соответственно. В качестве распылительного и осушающего газа использовали азот

(99.5%), в качестве подвижной фазы – ацетонитрил (99.9+%, Chem-Lab) со скоростью потока 0.4 мл/мин. Объем анализируемой пробы – 3 мкл (концентрация 0.2 мг/мл, растворитель – ацетонитрил).

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C регистрировали в ацетонитриле- d_3 и ДМСО- d_6 на спектрометрах Bruker Avance 300 и 400 с рабочими частотами для протонов 300.15 и 400 МГц соответственно. Значения химических сдвигов (δ , м.д.) в спектрах определяли относительно остаточного сигнала растворителя (^1H – 1.94 м.д. для ацетонитрила- d_3 , ^1H – 2.5 и ^{13}C 39.52 м.д. для ДМСО- d_6) или сигнала 1% примеси Me_4Si (^1H – 0.0 м.д.). Спектры ЯМР ^1H комплекса I регистрировали с использованием следующих параметров: диапазон спектра – 250 м.д., время регистрации – 0.2 с, длительность релаксационной задержки – 0.6 с, длительность импульса – 9.5 мкс, количество накоплений – 64. Полученные спады свободной индукции для повышения соотношения сигнал/шум обрабатывали при помощи экспоненциального взвешивания с коэффициентом до 3.

Температурную зависимость магнитной восприимчивости комплекса I в ацетонитриле- d_3 оценивали с помощью метода Эванса [20] в интервале температур 235–345 К с использованием ампулы для спектроскопии ЯМР с коаксиальной вставкой. Внутреннюю (контрольную) ампулу заполняли ацетонитрилом- d_3 с добавлением 1%

Me_4Si , а внешнюю ампулу – раствором парамагнитного комплекса (5.1 мг/см^3) в ацетонитриле- d_3 с той же концентрацией Me_4Si . Молярную магнитную восприимчивость рассчитывали по разнице между химическим сдвигом Me_4Si в чистом ацетонитриле- d_3 и его сдвигом в растворе комплекса ($\Delta\delta$ в Гц) в ацетонитриле- d_3 с использованием следующего уравнения:

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

где M – молекулярная масса комплекса, г/моль; ν_0 – частота спектрометра, Гц; S_f – коэффициент формы магнита ($4\pi/3$); c – концентрация комплекса, г/см 3 ; χ_M^{dia} – молярный диамагнитный вклад в парамагнитную восприимчивость, рассчитанный с использованием констант Паскаля [21]. Концентрацию c пересчитывали для каждой температуры в соответствии с изменением плотности растворителя ρ : $c_T = m_s \rho / m_{\text{sol}}$, где $m_s \rho$ – масса комплекса, m_{sol} – масса раствора.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для синтеза 2,6-бис(1-(2,6-дихлорофенил)-5-метокси-1*H*-пиразол-3-ил)пиридина (L) (схема 1) исходный 3,3'-(пиридин-2,6-диил)бис(1-(2,6-дихлорофенил)-1*H*-пиразол-5-ол), полученный по методике [14], вводили в реакцию метилирования диметилсульфатом в присутствии карбоната цезия (схема 2).



Схема 2.

В связи с низкой растворимостью лиганда L в чистом ацетонитриле в качестве растворителя для проведения последующей реакции с гексагидратом перхлората кобальта(II) использовали смесь хлористого метилена и ацетонитрила в объемном соотношении 3 : 2. В результате получили гомолептический комплекс $[\text{Co}(\text{L})_2](\text{ClO}_4)_2$ (I) (схема 1), охарактеризованный при помощи масс-спектрометрии (рис. 1), спектроскопии ЯМР (рис. 2) и РСА монокристалла (рис. 3). Последний, в частности, позволил определить спиновое состояние иона кобальта(II), который оказался высокоспиновым при температуре 120 К. При этом расстояния $\text{Co}-\text{N}$ с атомами азота двух бис(пиразол-3-ил)пиридиновых лигандов (КЧ 6)

(табл. 2) характерны для комплексов кобальта(II) в ВС-состоянии ($2.0-2.2 \text{ \AA}$ [1]).

