

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и
медицинской химии Российской академии наук»

На правах рукописи

Михайленко Максим Васильевич

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

1.4.4. – Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук
Конарев Дмитрий Валентинович

Черноголовка – 2025

Оглавление

Список сокращений и условных обозначений	4
Введение.....	5
Глава 1. Обзор литературы.....	14
1.1. Радикальные лиганды и высокоспиновые комплексы на их основе	14
1.1.1. Редокс-активные полисопряженные лиганды.....	14
1.1.2. Магнитное обменное взаимодействие в металлокомплексах на основе радикальных лигандов. Высокоспиновые комплексы	15
1.2. Производные гексаазатрифенилена.....	31
1.2.1. Синтез	32
1.2.2. Особенности строения	34
1.2.3. Электронная структура	35
1.2.4. Окислительно-восстановительные свойства.....	36
1.3. Координационные комплексы на основе производных НАТ	38
1.3.1. Координационные комплексы производных НАТ в нейтральной форме	38
1.3.2. Координационные комплексы производных НАТ в моноанионной форме.....	42
1.3.3. Координационные комплексы производных НАТ в трианионной форме.....	44
1.4. Заключение.....	46
Глава 2. Экспериментальная часть	47
2.1. Приборы и оборудование.....	47
2.2. Подготовка растворителей и исходные вещества	48
2.2.1. Подготовка растворителей.....	48
2.2.2. Исходные вещества	49
2.3. Синтез солей и координационных комплексов	54
2.3.1. Методика получения монокристаллов синтезируемых соединений.....	54
2.3.2. Синтез солей и координационных комплексов	55
Глава 3. Обсуждение результатов	65
3.1. Полученные соединения	65
3.2. Исследование солей на основе анион-радикала НАТ(CN) ₆	68
3.2.1. Кристаллическая структура и оптические спектры	68
3.2.2. Магнитные свойства.....	72
3.3. Исследование нейтральных координационных комплексов на основе НАТNA	74
3.4. Исследование дианионных координационных комплексов на основе НАТNA и НАТА с Mn(II), Fe(II) и Co(II).....	75
3.4.1. Кристаллическая структура и оптические спектры	76

3.4.2. Магнитные свойства.....	81
3.5. Исследование дианионных координационных комплексов на основе HATNA(CN) ₆ с лантаноидами (Gd, Tb, Dy)	85
3.5.1. Кристаллическая структура и оптические спектры	85
3.5.2. Магнитные свойства.....	87
3.6. Исследование анион-радикальных и трианион-радикальных координационных комплексов на основе HATNA и HATA с Mn(II), Fe(II) и Co(II)	89
3.6.1. Кристаллическая структура и оптические спектры	89
3.6.2. Магнитные свойства.....	94
3.7. Исследование трианион-радикальных координационных комплексов на основе HAT(CN) ₆ и HATNA(CN) ₆ с Fe(II) и Co(II)	101
3.7.1. Кристаллическая структура и оптические спектры	101
3.7.2. Магнитные свойства.....	104
Заключение	108
Выводы.....	112
Представление результатов.....	114
Список литературы	117
Приложение А	133
Приложение Б.....	136
Приложение В.....	144

Список сокращений и условных обозначений

НАТ – гексаазатрифенилен

НАТНА – гексаазатринафтилен

НАТА – гексаазатриантрацен

НАТ(CN)₆ – гексацианогексаазатрифенилен

НАТНА(CN)₆ – гексаазатринафтиленгексакарбонитрил

Θ – температура Вейсса

χ_M – молярная магнитная восприимчивость

μ_{eff} – эффективный магнитный момент

J – магнитное обменное взаимодействие

D – параметр расщепления в нулевом поле

U_{eff} – эффективный энергетический барьер перемагничивания

T_B – температура блокирования намагниченности (температура, при которой время релаксации составляет 100 с)

РСА – рентгеноструктурный анализ

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс

СКВИД – с *английского*, сверхпроводящий квантовый интерферометр

НСМО – низшая частично занятая молекулярная орбиталь

ВЗМО – высшая занятая молекулярная орбиталь

SOMO – частично занятая молекулярная орбиталь

Введение

Актуальность темы

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 эффективных магнитных обменных взаимодействиях 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 значительно выше, чем катионных. Кроме того, необходимо, чтобы такой лиганд мог координировать как минимум два иона металла. В этой связи представляет интерес такой класс лигандов, как производные гексаазатрифенилена, 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. Таким образом, эти соединения относятся к классу редокс-активных лигандов и могут быть химически восстановлены в относительно мягких условиях в

зависимости от акцепторных свойств заместителей, которые находятся на периферии гексаазатрифенилена.

Производные НАТ – это плоские и высокосимметричные молекулы, многие из которых имеют вырожденные НСМО, следовательно, при восстановлении до ди- или трианионов потенциально они могут находиться в триплетном или даже квартетном состоянии, что может иметь большое значение для величины обменного взаимодействия металл-лиганд в соответствующих комплексах. Кроме того, эти соединения способны образовывать упорядоченные стопочные или спиральные 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

С точки зрения дизайна 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, соответственно, более эффективному перекрытию d-орбиталей металла с π -орбиталями лиганда, а также может вести к появлению одного или нескольких 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 гексаазатрианафтилена (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 – гексаазатрианафтилена (НАТНА), гексаазатриантрацена (НАТА), гексаазатрифениленгексакарбонитрила $\{\text{НАТ}(\text{CN})_6\}$ и гексаазатрианафтиленгексакарбонитрила $\{\text{НАТНА}(\text{CN})_6\}$ – 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 гексаазатрифенилена. Также получены первые комплексы на основе гексаазатриантрацена и гексаазатринафталиленгексакарбонитрила с 3d-металлами 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 взаимодействий. Исследовано влияние на магнитные свойства полученных металлокомплексов таких факторов, как размер и акцепторные свойства центрального лиганда, его заряд, различные координированные ионы металлов ($\text{Mn}(\text{II})$, $\text{Fe}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ln}(\text{III})$), с учетом состава солигандов, и число ионов металла в составе координационного комплекса.

На примере семи соединений показана возможность получения высокоспиновых комплексов на основе НАТ-лигандов в анион-радикальном состоянии. Впоследствии, зная,

полученные при изучении этих комплексов, помогут значительно упростить задачу создания функциональных соединений на основе комплексов производных НАТ с переходными металлами – например, таких как молекулярные магниты 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 на основе производных гексаазатрифенилена 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 металлоорганических соединениях 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 четырех-перчаточном боксе M-Braun-Unilab с содержанием кислорода и воды меньше 1 промили.

Монокристаллы получали методом жидкостной диффузии. Для этого раствор 1,2-дихлорбензола 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 см^{-1} , электронные спектры – в интервале 250–2500 нм.

Магнитные свойства полученных соединений были исследованы методами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и СКВИД-магнитометрии. 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 мТл, и магнитную восприимчивость образца измеряли в режиме нагревания в интервале 1.9–300 К. При достижении 300 К, измерение проводили в магнитном поле 100 мТл 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 RNI.

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 Твердого 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. Часть работы была представлена на 23-м (где заняла второе призовое место) и 25-м конкурсах на соискание премии им. С. М. Батурина (Черноголовка, 2021 и 2023); награждена грамотой за лучший устный доклад на XIV Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии, Москва, 2024. Отдельные части работы представлены в виде постерных и устных докладов на всероссийских конференциях: Всероссийский Конгресс по химии гетероциклических соединений «KOST-2021», Сочи, Россия, 2021; Всероссийская конференция "Органические радикалы: фундаментальные и прикладные аспекты", Москва, 2022; XX Молодежная научная конференция ИХС РАН «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение», г. Санкт - Петербург, 2022; XIV Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, Москва, 2024; Всероссийская конференция им. академика В.И. Овчаренко "Органические радикалы и органическая электрохимия: фундаментальные и прикладные аспекты", Новосибирск, 2024, а также на международных конференциях: X International Voevodsky Conference "Physics and Chemistry of Elementary Chemical Processes" (VVV-2022), Новосибирск, 2022; The 18th International Conference on Molecule-Based Magnets (ICMM2023), Китай, Нанкин, 2023; 3rd Asian Conference on molecular magnetism (ACMM2024), Республика Корея, Пусан, 2024; XXII Менделеевский съезд по общей и неорганической химии, Сочи, 2024. Кроме того, некоторые фрагменты диссертационной работы были представлены доктором химических наук Д.В. Конаревым в пленарных докладах на международных конференциях X International conference "High-spin molecules and molecular magnets" (MolMag-2023), Новосибирск, 2023; The

18th International Conference on Molecule-Based Magnets (ICMM2023), Нанкин, Китай, 2023; 3rd Asian Conference on molecular magnetism (ACMM2024), Республика Корея, Пусан, 2024 и XXII Менделеевский съезд по общей и неорганической химии, Сочи, 2024.

Публикации

По материалам работы опубликовано 7 статей в ведущих мировых химических журналах, входящих в перечень Высшей аттестационной комиссии Министерства образования и науки РФ и в библиографическую и реферативную базы данных Scopus и Web of Science, а также 13 тезисов докладов на всероссийских и международных научных конференциях.

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.

Глава 1. Обзор литературы

1.1. Радикальные лиганды и высокоспиновые комплексы на их основе

1.1.1. Редокс-активные полисопряженные лиганды

Строение органического лиганда, наряду с рациональным подбором парамагнитных ионов тех или иных переходных металлов для образования координационного комплекса, имеет определяющее значение для дизайна металлоорганических соединений с привлекательными магнитными свойствами. Одной из характеристик лигандов является дентатность, то есть количество позиций (вершин) в координационном полиэдре металла, которое занимает лиганд [1]. Другими словами, это число донорных атомов в структуре лиганда, которые непосредственно образуют координационную связь с атомом металла. Так, лиганды бывают монодентатными (например, NH_3 , H_2O , цианид-анион), бидентатными (ацетат), тридентатными (терпиридин [2]), тетрадентатными (порфирин), пентадентатными (2,6-бис(1,1-бис(2-пиридил)этил)пиридин [3]), гексадентатными (этилендиаминтетраацетат). Лигандов с большей дентатностью известно значительно меньше, но они также находят применение, в частности в химии металлоорганических соединений на основе лантаноидов и актиноидов [4–7]. Лиганды могут находиться в разном зарядовом состоянии и образовывать, соответственно, нейтральные [8], катионные [9] или анионные [10] координационные комплексы. Их также можно классифицировать по тому, является ли их молекулярная структура сопряженной π -системой или нет. Одним из важнейших направлений современной координационной химии является поиск новых редокс-активных полисопряженных лигандов, способных координировать более одного атома металла. Благодаря π -сопряжению делокализация электронной плотности происходит не только в области перекрывания орбиталей атомов, образующих координационную связь, но и по всей молекуле координационного комплекса, что приводит к появлению обменного магнитного взаимодействия между металлами в составе комплекса [11]. Возможность химического восстановления лиганда при сохранении степени окисления координированных металлов также имеет в данном случае большое значение, поскольку, во-первых, делокализация дополнительных электронов повышает его основность и уменьшает длину координационных связей и соответственно, степень перекрывания орбиталей, что в свою очередь ведет к увеличению энергии обменного взаимодействия. Во-вторых, оно делает возможным достижение анион-радикального состояния, в котором на ВЗМО лиганда

делокализован один неспаренный электрон. В этом случае уже сам лиганд начинает участвовать в обменном магнитном взаимодействии и влиять на ориентацию спинов закоординированных атомов металлов. Благодаря всем этим особенностям редокс-активные полисопряженные лиганды, способные координировать более одного атома металла, представляют значительный интерес как строительные блоки для дизайна полифункциональных материалов с перспективными магнитными, проводящими и оптическими свойствами [12–14].

Одной из важнейших характеристик соединений при дизайне координационных металлоорганических комплексов с парамагнитными металлами с перспективными магнитными свойствами является магнитное обменное взаимодействие. Описание его основных типов приведено в Приложении А.

Металлоорганические соединения, в которых парамагнитные ионы металлов связаны через мостиковый радикальный лиганд могут являться высокоспиновыми комплексами. При этом высокоспиновое основное состояние в них может реализовываться как за счет ферромагнитных, так и антиферромагнитных обменных взаимодействий. Получение высокоспиновых комплексов с высокой температурой перехода в магнитоупорядоченное состояние, которая напрямую связана с величинами обменных взаимодействий, является одной из важных задач современной химии, поэтому большое значение имеет исследование закономерностей между структурой таких металлокомплексов и параметрами магнитного обмена в них. В следующем разделе литературного обзора приводятся примеры металлоорганических соединений, содержащих радикальные лиганды, связывающие парамагнитные ионы металлов, и обсуждаются различные факторы, влияющие на их магнитные свойства – и в частности, на характер внутримолекулярных обменных взаимодействий.

1.1.2. Магнитное обменное взаимодействие в металлокомплексах на основе радикальных лигандов. Высокоспиновые комплексы

В научной литературе известно множество радикальных лигандов, способных координировать более одного иона металла. В данном разделе литературного обзора будет рассмотрено лишь небольшое количество примеров координационных комплексов, содержащих такие лиганды, как нитроксильные радикалы, $(N_2)^{\cdot-}$, тетрапиридофеназин, лиганды на основе пиразина, тетразина и некоторые другие. Основное внимание будет уделено работам,

посвященным высокоспиновым соединениям и анализу факторов, влияющих на величины магнитных обменных взаимодействий.

Одним из примеров органических радикалов, активно исследуемых для получения металлокомплексов с перспективными магнитными свойствами, являются нитроксильные радикалы. Нитроксильная группа является слабым основанием Льюиса и, соответственно, слабым координирующим агентом, поэтому в качестве металлосодержащих координирующихся фрагментов зачастую используются соединения металлов с сильными электроноакцепторными группами – например, гексафторацетилацетонаты (hfac). Альтернативным решением является модификация нитроксильных радикалов с добавлением фрагментов, содержащих иминовые атомы азота, для получения хелатирующего эффекта. Научной группой под руководством Синь-И Ванга был впервые синтезирован пиримидил-замещенный нитронил-нитроксильный радикал (рис. 1а) [15]. Путем простой замены соотношения радикал – гексафторацетилацетонат кобальта с 1:1 на 1:2 были получены, соответственно, мооядерный и биядерный комплексы с октаэдрическим Co(II). В обоих соединениях наблюдается сильный антиферромагнитный обмен кобальт-радикал, и в случае биядерного комплекса происходит рост магнитного момента, обусловленный параллельным упорядочением спинов кобальта (антипараллельным спину нитроксильного радикала) (рис. 1б). Более того, биядерный комплекс оказался мономолекулярным магнитом с величиной барьера перемагничивания $U_{\text{eff}} = 9.3 \text{ см}^{-1}$.

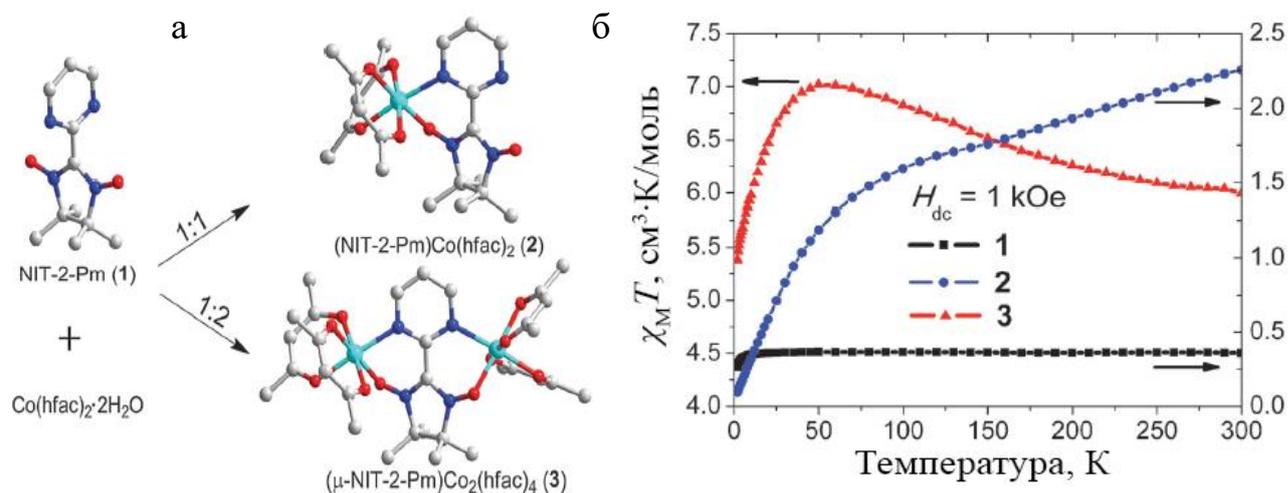


Рисунок 1. (а) Схема синтеза мооядерного и биядерного комплексов на основе пиримидил-замещенного нитронил-нитроксильного радикала с $\text{Co}(\text{hfac})_2$; (б) Зависимость $\chi_M T$ от температуры для исходного нитронил-нитроксильного радикала (черные квадраты), мооядерного (синие кружки) и биядерного (красные треугольники) комплексов [15].

Одним из интересных направлений исследований, в которых могут применяться радикальные лиганды, имеющие в своей структуре как минимум два разделенных координирующих атома или группы атомов – в частности, нитроксильные радикалы – является

получение координационных полимеров с магнитным упорядочением в дальнем порядке [16–17]. Так, в недавнем исследовании научной группы В.И. Овчаренко удалось получить соединение состава $[\text{Co}(\text{hfac})_2\text{L}]_n$ ($\text{L} = 2$ -ферроценил-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1Н-имидазол-3-оксид-1-оксил; рис. 2а), которое является одноцепочечным магнитом с температурой блокирования $T_B = 13$ К (рис. 2б) [19]. Аппроксимация экспериментальной зависимости величины магнитного момента от температуры в диапазоне 50–300 К с использованием модели для гетероспиновой цепи [20] показала, что усредненная величина обмена J в цепочке $\dots\text{L}-\text{Co}-\text{L}\dots$ составляет $-122(4)$ см $^{-1}$ (рис. 2в). DFT-расчеты дают величины обмена кобальт-радикал: -234 и -210 см $^{-1}$ для двух соседних радикалов, и величину обмена радикал-радикал: -23 см $^{-1}$. Учитывая, что связи $\text{Co}-\text{O}_{\text{NO}}$ имеют достаточно большую длину ($2.123(2)$ – $2.169(2)$ Å), вероятно, такой сильный антиферромагнитный обмен металл-лиганд объясняется высокой степенью локализации спиновой плотности на атомах кислорода, связывающих ион металла [21].

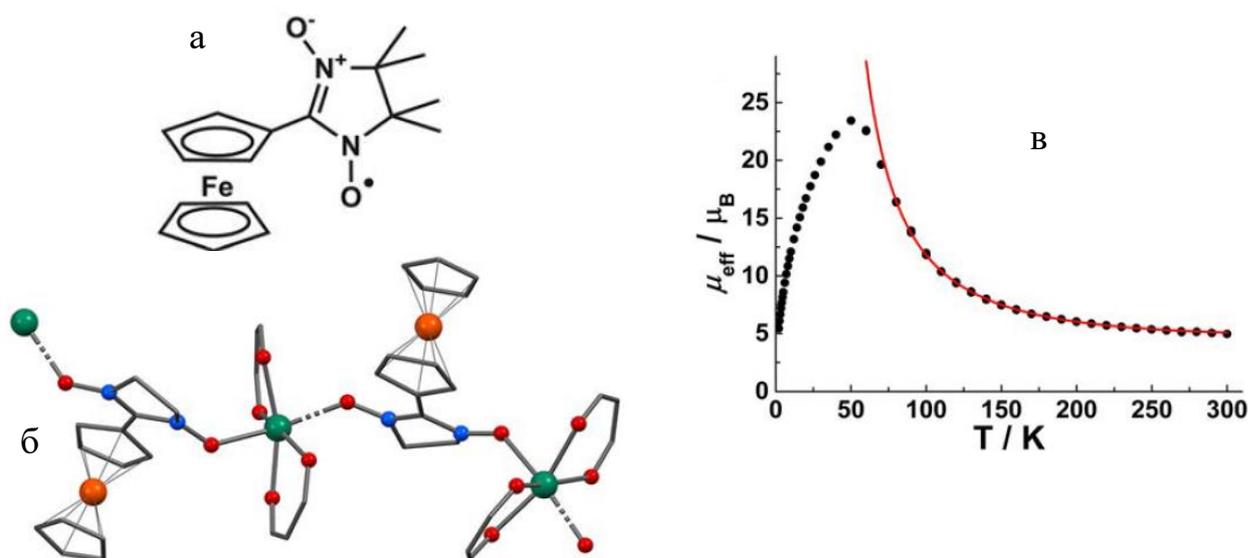


Рисунок 2. (а) Молекулярная структура 2-ферроценил-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1Н-имидазол-3-оксид-1-оксила (L); (б) Фрагмент цепочки $[\text{Co}(\text{hfac})_2\text{L}]_n$. Оранжевые, зеленые, красные и синие сферы обозначают атомы Fe, Co, O и N, соответственно. Углеродный скелет обозначен серым цветом. Атомы водорода и группы CH_3 и CF_3 не показаны для наглядности; (в) Температурная зависимость магнитного момента для соединения $[\text{Co}(\text{hfac})_2\text{L}]_n$. Красная кривая – аппроксимация экспериментальных данных в диапазоне 50–300 К [19].

В другом исследовании, посвященном комплексам никеля(II) с нитроксидными радикалами, было продемонстрировано влияние торсионного угла $\text{Ni}-\text{O}-\text{N}-\text{C}_{\text{sp}^2}$ на величину обменного взаимодействия никель-радикал [22]. В октаэдрических комплексах никеля(II) неспаренные электроны находятся на орбиталях $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} . Расположение этих орбиталей относительно плоскости π -системы, формируемой связанными атомами $\text{O}-\text{N}-\text{C}_{\text{sp}^2}$, непосредственно влияет на характер обменного взаимодействия. Если частично занятые d -орбитали никеля находятся в этой плоскости, то реализуется их минимальное перекрытие с π -

орбиталями радикала, что ведет к ферромагнитному обмену (рис. 3а,б,в,г). Если они существенно выходят из плоскости, реализуется в той или иной степени значительное перекрывание этих орбиталей, что ведет к антиферромагнитному обмену [23–27]. Данный феномен был выявлен для известных в литературе нитроксидных комплексов никеля(II) и меди(II) [28–30] путем сравнительного анализа величины обменного взаимодействия с углом φ , который отражает насколько сильно атом никеля выходит из плоскости O-N-C_{sp}² (рис. 3д).

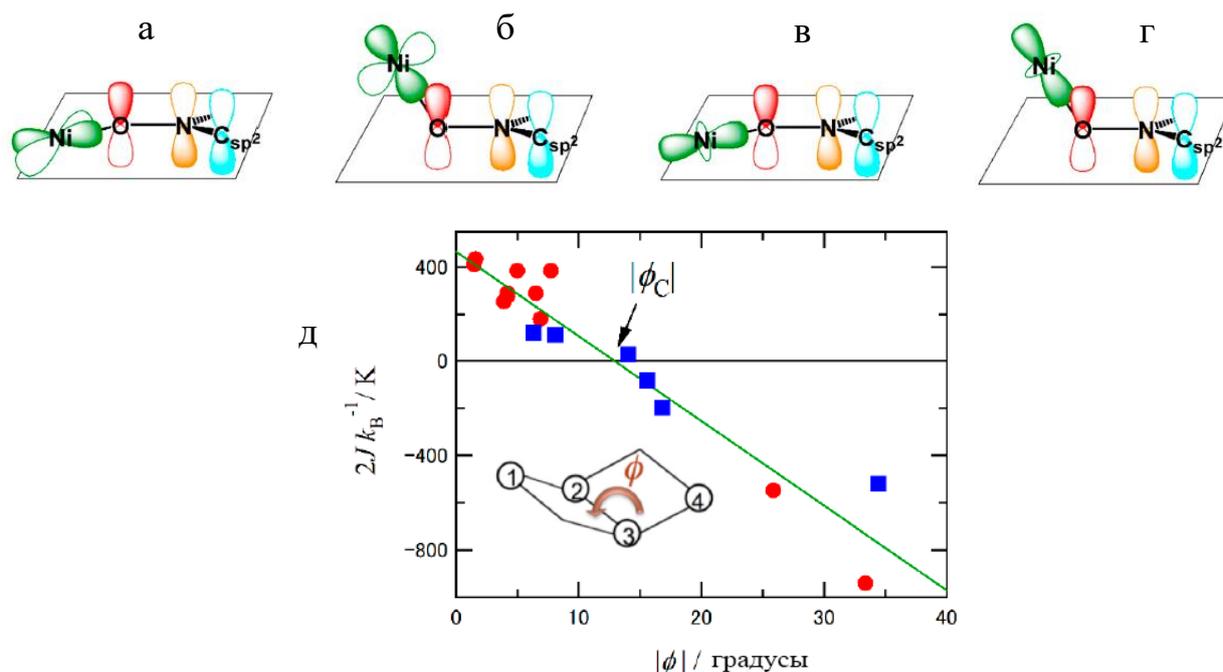


Рисунок 3. Расположение атомных орбиталей (а,б) Ni($d_{x^2-y^2}$)-O($2p_z$)-N($2p_z$)-C_{sp}²($2p_z$) и (в,г) Ni(d_{z^2})-O($2p_z$)-N($2p_z$)-C_{sp}²($2p_z$). Ионы Ni находятся в плоскости π -системы (а,в) и вне ее (б,г); (д) График зависимости параметра обменного взаимодействия ($2J$) от угла φ (M-O-N-C_{sp}²) в октаэдрических комплексах никеля(II) и меди(II) с нитроксидными (красные кружки) и нитронил-нитроксидными лигандами (синие квадраты) [22].

Кроме того, в этой работе были получены новые комплексы, среди которых можно отметить соединения с наибольшим ферромагнитным и антиферромагнитным обменом – [Ni(phryNO)₂(H₂O)₂](ClO₄)₂ с торсионным углом 1.5° и величиной обмена $2J/k_B = +409$ К и [{Ni(μ -tbpbNO)(hfac)₂]₂] с торсионными углами от 80.1° до 95.5° и величиной обмена в диапазоне $2J/k_B = -1300 \dots -1400$ К [27,31]. Молекулярные структуры этих комплексов приведены на рисунке 4. Было также показано, что в некоторых подобных соединениях, где угол φ зависит от температуры, может реализовываться спиновый переход. Так, для комплекса [Ni(phryNO)₂Cl₂] (рис. 4в) угол φ уменьшается при нагревании (рис. 4г) [32]. При этом в области ниже 50 К спины никеля и двух нитроксидных радикалов упорядочены антипараллельно $\downarrow\text{-}\uparrow\uparrow\text{-}\downarrow$, а при достижении 400 К спины ориентируются параллельно $\uparrow\text{-}\uparrow\uparrow\text{-}\uparrow$ (рис. 4д).

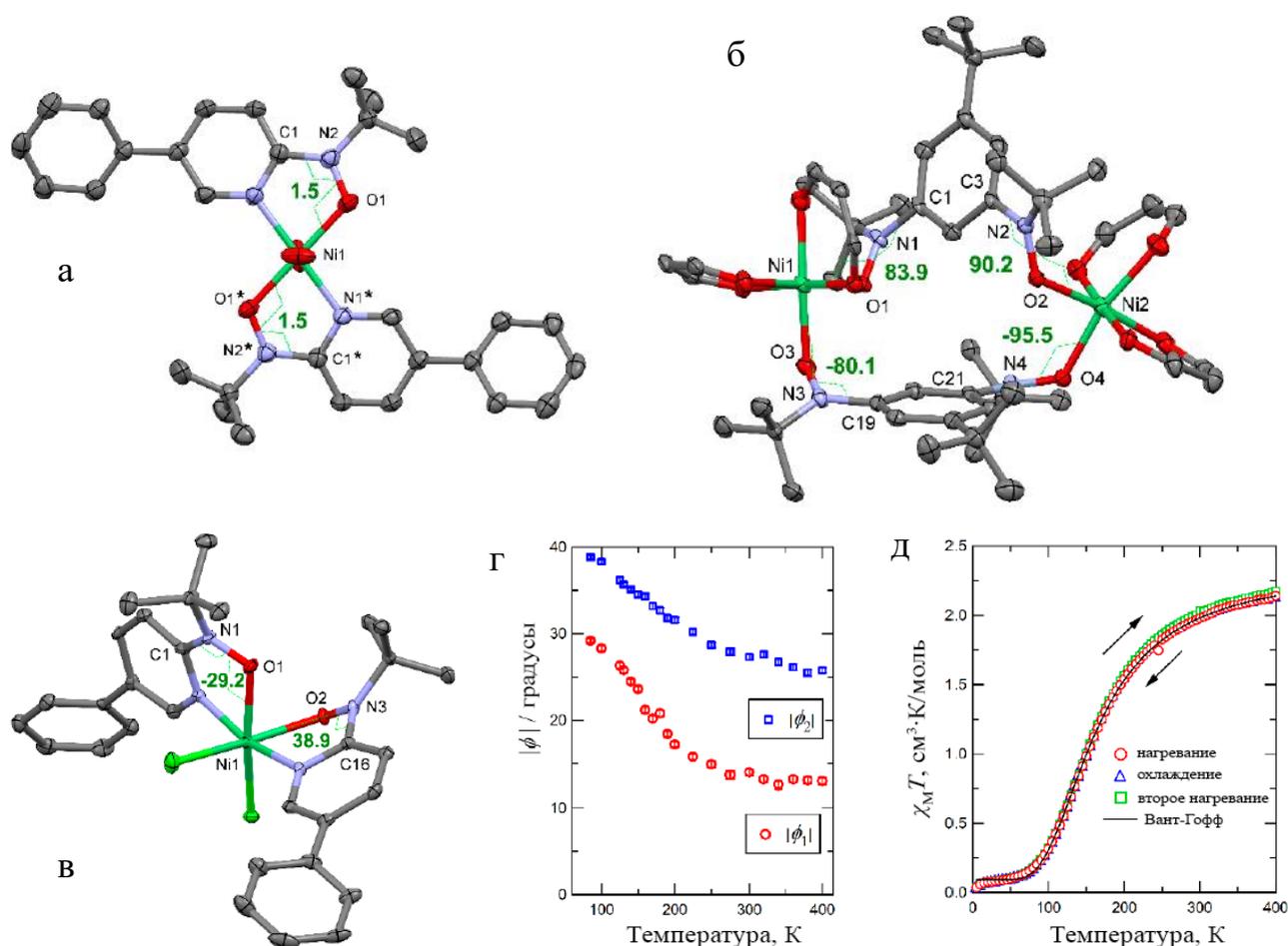


Рисунок 4. (а) Молекулярная структура координационного комплекса $[\text{Ni}(\text{phpyNO})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ [27]; (б) Молекулярная структура координационного комплекса $[\{\text{Ni}(\mu\text{-tbpbNO})(\text{hfac})_2\}_2]$ [31]; (в) Молекулярная структура координационного комплекса $[\text{Ni}(\text{phpyNO})_2\text{Cl}_2]$ [32]; Зеленые, красные, сиреневые и серые термические эллипсоиды обозначают атомы Ni, O, N и C, соответственно; (г) Зависимость двух торсионных углов ϕ от температуры и (д) температурная зависимость величины $\chi_{\text{M}}T$ для комплекса $[\text{Ni}(\text{phpyNO})_2\text{Cl}_2]$ [32].

Научной группой под руководством Р. Лонга была получена серия соединений на основе триметилсилиламинов лантаноидов с мостиковой отрицательно заряженной молекулой азота в качестве связывающего центрального лиганда [33–35]. В двухстадийном процессе сначала были получены кристаллы $\{[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2(\text{THF})\text{Ln}\}_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-N}_2)$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$) путем смешения $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_3\text{Ln}$ с графитом, интеркалированным калием, в тетрагидрофуране в атмосфере азота. Азот в данном случае находится в дианионном состоянии. На второй стадии координационный комплекс восстанавливали графитом, интеркалированным калием, в присутствии краун-эфира с образованием кристаллов состава $[\text{K}(18\text{-crown-6})(\text{THF})_2]\{[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2(\text{THF})\text{Ln}\}_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-N}_2)^{-}$, где мостиковая молекула азота находится в трианион-радикальном состоянии (рис. 5а). Именно для соединений с радикальным мостиковым азотом были получены рекордные для своего времени показатели. Так, по результатам измерений магнитной восприимчивости с постоянным током (dc) были проведены расчеты, которые показали, что величина обменного магнитного взаимодействия Gd-N_2^{3-} составила -27 см^{-1} , что является очень большой величиной для лантаноидов (рис. 5б). При этом

происходит рост магнитного момента при понижении температуры за счет параллельной ориентации спинов ионов гадолиния с образованием высокоспинового комплекса, тогда как в соединении с диамагнитным мостиковым лигандом есть только слабое обменное взаимодействие между металлами и наблюдается падение магнитного момента во всем температурном диапазоне.

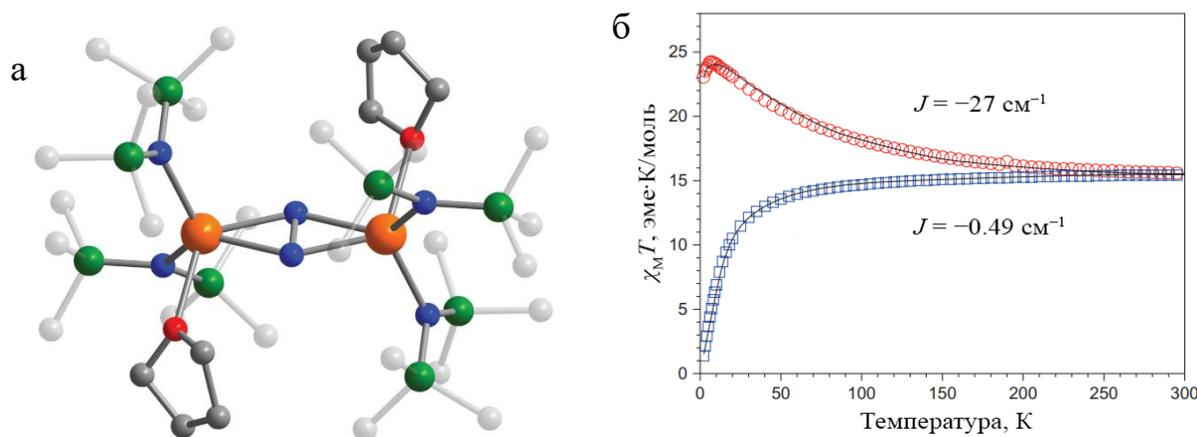


Рисунок 5. (а) Молекулярная структура координационного комплекса $\{[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2(\text{THF})\text{Gd}\}_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-N}_2)^+$; Оранжевые, зеленые, красные, синие и серые сферы обозначают атомы Gd, Si, O, N и C, соответственно; (б) Зависимость $\chi_M T$ от температуры для $\{[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2(\text{THF})\text{Gd}\}_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-N}_2)$ и восстановленного $\{[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2(\text{THF})\text{Gd}\}_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-N}_2)^+$: синие квадраты и красные кружки – экспериментальные данные для исходного и восстановленного соединений, соответственно; черные кривые – аппроксимация экспериментальных данных [34].

Изоструктурный трианион-радикальный комплекс с диспрозием оказался мономолекулярным магнитом с барьером перемагничивания $U_{\text{eff}} = 123 \text{ см}^{-1}$ и температурой блокирования T_B (температура, при которой время магнитной релаксации составляет 100 секунд [36]) 8.3 К, а аналогичное соединение с тербием оказалось магнитом с еще лучшими показателями ($U_{\text{eff}} = 277 \text{ см}^{-1}$, $T_B = 13.9 \text{ К}$). Эта работа показывает, что дизайн комплексов на основе лантаноидов с их большой анизотропией в комбинации с рациональным подбором центрального лиганда в радикальном состоянии и координационного окружения металла является перспективным направлением для поиска новых мономолекулярных магнитов.

Особого внимания заслуживают металлокомплексы на основе лигандов, содержащих мостиковое пиразиновое кольцо, благодаря их способности восстанавливаться до анион-радикального состояния. Комплексы состава $(\text{Cr}^*\text{Co})[\text{M}_2\text{Cl}_4(\text{dpq})]$ ($\text{M} = \text{Fe}^{\text{II}}$ или Co^{II} ; Cr^* - пентаметилциклопентадиенил) являются первыми известными соединениями, содержащими анион-радикал 2,3-ди(2-пиридил)-хиноксалина (dpq) (рис. 6а) [37]. Ионы металлов находятся в тетраэдрическом окружении с короткими связями металл-азот: $d(\text{Fe-N}_{\text{pz}}) = 2.043(2) \text{ \AA}$; $d(\text{Fe-N}_{\text{py}}) = 2.089(2) \text{ \AA}$; $d(\text{Co-N}_{\text{pz}}) = 1.966(3) \text{ \AA}$; $d(\text{Co-N}_{\text{py}}) = 2.033(2) \text{ \AA}$. Зависимость величины $\chi_M T$ от температуры для комплекса с железом(II) показывает, что при 300 К ее значение ($7.63 \text{ см}^3 \cdot \text{К/моль}$) существенно превышает теоретическое значение ($6.38 \text{ см}^3 \cdot \text{К/моль}$) для двух

независимых спинов Fe^{II} ($S = 2$) и спина лиганда ($S = 1/2$) вследствие наличия вклада от спин-орбитального взаимодействия (рис. 6б) [38]. При охлаждении наблюдается рост величины χ_{MT} до максимума при 75 К с последующим снижением по причине уменьшения заселенности зеемановских уровней [39,40]. Величина этого максимума ($8.41 \text{ см}^3 \cdot \text{К}/\text{моль}$) близка к теоретическому значению для спина $S = 7/2$ ($8.35 \text{ см}^3 \cdot \text{К}/\text{моль}$), образующегося в этой системе за счет того, что спины металла ориентируются параллельно друг другу и антипараллельно спину лиганда. Аппроксимация экспериментальных данных показывает, что это происходит благодаря наличию сильного антиферромагнитного обмена металл-лиганд (-213.1 см^{-1}), что также подтверждается теоретическими расчетами. Аналогичное поведение наблюдается для комплекса с кобальтом(II), где величина обмена металл-лиганд составляет -218.8 см^{-1} .

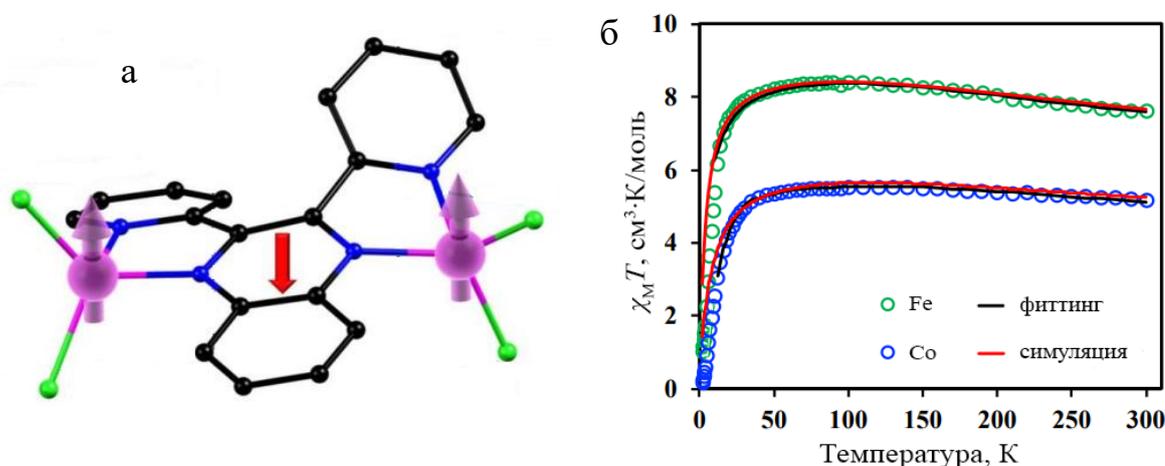


Рисунок 6. (а) Молекулярная структура координационного комплекса $[\text{Co}_2\text{Cl}_4(\text{dpq})]^-$; Фиолетовые, зеленые, синие и черные сферы обозначают атомы Co, Cl, N и C, соответственно; (б) Зависимость χ_{MT} от температуры для соединений $(\text{Sr}^*\text{Co})[\text{M}_2\text{Cl}_4(\text{dpq})]$, где M = Fe или Co. Зеленые и синие кружки – экспериментальные данные для комплексов с Fe^{II} и Co^{II} , соответственно; черные кривые – аппроксимация экспериментальных данных; красные кривые – симуляция на основе параметров, полученных из DFT-расчетов [37].

2,3,5,6-тетра(2-пиридил)пирозин ($\mu\text{-tpprz}$; рис. 8а) также является перспективным редокс-активным лигандом для получения соединений с привлекательными магнитными свойствами [41]. В научной литературе описана серия его биядерных комплексов с лантаноидами (Gd, Tb, Dy), в которой лиганд находится в анион-радикальном и трианион-радикальном состоянии (рис. 7а) [42]. Длины связей в трианион-радикальном комплексе с диспрозием значительно короче – $2.385(9) \text{ \AA}$ против $2.469(3) \text{ \AA}$ для связи Dy-N_{pz} и $2.456(9) \text{ \AA}$ против $2.472(3) \text{ \AA}$ для связи Dy-N_{py}. Логично, что сокращение связей должно приводить к усилению магнитного обменного взаимодействия между ионами лантаноидов и радикалом, однако экспериментальные данные указывают на то, что величина обмена должна быть несколько выше именно для анион-радикала (рис. 7б). Так, в анион-радикальном комплексе величина обмена J составляет $-6.91(4) \text{ см}^{-1}$, а в трианион-радикальном она равна $-6.29(3) \text{ см}^{-1}$. Благодаря теоретическим расчетам с применением метода DFT становится понятно, что причиной тому является различие в

конфигурации SOMO – частично занятой молекулярной орбитали лиганда (рис. 7в). В частности, в анион-радикальном комплексе π -связывающие взаимодействия располагаются по диагонали относительно оси $\text{Ln}\cdots\text{Ln}$, тогда как в трианион-радикальном – параллельно ей. Эта работа показывает, что между тем, в каком состоянии находится центральный лиганд, анион-радикальном состоянии или трианион-радикальном, и силой обменного взаимодействия нет простой корреляции – важную роль также играет конфигурация SOMO.

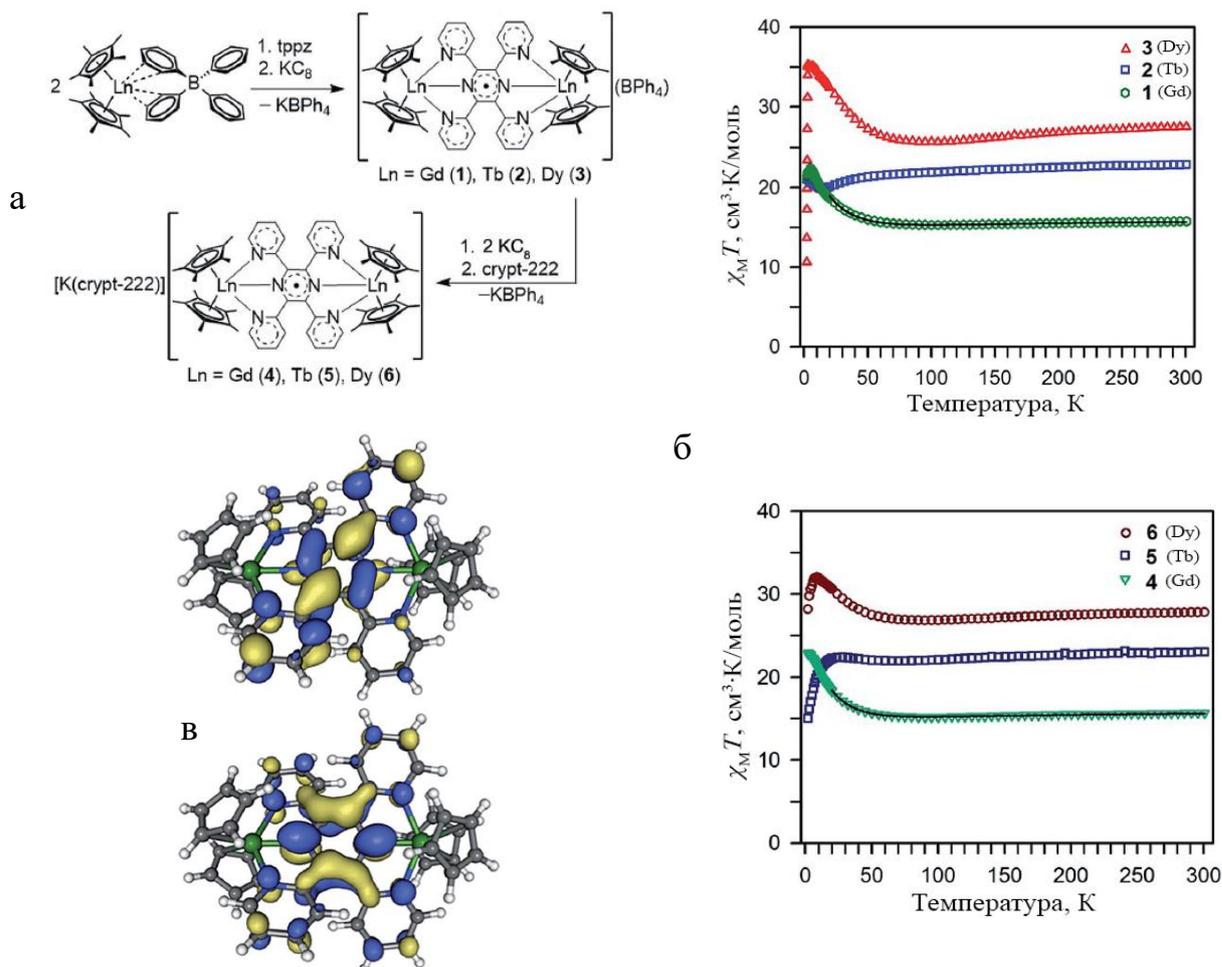


Рисунок 7. (а) Схема синтеза анион-радикального комплекса $[(\text{Cp}^*\text{Ln})_2(\mu\text{-tppz}')^+]$ и трианион-радикального $[(\text{Cp}^*\text{Ln})_2(\mu\text{-tppz}')^-]$; (б) Зависимость $\chi_M T$ от температуры для анион-радикальных (сверху) и трианион-радикальных (снизу) комплексов: черная кривая – аппроксимация экспериментальных данных; (в) конфигурация SOMO в компьютерной модели анион-радикального (сверху) и трианион-радикального комплекса (снизу) [42].

Значительный интерес также представляет работа, посвященная комплексу двухвалентного железа с мостиковым радикальным лигандом – депротонированным азофенином (азофенин $^{\text{NPh}}\text{LH}_2$ – N,N',N'',N'''-тетрафенил-2,5-диамино-1,4-дииминобензохинон) (рис. 8а) [43]. Кроме того, что оно является мономолекулярным магнитом с небольшим барьером перемагничивания ($U_{\text{eff}} = 50(1) \text{ см}^{-1}$), его уникальной особенностью является рекордная среди всех известных мономолекулярных магнитов величина обменного взаимодействия – $J_{\text{Fe-радикал}} \leq -900 \text{ см}^{-1}$. График зависимости $\chi_M T$ от температуры по форме

очень похож на кривую для аналогичного комплекса с этим же лигандом в диамагнитном состоянии, но находится выше него на $2.56 \text{ см}^3 \cdot \text{К}/\text{моль}$ при 300 К (рис. 8б). Эта величина соответствует одному суммарному спину $7/2$ на формульную единицу, то есть комплекс находится в высокоспиновом состоянии, в котором спины железа ориентированы параллельно друг другу и антипараллельно спину лиганда, даже при комнатной температуре. Параметр обмена $J_{\text{Fe-радикал}}$ нельзя определить точно, поскольку $\chi_M T$ слабо зависит от температуры. Однако, его можно определить приблизительно по характеру кривых в температурном диапазоне 200–300 К для значений $J_{\text{Fe-радикал}}$ от 500 до 1000 см^{-1} (рис. 9б – вложенный график).

