

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР ПРОБЛЕМ ХИМИЧЕСКОЙ
ФИЗИКИ И МЕДИЦИНСКОЙ ХИМИИ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ФИЦ ПХФ И МХ РАН)

На правах рукописи



Михайленко Максим Васильевич

**ОБМЕННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В КОМПЛЕКСАХ 3d-МЕТАЛЛОВ С
ВОССТАНОВЛЕННЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ ГЕКСААЗАТРИФЕНИЛЕНА**

1.4.4 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Черноголовка – 2025

Работа выполнена в Лаборатории перспективных полифункциональных материалов
Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального
исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии Российской
академии наук (ФИЦ ПХФ и МХ РАН)

Научный доктор химических наук

руководитель: **Конарев Дмитрий Валентинович**

Официальные **Казин Павел Евгеньевич**

оппоненты: доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова», Руководитель группы магнитных и электрофизических измерений Лаборатории неорганического материаловедения, профессор

Богомяков Артем Степанович

кандидат химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук, заведующий Лабораторией многоспиновых координационных соединений

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН), г. Новосибирск

Защита состоится «4» июня 2025 г. в 10:30 ч. на заседании диссертационного совета 24.1.108.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук (ФИЦ ПХФ и МХ РАН) по адресу: 142432, Московская область, г. Черноголовка, проспект Академика Семенова, д. 1, актовый зал корпуса общего назначения.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФИЦ ПХФ и МХ и на сайте www.icp-ras.ru по адресу

https://icp-ras.ru/wp-content/uploads/DISS/Mikhailenko/Dissert_Mikhailenko.pdf

Автореферат разослан «___» _____ 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук



Джардималиева Г.И.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. В научной литературе известен подход к получению высокоспиновых соединений, основанный на использовании лигандов в радикальном состоянии. За счет антиферромагнитного обмена между спином, делокализованным на лиганде, и спинами координированных парамагнитных ионов металла происходит параллельное упорядочение спинов металла с образованием высокоспиновой системы. Такие комплексы могут являться основой для различных магнитных материалов: мономолекулярных магнитов; магнитов, индуцируемых полем; молекулярных магнетиков; различных сенсоров, работающих по принципу высокотемпературных спиновых переходов и других перспективных материалов. Чем сильнее обменное магнитное взаимодействие, тем при больших температурах может сохраняться упорядочение спинов и потенциально выше может быть температура перехода в магнитоупорядоченное состояние. При этом важно понимать принципы и закономерности, определяющие силу и характер обменных взаимодействий в таких координационных соединениях. Поэтому получение высокоспиновых комплексов является одним из актуальных направлений исследований в современной химии.

Для дизайна таких соединений важную роль играет выбор лиганда. Необходимо, чтобы на нем был делокализован один или несколько неспаренных электронов, которые будут участвовать в эффективном магнитном обмене со всеми парамагнитными металлами в составе комплекса. Большое значение также имеют акцепторные свойства лиганда и его способность химически восстанавливаться до различных анионных состояний (в первую очередь, обладающих ненулевым спином), так как координирующая способность анионных лигандов выше, чем катионных. Кроме того, необходимо, чтобы лиганд мог координировать два и более иона металла. В этой связи представляет интерес такой класс лигандов, как производные гексаазатрифенилена (*с англ.* hexaazatriphenylene (НАТ)), поскольку они содержат три хелатных N₂-узла. Эти соединения достаточно мало изучены – в большинстве случаев были исследованы их нейтральные комплексы, и известно всего несколько примеров их анионных соединений.

Лиганды такого типа представляют собой полностью сопряженную акцепторную π -систему, поэтому они способны восстанавливаться до различных анионных состояний, оставаясь при этом достаточно стабильными, за счет делокализации дополнительных электронов по всей молекуле. Кроме того, производные НАТ – это плоские и высокосимметричные молекулы, некоторые из которых имеют вырожденные НСМО. Следовательно, при восстановлении до ди- или трианионов потенциально они могут находиться в триплетном или квартетном состоянии, что может иметь большое значение для величины обменного взаимодействия металл-лиганд в соответствующих комплексах. Эти лиганды также способны образовывать плотно упакованные структуры за счет межмолекулярных π - π -взаимодействий, что открывает возможности для создания проводящих и магнитоупорядоченных систем на их основе.

Производные гексаазатрифенилена способны координировать от одного до трех атомов металла. Перекрытие d-орбиталей металла с π -орбиталями лиганда зависит от длины связи металл-азот, изменение которой будет влиять на обменное магнитное взаимодействие как между спинами металлов, так и между спинами металлов и лиганда.

Таким образом, производные гексаазатрифенилена являются удобной моделью для изучения корреляций структура-свойства, установление которых открывает широкие возможности для молекулярного дизайна, как за счет модификации строения

макроциклического лиганда, так и за счет подбора разных координируемых атомов металлов и их числа, а также варьирования зарядовых состояний лиганда.

Степень разработанности темы исследования. С точки зрения дизайнера соединений с большими величинами магнитного обмена – в частности, высокоспиновых соединений – значительный интерес представляет получение именно анионных комплексов π -сопряженных лигандов с 3d-металлами, так как повышение степени восстановления лиганда ведет к сокращению длины координационных связей с ионами металлов и более эффективному перекрыванию d-орбиталей металла с π -орбиталями лиганда, а также может вести к появлению неспаренных электронов, делокализованных по π -системе лиганда. При этом анализ научной литературы, посвященной металлокомплексам на основе производных гексаазатрифенилена, показывает, что их восстановленные соединения остаются малоизученными.

Среди известных на сегодняшний день координационных комплексов производных гексаазатрифенилена в значительной степени преобладают соединения, в которых центральный НАТ-лиганд находится в нейтральном состоянии. Для них широко освещены вопросы, касающиеся взаимодействий типа «анион – π -система», продемонстрирована возможность получения комплексов с частичным заселением координационных позиций лиганда (то есть с одним или с двумя металлами), а также координационных полимеров и супрамолекулярных структур, содержащих несколько молекул НАТ-лиганда, связанных между собой через ионы металла. Кроме того, получен один мономолекулярный магнит на основе гексаазатринафтилена (*с англ.* hexaazatrinaphthylene (НАТНА)) с диспрозием(III).

Что касается анионных комплексов на основе этого семейства лигандов – известно лишь несколько соединений, содержащих производные НАТ в форме моноаниона или трианиона. Часть из этих координационных комплексов содержит в своем составе диамагнитные ионы металлов: магний(II) и медь(I). Другая часть содержит такие переходные металлы, как кобальт(II) в высокоспиновом состоянии и лантаноиды, однако, эти анион-радикальные координационные комплексы были получены только для НАТНА. При этом не известно ни одного анионного комплекса с высокоспиновыми железом(II) и марганцем(II). Также не было получено ни одного дианионного комплекса на основе производных НАТ или анионного комплекса, содержащего менее трех ионов парамагнитного металла.

Цели и задачи работы. Целью данной диссертационной работы является исследование магнитных обменных взаимодействий в координационных комплексах восстановленных производных гексаазатрифенилена с 3d- и 4f-металлами и поиск корреляций между структурой соединений и величинами магнитных обменных взаимодействий.

В ходе работы необходимо было выполнить следующие задачи:

1. На основе четырех лигандов семейства производных гексаазатрифенилена – гексаазатринафтилена (НАТНА), гексаазатриантрацена (НАТА), гексаазатрифениленгексакарбонитрила $\{НАТ(CN)_6\}$ и гексаазатринафтиленгексакарбонитрила $\{НАТНА(CN)_6\}$ – получить координационные комплексы с различными металлами (Mn(II), Fe(II), Co(II), Gd(III), Tb(III), Dy(III)), варьируя их число в составе комплекса, а также с различной степенью восстановления лиганда, и выделить эти соединения в виде монокристаллов.

2. Провести рентгеноструктурный анализ полученных кристаллов, изучить молекулярные структуры комплексов и их кристаллическую упаковку.

3. Исследовать электронную структуру исходных лигандов и полученных на их основе соединений с применением теоретических расчетов методами DFT и CASSCF.

4. Исследовать полученные соединения методами ЭПР-спектроскопии и СКВИД-магнитометрии. Аппроксимировать полученные экспериментальные данные с помощью специализированных программ, использующих расчеты на основе спинового гамильтониана, и количественно определить параметры магнитного обмена в таких системах, что позволит полностью охарактеризовать магнитное поведение полученных соединений.

5. Изучить взаимосвязь между магнитным поведением комплексов производных гексаазатрифенилена с 3d-металлами и зарядовым состоянием этих комплексов и числом координированных ионов металлов, а также выявить корреляции между строением соединений и величинами параметров внутримолекулярных обменных взаимодействий.

Научная новизна. Разработан систематический подход к дизайну высокоспиновых соединений производных гексаазатрифенилена с 3d-металлами, основанный на получении их восстановленных биядерных и трехъядерных комплексов. Ранее был описан лишь один трехъядерный высокоспиновый комплекс с Co^{II} , содержащий лиганд из этого семейства соединений. Показано, что для исследованных комплексов производных НАТ характерно восстановление по лиганду, не затрагивающее степень окисления металла.

Впервые исследованы магнитные обменные взаимодействия в дианионных комплексах производных НАТ. Также получены первые комплексы на основе гексаазатриантрацена и гексаазатринафтиленгексакарбонитрила и исследованы их магнитные свойства.

Установлено, что замена Fe^{II} на Co^{II} в трианион-радикальных трехъядерных комплексах гексакарбонитрильных производных гексаазатрифенилена, в которых средние длины связей металл-азот оказываются наиболее короткими среди трехъядерных соединений, переводит систему из высокоспинового состояния в низкоспиновое.

Впервые получены и исследованы биядерные комплексы производных НАТ, содержащие лиганд в анион-радикальном состоянии, и проведен сравнительный анализ их магнитного поведения и структурных особенностей со схожими трехъядерными соединениями. Обнаружено, что полученные биядерные анион-радикальные комплексы с Fe^{II} и Co^{II} обладают значительной величиной обмена металл-лиганд ($-J > 600 \text{ см}^{-1}$), которая является рекордной среди известных соединений кобальта(II).

Теоретическая и практическая значимость. В данной работе были обнаружены важные закономерности между структурой комплексов производных гексаазатрифенилена с 3d-металлами и величинами реализующихся в них магнитных обменных взаимодействиях. Исследовано влияние на магнитные свойства полученных металлокомплексов таких факторов, как размер и акцепторные свойства центрального лиганда, его заряд, различные координированные ионы металлов ($\text{Mn}(\text{II})$, $\text{Fe}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ln}(\text{III})$) и их количество в составе координационного комплекса.

На примере семи соединений показана возможность получения высокоспиновых комплексов на основе НАТ-лигандов в анион-радикальном состоянии. Впоследствии, знания, полученные при изучении этих комплексов, могут значительно упростить задачу создания функциональных соединений на основе комплексов производных НАТ с переходными металлами – например, молекулярных магнитов с парамагнитными катионами металлоценов.

Наличие очень сильного антиферромагнитного обмена металл-лиганд в биядерных анион-радикальных комплексах производных гексаазатрифенилена сопровождается асимметрией в длинах связей металл-азот, которая не наблюдается для аналогичных трехъядерных комплексов. В этой связи представляется перспективным не только дальнейшее изучение биядерных радикальных комплексов на основе производных НАТ (например, с Dy^{III}), но и

дизайн металлокомплексов с другими π -сопряженными лигандами, также способными связывать два иона металла с аналогичной асимметрией.

Анализ кристаллических структур полученных в работе соединений показывает, что чем больше размер π -системы НАТ-лиганда, тем больше он склонен к образованию стопочных структур, что потенциально может быть в дальнейшем применено для дизайна проводящих соединений или материалов с гигантским магнетосопротивлением.

Данная работа вносит значительный вклад не только в изучение конкретного семейства соединений – производных гексаазатрифенилена и их координационных комплексов, но и с фундаментальной точки зрения дает более глубокое понимание корреляций структура-свойства и факторов, влияющих на обменные магнитные взаимодействия в металлокомплексах на основе π -сопряженных лигандов.

Методология и методы исследования. Восстановление слабо акцепторных производных гексаазатрифенилена наряду с использованием легко гидролизующихся соединений металлов требует особого подхода к синтезу таких соединений. Все координационные соединения, полученные в этой работе, были синтезированы в условиях инертной атмосферы в четырехперчаточном боксе M-Braun-Unilab с содержанием кислорода и воды меньше 1 промили.