Согласно данным РСА, координационное окружение иона кобальта(II) в комплексе I близко к октаэдрическому (рис. 4). Так, значения угла θ между среднеквадратичными плоскостями двух лигандов и угла $\text{N}(\text{Py})\text{CoN}(\text{Py})$, равные 90° и 180° в случае идеального октаэдра, составляют $89.39(3)^\circ$ и $178.56(11)^\circ$. Более точно форму координационного полиэдра CoN_6 характеризуют так называемые “меры симметрии” [22], описывающие ее отклонение от идеального октаэдра (ОС-6). Чем эти значения меньше, тем лучше форма полиэдра описывается соответствующим много-

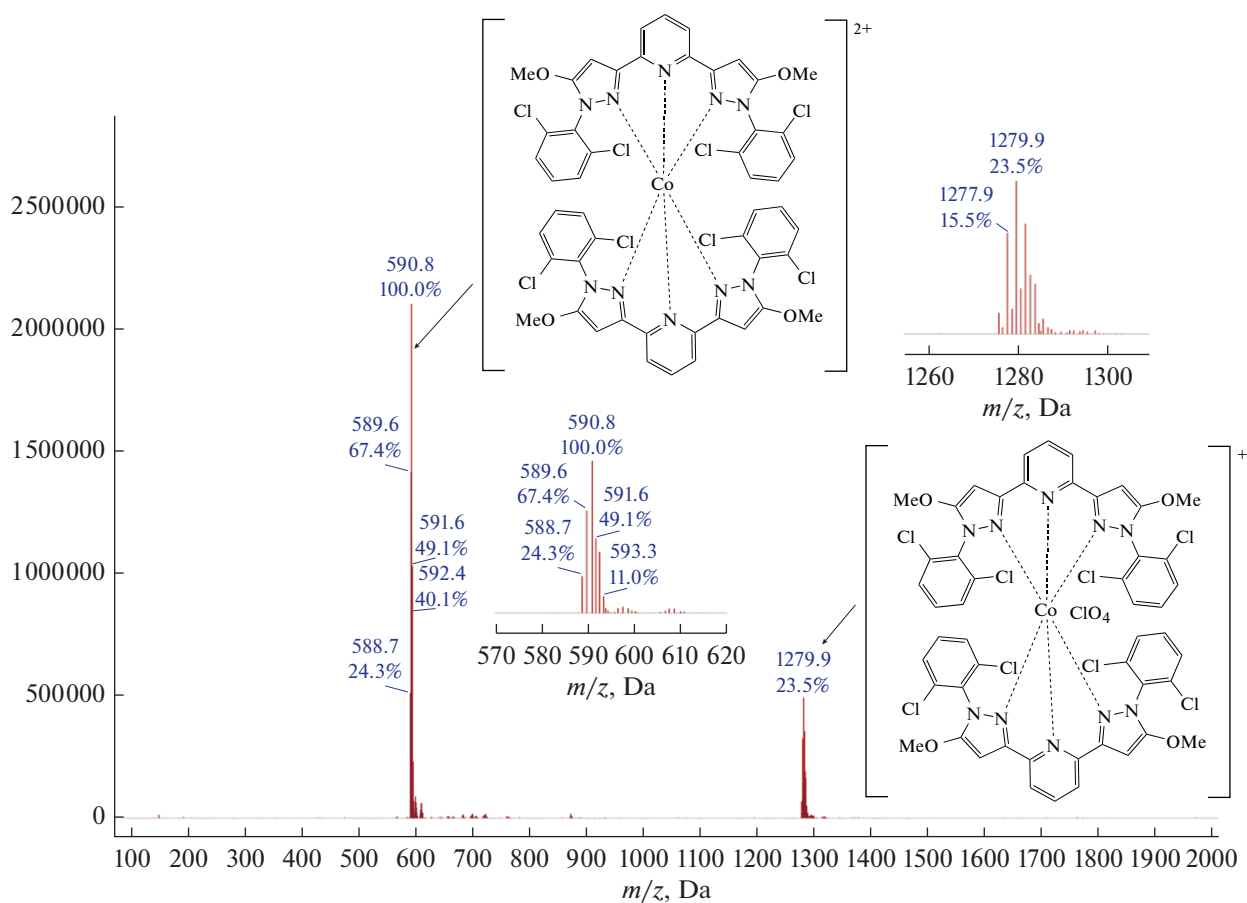


Рис. 1. Масс-спектр комплекса I с ионизацией электрораспылением (ESI, положительные ионы).