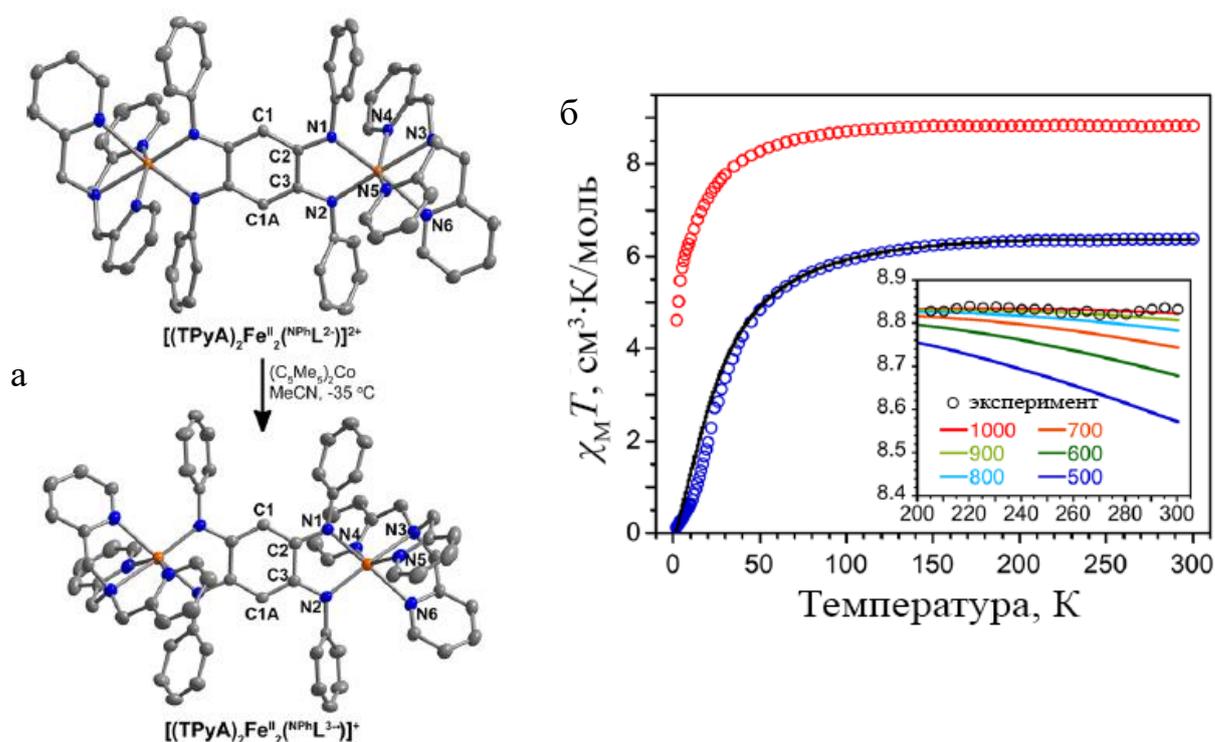


Рисунок 8. (а) Получение восстановленного радикального комплекса из исходного $[(\text{TPyA})_2\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{N}^{\text{Ph}}\text{L}^{2-})]^{2+}$; (б) Зависимость $\chi_M T$ от температуры для $[(\text{TPyA})_2\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{N}^{\text{Ph}}\text{L}^{2-})]^{2+}$ и восстановленного $[(\text{TPyA})_2\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{N}^{\text{Ph}}\text{L}^{3-})]^{+}$: красные и синие кружки – экспериментальные данные для исходного и восстановленного соединений, соответственно; черная кривая – аппроксимация экспериментальных данных. Во вложенном графике представлены расчетные кривые в высокотемпературной области [43].

Это исследование было расширено и получена серия соединений с похожим лигандом - $\text{N},\text{N}',\text{N}'',\text{N}'''$ -тетра(2-метилфенил)-2,5-диамино-1,4-дииминобензохиноном, в котором четыре фенильных заместителя заменены на 2-метилфенильных [44]. Как и в предыдущем случае исследовались комплексы с этим лигандом в диамагнитном и радикальном состоянии. Для биядерных комплексов с $\text{Cr}(\text{III})$, $\text{Mn}(\text{II})$, $\text{Fe}(\text{II})$ и $\text{Co}(\text{II})$ величина обменного взаимодействия металл-лиганд оказалась равна, соответственно, $-626(7) \text{ см}^{-1}$, $-157(7) \text{ см}^{-1}$, $-307(9) \text{ см}^{-1}$, $-396(16) \text{ см}^{-1}$. Было обнаружено, что между величиной обмена и длиной связи $\text{M}-\text{N}_L$ в

аналогичных комплексах с диамагнитным центральным лигандом имеется строгая линейная корреляция – чем короче связь, тем сильнее обменное взаимодействие (рис. 9).

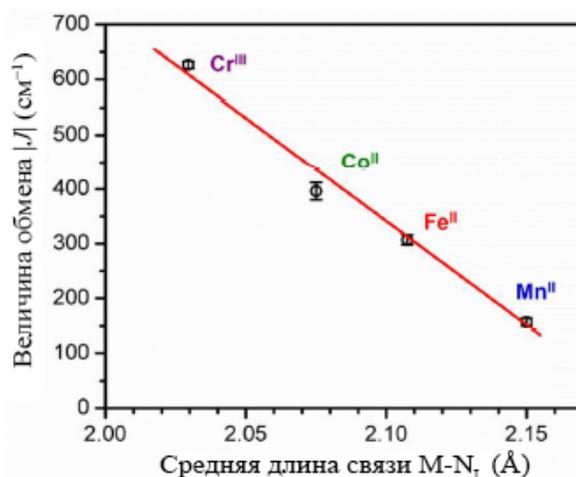


Рисунок 9. Линейное соотношение между длиной связи M-N_L в комплексах с дианионным лигандом и величиной обмена металл-лиганд в трианион-радикальных комплексах [44].

Важно отметить, что наличие радикала в составе координационного комплекса далеко не всегда означает, что соединение будет нестабильным на воздухе. Научной группой под руководством Ким Дунбар был синтезирован лиганд 3,6-бис(2-пиридил)-1,2,4,5-тетразин (bptz) (молекулярная структура представлена на рисунке 10а) и получены биядерные комплексы на его основе с Dy(tmhd)₃ (tmhd = тетраметилгептандионат), где центральный лиганд bptz находится в нейтральном и анион-радикальном состоянии (рис. 10а) [45]. По данным СКВИД-магнитометрии в нейтральном комплексе ожидаемо [46–53] наблюдается только слабое антиферромагнитное обменное взаимодействие между двумя атомами диспрозия, тогда как в анион-радикальном комплексе при температуре ниже 26 К присутствует рост магнитного момента, связанный с наличием антиферромагнитного обмена металл-лиганд и параллельной ориентацией полного углового момента атомов диспрозия(III) (рис. 10б). Анион-радикальный

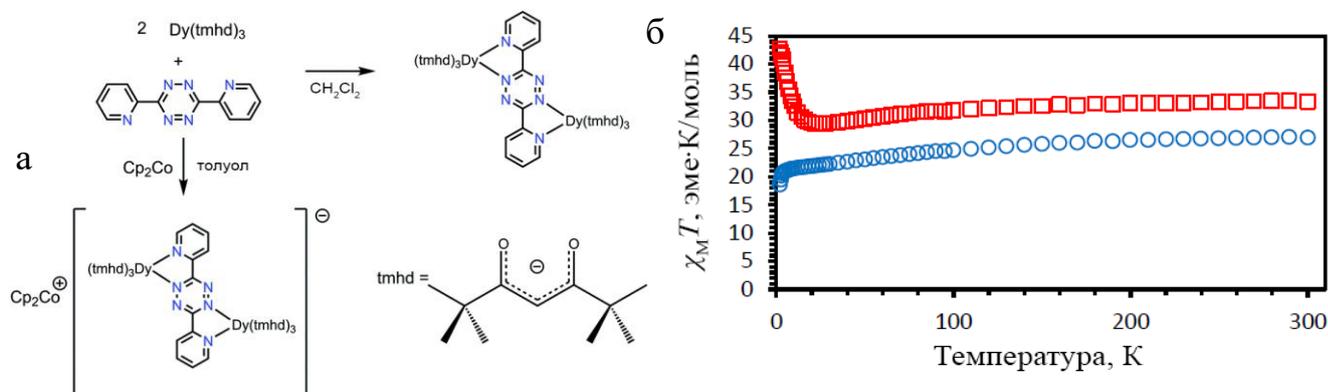


Рисунок 10. (а) Схема синтеза нейтрального и анион-радикального комплексов на основе 3,6-бис(2-пиридил)-1,2,4,5-тетразина (bptz) с Dy(tmhd)₃; (б) Зависимость $\chi_M T$ от температуры для нейтрального комплекса (синие кружки) и восстановленного (красные квадраты) [45].

комплекс является мономолекулярным магнитом с $U_{\text{eff}} = 12.4$ К. Однако, наиболее важным свойством этого соединения оказалась его стабильность на воздухе. Измерения магнитной восприимчивости в постоянном и переменном токе спустя 17 дней после выноса образца на воздух не показали никаких изменений относительно измерений в инертной атмосфере, и лишь спустя 2 месяца показали, что началась некоторая деградация образца. Такая стабильность вещества в атмосфере, содержащей кислород и пары воды, предположительно связана с тем, что атомы диспрозия стерически защищены объемными лигандами tmhd, а тетразиновое кольцо центрального мостикового лиганда с одной стороны закрыто катионом кобальтоцена и третбутильной группой фрагмента tmhd соседней молекулы с другой стороны.

Интересно, что в похожих условиях при использовании в качестве растворителя диэтилового эфира вместо толуола и гексафторацетилацетоната диспрозия(III) вместо тетраметилгептандионата образуется трехъядерный комплекс, в котором атомы диспрозия(III) связаны друг с другом через мостиковые лиганды bptz и формируют практически идеальный равносторонний треугольник (рис. 11) [54]. Это первое известное металлоциклическое соединение, содержащее лантаноиды, связанные между собой через радикальные лиганды.

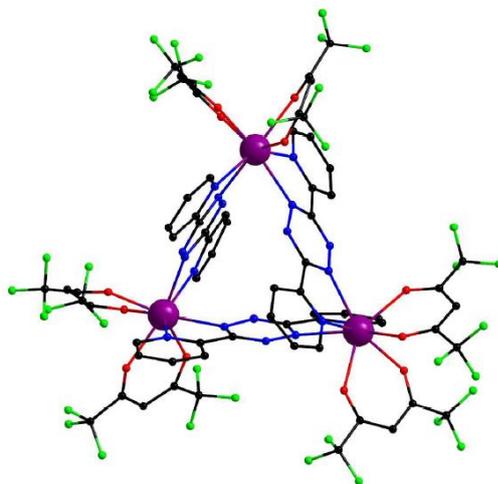


Рисунок 11. Молекулярная структура координационного комплекса $[\text{Dy}_3(\text{hfac})_6(\text{bptz}^-)]_3$; Фиолетовые, зеленые, красные, синие и черные сферы обозначают атомы Dy, Cl, O, N и C, соответственно [54].

В другой работе, посвященной производному тетразина, исследователям удалось получить четырехъядерные комплексы с двухвалентным кобальтом и цинком [55]. В качестве исходного лиганда использовался 3,6-бис(3,5-диметилпиразолил)-1,2,4,5-тетразинил (bpytz^-) (рис. 12а). На его основе было получено три комплекса: с Co(II) и нейтральным bpytz , с Co(II) и анион-радикальным $\text{bpytz}^{\cdot-}$ и с Zn(II) и анион-радикальным $\text{bpytz}^{\cdot-}$ (рис. 12). Оказалось, что разного зарядового состояния мостикового тетразинового лиганда можно достичь специфичным подбором противоионов в составе используемой для синтеза соли металла. Так, нейтральный комплекс был получен путем добавления к bpytz соли $\text{Co}^{\text{II}}(\text{BF}_4)_2$ в смеси

растворителей $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$, тогда как анион-радикальные - путем добавления к bpytz соли $\text{Co}^{\text{II}}(\text{PhCOO})_2$ в смеси растворителей $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ или, в случае цинка, соли $\text{Zn}^{\text{II}}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в толуоле. Наличие трех разных соединений с парамагнитными и диамагнитными мостиковыми лигандами и металлами позволило детально изучить реализуемые в них обменные магнитные взаимодействия. В первом комплексе, в котором спин локализован только на атомах кобальта(II), величина обмена $J_{\text{Co-Co}}$ составила всего $-0.64(5) \text{ см}^{-1}$. В третьем комплексе с цинком и анион-радикалами $\text{bpytz}^{\cdot-}$ обмен $J_{\text{Rad-Rad}}$ равен $-15.9(5) \text{ см}^{-1}$. Во втором комплексе, где и металл, и лиганды являются парамагнитными, учитывался только обмен кобальт-лиганд $J_{\text{Co-Rad}}$, который оказался равен $-118(1) \text{ см}^{-1}$. Благодаря такой достаточно большой величине антиферромагнитного обмена, происходит упорядочение спинов кобальта(II) и образование высокоспинового основного состояния со спином $S = 4$. Интересно также, что все эти соединения стабильны на воздухе и были получены в аэробных условиях при использовании гидратированных солей и неочищенных, содержащих воду, растворителей.

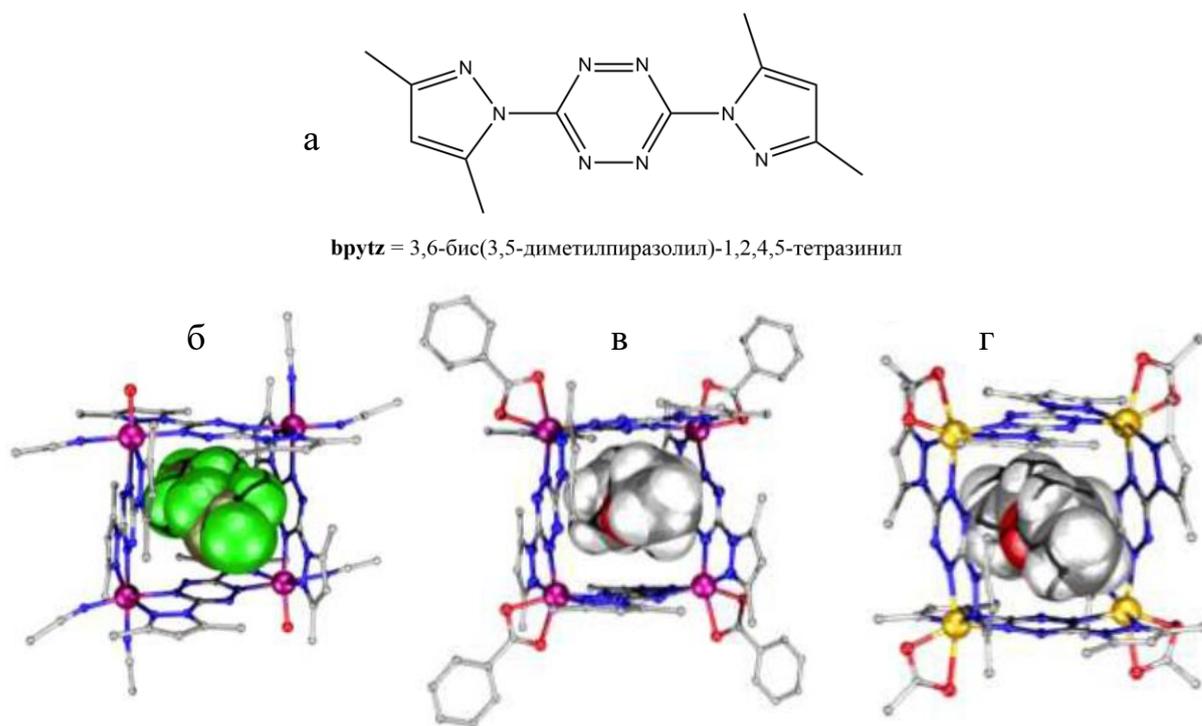


Рисунок 12. Молекулярные структуры лиганда bpytz (а) и четырехъядерных координационных комплексов (б) с $\text{Co}(\text{II})$ и нейтральным bpytz ($[\text{Co}^{\text{II}}_4(\text{bpytz})_4(\text{CH}_3\text{CN})_6(\text{H}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_8 \cdot (\text{CH}_3\text{CN})$); (в) с $\text{Co}(\text{II})$ и анион-радикальным $\text{bpytz}^{\cdot-}$ ($[\text{Co}^{\text{II}}_4(\text{bpytz}^{\cdot-})_4(\text{PhCOO})_4] \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$); (г) с $\text{Zn}(\text{II})$ и анион-радикальным $\text{bpytz}^{\cdot-}$ ($[\text{Zn}^{\text{II}}_4(\text{bpytz}^{\cdot-})_4(\text{CH}_3\text{COO})_4] \cdot 1.67(\text{CH}_6\text{CH}_4\text{O}) \cdot 3.83(\text{PhCH}_3)$); Розовые, желтые, красные, синие, зеленые, темно-зеленые и черные сферы обозначают атомы Co , Zn , O , N , F , B и C , соответственно [55].

Другая интересная работа посвящена редокс-активному лиганду с возможностью обратимого окислительно-восстановительного переключения между зарядовыми состояниями с мономолекулярным магнетизмом и без него [56]. Исходное соединение состава $\text{dmp}_2\text{Ni}\{\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]\}_2$ (рис. 13, сверху) содержит дианионный диамагнитный лиганд $\text{dmp}_2\text{Ni}^{2-}$ – бис(2,6-диметилфенил)ниндиго, и два высокоспиновых иона кобальта(II) ($S = 3/2$)

[57]. Было показано, что данный комплекс может быть химически и электро-химически окислен до катион-радикального состояния и восстановлен до анион-радикального и далее до дианионного состояния. Все эти окислительно-восстановительные процессы являются обратимыми и идут по лиганду, не затрагивая ионы кобальта, которые везде остаются в двухвалентном состоянии (рис. 13, сверху). Анализ зависимостей χ_{MT} от температуры и теоретические расчеты с применением метода CASPT2 [58] показали, что g -фактор кобальта(II) имеет сильную аксиальную анизотропию, в особенности для анионного комплекса с плоским тригональным окружением кобальта, благодаря чему вместе с параллельным упорядочением спинов металлов за счет сильного антиферромагнитного обмена с радикальным центральным лигандом (рис. 13, снизу) катионный и анионный комплекс демонстрируют свойства индуцируемого полем мономолекулярного магнита. Примечательно также, что длины связей Co-N_{пиррол} и Co-N_{амин} значительно длиннее в катионном комплексе, чем в анионном (1.978 и 2.005 Å против 1.934 и 1.912 Å, соответственно), а длина связи Co-N_{амид} примерно одинакова (1.916 и 1.914 Å, соответственно). Увеличение средней длины связей Co-N обусловлено как понижением основности, так и дополнительной координацией молекулы растворителя на атом кобальта в случае катионного комплекса. Это вносит свой вклад в ослабление обменных взаимодействий Co-радикал и Co-Co, поскольку уменьшает степень перекрывания соответствующих атомных и молекулярных орбиталей.

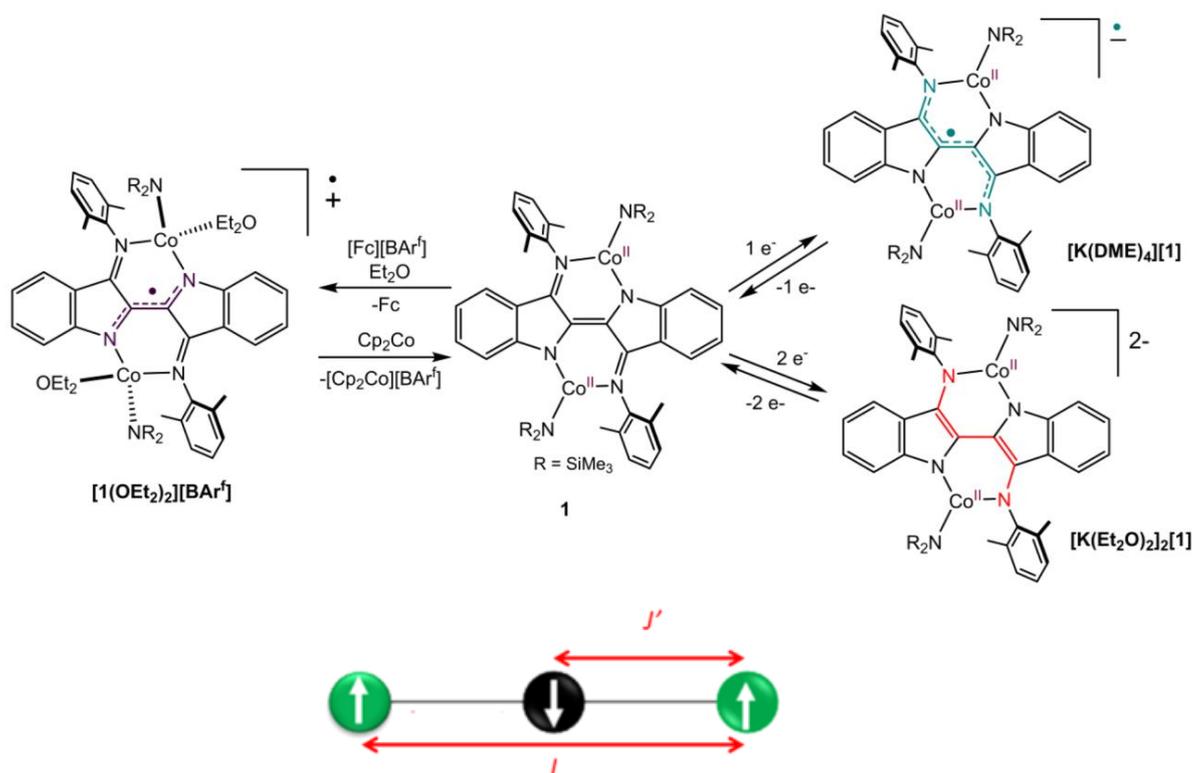


Рисунок 13. (сверху) Схема обратимого окисления и восстановления для исходного комплекса $\text{dmp}_2\text{Nin}\{\text{Co}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]\}_2$; (снизу) Ориентация спинов в комплексе с центральным радикальным лигандом: зеленые кружки обозначают спин металла, черный – спин радикала [56].

Родольфом Клеракон и его коллегами была исследована серия соединений на основе лиганда тетрапиридофеназина (tphz; рис. 14а) с Co(II), Ni(II) и Cr(III) [2,59,60]. С двухвалентным кобальтом были получены комплексы состава $[\text{Co}_2(\text{tphz})(\text{tpy})_2]^{n+}$, где tpy = терпиридин; $n = 4, 3, 2$ – соответственно, с нейтральным, анион-радикальным и дианионным центральным лигандом (рис. 14а) [2]. Во всех этих соединениях кобальт имеет искаженное октаэдрическое окружение и потенциально может находиться в высокоспиновом ($S = 3/2$) или низкоспиновом ($S = 1/2$) состоянии [61–65]. Комбинированный анализ магнитной восприимчивости, кристаллической структуры и DFT-расчетов показал, что в комплексе с зарядом лиганда tphz ионы кобальта находятся в низкоспиновом состоянии, тогда как в комплексах с зарядом -1 и -2 – в высокоспиновом. При этом соединение с нейтральным лигандом оказалось спин-кроссовером с переходом $S = 1/2 \rightarrow S = 3/2$ при повышении температуры (рис. 14б). Полупревращение достигается при температуре $T_{1/2} = \sim 467.5$ К. Исследование зависимости величины $\chi_M T$ от температуры показало, что при 300 К она составляет $6.3 \text{ см}^3 \cdot \text{К}/\text{моль}$ – это гораздо больше величины, характерной для двух независимых спинов кобальта $3/2$ и спина лиганда $1/2$ и, в действительности, соответствует системе с полным спином $5/2$ с g -фактором кобальта 2.40. Поскольку свыше 100 К магнитный момент системы не зависит от температуры, точно определить величину обмена кобальт-радикал невозможно, однако ее можно оценить приблизительно – $J_{\text{Co-Rad}}$ как минимум составляет -500 К. Интересно также, что в дианионном комплексе величина обмена металл-металл оказалась равна -74 К, что является большой величиной для суперобмена через диамагнитный лиганд,

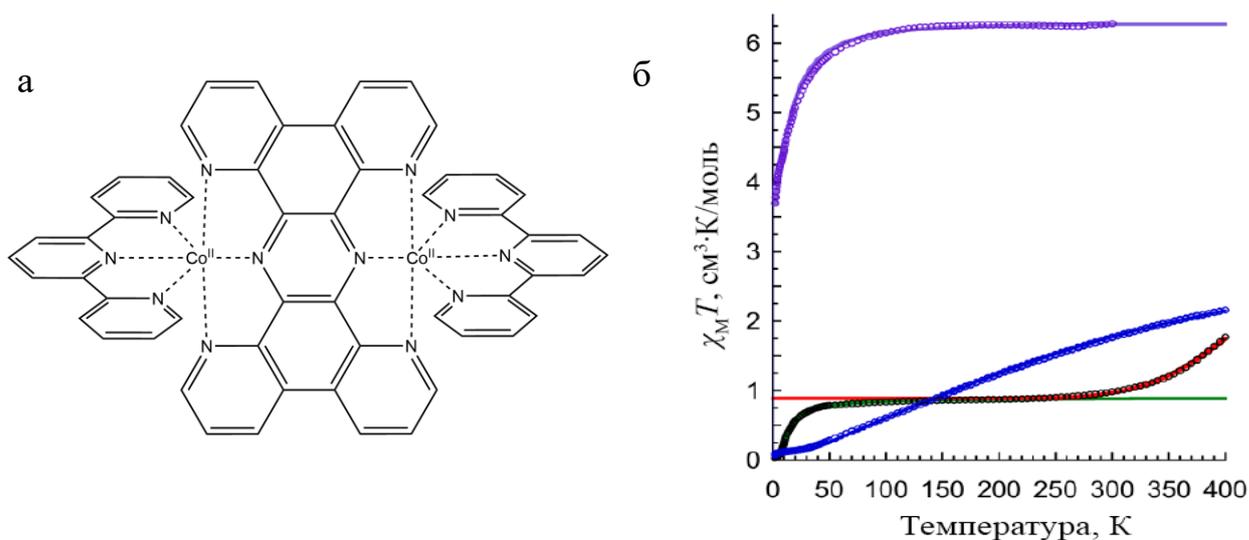


Рисунок 14. (а) Молекулярная структура комплексов $[\text{Co}_2(\text{tphz})(\text{tpy})_2]^{n+}$ ($n = 4, 3, 2$) в общем виде; (б) Экспериментальные и теоретические кривые для зависимостей $\chi_M T$ от температуры для нейтрального комплекса (черные кружки и зеленая и красная линии с аппроксимацией низкотемпературного и высокотемпературного участков, соответственно), анион-радикального (фиолетовые кружки и фиолетовая линия) и дианионного (синие кружки и синяя линия) [2].

что как показали DFT-расчеты в первую очередь связано с сильным перекрыванием частично занятой d_{xy} -орбитали кобальта с π -орбиталями центрального лиганда.

Для идентичной серии соединений с никелем(II) вместо кобальта(II) было обнаружено, что в отличие от нейтрального и дианионного комплексов, которые обладают крайне слабым обменным взаимодействием между металлами ($-2 \dots 0 \text{ см}^{-1}$), в анион-радикальном комплексе реализуется сильное ферромагнитное взаимодействие с образованием высокоспинового основного состояния с полным спином $S = 5/2$ (рис. 15) [59]. Величина $J_{\text{Ni-Rad}}$ в данном случае составляет +214 К и превышает этот показатель для других никелевых комплексов с центральным радикальным лигандом [66–68]. В данном случае неспаренные электроны иона металла находятся только на орбиталях $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} , которые лишь слабо перекрываются с σ -орбиталями атомов азота. В отличие от аналогичного комплекса с Co(II) здесь орбиталь d_{xy} , которая дает основной вклад в перекрывание с π -системой лиганда, заполнена. Таким образом, путем сравнения двух анион-радикальных комплексов с кобальтом(II) и никелем(II) можно пронаблюдать какой вклад в результирующее обменное взаимодействие дают различные орбитали металла.

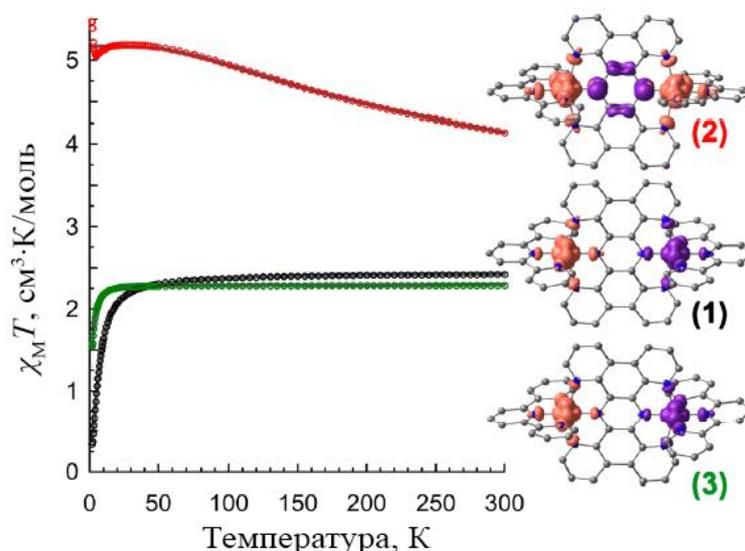


Рисунок 15. (слева) Зависимость $\chi_M T$ от температуры для комплексов с нейтральным (черные кружки), анион-радикальным (красные кружки) и дианионным лигандом (зеленые кружки); (справа) Распределение спиновой плотности для соответствующих комплексов [59].

Исходя из этой концепции логично предположить, что наибольший антиферромагнитный обмен металл-радикал будет в комплексе с тем металлом, у которого частично заняты только орбитали d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} в октаэдрическом поле лигандов. Поэтому та же научная группа решила получить и исследовать комплекс с хромом(III), аналогичный описанным выше соединениям кобальта(II) и никеля(II) [60]. Любопытно, что им удалось получить только мономерный комплекс с одной свободной координационной позицией в лиганде trhz (рис.

16а). Вероятно, это связано с увеличением расстояния N4-N6 (4.93 Å) вследствие сокращения расстояния N1-N3 из-за малого радиуса иона хрома(III) (рис. 16а). Восстановление полученного комплекса $[(\text{tpy})\text{Cr}^{\text{III}}(\text{tphz})]^{3+}$ одним и двумя эквивалентами кобальтоцена в ацетонитриле привело к образованию, соответственно, радикального $[(\text{tpy})\text{Cr}^{\text{III}}(\text{tphz}^{\cdot-})]^{2+}$ и бирадикального $[(\text{tpy}^{\cdot-})\text{Cr}^{\text{III}}(\text{tphz}^{\cdot-})]^{1+}$. Как и ожидалось, величина антиферромагнитного обменного взаимодействия металл-радикал в этих комплексах очень большая – основное состояние с суммарным спином ($S = 3/2 - 1/2 = 1$) для радикального и ($S = 3/2 - 1/2 - 1/2 = 1/2$) для бирадикального комплексов изолировано по энергии от возбужденных состояний даже при комнатной температуре. Характер кривых $\chi_{\text{M}}T$ не позволяет точно определить величины обмена $J_{\text{Cr-Rad}}$, но расчеты методом DFT дают следующие результаты: $J_{\text{Cr-tphz}} = -1875$ К для радикального комплекса; $J_{\text{Cr-tphz}} = -1760$ К и $J_{\text{Cr-tpy}} = -1686$ К для бирадикального комплекса (рис. 16б). Такие колоссальные значения для обменного взаимодействия достигаются за счет эффективного перекрывания d_{xy} -орбитали хрома с π -системой лиганда tphz и d_{yz} -орбитали с π -системой лиганда tpy.

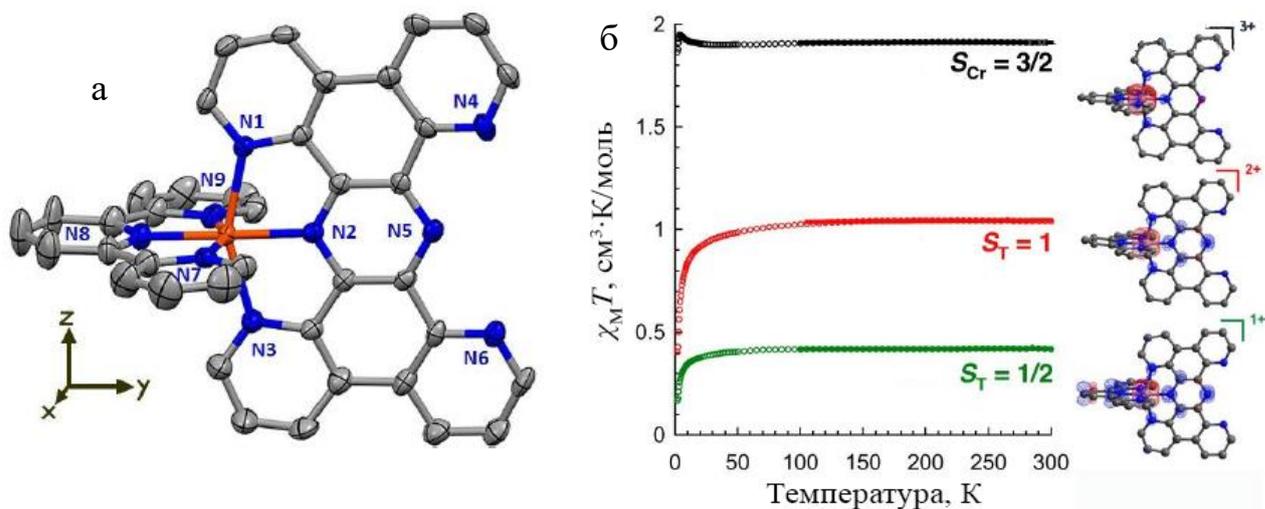


Рисунок 16. (а) Молекулярная структура комплекса $[\text{Cr}(\text{tphz})(\text{tpy})]^{3+}$; Оранжевый, синие и серые термические эллипсоиды обозначают атомы Cr, N и C, соответственно; (б) Зависимость $\chi_{\text{M}}T$ от температуры для нейтрального комплекса (черные кружки), радикального (красные кружки) и бирадикального (зеленые кружки) [60].

Таким образом, на основе радикальных лигандов способных координировать более одного атома металла, можно получать соединения с широким набором уникальных магнитных свойств – в частности, высокоспиновые комплексы, объемные магниты, мономолекулярные и моноионные магниты, соединения, объединяющие в себе парамагнетизм с проводимостью [69] или оптической активностью [70]. По этой причине сегодня в координационной химии активно продолжается поиск новых перспективных лигандов для дизайна металлокомплексов с привлекательными магнитными свойствами и исследование связанных с ними фундаментальных особенностей и закономерностей. Особого внимания заслуживают редокс-

активные полисопряженные лиганды, поскольку меняя их зарядовое состояние, каждое из которых обладает своим набором таких характеристик, как спиновое состояние, электронное строение и основность, можно влиять на свойства образуемых координационных комплексов на их основе. Кроме того, полисопряженные ароматические соединения потенциально могут образовывать упорядоченную стопочную кристаллическую упаковку, что также играет важную роль при создании функциональных соединений. Среди таких новых редокс-активных полисопряженных лигандов большой интерес представляет относительно малоизученное семейство соединений – гексаазатрифенилен и его производные. Немаловажно также, что гексаазатрифенилены – это один из немногих классов лигандов, способных координировать на одну молекулу три иона металла.

1.2. Производные гексаазатрифенилена

Производные гексаазатрифенилена (рис. 17) обладают рядом уникальных структурных особенностей – это высокосимметричные плоские полисопряженные органические лиганды, способные координировать от одного до трех атомов металла [71]. Благодаря электронодефицитному центральному фрагменту гексаазатрифенилена и его модификации акцепторными заместителями эти соединения могут быть восстановлены типичными химическими восстановителями до разных анионных состояний [72,73]. Кроме того, трехъядерные комплексы на основе производных гексаазатрифенилена могут образовывать системы с фрустрацией спинов [74], что имеет большое значение для получения спиновых жидкостей [75,76]. Также благодаря своей плоской ароматической структуры производные гексаазатрифенилена и молекулярные комплексы на их основе потенциально способны формировать стопочную упаковку за счет обширных межмолекулярных π - π -взаимодействий [77,78].

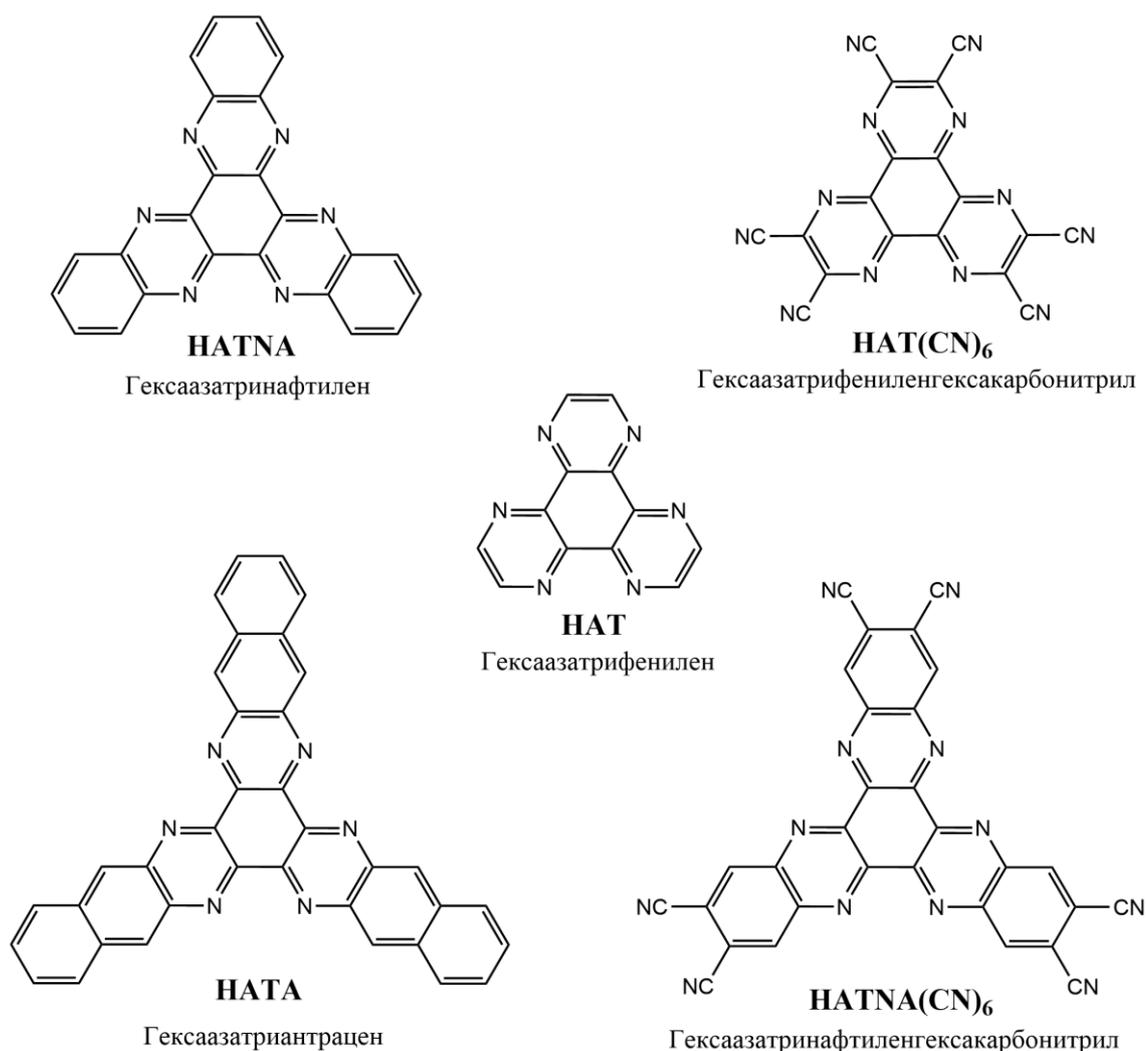


Рисунок 17. Молекулярная структура гексаазатрифенилена (HAT) и некоторых его производных.

1.2.1. Синтез

Гексаазатрифенилен и его производные могут быть синтезированы различными методами. Первым упоминанием этого класса соединений можно считать работу Ницки и Шмидта 1888 года, в которой был получен гексаазатринафтилен по реакции между натриевой солью родизоновой кислоты и *o*-фенилендиамином [79]. Группа вод руководством Эйстера в 1962 году повторила этот синтез, используя чистую родизоновую кислоту (рис. 18) [80], а первое

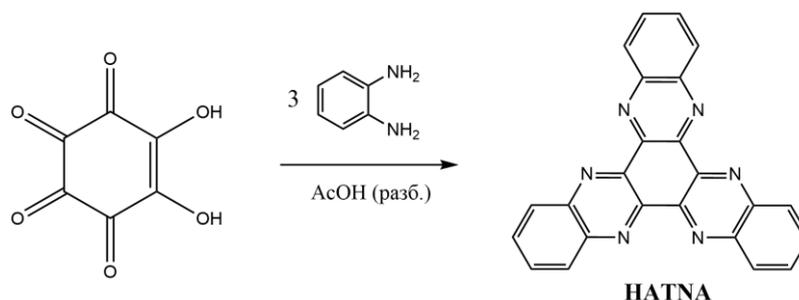


Рисунок 18. Схема первого синтеза HATNA [80].

спектроскопическое и структурное подтверждение получения гексаазатринафтилена было сделано только в 1969 году [81,82].

Сам гексаазатрифенилен впервые был получен в 1981 году в трехстадийном синтезе с использованием в качестве исходника нитропроизводного тетраазафенантрена (рис. 19а) [83]. Однако, наиболее эффективной методикой считается восстановление 1,3,5-тринитро-2,4,6-триаминобензола до гексааминобензола с последующим закрытием цикла в реакции с глиоксалем (рис. 19б) [84,85].

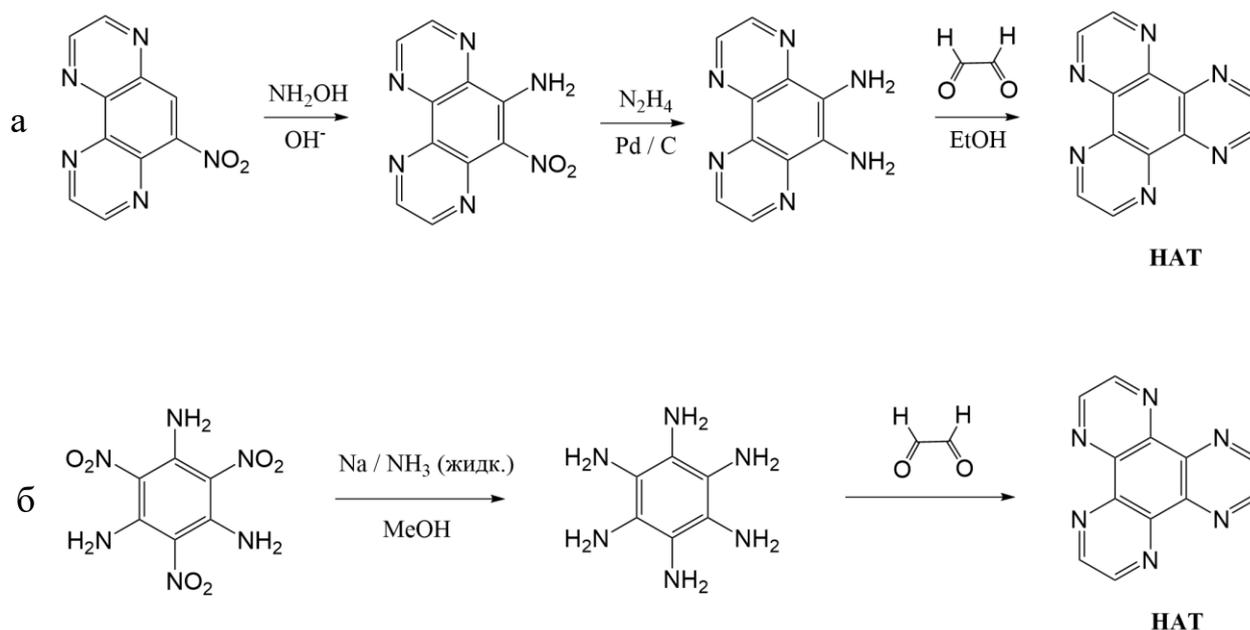


Рисунок 19. (а) Схема первого синтеза НАТ [83]; (б) Схема синтеза НАТ на основе 1,3,5-тринитро-2,4,6-триаминобензола [84,85].

Гексааминобензол также успешно применялся и для синтеза производных НАТ путем его конденсации с α -дикетонами (рис. 20а) [86]. Тем не менее, недостаток методик синтеза на основе гексааминобензола связан с необходимостью в использовании в качестве исходника 1,3,5-тринитро-2,4,6-триаминобензола, который является взрывчатым веществом, хоть и очень термостабильным и устойчивым к ударному воздействию [85]. Альтернативным вариантом синтеза производных гексаазатрифенилена является конденсация 1,2-диаминов с коммерчески доступным гексакетогексаном (рис. 20б) [81,87–95]. На сегодняшний день этот метод является одним из наиболее эффективных и чаще всего применяющихся для синтеза производных НАТ.

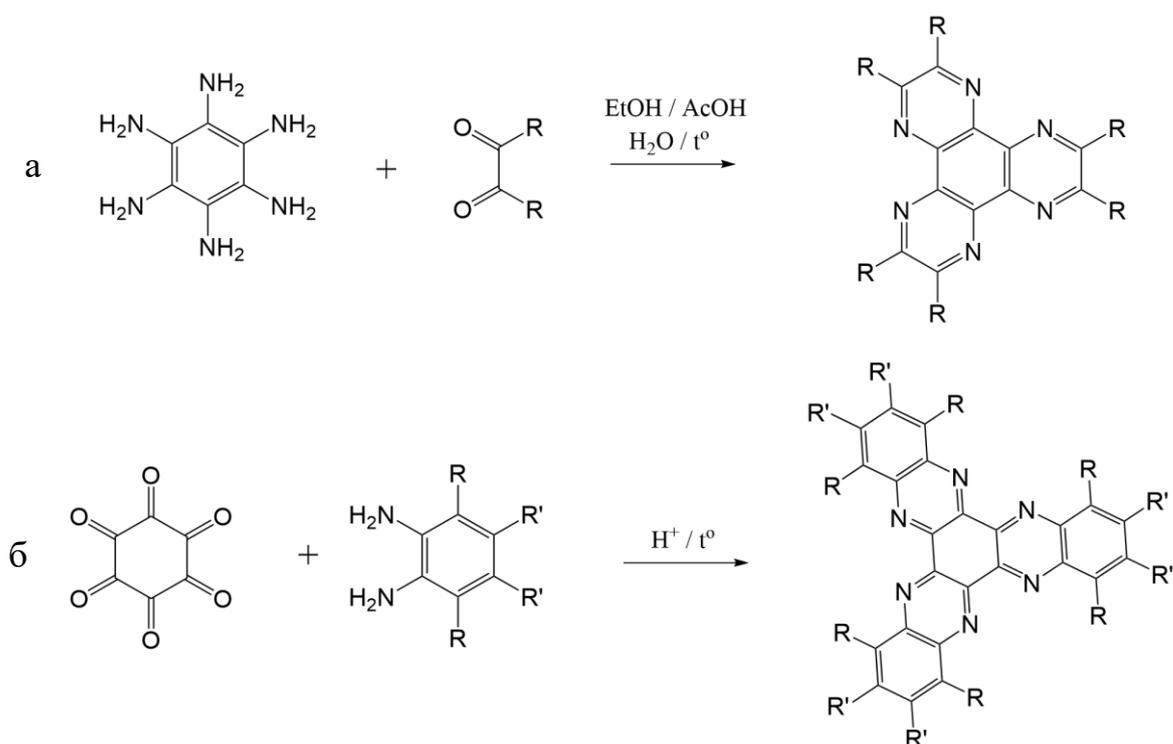


Рисунок 20. (а) Схема синтеза производных НАТ на основе гексаминобензола [86]; (б) Схема синтеза производных НАТ на основе гексакетоциклогексана [81,87–95].

1.2.2. Особенности строения

Гексаазатрифенилен – это высокосимметричная молекула, принадлежащая к группе симметрии D_{3h} . Данные рентгеноструктурного анализа для кристаллов состава НАТ·2Н₂О показывают, что максимальное расстояние, на которое неводородные атомы молекулы НАТ выходят из плоскости составляет 0.07 Å [96]. Эта же величина для кристаллов НАТНА·4СНCl₃ составляет 0.034 Å [97]. В кристаллической структуре соединения НАТ·2Н₂О молекулы гексаазатрифенилена образуют за счет π - π -взаимодействий антипараллельно упакованные димеры (одна молекула развернута на 180 градусов относительно другой). Межплоскостное расстояние в димерах НАТ составляет 3.29 Å, что существенно меньше, чем удвоенный Ван-дер-Ваальсовый радиус (3.54 Å) [98]. Молекулы гексаазатринафтилена в соединении НАТНА·4СНCl₃ тоже располагаются попарно антипараллельно друг другу, однако в данном случае межплоскостное расстояние значительно больше – 3.66 Å. Склонность молекулы НАТ к образованию плотной упаковки за счет π - π -взаимодействий была также обоснована теоретическими расчетами на основе димерной модели [99].

Длины связей в молекулах НАТ и НАТНА, полученные из анализа кристаллических структур описанных выше сольватов, приведены на рисунке 21. Гексаазатрифенилен содержит

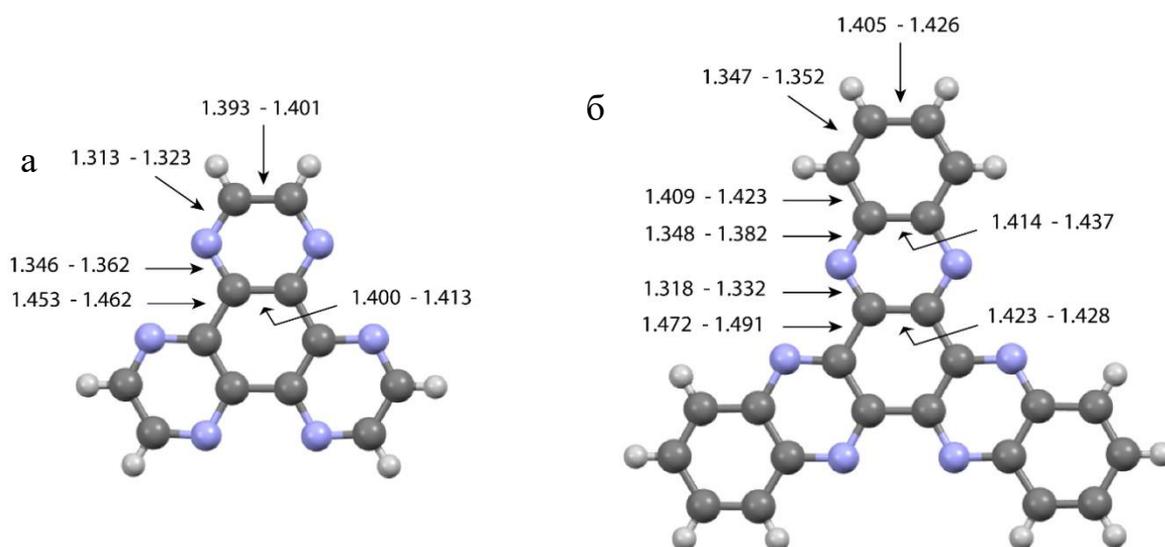


Рисунок 21. (а) Длины связей (в Å) в молекуле гексаазатрифенилена в составе соединения $\text{NAT} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [96]; (б) Длины связей (в Å) в молекуле гексаазатрифенилена в составе соединения $\text{NATNA} \cdot 4\text{CHCl}_3$ [97]; Фиолетовые, серые и белые сферы обозначают атомы N, C и H, соответственно.

