

УДК 541.49;541.6; 544.176;544.032.733

## ИССЛЕДОВАНИЕ СПИНОВОГО СОСТОЯНИЯ КОМПЛЕКСА КОБАЛЬТА(II) С бис(ПИРАЗОЛ-3-ИЛ)ПИРИДИНОМ С рН-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ И ЕГО ДЕПРОТОНИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

© 2025 г. Э. С. Сафиуллина<sup>1, 2, \*</sup>, И. А. Никовский<sup>1</sup>, А. А. Даньшина<sup>1, 3</sup>,  
Ю. В. Нелюбина<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Москва, Россия

<sup>3</sup>Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Долгопрудный, Московская область, Россия

\*e-mail: fluflucat@gmail.com

Поступила в редакцию 04.05.2024 г.

После правки 16.06.2024 г.

Принята к публикации 17.06.2024 г.

Взаимодействием 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридина  $H_2L$ , содержащего рН-чувствительные имино-группы, с гексагидратом перхлората кобальта и последующим добавлением 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ена синтезированы комплекс кобальта(II)  $[Co(H_2L)_2](ClO_4)_2$  (I) и его дважды депротонированный аналог  $[Co(HL)_2]^0$  (II), охарактеризованные при помощи спектроскопии ЯМР, масс-спектрометрии и рентгеноструктурного анализа. Влияние депротонирования лиганда  $H_2L$  под действием выбранного основания на спиновое состояние иона кобальта(II) в растворе изучено по данным *in situ* спектроскопии ЯМР. Показано, что комплекс I сохраняет свое высокоспиновое состояние на всем доступном в дейтерометаноле интервале температур (200–325 К) как до, так и после депротонирования всех рН-чувствительных иминогрупп. Однако его дважды депротонированная форма комплекс II · 2MeOH в кристалле (CCDC № 2351546) находится в низкоспиновом состоянии, что является первым примером рН-индуцированной стабилизации такого состояния для комплексов кобальта(II) с 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинами.

**Ключевые слова:** бис(пиразол-3-ил)пиридин, комплексы кобальта(II), рентгеноструктурный анализ, спиновый переход, *in situ* спектроскопия ЯМР, рН-чувствительность, магнитно-резонансная томография

**DOI:** 10.31857/S0132344X25020065, **EDN:** MDWНОК

Некоторые комплексы переходных металлов с электронной конфигурацией  $d^4-d^7$  [1], как правило, железа(II), железа(III) и кобальта(II) [2], претерпевают спиновый переход под воздействием различных внешних возмущений (например, изменения температуры, давления или рН среды и т. д.). Способность таких комплексов обратимо переключаться между высокоспиновым (ВС) и низкоспиновым (НС) состояниями открывает потенциальные возможности их применения в качестве элементов хранения и обработки информации [3, 4], переключателей [5], “молекулярных термометров” [6, 7] и различных сенсоров [8]. Например, изменение спинового состояния в зависимости от рН среды делает комплексы, претерпевающие спиновый пере-

ход, перспективными рН-чувствительными зондами для локализации очагов различных видов онкологии в организме человека при помощи магнитно-резонансной томографии [9]. Однако на данный момент в литературе описано лишь несколько примеров таких рН-чувствительных комплексов [6, 9–19] (в том числе кобальта(II) [18, 19]) с лигандами, содержащими вблизи донорных атомов (как правило, азота) имино- [10, 12–15] или гидроксигруппы [9], которые могут депротонироваться под действием основания.

Одним из наиболее изученных классов лигандов, вызывающих спиновый переход, являются 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридины [20]. Выбор

различных по своим электромерным характеристикам заместителей в таких лигандах позволяет управлять температурой спинового перехода в широком диапазоне (вплоть до комнатной температуры, необходимой для большинства описанных выше применений) [21–24], а введение со-лиганда более сильного поля, такого как 2,2':6',2''-терпиридин, даже вызвать спиновый переход у комплексов, ранее находящихся исключительно в ВС-состоянии [25]. Другим способом увеличения силы поля лигандов и, соответственно, стабилизации НС-состояния иона металла является депротонирование рН-чувствительных заместителей [6, 9–19], например иминогрупп в 2-фенил-4,6-бис{(пиридин-2-ил) метилиден}гидразинопиримидине [12], 4-хлор-2,6-бис(бензимидазол-2'-ил)-пиридине [13] и 2-[5-фенил-1*H*-пиразол-3-ил]-6-бензимидазолпиридине [17], при котором возрастает их  $\sigma$ -донорная способность. Однако депротонирование гидроксигрупп в *N,N'*-бис(4-гидрокси-3,5-диметил-2-пиколил)-*N''*-моно(3-фтор-6-метил-2-пиколил)-1,4,7-триазациклононане [9], напротив, приводило к стабилизации ВС состояния за счет понижения его  $\pi$ -акцепторной способности.

В настоящей работе в качестве комплекса с лигандом 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинового ряда, содержащим способные к депротонированию функциональные группы, выбран ранее полученный [26] комплекс кобальта(II) с 2,6-бис(5-(трет-бутил)-1*H*-пиразол-3-ил)пиридином  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{L})_2](\text{ClO}_4)_2$  (I) (схема 1), находящийся в ВС-состоянии. Наличие в выбранном лиганде иминогрупп вблизи донорных атомов азота позволяет предположить, что депротонирование таких групп ввиду возможной делокализации заряда в пиразолильном фрагменте может

стабилизировать НС-состояние иона кобальта(II) аналогично описанным выше комплексам с рН-чувствительными имино- и гидроксигруппами [12, 13, 17]. Возможность появления у комплекса I температурно-индуцированного спинового перехода после депротонирования рН-чувствительных иминогрупп под действием некоординирующего основания (1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ена) в растворе изучена нами при помощи *in situ* спектроскопии ЯМР, которая позволяет анализировать продукты комплексообразования и последующего депротонирования непосредственно в ампуле для спектроскопии ЯМР в присутствии различных (в том числе парамагнитных) примесей [25].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции, связанные с синтезом лиганда  $\text{H}_2\text{L}$  и его комплексов, 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) и 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ен (DBU) использовали без дополнительной очистки. Лиганд  $\text{H}_2\text{L}$  синтезировали по известной методике [27].