гранником. В комплексе I величина октаэдрической “меры симметрии” $S(\text{OC-6})$, оцененная на основе рентгенодифракционных данных при помощи программы Sharc 2.1 [22], составляет 3.325 (табл. 2). Для сравнения “мера симметрии”, характеризующая отклонение от еще одного идеального полиэдра с шестью вершинами — тригональной призмы (TP-6), традиционно встречающейся у ВС-комплексов железа(II) с N-гетероцикличе-

скими лигандами [23] — принимает заметно более высокое значение 11.244 (табл. 2).

Незначительное отклонение формы координационного полиэдра иона кобальта(II) в комплексе I от идеального октаэдра, в первую очередь, вызвано “жесткостью” бис(пиразол-3-ил)пиридинового лиганда [24]. Например, аналогичные значения “мер симметрии” ранее наблюдались для ВС-комплексов кобальта(II) с другими бис(пиразол-3-ил)пиридинами [25, 26]. Образованию подобной

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

Параметр	I
Co–N(Py), Å	2.025(3)/2.030(3)
Co–N(Pz), Å	2.107(3)–2.131(3)
θ , град	89.39(3)
N(Py)CoN(Py), град	178.56(11)
S(TP-6)	11.244
S(OC-6)	3.325

* θ — двугранный угол между среднеквадратичными плоскостями 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридиновых лигандов, атомы N(Py) и N(Pz) соответствуют атомам азота пиридинового и пиразол-3-ильного фрагментов. S(TP-6) и S(OC-6) — отклонения формы полиэдра CoN_6 от идеальной тригональной призмы (TP-6) и идеального октаэдра (OC-6) соответственно.