в своем составе шесть атомов азота в sp^2 -гибридизации, которые образуют в молекуле три хелатирующих N_2 -фрагмента, структурно идентичных 2,2'-бипиридину. Таким образом, NAT и его производные, не содержащие дополнительных координирующих групп, могут координировать от одного до трех атомов металла.

1.2.3. Электронная структура

Электронная структура NAT была исследована с использованием функционала B3LYP и базисного набора 6-31G** (рис. 22) [99]. ВЗМО гексаазатрифенилена дважды вырождена и

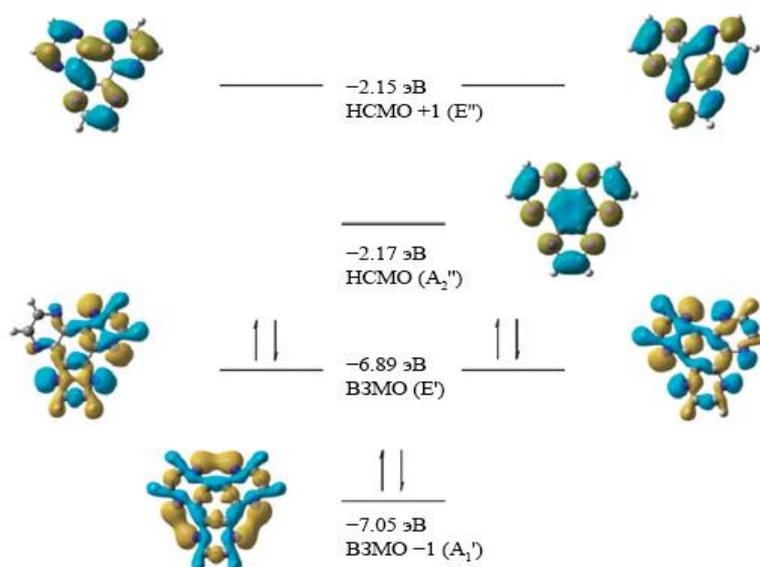


Рисунок 22. Энергии молекулярных орбиталей NAT, рассчитанные с использованием функционала B3LYP и базисного набора 6-31G** [99].

лежит выше орбитали ВЗМО–1 на 0.16 эВ. НСМО, напротив, не вырождена и расположена очень близко к дважды вырожденной НСМО+1 ($\Delta E = 0.02$ эВ). Энергетическая щель ВЗМО-НСМО составляет 4.73 эВ.

В случае гексаазатрифениленгексакарбонитрила $\text{HAT}(\text{CN})_6$ DFT-расчеты (B3LYP) показывают, что эта молекула имеет как дважды вырожденные ВЗМО, ВЗМО–1, так и дважды вырожденные НСМО, НСМО+1 [72]. Это говорит о том, что дианион $[\text{HAT}(\text{CN})_6]^{2-}$ на практике потенциально может иметь триплетное основное состояние, если вырождение НСМО не будет снято из-за возможных искажений молекулы в реальной кристаллической структуре. При этом согласно расчетам, для триплетного состояния дианионного лиганда самой низкой по энергии должна быть именно симметрия D_{3h} .

1.2.4. Окислительно-восстановительные свойства

Гексаазатрифенилен и ряд его производных были исследованы методом циклической вольтамперометрии. Экспериментальные данные показывают наличие трех потенциалов восстановления для НАТ: $E_{1/2}^{0/-1} = -1.485$ В; $E_{1/2}^{-1/-2} = -1.685$ В; $E_{1/2}^{-2/-3} = -2.145$ В относительно насыщенного каломельного электрода (раствор CH_2Cl_2 / 0.1 М ТВАВФ₄) [71,99,100]; значения для хлорсеребряного электрода пересчитаны на каломельный с величиной поправки равной –0.045 В. Гексаазатрифталилен НАТНА имеет близкие потенциалы восстановления: $E_{1/2}^{0/-1} = -1.485$ В; $E_{1/2}^{-1/-2} = -1.835$ В; $E_{1/2}^{-2/-3} = -1.915$ В; $E_{1/2}^{-3/-4} = -2.245$ В относительно каломельного электрода (раствор CH_2Cl_2 / 0.1 М ТВАРФ₆) [101]. Относительно этих лигандов потенциалы восстановления гексаазатрифениленгексакарбонитрила $\text{HAT}(\text{CN})_6$ существенно сдвинуты в положительную сторону: $E_{1/2}^{0/-1} = -0.525$ В; $E_{1/2}^{-1/-2} = -0.975$ В; $E_{1/2}^{-2/-3} = -1.595$ В (тонкослойная вольтамперометрия – каломельный электрод – раствор ТГФ / 0.1 М ТВАВФ₄) [102]. По другим данным $E_{1/2}^{0/-1} = -0.064$ В; $E_{1/2}^{-1/-2} = -0.45$ В (каломельный электрод – раствор CH_3CN) [103,104] или $E_{1/2}^{0/-1} = -0.195$ В; $E_{1/2}^{-1/-2} = -0.645$ В; $E_{1/2}^{-2/-3} = -1.245$ В (каломельный электрод – раствор $\text{C}_3\text{H}_7\text{CN}$ / 0.1 М ТВАРФ₆) [73]. По своим акцепторным свойствам $\text{HAT}(\text{CN})_6$ уступает таким традиционным π -сопряженным окислителям, как TCNE (тетрацианоэтилен) или TCNQ (тетрацианохинодиметан), у которых первый потенциал восстановления составляет +0.19... +0.24 В (каломельный электрод – раствор CH_3CN) [105]. В целом, производные гексаазатрифенилена по характеру своих окислительно-восстановительных свойства ближе к слабым акцепторам, таким как, например, фуллерен C_{60} [106–108]. Таким образом, для их

восстановления до различных анионных состояний могут использоваться химические восстановители, применяемые для восстановления фуллеренов – натриевая соль кетил флуоренона [109], графит, интеркалированный калием [110], различные металлоцены [111], металлы в нулевой степени окисления (в виде порошкового металла – Fe, Co, Zn и т.д. [112]; или карбонилы металлов – $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ и т.д. [113]) и многие другие.

В частности, путем восстановления оксалатом тетрабутиламмония удалось получить анион-радикал $\text{НАТ}(\text{CN})_6^{\bullet-}$ в составе соли $[\text{TBA}]\{\text{НАТ}(\text{CN})_6\}$ [73]. Моноанионная и дианионная формы гексаазатрифениленгексакарбонитрила были также получены по реакции с, соответственно, одним и двумя эквивалентами металлического калия в 1,3-диметил-2-имидазолидиноне [72]. Кроме того, в одной из работ было исследовано восстановление $\text{НАТ}(\text{CN})_6$ кобальтоценом [103]. Обнаружено, что в реакции кобальтоцена с избытком $\text{НАТ}(\text{CN})_6$ образуется анион-радикальная соль $(\text{Cr}_2\text{Co})[\text{НАТ}(\text{CN})_6]$, тогда как в реакции $\text{НАТ}(\text{CN})_6$ с избытком кобальтоцена образуется дианионная соль $(\text{Cr}_2\text{Co})_2[\text{НАТ}(\text{CN})_6]$.

Кроме того, известно, что потенциалы восстановления π -сопряженных лигандов могут сдвигаться в ту или иную сторону при координации металлов [114]. К смещению потенциала восстановления в положительную область приводит эффект, связанный с частичным переносом электронной плотности с лиганда на металл (σ -поляризация). Обратным процессом, сдвигающим потенциалы восстановления в отрицательную область, является обратный перенос электронной плотности с металла на лиганд. Такой перенос характерен, например, для координационных соединений фуллеренов [115] и сильных акцепторов, таких как TCNE и TCNQ с низколежащими π^* -орбиталями [116]. Было показано, что в случае производных гексаазатрифенилена характерно усиление акцепторных свойств при координации металлов [102,117]. Так, например, координация одного, двух и трех фрагментов $\text{Ru}(\text{bpy})_2$ ($\text{bpy} = 2,2'$ -бипиридин) смещает первый потенциал восстановления относительно исходного чистого НАТ на +0.62, +0.97 и +1.21 В, соответственно [117]. Поскольку $\text{НАТ}(\text{CN})_6$ в отличие от НАТ или НАТНА содержит еще потенциально координирующие циано-группы, было проведено сравнение влияния разных типов координации на величину сдвига потенциалов восстановления. Обнаружено, что в среднем координация одного фрагмента $\text{Cu}^I(\text{dppf})$ ($\text{dppf} = 1,1'$ -бис(дифенилфосфино)ферроцен) в хелатный «бипиридиновый карман» лиганда $\text{НАТ}(\text{CN})_6$ приводит к смещению первого потенциала восстановления координационного комплекса на +0.39 В, а координация одного фрагмента $\text{Cu}^I(\text{dppf}^*)$ ($\text{dppf}^* = 1,1'$ -бис(дифенилфосфино)декаметилферроцен) на одну из циано-групп молекулы $\text{НАТ}(\text{CN})_6$ – к смещению потенциала на +0.22 В, что существенно меньше, даже с учетом разницы в природе лигандов dppf и dppf^* [102].

1.3. Координационные комплексы на основе производных НАТ

Подавляющее большинство известных в научной литературе координационных комплексов на основе производных гексаазатрифенилена содержит в своем составе центральный НАТ-лиганд в нейтральной форме. Что касается анионных соединений на основе производных НАТ – они достаточно мало изучены. В научной литературе на сегодняшний день известно лишь несколько моноанионных комплексов на основе НАТНА и $\text{НАТ}(\text{CN})_6$ и трианионных комплексов на основе НАТНА.

1.3.1. Координационные комплексы производных НАТ в нейтральной форме

Электроннодефицитность гексаазатрифенилена, модифицированного акцепторными циано-группами была использована для создания пористых координационных полимеров, которые способны селективно удерживать в полостях между двумя фрагментами НАТ небольшие гетероциклические молекулы, такие как тетрагидрофуран, пиразин или 1,4-диоксан [118]. При этом гетероатомы этих молекул являются основаниями Льюиса, а электроннодефицитный фрагмент НАТ – кислотой Льюиса. Так, координационный полимер состава $\{[\text{Cu}^I_3(\text{CN})_3\{\text{НАТ}(\text{CN})_3(\text{OEt})_3\}]\cdot 3\text{ТГФ}\}_n$ был получен путем медленного смешения раствора $[\text{Cu}^I_2(\mu\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-benzoquinone})(\text{OAc})_2]$ в этаноле с раствором $\text{НАТ}(\text{CN})_6$ в ТГФ. В данном случае половина циано-групп в молекуле $\text{НАТ}(\text{CN})_6$ замещается на группы $-\text{OEt}$, и координируясь на катионы Cu^I ортогонально к плоскости НАТ, образуют каркас полимера, а молекулы ТГФ расположены в полостях между фрагментами НАТ (рис. 23). Это соединение хорошо кристаллизуется, что позволило исследовать его состав и структуру. Однако, при нагревании, когда ТГФ испаряется и «поры» полимера становятся пустыми – образец

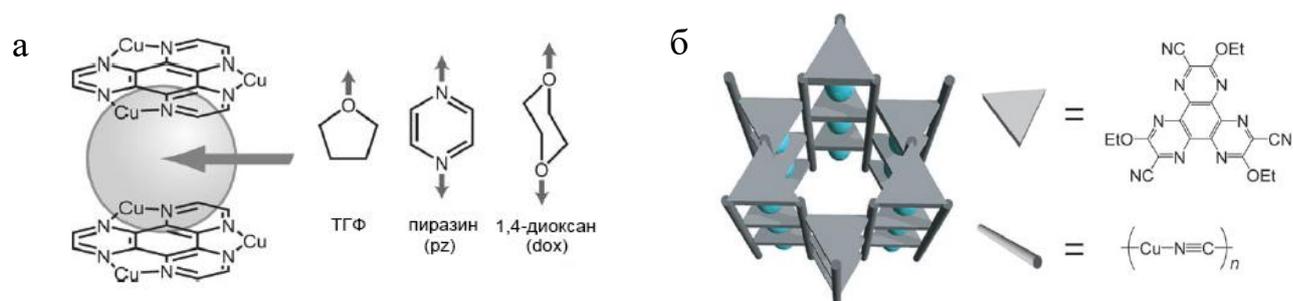


Рисунок 23. (а) Схематичное изображение включения молекул ТГФ, пиразина или 1,4-диоксана в поры между π -плоскостями; (б) Схематичное изображение структуры координационного полимера $\{[\text{Cu}^I_3(\text{CN})_3\{\text{НАТ}(\text{CN})_3(\text{OEt})_3\}]\cdot 3\text{X}\}_n$, где X – «молекула-гость» [118].

становится аморфным. Если после этого погрузить вещество в ТГФ, оно снова впитает его в «поры» и кристаллизуется. В то же время, замачивание аморфного образца в углеводородных растворителях, линейных эфирах или спиртах не дает никакого эффекта. Если погрузить монокристаллы соединения $\{[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_3\{\text{HAT}(\text{CN})_3(\text{OEt})_3\}] \cdot 3\text{TГФ}\}_n$ в раствор пиразина или диоксана в этаноле, через несколько дней ТГФ заместится, соответственно, на пиразин или диоксан. Интересно, что за счет двусторонних N- π взаимодействий термическая стабильность полимера, содержащего пиразин, намного выше, что в случае с ТГФ – он сохраняет свою кристаллическую структуру вплоть до 120°C.

Было также показано, что циано-замещенный гексаазатрифенилен может образовывать устойчивые структуры не только с незаряженными небольшими гетероциклическими молекулами, но и с анионами. Так, в частности, были получены соединения состава $\{([n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{X}])_3[\text{HAT}(\text{CN})_6]_2\} \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6$, где $\text{X} = \text{Br}^-$, I^- . Стопки из галогенид-анионов и молекул $\text{HAT}(\text{CN})_6$ и бензола стабилизируются короткими η^2, η^2 -контактами между галогенид-анионами и атомами углерода макроцикла, связанными с циано-группами (рис. 24) [119]. Для этих соединений было подтверждено наличие интенсивного переноса заряда с ВЗМО галогенид-анионов на НСМО $\text{HAT}(\text{CN})_6$ как на монокристаллах, так и в растворе. Последнее говорит о том, что ассоциаты $\text{HAT}(\text{CN})_6$ с галогенид-анионами, удерживаемые взаимодействиями анион – π -система, способны образовываться даже в растворе. Это первый описанный в научной литературе случай, когда π -электронодефицитная молекула демонстрирует одновременно наличие переноса заряда и контактов типа анион – π -система в кристалле [120]. Такая совокупность свойств весьма перспективна для создания анион-чувствительных сенсоров. Впоследствии было продемонстрировано, что использование анионов, являющихся более сильными основаниями Льюиса, таких как F^- , OH^- , OCN^- приводит к полному переносу электрона с образованием радикала $\text{HAT}(\text{CN})_6^{\cdot-}$ [121]. При этом перенос электрона может быть термо- или фотоиндуцируемым в зависимости от разницы в энергии между НСМО акцептора ($\text{HAT}(\text{CN})_6$) и ВЗМО донора (аниона).

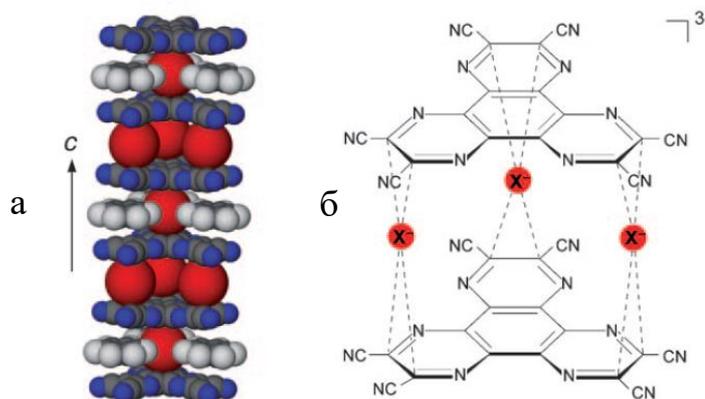


Рисунок 24. Комплекс $\{([n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{X}])_3[\text{HAT}(\text{CN})_6]_2\} \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6$. (а) Стопки из галогенид-анионов и молекул $\text{HAT}(\text{CN})_6$ и бензола; Красные, синие, серые и белые сферы обозначают атомы Br, N, C и H, соответственно; (б) Контакты анион - π -система [119].

Группой под руководством К. Дунбар был получен первый трехъядерный координационный комплекс НАТ состава $[\text{Fe}_3(\text{НАТ})(\text{H}_2\text{O})_{12}](\text{SO}_4)_3 \cdot 3.3\text{H}_2\text{O}$ [122]. Величина антиферромагнитного обмена между ионами железа, согласно расчетам, составила всего -0.22 см^{-1} . В другой работе этой же научной группы был получен комплекс НАТ с кобальтом(II) состава $[\text{Co}(\text{НАТ})\text{Cl}_2]_4 \cdot 27\text{H}_2\text{O}$, представляющий собой квадратную супрамолекулярную конструкцию из четырех молекул НАТ, каждая из которых координирует два иона металла, с диаметром внутренней полости 6 \AA [123].

Известны также комплексы НАТНА и его производных с координированными фрагментами $\text{Cr}_2\text{Ti}^{\text{II}}$ [124,125]. Интересно, что они могут быть синтезированы по довольно нестандартной методике с использованием в качестве исходного соединения хиноксалина или его 6,7-замещенных аналогов вместо НАТНА. Вольтамперометрические исследования показывают, что комплекс $[(\text{Cr}_2\text{Ti})_3(\mu_3\text{-НАТНА-Ph}_6)]$ имеет шесть стадий окисления и три стадии восстановления. При этом все эти процессы окисления и восстановления проходят по металлу, за исключением процесса перехода комплекса из нейтрального состояния в монокатионное. Методами оптической спектроскопии и СКВИД-магнитометрии было доказано, что нейтральное соединение $[(\text{Cr}_2\text{Ti})_3(\mu_3\text{-НАТНА-Ph}_6)]$ является комплексом смешанной валентности, содержащим НАТНА в анион-радикальной форме (рис. 25). Таким образом, при его окислении происходит отрыв электрона от лиганда, и это является единственной стадией окисления-восстановления, идущей не по металлу.

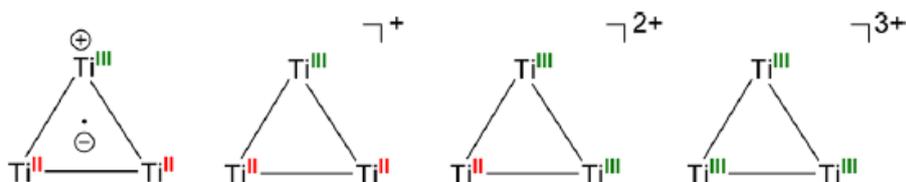


Рисунок 25. Схематическое представление нейтрального комплекса $[(\text{Cr}_2\text{Ti})_3(\mu_3\text{-НАТНА-Ph}_6)]$ (крайний слева) и его трех стадий окисления [125].

Было показано, что НАТНА и его производные могут координировать различное количество металлов. Так, была получена серия соединений НАТНА- Me_6 с $\text{Re}(\text{I})$ с одним, двумя и тремя металлами (рис. 26а) [126]. При смешении НАТНА-Me_6 с $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ в хлороформе в соотношении 1:1 образуется мооядерный комплекс $(\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl})(\mu\text{-НАТНА-Me}_6)$. В аналогичных условиях в соотношении 1:2 образуются биядерные изомерные комплексы анти- $\{(\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl})_2(\mu\text{-НАТНА-Me}_6)\}$ и син- $\{(\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl})_2(\mu\text{-НАТНА-Me}_6)\}$, в которых атом хлора лежит по разные и по одну сторону от макроцикла, соответственно (соотношение продуктов 1:1). В соотношении 1:3 в хлороформе, равно как и в толуоле, образуется трехъядерный изомер анти- $\{(\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl})_3(\mu\text{-НАТНА-Me}_6)\}$. Оказалось, что для получения трехъядерного изомера син- $\{(\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl})_3(\mu\text{-НАТНА-Me}_6)\}$ необходимо смешать комплекс син- $\{(\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl})_2(\mu\text{-НАТНА-Me}_6)\}$

$\text{Me}_6\}$ с одним эквивалентом $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ в толуоле. При этом если выделить последний син-изомер и растворить его в хлороформе, он перейдет в анти-форму.

В другой работе исследовались нейтральные комплексы HATNA с $\text{Co}^{\text{II}}(\text{hfac})_2$ (рис. 26б) [127]. Обнаружено, что смешение HATNA с одним эквивалентом $\text{Co}^{\text{II}}(\text{hfac})_2$ в дихлорметане дает мооядерный комплекс $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{HATNA})(\text{hfac})_2] \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2)$, тогда как по реакции с таким же соотношением в толуоле образуется биядерный комплекс $[\text{Co}^{\text{II}}_2(\text{HATNA})(\text{hfac})_4] \cdot (\text{PhCH}_3)$. Все это говорит о сложности координационной химии производных НАТ и показывает насколько сильно условия реакции влияют на состав продукта. Интересно, что первое соединение является мономолекулярным магнитом с эффективным барьером перемагничивания $U_{\text{eff}} = 17$ К и параметром расщепления в нулевом поле $D = -90$ см^{-1} . Биядерный комплекс в свою очередь не демонстрирует свойств мономолекулярного магнетизма. Для него величина D составляет $+20.38$ см^{-1} , а обменное взаимодействие между металлами (кобальт в обоих соединениях находится в искаженном октаэдрическом окружении в высокоспиновом состоянии) через нейтральный лиганд составляет всего -0.1 см^{-1} .

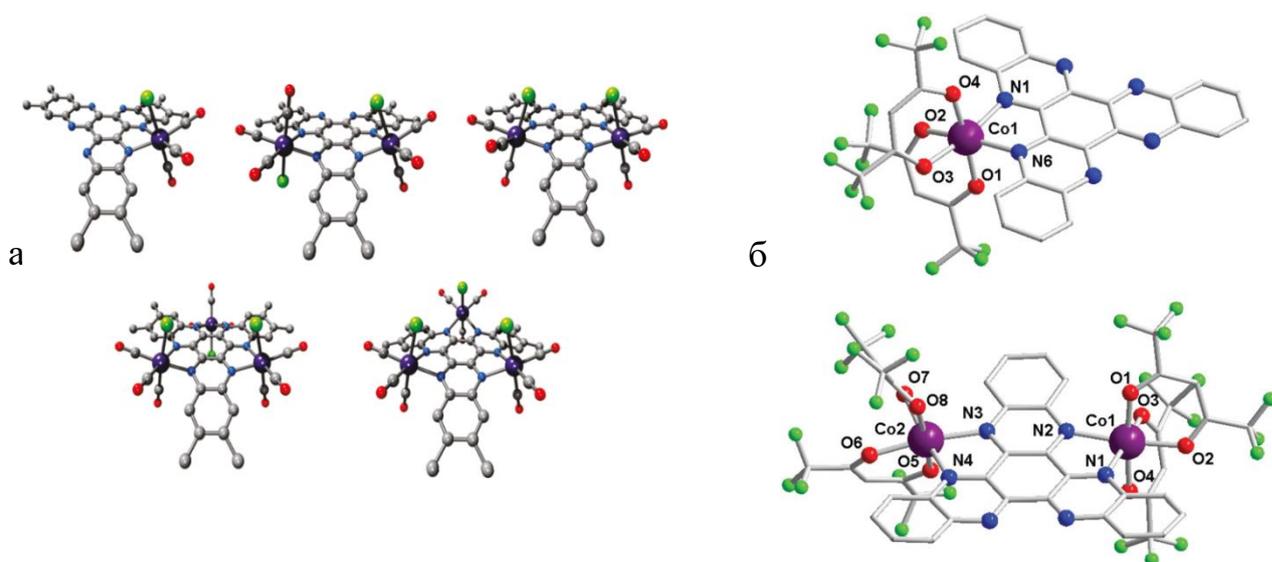


Рисунок 26. (а) Нейтральные комплексы HATNA- Me_6 с различным числом координированных фрагментов $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}$ и син-анти изомерией [126]; Темно-фиолетовые, зеленые, красные, голубые и серые сферы обозначают атомы Re, Cl, O, N и C, соответственно; (б) мооядерный комплекс $\text{Co}^{\text{II}}(\text{HATNA})(\text{hfac})_2$ (сверху) и биядерный комплекс $\text{Co}^{\text{II}}_2(\text{HATNA})(\text{hfac})_4$ (снизу) [127].

Группой под руководством Р. Лэйфилда был получен трехъядерный нейтральный комплекс HATNA с бис(триметилсилил)амидом кобальта(II) (рис. 27) [128]. В данном случае кобальт находится в искаженном тетраэдрическом окружении в высокоспиновом состоянии. Величина антиферромагнитного обмена металл-металл через нейтральный лиганд оказалась равна -4.4 см^{-1} .

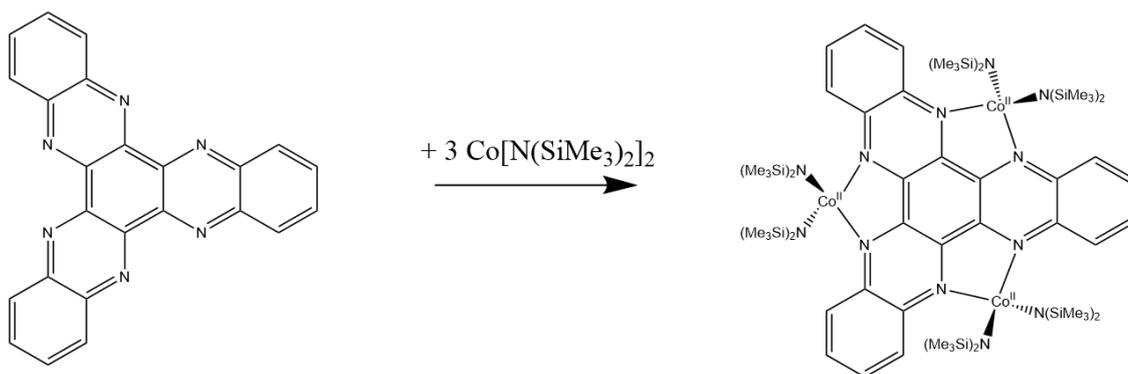


Рисунок 27. Синтез нейтрального координационного комплекса $(\text{Co}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2)_3\text{HATNA}$ [128].

Также известен трехядерный нейтральный комплекс HATNA с диспрозием(III) состава $\{(\text{tmhd})_3\text{Dy}\}_3\text{HATNA}$ [74]. Это первое соединение на основе HAT-лиганда с тремя координированными атомами лантаноида. Данный комплекс ведет себя как мономолекулярный магнит с $U_{\text{eff}} = 42$ и 52 cm^{-1} , что связано с неэквивалентной геометрией окружения трех ионов Dy^{III} [129,130]. Согласно расчетам, методом CASSCF, величина обмена Dy-Dy находится в диапазоне $-2.3 \dots -2.5 \text{ cm}^{-1}$.

1.3.2. Координационные комплексы производных HAT в моноанионной форме

В продолжение работы посвященной координационному комплексу HATNA с тремя фрагментами кремниевого амида кобальта(II) был получен аналогичный анион-радикальный комплекс [128]. Для этого сначала гексаазатринафтилен был восстановлен металлическим калием в присутствии краун-эфира 18-crown-6 в толуоле с образованием темно-красного раствора. После удаления растворителя, промывки и просушки продукта образовавшаяся соль $[\text{K}(18\text{-crown-6})]\text{HATNA}^-$ в виде красного порошка была использована на следующей стадии – добавлении трех эквивалентов бис(бис(триметилсилил)амида) кобальта(II) (рис. 28). Так был получен моноанионный комплекс $[\text{K}^+(18\text{-crown-6})][(\text{Co}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2)_3\text{HATNA}^{\bullet-}]$. В этом

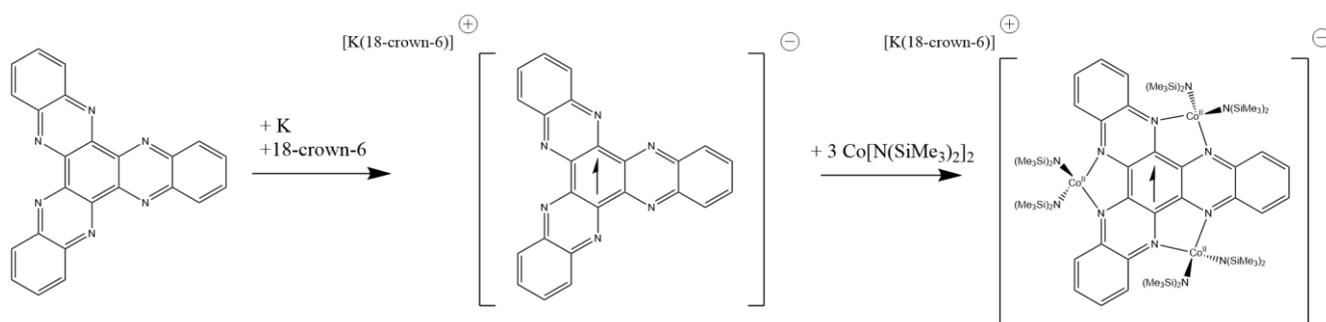


Рисунок 28. Синтез анион-радикальной соли $[\text{K}^+(18\text{-crown-6})][(\text{Co}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2)_3\text{HATNA}^{\bullet-}]$ [128].

соединении реализуется значительный магнитный обмен между ионами высокоспинового Co^{II} ($S_{\text{Co}} = 3/2$) и анион-радикалом НАТНА ($S = 1/2$). Его величина составляет -290 см^{-1} . За счет столь сильного обмена спины ионов кобальта(II) ориентируются антипараллельно спину лиганда и, соответственно, параллельно друг другу, образуя таким образом высокоспиновую систему с суммарным спином $S = 4$ ($= 3/2 + 3/2 + 3/2 - 1/2$).

Кроме того, было получено несколько соединений, содержащих анион-радикал $\text{НАТ}(\text{CN})_6^{\bullet-}$ с диамагнитными ионами Cu^{I} . Так, при смешении источника одновалентной меди ($[\{\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CF}_3\text{SO}_3)\}_2(\text{бензол})]$ или $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$) с $\text{НАТ}(\text{CN})_6$ и dppe ($\text{dppe} = 1,2$ -бис(дифенилфосфанил)этан) в ацетоне образуются, соответственно, соли $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{dppe})]_3\text{НАТ}(\text{CN})_6(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ и $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{dppe})]_3\text{НАТ}(\text{CN})_6(\text{PF}_6)_2$ (рис. 29) [131]. В данном реакционном процессе НАТ-лиганд восстанавливается одновалентной медью – при этом лишь часть ионов Cu^{I} координируется, а остальная часть окисляется до Cu^{II} и остается в сольватированной форме. Данные ЭПР-спектроскопии демонстрируют наличие сигнала, типичного для органических радикалов с g -фактором 1.998. Помимо этого, согласно тонкослойной циклической вольтамперометрии (каломельный электрод – раствор ТГФ) для соединения $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{dppe})]_3\text{НАТ}(\text{CN})_6(\text{PF}_6)_2$ наблюдается смещение потенциалов восстановления в положительную область относительно чистого $\text{НАТ}(\text{CN})_6$ (см. пункт 1.2.4. Окислительно-восстановительные свойства): $E_{1/2} = +0.47, +0.18, -0.16$ и -0.91 соответствуют переходам $[\text{НАТ}(\text{CN})_6]^0/[\text{НАТ}(\text{CN})_6]^-$, $[\text{НАТ}(\text{CN})_6]^{-1}/[\text{НАТ}(\text{CN})_6]^{-2}$, $[\text{НАТ}(\text{CN})_6]^{-2}/[\text{НАТ}(\text{CN})_6]^{-3}$ и $[\text{НАТ}(\text{CN})_6]^{-3}/[\text{НАТ}(\text{CN})_6]^{-4}$.



Рисунок 29. Молекулярная структура комплекса $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{dppe})]_3\text{НАТ}(\text{CN})_6^-$ [131].

В упомянутых ранее комплексах $\text{НАТ}(\text{CN})_6$ с $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{dppf})$ и $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{dppf}^*)$ (см. пункт 1.2.4. Окислительно-восстановительные свойства) [102], где аналогичным образом происходит восстановление лиганда одновалентной медью и сдвиг потенциалов восстановления в положительную область за счет координации, был избран иной подход к синтезу с целью получения металлоорганических ансамблей различного строения. При использовании солиганда dppf образуется трехъядерный комплекс $\{[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{dppf})]_3\text{НАТ}(\text{CN})_6\}(\text{PF}_6)_2$ с

координацией Cu^{I} в хелатные «карманы» (рис. 30а). Использование же более объемного солиганда dppf^* приводит к тому, что фрагменты $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{dppf}^*)$ координируются на циано-группы двух соседних молекул $\text{HAT}(\text{CN})_6$, образуя соединение состава $[\{\text{Cu}^{\text{I}}(\text{dppf}^*)\}_2\{\text{HAT}(\text{CN})_6\}_2](\text{PF}_6)_2$ (рис. 30б). Вероятно, такой тип координации в последнем случае обусловлен большими стерическими затруднениями, если бы фрагменты $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{dppf}^*)$ подобно фрагментам $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{dppf})$ координировались в хелатные «карманы» HAT -лиганда.

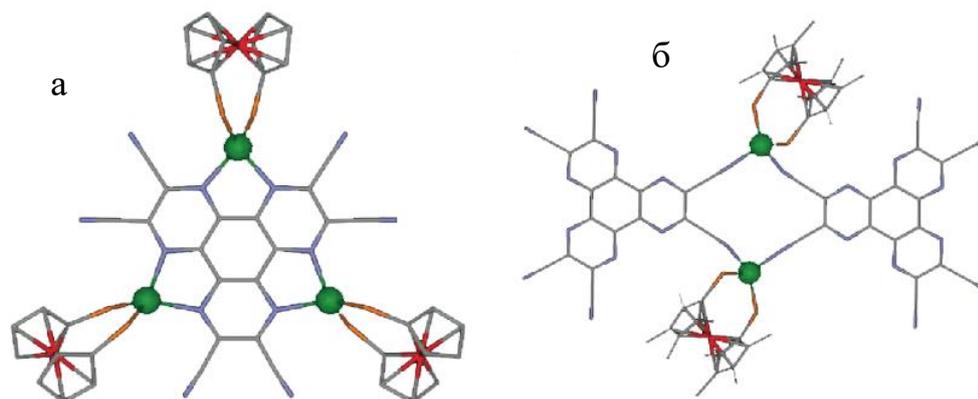


Рисунок 30. Молекулярные структуры комплексов $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{dppf})_3\text{HAT}(\text{CN})_6]^-$ (а) и $[\{\text{Cu}^{\text{I}}(\text{dppf}^*)\}_2\{\text{HAT}(\text{CN})_6\}_2]^{2-}$ (б) [102].

1.3.3. Координационные комплексы производных HAT в трианионной форме

Комплекс $(\text{HATNA})\{\text{Mg}^{\text{II}}(\text{наспас})\}_3$ ($\text{наспас} = \text{N,N}'\text{-}(2,6\text{-дизопропилфенил})\text{-}3,5\text{-диметилдикетиминат}$; рис. 30)), это первая описанная в научной литературе трианион-радикальная соль гексаазатринафтилена [132]. Комплекс был получен путем смешения HATNA с 1.5 эквивалента $[\text{Mg}^{\text{I}}(\text{наспас})]_2$ в толуоле (рис. 31). Анализ ЭПР-спектра соединения, а также экспериментального и теоретических электронных спектров (с применением метода нестационарной теории функционала плотности TD-DFT) показал, что HATNA находится в основном дублетном состоянии ($S = 1/2$). При этом благодаря расчетам методом CAS для

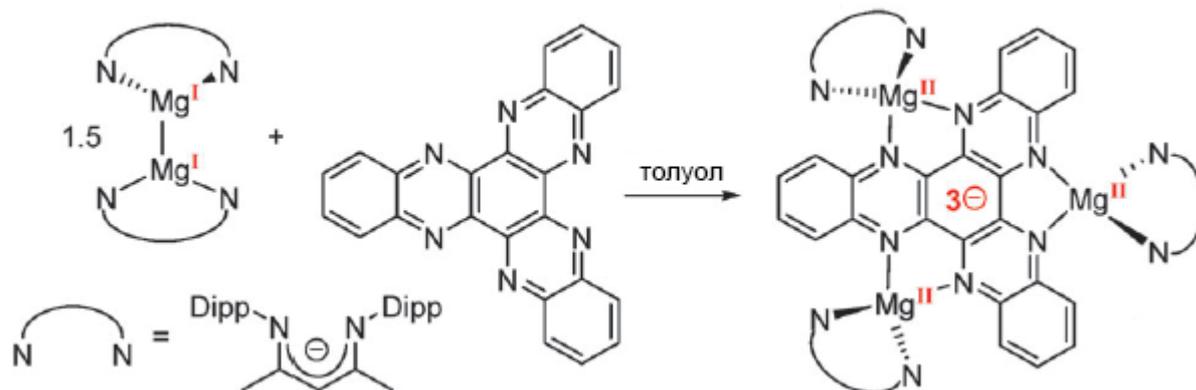


Рисунок 31. Схема синтеза комплекса $(\text{HATNA})\{\text{Mg}^{\text{II}}(\text{наспас})\}_3$ ($\text{Dipp} = 2,6\text{-дизопропилфенил}$) [132].

оптимизированной геометрии комплекса было обнаружено, что к основному дублетному состоянию (73%) примешано одно возбужденное дублетное состояние (12%) и три возбужденных квартетных состояния (9%).

В форме трианиона также были получены комплексы НАТНА состава $(\text{Cr}^*_2\text{Ln})_3(\mu_3\text{-НАТНА})$ (Cr^* = пентаметилциклопентадиенил; $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$) (рис. 32а) [133]. Исследование зависимости величины $\chi_M T$ от температуры для соединения с гадолинием(III) показывает наличие достаточно сильного обмена $J_{\text{Gd-Rad}} = -5.0 \text{ см}^{-1}$ (рис. 32б). Это одно из самых больших значений для Gd^{III} , уступающее лишь некоторым биядерным комплексам, содержащим радикальный мостиковый лиганд [34,42,134]. Смещение минимумов величины $\chi_M T$ для комплексов с тербием(III) и диспрозием(III) в сторону больших температур указывает на то, что величина антиферромагнитного обмена металл-лиганд для них еще больше. При этом оказалось, что комплекс с Dy^{III} является мономолекулярным магнитом с $U_{\text{eff}} = 51 \text{ см}^{-1}$, но существенным временем релаксации для квантового туннелирования $\tau_{\text{tunnel}} = 120 \text{ с}$ и параметром $\tau_0 = 1.2 \cdot 10^{-8} \text{ с}$. Было обнаружено, что благодаря значительному обменному взаимодействию он имеет большую остаточную намагниченность при температурах до 3.0 К, что является редким случаем для треугольных трехъядерных лантаноидных комплексов [135,136], а также демонстрирует петли гистерезиса, открытые в нулевом поле, при температурах вплоть до 3.5 К. В частности, при 2.0 К соединение $(\text{Cr}^*_2\text{Dy})_3(\mu_3\text{-НАТНА})$ имеет остаточную намагниченность $M_T = 5.2 \text{ мВ}$ и коэрцитивную силу $H_c = 0.8 \text{ Т}$.

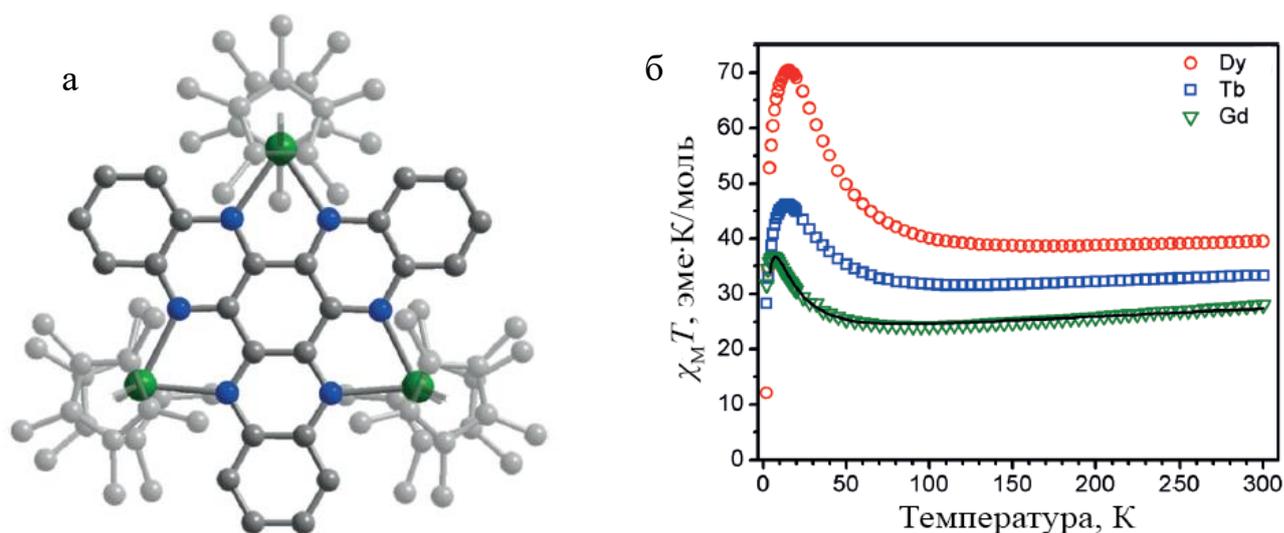


Рисунок 32. (а) Молекулярная структура комплекса $\text{Cr}^*_2\text{Dy}_3(\mu_3\text{-НАТНА})$; Зеленые, синие и серые сферы обозначают атомы Dy, N и C, соответственно; (б) Зависимость от температуры для комплексов $(\text{Cr}^*_2\text{Ln})_3(\mu_3\text{-НАТНА})$, где $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$ (черная кривая описывает результат аппроксимации экспериментальных данных при $J_{\text{Gd-Rad}} = -5 \text{ см}^{-1}$) [133].

1.4. Заключение

Поиск новых органических лигандов для дизайна координационных комплексов с парамагнитными ионами переходных металлов, обладающих перспективными магнитными свойствами, является важным направлением в современной химии. Особый интерес представляет получение высокоспиновых комплексов на основе радикальных лигандов, в которых высокоспиновое состояние реализуется благодаря сильному обменному взаимодействию между спином лиганда и спинами металлов. Большие величины магнитного обмена понижают температуру перехода в магнитоупорядоченное состояние и имеют большое значение для создания функциональных соединений и материалов.

Отдельного внимания заслуживают редокс-активные полисопряженные лиганды, так как изменение их зарядового состояния, позволяет напрямую влиять на спиновое состояние лиганда, его электронное строение и основность, задавая нужные свойства координационных комплексов на их основе. Именно к такому типу органических лигандов относятся производные гексаазатрифенилена. Обширная сопряженная π -система не только позволяет эффективно делокализовать добавленные при химическом восстановлении электроны, но и потенциально дает возможность получать упорядоченные стопочные или спиральные структуры, которые потенциально могут обладать интересными оптическими свойствами или показывать высокую проводимость. Кроме того, гексаазатрифенилены являются редким классом лигандов, которые способны координировать три иона металла на одну молекулу, и также они обладают широкими возможностями для модификации их углеродного скелета.

Несмотря на то, что анионные координационные комплексы производных гексаазатрифенилена с парамагнитными металлами представляет значительный интерес с точки зрения получения соединений с привлекательными магнитными свойствами, это направление остается достаточно малоизученным. В данной работе нами была получена и исследована большая серия новых анионных координационных соединений на основе производных гексаазатрифенилена с высокоспиновыми ионами марганца(II), железа(II), кобальта(II) и лантаноидов(III), с различным числом координированных ионов металла, составом заместителей на периферии лиганда и зарядовым состоянием лиганда. Особое внимание уделено выявлению фундаментальных закономерностей между структурой и магнитными свойствами этих соединений.

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1. Приборы и оборудование

Комплексы были синтезированы в условиях инертной атмосферы в четырех-перчаточном боксе M-Braun-Unilab с содержанием кислорода и воды меньше 1 промили.

Состав кристаллов установлен по данным рентгеноструктурного анализа. Рентгеноструктурные данные для кристаллов были собраны на дифрактометре Oxford diffraction "Gemini-R" с CCD детектором (MoK α излучение, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$), оборудованным криостатом Oxford Instrument Cryojet system в Институте Физики Твердого Тела РАН в группе С.С. Хасанова. Данные проинтегрированы, отсортированы и усреднены с использованием программного пакета CrysAlisPro, Oxford Diffraction Ltd [137]. Структура решена прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов по F^2 , используя программы SHELX-2013 [138]. Положения атомов водорода устанавливали геометрически, положения остальных атомов уточняли в анизотропном приближении.

Для ряда соединений использовался также элементный анализ и метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Однако, для многих образцов элементный анализ не применялся вследствие их неустойчивости на воздухе. В частности, это касается анион-радикальных безметалльных солей НАТ(CN) $_6$, всех трианион-радикальных и некоторых дианионных комплексов.

Для всех комплексов в боксе M-Braun-Unilab с инертной атмосферой на прессе под давлением 170–200 барр были изготовлены таблетки KBr для съемки электронных и ИК-спектров.

ИК-спектры регистрировали в интервале 400–7800 см^{-1} на спектрометре "Perkin-Elmer Spectrum 400" с Фурье преобразованием. Образцы готовили в таблетках KBr с концентрацией соединения 5:200. Спектры снимались с шагом 1 см^{-1} .

Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрометре "Perkin Elmer Lambda 1050" в интервале 250–2500 нм. Образцы готовили в таблетках с KBr с концентрацией продукта 1:200.

Для измерения магнитных свойств (ЭПР и СКВИД) кристаллы помещали в кварцевые ампулы диаметром 2 мм и запаивали в инертной атмосфере аргона при атмосферном давлении.

Спектры электронного парамагнитного резонанса для поликристаллических образцов снимали на ЭПР-спектрометре «JEOL JES-TE 200 X-Band» с криостатом JEOL ES-CT470 в

диапазоне температур 4–300 К. Для этого образец охлаждали до 4 К, а затем снимали спектры в режиме нагревания.

Измерения магнитной восприимчивости проводили на СКВИД-магнетометре «Quantum Design MPMS-XL». Для измерения статической магнитной восприимчивости образец сначала охлаждали в нулевом поле, затем устанавливалось статическое магнитное поле 100 мТл, и магнитную восприимчивость образца измеряли в режиме нагревания при температуре 1.9–300 К. Второе измерение проводили в магнитном поле 100 мТл в режиме охлаждения при температурах 300–1.9 К. Экспериментальные значения были скорректированы с учетом вклада от держателя образца, полученным экспериментально, а также температурно-независимого диамагнитного вклада (χ_d). Значения χ_d для соединений получали подгонкой экспериментальных данных в виде зависимости: $\chi_M = C/(T - \Theta) + \chi_d$, где C – константа Кюри, Θ – температура Вейса, а χ_d – температурно-независимый диамагнитный вклад. Эффективный магнитный момент (μ_{eff}) вычисляли по формуле: $\mu_{\text{eff}} = (8 \cdot \chi_M \cdot T)^{1/2}$, но аппроксимацию магнитных данных проводили для температурных зависимостей $\chi_M \cdot T$.

Общий вид спинового Гамильтониана, использованного для аппроксимации экспериментальных данных в программе PH [139] (в случае комплекса с тремя металлами):

$$\hat{H} = -2J_1 \cdot \sum_{i=1}^3 \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{\text{НАТ}} - 2J_2 \cdot \sum_{i,j \in \{1,2,3\}} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j + D \cdot \sum_{i=1}^3 (\hat{S}_{zi}^2 - \frac{1}{3} \cdot \vec{S}_i^2) + \mu_B (g_{\text{Co}} \sum_{i=1}^3 \vec{S}_i + g_{\text{НАТ}} \vec{S}_{\text{НАТ}}) \cdot \vec{H}$$

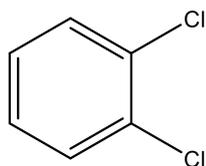
где \vec{S}_1 , \vec{S}_2 и \vec{S}_3 обозначают спин Co^{II} или Fe^{II} , $\vec{S}_{\text{НАТ}}$ обозначает спин НАТ-лиганда, J_1 обозначает магнитный обмен Co^{II} -радикал или Fe^{II} -радикал, J_2 обозначает магнитный обмен Co^{II} - Co^{II} или Fe^{II} - Fe^{II} , соответственно, g_{Co} это g -фактор Co^{II} , g_{Fe} это g -фактор Fe^{II} , $g_{\text{НАТ}}$ это g -фактор НАТ-лиганда и \vec{H} это внешнее магнитное поле.