Монокристаллы получали методом жидкостной диффузии. Для этого раствор 1,2-дихлобензола или толуола с целевым продуктом фильтровался в пробирку. Затем поверх этого раствора медленно наслаивался гексан. Далее пробирки хранились в термостате с температурой 20.0°C в течение одного-двух месяцев – при этом на стенках пробирки вырастали монокристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа. Затем смесь растворителей декантировали, и кристаллы промывали гексаном. Состав кристаллов был установлен методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре, а также подтвержден с использованием методов энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) и, в случае устойчивости кристаллов на воздухе, элементного анализа.

Для снятия оптических спектров комплексов были изготовлены таблетки KBr на прессе под давлением 170–200 барр с концентрацией 5:150 для ИК-спектроскопии и 1:150 (образец:KBr) для электронной спектроскопии. ИК-спектры регистрировали в интервале 400–7800 cm^{-1} , электронные спектры – в интервале 250–2500 нм.

Магнитные свойства полученных соединений были исследованы методами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и СКВИД-магнетометрии. Кристаллы помещали в кварцевые ампулы диаметром 2 мм и запаивали в инертной атмосфере при атмосферном давлении аргона. ЭПР-спектры для поликристаллических образцов снимали в диапазоне температур 4.2–295 К. Для этого образец охлаждали до 4.2 К, а затем снимали спектры в режиме нагревания.

Измерения магнитной восприимчивости проводили на СКВИД-магнитометре. Для измерения статической магнитной восприимчивости образец сначала охлаждали в нулевом поле до 1.9 К, затем устанавливали статическое магнитное поле 100 мТ, и магнитную восприимчивость образца измеряли в режиме нагревания в интервале 1.9–300 К. При достижении 300 К, измерение проводили в магнитном поле 100 мТ в режиме охлаждения от 300 до 1.9 К. Экспериментальные значения были скорректированы с учетом вклада от держателя образца, полученных экспериментально, а также температурно-независимого диамагнитного вклада (χ_d). Значения χ_d для соединений получали подгонкой экспериментальных данных зависимостью: $\chi_M = C/(T - \Theta) + \chi_d$, где C – константа Кюри, Θ – температура Вейса, χ_d – температурно-независимый диамагнитный вклад.

Обработка полученных магнитных данных проводилась с использованием современных программ EasySpin и PHILIP.

Положения, выносимые на защиту

1) Получена серия из 28 новых анион-радикальных солей и координационных комплексов производных гексаазатрифенилена с 3d- (Mn^{II} , Fe^{II} , Co^{II}) и 4f-металлами (Gd^{III} , Tb^{III} , Dy^{III}) с различным зарядовым состоянием лиганда и различным числом ионов металла. Соединения получены в виде монокристаллов и охарактеризованы методом рентгеноструктурного анализа, ИК- и электронной спектроскопии, ЭПР-спектроскопии и СКВИД-магнитометрии.

2) Во всех полученных координационных комплексах производных гексаазатрифенилена с переходными металлами реализуется антиферромагнитный характер обменных взаимодействий металл-лиганд и металл-металл. В ряду $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{II}}\text{-Co}^{\text{II}}$ для аналогичных по структуре соединений величина параметра обменного взаимодействия металл-лиганд возрастает, что коррелирует с сокращением длины связи металл-азот, и находится в диапазоне от -6.6 см^{-1} для Mn^{II} и $-82\text{...}-164 \text{ см}^{-1}$ для Fe^{II} до $-314\text{...}-442 \text{ см}^{-1}$ для Co^{II} .

3) Впервые получены дианионные комплексы на основе производных гексаазатрифенилена. Показано, что $\text{HATNA}(\text{CN})_6$, наряду с HATNA , имеет невырожденную НСМО, тогда как HATA имеет вырожденную НСМО и в дианионной форме должен находиться в основном триплетном состоянии. Однако, координация металлов стабилизирует его синглетное состояние. Таким образом, во всех полученных дианионных комплексах лиганды находятся в синглетном состоянии и участвуют в передаче обменных взаимодействий между координированными ионами металлов по принципу сверхобмена. Как следствие, в дианионных комплексах на основе производных гексаазатрифенилена с переходными металлами реализуются достаточно слабые обменные взаимодействия: от -2 см^{-1} для Mn^{II} до -12 см^{-1} для Co^{II} .

4) Значительное сокращение связи металл-азот, в случае комплексов циано-замещенных производных гексаазатрифенилена с Co^{II} (с $2.07\text{--}2.09 \text{ \AA}$ для Fe^{II} до $2.00\text{--}2.02 \text{ \AA}$ для Co^{II}), может кардинально изменять магнитное поведение соединений. Вместо роста магнитного момента, характерного для таких же комплексов с Fe^{II} , наблюдается переход соединения в низкоспиновое состояние из-за сильного увеличения антиферромагнитного обмена металл-металл (с $-7\text{...}-15 \text{ см}^{-1}$ для Fe^{II} до $-84\text{...}-100 \text{ см}^{-1}$ для Co^{II}).

5) Для координационных соединений производных гексаазатрифенилена в радикальном состоянии с переходными металлами возможно возникновение высокоспинового состояния с параллельным упорядочением спинов металлов, реализуемое за счет сильного антиферромагнитного обмена металл-лиганд. В трехъядерных высокоспиновых комплексах этот параметр достигает $-82\text{...}-314 \text{ см}^{-1}$. При этом в биядерных анион-радикальных комплексах эта величина сильно возрастает: до -602 см^{-1} для Fe^{II} и -626 см^{-1} для Co^{II} , что является рекордной величиной среди известных соединений с кобальтом(II). Увеличение параметра обменного взаимодействия металл-лиганд в биядерных комплексах сопровождается асимметричной координацией Co^{II} : одна связь длинная – 2.045 \AA , другая короткая – 1.977 \AA .

Личный вклад автора. В диссертации представлены результаты исследований, выполненных с 2020 г. по 2024 г. в лаборатории Перспективных полифункциональных материалов Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии РАН. Автор принимал непосредственное участие в проведении анализа литературных данных, постановке задач, планировании, подготовке и проведении синтезов, получении и выделении монокристаллов синтезированных соединений, обсуждении и

интерпретации полученных результатов, формулировке основных выводов, подготовке статей к печати. Автором были сняты и изучены ИК- и электронные спектры синтезированных соединений, а также обработаны данные ЭПР-спектроскопии и СКВИД-магнитометрии в современных программах EasySpin и PHN.

Исследование кристаллических структур полученных соединений было выполнено в Институте Физики Твёрдого тела РАН С.С. Хасановым и А.В. Кузьминым. Исследование образцов на ЭПР-спектрометре и СКВИД-магнитометре проводилось Д.В. Конаревым и М.А. Фараоновым в Киотском университете в лаборатории проф. А. Отсуки. Теоретические расчеты методом DFT проведены А.Ф. Шестаковым из Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии РАН. Также теоретические расчеты методами DFT и CASSCF были проведены Н.Н. Бреславской из Института общей и неорганической химии РАН и Е.Н. Тимохиной и Т.Ю. Астаховой из Института биохимической физики РАН.

Автор выражает искреннюю благодарность А.Л. Литвинову за неоценимую помощь в организации и выполнении этой работы.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность результатов обеспечивается привлечением целого ряда современных физико-химических методов и подтверждается воспроизводимостью данных. Отдельные части работы представлены в виде постерных и устных докладов на всероссийских конференциях и международных конференциях. Список тезисов докладов представлен в конце автореферата в разделе «Список работ по теме диссертации».

Публикации. По материалам работы опубликовано 7 статей в рецензируемых научных журналах, индексируемых в РИНЦ, Scopus и Web of Science.

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена на 150 страницах, включает введение, обзор литературы, экспериментальную часть, раздел обсуждения результатов, заключение, выводы, список использованной литературы (165 библиографических записей) и 3 приложения. Текст проиллюстрирован 77 рисунками и 2 таблицами.

Во «**Введении**» обоснована актуальность темы исследования и степень её новизны, сформулированы цель и основные задачи исследования. Описаны методы исследования и личный вклад автора. Представлены положения, выносимые на защиту, и сведения об апробации результатов работы.

В «**Обзоре литературы**» (первая глава) проведен анализ научной литературы, посвященной различным лигандам в радикальном состоянии и высокоспиновым комплексам на их основе. Показано, что на основе редокс-активных полисопряженных лигандов, способных координировать более одного атома металла, можно получать соединения с широким набором уникальных магнитных свойств. Особое внимание уделено изучению факторов, влияющих на обменные взаимодействия в координационных соединениях с парамагнитными металлами. Производные гексаазатрифенилена, относящиеся к такому типу лигандов, и выбранные в качестве объекта исследований для данной диссертационной работы, описаны далее в этой главе – приведены известные методики синтеза НАТ-лигандов, охарактеризовано их строение, электронная структура и окислительно-восстановительные свойства. Глава завершается анализом литературных данных, посвященных полученным ранее координационным соединениям производных НАТ с переходными металлами, список которых достаточно невелик, что оставляет широкие возможности для дальнейшего исследования этого класса

лигандов с целью получения соединений с перспективными магнитными свойствами и фундаментального изучения закономерностей структура-свойства.

В «Экспериментальной части» (вторая глава) описана подготовка растворителей для синтезов в инертной атмосфере аргона и перечислены исходные вещества, использованные в работе для получения анионных солей и координационных комплексов производных НАТ. Приведены методы синтеза и оптические характеристики исследуемых в данной работе лигандов семейства производных гексаазатрифенилена. Описан метод жидкостной диффузии, использованный для получения монокристаллов, пригодных для рентгеноструктурного анализа. Приведены методики синтеза всех полученных в работе соединений и описаны физико-химические методы, применявшиеся для их исследования. Состав и структура соединений установлены по данным рентгеноструктурного анализа. Описаны методы получения ИК- и электронных спектров образцов, а также указано как проводились исследования магнитных свойств соединений методами ЭПР-спектроскопии и СКВИД-магнитометрии.

Третья глава «Обсуждение результатов» состоит из 7 разделов, в которых представлены основные результаты.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

На рисунке 1 приведены молекулярные структуры лигандов НАТНА, НАТА, НАТ(CN)₆ и НАТНА(CN)₆, на основе которых были получены координационные комплексы, изученные в данной работе.

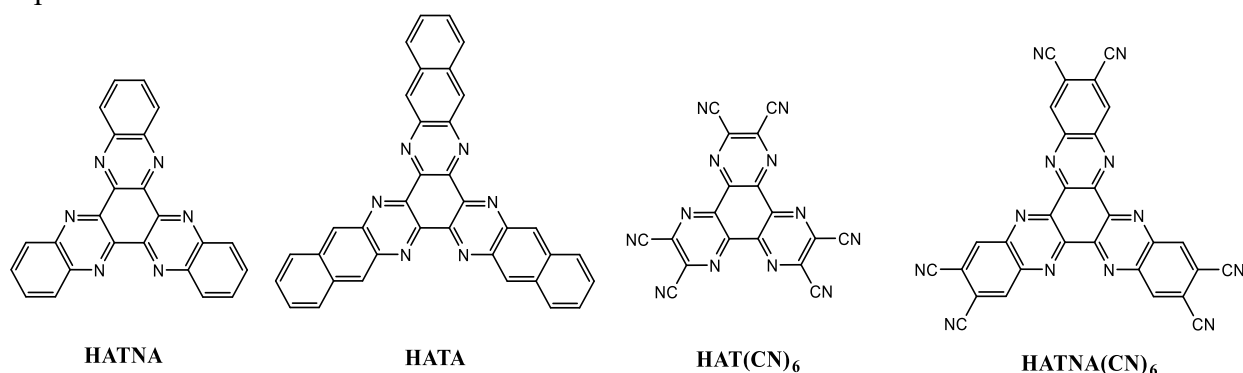


Рис. 1. Производные гексаазатрифенилена, использованные в работе.