***In situ* синтез комплекса  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{L})_2](\text{ClO}_4)_2$  (I).** К раствору лиганда  $\text{H}_2\text{L}$  (6.47 мг, 20 мкмоль) в 400 мкл дейтерированного метанола в ампуле для спектроскопии ЯМР добавляли раствор гексагидрата перхлората кобальта(II) (3.66 мг, 10 мкмоль) в 200 мкл того же растворителя.

ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ; 300.15 МГц; 20°C;  $\delta$ , м.д.): -7.48 (уш. с., 4H, NH), 1.19 (уш. с., 2H, 4-Py), 9.61 (уш. с., 36H, *t*-Bu), 34.45 (уш. с., 4H, 4-Pz), 53.20 (уш. с., 4H, 3-Py).

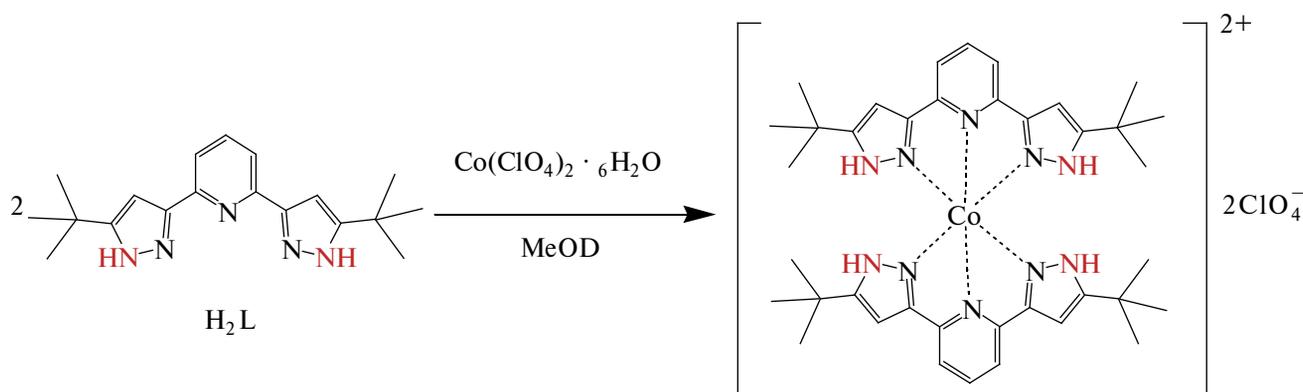


Схема 1. Схема синтеза комплекса  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{L})_2](\text{ClO}_4)_2$  (I).

Масс-спектр (ESI),  $m/z$ :  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{L})_2]^{2+}$ , рассчитано 352.7, найдено 352.9;  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{L})_2 - \text{H}]^+$ , рассчитано 704.4, найдено 704.5;  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{L})_2 (\text{ClO}_4)]^+$ , рассчитано 804.3, найдено 804.4.

**In situ синтез комплекса  $[\text{Co}(\text{HL})_2]^0$  (II).** К полученному *in situ* комплексу I в ампуле для спектроскопии ЯМР добавляли 40 мкл раствора 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ена (DBU), приготовленного растворением DBU (100 мкмоль, 15.2 мг) в 200 мкл дейтерометанола.

ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ; 300.15 МГц; 20°C;  $\delta$ , м.д.): 0.28 (уш. с., 2H, 4-Py), 9.91 (уш. с., 36H, t-Bu), 32.21 (уш. с., 4H, 4-Pz), 50.97 (уш. с., 4H, 3-Py).

Масс-спектр (ESI),  $m/z$ :  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{L})_2]^{2+}$ , рассчитано 352.7, найдено 352.9;  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{L})_2 - \text{H}]^+$ , рассчитано 704.4, найдено 704.5.

**Синтез комплекса  $[\text{Co}(\text{HL})_2]^0 \cdot 2\text{MeOH}$ .** Полученный по аналогичной вышеуказанной *in situ* методике раствор комплекса II выдерживали при температуре  $-18^\circ\text{C}$  до формирования кристаллов, пригодных для рентгеноструктурного анализа.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  комплекса I и продуктов его *in situ* депротонирования регистрировали для раствора в дейтерометаноле на спектрометре Bruker Avance 300 с рабочей частотой для протонов 300.15 МГц. Значения химических сдвигов ( $\delta$ , м.д.) определяли относительно остаточного сигнала растворителя (3.31 м.д. для метанола- $d_4$ ). Для регистрации спектров парамагнитного комплекса и продуктов его депротонирования использовали следующие параметры: время регистрации — 0.2 с, длительность релаксационной задержки — 0.6 с, длительность импульса — 9.5 мкс, количество накоплений — 64. Полученные спады свободной индукции обрабатывали для увеличения соотношения сигнал/шум при помощи экспоненциального взвешивания с коэффициентом до 3.

Анализ химических сдвигов комплекса I до и после его полного депротонирования в дейтерометаноле проводили в диапазоне температур 200–325 К. Температуру образца контролировали с помощью потоков охлажденного азота и горячего воздуха для низко- и высокотемпературных экспериментов соответственно. Температурную шкалу спектрометра калибровали с использованием стандартных образцов: 4% метанола в  $\text{CD}_3\text{OD}$  при температурах 200–300 К

и чистого этиленгликоля при температурах выше 300 К.

Наблюдаемое значение химических сдвигов ядер  $\delta_{\text{H}}$  в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  для соединений, которые могут существовать в двух спиновых состояниях, является средневзвешенным значением сдвигов этих же ядер для чистых HC- и BC-состояний ( $\eta_{\text{HC}}$  и  $\eta_{\text{BC}}$  — заселенности состояний):

$$\delta_{\text{H}} = \eta_{\text{HC}} \delta_{\text{HC}} + \eta_{\text{BC}} \delta_{\text{BC}}$$

Для комплекса кобальта(II) с парамагнитным HC-состоянием наблюдаемый химический сдвиг ( $\delta_{\text{H}}$ ) каждого ядра можно представить в виде суммы диамагнитного ( $\delta_{\text{диа}}$ ) и парамагнитного ( $\delta_{\text{пара}}$ ) вкладов [25]:

$$\begin{aligned} \delta_{\text{H}} &= \eta_{\text{HC}} \left( \delta_{\text{диа}}^{\text{HC}} + \delta_{\text{пара}}^{\text{HC}} \right) + \eta_{\text{BC}} \left( \delta_{\text{диа}}^{\text{BC}} + \delta_{\text{пара}}^{\text{BC}} \right) \approx \\ &\approx \delta_{\text{диа}} + \eta_{\text{HC}} \delta_{\text{пара}}^{\text{HC}} + \delta_{\text{пара}}^{\text{BC}} (1 - \eta_{\text{BC}}) = \delta_{\text{диа}} + \delta_{\text{пара}} \end{aligned}$$

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

Для парамагнитных комплексов металлов в индивидуальном спиновом состоянии [28] парамагнитный химический сдвиг линейно зависит от обратной температуры (закон Кюри):

$$\delta_{\text{пара}}^{\text{BC}} = A + BT^{-1}$$

Масс-спектрометрический анализ комплексов I и II 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 — метанол (99.9+%, Chem-Lab) со скоростью потока 0.4 мл/мин. Объем анализируемой пробы — 3 мкл (концентрация 0.2 мг/мл, растворитель — метанол).