2.2. Подготовка растворителей и исходные вещества

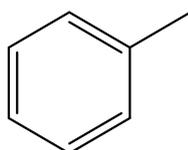
2.2.1. Подготовка растворителей

Все использованные для синтеза растворители перегоняли и хранили в атмосфере аргона.

1,2-дихлорбензол (ДХБ) ($T_{\text{кип}} = 179.0^\circ\text{C}$, Acros organics) перегоняли над CaH_2 под вакуумом.



Толуол ($T_{\text{кип}} = 110.6^{\circ}\text{C}$, ЭКОС-1) очищали кипячением с металлическим натрием и бензофеноном в атмосфере аргона до появления темно-синей или фиолетовой окраски, а затем перегоняли.



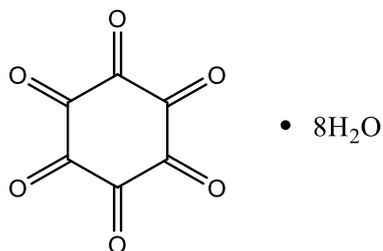
Гексан ($T_{\text{кип}} = 68.7^{\circ}\text{C}$, ЭКОС-1) очищали кипячением с металлическим натрием и бензофеноном в атмосфере аргона до появления темно-синей или фиолетовой окраски, а затем перегоняли.



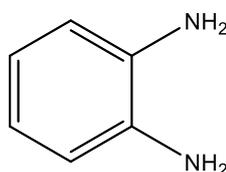
Растворители дегазировали под вакуумом при его охлаждении с использованием жидкого азота до полного перехода всей жидкости в твердое состояние с последующим нагреванием до комнатной температуры и хранили в инертной атмосфере в перчаточном боксе.

2.2.2. Исходные вещества

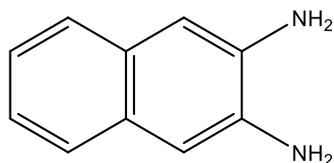
Гексакетоциклогексан ($\text{C}_6\text{O}_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$). Приобретен в фирме Aldrich (97%). Молярная масса 312.18, г/моль.



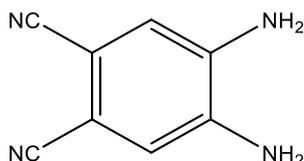
1,2-Фенилендиамин ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$). Приобретен в фирме Aldrich (99%). Молярная масса 108.14, г/моль.



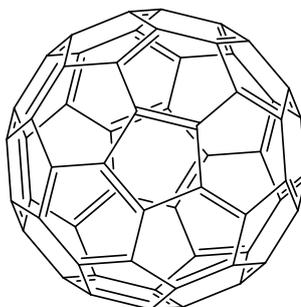
2,3-Нафтилендиамин ($C_{10}H_6(NH_2)_2$). Приобретен в фирме Aldrich (95%). Молярная масса 158.20, г/моль.



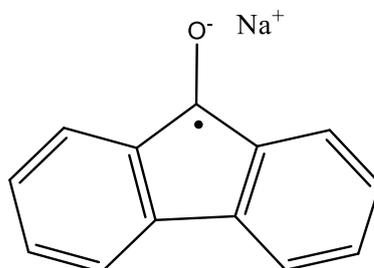
1,2-диаминофталонитрил ($(NH_2)_2C_6H_2(CN)_2$). Приобретен в Angene Chemical (96%). Молярная масса 158.16, г/моль.



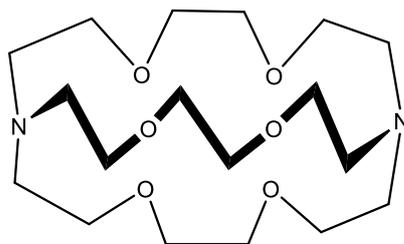
Фуллерен (C_{60}). Приобретен в фирме «Компания фуллереновые технологии» (99.5%). Молярная масса 720.66, г/моль.



Натриевая соль кетила 9-флуоренона ($(Na)^+\{C_{13}H_8O\}^-$) получена восстановлением 9-флуоренона (Aldrich, 3 г, 16,667 ммоль) эквимольным количеством металлического натрия (383 мг, 16,667 ммоль) при нагревании в 30 мл толуола до 100°C в инертной атмосфере в течение 24 часов. Постепенно выпадает черный порошок. Реакционную смесь охлаждали и фильтровали. Порошок промывали толуолом и высушивали. Выход целевого продукта: 90 % (3,05 г). Молярная масса 203.19, г/моль.

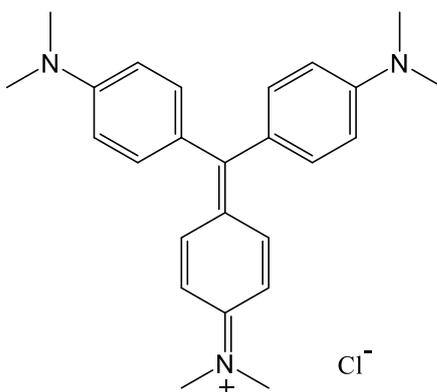


Криптанд[2.2.2] ($N(CH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2)_3N$). Приобретен в фирме Aldrich (99%). Молярная масса 376.49, г/моль.



Графит, интеркалированный калием (KC_8). Приобретен в фирме Strem. Молярная масса 135.18, г/моль.

Краситель кристаллический фиолетовый CVCl ($[C(C_6H_4N(CH_3)_2)_3]Cl$). Приобретен в фирме TCI. Молярная масса 407.98, г/моль.



Металлические порошковые эрбий Er и диспрозий Dy были приобретены в фирме Thermo Scientific. Молярная масса 167.26 и 162.5, г/моль.

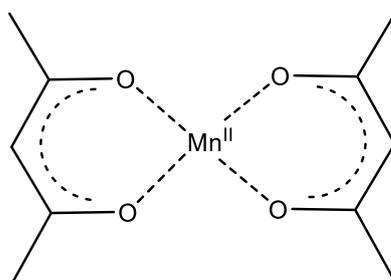
$MnCl_2$, $FeCl_2$, $CoCl_2$ и MnI_2 были приобретены в фирме Alfa Aesar. Молярная масса 125.84, 126.75, 129.84 и 308.75, г/моль.

FeI_2 и CoI_2 были приобретены в фирме ЛАНХИТ. Молярная масса 309.67 и 312.74, г/моль.

$Mn(dedtc)_2$ ($dedtc = \text{диэтилдитиокарбамат}$) были синтезированы в инертной атмосфере путем смешивания $Na(dedtc)$ с $MnCl_2$ в дегазированном и безводном этаноле. Образующийся желтый порошок $Mn(dedtc)_2$ чрезвычайно чувствителен к воздуху. Молярная масса 351.5, г/моль. Выход продукта 87,9%.

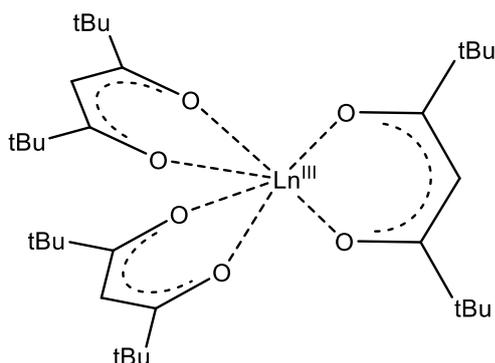
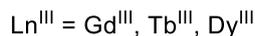


Безводный $Mn(acac)_2$ ($acac = \text{ацетилацетонат}$). Приобретен в фирме Strem. Молярная масса 253.15, г/моль.

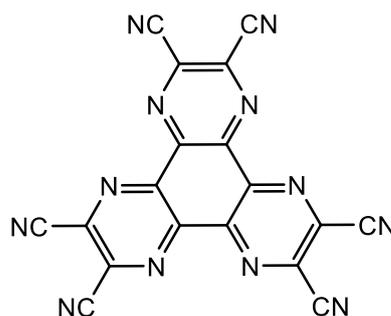


Безводные $Gd(tmhd)_3$, $Tb(tmhd)_3$ и $Dy(tmhd)_3$ ($tmhd$ = тетраметилгептандионат).

Приобретены в фирме Strem. Молярная масса 707.07, 708.74 и 712.31, г/моль, соответственно.



Из числа использованных в работе производных НАТ **гексаазатрифениленгексакарбонитрил (НАТ(CN)₆)** был приобретен в фирме Aldrich (95%). Остальные были синтезированы по общей методике, основанной на конденсации октагидрата гексакетоциклогексана с соответствующим диамином (рис. 33–35) [87,88]. Молярная масса 384.28, г/моль.



Гексаазатринафтилен (НАТНА). 1 г гексакетоциклогексана (3.2 ммоль) и 1.04 г 1,2-фенилендиамина (9.6 ммоль) в 120 мл уксусной кислоты нагревали при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке при 120°C в системе Шленка с обратным холодильником в течение 16 часов (рис. 33). Полученный светло-зеленый хлопьеобразный осадок промывали гексаном и ацетоном до прозрачного слива. После сушки в вакууме при 120°C выход продукта составил 1.164 мг (94.8%). Молярная масса 384.40, г/моль.

Спектр поглощения (KBr, λ_{max} , нм): ~300, 390.

ИК-спектр (KBr, ν , cm^{-1}): 413, 501, 541, 606, 757, 771, 802, 1001, 1020, 1078, 1129, 1236, 1339, 1364, 1495, 1521, 1611, 3056.

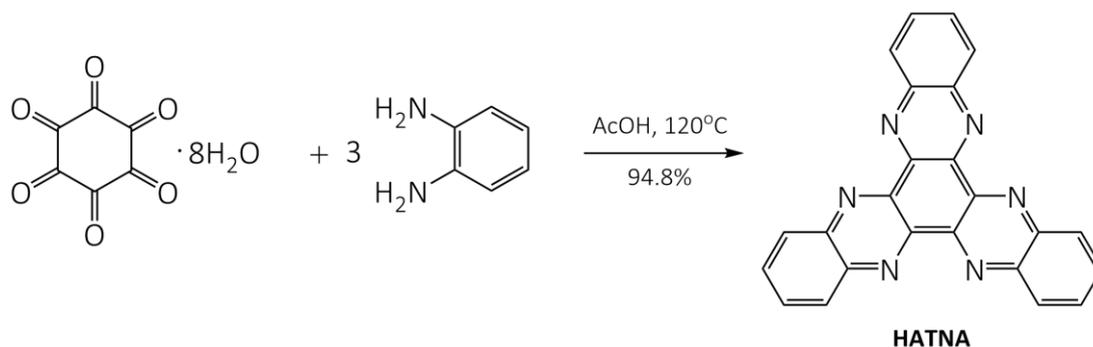


Рисунок 33. Схема синтеза лиганда HATNA.

Гексаазатриантрацен (HATA). 1 г гексакетоциклогексана (3.2 ммоль) и 1.518 г 1,2-нафтилендиамина (9.6 ммоль) в 120 мл уксусной кислоты нагревали при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке при 120°C в системе Шленка с обратным холодильником в течение 16 часов (рис. 34). Полученный бурый осадок промывали гексаном и ацетоном до полупрозрачного желтоватого слива. После сушки в вакууме при 120°C выход продукта составил 1.195 мг (69.8%). Молярная масса 534.58, г/моль.

Спектр поглощения (KBr, λ_{max} , нм): ~283, 375.

ИК-спектр (KBr, ν , cm^{-1}): 420, 468, 493, 589, 620, 742, 840, 876, 1076, 1170, 1254, 1286, 1372, 1403, 1530, 1550, 1630, 2860, 2921.

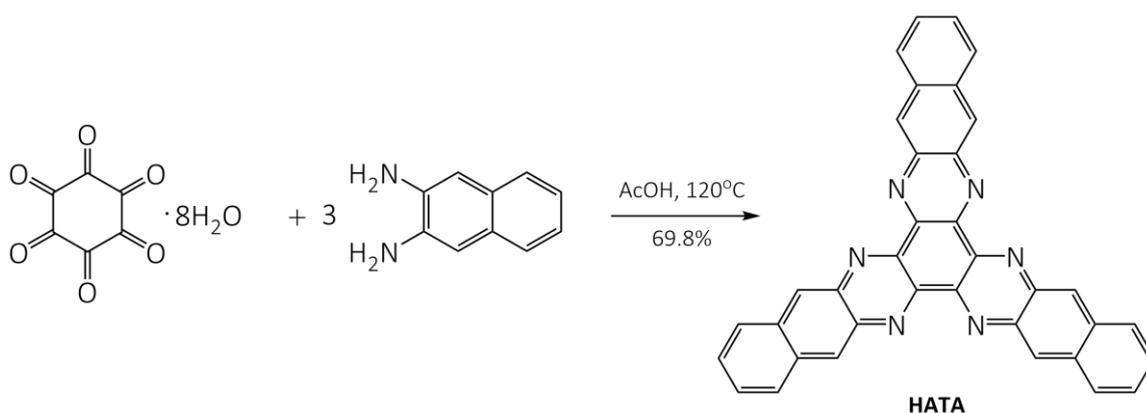


Рисунок 34. Схема синтеза лиганда HATA.

Гексаазатринафталиленгексакарбонитрил (HATNA(CN)₆). 300 мг гексакетоциклогексана (0.96 ммоль) и 456 мг 1,2-диаминофталонитрил (2.88 ммоль) в 120 мл уксусной кислоты нагревали при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке при 120°C в системе Шленка с обратным холодильником в течение 16 часов (рис. 35). Полученный темно-зеленый осадок промывали гексаном, толуолом и тетрагидрофураном до прозрачного слива. После

сушки в вакууме при 120°C выход продукта составил 266 мг (51.8%). Молярная масса 534.46, г/моль.

Спектр поглощения (KBr, λ_{max} , нм): ~304, 335, 400, 615.

ИК-спектр (KBr, ν , cm^{-1}): 409, 483, 538, 615, 718, 744, 903, 936, 1084, 1202, 1248, 1293, 1321, 1368, 1469, 1514, 1561, 1619, 2239, 3050.

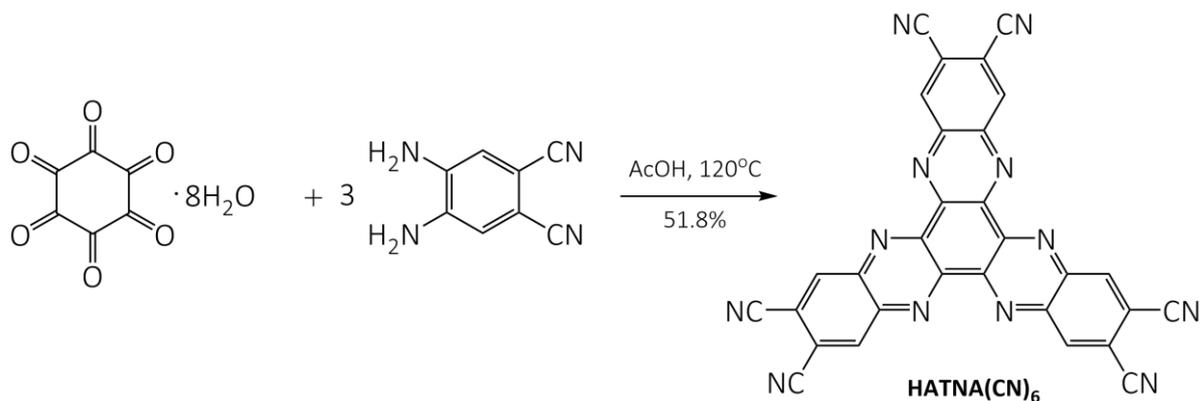


Рисунок 35. Схема синтеза лиганда HATNA(CN)₆.

2.3. Синтез солей и координационных комплексов

2.3.1. Методика получения монокристаллов синтезируемых соединений

Методика выращивания кристаллов была общей для всех синтезированных соединений. Монокристаллы комплексов получали методом жидкостной диффузии. Для этого использовались пробирки со шлифами. В условиях инертной атмосферы перчаточного бокса раствор 1,2-дихлорбензола или толуола с целевым продуктом фильтровался в пробирку. Затем поверх этого раствора медленно наслаивали неполярный, но смешивающийся с ДХБ и толуолом растворитель – гексан (рис. 36). Шлиф смазывали вакуумной смазкой и дополнительно граница между шлифом и пробкой изолировалась парафиновой лентой. Далее пробирки хранились в термостате с температурой 20°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.



Рисунок 36. Иллюстрация метода жидкостной диффузии, применявшегося в данной работе для получения монокристаллов.

2.3.2. Синтез солей и координационных комплексов

Первоначально нами были опробованы различные методы восстановления $\text{NaT}(\text{CN})_6$ без координации металлов.

Синтез {криптант(Na^+)}($\text{NaT}(\text{CN})_6$) $^{0-}$ $\cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ (1) (здесь и далее «криптант» означает криптант[2.2.2] – см. пункт 2.2.1. Исходные вещества)

Сначала был получен раствор соли {криптант(Na^+)}(C_{60}) $^{0-}$. Для этого 30 мг фуллерена (0.042 ммоль) перемешивали при 80°C в течение 4 часов с небольшим избытком натриевой соли кетил флуоренона (12 мг, 0.059 ммоль) в присутствии одного эквивалента криптанда[2.2.2] (16 мг, 0.042 ммоль) в 16 мл 1,2-дихлорбензола. Кетил флуоренона полностью растворился с образованием темно-фиолетового раствора, который охладили до комнатной температуры и отфильтровали в колбу, содержащую 16 мг $\text{NaT}(\text{CN})_6$ (0.042 ммоль). Далее раствор перемешивали при 80°C в течение 24 часов. При этом $\text{NaT}(\text{CN})_6$ полностью растворился с образованием темно-зеленой окраски раствора. Содержимое колбы охладили до комнатной температуры и отфильтровали в пробирку. Полученные в результате кристаллы представляли собой пластинки зеленого цвета размера 0.3 x 0.5 x 0.5 мм. Выход продукта составил 62%.

Синтез {криптанδ(K⁺)}(НАТ(CN)₆)^{•-} (2)

НАТ(CN)₆ (16 мг, 0.042 ммоль) восстановили избытком графита, интеркалированного калием, КС₈ (20 мг, 0.16 ммоль) в присутствии одного эквивалента криптана[2.2.2] (16 мг, 0.042 ммоль) в 16 мл 1,2-дихлорбензола. Интенсивном перемешивании при 80°C в течение 24 часов привело к образованию темно-зеленого раствора, который затем охладили до комнатной температуры и отфильтровали в пробирку. Полученные в результате кристаллы имели разную форму: маленькие ромбические пластинки зеленого цвета и несколько больших черных брусков. Два типа кристаллов удалось легко разделить, поскольку черных брусков было мало, и они были крупного размера (0.5 x 1 x 1 мм). Оказалось, что кристаллы первого типа изоструктурны соединению **1**, а второго – имеют другие параметры кристаллической решетки и другую структуру. Выход кристаллов второго типа составил порядка 6%.

Синтез (CV⁺)(НАТ(CN)₆)^{•-} (3)

НАТ(CN)₆ (16 мг, 0.042 ммоль) восстановили металлическим эрбием в порошковой форме (150 мг, 0.90 ммоль) в присутствии одного эквивалента красителя кристаллического фиолетового CVCl (17 мг, 0.042 ммоль) при интенсивном перемешивании при 80°C в течение 24 часов в 16 мл 1,2-дихлорбензола. НАТ(CN)₆ полностью растворился с образованием темно-синего раствора, характерного для катионов CV⁺. Раствор охладили до комнатной температуры и отфильтровали в пробирку. В результате образовались кристаллы в виде черных брусков с золотым блеском, который также характерен для CVCl, размера 0.4 x 0.5 x 0.5 мм. Выход продукта составил 75%.

Синтез (CV⁺)(НАТ(CN)₆)^{•-}·2C₆H₄Cl₂ (4)

НАТ(CN)₆ (16 мг, 0.042 ммоль) восстановили металлическим диспрозием в порошковой форме (150 мг, 0.90 ммоль) в присутствии одного эквивалента красителя кристаллического фиолетового CVCl (17 мг, 0.042 ммоль) при интенсивном перемешивании при 80°C в течение 24 часов в 16 мл 1,2-дихлорбензола. НАТ(CN)₆ полностью растворился с образованием темно-синего раствора, который затем охладили до комнатной температуры и отфильтровали в пробирку. В результате образовались кристаллы в виде черных пластинок с золотым блеском размера 0.3 x 0.7 x 0.7 мм. Выход продукта составил 54%.

Кроме того, с целью исследования координирующей способности НАТНА, был опробован метод получения нейтральных координационных комплексов без использования восстановителей.

Синтез [Mn(dedtc)₂](НАТНА)]⁰ (5)

16 мг НАТНА (0.042 ммоль) и три эквивалента Mn(dedtc)₂ (46 мг, 0.126 ммоль) перемешивали в 17 мл 1,2-дихлорбензола в течение 24 часов при температуре 60°C. Раствор

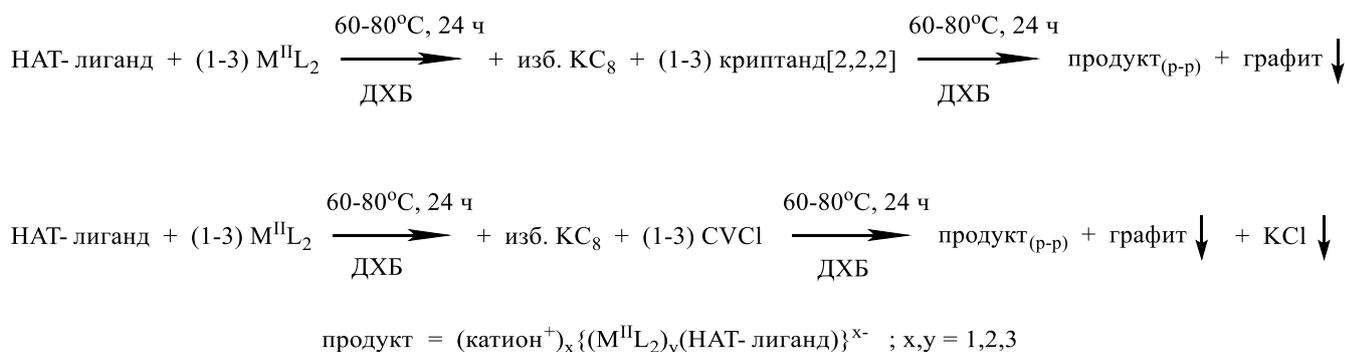
стал красно-коричневым, и все компоненты растворились. В результате образовались красные полупрозрачные кристаллы с очень низким выходом.

Синтез $[(CoI_2)(HATNA)]^0 \cdot C_6H_4Cl_2$ (6)

16 мг HATNA (0.042 ммоль) и три эквивалента CoI_2 (40 мг, 0.126 ммоль) перемешивали в 17 мл 1,2-дихлорбензола в течение 24 часов при температуре $60^\circ C$ с образованием темно-коричневого раствора. Лиганд полностью растворился, но осталась часть непрореагировавшего CoI_2 . Содержимое колбы охладили до комнатной температуры и отфильтровали в пробирку. В результате образовались кристаллы в виде черных призм с выходом 73%. Анализ методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии подтвердил полученный состав соединения (соотношение Co : Cl : I составило 1.0 : 2.1 : 2.0). Кроме того, состав был подтвержден методом элементного анализа: $C_{30}H_{16}Cl_2CoI_2N_6$, $M_r = 844.12$: расчетное соотношение – C = 42.68; H = 1.90; N = 9.95; Cl = 8.41; найденное соотношение – C = 42.38; H = 1.82; N = 9.88; Cl = 8.29.

Общее описание методов синтеза анионных координационных комплексов

Для синтеза анионных координационных комплексов были применены два общих метода. Первый заключается в предварительном смешении HAT-лиганда и металлсодержащего координирующегося фрагмента в 1,2-дихлорбензоле. Затем после полного или частичного растворения смеси добавлялся восстановитель – избыток KC_8 (графита, интеркалированного калием) в присутствии криптана[2.2.2] или красителя CVCl. Графит, интеркалированный калием, сам по себе не растворяется в 1,2-дихлорбензоле и не вступает в реакцию. Однако, если в систему добавляется соединение, связывающее ион калия, слоистый графит участвует в гетерофазной реакции переноса электрона, выступая, таким образом, в роли восстановителя. При этом в одном случае криптан хелатирует ион калия, образуя противокатион {криптан(K^+)}, а в другом хлорид-ион связывает ион калия в нерастворимую соль KCl, и в качестве противокатиона оказывается (CV^+). Общие схемы синтеза выглядят следующим образом:

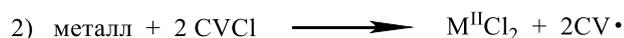


Второй метод основан на одностадийной реакции между HAT-лигандом, чистым порошковым металлом и красителем кристаллическим фиолетовым CVCl. Особенностью

такого подхода является то, что металлсодержащий координирующий фрагмент ($M^{II}Cl_2$) не является исходным реагентом, а образуется в процессе реакции за счет восстановления молекулы $CVCl$ (потенциал восстановления: -0.77 В (каломельный электрод) [140]). Общая схема синтеза выглядит следующим образом:



Вероятный механизм реакции связан с двумя возможными путями участия $CVCl$ в реакции:



Во втором процессе расходования $CVCl$ происходит образование «недостающих» фрагментов $M^{II}Cl_2$. При этом катионы CV^+ восстанавливаются до активных радикалов, которые затем димеризуются или диспропорционируют [141]. Таким образом, для второго метода получения анионных координационных комплексов очень важны редокс-активные свойства катиона $CVCl$. Ранее нами было обнаружено, что использование в аналогичных условиях соли $PPNCl$ с катионом PPN^+ , который не может быть восстановлен, вместо $CVCl$ не приводит к изменению окраски раствора и образованию желаемых комплексов.

Синтез $\{\text{криптанон}(\text{K}^+)\}_2\{[\text{Mn}^{II}(\text{dedtc})_2]_3(\text{НАТНА})\}^{2-} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ (7)

16 мг НАТНА (0.042 ммоль) и три эквивалента $\text{Mn}(\text{dedtc})_2$ (46 мг, 0.126 ммоль) перемешивали в 17 мл 1,2-дихлорбензола в течение 24 часов при температуре 60°C с образованием красно-коричневого раствора. Затем добавили три эквивалента криптанона [2.2.2] (48 мг, 0.126 ммоль) и избыток графита, интеркалированного калием, KC_8 (36 мг, 0.266 ммоль). Смесь перемешивали 24 часа при 60°C . Раствор стал темно-коричневым. Выход продукта в виде черных иголок - 44%. По данным рентгеноспектрального анализа соотношение элементов $\text{Mn} : \text{S} : \text{Cl}$ составило 1.0 : 3.8 : 1.4, что близко к определенному по данным РСА составу соединения.

Синтез $\{\text{криптанон}(\text{K}^+)\}_2\{[\text{Mn}^{II}(\text{acac})_2]_3(\text{НАТНА})\}^{2-} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}$ (8)

16 мг НАТНА (0.042 ммоль) и три эквивалента $\text{Mn}(\text{acac})_2$ (33 мг, 0.126 ммоль) перемешивали в 17 мл 1,2-дихлорбензола в течение 24 часов при температуре 60°C с образованием светло-коричневого раствора. Затем добавили три эквивалента криптанона [2.2.2] (48 мг, 0.126 ммоль) и избыток графита, интеркалированного калием, KC_8 (36 мг, 0.266 ммоль). Смесь перемешивали 24 часа при 60°C . Раствор стал темно-коричневым. В результате образовались кристаллы в виде серых пластинок с выходом 10%.

Синтез $(CV^+)_2\{(Mn^{II}Cl_2)_3(HATA)\}^{2-}\cdot 4C_6H_4Cl_2$ (9)

22.3 мг HATA (0.0417 ммоль) перемешивали в 17 мл 1,2-дихлорбензола вместе с тремя эквивалентами безводного $MnCl_2$ (17 мг, 0.132 ммоль) в течение 24 часов при 60°C. Затем добавили два эквивалента $CVCl$ (34 мг, 0.084 ммоль) и избыток графита, интеркалированного калием, KC_8 (36 мг, 0.266 ммоль), и смесь перемешивали еще 24 часа при 60°C. Светло-коричневый раствор сменился темно-синим, и все компоненты растворились. В результате образовались кристаллы в виде черных призм с золотым блеском с выходом 56%. Состав соединения **9**, полученный по данным рентгеноструктурного анализа был также подтвержден рентгеноспектральным анализом – соотношение Mn : Cl оказалось равным 1.0 : 4.5, что близко к значению для данного состава (1.0 : 4.5).

Синтез $(CV^+)_2\{(Fe^{II}Cl_2)_3(HATNA)\}^{2-}\cdot 3.5C_6H_4Cl_2$ (10)

Данный синтез проводился согласно второй методике. 16 мг HATNA (0.042 ммоль) перемешивали с 51 мг $CVCl$ (0.126 ммоль) и 150 мг порошкового железа (2.67 ммоль) в 17 мл 1,2-дихлорбензола в течение 48 часов при температуре 80°C. Исходная темно-синяя окраска раствора сменилась пурпурной. В результате образовались кристаллы в виде длинных черных иголок с золотым блеском размера 4 x 0.2 x 0.3 мм. Выход продукта составил 30%. Также было обнаружено, что использование карбонила железа $Fe_3(CO)_{12}$ вместо порошкового железа дает кристаллы идентичного состава.

Синтез $(CV^+)_2\{(Fe^{II}Cl_2)_3(HATA)\}^{2-}\cdot 3C_6H_4Cl_2$ (11)

Данный синтез проводился согласно второй методике. 16 мг HATNA (0.042 ммоль) интенсивно перемешивали с 51 мг $CVCl$ (0.126 ммоль) и 150 мг порошкового железа (2.67 ммоль) в 17 мл 1,2-дихлорбензола в течение 48 часов при температуре 80°C. Исходная темно-синяя окраска раствора сменилась на красно-синию. В результате образовались кристаллы в виде черных призм с золотым блеском. Выход продукта составил 48%.

Синтез $\{криптан\}(K^+)\}_2\{(Fe^{II}Cl_2)_2(HATNA)\}^{2-}\cdot 3C_6H_4Cl_2$ (12)

16 мг HATNA (0.042 ммоль) и два эквивалента $FeCl_2$ (11 мг, 0.0868 ммоль) перемешивали в 17 мл 1,2-дихлорбензола в течение 24 часов при температуре 80°C с образованием светло-коричневого раствора. Затем добавили два эквивалента криптана[2.2.2] (32 мг, 0.084 ммоль) и избыток графита, интеркалированного калием, KC_8 (28 мг, 0.2074 ммоль). Смесь перемешивали 24 часа при 80°C. Раствор стал темно-красным. В результате образовались кристаллы в виде черных параллелепипедов с выходом 67%. Анализ методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии подтвердил полученный состав соединения (соотношение Fe : Cl составило 1.0 : 5.2).

Синтез $(CV^+)_2\{(Co^{II}Cl_2)_3(HATA)\}^{2-} \cdot 4C_6H_4Cl_2$ (13)

Аналогично синтезу соединения **9** 22.3 мг НАТА (0.0417 ммоль) перемешивали в 17 мл 1,2-дихлорбензола вместе с тремя эквивалентами безводного $CoCl_2$ (17 мг, 0.132 ммоль) в течение 24 часов при 60°C. Затем добавили два эквивалента $CVCl$ (34 мг, 0.084 ммоль) и избыток графита, интеркалированного калием, KC_8 (36 мг, 0.266 ммоль), и смесь перемешивали еще 24 часа при 60°C. Светло-коричневый раствор сменился темно-синим, и все компоненты растворились. В результате образовались кристаллы в виде черных пластинок с золотым блеском с выходом 74%. Анализ методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии подтвердил полученный состав соединения (соотношение $Co : Cl$ составило 1.0 : 4.7).

Синтез $\{криптан\}(K^+)\}_2\{(Co^{II}I_2)_3(HATA)\}^{2-} \cdot 3C_6H_4Cl_2$ (14)

22.3 мг НАТА (0.042 ммоль) и три эквивалента CoI_2 (40 мг, 0.126 ммоль) перемешивали в 17 мл 1,2-дихлорбензола в течение 24 часов при температуре 60°C с образованием темно-коричневого раствора. Затем добавили три эквивалента криптана[2.2.2] (48 мг, 0.126 ммоль) и избыток графита, интеркалированного калием, KC_8 (36 мг, 0.2666 ммоль). Смесь перемешивали 24 часа при 60°C. Раствор стал темно-коричневым. В результате образовались кристаллы в виде черных параллелепипедов с выходом 61%. Анализ методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии подтвердил полученный состав соединения (соотношение $Co : Cl : I$ составило 1.0 : 2.7 : 2.1).

Синтез $\{криптан\}(K^+)\}_2\{Gd^{III}(tmhd)_3\}_3(HATNA(CN)_6)\}^{2-} \cdot 3C_6H_5CH_3$ (15)

Изначально синтез комплексов на основе $HATNA(CN)_6$ и $Ln(tmhd)_3$ ($Ln = Gd, Tb, Dy$) проводили строго в соответствии с первой методикой. Однако, было обнаружено, что образуемые в результате соединения слишком хорошо растворимы в дихлорбензоле, и кристаллы методом жидкостной диффузии получить не удалось. В связи с этим, было принято решение использовать в качестве растворителя менее полярный толуол, в котором исследуемые соли на основе металлоорганических комплексов должны быть менее растворимы.

Так, 22.3 мг $HATNA(CN)_6$ (0.042 ммоль) перемешивали в 17 мл толуола со 100 мг $Gd(tmhd)_3$ (0.141 ммоль) в течение 4 часов при температуре 60°C. Затем добавили KC_8 (30 мг, 0.222 ммоль) и два эквивалента криптана[2.2.2] (32 мг, 0.082 ммоль) и перемешивали еще 24 часа при температуре 60°C. Окраска раствора стала зеленой. В результате образовались кристаллы в виде темных красно-коричневых полупрозрачных пластинок. Выход продукта составил 82%. Состав соединения был также подтвержден методом элементного анализа: $C_{180}H_{267}Gd_3K_2N_{22}O_{30}$, $M_r = 3769.12$: расчетное соотношение – $C = 57.38$; $H = 7.08$; $N = 8.18$; найденное соотношение – $C = 57.03$; $H = 7.24$; $N = 8.09$.

Было обнаружено, что количество добавляемого криптанда[2.2.2] – один, два или три эквивалента - не влияет на состав образуемого комплекса. Меняется только выход продукта, который оказался наибольшим именно для двух эквивалентов криптанда.

Синтез {криптанд(К⁺)₂}[Tb^{III}(tmhd)₃]₃(HATNA(CN)₆)²⁻·3C₆H₅CH₃ (16)

Синтез полностью идентичен получению соединения **15**, но с учетом использования 100 мг Tb(tmhd)₃. Выход продукта составил 74%. Состав соединения был также подтвержден методом элементного анализа: C₁₈₀H₂₆₇Tb₃K₂N₂₂O₃₀, M_r = 3773.80: расчетное соотношение – C = 57.30; H = 7.08; N = 8.17; найденное соотношение – C = 57.14; H = 6.93; N = 8.01.

Синтез {криптанд(К⁺)₂}[Dy^{III}(tmhd)₃]₃(HATNA(CN)₆)²⁻·3C₆H₅CH₃ (17)

Синтез полностью идентичен получению соединения **15**, но с учетом использования 100 мг Dy(tmhd)₃. Выход продукта составил 83%. Состав соединения был также подтвержден методом элементного анализа: C₁₈₀H₂₆₇Dy₃K₂N₂₂O₃₀, M_r = 3784.87: расчетное соотношение – C = 57.13; H = 7.07; N = 8.15; найденное соотношение – C = 56.79; H = 6.88; N = 7.98.

Синтез {криптанд(К⁺)₂}[Co^{II}I₂]₂(HATNA)]⁻·3C₆H₄Cl₂ (18)

16 мг HATNA (0.042 ммоль) и два эквивалента CoI₂ (26 мг, 0.084 ммоль) перемешивали в 17 мл 1,2-дихлорбензола в течение 24 часов при температуре 60°C с образованием темно-коричневого раствора. Затем добавили половину эквивалента криптанда[2.2.2] (8 мг, 0.021 ммоль) и избыток графита, интеркалированного калием, KC₈ (16 мг, 0.1185 ммоль). Смесь перемешивали 24 часа при 60°C. Раствор стал зелено-коричневым. В результате образовались кристаллы в виде черных брусков с выходом 65%. Анализ методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии подтвердил полученный состав соединения (соотношение Co : Cl : I составило 1.0 : 2.8 : 2.0). Кроме того, состав был подтвержден методом элементного анализа: C_{58.50}H₅₉Cl_{5.50}Co₂I₄KN₈O₆, M_r = 1829.67: расчетное соотношение – C = 38.40; H = 3.22; N = 6.12; найденное соотношение – C = 38.24; H = 3.12; N = 5.98.

Синтез {криптанд(К⁺)₂}[Co^{II}I₂]₂(HATA)]⁻·C₆H₄Cl₂ (19)

По аналогии с синтезом соединения **18** 22.3 мг HATA (0.042 ммоль) и два эквивалента CoI₂ (26 мг, 0.084 ммоль) перемешивали в 17 мл 1,2-дихлорбензола в течение 24 часов при температуре 60°C с образованием коричневого раствора. Затем добавили половину эквивалента криптанда[2.2.2] (8 мг, 0.021 ммоль) и избыток графита, интеркалированного калием, KC₈ (15 мг, 0.111 ммоль). Смесь перемешивали 24 часа при 60°C. Раствор стал зелено-коричневым. В результате образовались кристаллы черных брусков с выходом 72%. Анализ методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии подтвердил полученный состав соединения (соотношение Co : Cl : I составило 1.0 : 1.2 : 2.0). Кроме того, состав был подтвержден методом элементного анализа: C₆₀H₅₈Cl₂Co₂I₄KN₈O₆, M_r = 1722.60: расчетное

соотношение – C = 41.83; H = 3.37; N = 6.50; найденное соотношение – C = 41.65; H = 3.21; N = 6.44.

Синтез {криптандин(К⁺)}₃{(Co^{II}Cl₂)₃(НАТНА)}⁻ (20)

16 мг НАТНА (0.042 ммоль) и три эквивалента CoCl₂ (16 мг, 0.126 ммоль) перемешивали в 17 мл 1,2-дихлорбензола в течение 24 часов при температуре 60°C с образованием светло-коричневого раствора. Затем добавили один эквивалент криптандин[2.2.2] (16 мг, 0.042 ммоль) и избыток графита, интеркалированного калием, KC₈ (20 мг, 0.148 ммоль). Смесь перемешивали 24 часа при 60°C. Раствор стал зелено-коричневым. В результате образовались кристаллы в виде черных брусков с выходом 64%. Кроме того, состав был подтвержден методом элементного анализа: C₄₂H₄₈N₈O₆Co₃Cl₆K, M_r = 1189.5: расчетное соотношение – C = 42.41; H = 4.07; N = 9.42; Cl = 17.88; найденное соотношение – C = 42.70; H = 4.07; N = 9.49; Cl = 18.04.

Синтез {криптандин(К⁺)}₂{(Fe^{III}I₂)₂(НАТНА)}⁻·3C₆H₄Cl₂ (21)

По аналогии с синтезом соединения **18** 16 мг НАТНА (0.042 ммоль) и два эквивалента FeI₂ (26 мг, 0.084 ммоль) перемешивали в 17 мл 1,2-дихлорбензола в течение 24 часов при температуре 60°C с образованием темно-коричневого раствора. Затем добавили половину эквивалента криптандин[2.2.2] (8 мг, 0.021 ммоль) и избыток графита, интеркалированного калием, KC₈ (15 мг, 0.111 ммоль). Смесь перемешивали 24 часа при 60°C. Раствор стал зелено-коричневым. В результате образовались кристаллы в виде черных брусков с выходом 53%. Анализ методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии подтвердил полученный состав соединения (соотношение Fe : Cl : I составило 1.0 : 2.9 : 2.0). Кроме того, состав был подтвержден методом элементного анализа: C₆₀H₆₀Cl₆Fe₂I₄KN₈O₆, M_r = 1866.44: расчетное соотношение – C = 38.61; H = 3.21; N = 6.00; найденное соотношение – C = 38.44; H = 3.05; N = 5.89.

Синтез {криптандин(К⁺)}₃{(Fe^{II}Cl₂)₃(НАТНА)}⁻·C₆H₁₄ (22)

Идентично, как и в синтезе соединения **20**, 16 мг НАТНА (0.042 ммоль) и три эквивалента FeCl₂ (16 мг, 0.126 ммоль) перемешивали в 17 мл 1,2-дихлорбензола в течение 24 часов при температуре 60°C с образованием светло-коричневого раствора. Затем добавили один эквивалент криптандин[2.2.2] (16 мг, 0.042 ммоль) и избыток графита, интеркалированного калием, KC₈ (20 мг, 0.148 ммоль). Смесь перемешивали 24 часа при 60°C. Раствор стал зелено-коричневым. В результате образовались кристаллы в виде черных брусков с выходом 72%. Анализ методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии подтвердил полученный состав соединения (соотношение Fe : Cl составило 1.0 : 2.1). Кроме того, состав был подтвержден методом элементного анализа: C₄₈H₆₂Cl₆Fe₃KN₈O₆, M_r = 1266.40: расчетное соотношение – C = 45.49; H = 4.90; N = 8.84; Cl = 16.82; найденное соотношение – C = 45.21; H = 4.71; N = 8.72; Cl = 16.71.

Синтез {криптант(K^+)}_3{(Mn^{II}I₂)}_3{(HATNA)}³⁻·5C₆H₄Cl₂ (23)

16 мг HATNA (0.042 ммоль) и три эквивалента MnI₂ (40 мг, 0.126 ммоль) перемешивали в 17 мл 1,2-дихлорбензола в течение 24 часов при температуре 60°C с образованием светло-коричневого раствора. Затем добавили три эквивалента криптанда[2.2.2] (48 мг, 0.126 ммоль) и избыток графита, интеркалированного калием, KC₈ (36 мг, 0.266 ммоль). Смесь перемешивали 24 часа при 60°C. Раствор стал темно-фиолетовым. В результате образовались кристаллы в виде черных призм с выходом 63%. Анализ методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии подтвердил полученный состав соединения (соотношение Mn: I : Cl составило 1.0 : 2.0 : 3.4).

Синтез {криптант(K^+)}_3{(Co^{II}I₂)}_3{(HATNA)}³⁻·3C₆H₄Cl₂·3C₆H₁₄ (24)

16 мг HATNA (0.042 ммоль) и три эквивалента CoI₂ (40 мг, 0.126 ммоль) перемешивали в 17 мл 1,2-дихлорбензола в течение 24 часов при температуре 60°C с образованием темно-коричневого раствора. Затем добавили три эквивалента криптанда[2.2.2] (48 мг, 0.126 ммоль) и избыток графита, интеркалированного калием, KC₈ (36 мг, 0.266 ммоль). Смесь перемешивали 24 часа при 60°C. Раствор стал темно-фиолетовым. В результате образовались кристаллы в виде черных брусков с выходом 52%. Анализ методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии подтвердил полученный состав соединения (соотношение Co : Cl : I составило 1.0 : 2.1 : 1.9).

Синтез (CV⁺)₃{(Fe^{II}Cl₂)₃(HAT(CN)₆)³⁻·0.5CVCl·2.5C₆H₄Cl₂ (25)

Аналогично синтезу соединения **10** 16 мг HAT(CN)₆ (0.042 ммоль) перемешивали с 51 мг CVCl (0.126 ммоль) и 150 мг порошкового железа (2.67 ммоль) в 17 мл 1,2-дихлорбензола в течение 48 часов при температуре 80°C. Исходная темно-синяя окраска раствора сменилась сине-фиолетовой. В результате образовались кристаллы в виде черных призм с золотым блеском. Выход продукта составил 38%. Состав подтвержден методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

Синтез {криптант(K^+)}_3{(Fe^{II}I₂)}_3{(HATNA(CN)₆)³⁻·2C₆H₄Cl₂ (26)

22.3 мг HATNA(CN)₆ (0.042 ммоль) и три эквивалента FeI₂ (40 мг, 0.126 ммоль) перемешивали в 17 мл 1,2-дихлорбензола в течение 24 часов при температуре 80°C с образованием светло-коричневого раствора. Затем добавили три эквивалента криптанда[2.2.2] (48 мг, 0.126 ммоль) и избыток графита, интеркалированного калием, KC₈ (36 мг, 0.266 ммоль). Смесь перемешивали 24 часа при 80°C. Раствор стал красно-коричневым. В результате образовались кристаллы в виде черных брусков с выходом 64%. Анализ методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии подтвердил полученный состав соединения (соотношение Fe : I : Cl составило 1.0 : 2.0 : 1.3).

Синтез $(CV^+)_3\{(Co^{II}Cl_2)_3(HAT(CN)_6)\}^{3-} \cdot 0.5CVCl \cdot 2.5C_6H_4Cl_2$ (27)

Синтез проводился по аналогии с получением соединения **25**, но в данном случае использовался нанопорошковый кобальт. Ранее нами было обнаружено, что обычный порошок кобальта или карбонил кобальта $Co_2(CO)_8$ в аналогичных условиях не вступают в реакцию.

16 мг $HAT(CN)_6$ (0.042 ммоль) перемешивали с 51 мг $CVCl$ (0.126 ммоль) и 120 мг нанопорошкового кобальта (2.033 ммоль) в 17 мл 1,2-дихлорбензола в течение 48 часов при температуре $80^\circ C$. Окраска раствора стала сине-фиолетовой. В результате образовались кристаллы в виде черных призм с золотым блеском. Выход продукта составил 28%. Анализ методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии подтвердил полученный состав соединения (соотношение $Co : Cl$ составило 1.0 : 3.7).

Синтез {криптант(K^+)} $_3\{(Co^{II}I_2)_3(HATNA(CN)_6)\}^{3-} \cdot 2C_6H_4Cl_2$ (28)

22.3 мг $HATNA(CN)_6$ (0.042 ммоль) и три эквивалента CoI_2 (40 мг, 0.126 ммоль) перемешивали в 17 мл 1,2-дихлорбензола в течение 24 часов при температуре $80^\circ C$ с образованием светло-коричневого раствора. Затем добавили три эквивалента криптанда[2.2.2] (48 мг, 0.126 ммоль) и избыток графита, интеркалированного калием, KC_8 (36 мг, 0.266 ммоль). Смесь перемешивали 24 часа при $80^\circ C$. Раствор стал красно-коричневым. В результате образовались кристаллы в виде черных брусков с выходом 61%. Анализ методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии подтвердил полученный состав соединения (соотношение $Co : I : Cl$ составило 1.0 : 2.0 : 1.3).

Глава 3. Обсуждение результатов

3.1. Полученные соединения

В данной работе с целью получения координационных комплексов были использованы следующие производные гексаазатрифенилена: HATNA (гексаазатринафтилен), HATA (гексаазатриантрацен), HAT(CN)₆ (гексацианогексаазатрифенилен) и HATNA(CN)₆ (гексаазатринафтиленгексакарбонитрил) (рис. 37).

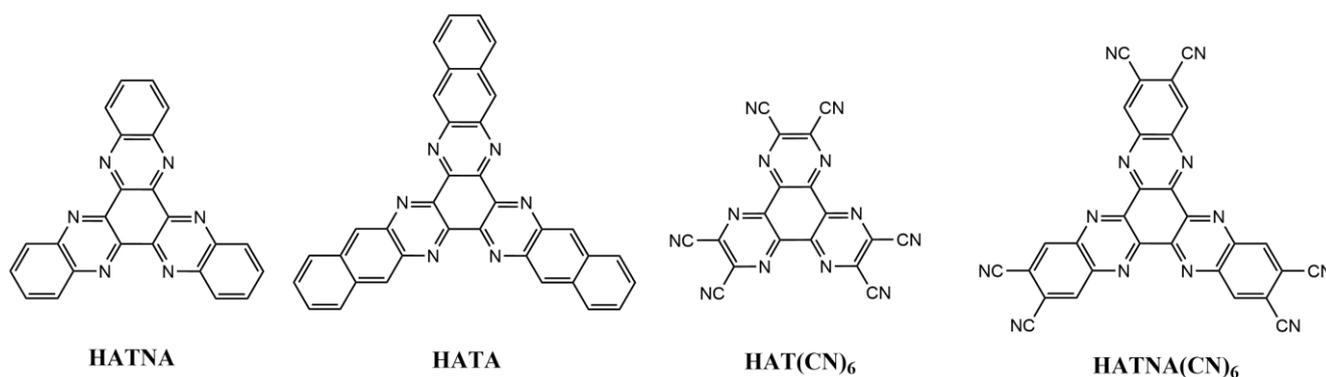


Рисунок 37. Производные гексаазатрифенилена, использованные в работе.

В рамках данной работы на основе производных HAT было получено 28 соединений (таблица 1). Соединения восстановленных производных HAT чувствительны к кислороду, поэтому все манипуляции проводились в аргоновой атмосфере в перчаточном боксе с содержанием кислорода и воды менее 1 промили. Состав соединений установлен по данным рентгеноструктурного анализа на монокристаллах и, в некоторых случаях, подтвержден данными элементного анализа и микронзондом на соотношение тяжелых элементов ($>Na$). В таблице приведен полный состав комплексов с учетом входящих в кристаллическую решетку молекул растворителей. Далее в тексте будет приводиться состав соединений в сокращенном виде, без учета молекул растворителей.

Полученные соединения охарактеризованы методами ИК- и электронной спектроскопии, ЭПР и СКВИД-магнитометрии. Исследование ряда комплексов было также подкреплено теоретическими расчетами с применением методов DFT и CASSCF.

Таблицы соотношения ИК-полос соединений **1–28** и входящих в их состав компонентов представлены в Приложении Б. Таблицы с рентгеноструктурными данными для полученных соединений представлены в Приложении В.