Исследовано восстановление лиганда НАТ(CN)₆ без координации металлов с использованием различных восстановителей: солью анион-радикала фуллерена C₆₀ – {(Na⁺)(crypt)}(C₆₀)^{•-} (1), графитом, интеркалированным калием, в присутствии криптанда[2,2,2] (2), порошковыми металлами – Dy (3) и Er (4). Обнаружено, что во всех случаях образуется анион-радикал НАТ(CN)₆^{•-}, но кристаллическая упаковка полученных солей значительно отличается в зависимости от условий синтеза. В соединении {(Na⁺)(crypt)}(НАТ(CN)₆)^{•-}·0.5C₆H₄Cl₂ (1) анион-радикалы НАТ(CN)₆^{•-} упакованы в стопки (Рис. 2а). Димеры с сильным π-π-перекрыванием отделены друг от друга двумя молекулами НАТ(CN)₆ с меньшим числом коротких контактов и значительным смещением друг относительно друга. Наличие π-сопряженных димеров также подтверждается расчетами с применением расширенного метода Хюккеля. Для димеров величина интеграла переноса равна 111.6 меВ, тогда как между парами молекул с условными обозначениями 1 и 2 эта величина существенно ниже – она равна 3.4–3.5 меВ. По данным СКВИД-магнитометрии видно, что величина χ_{MT} при 300 К составляет 0.216 эме·К/моль, что почти в два раза ниже относительно теоретического значения для спина 1/2 (0.374 эме·К/моль). Это указывает на наличие сильного

антиферромагнитного обмена в стопках радикалов. Аппроксимация экспериментальной кривой по формуле для антиферромагнитных цепочек Гейзенберга из спинов $S = 1/2$

$$\chi \approx \frac{N g^2 \mu_B^2}{k_B T} \frac{0.25 + 0.14995 x + 0.30094 x^2}{1 + 1.9862 x + 0.68854 x^2 + 6.0626 x^3}$$

$$x = |J|/(k_B T)$$

дает усредненную величину обмена $J/k_B = -80$ К (Рис. 2б).

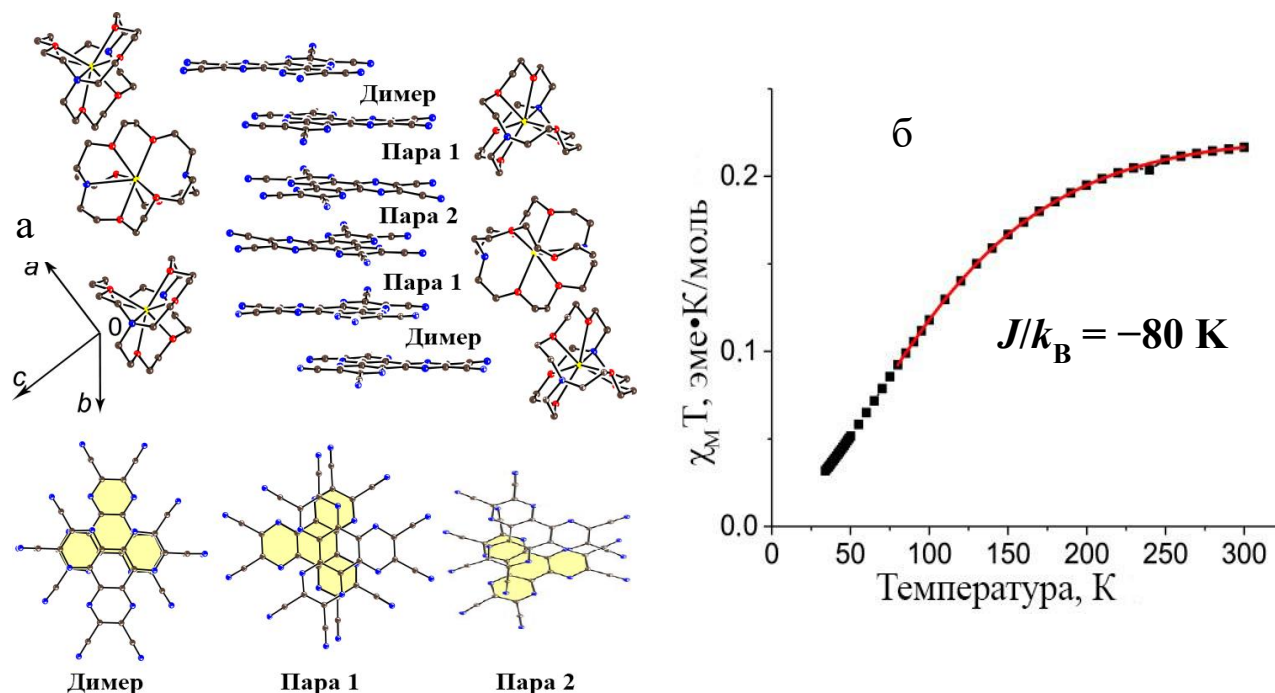


Рис. 2. (а) Кристаллическая упаковка соли $\{(Na^+)(crypt)\}(NAT(CN)_6)^{\bullet-} \cdot 0.5C_6H_4Cl_2$ (**1**). (сверху) Вид на стопки из анион-радикалов $NAT(CN)_6^{\bullet-}$, окруженные цепочками катионов $\{(Na^+)(crypt)\}$; (снизу) перекрытие молекул $NAT(CN)_6$ в димерах и парах 1 и 2. (б) Температурная зависимость величины $\chi_M T$ (черные квадраты) и аппроксимация экспериментальных данных (красная кривая).

В соли $\{(K^+)(crypt)\}(NAT(CN)_6)^{\bullet-}$ (**2**) также образуются димеры, однако они практически изолированы (Рис. 3а). Интеграл переноса внутри димера 38.8 меВ, а между димерами почти равен нулю. Отличия в кристаллической упаковке от соли **1** также сказываются и на магнитных свойствах соединения. По данным ЭПР-спектроскопии было обнаружено, что выше 150 К интенсивность сигнала растет. Вероятно, это связано с частичным заселением возбужденного триплетного состояния в димерах. На основе графика зависимости логарифма интенсивности сигнала, умноженной на температуру, от обратной температуры, который является линейным в рассматриваемом температурном диапазоне, была оценена величина энергетической щели синглет-триплет – она равна 434 К (Рис. 3б). Такая большая величина подтверждает наличие сильного антиферромагнитного взаимодействия в димерах $NAT(CN)_6$ в соли **2**.

В аналогичных по структуре солях $(CV^+)(NAT(CN)_6)^{\bullet-}$ (**3**) и $(CV^+)(NAT(CN)_6)^{\bullet-} \cdot 2C_6H_4Cl_2$ (**4**) анион-радикалы $NAT(CN)_6^{\bullet-}$ и катионы CV^+ чередуются (Рис. 4). Ионы располагаются симметрично друг над другом, образуя изолированные стопки. Катионы кристаллического фиолетового диамагнитны, а расстояние между анион-радикалами $NAT(CN)_6^{\bullet-}$ слишком большое, поэтому антиферромагнитное обменное взаимодействие между ними оказывается очень слабым. По данным СКВИД-магнитометрии температура Вейсса составила -1 и -7 К, соответственно.

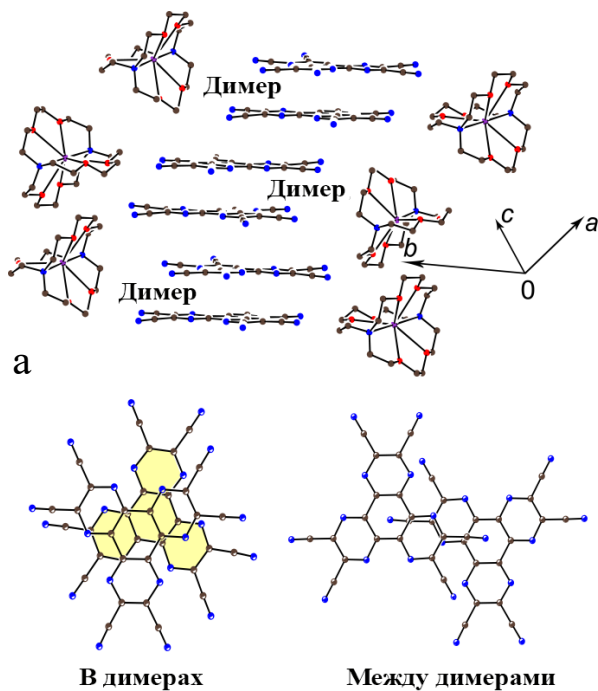
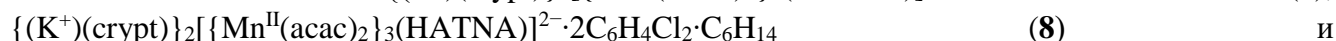
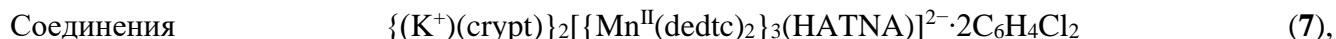


Рис. 3. (а) Кристаллическая упаковка соли $\{(K^+)(crypt)\}(HAT(CN)_6)^{-}$ (2). (сверху) Вид на стопки из анион-радикалов $HAT(CN)_6^-$, окруженные цепочками катионов $\{(K^+)(crypt)\}^+$; (снизу) перекрытие молекул $HAT(CN)_6$ в димерах и между димерами. (б) Зависимость логарифма интенсивности ЭПР-сигнала, умноженной на температуру, от обратной температуры для соли 2.

Затем была исследована координирующая способность гексаазатринафтилена $HATNA$ без его восстановления. Оказалось, что в *o*-дихлорбензоле как с диэтилдитиокарбаматом марганца(II), так и с иодидом кобальта(II) нейтральный $HATNA$ образует моноядерные комплексы вне зависимости от количества добавляемого в реакцию металлсодержащего компонента (Рис. 5).

Далее были получены первые дианионные комплексы на основе производных HAT .



производных HAT с марганцем(II) (Рис. 6а,б).

Соединения 7–9 оказались трехъядерными комплексами, в которых ионы марганца образуют

почти идеальный равносторонний треугольник.

Были исследованы магнитные свойства комплексов

7 и 9. Показано, что между спинами марганца ($S_{Mn} = 5/2$) реализуется слабое антиферромагнитное

обменное взаимодействие через мостиковый HAT -лиганд

(дианионы $HATNA$ и $HATA$ находятся в основном синглетном состоянии) с величиной

обмена J , равной -1.98 и -2.7 cm^{-1} , соответственно

(Рис. 6в,г).

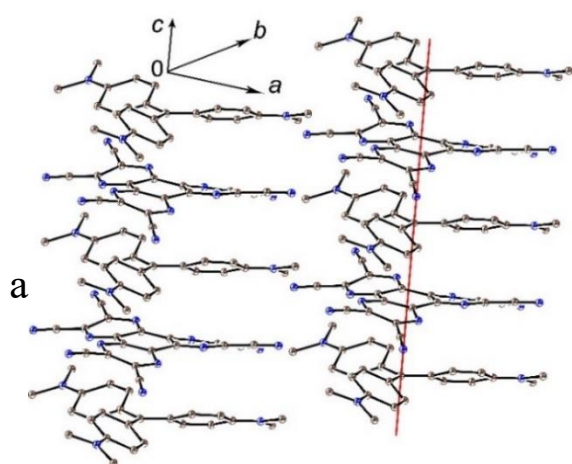
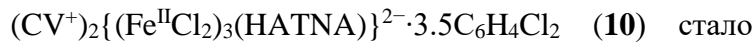


Рис. 4. Кристаллическая упаковка соли $(CV^+)(HAT(CN)_6)^{-}$: вид на стопки чередующихся анион-радикалов $HAT(CN)_6^-$ и катионов CV^+ (ось C_3 -симметрии выделена красной линией).

Была также исследована серия дианионных комплексов производных HAT с высокоспиновым

железом(II) ($S_{Fe} = 2$).