РСА монокристаллов  $\text{II} \cdot 2\text{MeOH}$  проведен на дифрактометре Bruker Quest D8 CMOS ( $\text{MoK}_\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор,  $\omega$ -сканирование). Структура расшифрована с использованием программы ShelXT [29]

и уточнена в полноматричном МНК с помощью программы Olex2 [30] в анизотропном приближении по  $F^2_{hkl}$ . Атомы водорода гидроксильной группы молекул метанола, а также атомы водорода иминогрупп лигандов  $H_2L$  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 для I представлены в табл. 1.

Полный набор кристаллографических параметров для  $II \cdot 2MeOH$  депонирован в Кембриджский банк структурных данных (CCDC № 2351546; <http://www.ccdc.cam.ac.uk/>).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Комплекс  $[Co(H_2L)_2](ClO_4)_2$  (I) получали простым смешением лиганда  $H_2L$  с  $Co(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$  в соотношении 2 : 1 в дейтерометаноле непосредственно в ампуле для спектроскопии ЯМР с последующей регистрацией спектров ЯМР  $^1H$ . Выбор дейтерометанола в качестве растворителя обусловлен его высокой полярностью, поскольку известно, что депротонирование может приводить к понижению растворимости комплексов [17]. Кроме того, метанол зачастую рассматривают как растворитель для симуляции среды живой клетки [31].

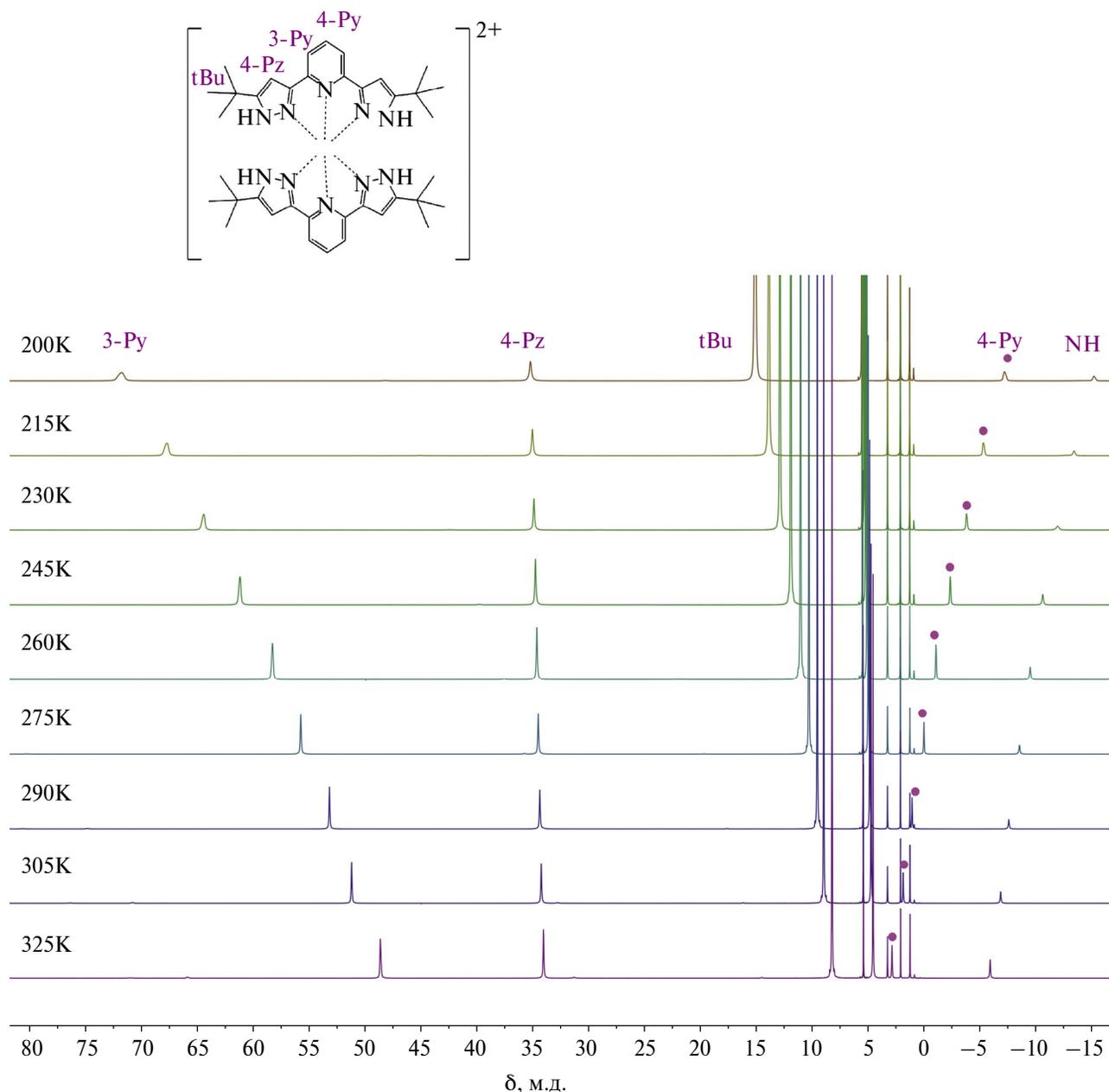
Согласно данным спектроскопии ЯМР, целевой комплекс I, строение которого дополнительно