Таблица 1. Состав полученных комплексов. «Криптанд» означает криптанд[2.2.2] – см. пункт 2.2.1.

Исходные вещества).

№	Состав комплекса	Металл (число координированных ионов)	Зарядовое состояние лиганда
<i>Соли на основе анион-радикала HAT(CN)₆</i>			
1	{(Na ⁺)(crypt)}(HAT(CN) ₆) ⁻ ·0.5C ₆ H ₄ Cl ₂	-	-1
2	{(K ⁺)(crypt)}(HAT(CN) ₆) ⁻	-	-1
3	(CV ⁺)(HAT(CN) ₆) ⁻	-	-1
4	(CV ⁺)(HAT(CN) ₆) ⁻ ·2C ₆ H ₄ Cl ₂	-	-1
<i>Нейтральные координационные комплексы на основе HATNA</i>			
5	[{Mn(dedtc) ₂ }(HATNA)] ⁰	Mn ^{II} (1)	0
6	[(CoI ₂){HATNA}] ⁰ ·C ₆ H ₄ Cl ₂	Co ^{II} (1)	0
<i>Дианионные координационные комплексы HATNA и HATA</i>			
Mn(II)			
7	{(K ⁺)(crypt)} ₂ [{Mn ^{II} (dedtc) ₂ }] ₃ (HATNA)] ²⁻ ·2C ₆ H ₄ Cl ₂	3	-2
8	{(K ⁺)(crypt)} ₂ [{Mn ^{II} (acac) ₂ }] ₃ (HATNA)] ²⁻ ·2C ₆ H ₄ Cl ₂ ·C ₆ H ₁₄	3	-2
9	(CV ⁺) ₂ {(Mn ^{II} Cl ₂) ₃ (HATA)] ²⁻ ·4C ₆ H ₄ Cl ₂	3	-2
Fe(II)			
10	(CV ⁺) ₂ {(Fe ^{II} Cl ₂) ₃ (HATNA)] ²⁻ ·3.5C ₆ H ₄ Cl ₂	3	-2
11	(CV ⁺) ₂ {(Fe ^{II} Cl ₂) ₃ (HATA)] ²⁻ ·3C ₆ H ₄ Cl ₂	3	-2
12	{(K ⁺)(crypt)} ₂ {(Fe ^{II} Cl ₂) ₂ (HATNA)] ²⁻ ·3C ₆ H ₄ Cl ₂	2	-2
Co(II)			
13	(CV ⁺) ₂ {(Co ^{II} Cl ₂) ₃ (HATA)] ²⁻ ·4C ₆ H ₄ Cl ₂	3	-2
14	{(K ⁺)(crypt)} ₂ {(Co ^{II} I ₂) ₃ (HATA)] ²⁻ ·3C ₆ H ₄ Cl ₂	3	-2
<i>Дианионные координационные комплексы HATNA(CN)₆ с лантаноидами (Gd, Tb, Dy)</i>			
15	{(K ⁺)(crypt)} ₂ [{Gd ^{III} (tmhd) ₃ }] ₃ (HATNA(CN) ₆)] ²⁻ ·3C ₆ H ₅ CH ₃	Gd ^{III} (3)	-2
16	{(K ⁺)(crypt)} ₂ [{Tb ^{III} (tmhd) ₃ }] ₃ (HATNA(CN) ₆)] ²⁻ ·3C ₆ H ₅ CH ₃	Tb ^{III} (3)	-2

17	$\{(K^+)(crypt)\}_2\{Dy^{III}(tmhd)_3\}_3(HATNA(CN)_6)^{2-} \cdot 3C_6H_5CH_3$	Dy^{III} (3)	-2
<i>Анион-радикальные координационные комплексы HATNA и HATA</i>			
Co(II)			
18	$\{(K^+)(crypt)\}\{(Co^{II}I_2)_2(HATNA)\}^{\bullet-} \cdot 3C_6H_4Cl_2$	2	-1
19	$\{(K^+)(crypt)\}\{(Co^{II}I_2)_2(HATA)\}^{\bullet-} \cdot C_6H_4Cl_2$	2	-1
20	$\{(K^+)(crypt)\}\{(Co^{II}Cl_2)_3(HATNA)\}^{\bullet-}$	3	-1
Fe(II)			
21	$\{(K^+)(crypt)\}\{(Fe^{II}I_2)_2(HATNA)\}^{\bullet-} \cdot 3C_6H_4Cl_2$	2	-1
22	$\{(K^+)(crypt)\}\{(Fe^{II}Cl_2)_3(HATNA)\}^{\bullet-} \cdot C_6H_{14}$	3	-1
<i>Трианион-радикальные координационные комплексы HATNA</i>			
23	$\{(K^+)(crypt)\}_3\{(Mn^{II}I_2)_3(HATNA)\}^{3-} \cdot 5C_6H_4Cl_2$	Mn^{II} (3)	-3
24	$\{(K^+)(crypt)\}_3\{(Co^{II}I_2)_3(HATNA)\}^{3-} \cdot 3C_6H_4Cl_2 \cdot 3C_6H_{14}$	Co^{II} (3)	-3
<i>Трианион-радикальные координационные комплексы HATNA(CN)₆</i>			
Fe(II)			
25	$(CV^+)_3\{(Fe^{II}Cl_2)_3(HAT(CN)_6)\}^{3-} \cdot 0.5CVCl \cdot 2.5C_6H_4Cl_2$	3	-3
26	$\{(K^+)(crypt)\}_3\{(Fe^{II}I_2)_3(HATNA(CN)_6)\}^{3-} \cdot 2C_6H_4Cl_2$	3	-3
Co(II)			
27	$(CV^+)_3\{(Co^{II}Cl_2)_3(HAT(CN)_6)\}^{3-} \cdot 0.5CVCl \cdot 2.5C_6H_4Cl_2$	3	-3
28	$\{(K^+)(crypt)\}_3\{(Co^{II}I_2)_3(HATNA(CN)_6)\}^{3-} \cdot 2C_6H_4Cl_2$	3	-3

Далее обсуждение результатов проделанной работы будет приведено в следующем порядке:

- 1) Сначала будут рассмотрены разные подходы к восстановлению гексаазатрифениленгексакарбонитрила (HAT(CN)₆) без координации металлов.
- 2) Далее речь пойдет о координационных комплексах производных HAT с различными парамагнитными металлами, в которых лиганд находится в диамагнитном синглетном состоянии.
- 3) Затем будут рассмотрены координационные комплексы производных HAT с различными парамагнитными металлами, в которых лиганд находится в анион-радикальном состоянии – моноанионном или трианионном.

3.2. Исследование солей на основе анион-радикала $\text{НАТ}(\text{CN})_6$

В данной работе были опробованы различные методы восстановления $\text{НАТ}(\text{CN})_6$ без координации металлов и получены четыре анион-радикальные соли **1–4** [142]. Соединение $\{\text{криптан}(\text{Na}^+)\}(\text{НАТ}(\text{CN})_6)^{\cdot-} \cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ (**1**) было получено путем восстановления $\text{НАТ}(\text{CN})_6$ анион-радикальной солью фуллерена $\{\text{криптан}(\text{Na}^+)\}(\text{C}_{60})^{\cdot-}$. Соединение $\{\text{криптан}(\text{K}^+)\}(\text{НАТ}(\text{CN})_6)^{\cdot-}$ (**2**) получено с использованием в качестве восстановителя графита, интеркалированного калием, в присутствии криптана [2.2.2]. Соединения $(\text{CV}^+)(\text{НАТ}(\text{CN})_6)^{\cdot-}$ (**3**) и $(\text{CV}^+)(\text{НАТ}(\text{CN})_6)^{\cdot-} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ (**4**) получены путем восстановления НАТ -лиганда порошковыми диспрозием и эрбием в присутствии красителя кристаллического фиолетового. Кристаллические структуры анионных солей **3** и **4** аналогичны. При этом кристаллические структуры анионных солей **1**, **2** и **3** существенно отличаются, что сказывается на различиях в магнитных свойствах этих соединений.

3.2.1. Кристаллическая структура и оптические спектры

Кристаллическая ячейка соединения $\{\text{криптан}(\text{Na}^+)\}(\text{НАТ}(\text{CN})_6)^{\cdot-} \cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ (**1**) содержит по четыре независимых аниона $(\text{НАТ}(\text{CN})_6)^{\cdot-}$ и катиона криптан (Na^+) и две молекулы разупорядоченного растворителя $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$. Анион-радикалы $(\text{НАТ}(\text{CN})_6)^{\cdot-}$ образуют две кристаллографически независимые, но почти идентичные, π -упорядоченные стопки с различной степенью димеризации (рис. 38а). Димеры с наиболее короткими контактами устроены таким образом, что молекулы $\text{НАТ}(\text{CN})_6$ в них повернуты на 180° друг относительно друга, и их плоскости параллельны. Расстояние между плоскостями составляет 3.157 \AA . Длины межмолекулярных контактов находятся в диапазоне от 3.102 до 3.252 \AA . На рисунке 38б видно, что атомы углерода и азота соседних молекул находятся друг над другом, что ведет к значительной степени перекрытия орбиталей. На рисунке 38б также обозначены пары 1 и 2 со значительно более слабыми взаимодействиями между анион-радикалами $(\text{НАТ}(\text{CN})_6)^{\cdot-}$. В данном случае нет атомов, которые располагались бы в соседних молекулах прямо друг над другом. Расстояния между плоскостями в парах 1 и 2 составляют, соответственно, 3.152 и 3.250 \AA . Вторая независимая стопка молекул $\text{НАТ}(\text{CN})_6$ устроена по такому же принципу с аналогичным попарным чередованием с разной степенью димеризации.

Расчеты с использованием расширенного метода Хюккеля [143], проведенные для кристаллической структуры соединения **1**, подтверждают наличие π -димеров. Величина

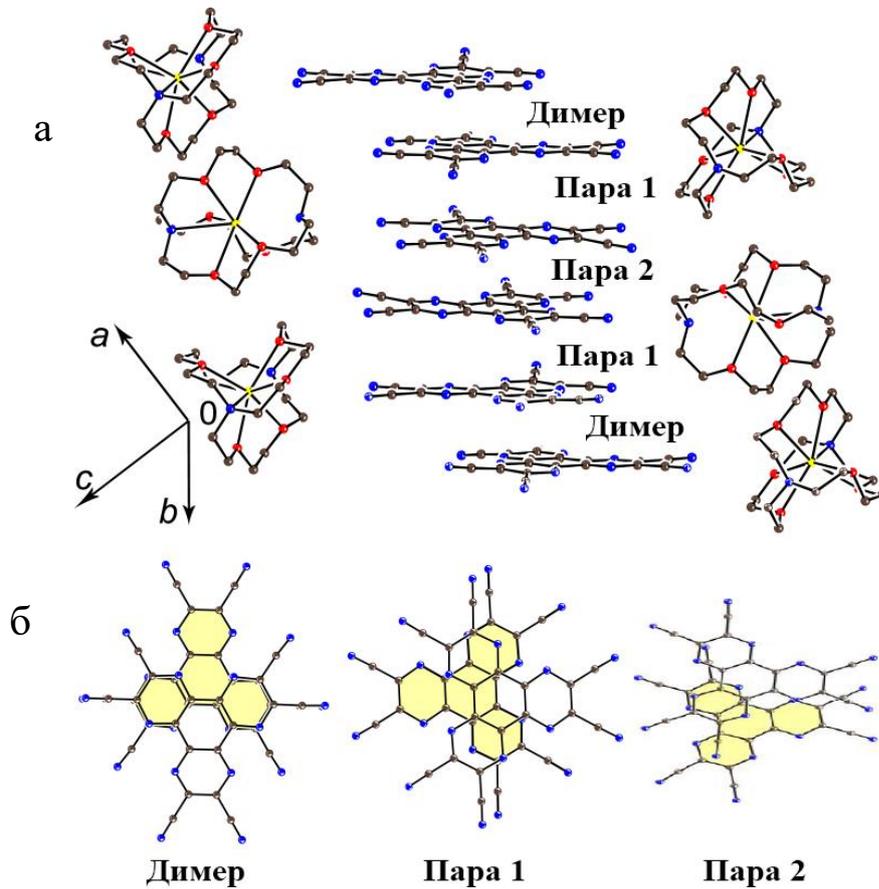


Рисунок 38. (а) Вид на цепочки из пар анион-радикалов $(\text{HAT}(\text{CN})_6)^{\bullet-}$ в соединении **1** и их окружение из катионов криптанда (Na^+). (б) Перекрывание молекул $\text{HAT}(\text{CN})_6$ в димерах и парах 1 и 2.

интеграла переноса в димерах из двух независимых стопок равняется 111.6 и 112.5 мэВ. При этом в парах 1 и 2 она составляет всего 3.5–3.6 мэВ, указывая на значительно более слабые π - π -взаимодействия в таких димерах.

В кристаллической ячейке соли $\{\text{криптанд}(\text{K}^+)\}(\text{HAT}(\text{CN})_6)^{\bullet-}$ (**2**) есть только один независимый анион $(\text{HAT}(\text{CN})_6)^{\bullet-}$ и катион криптанд (K^+). В данном случае также формируются димеры из молекул $\text{HAT}(\text{CN})_6$ с межплоскостным расстоянием 3.112 Å и множеством Ван-дер-Ваальсовых контактов с расстояниями 3.088–3.201 Å (рис. 39). Межплоскостные расстояния между димерами равны 3.319 Å, и здесь образуется всего шесть коротких контактов с расстояниями 3.249–3.340 Å. Таким образом, в соединении **2** димеры анион-радикалов $(\text{HAT}(\text{CN})_6)^{\bullet-}$ фактически изолированы. При этом катионы криптанда также изолируют друг от друга соседние стопки молекул $\text{HAT}(\text{CN})_6$.

Расчеты с использованием расширенного метода Хюккеля показали, что в соединении **2** величина расщепления НСМО составляет 45 мэВ, а интеграл переноса внутри димера равен 38.8 мэВ, что почти в 3 раза меньше, чем в соединении **1**. Интеграл переноса между молекулами $\text{HAT}(\text{CN})_6$ соседних димеров близок к нулю, указывая на то, что димеры в данном случае изолированы друг от друга.

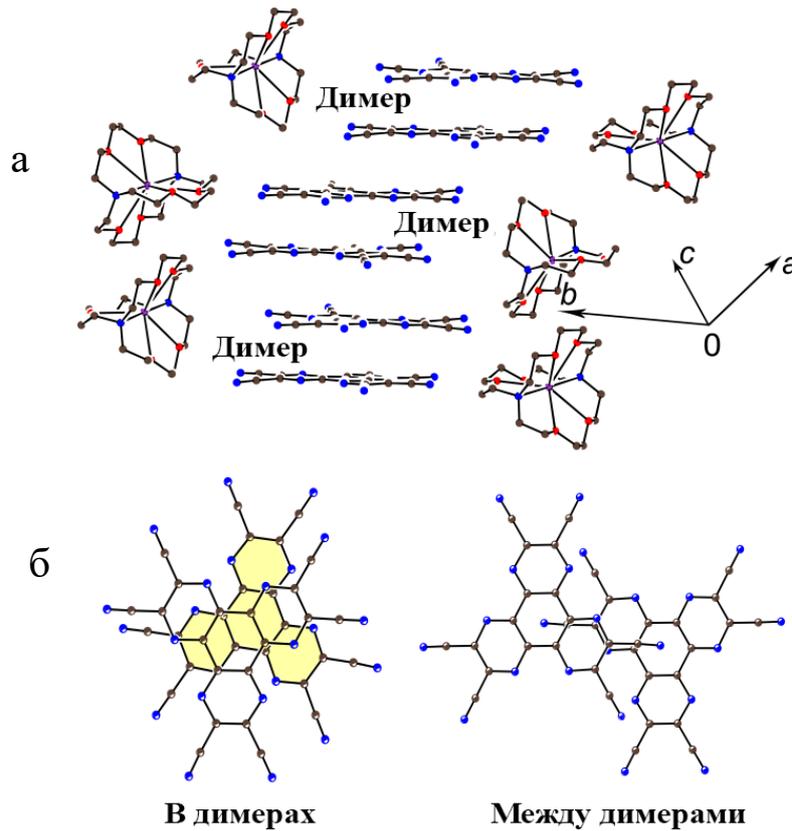


Рисунок 39. (а) Вид на цепочки из пар анион-радикалов $(\text{HAT}(\text{CN})_6)^{\bullet-}$ в соединении **2** и их окружение из катионов криптана (K^+). (б) Перекрывание молекул $\text{HAT}(\text{CN})_6$ в димерах и между димерами.

Кристаллические структуры соединений $(\text{CV}^+)(\text{HAT}(\text{CN})_6)^{\bullet-}$ (**3**) и $(\text{CV}^+)(\text{HAT}(\text{CN})_6)^{\bullet-} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ (**4**) представляют собой стопки из чередующихся анионов $(\text{HAT}(\text{CN})_6)^{\bullet-}$ и катионов CV^+ (рис. 40а). Кристаллографические оси C_3 -симметрии обоих ионов совпадают (рис. 40б). Поскольку, катионы красителя кристаллического фиолетового не плоские, множество коротких контактов (с расстояниями 3.215–3.382 Å) между ними и анионами $(\text{HAT}(\text{CN})_6)^{\bullet-}$ также искажает плоское строение молекулы НАТ-лиганда. Она становится пропеллероподобной с диэдральными углами в диапазоне 15.61–19.32°.

Анализ ИК-спектров полученных соединений (Приложение Б) показывает, что полоса, соответствующая CN-колебаниям в спектре исходного лиганда $\text{HAT}(\text{CN})_6$ (2242 cm^{-1}), смещается в сторону меньших волновых чисел на 31–50 cm^{-1} в спектрах солей **1–4**, указывая на

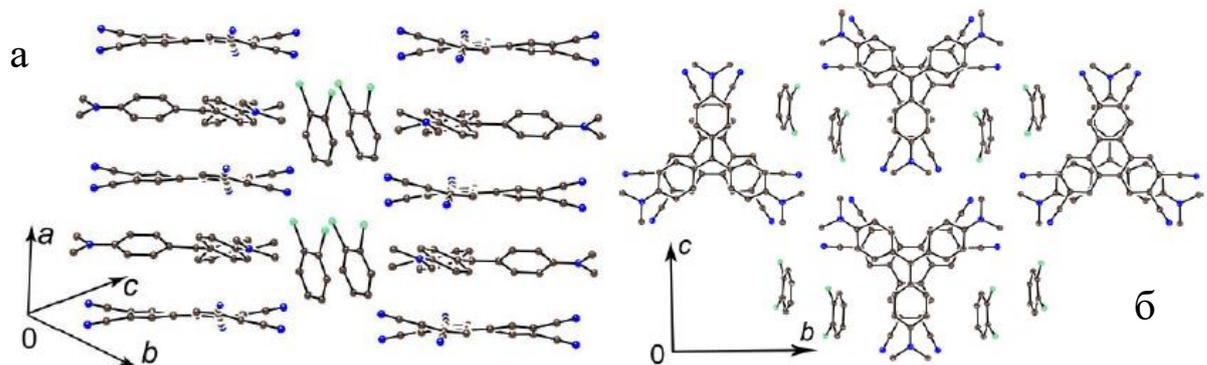


Рисунок 40. Кристаллическая структура соединения **4**: (а) вид на цепочки чередующихся катионов CV^+ и анионов $(\text{HAT}(\text{CN})_6)^{\bullet-}$; (б) вид на цепочки вдоль оси a .

удлинение связей $C\equiv N$, которое подтверждается данными рентгеноструктурного анализа (увеличение длины связи составляет от 0.04 до 0.10 Å). Аналогичное смещение полосы CN-группы было также обнаружено ранее для соли $(TVA^+)\{HAT(CN)_6\}^{\bullet-}$ [73].

Поскольку катионы криптанов щелочных металлов не поглощают в видимом и ближнем ИК диапазонах, электронные спектры соединений **1** и **2** позволяют охарактеризовать оптические свойства анион-радикала $(HAT(CN)_6)^{\bullet-}$. По сравнению со спектром исходного лиганда появляются новые полосы при 308 и 428 нм, а также расщепленные полосы при 694 и 758 нм (рис. 41). Появление новых полос поглощения в видимом диапазоне может быть связано с частичным заселением НСМО и появлением связанных с этим новых электронных переходов.

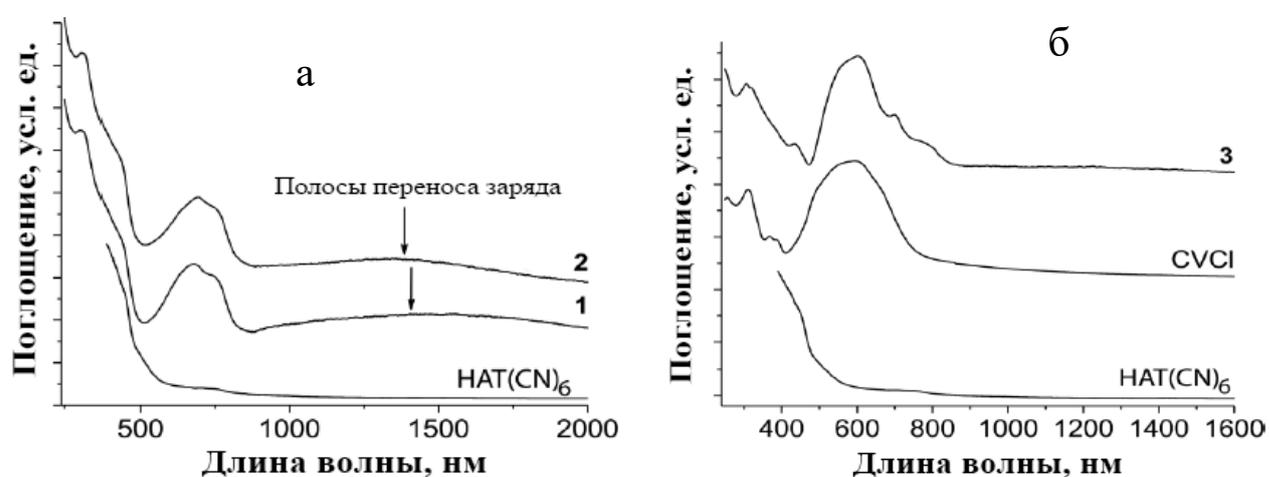


Рисунок 41. Спектры чистого $HAT(CN)_6$ и: (а) солей **1** и **2** с катионами криптанда(M^+) и (б) соли **3** с катионом CV^+ . Спектры сняты на таблетках KBr, приготовленных в анаэробных условиях.

Аналогичные полосы поглощения в видимом диапазоне были ранее обнаружены и для спектра анион-радикала $(HAT(CN)_6)^{\bullet-}$ в растворе [73,121]. Кроме того, в спектрах соединений **1** и **2** есть широкая интенсивная полоса с максимумом приблизительно при 1450 нм. Появление этой полосы говорит о наличии эффективных π - π -взаимодействий и возможности межмолекулярного переноса заряда между анион-радикалами $(HAT(CN)_6)^{\bullet-}$ в димерах при поглощении кванта света.

Соединения **3** и **4** содержат катион красителя кристаллического фиолетового CV^+ , который демонстрирует интенсивное поглощение при 590 нм и более слабые полосы при 310, 368 и 388 нм. Интенсивная полоса сохраняется в спектрах солей **3** и **4**, но максимум сдвинут в синюю область на 11–13 нм. Одной из причин этого сдвига может быть уплощение катиона CV^+ , наблюдаемое в плотноупакованных стопках в кристаллических структурах **3** и **4**. Полосы поглощения, связанные с анион-радикалами $(HAT(CN)_6)^{\bullet-}$ также проявляются, но только в качестве плечей (при 700 и 766–770 нм) интенсивной полосы CV^+ . Широкие полосы переноса заряда в области ближнего ИК отсутствуют в связи с изоляцией анион-радикалов $(HAT(CN)_6)^{\bullet-}$ друг от друга.

3.2.2. Магнитные свойства

Соли **1–4** в виде поликристаллических образцов были исследованы методами СКВИД-магнитометрии и ЭПР-спектроскопии (соединение **3** исследовано только методом СКВИД-магнитометрии).

Величина $\chi_M T$ для соли {криптант(Na^+)}($\text{НАТ}(\text{CN})_6$) $^{+}$ $\cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ (**1**) составляет 0.216 эме·К/моль при 300 К, что существенно меньше теоретического значения для одного независимого спина $S = 1/2$ (0.374 эме·К/моль) (рис. 42а). Ниже 300 К величина $\chi_M T$ снижается, что объясняется антиферромагнитным обменом между анион-радикалами. Температура Вейсса, в частности, сильно отрицательная и составляет -84 К (рис. 42б). Для аппроксимации температурной зависимости молярной магнитной восприимчивости была использована модель для одномерного антиферромагнитного обменного взаимодействия спинов [144–147]. Для определения величины обмена в антиферромагнитных цепочках Гейзенберга из спинов $S = 1/2$ использовался спиновый гамильтониан, описанный Боннером и Фишером [145]:

$$H = -2J \sum_n (S_z^i S_z^{i+1} + S_x^i S_x^{i+1} + S_y^i S_y^{i+1})$$

Для этого гамильтониана Холл вместе с коллегами [146,147] определил численную функцию для аппроксимации экспериментальных данных по магнитной восприимчивости:

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

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

Данный подход позволил получить усредненную величину обмена $J/k_B = -80$ К в стопках соли **1**, которая хорошо описывает магнитное поведение системы в диапазоне 80–300 К (рис. 42а).

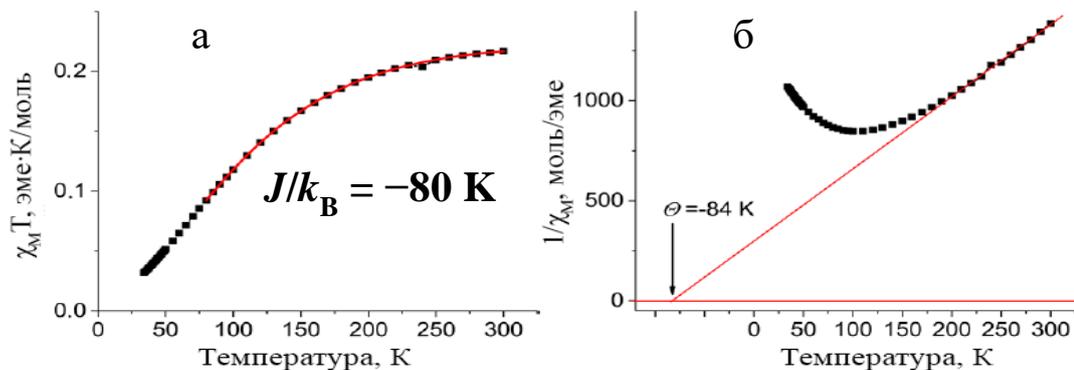


Рисунок 42. (а) Температурная зависимость величины $\chi_M T$ для соли **1** (черные квадраты) и аппроксимация данных по модели для одномерного антиферромагнитного взаимодействия спинов (красная кривая). (б) Температурная зависимость обратной молярной магнитной восприимчивости для соединения **1** и аппроксимация линейной части законом Кюри-Вейсса.

Согласно данным ЭПР-спектроскопии для соли {криптанд(K^+)}(НАТ(CN) $_6$) $^{*-}$ (2) интенсивность сигнала выше 150 К растет – сигнал уширяется при сохранении его Лоренцевой формы и g -фактора. Вероятно, это связано с переходом диамагнитных димеров со спаренными спинами анион-радикалов (НАТ(CN) $_6$) $^{*-}$ в возбужденное триплетное состояние. Зависимость натурального логарифма интегральной интенсивности, помноженной на температуру, от обратной температуры линейна в диапазоне 150–295 К, что позволяет оценить величину расщепления синглет-триплет, которое составляет 434 ± 7 К (рис. 43), это указывает на сильный антиферромагнитный обмен между спинами в димерах {(НАТ(CN) $_6$) $^{*-}$ } $_2$ в соединении 2. Это значение близко к величине, полученной из расчета расширенным методом Хюккеля (522 К).

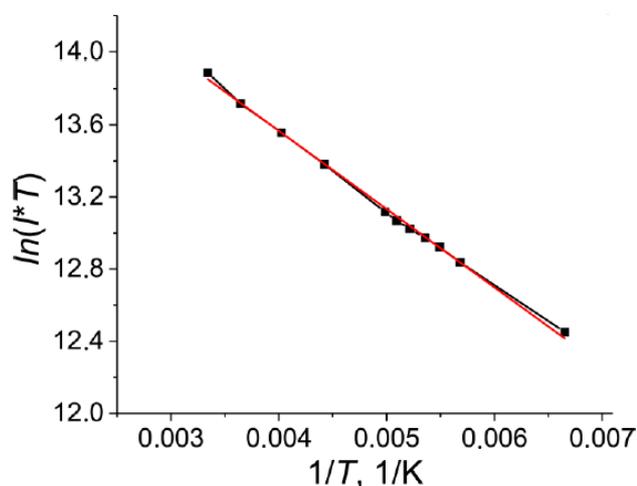


Рисунок 43. Зависимость натурального логарифма интегральной интенсивности, помноженной на температуру, от обратной температуры для соединения 2, позволяющая оценить энергию расщепления синглет-триплет в димерах {(НАТ(CN) $_6$) $^{*-}$ } $_2$ (красная прямая – линейная аппроксимация экспериментальных данных).

Величина $\chi_M T$ для соли (CV $^+$)(НАТ(CN) $_6$) $^{*-}$ ·2C $_6$ H $_4$ Cl $_2$ (4) составляет 0.384 эме·К/моль при 300 К, что близко к теоретическому значению для одного независимого спина $S = 1/2$ (0.374 эме·К/моль) (рис. 44а). Поскольку катион CV $^+$ диамагнитный, анион-радикал (НАТ(CN) $_6$) $^{*-}$ – это единственный парамагнитный компонент в системе. Температурная зависимость обратной

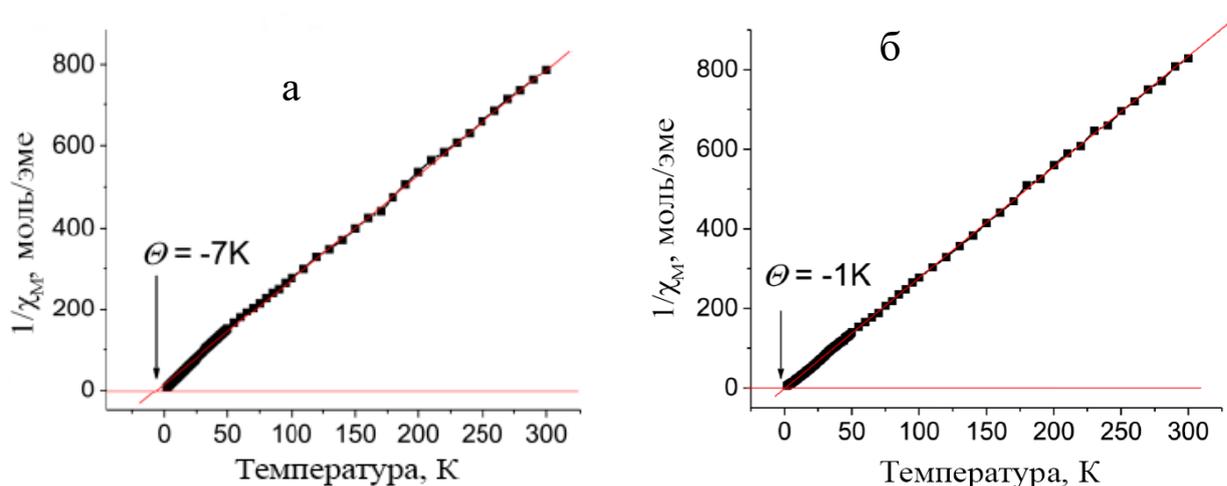


Рисунок 44. Температурная зависимость обратной молярной магнитной восприимчивости для соединений 4 (а) и 3 (б).

молярной магнитной восприимчивости линейна во всем исследуемом температурном диапазоне, что позволяет определить температуру Вейсса – она равна -7 К. Таким образом, антиферромагнитное обменное взаимодействие в соединении **4** намного слабее, чем в **1**, поскольку в данном случае анион-радикалы разделены друг от друга диамагнитными катионами, а расстояния между центрами молекул соседних стопок составляет 13 Å. Соль **3** имеет магнитное поведение, аналогичное соединению **1** с температурой Вейсса -1 К (рис. 44б).

3.3. Исследование нейтральных координационных комплексов на основе НАТНА

Одной из задач в данной работе было исследование координирующей способности НАТ-лигандов в условиях восстановления и без них. Обнаружено, что НАТНА без восстановления образует мооядерные комплексы, вне зависимости от количества добавляемого в реакцию металлосодержащего компонента. Так, с диэтилдитиокарбаматом марганца(II) образуется комплекс $[\{\text{Mn}(\text{dedtc})_2\}(\text{НАТНА})]^0$ (**5**) с большой длиной связи Mn-N: $2.392(4)$ Å (рис. 45а) [148]. Аналогично, с иодидом кобальта(II) образуется мооядерный комплекс $[(\text{CoI}_2)\{\text{НАТНА}\}]^0$ (**6**) с длиной связи Co-N: $2.053(6)$ Å (рис. 45б) [149].

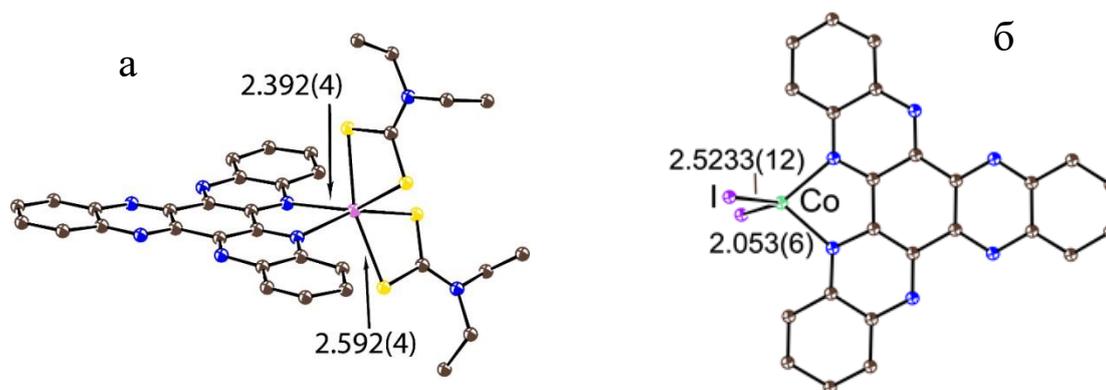


Рисунок 45. Молекулярная структура комплексов $[\{\text{Mn}(\text{dedtc})_2\}(\text{НАТНА})]^0$ (**5**) (а) и $[(\text{CoI}_2)(\text{НАТНА})]^0$ (**6**) (б).

В отличие от трехъядерных комплексов производных НАТ, где галогениды или другие солиганды, расположенные на ионах металла, не дают молекулам НАТ-лигандов подойти близко друг к другу, в соединениях **5** и **6** реализуется стопочная упаковка с большим числом коротких контактов. Межплоскостные расстояния между молекулами НАТНА составляют 3.29 – 3.42 Å в комплексе **5** и 3.332 – 3.479 Å в комплексе **6**. Величина χ_{MT} для комплекса **6** при 300 К равна 2.82 эме·К/моль, что значительно больше теоретического значения для независимого спина $S = 3/2$, что может быть связано с высокой анизотропией ионов кобальта

(рис. 46а). Действительно, ЭПР-спектр соединения представляет собой анизотропный сигнал с параметрами g -фактора: $g_x = 2.082$, $g_y = 2.123$ и $g_z = 3.236$ (рис. 46б). Аппроксимация температурной зависимости величины $\chi_M T$ для комплекса **6** в программе PH1 [139] с такими параметрами g -фактора позволяет определить величину межмолекулярного магнитного обмена между ионами Co(II) соседних молекулярных комплексов, которая равна -1.3 см^{-1} . Такая большая величина J_{inter} непосредственно связана с плотной стопочной упаковкой соединения **6**.

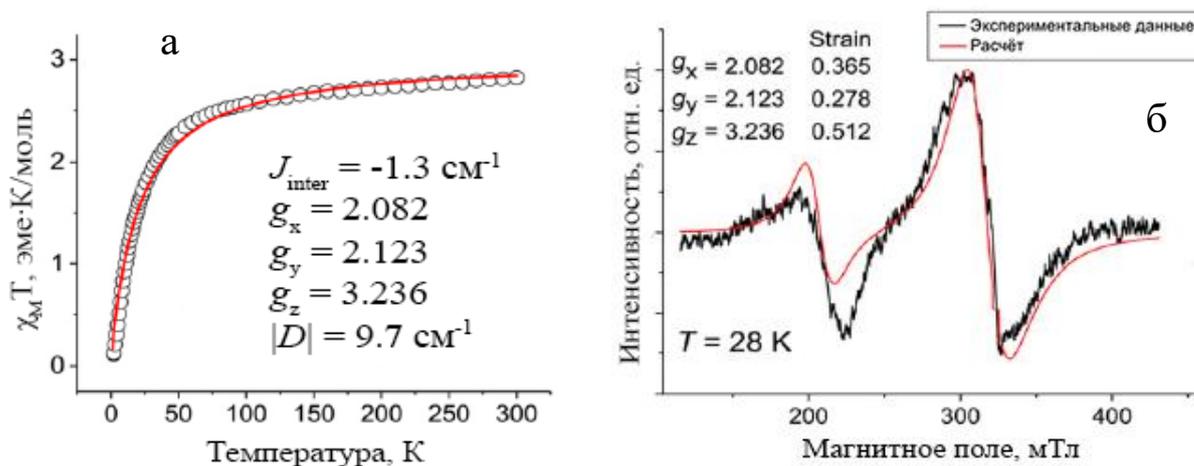


Рисунок 46. (а) Температурная зависимость величины $\chi_M T$ для комплекса **6** и аппроксимация данных в программе PH1 (красная кривая); (б) ЭПР-спектр комплекса **6** и аппроксимация данных в программе PH1 (красная кривая).

3.4. Исследование дианионных координационных комплексов на основе НАТНА и НАТА с Mn(II) , Fe(II) и Co(II)

Соединения $\{\text{криптанд}(\text{K}^+)\}_2\{\{\text{Mn}^{\text{II}}(\text{dedtc})_2\}_3(\text{НАТНА})\}^{2-}$ (7), $\{\text{криптанд}(\text{K}^+)\}_2\{\{\text{Mn}^{\text{II}}(\text{асас})_2\}_3(\text{НАТНА})\}^{2-}$ (8) и $(\text{CV}^+)_2\{\{\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cl}_2\}_3(\text{НАТА})\}^{2-}$ (9) являются первыми известными соединениями производных НАТ с марганцем(II) [148]. Соединение $(\text{CV}^+)_2\{\{\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2\}_3(\text{НАТНА})\}^{2-}$ (10), в свою очередь, является первым известным дианионным координационным комплексом на основе НАТ-лигандов [150]. Для его получения была разработана новая методика синтеза, основанная на использовании красителя кристаллического фиолетового CVCl одновременно как источника хлорид-ионов и как противокатиона. Более подробно данная методика описана в разделе «2.3.2 Синтез солей и координационных комплексов». Таким же способом было получено аналогичное соединение $(\text{CV}^+)_2\{\{\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2\}_3(\text{НАТА})\}^{2-}$ (11) на основе НАТА [151]. Ранее координационные комплексы этого лиганда с металлами не были известны. Особенностью соединения $\{\text{криптанд}(\text{K}^+)\}_2\{\{\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2\}_2(\text{НАТНА})\}^{2-}$ (12) является то, что в данном случае центральный

лиганд координирует два иона металла, а не три [149]. Также были получены дианионные комплексы НАТА с кобальтом(II) с разными галогенами на ионах металла и разными противокатионами: $(CV^+)_2\{(Co^{II}Cl_2)_3(НАТА)\}^{2-}$ (**13**) и $\{криптан(К^+)\}_2\{(Co^{II}I_2)_3(НАТА)\}^{2-}$ (**14**) [149].

3.4.1. Кристаллическая структура и оптические спектры

Соединения **7–9** являются трехъядерными комплексами с длинами связей Mn-N: 2.252(3) Å (**7**), 2.287(4) Å (**8**) и 2.160(4) Å (**9**) (рис. 47). Таким образом, связи Mn-N в данном случае значительно короче, чем в нейтральном комплексе **5** (2.392 Å), что объясняется большей нуклеофильностью дианиона $НАТНА^{2-}$ по сравнению с нейтральным лигандом. Кристаллическая структура соединений **7–9** представляет собой стопки из чередующихся катионов и анионов. Соответственно, анионные молекулярные комплексы изолированы в стопках. При этом расстояния между ионами марганца из соседних стопок также очень большие – за исключением соединения **7**, где они расположены практически друг напротив друга и расстояние $Mn^{II}\cdots Mn^{II}$ составляет 8.94 Å.

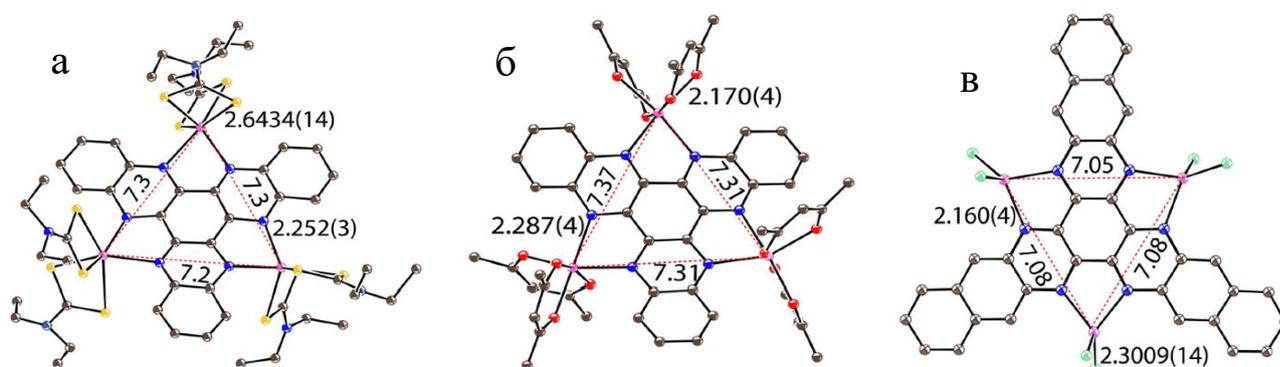


Рисунок 47. Молекулярная структура комплексов $[\{Mn^{II}(dedtc)_2\}_3(НАТНА)]^{2-}$ (**7**) (а), $[\{Mn^{II}(асас)_2\}_3(НАТНА)]^{2-}$ (**8**) (б) и $\{(Mn^{II}Cl_2)_3(НАТА)\}^{2-}$ (**9**) (в).

Оптические спектры соединений **7–9** представлены на рисунке 48. Образование дианионов $НАТНА^{2-}$ и $НАТА^{2-}$ сопровождается появлением новых полос поглощения в области ближнего ИК: при 1020 и 1200 нм в комплексе **7**; слабая и широкая полоса при 1145 нм в комплексе **8**; при 998 и 1140 нм в комплексе **9**. Это связано с заселением НСМО, которая становится новой ВЗМО, и появлением новых электронных переходов на высележащие свободные молекулярные орбитали. Все эти полосы относятся именно к лиганду, поскольку используемые в данном случае металлсодержащие фрагменты имеют слабое поглощение в видимой и УФ-области. Кроме того, из-за отсутствия π - π -взаимодействий здесь нет полос переноса заряда в ближней ИК области.

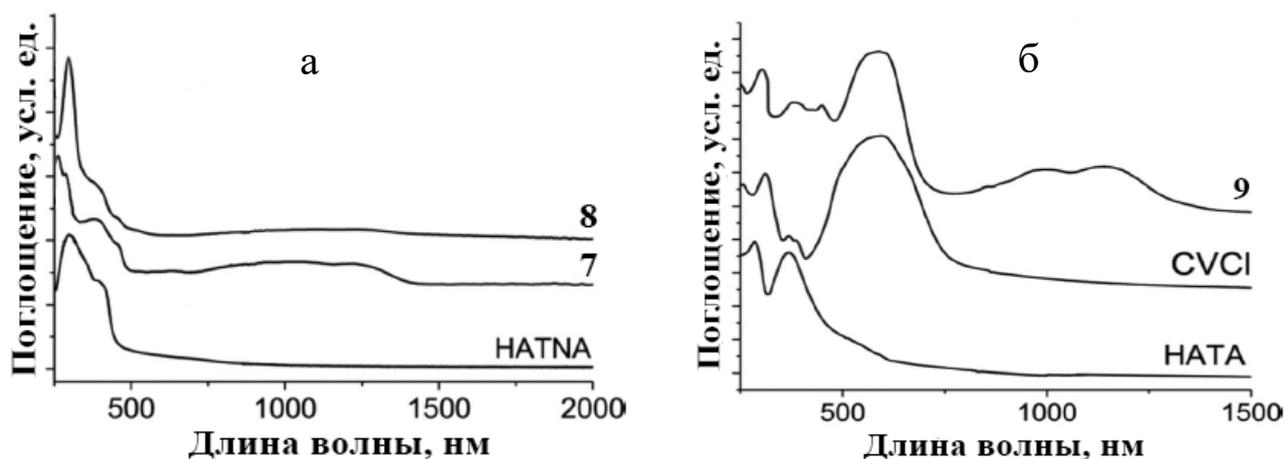


Рисунок 48. (а) Спектры чистого НАТНА и соединений **7** и **8**; (б) Спектры чистых НАТА и CVCl и соединения **9**. Спектры сняты на таблетках KBr, приготовленных в анаэробных условиях.

Кристаллическая структура соединения $(CV^+)_2\{(Fe^{II}Cl_2)_3(НАТНА)\}^{2-}$ (**10**) представляет собой стопки, в которых два катиона CV^+ чередуются с одним трехъядерным молекулярным комплексом $\{(Fe^{II}Cl_2)_3(НАТНА)\}$, что говорит о его дианионном состоянии (рис. 49а). Ионы плотно упакованы в стопках с большим числом коротких контактов как между катионами и анионными комплексами, так и между соседними катионами. Дианионы $\{(Fe^{II}Cl_2)_3(НАТНА)\}^{2-}$ из соседних стопок расположены далеко друг от друга – их соединяют лишь два контакта $C \cdots C$ с расстоянием приблизительно 3.70 Å. Ионы железа(II) находятся в искаженном тетраэдрическом окружении и образуют в молекулярном комплексе почти идеальный равносторонний треугольник с расстоянием Fe-Fe около 7.0 Å. Длины связей Fe-N составляют 2.05(2)–2.14(2) Å (рис. 49б), что существенно короче, чем в полученном ранее трехъядерном нейтральном комплексе $[НАТ\{Fe_3Cl_5(CH_3OH)_4(H_2O)\}]Cl$ [122] с длинами связей Fe-N(НАТ) 2.210(4)–2.267(5) Å, а также чем в дианионных соединениях с марганцем (**7–9**).

Кристаллическая упаковка соединения $(CV^+)_2\{(Fe^{II}Cl_2)_3(НАТА)\}^{2-}$ (**11**) аналогична структуре соединения **10** – с тем исключением, что из-за большого размера молекул НАТА их внешние фенильные заместители внедряются в соседние стопки, оказываясь ровно между двумя катионами CV^+ . Средняя длина связи Fe-N равна 2.106(4) Å (рис. 49в). Ионы железа(II) также образуют равносторонний треугольник со стороной 7.013 Å.

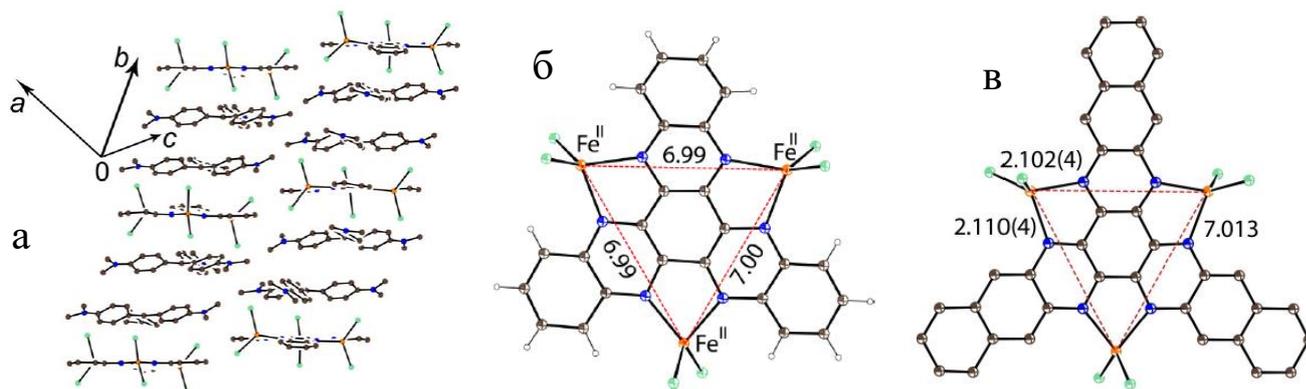


Рисунок 49. (а) Кристаллическая упаковка соединения **10** (без молекул растворителя); (б) Молекулярная структура комплекса $\{(Fe^{II}Cl_2)_3(НАТНА)\}^{2-}$ (**10**); (в) Молекулярная структура комплекса $\{(Fe^{II}Cl_2)_3(НАТА)\}^{2-}$ (**11**).