Соединение



первым известным дианионным координационным комплексом на основе HAT -лиганда

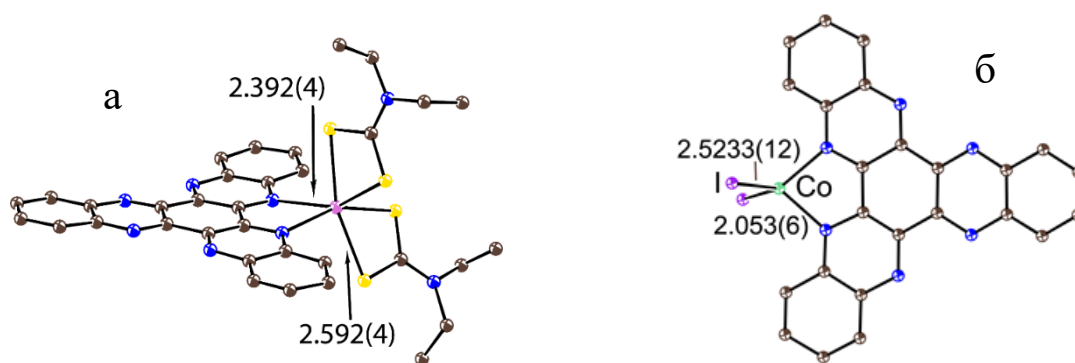
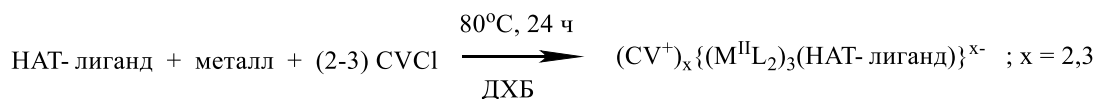
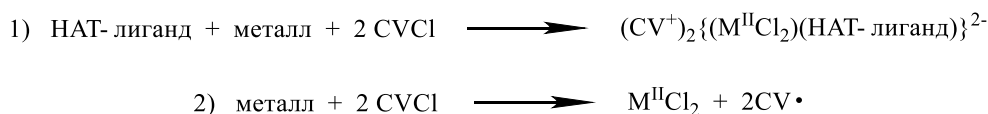


Рис. 5. Молекулярная структура комплексов $[\text{Mn}(\text{dedtc})_2](\text{HATNA})]{}^0$ (**5**) (а) и $(\text{CoI}_2)(\text{HATNA})]{}^0 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ (**6**) (б).

(Рис. 7а). Для его получения была разработана новая уникальная методика синтеза, основанная на использовании красителя кристаллического фиолетового CVCl. Условия реакции подразумевают одновременное смешение НАТ-лиганда, порошкового металла (или карбонила металла, например, $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$) и CVCl. При этом металлсодержащий координирующийся фрагмент ($\text{M}^{\text{II}}\text{Cl}_2$) не является исходным реагентом, а образуется в процессе реакции за счет восстановления молекулы CVCl. Общая схема синтеза выглядит следующим образом:



Вероятный механизм реакции связан с двумя путями расходования CVCl:



Во втором процессе расходования CVCl происходит образование «недостающих» фрагментов $\text{M}^{\text{II}}\text{Cl}_2$. При этом катионы CV^+ восстанавливаются до активных радикалов, которые затем димеризуются или диспропорционируют [1]. Таким образом, для этого метода синтеза очень важны редокс-активные свойства красителя CVCl.

Таким же способом был получен аналогичный комплекс с НАТА – $(\text{CV}^+)_2 \{(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2)_3(\text{НАТА})\}^{2-} \cdot 3\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ (**11**) (Рис. 7б). Средняя длина связи металл-азот в соединениях **10** и **11** значительно короче, чем в описанных выше комплексах с Mn^{II} и составляет 2.118 и 2.110 Å, соответственно. Величина антиферромагнитного обмена металл-металл также существенно больше: -4.6 и -4.7 см^{-1} , соответственно. Благодаря DFT-расчетам было обнаружено, что молекула НАТА имеет близко расположенные НСМО и НСМО+1 и, соответственно, в форме дианиона находится в основном триплетном состоянии, а синглет лежит выше по энергии на 0.09 эВ. Однако, при координации металлов энергетическое расщепление между этими орбиталями увеличивается и основное состояние дианиона НАТА²⁻ в комплексе $\{(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2)_3(\text{НАТА})\}^{2-}$ оказывается синглетным.

Оба комплекса **10** и **11** оказались трехъядерными, как и в случае дианионных комплексов с $\text{Mn}(\text{II})$. При этом смешение НАТНА с двумя эквивалентами FeCl_2 с последующим восстановлением KC_8 в присутствии криптана приводит к образованию дианионного комплекса состава $\{(\text{K}^+)(\text{скупт})\}_2 \{(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2)_2(\text{НАТНА})\}^{2-} \cdot 3\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ (**12**) с двумя атомами железа(II) (Рис. 8а). Интересно, что несмотря на несколько более короткую связь Fe-N (2.08 Å) по сравнению с трехъядерными аналогами **10** и **11** величина обмена металл-металл в биядерном комплексе **12** практически на два порядка меньше и составляет всего -0.06 см^{-1} (Рис. 8б).

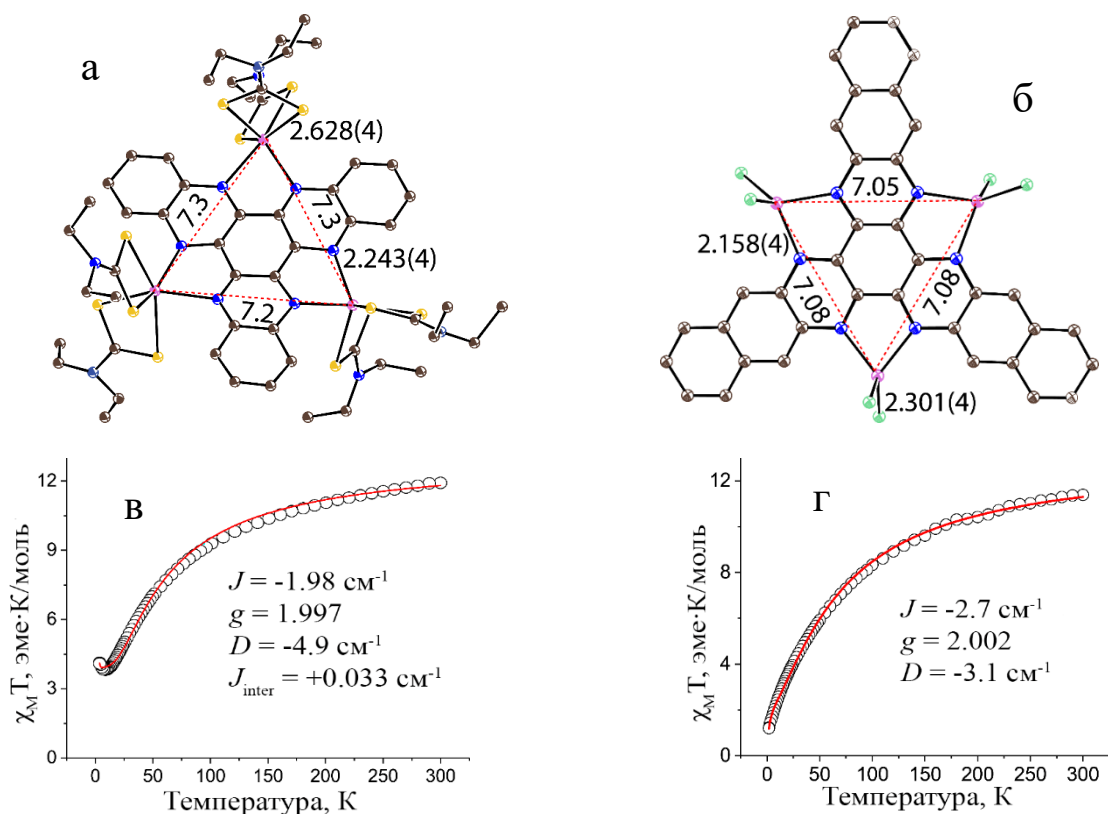


Рис. 6. Молекулярная структура комплексов **7** (а) и **9** (б); Температурная зависимость величины $\chi_M T$ (черные кружки) и аппроксимация экспериментальных данных (красная кривая) для комплексов **7** (в) и **9** (г).

В дополнение к описанным дианионным комплексам производных НАТ с Mn^{II} и Fe^{II} были также получены аналогичные трехъядерные комплексы с высокоспиновым кобальтом(II) ($S_{Co} = 3/2$). Обнаружено, что в соединениях $(CV^+)_2\{(Co^{II}Cl_2)_3(НАТА)\}^{2-} \cdot 4C_6H_4Cl_2$ (**13**) и $\{(K^+)(crypt)\}_2\{(Co^{II}I_2)_3(НАТА)\}^{2-} \cdot 3C_6H_4Cl_2$ (**14**) длина связи металл-азот наименьшая для серии $Mn^{II} - Fe^{II} - Co^{II}$. Она составляет 2.034 и 2.009 Å, соответственно (Рис. 9а,б). При этом величина антиферромагнитного обмена металл-металл оказывается наибольшей: -12 и -11.2 cm^{-1} (Рис. 9в,г). Также стоит отметить, что значение параметра расщепления в нулевом поле D для комплекса, содержащего фрагменты CoI_2 (соединение **14**), почти в 2 раза превышает это значение для комплекса с $CoCl_2$ (соединение **13**) (Рис. 9в,г).

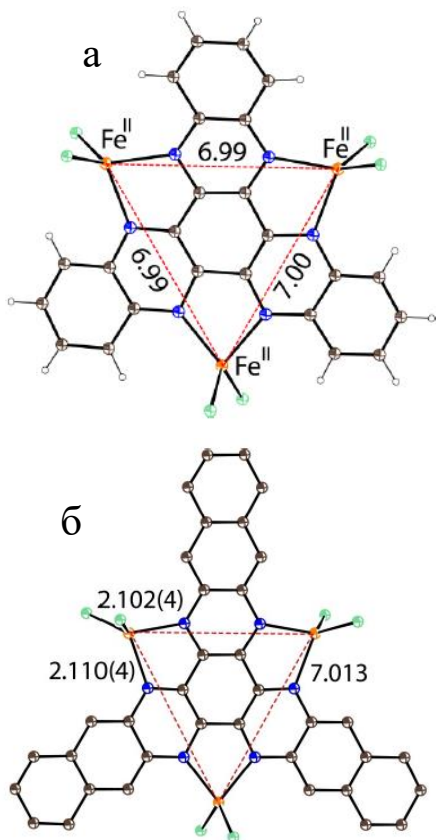


Рис. 7. Молекулярная структура комплексов **10** (а) и **11** (б).

В данной работе был получен новый лиганд – НАТНА(CN)₆ и синтезированы анионные комплексы на его основе.

Изоструктурные комплексы $\{(K^+)(crypt)\}_2\{Ln^{III}(tmhd)_3\}_3(НАТНА(CN)_6)\}^{2-} \cdot 3C_6H_5CH_3$ с лантаноидами ($Ln = Gd$ (**15**), Tb (**16**), Dy (**17**)) являются первыми известными соединениями, содержащими данный лиганд в составе координационного комплекса (Рис. 10). Вследствие слишком высокой растворимости конечных продуктов в *o*-дихлорбензоле из-за наличия остатков тетраметилгептандионата (tmhd) и невозможности их

получения в кристаллическом виде методом жидкостной диффузии, применявшимся в данной работе, для синтеза этих соединений использовался менее полярный растворитель – толуол.

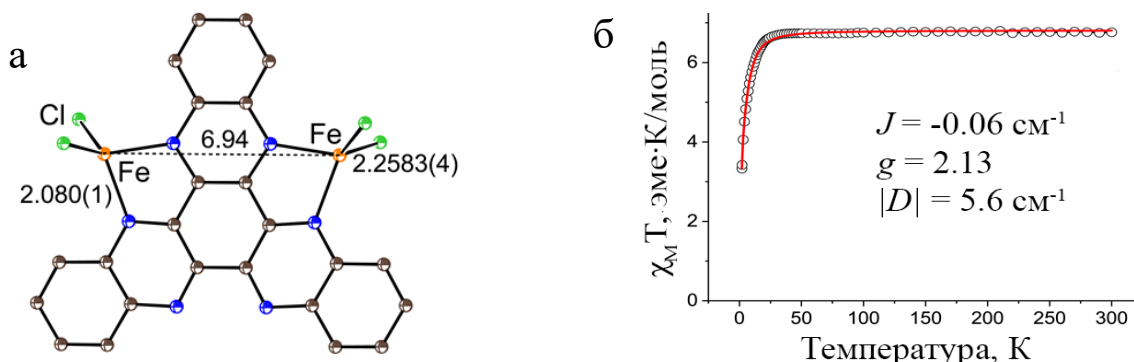


Рис. 8. (а) Молекулярная структура комплексов **12**; (б) Температурная зависимость величины $\chi_M T$ (черные кружки) и аппроксимация экспериментальных данных (красная кривая) для комплекса **12**.