**Таблица 1.** Основные кристаллографические данные и параметры уточнения для  $Co(HL)_2 \cdot 2MeOH$

Параметр	Значение
Брутто формула	$C_{40}H_{56}N_{10}O_2Co$
<i>M</i>	767.87
<i>T</i> , К	100
Кристаллическая система	Триклинная
Пр. группа	$P\bar{1}$
<i>Z</i>	2
<i>a</i> , Å	12.2085(16)
<i>b</i> , Å	12.5166(17)
<i>c</i> , Å	14.298(2)
$\alpha$ , град	74.866(9)
$\beta$ , град	76.630(9)
$\gamma$ , град	74.474(10)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	2001.3(5)
$\rho$ (выч.), г см <sup>-3</sup>	1.274
$\mu$ , см <sup>-1</sup>	4.76
<i>F</i> (000)	818
$2\theta_{max}$	50.0
Число измеренных отражений	15247
Число независимых отражений	7013
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	4299
Количество уточняемых параметров	506
<i>R</i> <sub>1</sub>	0.1064
<i>wR</i> <sub>2</sub>	0.2894
GOOF	1.040
Остаточная электронная плотность ( $d_{max}/d_{min}$ ), e Å <sup>-3</sup>	1.959/−0.792

подтверждали данные масс-спектрометрии, был преобладающим продуктом реакции комплексообразования. Помимо сигналов данного комплекса, соотношенных по аналогии с ранее описанными комплексами с 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинами [25], спектр ЯМР  $^1\text{H}$  содержал только низкоинтенсивные сигналы исходного лиганда  $\text{H}_2\text{L}$  в диамагнитной области. По соотношению интегральных интенсивностей сигналов *t*-бутильной группы в чистом лиганде ( $\delta = 1.36$  м.д.) и в его комплексе ( $\delta = 9.61$  м.д.) нам удалось оценить конверсию, которая составила  $\sim 98\%$ .

Наличие непрореагировавшего лиганда в реакционной смеси, однако, не помешало нам проанализировать спиновое состояние полученного комплекса I в растворе на основе температурных зависимостей парамагнитных химических сдвигов [32] сигналов, принадлежащих данному комплексу. Для этого нами были зарегистрированы спектры ЯМР  $^1\text{H}$  при различных температурах (рис. 1) в диапазоне 200–325 К, нижняя граница которого определяется диапазоном проведенной калибровки (см. "Экспериментальную часть"), а верхняя —



**Рис. 1.** Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  комплекса I полученного при смешении лиганда  $\text{H}_2\text{L}$  с перхлоратом кобальта в дейтерометаноле, при различных температурах.

температурой кипения выбранного растворителя (дейтерометанола). Линейность полученных зависимостей парамагнитных химических сдвигов от обратной температуры, в соответствии с законом Кюри [32], и большие значения таких сдвигов [25, 33] однозначно свидетельствовали о том, что комплекс I находится в ВС-состоянии на всем анализируемом интервале температур.

Для предполагаемой стабилизации НС-состояния иона кобальта(II) при депротонировании рН-чувствительных иминогрупп лиганда  $H_2L$  (схема 2) комплекс I титровали некоординирующим основанием, в качестве которого выбирали DBU, прямо в ампуле для спектроскопии ЯМР, параллельно регистрируя спектры ЯМР  $^1H$ .

По мере добавления 0–4 эквивалентов DBU сигналы комплекса I в спектре смещались в область более сильного поля (рис. 2а–в), что может быть вызвано как увеличением экранированности протонов лигандов за счет увеличения электронной плотности и ее делокализации после депротонирования, так и изменением заселенностей ВС- и НС-состояния в сторону последнего. При этом сигнал иминогрупп полностью исчезал еще до добавления 4 экв. DBU вследствие протонного обмена с гидроксильной группой дейтерометанола (рис. 2б). Добавление избытка основания приводило к выпадению осадка и появлению в спектре (наряду с сигналами лиганда) дополнительных сигналов, предположительно, отвечающих образованию би- и/или полиядерных комплексов кобальта(II) или окислению последнего до кобальта(III) (рис. 2г), после полного депротонирования его четырех иминогрупп.

Для одного из промежуточных продуктов депротонирования комплекса I под действием DBU нам также удалось получить монокристаллы, пригодные для установления его структуры при помощи рентгеноструктурного анализа. Согласно данным последнего, указанный продукт, полученный после добавления 2 экв. основания, представлял собой сольват дважды депротонированного комплекса  $[Co(HL)_2]^0 \cdot 2MeOH$  с двумя молекулами метанола (рис. 3), связанными с оставшимися иминогруппами лигандов  $N-H...O$  водородными связями ( $N...O$  2.72(2)–2.87(2) Å,  $\angle NHO$  129.4(5)°–147.1(6)°). Данный комплекс, вероятно, кристаллизуется лучше других продуктов депротонирования, поскольку представляет собой нейтральное соединение, обладающее меньшей растворимостью по сравнению с заряженными комплексами [17].

В кристалле  $[Co(HL)_2]^0 \cdot 2MeOH$  длины связей  $Co-N$  ( $Co-N$  1.877(6)–1.952(6) Å) с атомами азота двух бис(пиразол-3-ил)пиридиновых лигандов (КЧ 6), каждый из которых содержит только один депротонированный пиразолильный фрагмент, соответствуют НС-состоянию иона кобальта(II) (1.9–2.1 Å [2]). Для сравнения: длины связей  $Co-N$  в исходном комплексе I [26] лежат в диапазоне 2.122(2)–2.164(2) Å (табл. 2). На это также указывает форма координационного полиэдра  $CoN_6$  в  $[Co(HL)_2]^0 \cdot 2MeOH$ , близкая к октаэдрическому. Так, значение угла  $\theta$  между среднеквадратичными плоскостями двух лигандов и угла  $N(Py)CoN(Py)$ , равные 90° и 180° в случае идеального октаэдра, составляют 72.83(6)° и 179.2(2)°. Более точно форму координационного полиэдра характеризуют так называемые “меры симметрии” [34], описывающие ее отклонение от идеального октаэдра (ОС-6). Чем эти значения меньше, тем лучше форма