Оптические спектры соединений **10** и **11** практически идентичны. Полосы поглощения чистого НАТНА с максимумом при 300 нм и плечом при 390 нм сохраняются в спектре комплекса **10**, соответственно, при 312 и 377 нм (рис. 50а). Также характерная интенсивная полоса поглощения красителя CVCl (592 нм) наблюдается при 595 нм. Кроме того, в спектре соединения **10** появляются новые полосы поглощения в области ближнего ИК при 1027 и 1198 нм, происхождение которых было исследовано с использованием метода DFT (теория функционала плотности). Так, теоретические расчеты были проведены для чистого нейтрального НАТНА, дианиона НАТНА²⁻, моноядерного $\{(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2)(\text{НАТНА})\}^{2-}$ и трехядерного $\{(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2)_3(\text{НАТНА})\}^{2-}$ комплексов. Молекула НАТНА обладает D_{3h} симметрией, для которой возможно двойное вырождение орбиталей, однако, из трех орбиталей ВЗМО, ВЗМО–1 и ВЗМО–2, расположенных преимущественно на неподеленных парах атомов азота, только ВЗМО (e') является вырожденной. При этом НСМО не вырождена и находится выше по энергии на 2.1 эВ, но электронный переход между ними запрещен по симметрии. Самым длинноволновым переходом при 475 нм является переход ВЗМО–2 (e'') \rightarrow НСМО (a_2''). Наиболее интенсивный переход при 340 нм связан с переходом ВЗМО–7,8 (e'') \rightarrow НСМО+1,2 (e'').

При двухэлектронном восстановлении исходная невырожденная НСМО становится новой невырожденной ВЗМО, следовательно, основное состояние дианиона НАТНА²⁻ – синглет. Триплетное состояние находится выше по энергии на 0.2 эВ (2300 К). Показано, что 21% дополнительной электронной плотности в дианионе находится на атомах азота, повышая их заряд с –0.125 до –0.196. Длинноволновый переход при 1350 нм связан с переходом ВЗМО (a_2'') \rightarrow НСМО, НСМО+1 (e''). Следующий более интенсивный переход ВЗМО (a_2'') \rightarrow НСМО+3,4 (e'') соответствует полосе поглощения при 680 нм. Три орбитали неподеленных пар атомов азота ВЗМО–1,2,3 не участвуют в электронных переходах. Наиболее интенсивная полоса поглощения при 360 нм, немного сдвинутая относительно полосы при 340 нм для нейтрального НАТНА, обусловлена π - π -переходом ВЗМО–3,4 (e'') \rightarrow НСМО, НСМО+1 (e'').

С одним координированным фрагментом $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2$ получающийся комплекс обладает симметрией C_{2v} . Железо(II) находится в высокоспиновом состоянии. При координации трех фрагментов $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2$ симметрия комплекса немного отличается от ожидаемой D_{3h} . Это связано с проявлением эффекта Яна-Теллера второго порядка из-за наличия нескольких близко расположенных d-орбиталей одинаковой симметрии.

Суммарный отрицательный заряд на трех фрагментах $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2$ равен –1.513. Таким образом, за счет донорно-акцепторных взаимодействий большая часть электронной плотности с дианиона переходит на ионы железа. Примерно треть этого заряда (–0.517) переходит с атомов

азота. Согласно DFT расчетам несмотря на существенный перенос электронной плотности геометрия лиганда в координационном комплексе $\{(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2)_3(\text{HATNA})\}^{2-}$ лишь незначительно отличается от дианиона HATNA^{2-} без координации металлов.

Теоретические спектры дианиона HATNA^{2-} , мооядерного $\{(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2)(\text{HATNA})\}^{2-}$ и трехъядерного $\{(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2)_3(\text{HATNA})\}^{2-}$ комплексов были получены с использованием метода TDDFT (нестационарная теория функционала плотности) (рис. 50б). Все системы имеют длинноволновый переход при 1350 нм, обусловленный переходом между ВЗМО и НСМО в дианионе HATNA^{2-} . Увеличение числа координированных групп $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2$ уменьшает интенсивность этой полосы поглощения. Интенсивный переход при 680 нм в спектре HATNA^{2-} полностью исчезает в спектре комплекса $\{(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2)(\text{HATNA})\}^{2-}$, но появляются новые переходы при 630, 750, 865, 1,030 и 1240 нм. Они связаны с d-d-переходами и переходами между орбиталями металла и лиганда.

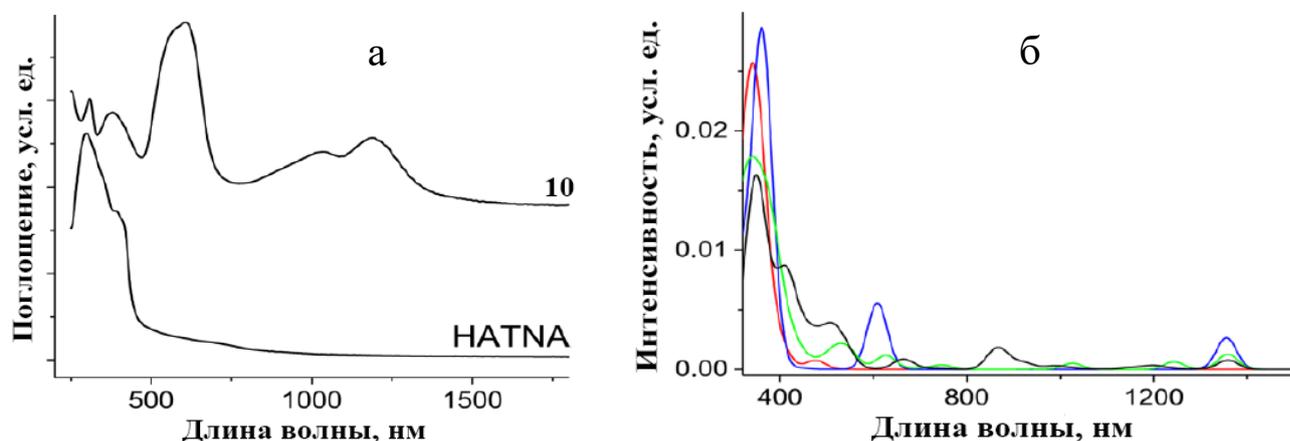


Рисунок 50. (а) Спектры чистого HATNA и соединения **10**; (б) Теоретические спектры чистых HATNA (красная кривая), дианиона HATNA^{2-} (синяя кривая), мооядерного $\{(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2)(\text{HATNA})\}^{2-}$ (зеленая кривая) и трехъядерного $\{(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2)_3(\text{HATNA})\}^{2-}$ комплексов (черная кривая).

Соединение $\{\text{криптан}(\text{K}^+)\}_2\{(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2)_2(\text{HATNA})\}^{2-}$ (**12**) является биядерным дианионным комплексом. Средняя длина связи Fe-N здесь несколько короче, чем в комплексах **10** и **11**: 2.080(1) Å (рис. 51а). Расстояние между ионами железа(II) в составе молекулярного комплекса – 6.94 Å.

В спектре соединения **12** полоса исходного HATNA сохраняется при 378 нм, а также появляется характерная для дианионного состояния лиганда широкая полоса в области ближнего ИК с максимумами при 840, 1164 и 1600 нм (рис. 51б).

Как и в других дианионных комплексах, содержащих катионы CV^+ , кристаллическая структура соединения $(\text{CV}^+)_2\{(\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_2)_3(\text{HATA})\}^{2-}$ (**13**) представляет собой стопки из дианионов $\{(\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_2)_3(\text{HATA})\}^{2-}$, чередующихся с двумя катионами CV^+ . Соседние стопки изолированы друг от друга молекулами растворителя. Молекула HATA в составе дианионного комплекса

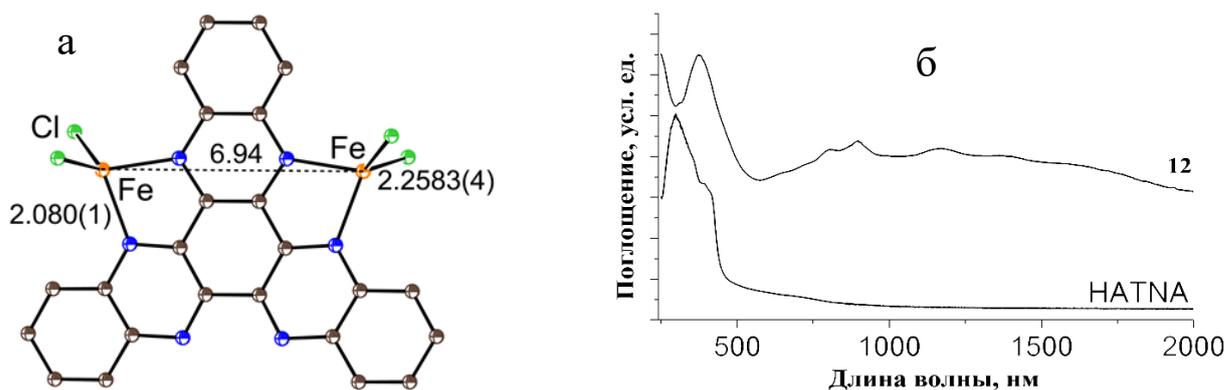


Рисунок 51. (а) Молекулярная структура комплекса $\{(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2)_2(\text{HATNA})\}^{2-}$ (**12**); (б) Спектры чистого HATNA и соединения **12**.

достаточно сильно искажена – один нафталиновый фрагмент повернут относительно остальной плоской части молекулы на двугранный угол 19.26° . Вероятно, это связано с множественными Ван-дер-Ваальсовыми взаимодействиями между молекулой HATA и неплоским катионом CV^+ . Средняя длина связи Co-N составляет $2.034(2)$ Å (рис. 52а).

Соединение $\{\text{криптан}(\text{K}^+)\}_2\{(\text{Co}^{\text{II}}\text{I}_2)_3(\text{HATA})\}^{2-}$ (**14**) имеет необычную слоистую структуру, которая, вероятнее всего, формируется за счет образования множества водородных связей ($3.04\text{--}3.18$ Å) между атомами водорода лиганда HATA и анионами иода фрагментов $\text{Co}^{\text{II}}\text{I}_2$ (рис. 52б). Слои из дианионов $\{(\text{Co}^{\text{II}}\text{I}_2)_3(\text{HATA})\}^{2-}$ чередуются со слоями из катионов криптана(K^+). Строение молекулы HATA в данном случае, в отличие от комплекса **13**, практически плоское. Средняя длина связи Co-N составляет $2.009(7)$ Å. Таким образом, видно, что длина связи металл-азот в комплексах **13** и **14** является наименьшей для серии Mn^{II} - Fe^{II} - Co^{II} .

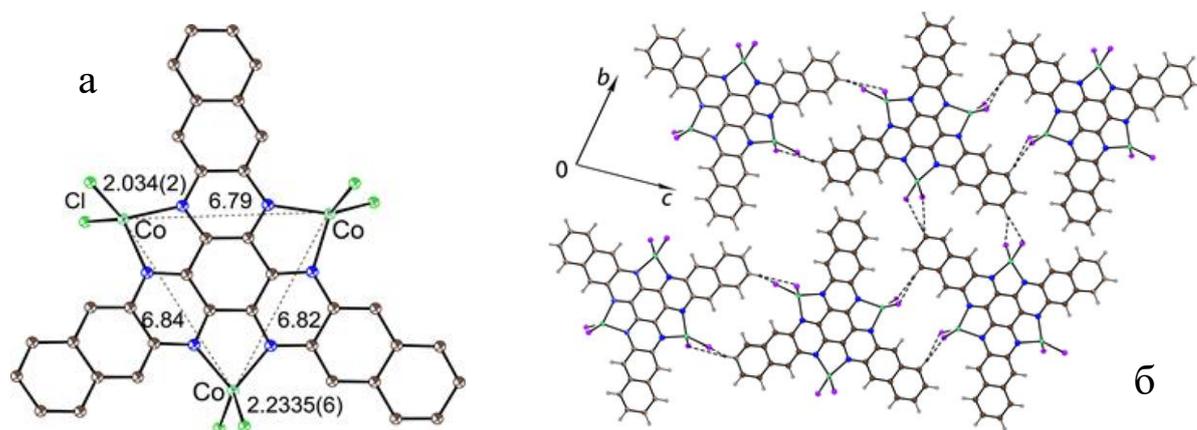


Рисунок 52. (а) Молекулярная структура комплекса $\{(\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_2)_3(\text{HATA})\}^{2-}$ (**13**); (б) Вид на слои из дианионов $\{(\text{Co}^{\text{II}}\text{I}_2)_3(\text{HATA})\}^{2-}$, соединенных водородными связями (изображены пунктирными линиями), в соединении **14**.

3.4.2. Магнитные свойства

По данным СКВИД-магнитометрии видно, что при 300 К величина χ_{MT} для комплексов {криптантд(K^+) $_2$ }[$Mn^{II}(dedtc)_2$] $_3$ (НАТНА)] $^{2-}$ (**7**) и $(CV^+)_2\{(Mn^{II}Cl_2)_3(НАТА)\}^{2-}$ (**9**) (12.05 и 11.45 эме·К/моль) немного меньше теоретического значения для трех независимых спинов марганца ($S = 5/2$) – 13.12 эме·К/моль (рис. 53). Для соединения **9** наблюдается падение величины χ_{MT} во всем исследуемом температурном диапазоне до минимального значения 1.2 эме·К/моль, что указывает на наличие антиферромагнитного обмена между спинами марганца(II). Такое же поведение характерно и для соединения **7**, однако в данном случае, после минимума 3.72 эме·К/моль при 7 К наблюдается рост величины χ_{MT} до 4 эме·К/моль. Это связано со слабым ферромагнитным межмолекулярным обменом между ионами Mn^{II} , реализуемое по принципу прямого обмена между дианионными молекулярными комплексами соседних стопок с расстоянием $Mn^{II}\cdots Mn^{II}$ 8.94 Å. Такая особенность является достаточно характерной для соединений, содержащих высокоспиновый марганец(II) [10]. Тем не менее, в соединении **9** подобный межмолекулярный обмен не проявляется, что, вероятно, объясняется намного большими расстояниями $Mn^{II}\cdots Mn^{II}$ между ионами марганца(II) соседних молекул. Аппроксимация температурной зависимости величины χ_{MT} позволяет получить хорошее совпадение теоретических и экспериментальных кривых с величинами обмена $J_{Mn-Mn} = -1.98$ cm^{-1} и $J_{inter} = +0.033$ cm^{-1} для комплекса **7** и $J_{Mn-Mn} = -2.7$ cm^{-1} для комплекса **9** (рис. 53). g -фактор в обоих случаях близок к 2, что характерно для изотропных ионов высокоспинового марганца(II). Различие в значении антиферромагнитного обмена металл-металл во многом определяется длиной связи металл-азот. В данном случае в соединении **9** она значительно короче – 2.160(4) Å против 2.252(3) Å. Так или иначе, в обоих комплексах обмен между спинами металла достаточно слабый, поскольку он реализуется через диамагнитный лиганд (сверхобменное взаимодействие).

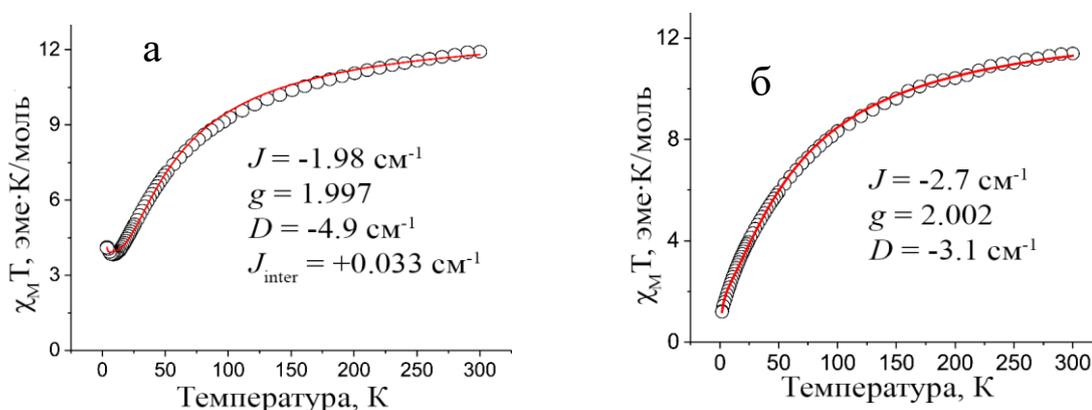


Рисунок 53. Температурная зависимость величины χ_{MT} для комплексов **7** (а) и **9** (б) и аппроксимация данных в программе PH1 (красные кривые).

Благодаря большему размеру π -системы НАТА является немного более сильным акцептором по сравнению с НАТНА. Согласно DFT-расчетам для чистых НАТНА и НАТА, их сродство к электрону равно, соответственно, 2.22 и 2.65 эВ. Кроме того, НАТА имеет близкие вакантные уровни с энергиями -3.89 (*a*) и -3.35 (*e*). Следовательно, дианион НАТА²⁻ имеет основное триплетное состояние; синглет располагается выше на 0.09 эВ. Напротив, основное состояние дианионного лиганда в составе комплекса $\{(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2)_3(\text{НАТА})\}^{2-}$ синглетное, а триплетное располагается выше на 0.25 эВ.

Соединения $(\text{CV}^+)_2\{(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2)_3(\text{НАТНА})\}^{2-}$ (**10**) и $(\text{CV}^+)_2\{(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2)_3(\text{НАТА})\}^{2-}$ (**11**) не дают ЭПР-сигнал в температурном диапазоне от 4.2 до 295 К, что указывает на отсутствие примесей анион-радикалов НАТ-лигандов и нейтрального радикала CV^* , а также подтверждает, что дианионы НАТНА²⁻ и НАТА²⁻ находятся в основном синглетном состоянии. Радикал CV^* потенциально мог бы образовываться за счет переноса электрона с дианионных молекулярных комплексов на катион CV^+ , учитывая, что потенциал восстановления красителя (-0.77 В [140]) кристаллического фиолетового ниже, чем НАТНА. Однако, этого, вероятно, не происходит, поскольку координация ионов металла сильно сдвигает потенциал восстановления в положительную область [102,117]. Отсутствие ЭПР-сигнала от ионов железа(II) также подтверждает, что они находятся в зарядовом состоянии +2, так как Fe^{I} и Fe^{III} обычно дают ЭПР-сигналы. Высокоспиновые ионы Fe^{II} могут не давать сигнал в X-диапазоне из-за большой величины параметра расщепления в нулевом поле *D* и короткого времени релаксации [152].

Величина χ_{MT} при 300 К для комплексов **10** и **11** составляет 9.70 и 9.76 эме·К/моль, соответственно, что больше ожидаемого значения для трех независимых спинов $S = 2$ с *g*-фактором 2.0 (9.00 эме·К/моль) (рис. 54а,б). Ниже 300 К величина χ_{MT} снижается во всем температурном диапазоне, что говорит о наличии антиферромагнитного обменного взаимодействия между спинами железа(II). Аппроксимация экспериментальных данных в программе РНІ [139] дает следующий набор параметров для соединений **10** и **11**, соответственно: обмен металл-металл $J_{\text{Fe-Fe}}$ равен -4.6 см⁻¹ и -4.7 см⁻¹; *g*-фактор 2.23 и 2.27; расщепление в нулевом поле $|D|$ равно 5.6 см⁻¹ и 1.65 см⁻¹. Величины антиферромагнитного обмена в данном случае больше, чем в ранее полученном нейтральном комплексе $[\text{НАТ}\{\text{Fe}_3\text{Cl}_5(\text{CH}_3\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})\}]\text{Cl}$ (-2.4 см⁻¹ [122]), что во многом объясняется более короткими связями Fe-N в комплексах **10** и **11**, а также больше, чем в дианионных комплексах **7** и **9** с марганцем(II). Интересно, что несмотря на значительный антиферромагнитный обмен между спинами железа(II) в комплексе **10** на графике зависимости молярной магнитной восприимчивости от температуры отсутствует максимум, характерный для антиферромагнетиков (рис. 54в). Вероятно, это связано с наличием определенной степени

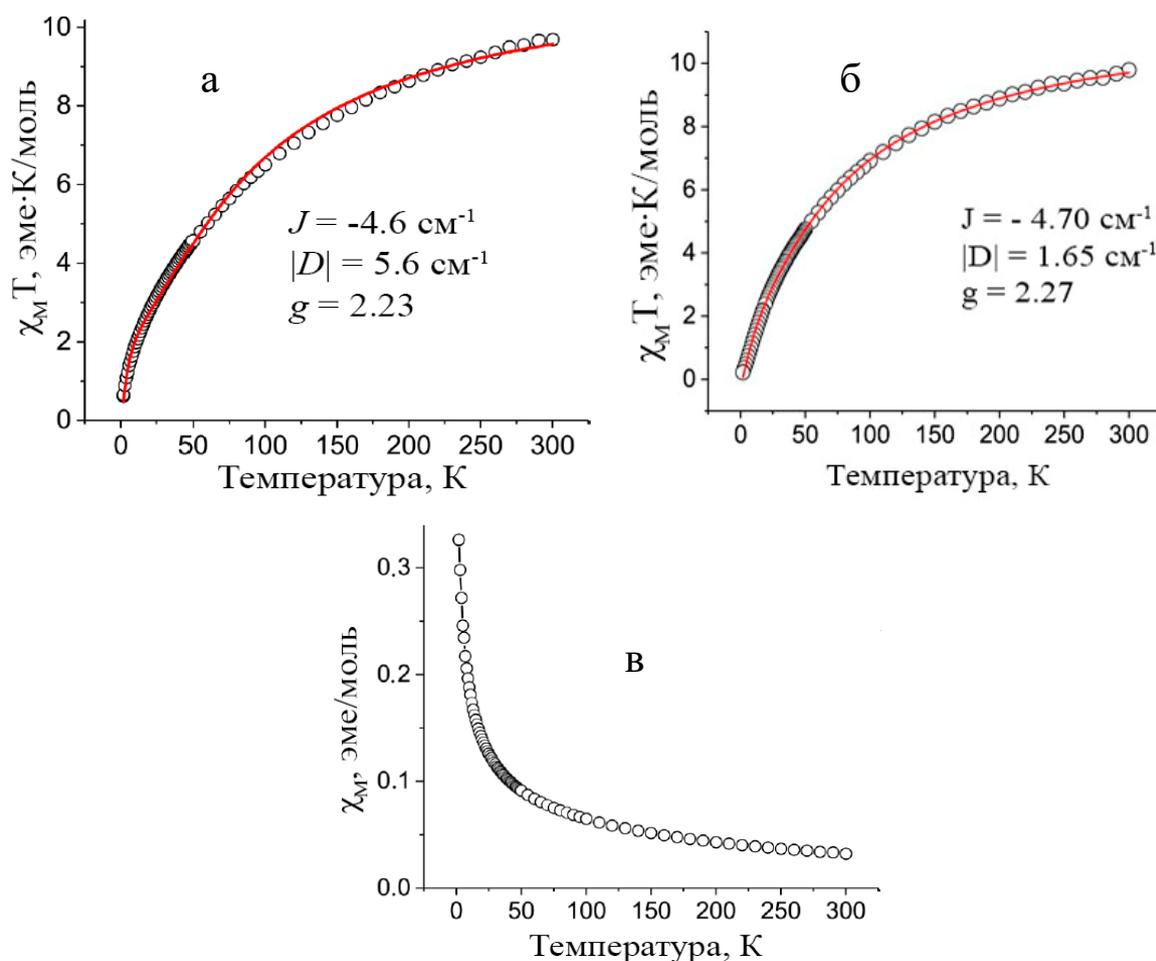


Рисунок 54. Температурная зависимость величины $\chi_M T$ для комплексов **10** (а) и **11** (б) и аппроксимация данных в программе РНП (красные кривые); (в) Температурная зависимость молярной магнитной восприимчивости для комплекса **10**; (г) Зависимость намагниченности от внешнего магнитного поля для соединения **10** при 2 К.

спиновой фрустрации в этом соединении. Такая особенность достаточно часто встречается для трехъядерных комплексов НАТНА с различными парамагнитными переходными металлами [74,128,133].

Комплекс $\{\text{криптан}(\text{K}^+)\}_2\{(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2)_2(\text{НАТНА})\}^{2-}$ (**12**) содержит диамагнитный дианион НАТНА²⁻ и два высокоспиновых иона железа ($S_{\text{Fe}} = 2$). Наблюдаемая величина $\chi_M T$ при 300 К составляет 6.75 эме·К/моль, что близко к теоретическому значению для двух независимых спинов $S = 2$ (6.92 эме·К/моль) с g -фактором 2.0 (рис. 55). Соединение демонстрирует очень слабое антиферромагнитное обменное взаимодействие металл-металл: -0.06 cm^{-1} . Это практически на два порядка меньше, чем величина обмена в трехъядерных дианионных комплексах **10** и **11**. Такая особенность напрямую связана с биядерной природой соединения **12**. Ранее было обнаружено, что нейтральный биядерный комплекс $[\{\text{Co}^{\text{II}}(\text{hfac})_2\}_2(\text{НАТНА})]^0$ также обладает намного более слабым обменом Co-Co (-0.1 cm^{-1}) [127] по сравнению с нейтральным трехъядерным комплексом $[\text{Co}^{\text{II}}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]_3(\text{НАТНА})^0$ (-4.4 cm^{-1}) [128].

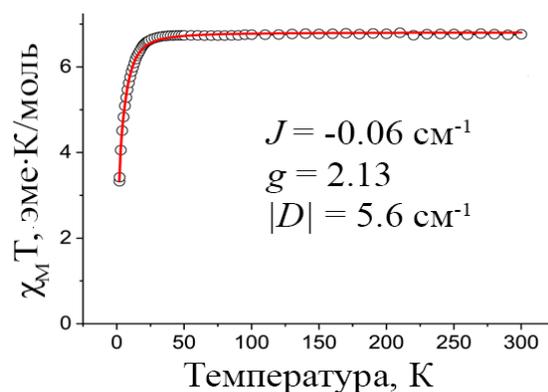


Рисунок 55. Температурная зависимость величины $\chi_M T$ и аппроксимация экспериментальных данных (красная кривая) для комплекса **12**.

Соединения $(CV^+)_2\{(Co^{II}Cl_2)_3(НАТА)\}^{2-}$ (**13**) и $\{\text{криптанд}(K^+)\}_2\{(Co^{II}I_2)_3(НАТА)\}^{2-}$ (**14**) содержат диамагнитный лиганд НАТА и три высокоспиновых иона кобальта ($S_{Co} = 3/2$). Величина $\chi_M T$ при 300 К для этих комплексов не выходит на плато и равна, соответственно, 5.47 и 5.26 эме·К/моль, что немного ниже теоретического значения для трех независимых спинов $S = 3/2$ (5.625 эме·К/моль) (рис. 56). Значение антиферромагнитного обмена металл-металл в комплексах **13** и **14** равняется, соответственно, -12.0 и -11.2 см^{-1} , что существенно больше, чем в дианионных комплексах **10** и **11** с железом(II). Температура Вейсса для обоих соединений сильно отрицательна (-160 и -201 К для **13** и **14**, соответственно), что также говорит о наличии значительного антиферромагнитного обмена между спинами Co^{II} . Кроме того, одновременная аппроксимация температурной зависимости величины $\chi_M T$ вместе с зависимостью намагниченности от внешнего магнитного поля позволяет определить знак параметра расщепления в нулевом поле D , который оказался положительным для обоих соединений ($+11.3$ и $+22.4$ см^{-1}).

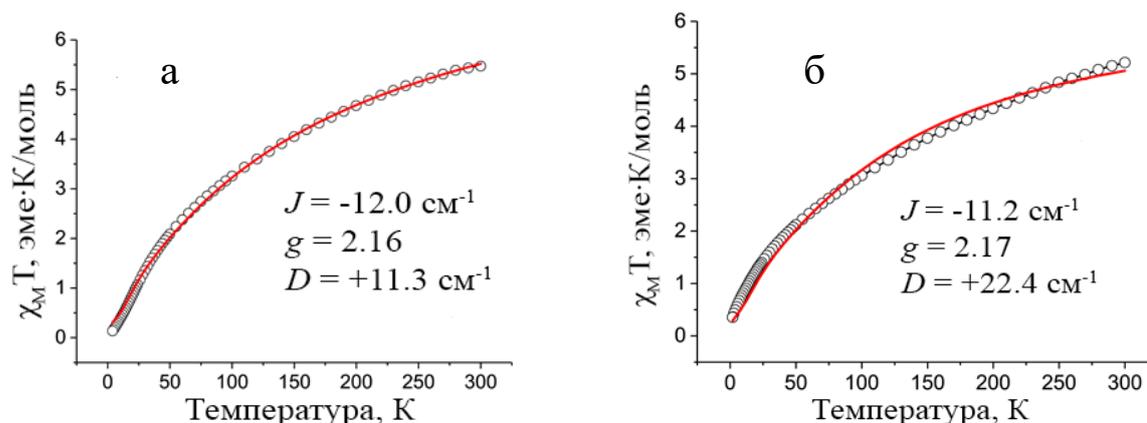


Рисунок 56. Температурная зависимость величины $\chi_M T$ и аппроксимация экспериментальных данных (красная кривая) для комплексов **13** (а) и **14** (б).

3.5. Исследование дианионных координационных комплексов на основе HATNA(CN)₆ с лантаноидами (Gd, Tb, Dy)

Соединения {криптант(K⁺)₂}[Ln^{III}(tmhd)₃]₃(HATNA(CN)₆)²⁻ (Ln = Gd, Tb, Dy; **15–17**) являются первыми известными координационными комплексами на основе лиганда HATNA(CN)₆ [153]. Было обнаружено, что при их получении использование одного или трех эквивалентов криптанда[2.2.2] не влияет на состав продуктов – следовательно, донорной способности КС₈ в данных условиях реакции достаточно для восстановления HATNA(CN)₆ до дианиона, но не хватает для его восстановления до трианион-радикала. Также важно отметить, что были предприняты попытки синтезировать аналогичные комплексы в *o*-дихлорбензоле, однако, растворимость продуктов оказалась слишком высокой из-за наличия лигандов тетраметилгептандионата (tmhd) и получить кристаллы методом жидкостной диффузии не удалось. При этом растворимость дианионных комплексов в более неполярном толуоле оказалась приемлемой для получения кристаллов с хорошим выходом.

3.5.1. Кристаллическая структура и оптические спектры

По данным РСА комплексы **15–17** изоструктурны. Кристаллическая структура соединения **15** содержит два независимых координационных ансамбля [$\{\text{Gd}^{\text{III}}(\text{tmhd})_3\}_3(\text{HATNA}(\text{CN})_6)^{2-}$] и четыре независимых катиона криптанда(K⁺), что указывает на дианионное состояние комплекса. Длины связей La-N находятся в диапазоне 2.58–2.66 Å (рис. 57). Координация трех

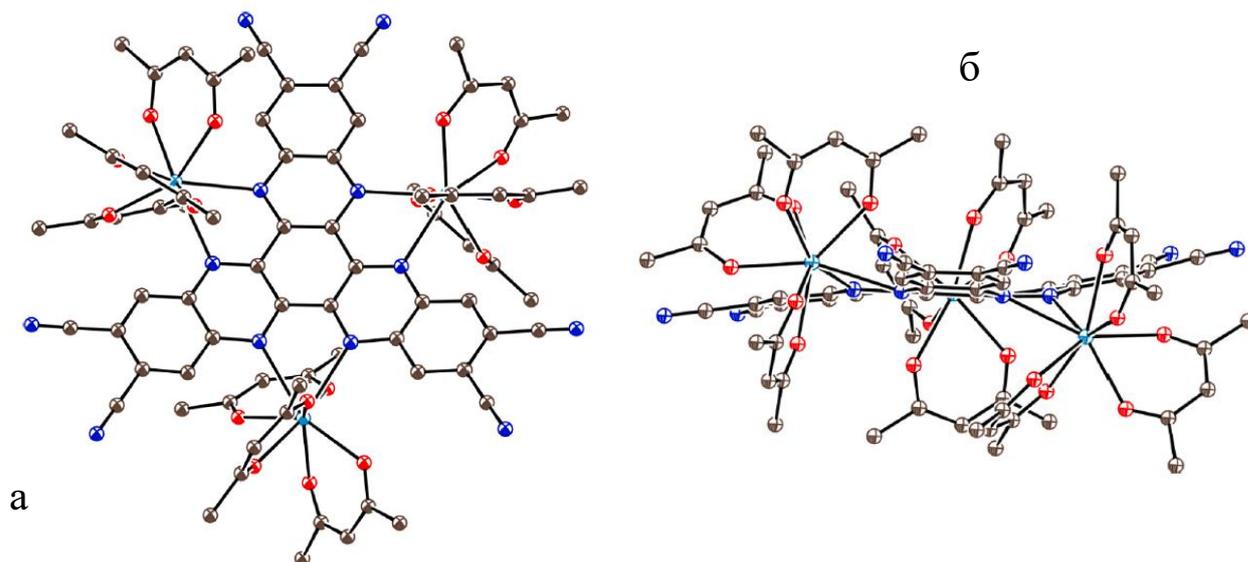


Рисунок 57. Вид (а) на молекулярную структуру комплекса [$\{\text{Gd}^{\text{III}}(\text{tmhd})_3\}_3(\text{HATNA}(\text{CN})_6)^{2-}$] и (б) вдоль нее (**15**).

объемных фрагментов $\text{Gd}^{\text{III}}(\text{tmhd})_3$ значительно искажает плоскую геометрию лиганда $\text{HATNA}(\text{CN})_6$. Эти искажения были оценены относительно плоскости центрального бензольного кольца. Только один атом Gd^{III} располагается в этой плоскости – два других находятся, соответственно, выше и ниже плоскости на 0.72 и 1.02 Å. В одном независимом комплексе $[\{\text{Gd}^{\text{III}}(\text{tmhd})_3\}_3(\text{HATNA}(\text{CN})_6)]^{2-}$ атомы гадолиния образуют почти идеальный равносторонний треугольник с расстояниями Gd-Gd 7.984, 7.987 и 8.008 Å. Во втором независимом координационном ансамбле они образуют равнобедренный треугольник с двумя сторонами 7.98 Å и одной стороной 7.927 Å. Внешние плоские фрагменты $\text{N}_2\text{C}_6(\text{CN})_2$ выходят вверх и вниз относительно плоскости центрального бензольного кольца на углы 9.90, 10.13 и 15.48°.

В ИК-спектрах соединений $\{\text{криптан}(\text{K}^+)\}_2[\{\text{Ln}^{\text{III}}(\text{tmhd})_3\}_3(\text{HATNA}(\text{CN})_6)]^{2-}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$) (15–17) полоса, соответствующая CN-колебаниям в спектре исходного лиганда (2239 cm^{-1}), смещается в сторону меньших волновых чисел на 15 cm^{-1} вследствие удлинения связей $\text{C}\equiv\text{N}$ в дианионе $(\text{HATNA}(\text{CN})_6)^{2-}$ в составе координационного комплекса относительно исходного нейтрального лиганда.

В электронном спектре чистого $\text{HATNA}(\text{CN})_6$ наблюдаются полосы поглощения при 304 и 335 нм с плечом примерно при 400 нм, а также слабый пик при 615 нм. В спектрах соединений 15–17 эти полосы сохраняются при 291–295, 400–418 и 567–585 нм (рис. 58а). Кроме того, наблюдается широкое поглощение в области ближнего ИК до 1700 нм с максимумами при 1180–1226 и 1440–1460 нм. Вероятно, эти полосы связаны с заселением НСМО в молекуле $\text{HATNA}(\text{CN})_6$, которая становится новой ВЗМО в дианионе, в результате чего появляются новые электронные переходы с новой ВЗМО на вышележащие орбитали.

Согласно DFT-расчетам, лиганд $\text{HATNA}(\text{CN})_6$ является одним из самых сильных акцепторов среди производных НАТ – его сродство к первому электрону составляет 4.01 эВ (сродство ко второму электрону также положительное: 1.05 эВ), что практически идентично расчетному значению для $\text{HAT}(\text{CN})_6$ (4.03 эВ) и существенно больше соответствующих значений для HATNA (2.22 эВ) и HATA (2.65 эВ).

Три верхние занятые молекулярные орбитали образованы по большей части неподделенными электронными парами атомов азота пиразиновых колец, тогда как свободные орбитали образованы π -орбиталями. ВЗМО $\text{HATNA}(\text{CN})_6$ не вырождена, а НСМО вырождено (рис. 58б). Разница в энергии между ВЗМО и НСМО составляет 1.98 эВ. Таким образом, дианион $(\text{HATNA}(\text{CN})_6)^{2-}$ находится в основном синглетном состоянии. Триpletное состояние находится выше на 139 мэВ (1620 К) и не заселяется при комнатной температуре. Только

НСМО+1 является вырожденной. К слову, распределение вырожденных и невырожденных орбиталей для $\text{HATNA}(\text{CN})_6$ практически идентично таковому для HATNA .

Согласно расчетам, заселение НСМО в дианионе ведет к появлению двух разрешенных по симметрии электронных переходов при 798 и 1842 нм (рис. 58б). Остальные электронные переходы имеют меньшую интенсивность. Появление дополнительного широкого поглощения в области ближнего ИК, вероятно, связано с колебательной структурой длинноволновых переходов.

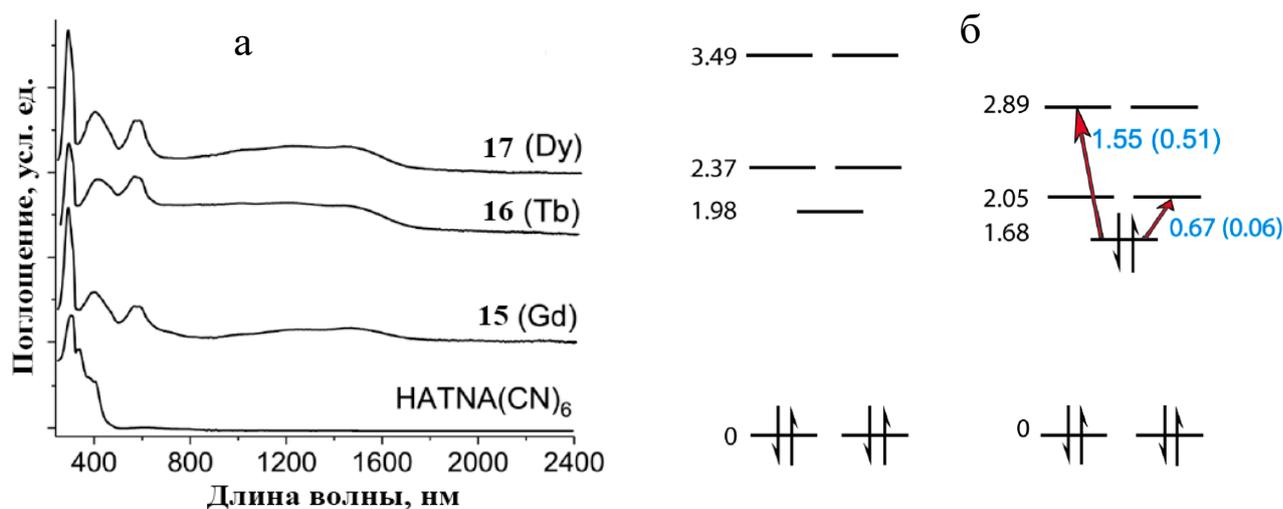


Рисунок 58. (а) Спектры чистого $\text{HATNA}(\text{CN})_6$ и соединений **15–17**; (б) Схема электронных уровней в основном состоянии (в эВ): для нейтрального $\text{HATNA}(\text{CN})_6$ (слева) и дианиона $(\text{HATNA}(\text{CN})_6)^{2-}$ справа.

3.5.2. Магнитные свойства

Соединения $\{\text{криптант}(\text{K}^+)\}_2[\{\text{Ln}^{\text{III}}(\text{tmhd})_3\}_3(\text{HATNA}(\text{CN})_6)]^{2-}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$) (**15–17**) были исследованы методами ЭПР-спектроскопии и СКВИД-магнетометрии. Комплекс **15** показывает сложный ЭПР-сигнал при 4 К (рис. 59а). Аппроксимация данных в программе EasySpin [154] была произведена, предполагая обменное взаимодействие между атомами Gd^{III} равным нулю, что впоследствии было подтверждено анализом данных СКВИД-магнетометрии. Она дает хорошее совпадение экспериментальной и теоретической кривых при следующем наборе параметров: $g = 1.9883$, $|D| = 0.189 \text{ см}^{-1}$, $|E| = 0.020 \text{ см}^{-1}$, $B_4^4 = 0.00021 \text{ см}^{-1}$, $B_4^0 = 0.00026 \text{ см}^{-1}$, $B_6^4 = 3.3 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$, где B_k^q – это коэффициенты операторов Стивенса, характеризующие параметры расщепления в нулевом поле 4-го и 6-го порядка. Величина D для комплекса **15** несколько больше, чем для чистого кристаллического $\text{Gd}^{\text{III}}(\text{acac})_3$ ($\approx 0.073 \text{ см}^{-1}$) [155], что логично, учитывая более сильное искажение координационного полиэдра вокруг ионов гадолиния(III) [156].

Соединения **16** и **17** не дают ЭПР-сигнал, поскольку расщепление в нулевом поле для ионов Tb^{III} и Dy^{III} обычно значительно превышает энергию кванта микроволнового излучения в X-диапазоне [36,157].

Величина χ_{MT} при 300 К для комплексов **15–17** (23.14 (**15**); 34.38 (**16**); 41.67 эме·К/моль (**17**)) близка к ожидаемым значениям для трех независимых спинов Gd^{III} (23.62), Tb^{III} (35.44) и Dy^{III} (42.50 эме·К/моль) (рис. 59б). Величина χ_{MT} для соединения **15** практически не зависит от температуры во всем исследуемом температурном диапазоне, что указывает на нулевое или околонулевое обменное взаимодействие между спинами металлов. Аппроксимация данных в программе PHІ показывает, что обмен J_{Gd-Gd} по абсолютному значению меньше -0.001 см^{-1} . Ранее слабое антиферромагнитное обменное взаимодействие (-0.015 см^{-1}) было обнаружено между ионами Gd^{III}, связанными диамагнитными азидными группами, со средним расстоянием Gd-Gd равным 7.00–7.07 Å [158]. В комплексе **15** среднее расстояние Gd-Gd составляет 7.92–8.00, однако расстояние между парамагнитными центрами является далеко не единственным фактором, определяющим величину магнитного обмена. Различие в природе сверхобменного взаимодействия между f-орбиталями металла и молекулярными орбиталями лиганда в его нейтральном и дианионном состоянии также имеет большое значение [59]. Например, в ранее полученном нейтральном комплексе NATNA с тремя фрагментами Dy^{III}(tmhd)₃ [74] среднее расстояние Dy-Dy составляет 8.12 Å, но падение величины χ_{MT} при 2 К здесь значительно сильнее, чем в комплексе **17** – 13 эме·К/моль против 32 эме·К/моль в комплексе **17**. В результате, расчетное значение обмена J_{Dy-Dy} оказывается равным -2.5 см^{-1} [74], что является достаточно большой величиной для лантаноидов. Также параметр расщепления в нулевом поле D может давать значительный вклад в падение величины χ_{MT} при низких температурах.

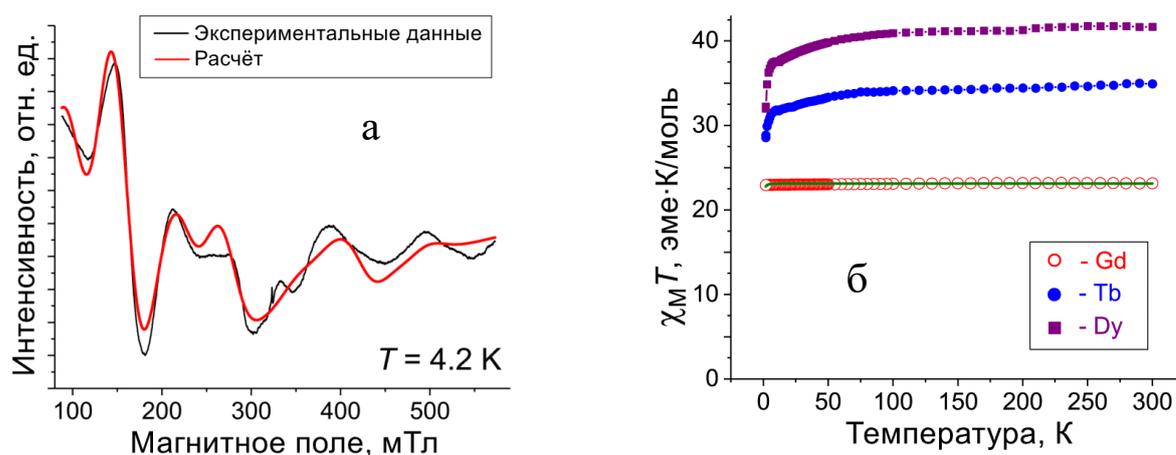


Рисунок 59. (а) ЭПР-спектр соединения **15** и аппроксимация данных в программе EasySpin (красная кривая); (б) Температурная зависимость величины χ_{MT} для комплексов **15–17** и аппроксимация экспериментальных данных для комплекса **15** (зеленая кривая).

Намагниченность соединений **15–17** быстро насыщается с ростом внешнего магнитного поля, но петли гистерезиса для них не наблюдается.

3.6. Исследование анион-радикальных и трианион-радикальных координационных комплексов на основе НАТНА и НАТА с Mn(II), Fe(II) и Co(II)

Соединения {криптантд(K⁺)}{(Co^{II}I₂)₂(НАТНА)}^{•-} (**18**), {криптантд(K⁺)}{(Co^{II}I₂)₂(НАТА)}^{•-} (**19**) и {криптантд(K⁺)}{(Fe^{II}I₂)₂(НАТНА)}^{•-} (**21**) являются первыми известными анион-радикальными биядерными комплексами на основе производных НАТ [149]. Соединения {криптантд(K⁺)}{(Co^{II}Cl₂)₃(НАТНА)}^{•-} (**20**) и {криптантд(K⁺)}{(Fe^{II}Cl₂)₃(НАТНА)}^{•-} (**22**) также содержат анион-радикальный центральный лиганд, но он в данном случае координирует три иона металла [149].

Соединения {криптантд(K⁺)₃}{(Mn^{II}I₂)₃(НАТНА)}³⁻ (**23**) и {криптантд(K⁺)₃}{(Co^{II}I₂)₃(НАТНА)}³⁻ (**24**) являются первыми трианион-радикальными комплексами на основе НАТНА, содержащими высокоспиновые 3d-металлы: марганец(II) и кобальт(II) [148, 149].

3.6.1. Кристаллическая структура и оптические спектры

Отсутствие одного фрагмента M^{II}Hal₂ (из трех возможных) в составе координационного комплекса позволяет плоским молекулам НАТ-лигандов подойти ближе друг к другу и в той или иной степени способствует π-упорядочению. Так, например, в кристаллической структуре соединения {криптантд(K⁺)}{(Co^{II}I₂)₂(НАТНА)}^{•-} (**18**) комплексы {(Co^{II}I₂)₂(НАТНА)}^{•-} образуют димеры, изолированные катионами криптанда(K⁺). В димере одна молекула НАТНА развернута на 180° относительно другой, так что в π-π-взаимодействиях участвуют части лиганда, наиболее удаленные от фрагментов Co^{II}I₂ (рис. 60а). При этом молекулы параллельны друг другу, и межплоскостное расстояние между ними составляет 3.344 Å. Важно также, что в соединении **18**, в отличие от трехъядерных координационных комплексов производных НАТ, наблюдается явное разделение связей Co-N на два типа: «верхние» и «нижние». «Верхние» связи намного

короче «нижних» – их длины равны, соответственно, 1.977(3) и 2.045(3) Å (средняя длина связи – 2.011(3) Å) (рис. 60б).

Комплекс {криптанд(K⁺)}{(Fe^{II}I₂)(НАТНА)}^{•-} (**21**), содержащий Fe^{II} вместо Co^{II}, изоструктурен комплексу **18** по параметрам.

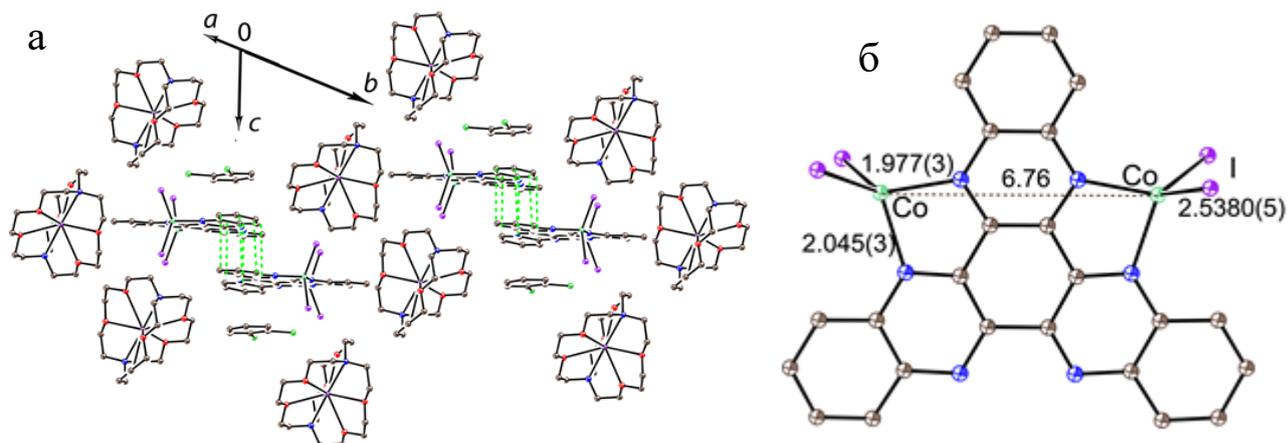


Рисунок 60. (а) Вид на димеры из анионов $\{(\text{Co}^{\text{II}}\text{I}_2)_2(\text{НАТНА})\}^{\bullet-}$, изолированные катионами криптанда(K⁺) и молекулами *o*-дихлорбензола, в кристаллической структуре соединения **18** (Ван-дер-Ваальсовы контакты изображены зелеными пунктирными линиями); (б) Молекулярная структура комплекса $\{(\text{Co}^{\text{II}}\text{I}_2)_2(\text{НАТНА})\}^{\bullet-}$ (**18**).