Для чистого лиганда $\text{HATNA}(\text{CN})_6$ в дианионном состоянии и комплексов **15–17** на его основе были проведены DFT-расчеты, которые показали, что НСМО нейтрального $\text{HATNA}(\text{CN})_6$ невырождена, в отличие, например, от HATA и $\text{HAT}(\text{CN})_6$, а величина синглет-триплетной щели в дианионе $\text{HATNA}(\text{CN})_6^{2-}$ составляет 139 мэВ, и триплет не заселяется при 300К. При этом координация лантаноидов увеличивает расщепление еще сильнее (до 210 мэВ). Средняя длина связи металл-азот в дианионных комплексах с лантаноидами ожидаемо значительно больше, чем в случае 3d-металлов, и находится в диапазоне 2.58–2.66 Å. Были исследованы магнитные свойства полученных соединений и показано, что в комплексе с Gd^{III} величина обмена металл-металл близка к нулю, а также был проанализирован сложный ЭПР-

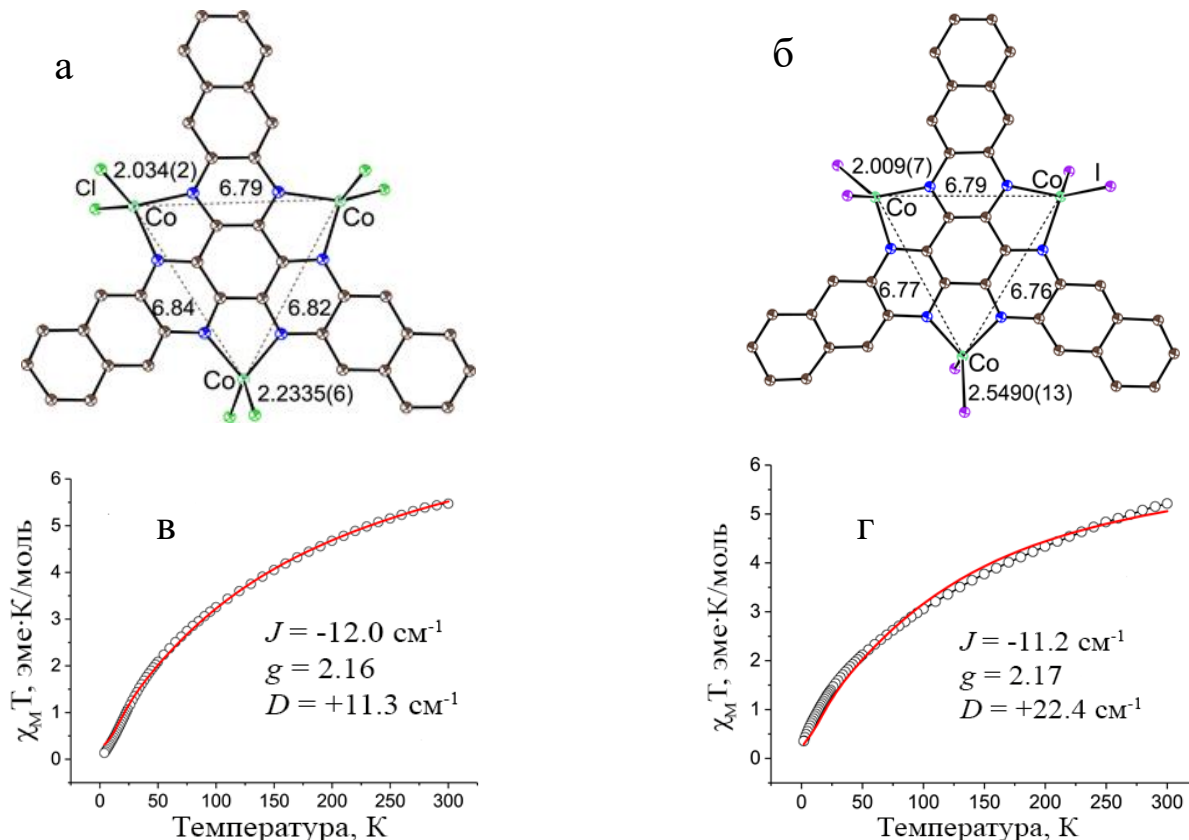


Рис. 9. Молекулярная структура комплексов **13** (а) и **14** (б); Температурная зависимость величины $\chi_M T$ (черные кружки) и аппроксимация экспериментальных данных (красная кривая) для комплексов **13** (в) и **14** (г).

сигнал соединения **15** и определены параметры кристаллического поля для ионов гадолиния(III): $g = 1.9883$, $|D| = 0.189 \text{ см}^{-1}$, $|E| = 0.020 \text{ см}^{-1}$, $B_4^4 = 0.00021 \text{ см}^{-1}$, $B_4^0 = 0.00026 \text{ см}^{-1}$, $B_6^4 = 3.3 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$ (Рис. 11а,б).

В этой работе также удалось получить серию анион-радикальных комплексов на основе производных НАТ с железом(II) и кобальтом(II), многие из которых оказались высокоспиновыми соединениями. Так, впервые были синтезированы биядерные анион-радикальные комплексы НАТНА и НАТА состава $\{(K^+)(\text{crypt})\}\{(\text{Co}^{\text{II}}\text{I}_2)_2(\text{НАТНА})\}^{\cdot-} \cdot 3\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ (**18**), $\{(K^+)(\text{crypt})\}\{(\text{Co}^{\text{II}}\text{I}_2)_2(\text{НАТА})\}^{\cdot-} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ (**19**) и $\{(K^+)(\text{crypt})\}\{(\text{Fe}^{\text{II}}\text{I}_2)_2(\text{НАТНА})\}^{\cdot-} \cdot 3\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ (**21**) (Рис. 12а). В магнитном поведении этих трех соединений наблюдается достаточно редкая ситуация, когда основное высокоспиновое состояние изолировано даже при комнатной температуре. Это реализуется за счет очень сильного антиферромагнитного обменного взаимодействия металл-лиганд, которое ведет к тому, что спины металла ориентируются антипараллельно спину лиганда и, соответственно, параллельно друг другу. Таким образом, в соединениях **18** и **19** образуется высокоспиновое состояние с суммарным спином $S = 5/2$, а в соединении **21** – с суммарным спином $S = 7/2$. Аппроксимация экспериментальных данных по зависимости величины $\chi_M T$ от температуры и намагниченности от магнитного поля для комплекса **18** дает хорошее совпадение теоретических и экспериментальных кривых при величине обмена $J = -626 \text{ см}^{-1}$ (Рис. 12б). Расчеты с применением метода CASSCF дают очень близкое значение ($J = -629 \text{ см}^{-1}$), что подтверждает правильность интерпретации данных. Анализ научной литературы показывает, что эта величина антиферромагнитного обмена является рекордной среди известных координационных комплексов с кобальтом(II) [2].

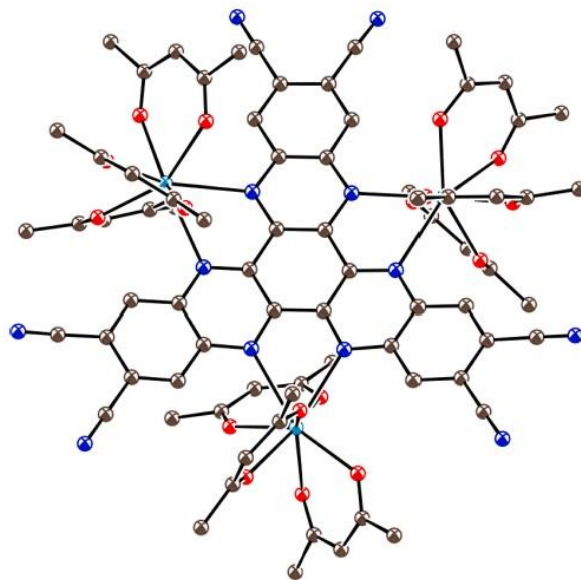


Рис. 10. Молекулярная структура комплекса **15**.

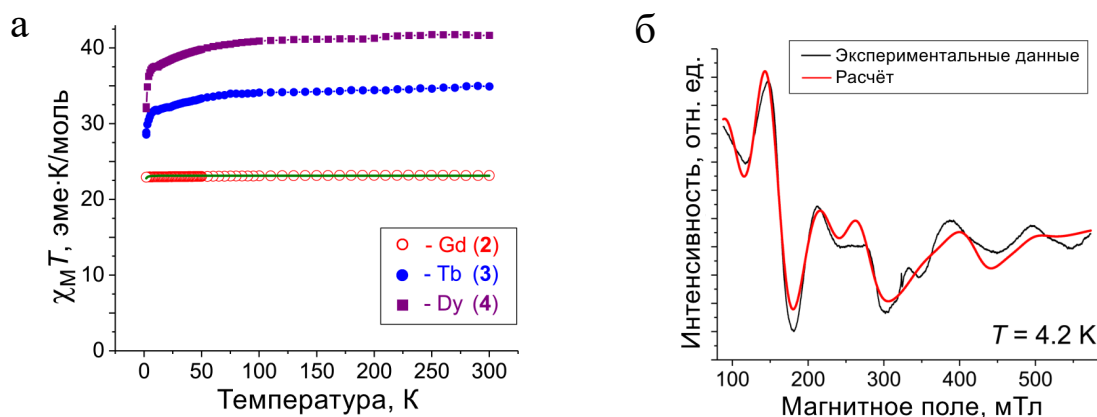


Рис. 11. (а) Температурная зависимость величины $\chi_M T$ и аппроксимация экспериментальных данных (зеленая кривая) для комплексов **15–17**; (б) ЭПР-сигнал поликристаллического образца **15** (черная кривая) при температуре 4.2 К и частоте 9.4 ГГц и аппроксимация экспериментальных данных (красная кривая) – параметры аппроксимации указаны в тексте.

Вероятно, такая большая величина магнитного обмена объясняется структурными особенностями, характерными для биядерных анион-радикальных комплексов производных НАТ. В комплексах **18** и **19** связи кобальт-азот, расположенные выше от центра молекулы НАТ-лиганда, оказываются существенно короче связей, расположенных ниже. При этом наиболее короткие связи кобальт-азот в соединении **18** (1.977 Å) являются самыми короткими среди известных координационных комплексов на основе производных НАТ.

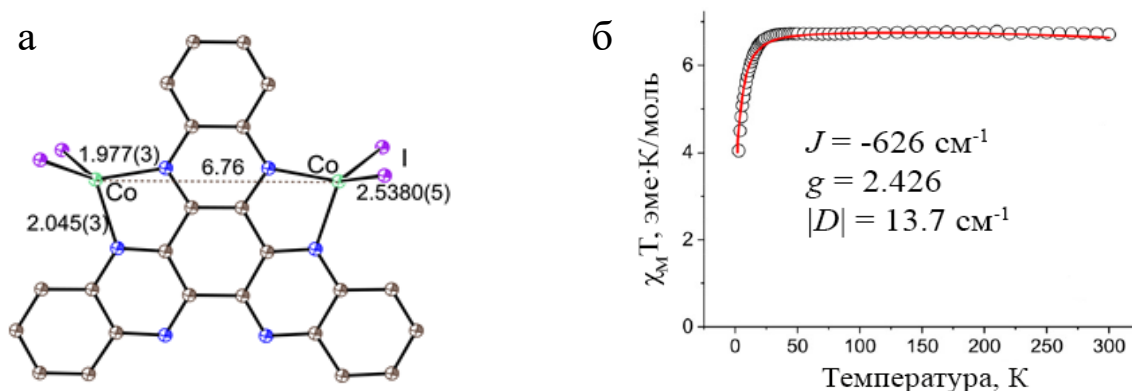


Рис. 12. (а) Молекулярная структура комплексов **18**; (б) Температурная зависимость величины $\chi_M T$ (черные кружки) и аппроксимация экспериментальных данных (красная кривая) для комплекса **18**.

Кроме того, были получены изоструктурные анион-радикальные комплексы НАТНА с тремя металлами: $\{(K^+)(crypt)\}\{(Fe^{II}Cl_2)_3(НАТНА)\}^{\cdot-} \cdot C_6H_{14}$ (**22**) и $\{(K^+)(crypt)\}\{(Co^{II}Cl_2)_3(НАТНА)\}^{\cdot-}$ (**20**). Эти соединения также имеют высокоспиновое основное состояние, но здесь оно, в отличие от биядерных комплексов, достигается при низких температурах, что характеризуется ростом величины $\chi_M T$ (Рис. 13). Как и в рассмотренных ранее дианионных трехъядерных комплексах, значения антиферромагнитного обмена металл-лиганд J_1 и металл-металл J_2 для кобальта(II) в соединении **20** ($J_1 = -314 \text{ cm}^{-1}$; $J_2 = -39.5 \text{ cm}^{-1}$) больше, чем для железа(II) в соединении **22** ($J_1 = -150 \text{ cm}^{-1}$; $J_2 = -12.8 \text{ cm}^{-1}$). Величины обмена в комплексе **22** также превышают соответствующие значения для полученного ранее схожего по структуре анион-радикального комплекса НАТНА с бис(триметилсилил)амидом кобальта(II) ($J_1 = -290 \text{ cm}^{-1}$; $J_2 = -5 \text{ cm}^{-1}$) [3].