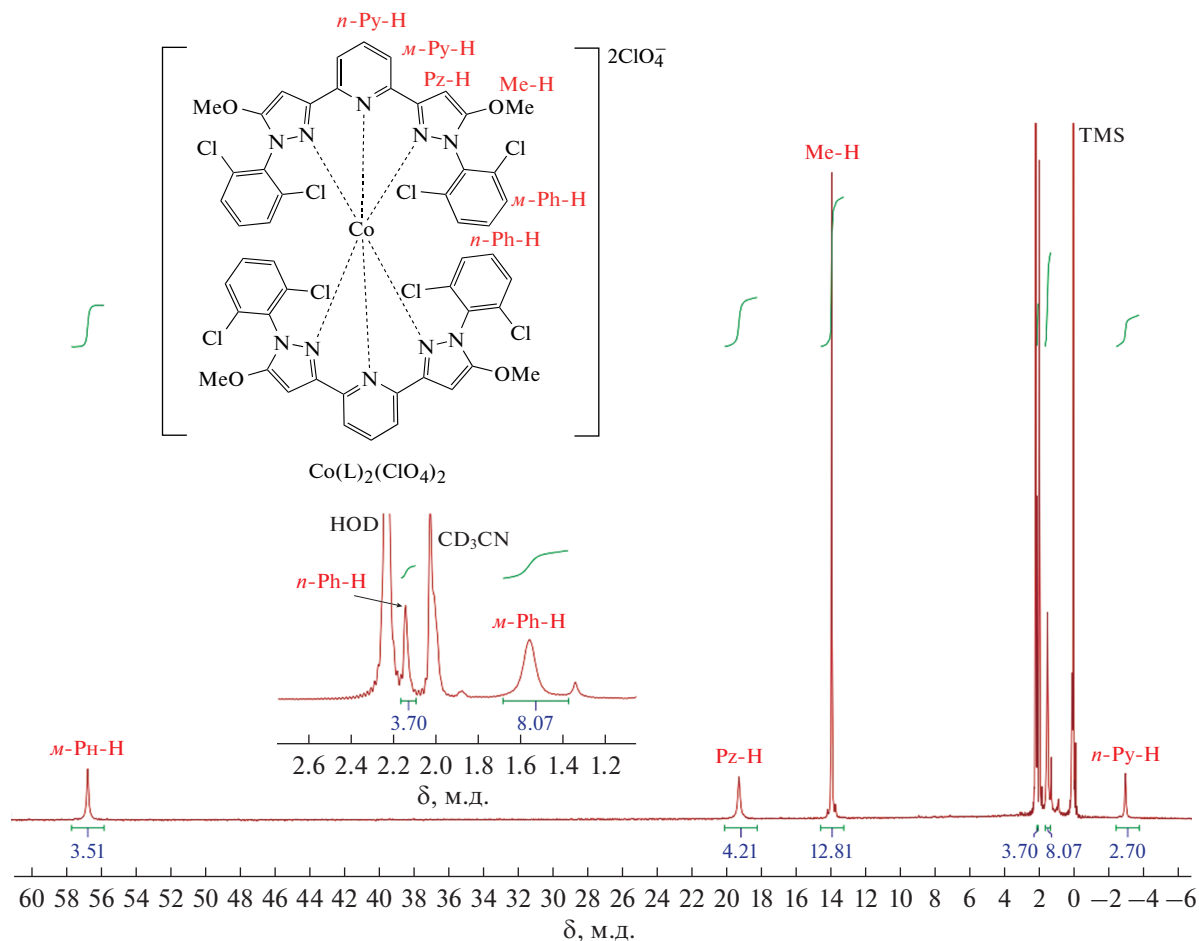


Рис. 2. Спектр ЯМР ^1H комплекса I в растворе ацетонитрила- d_3 при комнатной температуре.

жесткой структуры способствуют внутримолекулярные стеклинг-взаимодействия между ароматическими фрагментами пиридина и N-арильных заместителей с углом между ними в $2.68(13)^\circ$ – $5.17(12)^\circ$ и расстоянием между их центроидами в $3.641(2)$ – $3.725(2)$ Å. Кроме того, атомы хлора в орто-положениях указанных заместителей попарно участвуют в образовании внутримолекулярных галогенных связей ($\text{Cl}\dots\text{Cl}$ $3.1912(17)$ – $3.2865(15)$ Å, SClCl $133.18(14)^\circ$ – $140.47(13)^\circ$) [27].

Атомы хлора Cl(2A) и Cl(4A) также образуют межмолекулярную галогенную связь ($\text{Cl}\dots\text{Cl}$ $3.3460(13)$ Å, SClCl $153.27(13)^\circ$), объединяющую катионы $[\text{Co}(\text{L})_2]^{2+}$ в бесконечные цепочки вдоль диагонали кристаллографической плоскости *ac* (рис. 5). Эти цепочки связаны между собой в плотный трехмерный каркас более слабыми взаимодействиями, включая галогенные связи $\text{Cl}(1)\dots\text{Cl}(1\text{A})$ и $\text{Cl}(4)\dots\text{Cl}(3\text{A})$ ($\text{Cl}\dots\text{Cl}$ $3.5236(14)$, $4.756(2)$ Å, SClCl $159.71(12)^\circ$, $168.51(14)^\circ$) и контакты $\text{C}\text{---}\text{H}\dots\text{Cl}$ ($\text{C}\dots\text{Cl}$ $3.676(4)$ Å, CHCl $145.0(2)^\circ$) между соседними катионами $[\text{Co}(\text{L})_2]^{2+}$, а также $\text{C}\text{---}\text{H}\dots\text{O}$ контакты с

окружающими их перхлорат-анионами ($\text{C}\dots\text{O}$ $3.189(10)$ – $3.432(3)$ Å, CHO $133.4(3)^\circ$ – $165.2(3)^\circ$).