Соединение {криптанд(K⁺)}{(Co^{II}I₂)₂(НАТА)}^{•-} (**19**) обладает необычной сложной трехмерной упаковкой анионов $\{(\text{Co}^{\text{II}}\text{I}_2)_2(\text{НАТА})\}^{\bullet-}$, что объясняется большим размером молекулы НАТА. Они образуют зигзагообразные цепочки, направленные вдоль осей *b* и *c*, в которых фрагменты диазаантрацена участвуют в π-π-взаимодействиях между собой с межплоскостным расстоянием 3.461 Å и множеством Ван-дер-Ваальсовых контактов с длиной 3.46–3.56 Å. Кроме того, нафталиновые фрагменты соседних молекул НАТА участвуют в π-π-перекрывании вдоль оси *a* с межплоскостным расстоянием 3.373 Å и Ван-дер-Ваальсовыми контактами с длиной 3.47–3.53 Å. Это ведет к образованию спиралей – причем каждая молекула лиганда участвует в формировании двух спиралей. Все фрагменты Co^{II}I₂ направлены внутрь пустого пространства спирали, которое обозначено на рисунке 61а красным кружком. Это пространство также заполнено катионами криптанда(K⁺). По аналогии с комплексом **18** длины связей Co-N в данном случае также делятся на короткие «верхние» (1.993(3) Å) и длинные «нижние» (2.038(3) Å) (рис. 61б). Средняя длина связи – 2.016(3) Å.

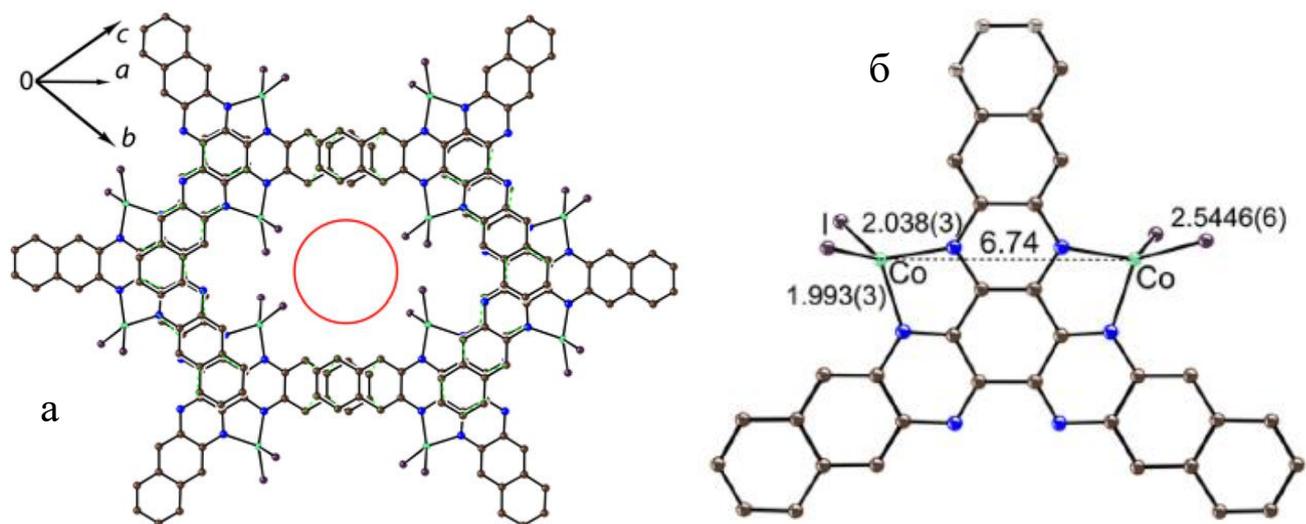


Рисунок 61. (а) Упаковка анионов $\{(\text{Co}^{\text{II}}\text{I}_2)(\text{HATNA})\}^-$ в соединении **19** (красным кружком изображен канал, в котором находятся катионы криптанда(K^+) и молекулы растворителя); (б) Молекулярная структура комплекса $\{(\text{Co}^{\text{II}}\text{I}_2)(\text{HATNA})\}^-$ (**19**).

Анализ кристаллической структуры соединения $\{\text{криптан}(\text{K}^+)\}\{(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2)_3(\text{HATNA})\}^-$ (**22**) показал, что трехъядерные моноанионные координационные комплексы $\{(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2)_3(\text{HATNA})\}^-$ образуют димеры, которые в свою очередь формируют одномерные цепочки вдоль оси a (рис. 62а,б). Межплоскостное расстояние внутри димеров составляет 3.486 Å, а длины множественных коротких контактов $\text{C}\cdots\text{C}$ находятся в диапазоне от 3.36 до 3.57 Å. Один атом

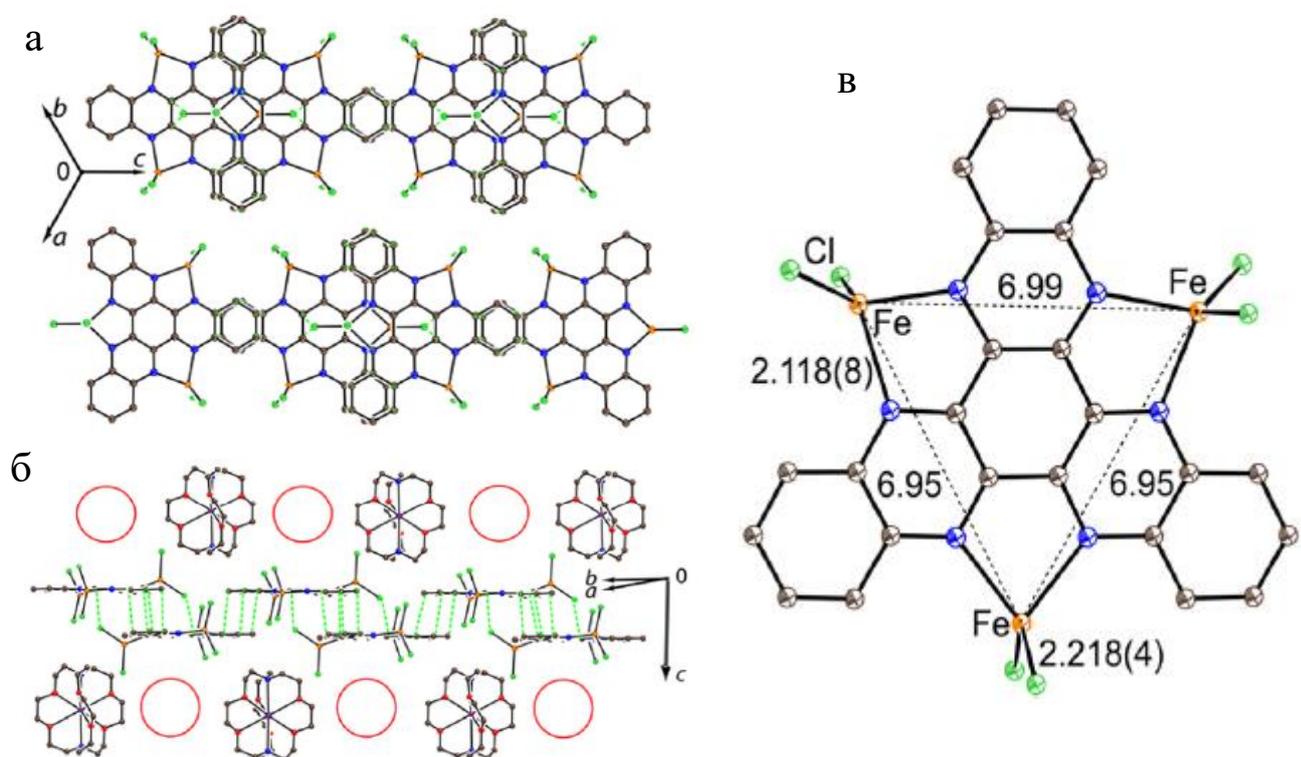


Рисунок 62. (а) Вид на две цепочки из димеров, образованных анион-радикалами $\{(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2)_3(\text{HATNA})\}^-$; (б) Вид вдоль цепочек, чередующихся с катионами и разупорядоченными молекулами растворителя (позиции последних обозначены красными кружками); (в) Молекулярная структура комплекса $\{(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2)_3(\text{HATNA})\}^-$ (**22**).

хлора фрагмента $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2$ каждого молекулярного комплекса располагается над центральным бензольным кольцом второй молекулы комплекса в димере, образуя короткие контакты $\text{Cl}\cdots\text{C}$ с длинами 3.15–3.23 Å. При этом вследствие межмолекулярного отталкивания этот фрагмент $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2$ выходит из плоскости НАТНА на 0.73 Å. Кроме того, между фениленовыми группами молекул НАТНА из соседних димеров также присутствует π -перекрывание с межплоскостным расстоянием 3.419 Å. Средняя длина связи Fe-N равна 2.118(8) Å (рис. 62в), что больше, чем в дианионных трехъядерных комплексах **10** (2.05(2)–2.14(2) Å) и **11** (2.106(4) Å) и биядерном комплексе **12** (2.080(1) Å). Это объясняется меньшей нуклеофильностью анион-радикала $(\text{НАТНА})^{\cdot-}$ по сравнению с дианионом НАТНА^{2-} .

Комплекс {криптант(K^+)} $\{(\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_2)_3(\text{НАТНА})\}^{\cdot-}$ (**20**), содержащий Co^{II} вместо Fe^{II} , изоструктурен комплексу **22** по параметрам.

Кристаллическая структура соединения {криптант(K^+)} $\{(\text{Mn}^{\text{II}}\text{I}_2)_3(\text{НАТНА})\}^{3-}$ (**23**) включает в себя трианион-радикалы $\{(\text{Mn}^{\text{II}}\text{I}_2)_3(\text{НАТНА})\}^{3-}$, полностью изолированные друг от друга катионами криптанда(K^+) – самые короткие расстояния $\text{Mn}^{\text{II}}\cdots\text{Mn}^{\text{II}}$ составляют 13.5 Å. Длина связи Mn-N существенно сокращается по сравнению с описанными ранее дианионами производных НАТ с марганцем(II) (2.160–2.287 Å (**7–9**)) и равна 2.110(4) Å (рис. 63).

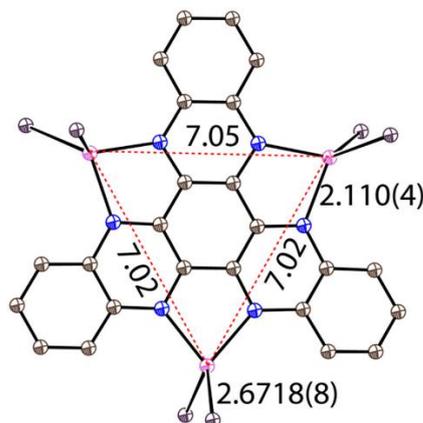


Рисунок 63. Молекулярная структура комплекса $\{(\text{Mn}^{\text{II}}\text{I}_2)_3(\text{НАТНА})\}^{3-}$ (**23**).

В соединении {криптант(K^+)} $\{(\text{Co}^{\text{II}}\text{I}_2)_3(\text{НАТНА})\}^{3-}$ (**24**) каждый трианион-радикал $\{(\text{Co}^{\text{II}}\text{I}_2)_3(\text{НАТНА})\}^{3-}$ окружен шестью катионами криптанда(K^+), образуя с ними слои, расположенные в плоскости ab (рис. 64а). Также эти слои содержат сильно разупорядоченные молекулы растворителей – *o*-дихлорбензола и гексана. Из-за этого разупорядочения длины связей в комплексе **24** определяются с относительно большой ошибкой. Средняя длина связи Co-N составляет 2.006(8) Å (рис. 64б), что намного короче, чем в трианионном комплексе с Mn^{II} (**23**). Длина связи металл-азот в соединении **24** также короче, чем во всех ранее представленных в этой работе комплексах с Fe^{II} и Co^{II} , за исключением биядерных комплексов **18** и **19**. Таким

образом, при прочих равных условиях больший отрицательный заряд на лиганде ведет к большему сокращению связи металл-азот в координационном комплексе.

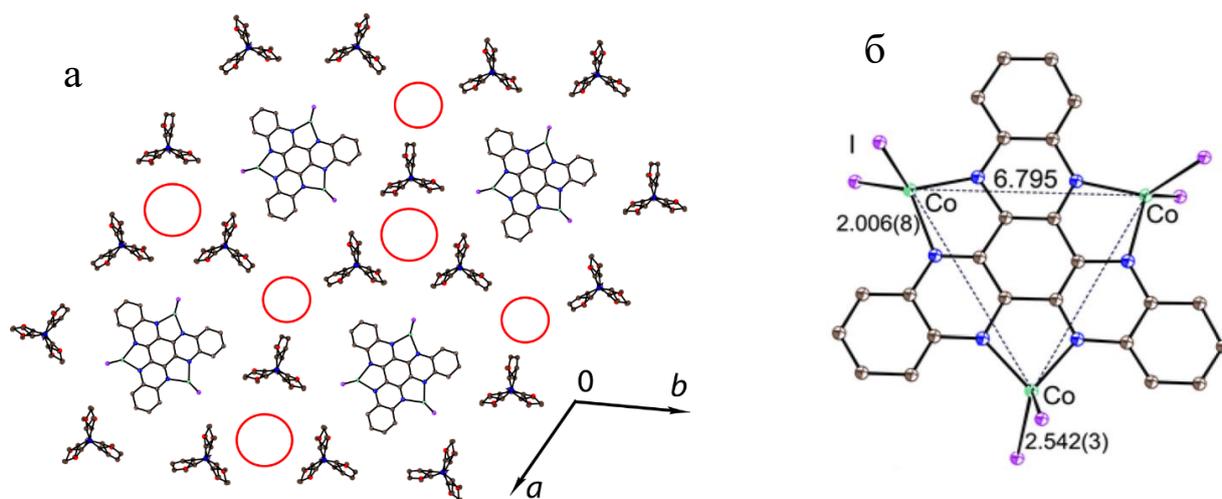


Рисунок 64. (а) Вид на слои, образованные трианион-радикалами $\{(\text{Co}^{\text{II}}\text{I}_2)_3(\text{HATNA})\}^{3-}$, окруженными шестью катионами криптана (K^+); позиции разупорядоченных молекул растворителей обозначены красными кругами (**23**); (б) Молекулярная структура комплекса $\{(\text{Co}^{\text{II}}\text{I}_2)_3(\text{HATNA})\}^{3-}$ (**24**).

Анализ оптических спектров кобальтовых соединений **18**, **20** и **24** показывает, что рост отрицательного заряда на лиганде ведет к смещению главной полосы поглощения HATNA в сторону меньших энергий с 304 нм (для нейтрального лиганда) до 370 нм (для трианионного комплекса **24**) (рис. 65). Также при восстановлении появляются новые полосы – 970 и 1150 нм (широкая) для комплекса **18**, 1075 нм (широкая) для комплекса **20** и 1070 нм (широкая) для комплекса **24**. Видно, что в области ближнего ИК явные различия в спектрах моноанионных и трианионного соединений отсутствуют.

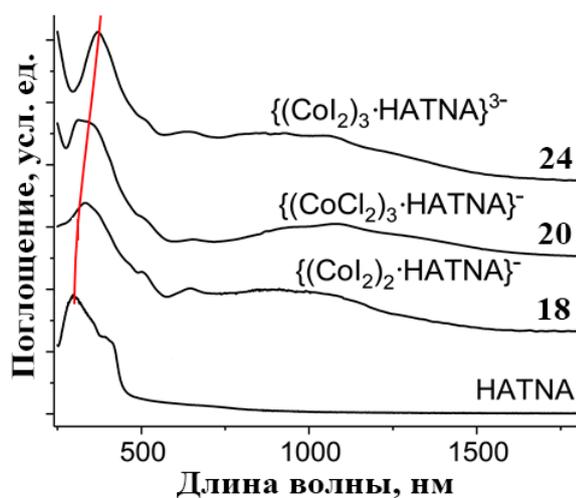


Рисунок 65. (а) Спектры чистого HATNA и соединений **18**, **20** и **24**.

3.6.2. Магнитные свойства

Комплекс $\{\text{криптанд}(\text{K}^+)\}\{(\text{Co}^{\text{II}}\text{I}_2)_2(\text{HATNA})\}^-$ (**18**) содержит анион-радикал HATNA и два высокоспиновых иона Co^{II} ($S_{\text{Co}} = 3/2$). Наблюдаемая величина χ_{MT} при 300 К, равная 6.74 эме·К/моль, значительно превышает ожидаемые величины как для одного независимого спина $S = 1/2$ и двух независимых спинов $S = 3/2$ (4.125 эме·К/моль), так и для суммарного спина $S = [3/2 + 3/2 - 1/2] = 5/2$ (4.375 эме·К/моль), что связано с вкладом от ненулевого орбитального углового момента (рис. 66а). Случай суммарного сопряженного спина $S = 5/2$ подразумевает наличие сильного антиферромагнитного обмена металл-лиганд, который ведет к тому, что спины кобальта(II) ориентируются параллельно друг другу и антипараллельно спину лиганда. Экспериментальная кривая демонстрирует температурную независимость магнитного момента в диапазоне 40–300 К, а это возможно только в двух случаях: когда в системе магнитный обмен либо очень слабый, из-за чего все спины ведут себя как независимые практически во всем температурном диапазоне, либо сильно антиферромагнитный, из-за чего высокоспиновое состояние с сопряженным суммарным спином является единственным стабильным при комнатной температуре. Так как в комплексе **18** реализуется прямой магнитный обмен между спинами кобальта(II) и спином лиганда, здесь может рассматриваться только второй случай – сильный антиферромагнитный обмен. Хотя большое значение величины обмена $J_{\text{Co-радикал}}$ не позволяет определить ее с высокой точностью путем аппроксимации температурной зависимости величины χ_{MT} в программе PH1 [139], по приблизительной оценке, она превышает в абсолютном значении 600 см^{-1} . Однако, одновременная хорошая аппроксимация экспериментальных данных для намагниченности с теми же параметрами, говорит о том, что их значения определены правильно. (рис. 66а,б). Более того, теоретические расчеты с применением методов DFT-BS и CASSCF подтверждают полученный результат. Наиболее близкое значение дает метод CASSCF: $J_{\text{Co-радикал}} = -627.2 \text{ см}^{-1}$. Таким образом, величина антиферромагнитно обмена металл-лиганд в комплексе **18** значительно больше, чем в полученном ранее трехъядерном анион-радикальном соединении $[\text{Co}^{\text{II}}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]_3(\text{HATNA})^-$ (-290 см^{-1}) [128]. Анализ научной литературы показал, что на сегодняшний день эта величина является рекордной среди известных координационных соединений, содержащих Co^{II} с радикалами [2,44,128,159,160]. Соответственно, в биядерном комплексе **18** основное состояние с суммарным спином $S = 5/2$ изолировано даже при комнатной температуре. Дополнительно, с целью избежания учета слишком большого числа параметров для таких простых экспериментальных кривых для зависимостей χ_{MT} и

намагниченности была сделана аппроксимация данных для высокоспиновой системы, и она также дает хорошее совпадение теоретических и экспериментальных кривых (рис. 66в,г).

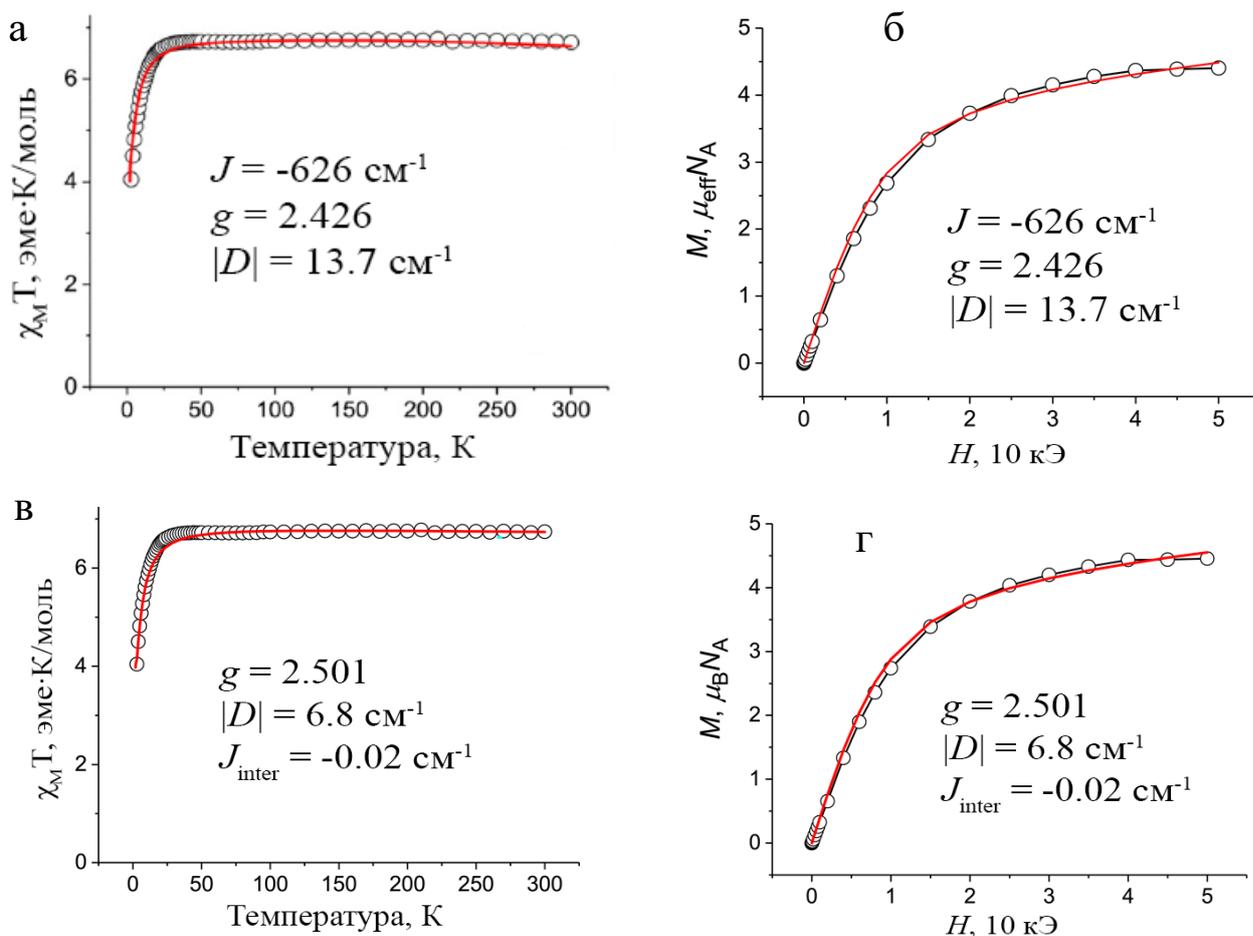


Рисунок 66. Соединение **18**; рассмотрение системы как одного независимого спина $S = 1/2$ и трех независимых спинов $S = 3/2$: температурная зависимость величины $\chi_M T$ (а) и зависимость намагниченности от внешнего магнитного поля при 2 К (б); рассмотрение системы как одного независимого спина $S = 5/2$: температурная зависимость величины $\chi_M T$ (в) и зависимость намагниченности от внешнего магнитного поля при 2 К (г). Аппроксимация данных в программе РНІ показана красными кривыми. g -фактор анион-радикала задан как 2.0 и фиксирован.

Комплекс {криптант(K^+)}{(Fe^{II}I₂)₂(НАТНА)}⁻ (**21**) аналогичен по составу комплексу **18**, но содержит высокоспиновые ионы Fe^{II} вместо Co^{II} ($S_{\text{Fe}} = 2$). Как и в соединении **18**, наблюдаемая величина $\chi_M T$ при 300 К, равная 10.05 эме·К/моль, значительно превышает ожидаемые величины как для одного независимого спина $S = 1/2$ и двух независимых спинов $S = 2$ (6.375 эме·К/моль), так и для суммарного спина $S = 7/2$ (7.875 эме·К/моль) (рис. 67). Аппроксимация экспериментальных данных дает величину обмена $J_{\text{Fe-радикал}} = -602 \text{ см}^{-1}$. Хотя это значение не является рекордным, оно, тем не менее, является одним из самых больших среди известных соединений, содержащих Fe^{II} [43,160].

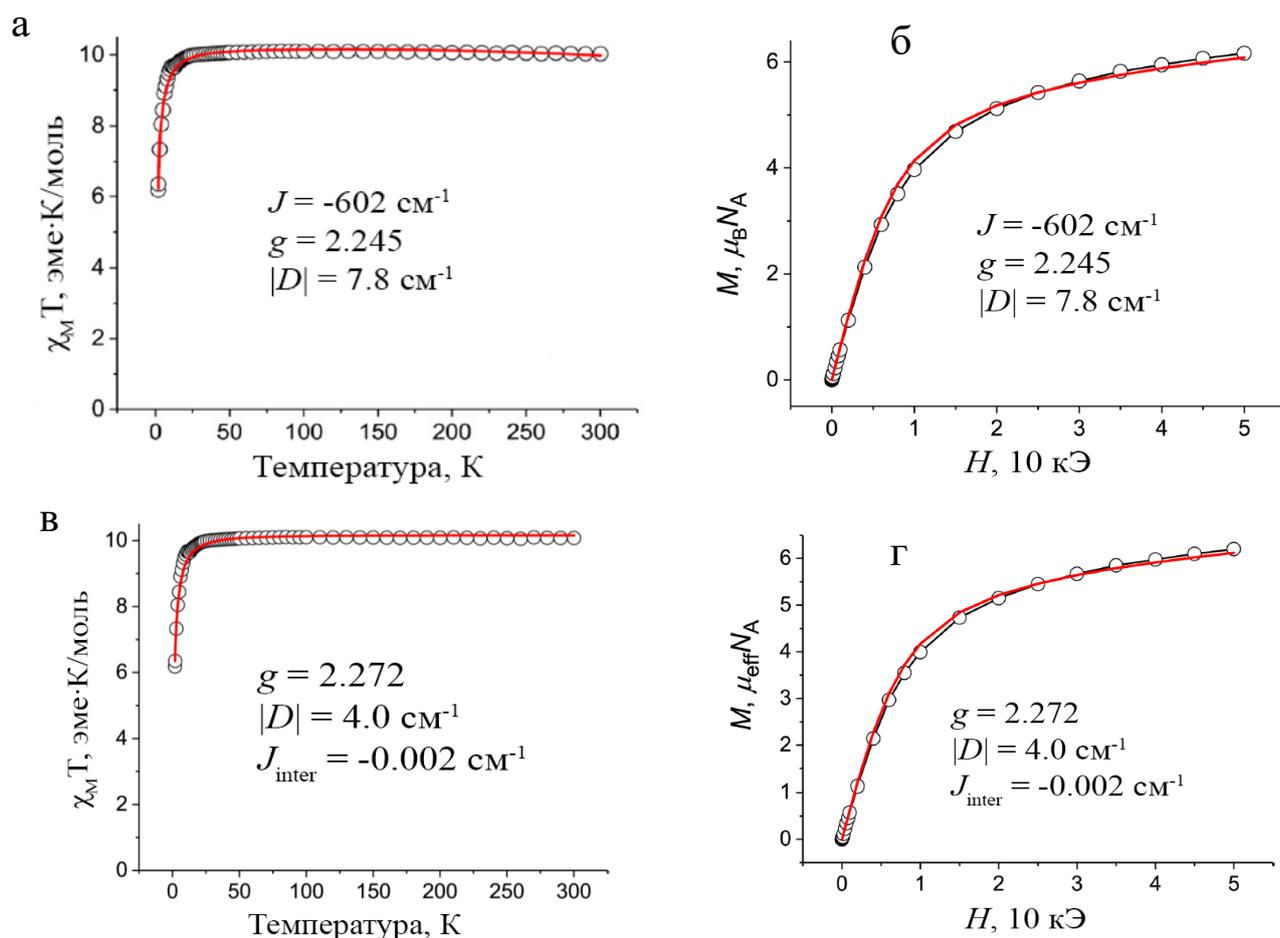


Рисунок 67. Соединение **21**; рассмотрение системы как одного независимого спина $S = 1/2$ и трех независимых спинов $S = 3/2$: температурная зависимость величины $\chi_M T$ (а) и зависимость намагниченности от внешнего магнитного поля при 2 К (б); рассмотрение системы как одного независимого спина $S = 5/2$: температурная зависимость величины $\chi_M T$ (в) и зависимость намагниченности от внешнего магнитного поля при 2 К (г). Аппроксимация данных в программе РНІ показана красными кривыми. g -фактор анион-радикала задан как 2.0 и фиксирован.

Комплекс $\{\text{криптанд}(\text{K}^+)\}\{(\text{Co}^{\text{II}}\text{I}_2)_2(\text{НАТА})\}^{\bullet-}$ (**19**) аналогичен соединению **18**, но содержит НАТА в качестве центрального лиганда вместо НАТНА. Как ранее упоминалось, благодаря большому размеру молекулы НАТА, комплекс **19** образует сложную 3D-структуру с π -упорядочением анион-радикалов, что отражается на его магнитных свойствах. В отличие от соединений **18** и **21**, здесь величина $\chi_M T$ не является температурно-независимой в диапазоне 40–300 К (рис. 68). Он падает с понижением температуры, что связано с межмолекулярным антиферромагнитным обменом между анион-радикалами $(\text{НАТА})^{\bullet-}$. Однако, наблюдаемая величина $\chi_M T$ при 300 К, равная 6.48 эме·К/моль, также превышает ожидаемое значение для одного независимого спина $S = 1/2$ и двух независимых спинов $S = 3/2$ (4.125 эме·К/моль), указывая на то, что высокоспиновое состояние с суммарным спином $S = 5/2$ остается стабильным при 300 К. Точное определение значений величин обмена в данном случае невозможно из-за слишком большого набора параметров при учете межмолекулярного обмена.

По этой причине для комплекса **19** была сделана аппроксимация экспериментальных данных как для системы со спином ($S = 5/2$), и она хорошо воспроизводит наблюдаемое магнитное поведение. При этом метод CASSCF позволяет определить величину обмена металл-радикал: $J_{\text{Co-радикал}} = -611.3 \text{ см}^{-1}$, что близко к значению, полученному для соединения **18** (-627.2 см^{-1}).

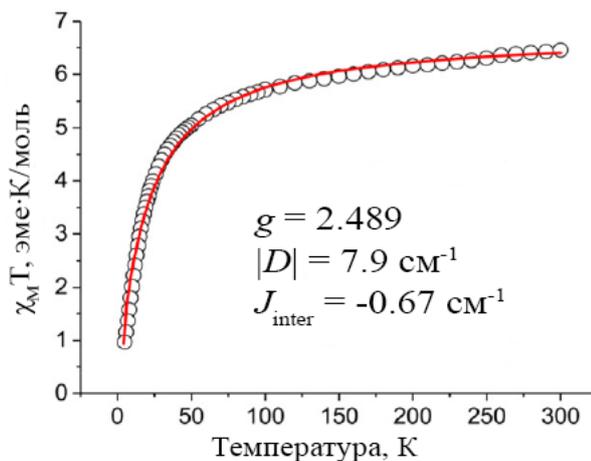


Рисунок 68. Температурная зависимость величины $\chi_M T$ при рассмотрении системы как одного независимого спина $S = 5/2$ и аппроксимация экспериментальных данных (красная кривая) для соединения **19**. g -фактор анион-радикала задан как 2.0 и фиксирован.

Комплекс {криптанд(K^+)}{(Co^{II}Cl₂)₃(HATNA)}⁻ (**20**) содержит анион-радикал HATNA и три высокоспиновых иона Co^{II} ($S_{\text{Co}} = 3/2$). Наблюдаемая величина $\chi_M T$ при 300 К, равная 5.89 эме·К/моль, близка к ожидаемому значению для одного независимого спина $S = 1/2$ и трех независимых спинов $S = 3/2$ (6.0 эме·К/моль) при $g = 2.0$ (рис. 69а). Комплекс демонстрирует сильное антиферромагнитное обменное взаимодействие металл-радикал, которое ведет к параллельному упорядочению спинов Co^{II} и, соответственно, росту магнитного момента при понижении температуры. Величины обмена металл-радикал $J_{\text{Co-радикал}}$ и металл-металл $J_{\text{Co-Co}}$ в данном соединении оказались достаточно большими – они равны -314 и -39.5 см^{-1} , соответственно. Они, в частности, превышают эти же величины для похожего комплекса [Co^{II}{N(SiMe₃)₂]₂]₃(HATNA)]⁻ (-290 см^{-1} и -5 см^{-1} , соответственно [128]) с большой длиной связи Co-N (2.099(3) Å).

Комплекс {криптанд(K^+)}{(Fe^{II}Cl₂)₃(HATNA)}⁻ (**22**) аналогичен соединению **20**, но содержит высокоспиновое железо(II) вместо кобальта(II) ($S_{\text{Fe}} = 2$). Наблюдаемая величина $\chi_M T$ при 300 К, равная 10.69 эме·К/моль, превышает ожидаемое значение для одного независимого спина $S = 1/2$ и трех независимых спинов $S = 2$ (9.375 эме·К/моль) при $g = 2.0$ (рис. 69б). С понижением температуры магнитный момент системы возрастает, что говорит о параллельном упорядочении спинов Fe^{II}. Как и в случае соединения **20**, спины металла ориентируются параллельно друг другу и антипараллельно спину лиганда за счет сильного антиферромагнитного обмена металл-радикал, образуя при низких температурах

высокоспиновую систему со спином $S = [2 + 2 + 2 - 1/2] = 11/2$. При этом, несмотря на то, что все спины в системе взаимодействуют антиферромагнитно, температура Вейсса оказывается положительной (+20 K), что объясняется возрастанием магнитного момента при понижении температуры. Максимальное значение величины χ_{MT} (16.256 эме·К/моль) при 16 К близко к ожидаемому значению для сопряженного спина $S = 11/2$ (17.875 эме·К/моль). Причиной дальнейшего падения магнитного момента в диапазоне 2–15 К является снижение заселенности верхних зеемановских уровней [39,40]. Аппроксимация экспериментальных данных в программе РНІ позволила определить величины магнитного обмена для комплекса **22**: $J_{\text{Fe-радикал}} = -150 \text{ см}^{-1}$ и $J_{\text{Fe-Fe}} = -12.8 \text{ см}^{-1}$. Они значительно ниже, чем в аналогичном соединении с кобальтом(II), что также наблюдалось и для дианионных координационных комплексов. Таким образом, комплексы **20** и **22**, так же, как и ранее описанные биядерные анион-радикальные соединения, имеют высокоспиновое основное состояние, но оно достигается при низких температурах, что характеризуется ростом величины χ_{MT} .

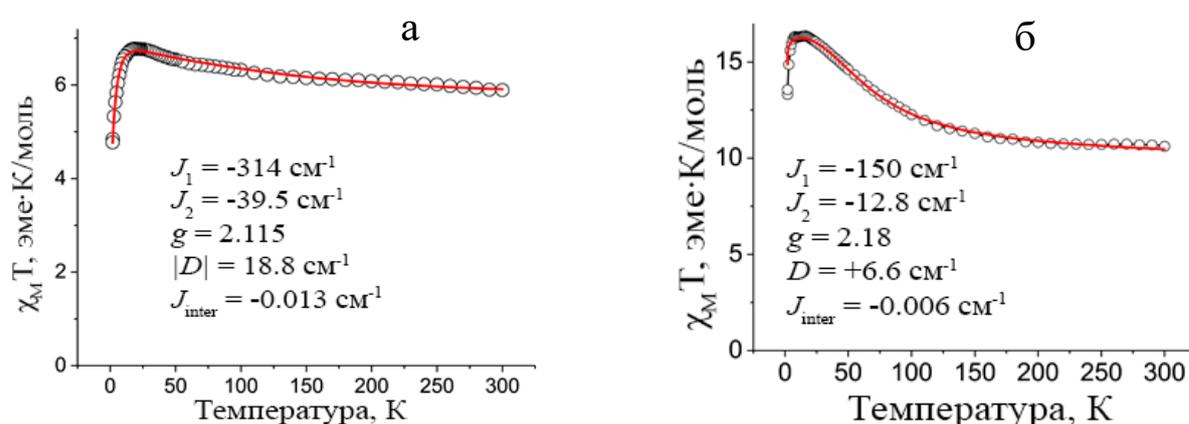


Рисунок 69. Температурная зависимость величины χ_{MT} и аппроксимация экспериментальных данных (красная кривая) для комплексов **20** (а) и **22** (б). J_1 – обмен металл-радикал ($J_{M\text{-радикал}}$); J_2 – обмен металл-металл ($J_{M\text{-M}}$). g -фактор анион-радикала задан как 2.0 и фиксирован.

Комплекс $\{\text{криптанд}(\text{K}^+)\}_3\{\text{Mn}^{\text{II}}\text{I}_2\}_3(\text{HATNA})^{3-}$ (**23**) содержит трианион-радикал $(\text{HATNA})^{3-}$ и три высокоспиновых иона Mn^{II} ($S_{\text{Mn}} = 5/2$). Наблюдаемая величина χ_{MT} при 300 К, равная 13.58 эме·К/моль, очень близка к ожидаемому значению для одного независимого спина $S = 1/2$ и трех независимых спинов $S = 5/2$ (13.5 эме·К/моль) при $g = 2.0$ (рис. 70а). При понижении температуры величина χ_{MT} падает до 10.82 эме·К/моль при 2 К. Аппроксимация экспериментальных данных дает следующие параметры для этой системы: $J_{\text{Mn-радикал}} = -6.6 \text{ см}^{-1}$, $J_{\text{Mn-Mn}} = -0.6 \text{ см}^{-1}$, $g(\text{Mn}) = 2.08$ (аналогичные величины g -фактора ранее были получены для биядерных комплексов с $\text{Mn}(\text{II})$ [161]) и $D = -4.5 \text{ см}^{-1}$. Таким образом, антиферромагнитное обменное взаимодействие между спинами Mn^{II} и спином лиганда не настолько большое, чтобы ориентировать спины металла параллельно друг к другу с образованием высокоспиновой

системы со спином $S = [5/2 + 5/2 + 5/2 - 1/2] = 7$. Однако, оно достаточное, чтобы существенно ослабить падение величины χ_{MT} при охлаждении по сравнению с дианионными комплексами с марганцем(II) **7** и **9**. Исходя из симуляций данных для магнитной восприимчивости можно утверждать, что образование квази-плато при 30 К связано с конкуренцией между величиной расщепления в нулевом поле и параметрами обмена. Снижение значения $|D|$ при фиксированных параметрах обмена ведет к появлению локального минимума, тогда как его возрастание ведет к скруглению формы кривой, как в соединениях **7** и **9**.

Комплекс $\{\text{криптанд}(\text{K}^+)\}_3\{(\text{Co}^{\text{II}}\text{I}_2)_3(\text{HATNA})\}^{3-}$ (**24**) содержит трианион-радикал $(\text{HATNA})^{3-}$ и три высокоспиновых иона Co^{II} ($S_{\text{Co}} = 3/2$). Наблюдаемая величина χ_{MT} при 300 К, равная 2.11 эме·К/моль, намного ниже ожидаемого значения для одного независимого спина $S = 1/2$ и трех независимых спинов $S = 3/2$ (6.0 эме·К/моль) при $g = 2.0$ (рис. 70б). Здесь важно отметить, что низкоспиновое состояние кобальта(II) в тетраэдрическом окружении со спином $S = 1/2$ встречается крайне редко и требует специфической геометрии координационного полиэдра металла, которая не наблюдается в данном комплексе [162–164]. DFT-расчеты, также указывают на то, что состояние с низкоспиновым кобальтом ($S = 1/2$) лежит выше состояния с высокоспиновым кобальтом почти на 1 эВ (8000 К). Очевидно, что магнитное поведение соединения **24** принципиальным образом отличается от того, что наблюдалось для других анион-радикальных комплексов на основе производных НАТ. Несмотря на значительный антиферромагнитный обмен металл-лиганд (-387 см^{-1}), параллельного упорядочения спинов металла в молекулярном комплексе не происходит из-за очень сильного антиферромагнитного обмена металл-металл (-95 см^{-1}), практически в два раза большего, чем в комплексе **20**, который ведет к антипараллельному упорядочению всех спинов в системе. Следовательно, в данном случае высокоспиновое состояние со спином $S = 4$ подавляется сильным антиферромагнитным обменом металл-металл. Величина χ_{MT} падает до 0.26 эме·К/моль при 1.9 К, что говорит о том, что комплекс практически находится в диамагнитном синглетном ($S = 0$)

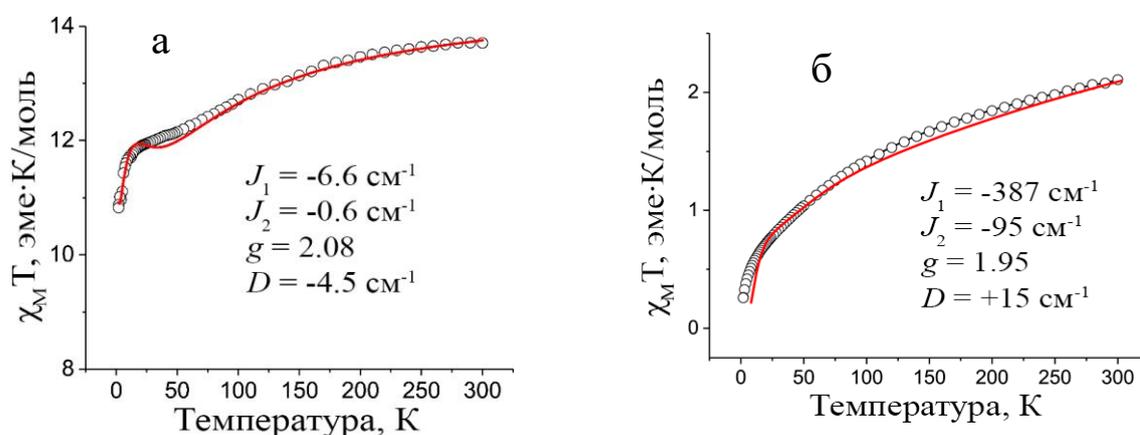


Рисунок 70. Температурная зависимость величины χ_{MT} и аппроксимация экспериментальных данных (красная кривая) для комплексов **23** (а) и **24** (б). J_1 – обмен металл-радикал ($J_{\text{M-радикал}}$); J_2 – обмен металл-металл ($J_{\text{M-M}}$). g -фактор анион-радикала задан как 2.0 и фиксирован.

спиновом состоянии.

Таким образом, магнитное поведение биядерных анион-радикальных комплексов принципиально отличается от магнитного поведения трехъядерных комплексов, содержащих радикальный мостиковый НАТ-лиганд. Вероятно, главной причиной этих различий является структурная асимметрия, появляющаяся в биядерных соединениях. Сравнительный анализ кристаллической структуры симметричных трехъядерных комплексов **22** и **24** с асимметричным биядерным комплексом **18** наглядно демонстрирует различие в чередовании длин связей металл-азот в этих соединениях (рис. 71 сверху). В комплексе **22** все шесть связей Fe-N практически равны по длине. В комплексе **24** наблюдается идеальное чередование коротких (2.002(8) Å) и длинных (2.011(8) Å) связей Co-N (средняя длина 2.006(8) Å). При этом, как упоминалось ранее, в биядерном комплексе **18** происходит разделение четырех связей Co-N на две короткие верхние (1.977(3) Å) и две длинные нижние (2.045(3) Å). Это также приводит к сокращению угла между одним ионом Co^{II} , центром молекулы НАТНА и другим ионом Co^{II} со 120° до 117.86° . Такое изменение геометрии ведет к более эффективному перекрыванию частично занятых d_{xz} -орбитали одного иона Co^{II} и d_{yz} -орбитали другого с π -орбиталями лиганда, что подтверждается теоретическими расчетами (рис. 71 снизу). В результате происходит значительная делокализация спиновой плотности, благодаря чему и наблюдается большой магнитный обмен. Так, в соединениях **18** и **19** делокализация спиновой плотности больше (на

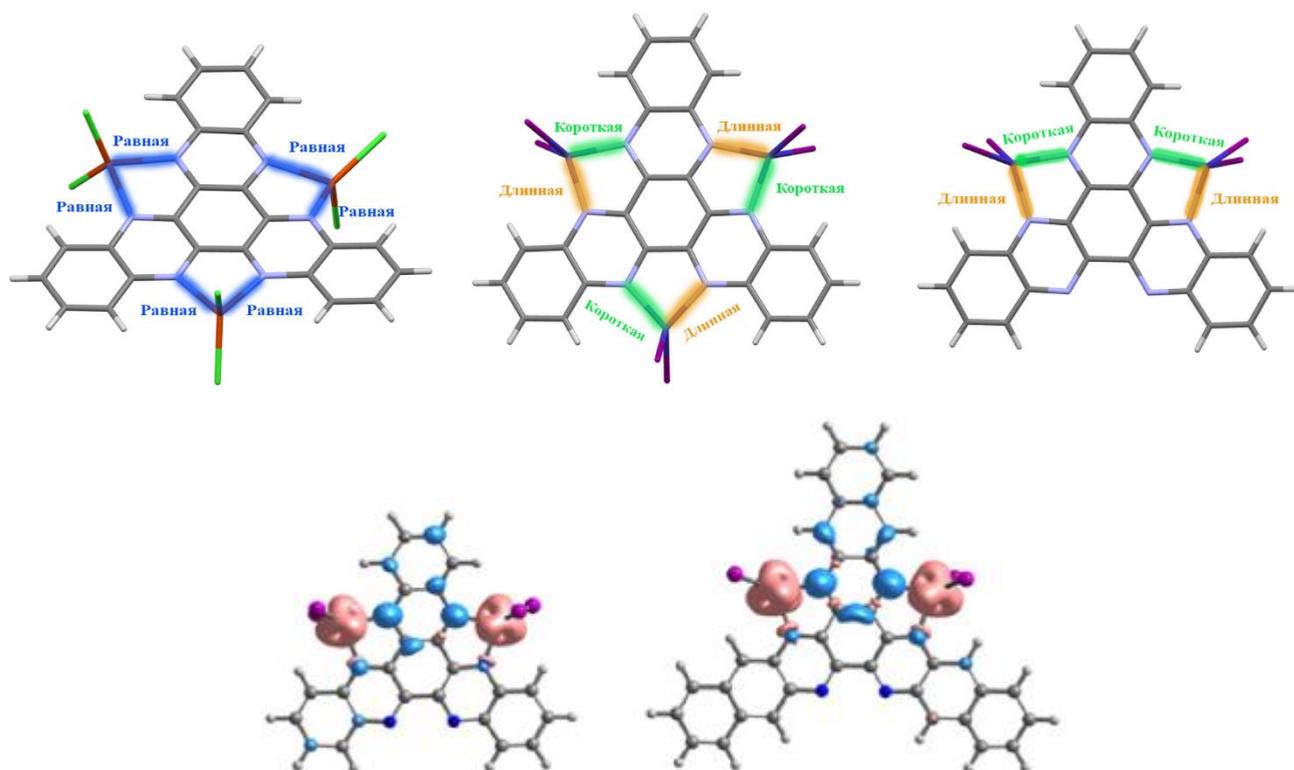


Рисунок 71. (сверху) Схематичное представление различий в длинах связей металл-азот между трехъядерными комплексами **22** (слева) и **24** (посередине) и биядерным комплексом **18** (справа). (снизу) Распределение спиновой плотности для комплексов **18** (слева) и **19** (справа), рассчитанное методом DFT RevPBE38 BS.

14.0% и 12.3%, соответственно), чем в другом ранее опубликованном биядерном соединении $[\text{Co}_2(\text{tphz})(\text{tpy})_2](\text{PF}_6)_3$ [2], содержащим высокоспиновые ионы Co^{II} в октаэдрическом окружении, которое также обладает большой величиной антиферромагнитного обмена металл-радикал, равной -509 K (10%).

3.7. Исследование трианион-радикальных координационных комплексов на основе $\text{HAT}(\text{CN})_6$ и $\text{HATNA}(\text{CN})_6$ с $\text{Fe}(\text{II})$ и $\text{Co}(\text{II})$

В данной работе также было исследовано восстановление гексацианозамещенных производных гексаазатрифенилена – $\text{HAT}(\text{CN})_6$ и $\text{HATNA}(\text{CN})_6$ – с координацией металлов. Обнаружено, что с железом(II) и кобальтом(II) они образуют исключительно трехъядерные комплексы вне зависимости от соотношения реагентов в реакции. Так, нами были получены соединения $(\text{CV}^+)_3\{(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2)_3(\text{HAT}(\text{CN})_6)\}^{3-}$ (**25**) и $(\text{CV}^+)_3\{(\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_2)_3(\text{HAT}(\text{CN})_6)\}^{3-}$ (**27**) на основе $\text{HAT}(\text{CN})_6$ и $\{\text{криптан}(\text{K}^+)\}_3\{(\text{Fe}^{\text{II}}\text{I}_2)_3(\text{HATNA}(\text{CN})_6)\}^{3-}$ (**26**) и $\{\text{криптан}(\text{K}^+)\}_3\{(\text{Co}^{\text{II}}\text{I}_2)_3(\text{HATNA}(\text{CN})_6)\}^{3-}$ (**28**) на основе $\text{HATNA}(\text{CN})_6$ [151, 165]. Соединения **25–28** являются первыми известными трианион-радикальными координационными комплексами этих HAT-лигандов.