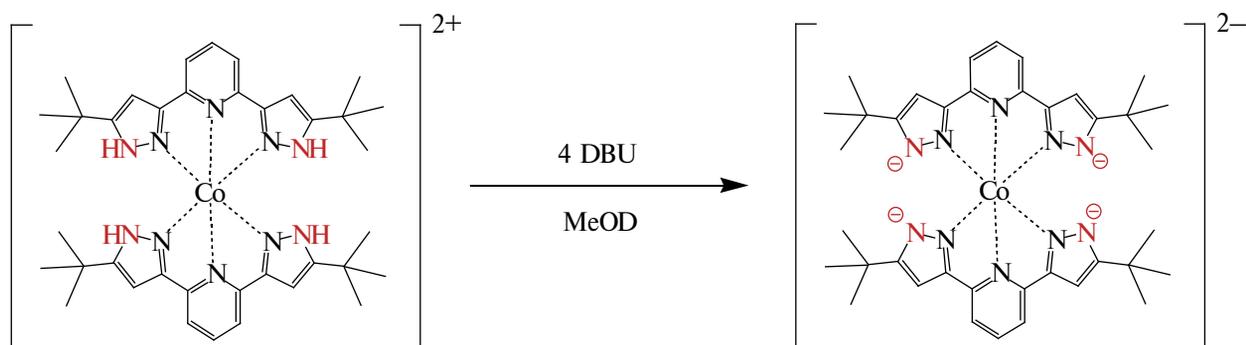
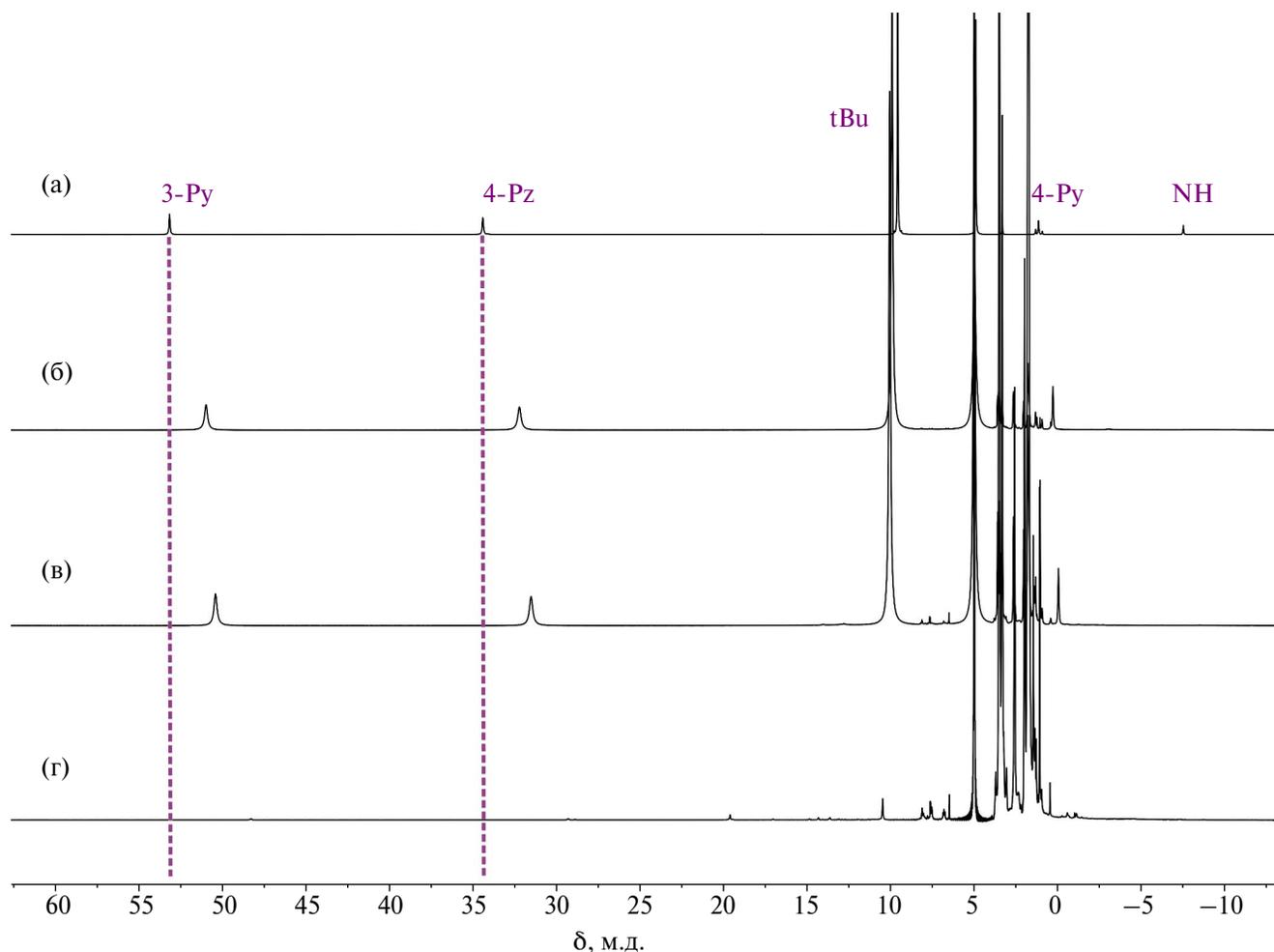


Схема 2. Предполагаемая схема депротонирования комплекса  $[Co(H_2L)_2](ClO_4)_2$  (I) под действием DBU (противоионы опущены).

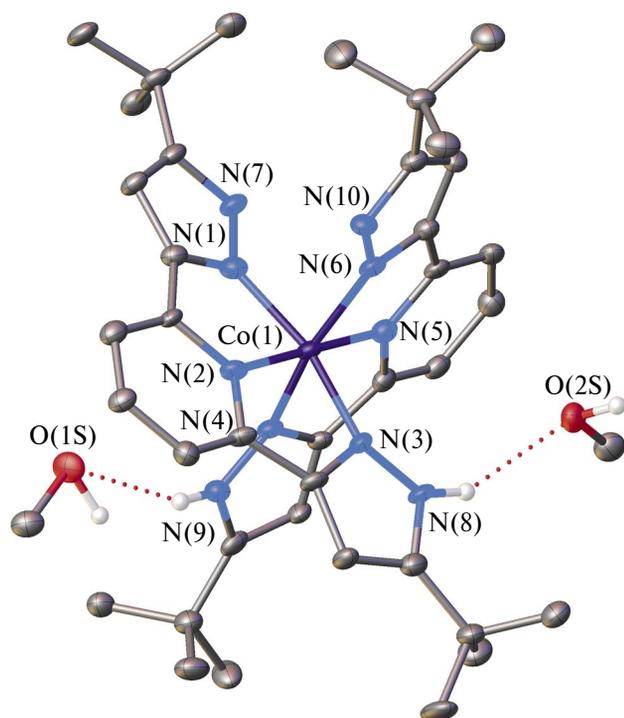


**Рис. 2.** Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  комплекса I, полученного при смешении лиганда  $\text{H}_2\text{L}$  с перхлоратом кобальта в дейтериевом этаноле до (а) и после добавления 2 (б), 4 (в) и 6 (г) экв. основания.