Таким образом, ион кобальта(II) в комплексе I находится в ВС-состоянии в кристалле при 120 К, как однозначно следует из данных его РСА при этой температуре. Поскольку эффекты кристаллической упаковки в виде описанных выше межмолекулярных взаимодействий могут в некоторых случаях приводить к отсутствию спинового перехода [23, 28], спиновое состояние данного комплекса было исследовано в растворе при помощи традиционно используемого для этих целей метода Эванса спектроскопии ЯМР [13]. Для проведения такого эксперимента в ампулу для спектроскопии ЯМР, содержащую раствор парамагнитного комплекса и стандартного соединения (например, тетраметилсилана (ТМС)) в известной концентрации, помещают специальную коаксиальную вставку, содержащую раствор ТМС в том же растворителе. Разница в значениях химического сдвига ТМС в спектре ЯМР, зарегистрированном от этих двух растворов одновременно, позволяет рассчитать магнитную воспри-

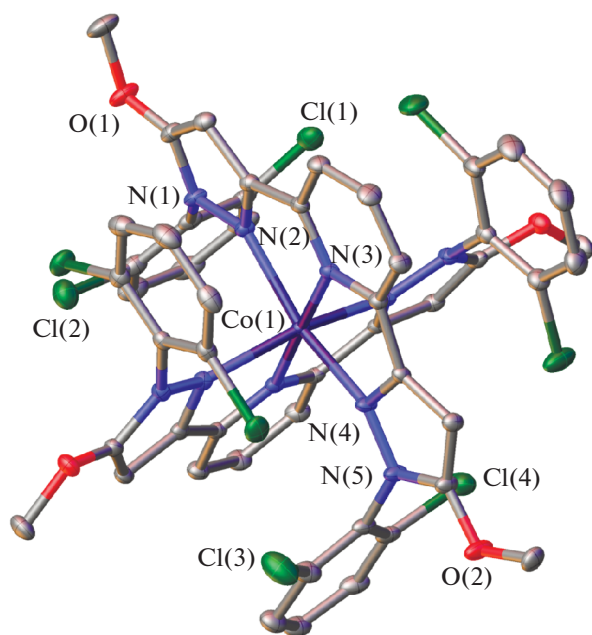


Рис. 3. Общий вид комплекса I. Здесь и далее перхлорат-анионы и атомы водорода не показаны, остальные атомы представлены в виде эллипсоидов тепловых колебаний ($p = 30\%$). Нумерация приведена только для иона металла и избранных гетероатомов.

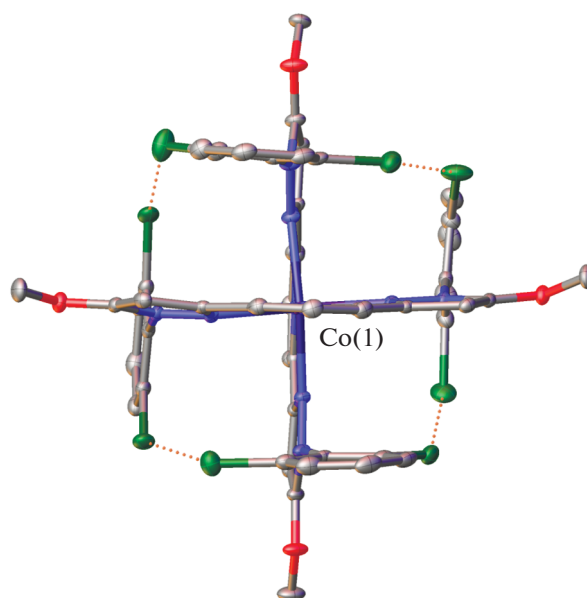


Рис. 4. Проекция комплекса I в перпендикулярном направлении, иллюстрирующая близкую к октаэдрической форму координационного полиэдра иона кобальта(II). Штрих-пунктиром обозначены внутримолекулярные галогенные связи.