На основе НАТНА удалось получить также и трианион-радикальные комплексы: $\{(K^+)(crypt)\}_3\{(Mn^{II}I_2)_3(НАТНА)\}^{3\cdot-} \cdot 5C_6H_4Cl_2$ (**23**) и $\{(K^+)(crypt)\}_3\{(Co^{II}I_2)_3(НАТНА)\}^{3\cdot-} \cdot 3C_6H_4Cl_2 \cdot 3C_6H_{14}$ (**24**). В соединении **23** средняя длина связи

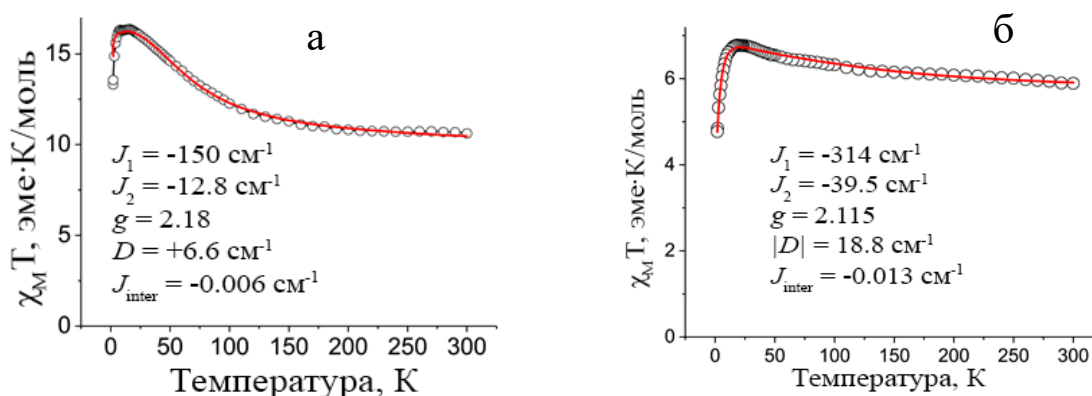


Рис. 13. Температурная зависимость величины $\chi_M T$ (черные кружки) и аппроксимация экспериментальных данных (красная кривая) для комплексов **22** (а) и **20** (б).

Mn-N меньше, чем в дианионных комплексах с марганцем(II), и составляет 2.114 Å. Это объясняется тем, что трианион HATNA³⁻ является более сильным основанием Льюиса, чем дианион HATNA²⁻. При этом с появлением неспаренного электрона на лиганде магнитное поведение соединения значительно меняется – с одной стороны, здесь не наблюдается роста магнитного момента при понижении температуры, как это было для анион-радикальных комплексов с Fe^{II} и Co^{II}, поскольку величина антиферромагнитного обмена металл-лиганд намного ниже ($J_1 = -6.6 \text{ см}^{-1}$), но с другой стороны, падение магнитного момента не такое существенное по сравнению с дианионными комплексами (Рис. 14а).

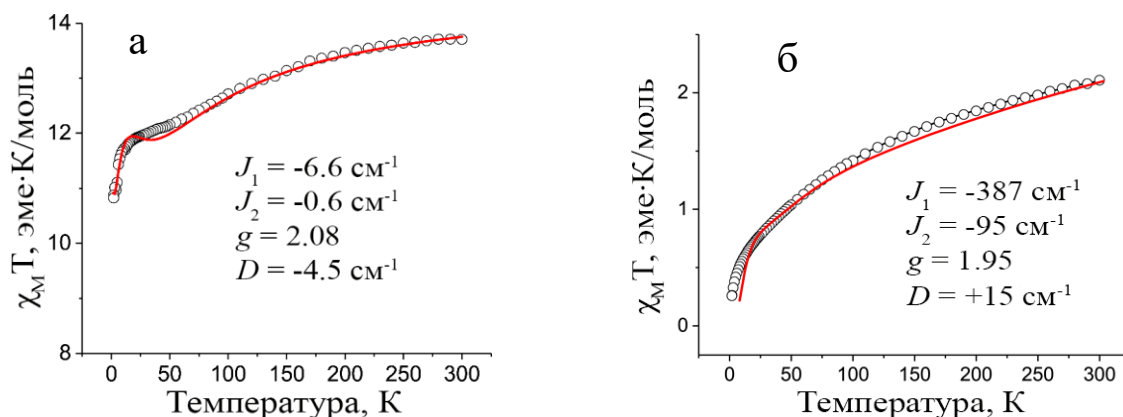


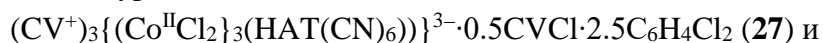
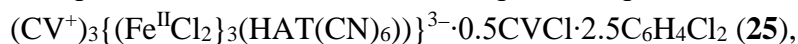
Рис. 14. Температурная зависимость величины $\chi_M T$ (черные кружки) и аппроксимация экспериментальных данных (красная кривая) для комплексов **23** (а) и **24** (б).

В соединении **24** средняя длина связи Co-N является очень короткой и равна 2.006 Å, что существенно меньше, чем, например, в анион-радикальном комплексе **22** с Fe^{II} (2.118 Å). Эта особенность принципиальным образом меняет характер магнитных свойств комплекса. Из-за очень короткой связи металл-азот значительно возрастает величина не только обмена металл-лиганд (-387 см^{-1}), но и многократно усиливается антиферромагнитное обменное взаимодействие металл-металл (-95 см^{-1}) (Рис. 14б). Последнее, в свою очередь, приводит к антипараллельной ориентации всех спинов в системе и падению магнитного момента.

В данной работе также было исследовано восстановление гексацианозамещенных производных гексаазатрифенилена – HAT(CN)₆ и HATNA(CN)₆ с координацией металлов. Обнаружено, что с железом(II) и кобальтом(II) они образуют исключительно трехъядерные комплексы вне зависимости от соотношения реагентов в реакции. Так, была получена серия из четырех

трианион-радикальных

комплексов:



$\{(\text{K}^+)(\text{crypt})\}_3\{(\text{Co}^{\text{II}}\text{I}_2)_3(\text{HATNA}(\text{CN})_6)\}^{3-} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2 \text{ (28)}$. Для этих соединений характерны достаточно короткие связи металл-азот. В частности, в комплексах **25** и **26** длина связи Fe-N составляет 2.094 и 2.074 Å, соответственно, что меньше, чем в похожем анион-радикальном комплексе на основе HATNA (соединении **22** – 2.118 Å) (Рис. 15а,б). Значения величин обмена металл-лиганд и металл-металл для комплекса **25** на основе HAT(CN)₆ также близки к тому, что наблюдалось для комплекса **21** – большой антиферромагнитный обмен между спинами железа(II) и спином радикала ($J_1 = -164 \text{ см}^{-1}$) и относительно слабый обмен Fe-Fe ($J_2 = -15.4 \text{ см}^{-1}$). Для комплекса **26** на основе HATNA(CN)₆ величины обменных взаимодействий

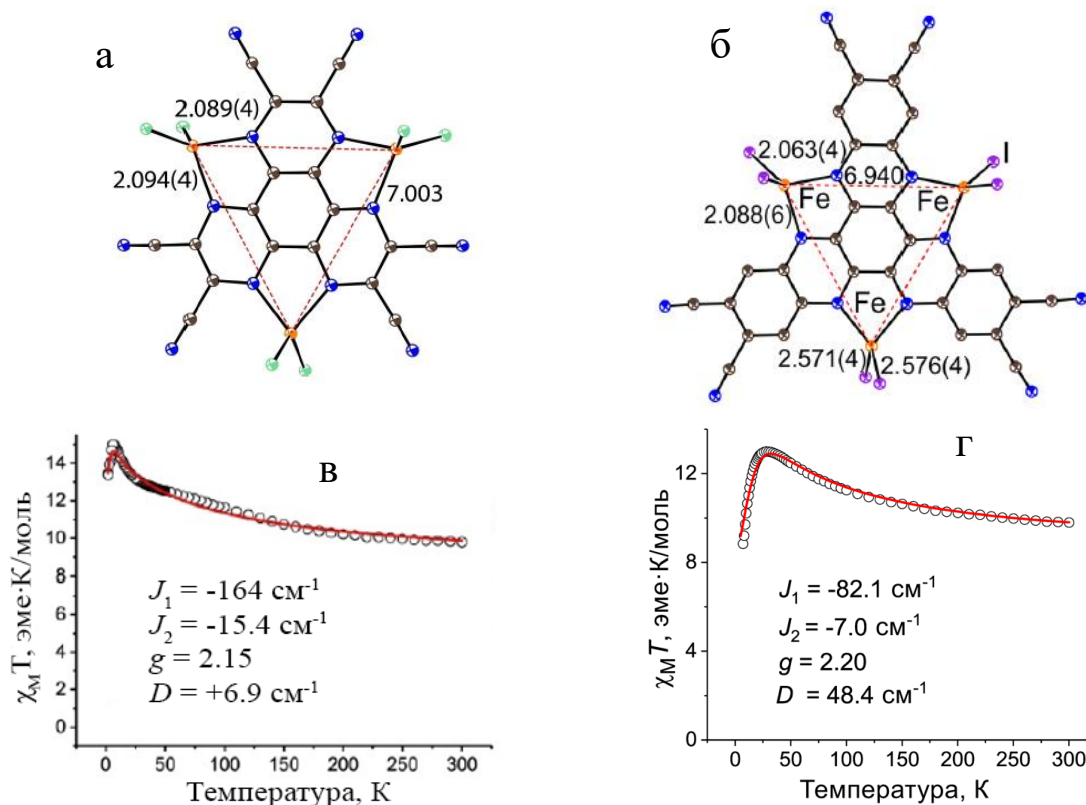


Рис. 15. Молекулярная структура комплексов **25** (а) и **26** (б); Температурная зависимость величины $\chi_M T$ (черные кружки) и аппроксимация экспериментальных данных (красная кривая) для комплексов **25** (в) и **26** (г).

практически в два раза меньше ($J_1 = -82.1 \text{ см}^{-1}$; $J_2 = -7.0 \text{ см}^{-1}$), что, вероятно, связано с большей компактностью молекулы $\text{НАТ}(\text{CN})_6$ и, соответственно, большей спиновой плотностью в ее центральной области (Рис. 15в,г). Таким образом, оба соединения **25** и **26** имеют основное высокоспиновое состояние с суммарным спином $11/2$. Кроме того, здесь, так же, как и в комплексах **13** и **14**, величина расщепления в нулевом поле D для иодида намного больше, чем для хлорида.

Для комплекса **25** также были проведены DFT-расчеты, которые показали, что он имеет низколежащее возбужденное состояние с суммарным спином $S = 13/2$, которое реализуется за счет параллельной ориентации спинов металлов и лиганда. Оно лежит выше основного состояния с суммарным спином $S = 11/2$ на 0.069 эВ . Это возбужденное состояние потенциально может заселяться при повышенной температуре и давлении.

Что касается аналогичных соединений **27** и **28** с кобальтом(II), в данном случае связи металл-азот еще короче – 2.02 и 1.993 Å , соответственно. Это приводит к кратному возрастанию

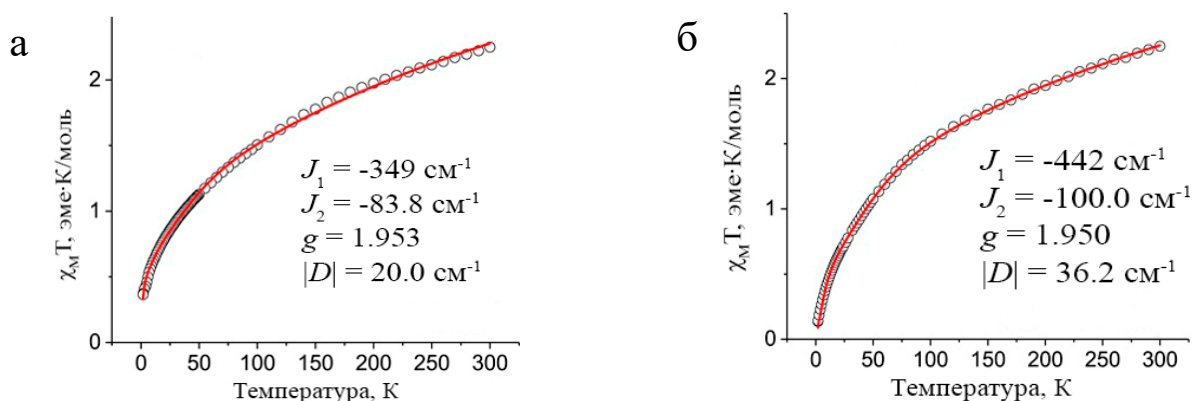


Рис. 16. Температурная зависимость величины $\chi_M T$ (черные кружки) и аппроксимация экспериментальных данных (красная кривая) для комплексов **27** (а) и **28** (б).