полиэдра описывается соответствующим многогранником. В  $[\text{Co}(\text{HL})_2]^0 \cdot 2\text{MeOH}$  величина октаэдрической "меры симметрии" (**S(OC-6)**), оцененная на основе рентгенодифракционных данных при помощи программы Shape 2.1 [34], составила 1.773 (табл. 2). Для сравнения: "мера симметрии", характеризующая отклонение от еще одного идеального полиэдра с шестью вершинами — тригональной призмы (**TR-6**) принимает заметно более высокое значение, равное 12.412 (табл. 2).

Для оценки возможности протекания спинового перехода у комплекса I после его полного депротонирования, на которую указывало НС-состояние промежуточного продукта депротонирования  $[\text{Co}(\text{HL})_2]^0$  в кристалле  $[\text{Co}(\text{HL})_2]^0 \cdot 2\text{MeOH}$ , нами повторно зарегистрированы спектры ЯМР  $^1\text{H}$  при разных (аналогичных описанным выше) температурах (рис. 4). Анализ

температурных зависимостей парамагнитных химических сдвигов, которые, как и для исходного комплекса, не отклоняются от линейных (рис. 5), показал, что депротонирование комплекса I даже 4 экв. основания не меняет спиновое состояние иона кобальта(II). Можно предположить, что сила поля лиганда  $\text{H}_2\text{L}$  после его депротонирования увеличивается недостаточно, чтобы вызвать температурно-индуцированный спиновый переход, как в случае описанных выше комплексов с рН-чувствительными имино- и гидроксигруппами [12, 13, 17]. Вовлеченность гетероатома (де-)протонируемой NH-группы в сопряженную систему с координирующим атомом азота также не исключает рост  $\pi$ -акцепторной способности, как в случае с депротонированием гидроксигрупп в производном триазициклонона [9], которое стабилизировало ВС-состояние иона металла. Кроме того, НС-состояние промежуточного продукта депро-



**Рис. 3.** Общий вид комплекса II в кристалле  $[\text{Co}(\text{HL})_2]^0 \cdot 2\text{MeOH}$ . Атомы водорода за исключением принадлежащих иминогруппам лигандов и гидроксигруппам сольватных молекул метанола не показаны, а остальные атомы представлены в виде эллипсоидов тепловых колебаний ( $p = 30\%$ ). Нумерация приведена только для иона металла и гетероатомов.

тонирования II может быть вызвано влиянием кристаллической упаковки [35].

Отметим также, что полностью депротонированный комплекс в дейтерометаноле деградирует в течение 2–3 дней, на что указывает рост ин-

тенсивности сигналов лиганда в диамагнитной области спектра  $^1\text{H}$  ЯМР и сигналов в парамагнитной области, предположительно отвечающих комплексам кобальта(III) [17, 36] или би- или полиядерным комплексам кобальта(II) [37], в которых координация следующего иона металла происходит с участием депротонированной имино-группы пиразолильного фрагмента.

Таким образом, нами показано, что комплекс кобальта(II)  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{L})_2](\text{ClO}_4)_2$  с 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридином, содержащий способные к депротонированию иминогруппы вблизи координирующих атомов азота, сохраняет свое ВС-состояние в растворе дейтерометанола, и его депротонирование не приводит к появлению у него спинового перехода. Тем не менее в кристалле уже дважды депротонированная форма  $[\text{Co}(\text{HL})_2]^0$  находится в НС-состоянии, что является первым примером рН-индуцированной стабилизации НС-состояния для комплексов кобальта(II) с лигандами 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинового ряда. По-видимому, депротонирование комплекса  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{L})_2](\text{ClO}_4)_2$  в растворе не обеспечивает достаточное увеличение  $\sigma$ -донорности лиганда, либо оно нивелируется противоположным влиянием на его  $\pi$ -акцепторность, а неожиданная стабилизация НС-состояния дважды депротонированной формы в кристалле обусловлена эффектами кристаллической упаковки. Однако ввиду неустойчивости полностью депротонированного комплекса, предположительно приводящей к дополнительной координации иона металла депротонированной иминогруппой, для создания “молекулярных термометров” и рН-чувствительных зондов для

**Таблица 2.** Основные геометрические параметры\* для исходного комплекса  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{L})_2](\text{ClO}_4)_2$  [26] и продукта его депротонирования  $[\text{Co}(\text{HL})_2]^0$  по данным рентгеноструктурного анализа при 100 К

Параметр	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{L})_2](\text{ClO}_4)_2$ [26]	$[\text{Co}(\text{HL})_2]^0$
Co–N(Py), Å	2.050(2)–2.053(2)	1.877(6)–1.882(6)
Co–N(Pz), Å	2.122(2)–2.164(2)	1.943(5)–1.952(6)
Co–N(Pz – H), Å		1.893(6)–1.926(6)
$\theta$ , град	106.87(2)	72.83(6)
N(Py)CoN(Py), град	176.59(8)	179.2(2)
S(TP-6)	10.879	12.412
S(OC-6)	4.083	1.773

\* $\theta$  — 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 (N(Pz – H) — после депротонирования). S(TP-6) и S(OC-6) — отклонения формы полиэдра  $\text{CoN}_6$  от идеальной тригональной призмы (TP-6) и идеального октаэдра (OC-6) соответственно.