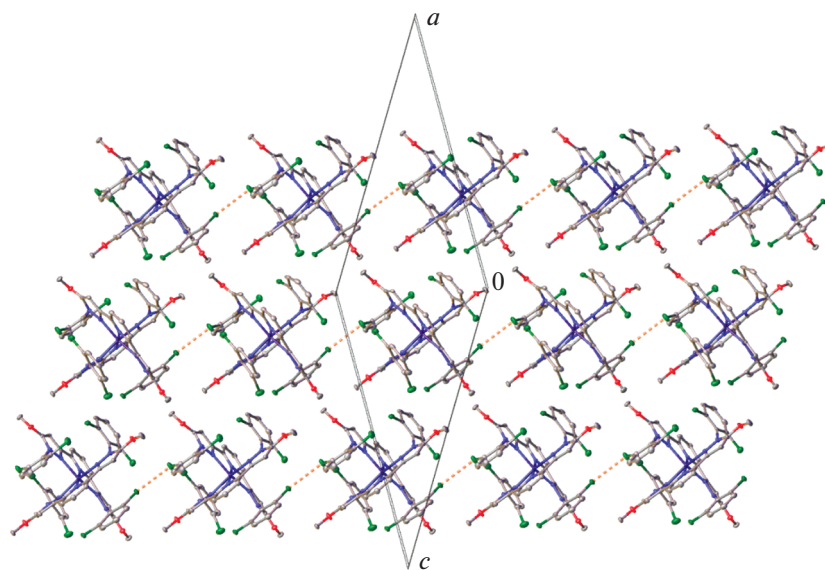


Рис. 5. Фрагмент кристаллической упаковки для комплекса I, иллюстрирующий образование в кристалле бесконечных цепочек за счет галогенных связей (обозначены штрих-пунктиром).

имчивость раствора исследуемого парамагнитного соединения. Тем самым можно однозначно установить спиновое состояние иона металла и его возможное изменение с температурой при регистрации спектров при разных температурах.

Для раствора комплекса I в ацетонитриле- d_3 рассчитанное таким образом значение χT (рис. 6) лишь незначительно отклоняется от величины $2.7 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ К}$, соответствующей иону кобальта(II) в ВС-состоянии ($S = 3/2$) во всем исследо-

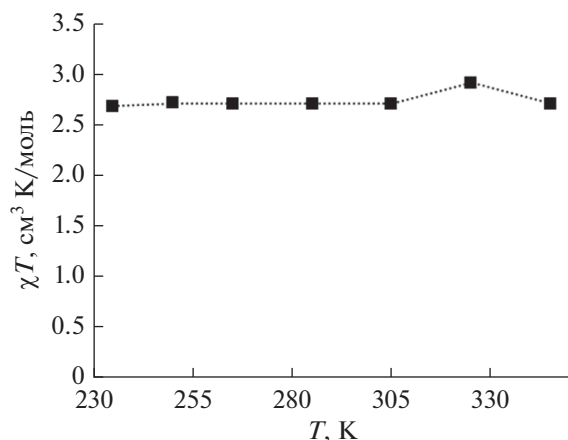


Рис. 6. Температурная зависимость магнитной восприимчивости комплекса I в растворе ацетонитрила- d_3 по данным спектроскопии ЯМР (метода Эванса).

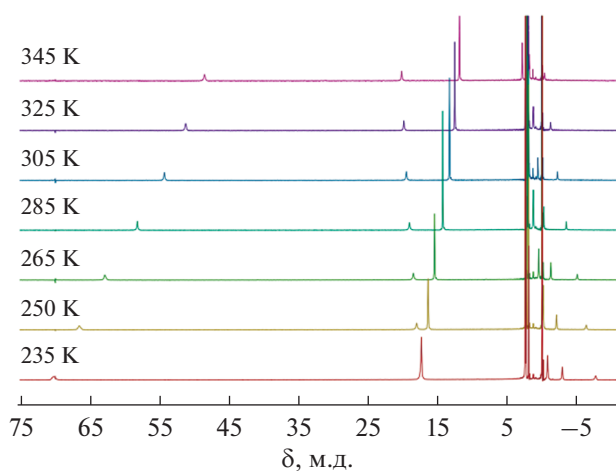


Рис. 7. Спектры ЯМР ^1H , зарегистрированные при различных температурах для раствора комплекса I в ацетонитриле- d_3 .