величин антиферромагнитного обмена – как J_1 (-349 и -442 см^{-1} , соответственно), так и J_2 (-83.8 и -100 см^{-1} , соответственно) (Рис. 16). При это все спины в системе упорядочиваются антипараллельно и, как и в случае анион-радикального комплекса **24** на основе НАТНА с тремя ионами кобальта(II), наблюдается падение магнитного момента при понижении температуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе синтезированных в данной работе соединений были выявлены следующие тенденции, связанные с реакционной способностью производных гексаазатрифенилена (НАТНА, НАТА, НАТ(CN)₆ и НАТНА(CN)₆) в условиях использования *o*-дихлорбензола (и толуола, в случае дианионных комплексов НАТНА(CN)₆). Акцепторный лиганд НАТ(CN)₆ без координации металлов восстанавливается до моноанионного состояния. С координацией металлов он наряду с НАТНА(CN)₆ восстанавливается до трианиона (или до дианиона в случае с тетраметилгептандионатами лантаноидов(III) в толуоле) и координирует все три металла вне зависимости от соотношения компонентов. НАТНА без восстановления координирует только один ион металла. В зависимости от соотношения $M^{II}:L$ (где L – это НАТ-лиганд) в исходной смеси, могут образовываться моноанионные комплексы как с составом 2:1, так и 3:1. При этом фаза с соотношением 1:1 не образуется. Дианионные комплексы с иодидами металлов обычно образуются в соотношении 3:1, но с хлоридами возможны варианты как с составом 2:1, так и 3:1, в зависимости от соотношения реагентов в исходной смеси. Трианионы всегда образуют комплексы состава 3:1, даже если соотношение галогенида металла к лиганду составляет 1:1. Это объясняется тем, что, исходя из теоретических расчетов, с энергетической точки зрения система стремится делокализовать избыточный отрицательный заряд на катионах металла, поэтому образование трехъядерного комплекса является наиболее выгодным. Перенос отрицательного заряда на ионы металлов может быть весьма значительным. Например, в трианион-радикале $\{(Fe^{II}Cl_2)_3(НАТ(CN)_6)\}^{3-}$ заряд на лиганде фактически равен -1.45 , тогда как остальной заряд (-1.55) делокализуется на катионах Fe^{II} .

В данной работе также показано, что длина связи металл-азот и зарядовое состояние лиганда взаимосвязаны и являются важнейшими факторами, влияющими на магнитные свойства координационных комплексов. Величины магнитных обменных взаимодействий и длины связей M-N для координационных комплексов, описанных в работе, представлены в таблице 1. Видно, что при увеличении степени восстановления центрального лиганда, в среднем, связь металл-азот сокращается, так как анионный лиганд становится более сильным основанием Льюиса. Кроме того, в аналогичных по структуре соединениях длина связи металл-азот уменьшается в ряду $Mn^{II} - Fe^{II} - Co^{II}$, и в таком же порядке растут величины магнитного обмена. В дианионных комплексах лиганд находится в диамагнитном синглетном основном состоянии, поэтому обменные взаимодействия в них достаточно слабые и реализуются только между спинами металлов по принципу сверхобмена. В большинстве комплексов с Fe^{II} и Co^{II} , где лиганд находится в анион-радикальном или трианион-радикальном состоянии, образуются высокоспиновые системы. Здесь появляется сильный антиферромагнитный прямой обмен между спинами металлов и спином лиганда, который ведет к параллельному упорядочению спинов металлов и, соответственно, образованию высокоспинового состояния. Исключением являются трианион-радикальные комплексы с Co^{II} , в которых связь кобальт-азот становится настолько короткой, что это приводит к сильному увеличению антиферромагнитного обмена металл-лиганд и, особенно, металл-металл. Это приводит к антипараллельному упорядочению спинов в системе и, следовательно, подавлению магнитного момента.

Таблица 1. Магнетоструктурные данные для координационных комплексов, описанных в данной работе. Обозначения для длин связей М^{II}-N: «в» - «верхняя», «н» - «нижняя», «сред» - средняя.

№	Координационный комплекс	Заряд	Спиновое состояние лиганда	Длина связи М ^{II} -N, Å	Обменное взаимодействие, см ⁻¹
5	[{Mn(dedtc) ₂ }(HATNA)] ⁰	0	0	2.392(4)	–
6	[(CoI ₂){HATNA}] ⁰	0	0	2.053(6)	–
7	[{Mn ^{II} (dedtc) ₂ } ₃ (HATNA)] ²⁻	-2	0	2.252(3)	<i>J</i> _{Mn-Mn} = -1.98
9	{(Mn ^{II} Cl ₂) ₃ (HATA)} ²⁻	-2	0	2.160(4)	<i>J</i> _{Mn-Mn} = -2.7
10	{(Fe ^{II} Cl ₂) ₃ (HATNA)} ²⁻	-2	0	2.05(2) – 2.14(2)	<i>J</i> _{Fe-Fe} = -4.6
11	{(Fe ^{II} Cl ₂) ₃ (HATA)} ²⁻	-2	0	2.106(4)	<i>J</i> _{Fe-Fe} = -4.7
12	{(Fe ^{II} Cl ₂) ₂ (HATNA)} ²⁻	-2	0	2.080(1)	<i>J</i> _{Fe-Fe} = -0.06
13	{(Co ^{II} Cl ₂) ₃ (HATA)} ²⁻	-2	0	2.034(2)	<i>J</i> _{Co-Co} = -12.0
14	{(Co ^{II} I ₂) ₃ (HATA)} ²⁻	-2	0	2.009(7)	<i>J</i> _{Co-Co} = -11.2
15	[{Gd ^{III} (tmhd) ₃ } ₃ (HATNA(CN) ₆)] ²⁻	-2	0	≈ 2.63	<i>J</i> _{Gd-Gd} ≈ 0
18	{(Co ^{II} I ₂) ₂ (HATNA)} ^{*-}	-1	1/2	1.977(3) «в» 2.045(3) «н» 2.011(3) «сред»	<i>J</i> _{Co-HAT} = -626 (ФИТТИНГ) <i>J</i> _{Co-HAT} = -627.2 (CASSCF)
19	{(Co ^{II} I ₂) ₂ (HATA)} ^{*-}	-1	1/2	1.993(3) «в» 2.038(3) «н» 2.016(3) «сред»	<i>J</i> _{Co-HAT} = -611.3 (CASSCF)
20	{(Co ^{II} Cl ₂) ₃ (HATNA)} ^{*-}	-1	1/2	–	<i>J</i> _{Co-HAT} = -314 <i>J</i> _{Co-Co} = -39.5
21	{(Fe ^{II} I ₂) ₂ (HATNA)} ^{*-}	-1	1/2	–	<i>J</i> _{Fe-HAT} = -602
22	{(Fe ^{II} Cl ₂) ₃ (HATNA)} ^{*-}	-1	1/2	2.118(8)	<i>J</i> _{Fe-HAT} = -150 <i>J</i> _{Fe-Fe} = -12.8
23	{(Mn ^{II} I ₂) ₃ (HATNA)} ³⁻	-3	1/2	2.110(4)	<i>J</i> _{Mn-радикал} = -6.6 <i>J</i> _{Mn-Mn} = -0.6
24	{(Co ^{II} I ₂) ₃ (HATNA)} ³⁻	-3	1/2	2.006(8)	<i>J</i> _{Co-HAT} = -387 <i>J</i> _{Co-Co} = -95
25	{(Fe ^{II} Cl ₂) ₃ (HAT(CN) ₆)} ³⁻	-3	1/2	2.092(4)	<i>J</i> _{Fe-HAT} = -164 <i>J</i> _{Fe-Fe} = -15.4
26	{(Fe ^{II} I ₂) ₃ (HATNA(CN) ₆)} ³⁻	-3	1/2	2.074(6)	<i>J</i> _{Fe-HAT} = -82.1 <i>J</i> _{Fe-Fe} = -7.0
27	{(Co ^{II} Cl ₂) ₃ (HAT(CN) ₆)} ³⁻	-3	1/2	2.02(2)	<i>J</i> _{Co-HAT} = -349 <i>J</i> _{Co-Co} = -83.8
28	{(Co ^{II} I ₂) ₃ (HATNA(CN) ₆)} ³⁻	-3	1/2	1.996(13)	<i>J</i> _{Co-HAT} = -442 <i>J</i> _{Co-Co} = -100.0

Особого внимания заслуживают полученные в данной работе биядерные комплексы на основе производных НАТ. Обнаружено, что в комплексе с дианионным диамагнитным лигандом между спинами двух ионов Fe^{II} реализуется очень слабый антиферромагнитный обмен. Напротив, в анион-радикальных комплексах с двумя металлами реализуется настолько сильный антиферромагнитный обмен металл-лиганд, что высокоспиновое основное состояние с параллельной ориентацией спинов металла оказывается стабильным даже при температуре 300 К. Кроме того, анализ научной литературы показывает, что в биядерных комплексах с Co^{II} величина магнитного обмена является рекордной среди известных координационных соединений с Co^{II} . Вероятно, такое уникальное магнитное поведение биядерных анион-радикальных комплексов связано с особенностями их молекулярной структуры и, в частности, асимметричной координацией Co^{II} . Короткая связь Co-N в комплексе **18** (1.977(3) Å) является самой короткой среди всех соединений, полученных в данной работе, а также среди других описанных в литературе соединений на основе производных НАТ, содержащих кобальт(II).

Таким образом, данная работа вносит большой вклад не только в исследования конкретного класса соединений – производных гексаазатрифенилена и координационных комплексов с парамагнитными металлами на их основе, но также и в изучение закономерностей между структурой металлокомплексов и их магнитными свойствами.

Кроме того, эта работа демонстрирует большие перспективы для дальнейших исследований анионных соединений на основе гексаазатрифенилена. Значительный интерес представляют: получение стопок из частично окисленных или восстановленных анион-радикальных комплексов с металлами, например, на основе НАТА, в которых потенциально могут сочетаться проводимость и магнетосопротивление; биядерные анион-радикальные комплексы с рекордным антиферромагнитным обменом металл-лиганд, аналогичные представленным в данной работе, но с диспрозием(III); стопочные структуры с чередованием анионных координационных комплексов НАТ-лигандов с металлами и парамагнитных катионов металлоценов с упорядочением спинов в дальнем порядке.

ВЫВОДЫ

1) Получены 28 новых анион-радикальных солей и координационных комплексов производных гексаазатрифенилена с 3d- (Mn^{II} , Fe^{II} , Co^{II}) и 4f-металлами (Gd^{III} , Tb^{III} , Dy^{III}), установлены их кристаллические структуры и поведение в магнитном поле. Обнаружено, что в анионных комплексах производных гексаазатрифенилена с различным зарядом (-1, -2, -3) степень окисления ионов металла сохраняется и восстановление идет исключительно по лиганду.

2) Во всех полученных координационных комплексах производных гексаазатрифенилена с переходными металлами реализуется антиферромагнитный характер обменных взаимодействий металл-лиганд и металл-металл. В ряду $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{II}}\text{-Co}^{\text{II}}$ для аналогичных по структуре соединений величина параметра обменного взаимодействия металл-лиганд возрастает, что коррелирует с сокращением длины связи металл-азот, и находится в диапазоне от -6.6 см^{-1} для Mn^{II} и $-82\text{...}-164 \text{ см}^{-1}$ для Fe^{II} до $-314\text{...}-442 \text{ см}^{-1}$ для Co^{II} .