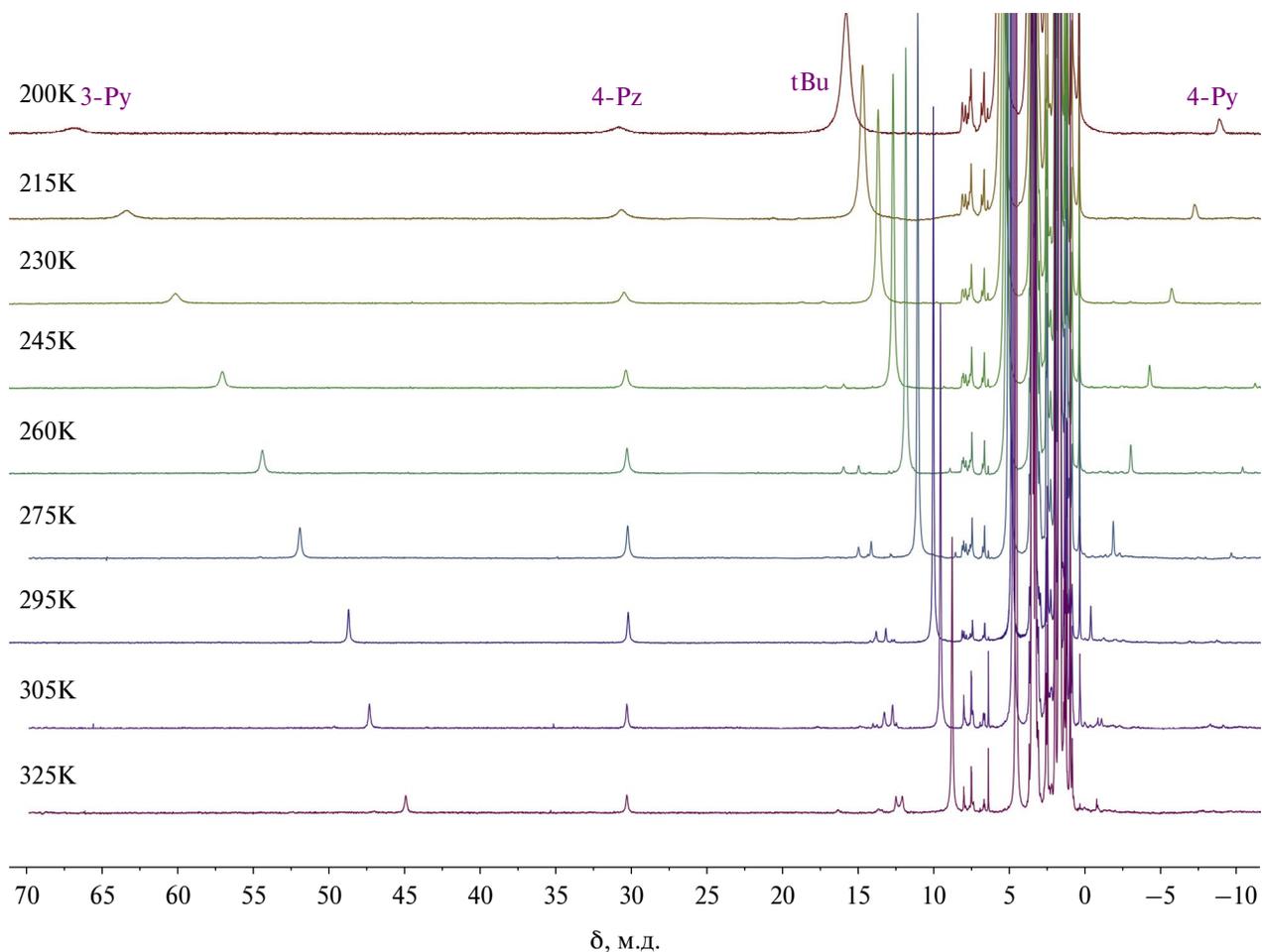


Рис. 4. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  продукта *in situ* депротонирования комплекса I, полученного при смешении лиганда  $\text{H}_2\text{L}$  с перхлоратом кобальта в дейтерометаноле, 4 экв. основания при различных температурах.

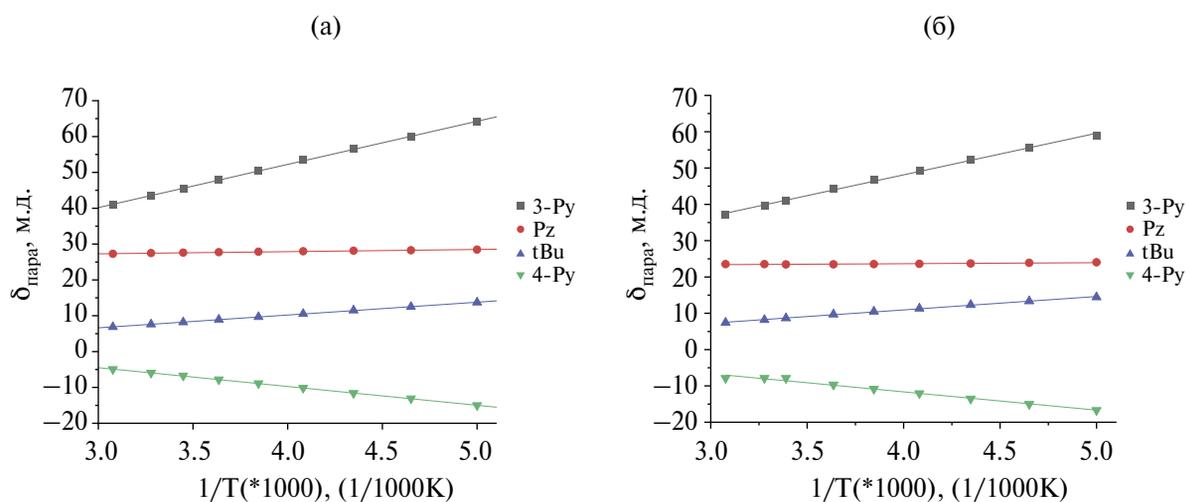


Рис. 5. Зависимости парамагнитных химических сдвигов от обратной температуры для комплекса I, полученного при смешении лиганда  $\text{H}_2\text{L}$  с перхлоратом кобальта в дейтерометаноле (а), и продукта его *in situ* депротонирования 4 экв. основания (б). Линии на рисунке представляют собой линейные аппроксимации полученных зависимостей. Обозначения сигналов соответствуют обозначениям на рис. 1: 3-Py (■), Pz (●), *t*-Bu (▲), 4-Py (▼).

магнитно-резонансной томографии лиганды должны содержать рН-чувствительные группы “на периферии”, как в ранее описанных комплексах с иминогруппами [9, 13, 17].

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Данные рентгеноструктурного анализа получены с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (государственное задание № 075-00277-24-00).

### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-73-10193).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Khusniyarov M.M.* // Chem. Eur. J. 2016. V. 22. № 43. P. 15178.
- Halcrow M.A.*, Spin-Crossover Materials: Properties and Applications. Oxford (UK): Wiley, 2013.
- Kahn O., Kröber J., Jay C.* // Adv. Mater. 1992. V. 4. № 11. P. 718.
- Kahn O., Martinez C.J.* // Science 1998. V. 279. № 5347. P. 44.
- Kumar K.S., Ruben M.* // Coord. Chem. Rev. 2017. V. 346. P. 176.
- Tsitovich P.B., Cox J.M., Benedict J.B., Morrow J.R.* // Inorg. Chem. 2016. V. 55. № 2. P. 700.
- Jeon I.-R., Park J.G., Haney C.R. et al.* // Chem. Sci. 2014. V. 5. P. 2461.
- Ohba M., Yoneda K., Agustí G. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2009. V. 48. № 26. P. 4767.
- Gaudette A.I., Thorarinsdottir A.E., Harris T.D.* // Chem. Commun. 2017. V. 53. № 96. P. 12962.
- Enamullah M., Linert W., Gutmann V. et al.* // Monatsh. Chem. 1994. V. 125. № 12. P. 1301.
- Nowak R., Prasetyanto E.A., De Cola L. et al.* // Chem. Commun. 2017. V. 53. № 5. P. 971.
- Dhers S., Mondal A., Aguilà D. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2018. V. 140. № 26. P. 8218.
- Enamullah M., Linert W.* // J. Coord. Chem. 1995. V. 35. № 3–4. P. 325.
- Seredyuk M., Znovjyak K.O., Kusz J. et al.* // Dalton Trans. 2014. V. 43. № 43. P. 16387.
- Seredyuk M., Pineiro-Lopez L., Muñoz M.C. et al.* // Inorg. Chem. 2015. V. 54. № 15. P. 7424.
- Luo Y.H., Nihei M., Wen G.J. et al.* // Inorg. Chem. 2016. V. 55. № 16. P. 8147.
- Shiga T., Saiki R., Akiyama L. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2019. V. 58. № 17. P. 5658.
- Rabelo R., Toma L., Moliner N. et al.* // Chem. Sci. 2023. V. 14. № 33. P. 8850.
- Zhao J., Peng Q., Wang Z. et al.* // Nat. Commun. 2019. V. 10. № 1. P. 2303.
- Halcrow M.A.* // Coord. Chem. Rev. 2005. V. 249. № 25. P. 2880.
- Aleshin D.Y., Nikovskiy I., Novikov V.V. et al.* // ACS omega. 2021. V. 6. № 48. P. 33111.
- Nikovskiy I.A., Polezhaev A.V., Novikov V.V. et al.* // Chem. Eur. J. 2020. V. 26. P. 5629.
- Melnikova E.K., Aleshin D.Y., Nikovskiy I.A. et al.* // Crystals. 2020. V. 10. № 9. P. 793.
- Nikovskiy I.A., Polezhaev A.V., Novikov V.V. et al.* // Crystals. 2021. V. 11. № 8. P. 922.
- Pankratova Y., Aleshin D., Nikovskiy I. et al.* // Inorg. Chem. 2020. V. 59. № 11. P. 7700.
- Roebuck J.W., Bailey P.J., Doidge E.D. et al.* // Solvent Extr. Ion Exch. 2018. V. 36. № 5. P. 437.
- Korzekwa J., Scheurer A., Heinemann F.W. et al.* // Dalton Trans. 2017. V. 46. № 40. P. 13811.
- Creutz S.E., Peters J.C.* // Inorg. Chem. 2016. V. 55. № 8. P. 3894.
- Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. A. 2008. V. 64. P. 112.
- Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339.
- Rossini E., Bochevarov A.D., Knapp E.W.* // ACS omega. 2018. V. 3. № 2. P. 1653.
- Weber B., Walker F.A.* // Inorg. chem. 2007. V. 46. № 16. P. 6794.
- Pavlov A.A., Denisov G.L., Kiskin M.A. et al.* // Inorg. Chem. 2017. V. 56. № 24. P. 14759.
- Alvarez S.* // Chem. Rev. 2015. V. 115. № 24. P. 13447.
- Rodriguez-Jimenez S., Brooker S.* // Inorg. Chem. 2017. V. 56. № 22. P. 13697.
- Klaeui W., Eberspach W., Guetlich P.* // Inorg. Chem. 1987. V. 26. № 24. P. 3977.
- Cook B.J., Polezhaev A.V., Chen C.H. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2017. V. 2017. № 34. P. 3999.

## Spin States of the Cobalt(II) Complex with Bis(pyrazol-3-yl)pyridine and pH-Sensitive Functional Groups and Its Deprotonated Derivatives

E. S. Safiullina<sup>a, b, \*</sup>, I. A. Nikovskii<sup>a</sup>, A. A. Dan'shina<sup>a, c</sup>, and Yu. V. Nelyubina<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

<sup>b</sup> Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

<sup>c</sup> Moscow Institute of Physics and Technology (National Research University), Dolgoprudnyi, Moscow oblast, Russia

\*e-mail: flu.flucat@gmail.com

The reaction of 2,6-bis(pyrazol-3-yl)pyridine H<sub>2</sub>L bearing pH-sensitive imino groups with cobalt perchlorate hexahydrate followed by the addition of 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene affords the cobalt(II) complex [Co(H<sub>2</sub>L)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (I) and its doubly deprotonated analog [Co(HL)<sub>2</sub>]<sup>0</sup> (II). The compounds are characterized by NMR spectroscopy, mass spectrometry, and XRD. The influence of the deprotonation of ligand H<sub>2</sub>L with a chosen base on the spin state of the cobalt(II) ion in a solution is studied by in situ NMR spectroscopy. Complex I is shown to retain its high-spin state in the whole temperature range accessible in deuterated methanol (200–325 K) both before and after the deprotonation of all pH-sensitive imino groups. However, the doubly deprotonated form of complex I (complex II–2MeOH) exists in the crystal (CIF file CCDC no. 2351546) in the low-spin state, which is the first example of the pH-induced stabilization of this state for the cobalt(II) complexes with 2,6-bis(pyrazol-3-yl)pyridines.

**Keywords:** bis(pyrazol-3-yl)pyridine, cobalt(II) complexes, XRD, spin transition, in situ NMR spectroscopy, pH sensitivity, magnetic resonance imaging