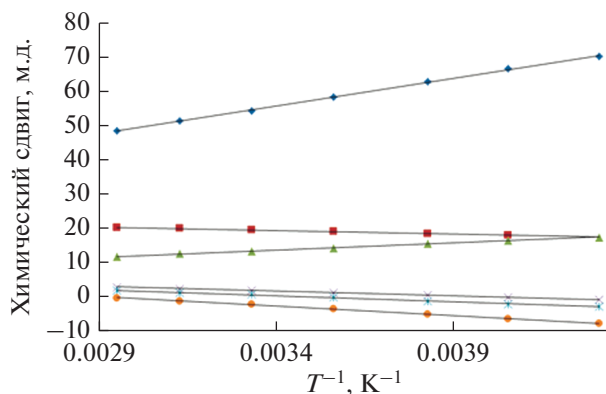


Рис. 8. Зависимость химических сдвигов в спектрах ЯМР ^1H комплекса I от обратной температуры.

ванном диапазоне температур 235–345 К, доступных для выбранного растворителя.

Данные о ВС-состоянии иона кобальта(II) в комплексе I, полученные с помощью метода Эванса, дополнительно подтверждаются линейным характером зависимости химических сдвигов сигналов комплекса в спектрах ЯМР ^1H (зарегистрированных при разных температурах) от обратной температуры (рис. 7, 8). Так, наблюдаемое значение химических сдвигов δ_{H} ядер в спектре ЯМР ^1H для соединений, которые могут существовать в двух спиновых состояниях, является средневзвешенным значением сдвигов этих же ядер для чистых НС- и ВС-состояний ($\eta_{\text{НС}}$ и $\eta_{\text{ВС}}$ — заселенности состояний):

$$\delta_{\text{H}} = \eta_{\text{НС}} \delta_{\text{НС}} + \eta_{\text{ВС}} \delta_{\text{ВС}}$$

Для комплекса кобальта(II) с парамагнитным НС-состоянием наблюдаемый химический сдвиг (δ_{H}) каждого ядра можно представить в виде суммы диамагнитного ($\delta_{\text{диа}}$) и парамагнитного ($\delta_{\text{пар}}$) вкладов [15]:

$$\begin{aligned} \delta_{\text{H}} &= \eta_{\text{НС}} (\delta_{\text{диа}}^{\text{НС}} + \delta_{\text{пар}}^{\text{НС}}) + \eta_{\text{ВС}} (\delta_{\text{диа}}^{\text{ВС}} + \delta_{\text{пар}}^{\text{ВС}}) \approx \\ &\approx \delta_{\text{диа}} + \eta_{\text{НС}} \delta_{\text{пар}}^{\text{НС}} + \delta_{\text{пар}}^{\text{ВС}} (1 - \eta_{\text{ВС}}) = \delta_{\text{диа}} + \delta_{\text{пар}} \end{aligned}$$

Диамагнитный вклад $\delta_{\text{диа}}$, который одинаков для НС- и ВС-состояний, приблизительно равен химическому сдвигу соответствующего ядра в свободном лиганде.

Для парамагнитных комплексов металлов, не претерпевающих температурно-индуцированный спиновый переход, парамагнитный химический сдвиг линейно зависит от обратной температуры (закон Кюри): $\delta_{\text{пар}}^{\text{ВС}} = A + BT^{-1}$. Напротив, спиновый переход приводит к заметным отклонениям химических сдвигов некоторых ядер от линейной зависимости [15]. Из полученных нами данных видно, что подобные отклонения не наблюдаются в случае комплекса I, что подтверждает отсутствие у него спинового перехода во всем исследованном диапазоне температур.