3) Впервые получены дианионные комплексы на основе производных гексаазатрифенилена. Обнаружено, что координация металлов стабилизирует синглетное состояние дианионного лиганда в случае комплексов гексаазатриантрацена, который, в отличие от гексаазатринафтилена и гексаазатринафтиленгексакарбонитрила, имеет вырожденную НСМО и в свободном состоянии в форме дианиона должен находиться в основном триплетном

состоянии. Таким образом, во всех полученных дианионных комплексах лиганды находятся в синглетном состоянии и участвуют в передаче обменных взаимодействий между координированными ионами металлов посредством сверхобмена. Величины обмена металл-металл в трехъядерных дианионных комплексах находятся в диапазоне от -2 см^{-1} для Mn^{II} до -12 см^{-1} для Co^{II} .

4) Замена Fe^{II} на Co^{II} в трианион-радикальных трехъядерных комплексах $\text{HAT}(\text{CN})_6$ и $\text{HATNA}(\text{CN})_6$ ведет к кардинальному изменению магнитного поведения: вместо роста магнитного момента при понижении температуры, характерного для комплексов Fe^{II} , наблюдается его падение практически до нуля вследствие резкого возрастания антиферромагнитного обмена металл-металл ($-7 \dots -15 \text{ см}^{-1}$ для Fe^{II} до $-84 \dots -100 \text{ см}^{-1}$ для Co^{II}), что коррелирует с существенным сокращением длины связей металл-азот (до $2.00\text{--}2.02 \text{ \AA}$ для Co^{II}).

5) Для координационных соединений производных гексаазатрифенилена в радикальном состоянии с переходными металлами возможно возникновение высокоспинового состояния с параллельным упорядочением спинов металлов. Это реализуется за счет сильного антиферромагнитного обмена металл-лиганд, при этом наибольшая величина этого параметра достигается в биядерных анион-радикальных комплексах: -602 см^{-1} для Fe^{II} и -626 см^{-1} для Co^{II} , что является рекордной величиной среди известных соединений с кобальтом(II). Увеличение параметра обменного взаимодействия металл-лиганд в биядерных комплексах сопровождается асимметричной координацией Co^{II} : одна связь длинная – 2.045 \AA , другая короткая – 1.977 \AA .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Naguib Y.M.A., Cohen S.G., Steel C. Reduction of crystal violet by diphenylketyl radicals // Journal of American Chemical Society. – 1986. – Vol. 108. – №1. – P. 128–133.
2. Albold U., Bamberger H., Hallmen P.P., van Slageren J., Sarkar B. Strong exchange couplings drastically slow down magnetization relaxation in an air-stable cobalt(II)-radical single-molecule magnet (SMM) // Angewandte Chemie International Edition. – 2019. – Vol. 58. – №29. – P. 9802–9806.
3. Moilanen J.O., Chilton N.F., Day B.M., Pugh T., Layfield R.A. Strong Exchange Coupling in a Trimetallic Radical-Bridged Cobalt(II)-Hexaazatrinaphthylene Complex // Angewandte Chemie International Edition. – 2016. – Vol. 55. – №18. – P. 5521–5525.

СПИСОК РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых журналах:

1. Konarev D.V., Kuzmin A.V., **Mikhailenko M.V.**, Khasanov S.S., Otsuka A., Yamochi H., Kitagawa H., Lyubovskaya R.N. Solid-state properties of hexaazatrinaphthylenehexacarbonitrile $\text{HAT}(\text{CN})_6^-$ radical anions in crystalline salts containing cryptand(M^+) and crystal violet cations // Chemistry – A European Journal. – 2020. – Vol. 26. – №72. – P. 17470–17480.
2. Konarev D.V., Khasanov S.S., **Mikhailenko M.V.**, Batov M.S., Otsuka A., Yamochi H., Kitagawa H., Lyubovskaya R.N. Magnetic exchange through the dianion hexaazatrinaphthylene (HATNA) ligand in $\{\text{HATNA}(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2)_3\}^{2-}$ containing Fe^{II} ($S = 2$) triangles // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2021. – N.1. – P. 86–92.
3. **Mikhailenko M.V.**, Khasanov S.S., Shestakov A.F., Kuzmin A.V., Otsuka A., Yamochi H., Kitagawa H., Konarev D. Weak Antiferromagnetic Exchange and Ferromagnetic Alignment of Fe^{II} ($S = 2$) Spins in Differently Charged $\{\text{HAT}\cdot(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2)_3\}^n$ ($n = 2-$ and $3-$) Assemblies of

Hexaazatriphenylenes (HAT) // Chemistry – A European Journal. – 2022. – Vol. 28. – №10. – №e202104165.

4. **Mikhailenko M.V.**, Ivanov V.V., Kuzmin A.V., Faraonov M.A., Shestakov A.F., Khasanov S.S., Otsuka A., Yamochi H., Kitagawa H., Konarev D.V. New HATNA(CN)₆ ligand in the design of dianion magnetic assemblies with lanthanides {Cryptand(K⁺)₂{HATNA(CN)₆·3Ln^{III}(TMHD)₃}²⁻ (Ln = Gd, Tb and Dy) // Polyhedron. – 2022. – Vol. 228. – №116186.
5. **Mikhailenko M.V.**, Ivanov V.V., Khasanov S.S., Shestakov A.F., Kuzmin A.V., Otsuka A., Yamochi H., Kitagawa H., Konarev D.V. Different magnetic behavior and spin states for coordination {L·[M^{II}(Hal)₂]₃}³⁻ assemblies (Hal = Cl or I) of radical-trianion hexaazatriphenylenes (L) with three high-spin Fe^{II} (S = 2) or Co^{II} (S = 3/2) centers // Dalton Transactions. – 2023. – Vol. 52. – №32. – P. 11222–11233.
6. **Mikhailenko M.V.**, Kuzmin A.V., Ivanov V.V., Khasanov S.S., Otsuka A., Yamochi H., Kitagawa H., Konarev D.V. Manganese(II) complexes of hexaazatrinaphthylene and hexaazatrinanthracene: synthesis, structure and properties // New Journal of Chemistry. – 2023. – Vol. 47. – №48. – P. 22339–22349.
7. **Mikhailenko M.V.**, Ivanov V.V., Faraonov M.A., Kuzmin A.V., Khasanov S.S., Yakushev I.A., Breslavskaya N.N., Timokhina E.N., Astakhova T.Yu, Otsuka A., Yamochi H., Kitagawa H., Konarev D.V. Effect of nuclearity and reduction state of central ligand on magnetic properties of hexaazatrinaphthylene-based cobalt(II) and iron(II) complexes: from extremely weak to record-breaking antiferromagnetic exchange interaction // Inorganic Chemistry Frontiers. – 2024. – Vol. 11. – №21. – P. 7563–7575.

Тезисы докладов:

1. **Михайленко М.В.**, Конарев Д.В., Хасанов С.С., Батов М.С., Шестаков А.Ф. Анионные соединения на основе производных гексаазатрифенилена: синтез, структура и свойства / Всероссийский Конгресс по химии гетероциклических соединений «KOST-2021», Сочи, Россия, 12–16 октября 2021 // Сборник тезисов, с. 244.
2. **Михайленко М.В.**, Шестаков А.Ф., Хасанов С.С., Конарев Д.В. Anionic compounds of hexaazatriphenylene-based ligands: synthesis, structure and properties / X International Voevodsky Conference “Physics and Chemistry of Elementary Chemical Processes” (VVV-2022) (г. Новосибирск, 5–9 сентября 2022 года) // Book of Abstracts, с. 251.
3. **М.В. Михайленко**, В.В. Иванов, А.Ф. Шестаков, Д.В. Конарев, Исследование трёхъядерных координационных комплексов лантаноидов на основе нового лиганда гексаазатрифталиленгексакарбонитрила HATNA(CN)₆ / XX Молодежная научная конференция ИХС РАН «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение», г. Санкт - Петербург, 5–6 декабря 2022 г. // Сборник тезисов докладов, с.89.
4. **Mikhailenko M.**, Khasanov S., Shestakov A., Konarev D., Different magnetic behavior of trinuclear iron(II) and cobalt(II) coordination {L[M^{II}(Hal)₂]₃}³⁻ complexes (Hal = Cl or I) of radical trianion hexacyanohexaazatriphenylenes (L) / The 18th International Conference on Molecule-Based Magnets (ICMM2023), Nanjing, China, September 10–14, 2023 // Abstract Book, p. 134.
5. **Михайленко М.В.**, Иванов В.В., Кузьмин А.В., Хасанов С.С., Бреславская Н.Н., Тимохина Е.Н., Конарев Д.В., Исследование магнитных свойств комплексов на основе производных гексаазатрифенилена с Mn(II), Fe(II) и Co(II) с различным зарядовым состоянием центрального лиганда и числом координированных атомов металла / XIV

Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, Москва, 9–12 апреля 2024 г. // Тезисы докладов, с. 195.

6. **Mikhailenko M.V.**, Kuzmin A.V., Khasanov S.S., Breslavskaya N.N., Timokhina E.N., Astakhova T. Yu., Konarev D.V., From extremely weak to record-breaking antiferromagnetic exchange interaction in hexaazatrinaphthylene-based cobalt(II) and iron(II) complexes / 3rd Asian Conference on molecular magnetism (ACMM2024), Busan, Republic of Korea, September 1–4, 2024 // Abstract Book, p. 67.
7. **Михайленко М.В.**, Кузьмин А.В., Хасанов С.С., Бреславская Н.Н., Тимохина Е.Н., Конарев Д.В., Исследование магнитных свойств комплексов на основе производных гексаазатрифенилена с Fe(II) и Co(II) с различным зарядовым состоянием центрального лиганда и числом координированных атомов металла / XXII Менделеевский съезд по общей и неорганической химии, Сочи, 7–12 октября, 2024 // Сборник тезисов, с. 152.
8. **Михайленко М.В.**, Кузьмин А.В., Хасанов С.С., Бреславская Н.Н., Тимохина Е.Н., Астахова Т.Ю., Конарев Д.В., От очень слабого до рекордного антиферромагнитного обменного взаимодействия в комплексах производных гексаазатрифталина с кобальтом(II) и железом(II) / Всероссийская конференция им. академика В.И. Овчаренко "Органические радикалы и органическая электрохимия: фундаментальные и прикладные аспекты", Новосибирск, 11–15 ноября, 2024 // Сборник тезисов, с. 66.
9. Иванов В.В., **Михайленко М.В.**, Шестаков А.Ф., Конарев Д.В. Исследование трёхъядерных координационных комплексов лантаноидов на основе нового лиганда гексаазатрифталингексакарбонитрила HATNA(CN)₆ / Всероссийская конференция "Органические радикалы: фундаментальные и прикладные аспекты" (2022), Москва, Россия, 15–16 декабря // Сборник тезисов докладов, с.88.
10. Konarev D.V., Faraonov M.A., **Mikhailenko M.V.**, Shestakov A.F., Khasanov S.S., Design of metal-organic paramagnets based on fullerenes, metallomacrocycles, substituted hexaazatriphenylenes, and photochromic molecules: charge transfer, magnetic transitions and high-spin states / X International conference "HIGH-SPIN MOLECULES AND MOLECULAR MAGNETS", Novosibirsk, Russia, July 9–14, 2023 // Book of Abstracts, p. 55.
11. Konarev D.V., Faraonov M.A., **Mikhailenko M.V.**, Shestakov A.F., Khasanov S.S., Design of metal-organic paramagnets based on fullerenes, metallocomplexes, hexaazatriphenylenes and spiropyranes / The 18th International Conference on Molecule-Based Magnets (ICMM2023), Nanjing, China, September 10–14, 2023 // Abstract Book, p. 65.
12. Konarev D.V., Shestakov A.F., Faraonov M.A., **Mikhailenko M.V.**, Osipov N.G., Kuzmin A.V., Khasanov S.S., Otsuka A., Design of the assemblies with paramagnetic metals and ligands based on metallocomplexes, fullerenes, hexaazatriphenylenes, and spiropyranes / 3rd Asian Conference on molecular magnetism (ACMM2024), Busan, Republic of Korea, September 1–4, 2024 // Abstract Book, p. 64.
13. Конарев Д.В., Шестаков А.Ф., Фараонов М.А., **Михайленко М.В.**, Осипов Н.Г., Назаров Д.И., Соболев П.А., Дизайн парамагнитных соединений металлов с органическими лигандами на основе фуллеренов, металлокомплексов, гексаазатрифениленов и спиропиранов / XXII Менделеевский съезд по общей и неорганической химии, Сочи, 7–12 октября, 2024 // Сборник тезисов, с. 49.