Таким образом, мы синтезировали и охарактеризовали новый комплекс кобальта(II) с N,N'-дизамещенным 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридином. Согласно результатам проведенного для него низкотемпературного рентгенодифракционного исследования (в первую очередь, длинам связей Co–N), ион кобальта(II) в указанном комплексе находится в ВС-состоянии даже при 120 К. Он также не претерпевает температурно-индуцируемого спинового перехода в растворе ацетонитрила в диапазоне температур 235–345 К, что подтверждается данными традиционно используемого для этой цели метода Эванса [13] и анализа температурной зависимости химических сдвигов в спектрах ЯМР [15]. Однако можно предположить, что замена иона

кобальта(II) на ион железа(II), который в окружении 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридиновых лигандов с аналогичными N-арильными заместителями может менять свое спиновое состояние под действием температуры [14], позволит получить такой комплекс с температурно-индуцированным спиновым переходом.

Авторы заявляют, 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.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Spin-Crossover Materials: Properties and Applications / Ed. Halcrow M.A. Chichester (UK): John Wiley & Sons, Ltd., 2013.
2. Pavlov A.A., Aleshin D.Y., Nikovskiy I.A. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. V. 2019. № 23. P. 2819.
3. Gütlich P., Ksenofontov V., Gaspar A.B. // Coord. Chem. Rev. 2005. V. 249. № 17. P. 1811.
4. Senthil Kumar K., Ruben M. // Coord. Chem. Rev. 2017. V. 346. P. 176.
5. Unruh D., Homenya P., Kumar M. et al. // Dalton Trans. 2016. V. 45. № 36. P. 14008.
6. Kahn O., Kröber J., Jay C. // Adv. Mater. 1992. V. 4. № 11. P. 718.
7. Ferrando-Soria J., Vallejo J., Castellano M. et al. // Coord. Chem. Rev. 2017. V. 339. P. 17.
8. Villalva J., Develioglu A., Montenegro-Pohlhammer N. et al. // Nat. Commun. 2021. V. 12. № 1. P. 1578.
9. Halcrow M.A. // Coord. Chem. Rev. 2005. V. 249. № 25. P. 2880.
10. Halcrow M.A. // Coord. Chem. Rev. 2009. V. 253. № 21. P. 2493.
11. Kershaw Cook L.J., Kulmaczewski R., Mohammed R. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2016. V. 55. № 13. P. 4327.
12. Halcrow M.A. // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. № 7. P. 4119.
13. Halcrow M.A. // Crystals. 2016. V. 6. № 5. P. 58.
14. Nikovskiy I., Polezhaev A.V., Novikov V.V. et al. // Chem. Eur. J. 2020. V. 26. P. 5629.
15. Pankratova Y., Aleshin D., Nikovskiy I. et al. // Inorg. Chem. 2020. V. 59. № 11. P. 7700.
16. Nikovskiy I.A., Polezhaev A.V., Novikov V.V. et al. // Crystals. 2021. V. 11. № 8. P. 922.
17. Melnikova E.K., Aleshin D.Y., Nikovskiy I.A. et al. // Crystals. 2020. V. 10. № 9. P. 793.
18. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2008. V. 64. P. 112.
19. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339.
20. Evans D.F. // J. Chem. Soc. 1959. P. 2003.
21. Bain G.A., Berry J.F. // J. Chem. Educ. 2008. V. 85. № 4. P. 532.
22. Alvarez S. // Chem. Rev. 2015. V. 115. P. 13447.
23. Kershaw Cook L., Mohammed R., Sherborne G. et al. // Coord. Chem. Rev. 2015. V. 289. P. 2.
24. Alvarez S. // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. № 22. P. 6795.
25. Pavlov A.A., Belov A.S., Savkina S.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44. № 8. P. 489. <https://doi.org/10.1134/S1070328418080067>
26. Pavlov A.A., Nikovskii I.A., Polezhaev A.V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. № 6. P. 402. <https://doi.org/10.1134/S1070328419060046>
27. Cavallo G., Metrangolo P., Milani R. et al. // Chem. Rev. 2016. V. 116. № 4. P. 2478.
28. Craig G.A., Costa J.S., Roubeau O. et al. // Chem. Eur. J. 2012. V. 18. № 37. P. 11703.