3.7.1. Кристаллическая структура и оптические спектры

Кристаллическая структура соединения $(\text{CV}^+)_3\{(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2)_3(\text{HAT}(\text{CN})_6)\}^{3-}$ (**25**) содержит две идентичные стопки, в которых координационные ансамбли $\{(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2)_3(\text{HAT}(\text{CN})_6)\}^{3-}$ чередуются с двумя катионами CV^+ – по аналогии с комплексами **10** и **11**. Однако, в данном случае есть еще третья стопка, в которой располагаются дополнительный третий катион CV^+ , а также дополнительные катионы CV^+ положительный заряд которых компенсирован хлорид-анионом. В сумме на один молекулярный комплекс $\{(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2)_3(\text{HAT}(\text{CN})_6)\}^{3-}$ приходится три катиона, что указывает на его трианион-радикальное состояние. Ионы Fe^{II} внутри координационного ансамбля образуют равносторонний треугольник со стороной 7.003 \AA . Средняя длина связи Fe-N составляет $2.092(4) \text{ \AA}$ (рис. 72a), что несколько меньше, чем в дианионе **11** ($2.106(4) \text{ \AA}$) и анион-радикале **22** ($2.118(8) \text{ \AA}$).

Кристаллическая структура соединения $(CV^+)_3\{(Co^{II}Cl_2)_3(HAT(CN)_6)\}^{3-}$ (**27**) идентична соединению **25**. Длина стороны равностороннего треугольника из ионов Co^{II} равна 6.847 Å. Средняя длина связи Co-N составляет 2.02(2) Å (рис. 72б), что существенно меньше, чем в комплексе с железом(II), и также меньше, чем в других ранее описанных комплексах производных НАТ с кобальтом(II). При этом в обоих соединениях **25** и **27** трехъядерные молекулярные комплексы изолированы друг от друга.

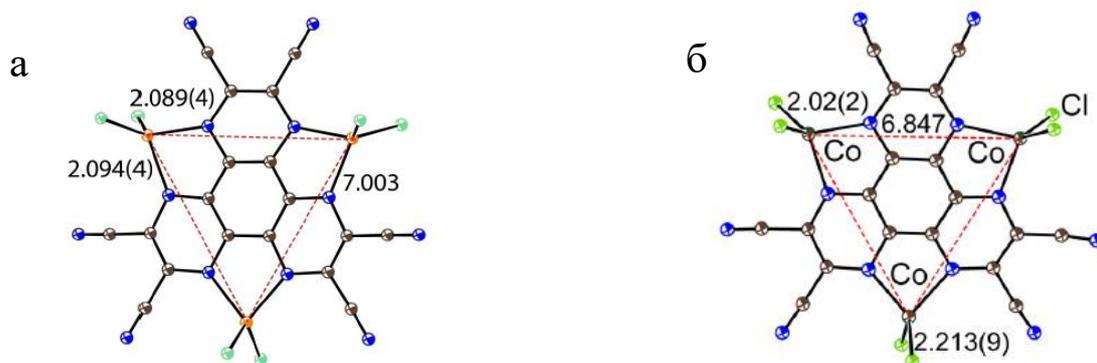


Рисунок 72. Молекулярная структура комплексов $\{(Fe^{II}Cl_2)_3(HAT(CN)_6)\}^{3-}$ (**25**) (а) и $\{(Co^{II}Cl_2)_3(HAT(CN)_6)\}^{3-}$ (**27**) (б).

В кристаллической структуре соединения $\{\text{криптанд}(K^+)\}_3\{(Fe^{II}I_2)_3(HATNA(CN)_6)\}^{3-}$ (**26**) на один молекулярный комплекс $\{(Fe^{II}I_2)_3(HATNA(CN)_6)\}^{3-}$ приходится три катиона криптанда(K^+), что указывает на его трианион-радикальное состояние. Три циано-группы лиганды $HATNA(CN)_6$ образуют короткие контакты с катионами K^+ с расстояниями $N(CN)\cdots(K^+)$ 2.89–3.16 Å. Три другие циано-группы также подходят близко к трем другим катионам калия, но расстояния $N(CN)\cdots(K^+)$ в этом случае больше: 3.97–5.77 Å. Таким образом, каждый трианион-радикал $\{(Fe^{II}I_2)_3(HATNA(CN)_6)\}^{3-}$ окружен шестью катионами криптанда(K^+), и вместе они образуют слои в плоскости bc (рис. 73а). Эти слои упорядочиваются вдоль оси a и образуют множество контактов $I\cdots I$ с расстояниями между слоями 3.89–3.93 Å (рис. 73б). Тем не менее, ионы Fe^{II} соседних молекулярных комплексах удалены далеко друг от друга, минимальное межмолекулярное расстояние $Fe^{II}\cdots Fe^{II}$ составляет 9.0 Å. Ионы Fe^{II} образуют в трехъядерном комплексе почти идеальный равносторонний треугольник со средним расстоянием между металлами 6.938 Å. Средняя длина связи Fe-N составляет 2.074(6) Å (рис. 73в), что еще короче, чем в соединении **25**.

Кристаллическая структура соединения $\{\text{криптанд}(K^+)\}_3\{(Co^{II}I_2)_3(HATNA(CN)_6)\}^{3-}$ (**28**) не изоструктурна соединению **26**, но очень похожа. Средняя длина связи Co-N здесь равна 1.996(13) Å (рис. 73г). Таким образом, видно, что в трианион-радикальных комплексах **25–28** длина связи металл-азот самая короткая среди всех известных соединений производных НАТ с Mn^{II} , Fe^{II} и Co^{II} – причем для $HATNA(CN)_6$ она в обоих случаях короче, чем для $HAT(CN)_6$.

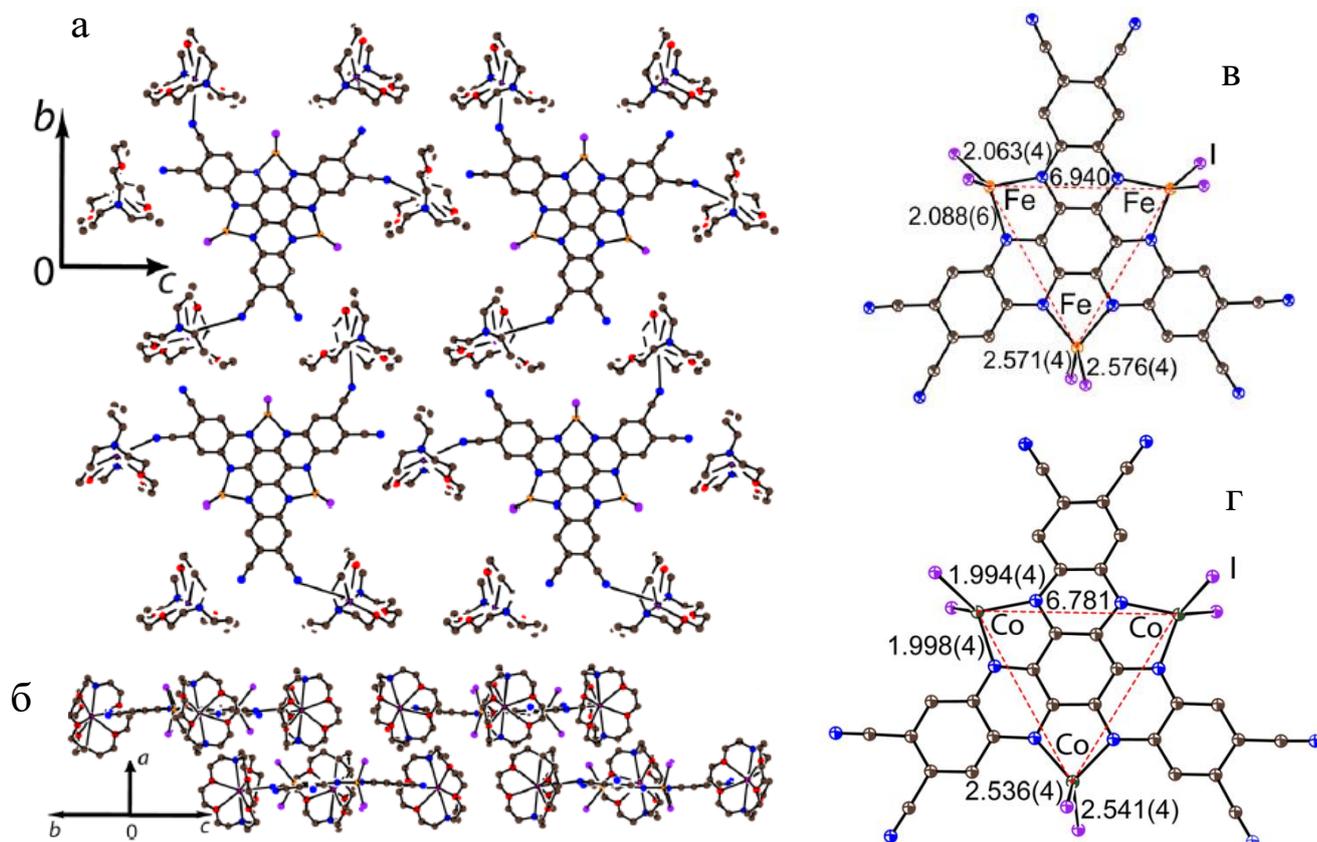


Рисунок 73. Кристаллическая структура соединения **25**. (а) Вид на слои из трианион-радикалов $\{(\text{Fe}^{\text{II}}\text{I}_2)_3(\text{HATNA}(\text{CN})_6)\}^{3-}$ и катионов криптана (K^+) и (б) вид вдоль двух таких слоев; Молекулярная структура комплексов $\{(\text{Fe}^{\text{II}}\text{I}_2)_3(\text{HATNA}(\text{CN})_6)\}^{3-}$ (**25**) (в) и $\{(\text{Co}^{\text{II}}\text{I}_2)_3(\text{HATNA}(\text{CN})_6)\}^{3-}$ (**27**) (г).

По данным ИК-спектроскопии полосы, характерные для CN-колебаний (2239 см^{-1} для $\text{HATNA}(\text{CN})_6$ и 2242 см^{-1} для $\text{HAT}(\text{CN})_6$, сдвигаются на 13 и 11 см^{-1} в спектрах комплексов **26** и **28**, соответственно. Интересно, что этот сдвиг меньше, чем в дианионных комплексах $\text{HATNA}(\text{CN})_6$ с лантаноидами **15–17** (15 см^{-1}), несмотря на большой отрицательный заряд на лиганде и, как следствие, ожидаемо более сильному оттягиванию электронной плотности на CN-группы. Это объясняется тем, что d-металлы, в свою очередь, тоже оттягивают на себя часть избыточной электронной плотности и делают это в большей степени, нежели f-металлы, так как d-орбитали обеспечивают значительно более эффективное перекрывание с π -орбиталями лиганда, чем f-орбитали. В результате оттягивание электронной плотности к циано-группам ослабляется. При этом лиганд $\text{HAT}(\text{CN})_6$ обладает меньшим размером, из-за чего акцепторные свойства циано-групп проявляются сильнее. В комплексах **25** и **27** смещение полос CN-колебаний проявляется более существенно: 2213 и 2198 (плечо) см^{-1} в соединении **25**; 2214 и 2200 (плечо) см^{-1} в соединении **25**.

Электронные спектры комплексов **26** и **28** отличаются от спектров исходного лиганда и дианионных комплексов **15–17**, что говорит о том, что в данном случае лиганд находится в другом зарядовом состоянии, а именно в трианионном. Они имеют полосы поглощения при

284–286, 386–387, 510–534 и 1000 (**26**) и 928 (**28**) нм (рис. 74а). Кроме того, в области ближнего ИК наблюдается полосы при 1820 и 1455 нм в спектрах комплексов **26** и **28**, соответственно. Эти полосы связаны именно с появлением новых электронных переходов в трианион-радикале $\{\text{HATNA}(\text{CN})_6\}^{3-}$, поскольку, согласно данным РСА, между трианионами нет π - π -взаимодействий и, соответственно, переноса заряда.

Электронные спектры соединений **25** и **27** практически идентичны. Полосы трианион-радикала $\{\text{HAT}(\text{CN})_6\}^{3-}$ закрыты интенсивными полосами поглощения катионов красителя CV^+ (рис. 74б). Только в виде плеча на фоне интенсивного пика при 600 нм появляется новая полоса (770 нм в спектре комплекса **27**).

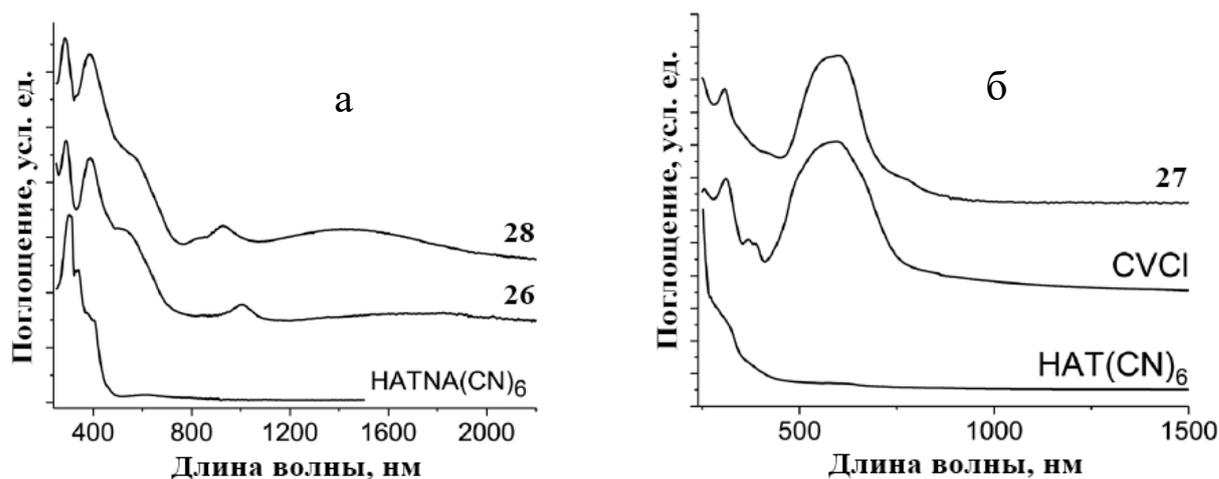


Рисунок 74. (а) Спектры чистого HATNA и соединений **7** и **8**; (б) Спектры чистых HATA и CVCl и соединения **9**. Спектры сняты на таблетках KBr, приготовленных в анаэробных условиях.

Ионы металлов также могут иметь полосы поглощения в видимом диапазоне, но Fe^{II} и Co^{II} должны иметь разные положения пиков. При этом спектры комплексов **26** и **28** практически не отличаются в области 250–800 нм, из чего следует, что полосы металлов перекрываются поглощением трианион-радикала $\{\text{HATNA}(\text{CN})_6\}^{3-}$. В спектрах комплексов **25** и **27** полосы красителя перекрывают не только потенциальные полосы поглощения ионов металлов, но и полосы трианион-радикала $\{\text{HAT}(\text{CN})_6\}^{3-}$.

3.7.2. Магнитные свойства

Комплексы **25–28** не дают ЭПР-сигнал, что, вероятно, может быть связано с сильным магнитным обменом в этих системах.

Наблюдаемая величина χ_{MT} при 300 К для комплекса $(\text{CV}^+)_3\{(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2)_3(\text{HAT}(\text{CN})_6)\}^{3-}$ (**25**), равная 9.82 эме·К/моль, немного превышает ожидаемое значение для одного независимого

спина $S = 1/2$ и трех независимых спинов $S = 2$ (9.375 эме·К/моль) при $g = 2.0$ (рис. 75а). При понижении температуры величина $\chi_M T$ возрастает до максимума в 15.06 эме·К/моль при 6 К и затем снова падает. Магнитное поведение этого соединения схоже с тем, что наблюдалось для анион-радикального комплекса **22**. Здесь также за счет сильного антиферромагнитного обмена металл-лиганд ($J_{\text{Fe-радикал}} = -164$ см⁻¹) и достаточно слабого обмена металл-металл ($J_{\text{Fe-Fe}} = -15.4$ см⁻¹) образуется высокоспиновая система с суммарным спином $S = 11/2$.

Комплекс $\{(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2)_3(\text{HAT}(\text{CN})_6)\}^{3-}$ и лиганд $\text{HAT}(\text{CN})_6$ также были исследованы методом DFT. Для чистого лиганда сродство к первому электрону равно 4.03 эВ, для второго 0.55 эВ и для третьего -1.73 эВ. Для трехъядерного комплекса эти же значения составляют 4.93 , 2.01 и -0.91 эВ. Усиление акцепторных свойств комплекса относительно исходного лиганда объясняется частичным переносом избыточного отрицательного заряда на ионы металла. Интересно, что, согласно расчетам, в координационном комплексе $\{(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2)_3(\text{HAT}(\text{CN})_6)\}^{3-}$ на лиганде фактически находится только заряд -1.45 , несмотря на то, что формальный заряд равен -3 . Кроме того, показано, что НСМО чистого лиганда трижды вырождена, поэтому основным состоянием трианион-радикала $\{\text{HAT}(\text{CN})_6\}^{3-}$ является кватрет ($S = 3/2$). Дублет ($S = 1/2$) находится выше по энергии на 0.021 эВ. Однако, координация трех фрагментов $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2$ снимает это вырождение орбиталей. Основным спиновым состоянием в трехъядерном трианион-радикальном комплексе $\{(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2)_3(\text{HAT}(\text{CN})_6)\}^{3-}$ становится спин $S = 11/2$, что согласуется с наблюдаемыми экспериментальными данными. При этом спины железа(II) ориентируются параллельно друг другу и антипараллельно спину лиганда, спин которого равен $1/2$. На 0.069 эВ выше располагается возбужденное спиновое состояние, в котором спин лиганда и спины металлов ориентированы параллельно ($S = 13/2$) (рис. 75б). На 0.21 и 0.29 эВ выше находятся состояния со спинами $S = 9/2$ и $S = 13/2$, в которых спины лиганда и металлов ориентируются,

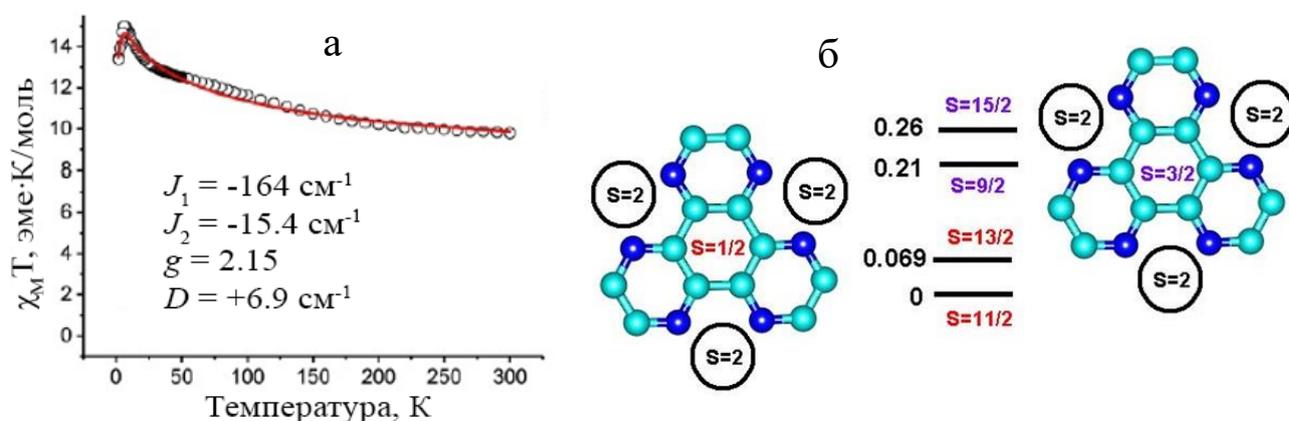


Рисунок 75. (а) Температурная зависимость величины $\chi_M T$ и аппроксимация экспериментальных данных (красная кривая) для комплекса **25** (а). J_1 – обмен металл-радикал ($J_{\text{M-радикал}}$); J_2 – обмен металл-металл ($J_{\text{M-M}}$). g -фактор анион-радикала задан как 2.0 и фиксирован. (б) Схема основных и возбужденных состояний в трианионах $\{(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2)_3(\text{HAT}(\text{CN})_6)\}^{3-}$; CN-группы не показаны, энергии приведены в электронвольтах.

соответственно, антипараллельно и параллельно друг другу, но при этом спин лиганда равен $3/2$. Эти возбужденные состояния потенциально могут заселяться под действием внешних факторов, таких как температура и давление.

Величина χ_{MT} при 300 К для комплекса {криптанд(K^+) $_3\{Fe^{II}I_2\}_3(NATNA(CN)_6)\}^{3-}$ (26), равная 9.80 эме·К/моль, немного превышает ожидаемое значение для одного независимого спина $S = 1/2$ и трех независимых спинов $S = 2$ (9.375 эме·К/моль) при $g = 2.0$ (рис. 76). Ниже 300 К величина χ_{MT} возрастает до максимума в 12.92 эме·К/моль при 28 К и затем падает. В целом, поведение этой системы схоже с тем, что наблюдалось для соединения 25. Здесь также имеется сильный антиферромагнитный обмен между спинами Fe^{II} и спином лиганда ($J_{Fe-радикал} = -82.1 \text{ см}^{-1}$) и слабый антиферромагнитный обмен между спинами металла ($J_{Fe-Fe} = -7.0 \text{ см}^{-1}$). То, что в комплексе 25 величины обменных взаимодействий практически в два раза больше (-164 и -15.4 см^{-1} , соответственно), вероятно, связано с большей компактностью молекулы $NAT(CN)_6$ и, соответственно, большей спиновой плотностью в ее центральной области. Максимум величины χ_{MT} здесь несколько ниже, чем в комплексе 25. Его значение зависит как от величин антиферромагнитного обмена, так и от величины параметра расщепления в нулевом поле с учетом ее знака. Одновременная аппроксимация данных для магнитной восприимчивости и намагниченности не дает идеального совпадения теоретической и экспериментальной кривых для зависимости намагниченности от внешнего магнитного поля, но позволяет точно определить знак D . В данном случае он положительный, так как при отрицательном D кривая имеет совсем другой вид. Интересно также, что величина D ($+48.4 \text{ см}^{-1}$), которая напрямую зависит от координационного окружения иона металла, здесь значительно больше, чем в комплексе 25 ($+6.9 \text{ см}^{-1}$). Аналогичная ситуация ранее была описана для соединений 13 и 14 с кобальтом(II). Комплекс, содержащий фрагменты $Co^{II}I_2$ имеет большую величину D ($+22.4 \text{ см}^{-1}$), чем комплекс, содержащий фрагменты $Co^{II}Cl_2$ ($+11.3 \text{ см}^{-1}$). Таким образом, иодид-анионы в качестве солигандов в случае обоих металлов дают большую

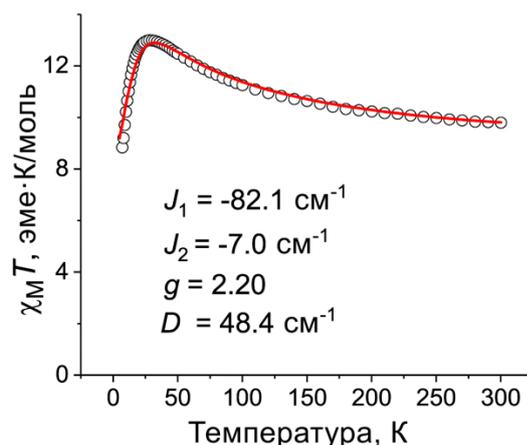


Рисунок 76. Температурная зависимость величины χ_{MT} (а) и аппроксимация экспериментальных данных (красная кривая) для комплекса 26 (а). J_1 – обмен металл-радикал ($J_{M-радикал}$); J_2 – обмен металл-металл (J_{M-M}). g -фактор анион-радикала задан как 2.0 и фиксирован.

величину D , чем хлорид-анионы.

Магнитное поведение соединений $(CV^+)_3\{(Co^{II}Cl_2)_3(NAT(CN)_6)\}^{3-}$ (**27**) и $\{криптанд(K^+)\}_3\{(Co^{II}I_2)_3(NATNA(CN)_6)\}^{3-}$ (**28**) с кобальтом(II) принципиально отличается от того, что наблюдается для соединений **25** и **26** с железом(II), и схоже с поведением трианион-радикального комплекса **24**. В данном случае величина $\chi_M T$ при 300 К намного ниже ожидаемого значения для одного независимого спина $S = 1/2$ и трех независимых спинов $S = 3/2$ (6.0 эме·К/моль) при $g = 2.0$ и составляет всего 2.25 эме·К/моль (рис. 77). Как упоминалось ранее в обсуждении кристаллической структуры этих комплексов, они имеют очень короткие связи Co-N (2.02(2) Å (**27**) и 1.996(13) Å (**28**)), из-за чего в них реализуются сильные антиферромагнитные обменные взаимодействия. Благодаря укорочению связей металл-азот по сравнению с комплексами с Fe^{II} , в данном случае, кратно возрастает не только величина обмена металл-лиганд ($J_{Co-радикал}$ равен -349 и -442 cm^{-1} для комплексов **27** и **28**, соответственно), но и практически на порядок возрастает величина обмена металл-металл (J_{Co-Co} равен -83.8 и -100.0 cm^{-1} для комплексов **27** и **28**, соответственно), которая и становится определяющей. Все спины в системе ориентируются антипараллельно – и, как следствие, мы наблюдаем столь низкие значения величины $\chi_M T$.

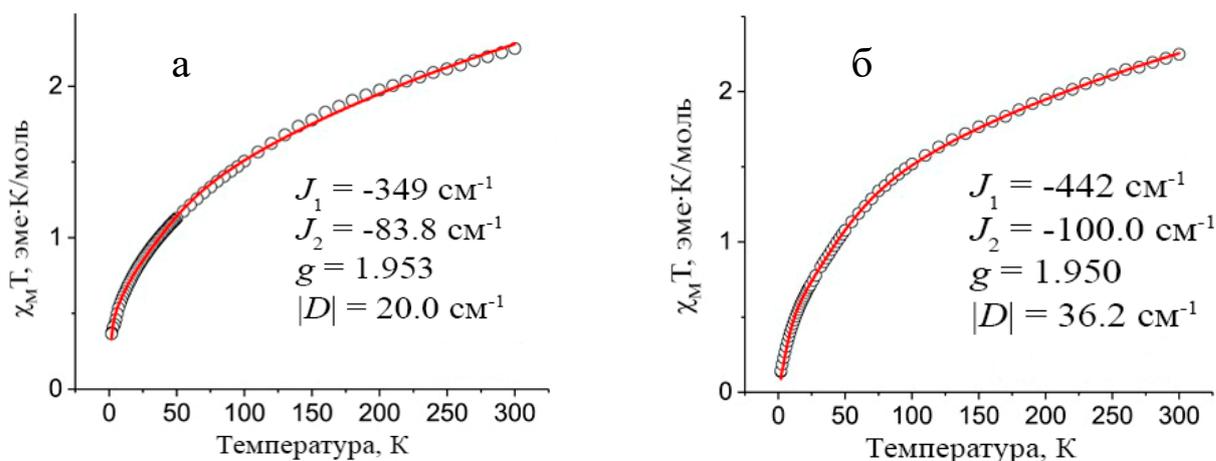


Рисунок 77. Температурная зависимость величины $\chi_M T$ и аппроксимация экспериментальных данных (красная кривая) для комплексов **27** (а) и **28** (б). J_1 – обмен металл-радикал ($J_{M-радикал}$); J_2 – обмен металл-металл (J_{M-M}). g -фактор анион-радикала задан как 2.0 и фиксирован.

Заключение

На основе большого числа синтезированных в данной работе соединений были выявлены следующие тенденции, связанные с реакционной способностью производных НАТ (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 трианионного состояния (или до дианионного в случае с тетраметилгептандионатами трехвалентных лантаноидов в толуоле) и координирует все три металла, причем 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 фазы с соотношением 1:1 не образуются. 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 постоянно образуют комплексы состава 3:1, даже если соотношение галогенида металла к НАТ-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. Так, перенос отрицательного заряда на ионы металлов может быть весьма значительным. Например, в трианион-радикале $\{(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2)_3(\text{НАТ}(\text{CN})_6)\}^{3-}$ заряд на лиганде фактически равен -1.45 , тогда как на катионах Fe^{II} делокализуется заряд -1.55 .

В данной работе 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 2. Видно, что при увеличении степени восстановления центрального лиганда, в среднем, связь металл-азот сокращается, так как анионный лиганд становится более сильным основанием Льюиса. Причем, в аналогичных по структуре соединениях длина связи металл-азот уменьшается в ряду Mn^{II} – Fe^{II} – Co^{II}, и в таком же порядке сильно растут величины магнитных обменных взаимодействий. 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 2. Магнетоструктурные данные для координационных комплексов, описанных в данной работе. Обозначения для длин связей $\text{M}^{\text{II}}\text{-N}$: «в» - «верхняя», «н» - «нижняя», «сред» - средняя.

№	Координационный комплекс	Заряд	Спиновое состояние лиганда	Длина связи $\text{M}^{\text{II}}\text{-N}$, Å	Обменное взаимодействие, см^{-1}
5	$[\{\text{Mn}(\text{dedtc})_2\}(\text{HATNA})]^0$	0	0	2.392(4)	–
6	$[(\text{CoI}_2)\{\text{HATNA}\}]^0$	0	0	2.053(6)	–
7	$[\{\text{Mn}^{\text{II}}(\text{dedtc})_2\}_3(\text{HATNA})]^{2-}$	-2	0	2.252(3)	$J_{\text{Mn-Mn}} = -1.98$
9	$\{(\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cl}_2)_3(\text{HATA})\}^{2-}$	-2	0	2.160(4)	$J_{\text{Mn-Mn}} = -2.7$
10	$\{(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2)_3(\text{HATNA})\}^{2-}$	-2	0	2.05(2)–2.14(2)	$J_{\text{Fe-Fe}} = -4.6$
11	$\{(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2)_3(\text{HATA})\}^{2-}$	-2	0	2.106(4)	$J_{\text{Fe-Fe}} = -4.7$
12	$\{(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2)_2(\text{HATNA})\}^{2-}$	-2	0	2.080(1)	$J_{\text{Fe-Fe}} = -0.06$
13	$\{(\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_2)_3(\text{HATA})\}^{2-}$	-2	0	2.034(2)	$J_{\text{Co-Co}} = -12.0$
14	$\{(\text{Co}^{\text{II}}\text{I}_2)_3(\text{HATA})\}^{2-}$	-2	0	2.009(7)	$J_{\text{Co-Co}} = -11.2$
15	$[\{\text{Gd}^{\text{III}}(\text{tmhd})_3\}_3(\text{HATNA}(\text{CN})_6)]^{2-}$	-2	0	≈ 2.63	$J_{\text{Gd-Gd}} \approx 0$
18	$\{(\text{Co}^{\text{II}}\text{I}_2)_2(\text{HATNA})\}^{\cdot-}$	-1	1/2	1.977(3) «в» 2.045(3) «н» 2.011(3) «сред»	$J_{\text{Co-HAT}} = -626$ (PHI) $J_{\text{Co-HAT}} = -627.2$ (CASSCF)
19	$\{(\text{Co}^{\text{II}}\text{I}_2)_2(\text{HATA})\}^{\cdot-}$	-1	1/2	1.993(3) «в» 2.038(3) «н» 2.016(3) «сред»	$J_{\text{Co-HAT}} = -611.3$ (CASSCF)
20	$\{(\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_2)_3(\text{HATNA})\}^{\cdot-}$	-1	1/2	–	$J_{\text{Co-HAT}} = -314$ $J_{\text{Co-Co}} = -39.5$

21	$\{(\text{Fe}^{\text{II}}\text{I}_2)_2(\text{HATNA})\}^{\bullet-}$	-1	1/2	-	$J_{\text{Fe-HAT}} = -602$
22	$\{(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2)_3(\text{HATNA})\}^{\bullet-}$	-1	1/2	2.118(8)	$J_{\text{Fe-HAT}} = -150$ $J_{\text{Fe-Fe}} = -12.8$
23	$\{(\text{Mn}^{\text{II}}\text{I}_2)_3(\text{HATNA})\}^{3-}$	-3	1/2	2.110(4)	$J_{\text{Mn-радикал}} = -6.6$ $J_{\text{Mn-Mn}} = -0.6$
24	$\{(\text{Co}^{\text{II}}\text{I}_2)_3(\text{HATNA})\}^{3-}$	-3	1/2	2.006(8)	$J_{\text{Co-HAT}} = -387$ $J_{\text{Co-Co}} = -95$
25	$\{(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2)_3(\text{HAT}(\text{CN})_6)\}^{3-}$	-3	1/2	2.092(4)	$J_{\text{Fe-HAT}} = -164$ $J_{\text{Fe-Fe}} = -15.4$
26	$\{(\text{Fe}^{\text{II}}\text{I}_2)_3(\text{HATNA}(\text{CN})_6)\}^{3-}$	-3	1/2	2.074(6)	$J_{\text{Fe-HAT}} = -82.1$ $J_{\text{Fe-Fe}} = -7.0$
27	$\{(\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_2)_3(\text{HAT}(\text{CN})_6)\}^{3-}$	-3	1/2	2.02(2)	$J_{\text{Co-HAT}} = -349$ $J_{\text{Co-Co}} = -83.8$
28	$\{(\text{Co}^{\text{II}}\text{I}_2)_3(\text{HATNA}(\text{CN})_6)\}^{3-}$	-3	1/2	1.996(13)	$J_{\text{Co-HAT}} = -442$ $J_{\text{Co-Co}} = -100.0$

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, разделении связей металл-азот на короткие и длинные (см. рисунок 66). 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 НАТ и координационных комплексов с парамагнитными металлами на их основе, но также и в изучение закономерностей между структурой металлоорганических соединений 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 магнитном 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 ($-7\text{...}-15 \text{ см}^{-1}$ для Fe^{II} до $-84\text{...}-100 \text{ см}^{-1}$ 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 .

Представление результатов

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 hexaazatriphenylenehexacarbonitrile $\text{HAT}(\text{CN})_6^-$ 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 $\{\text{Cryptand}(\text{K}^+)\}_2\{\text{HATNA}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{Ln}^{\text{III}}(\text{TMHD})_3\}^{2-}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}$ 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 $\{\text{L} \cdot [\text{M}^{\text{II}}(\text{Hal})_2]_3\}^{3-}$ assemblies ($\text{Hal} = \text{Cl}$ 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. **Михайленко М.В.**, Иванов В.В., Шестаков А.Ф., Конарев Д.В., Исследование трёхъядерных координационных комплексов лантаноидов на основе нового лиганда гексазатринафтиленгексакарбонитрила $\text{HATNA}(\text{CN})_6$ / 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 $\{L[\text{M}^{\text{II}}(\text{Hal})_2]_3\}^{3-}$ 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 гексаазатринафтилена 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 гексазатринафтиленгексакарбонитрила $\text{HATNA}(\text{CN})_6$ / 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.

Список литературы

1. Greenwood N.N. Earnshaw A. Chemistry of the Elements (2nd ed.) – Butterworth-Heinemann. – 1997. – P. 906.
2. Ma X., Suturina E.A., De S., Négrier F., Rouzières M., Clérac R., Dechambenoit P. Redox-active bridging ligand as a tool to promote spin delocalization, high spin complexes and magnetic multistability // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2018. – Vol. 57. – №26. – P. 7841–7845.
3. Freedman D.E., Jenkins D.M., Iavarone A.T., Long J.R. A Redox-Switchable Single-Molecule Magnet Incorporating $[\text{Re}(\text{CN})_7]^{3-}$ // *Journal of American Chemical Society*. – 2008. – Vol. 130. – №10. – P. 2884–2885.
4. Lee B.Y.T., Phillips A.D., Hanif M., Tong K.K.H., Söhnel T., Hartinger C.G. Heptadentate, Octadentate, Or Even Nonadentate? Denticity in the Unexpected Formation of an All-Carbon Donor-Atom Ligand in $\text{Rh}^{\text{III}}(\text{Cp}^*)(\text{Anthracenyl-NHC})$ Complexes // *Inorganic Chemistry*. – 2021. – Vol. 60. – №12. – P. 8734–8741.
5. Phukan B., Mukherjee C., Varshney R. A new heptadentate picolinate-based ligand and its corresponding Gd(III) complex: the effect of pendant picolinate versus acetate on complex properties // *Dalton Transactions*. – 2018. – Vol. 47. – P. 135–142.
6. Pramanik K., Malpaharia P., Colacio E., Das B., Chandra S.K. Octadentate flexible ligands as a platform for a variety of homo and heterometallic complexes containing diphenoxido and phenoxido/azido bridging groups: synthesis, structure and magnetic properties // *New Journal of Chemistry*. – 2018. – Vol. 42. – №8. – P. 6332–6342.
7. Choudhary N., Dimmling A., Wang X., Southcott L., Radchenko V., Patrick B.O., Comba P., Orvig C. Octadentate Oxine-Armed Bispidine Ligand for Radiopharmaceutical Chemistry // *Inorganic Chemistry*. – 2019. – Vol. 58. – №13. – P. 8685–8693.
8. Osipov N.G., Faraonov M.A., Mikhailenko M.V., Kuzmin A.V., Khasanov S.S., Otsuka A., Yamochi H., Kitagawa H., Konarev D.V. Binuclear coordination complex of open merocyanine form of photochromic spiropyran with $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{hfac})_2$ having high spin ($S = 5$) ground state // *New Journal of Chemistry*. – 2023. – Vol. 47. – №11. – P. 5470–5476.
9. Maser L., Vogt M., Langer R. Cationic ligands between σ -donation and hydrogen-bridge-bond-stabilisation of ancillary ligands in coinage metal complexes with protonated carbodiphosphanes // *Dalton Transactions*. – 2022. – Vol. 51. – №45. – P. 17397–17404.
10. Romanenko N.R., Kuzmin A.V., Mikhailenko M.V., Faraonov M.A., Khasanov S.S., Yudanov E.I., Shestakov A.F., Otsuka A., Yamochi H., Kitagawa H., Konarev D.V.

- Trinuclear coordination assemblies of low-spin dicyano manganese(II) ($S = 1/2$) and iron(II) ($S = 0$) phthalocyanines with manganese(II) acetylacetonate, tris(cyclopentadienyl)gadolinium(III) and neodymium(III) // *Dalton Transactions*. – 2022. – Vol. 51. – №25. – P. 9770–9779.
11. Kettle S.F.A. *Physical Inorganic Chemistry: A Coordination Chemistry Approach* – Spektrum Academic Publishers. – 1996.
 12. Kaim W., Schwederski B. Non-innocent ligands in bioinorganic chemistry — An overview // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2010. – Vol. 254. – №13–14. – P. 1580–1588.
 13. Kaim W. Manifestations of Noninnocent Ligand Behavior // *Inorganic Chemistry*. – 2011. – Vol. 50. – №20. – P. 9752–9765.
 14. Brusso J.L., Cvrkalj K., Leitch A.A., Oakley R.T., Reed R.W., Robertson C.M., Resonance Stabilized Bisdiselenazolyls as Neutral Radical Conductors // *Journal of American Chemical Society*. – 2006. – Vol. 128. – №47. – P. 15080–15081.
 15. Wang J., Li J.-N., Zhang S.-L., Zhao X.-H., Shao D., Wang X.-Y., Syntheses and magnetic properties of a pyrimidyl-substituted nitronyl nitroxide radical and its cobalt(II) complexes // *Chemical Communications*. – 2016. – Vol. 52. – №28. – P. 5033–5036.
 16. Caneschi A., Gatteschi D., Lalioti N., Sangregorio C., Sessoli R., Venturi G., Vindigni A., Rettori A., Pini M.G., Novak M.A. Cobalt(II)-Nitronyl Nitroxide Chains as Molecular Magnetic Nanowires // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2001. – Vol. 40. – №9. – P. 1760–1763.
 17. Liu X., Feng X., Meihaus K.R., Meng X., Zhang Y., Li L., Liu J., Pedersen K.S., Keller L., Shi W., Zhang Y., Cheng P., Long J.R. Coercive Fields Above 6 T in Two Cobalt(II)–Radical Chain Compounds // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2020. – Vol. 59. – №26. – P. 10610–10618.
 18. Cassaro R.A.A., Lahti P.M., Vaz M.G.F., Novak M.A. Lattice Solvent Engineering Improves the Stability of a Cobalt Pyrenylnitronylnitroxide Ferrimagnetic Chain // *Inorganic Chemistry*. – 2023. – Vol. 62. – №28. – P. 11248–11255.
 19. Maryunina K., Nigomedyanova D., Morozov V., Smirnova K., Letyagin G., Romanenko G., Efimov N., Bogomyakov A., Ovcharenko V. Ferrocenyl-substituted nitronyl nitroxide in the design of one-dimensional magnets // *Dalton Transactions*. – 2024. – Vol. 53. – №4. – P. 1714–1721.
 20. Van Koningsbruggen P.J., Kahn O., Nakatani K., Pei Y., Renard J.P., Drillon M., Legoll P. Magnetism of A-copper(II) bimetallic chain compounds (A = iron, cobalt, nickel): one- and three-dimensional behaviors // *Inorganic Chemistry*. – 1990. – Vol. 29. – №18. – P. 3325–3331.

21. Deumal M., Lafuente P., Mota F., Novoa J.J. A general study of the spin population of α -nitronyl nitroxide radicals: radicals with crystals presenting dominant ferro or antiferromagnetic behavior // *Synthetic Metals*. – 2001. – Vol. 122. – №3. – P. 477–483.
22. Ishida T., Ito S., Homma Y., Kyoden Y. Molecular $S = 2$ High-Spin, $S = 0$ Low-Spin and $S = 0 \leftrightarrow 2$ Spin-Transition/-Crossover Nickel(II) Bis(nitroxide) Coordination Compounds // *Inorganics*. – 2021. – Vol. 9. – №2. – №10.
23. Romero F.M., Ziessel R., Luneau D. Structural control of ferromagnetic interactions in nickel(II) complexes based on a tetradentate biradical // *Chemical Communications*. – 1998. – №5. – P. 551–552.
24. Luneau D., Rey P., Laugier J., Fries P., Caneschi A., Gatteschi D., Sessoli R. Nitrogen-bonded copper(II)–imino nitroxide complexes exhibiting large ferromagnetic interactions // *Journal of American Chemical Society*. – 1991. – Vol. 113. – №4. – P. 1245–1251.
25. Luneau D., Rey P., Laugier J., Belorizky E., Cogne A. Ferromagnetic behavior of nickel(II)–imino nitroxide derivatives // *Inorganic Chemistry*. – 1992. – Vol. 31. – №17. – P. 3578–3584.
26. Kahn O., Prins R., Reedijk J., Thompson J.S. Orbital symmetries and magnetic interaction between copper(II) ions and the o-semiquinone radical. Magnetic studies of (di-2-pyridylamine)(3,5-di-tert-butyl- o-semiquinonato)copper(II) perchlorate and bis(bis(3,5-di-tert-butyl-o-semiquinonato)copper(II)) // *Inorganic Chemistry*. – 1987. – Vol. 26. – №21. – P. 3557–3561.
27. Okazawa A., Nagaichi Y., Nogami T., Ishida T. Magneto-structure relationship in copper(II) and nickel(II) complexes chelated with stable tert-butyl 5-phenyl-2-pyridyl nitroxide and related radicals // *Inorganic Chemistry*. – 2008. – Vol. 47. – №19. – P. 8859–8868.
28. Okazawa A., Nogami T., Ishida T. Strong intramolecular ferromagnetic couplings in nickel(II) and copper(II) complexes chelated with tert-butyl 5-methoxy-2-pyridyl nitroxide // *Polyhedron*. – 2009. – Vol. 28. – №13–14. – P. 1917–1921.
29. Kyoden Y., Homma Y., Ishida T. High-Spin and Incomplete Spin-Crossover Polymorphs in Doubly Chelated $[\text{Ni}(\text{L})_2\text{Br}_2]$ (L = tert-Butyl 5-Phenyl-2-pyridyl Nitroxide) // *Inorganic Chemistry*. – 2019. – Vol. 58. – №16. – P. 10743–10755.
30. Ondo A., Ishida T. Structures and Magnetic Properties of Transition Metal Complexes Involving 2,20-Bipyridin-6-yl Nitroxide // *AIP Conference Proceedings*. – 2017. – Vol. 1807. – №1. – №020023.
31. Ito S., Ishida T. Practically Diamagnetic Macrocycle Consisting of Nickel–Biradical Heterospins with the Largest Out-of-Plane Torsion at Coordination Bonds // *Chemistry Letters*. – 2020. – Vol. 49. – №9 – P. 1062–1065.

32. Homma Y., Ishida T. A new $S = 0 \leftrightarrow S = 2$ “Spin-crossover” scenario found in a Nickel(II) Bis(nitroxide) system // *Chemistry of Materials*. – 2018. – Vol. 30. – №6. – P. 1835–1838.
33. Evans W.J., Lee D.S., Rego D.B., Perotti J.M., Kozimor S.A., Moore E.K., Ziller J.W. Expanding Dinitrogen Reduction Chemistry to Trivalent Lanthanides via the $\text{LnZ}_3/\text{Alkali}$ Metal Reduction System: Evaluation of the Generality of Forming $\text{Ln}_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-N}_2)$ Complexes via LnZ_3/K // *Journal of American Chemical Society*. – 2004. – Vol. 126. – №44. – P. 14574–14582.
34. Rinehart J.D., Fang M., Evans W.J., Long J.R. Strong exchange and magnetic blocking in N_2^{3-} -radical-bridged lanthanide complexes // *Nature Chemistry*. – 2011. – Vol. 3. – №7. – P. 538–542.
35. Rinehart J.D., Fang M., Evans W.J., Long J.R. A N_2^{3-} radical-bridged terbium complex exhibiting magnetic hysteresis at 14 K // *Journal of American Chemical Society*. – 2011. – Vol. 133. – №36. – P. 14236–14239.
36. Goodwin C.A.P. Blocking like it’s hot: a synthetic chemists’ path to high-temperature lanthanide single molecule magnets // *Dalton Transactions*. – 2020. – Vol. 49. – №41. – P. 14320–14337.
37. Alexandropoulos D.I., Vignesh K.R., Xie H., Dunbar K.R. Quinoxaline radical-bridged transition metal complexes with very strong antiferromagnetic coupling // *Chemical Communications*. – 2020. – Vol. 56. – №64. – P. 9122–9125.
38. Lin P.-H., Smythe N.C., Gorelsky S.I., Maguire S., Henson N.J., Korobkov I., Scott B.L., Gordon J.C., Baker R.T., Murugesu M. Importance of Out-of-State Spin–Orbit Coupling for Slow Magnetic Relaxation in Mononuclear Fe^{II} Complexes // *Journal of American Chemical Society*. – 2011. – Vol. 133. – №40. – P. 15806–15809.
39. Carlin R.L. *Magnetochemistry* (1st ed.) – Spring-Verlag. – 1986.
40. Kahn O. *Molecular Magnetism* (1st ed.) – VCH Publishers Inc.: New York. – 1993.
41. Carlson C.N., Kuehl C.J., Da Re R.E., Veauthier J.M., Schelter E.J., Milligan A.E., Scott B.L., Bauer E.D., Thompson J.D., Morris D.E., John K.D. Ytterbocene Charge-Transfer Molecular Wire Complexes // *Journal of American Chemical Society*. – 2006. – Vol. 128. – №22. – P. 7230–7241.
42. Demir S., Nippe M., Gonzalez M.I., Long J.R. Exchange coupling and magnetic blocking in dilanthanide complexes bridged by the multi-electron redox-active ligand 2,3,5,6-tetra(2-pyridyl)pyrazine // *Chemical Science*. – 2014. – Vol. 5. – №12. – P. 4701–4711.

43. Jeon I.-R., Park J.G., Xiao D.J., Harris T.D. An azophenine radical-bridged Fe₂ single-molecule magnet with record magnetic exchange coupling // *Journal of American Chemical Society*. – 2013. – Vol. 135. – №45. – P. 16845–16848.
44. DeGayner J.A., Jeon I.-R., Harris T.D. A series of tetraazalene radical-bridged M₂ (M = Cr^{III}, Mn^{II}, Fe^{II}, Co^{II}) complexes with strong magnetic exchange coupling // *Chemical Science*. – 2015. – Vol. 6. – №11. – P. 6639–6648.
45. Dolinar B.S., Gómez-Coca S., Alexandropoulos D.I., Dunbar K.R. An air stable radical-bridged dysprosium single molecule magnet and its neutral counterpart: redox switching of magnetic relaxation dynamics // *Chemical Communications*. – 2017. – Vol. 53. – №14. – P. 2283–2286.
46. Fernandes J.A., Sá Ferreira R.A., Pillinger M., Carlos L.D., Jepsen J., Hazell A., Ribeiro-Claro P., Gonçalves I.S. Investigation of europium (III) and gadolinium (III) complexes with naphthoyltrifluoroacetone and bidentate heterocyclic amines // *Journal of Luminescence*. – 2005. – Vol. 113. – №1–2. – P. 50–63.
47. D’Cunha D., Collins D., Richards G., Vincent G.S., Swavey S. Dinuclear lanthanide(III) complexes containing β-diketonate terminal ligands bridged by 2,2'-bipyrimidine // *Inorganic Chemistry Communications*. – 2006. – Vol. 9. – №10. – P. 979–981.
48. Jang H., Shin C.-H., Jung B.-J., Kim D.-h., Shim H.-K., Do Y. Synthesis and Characterization of Dinuclear Europium Complexes Showing Pure Red Electroluminescence // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2006. – Vol. 2006. – №4. – P. 718–725.
49. Kirschbaum K., Fratini A., Swavey S. The twinned crystal structure of μ-2,2'-bipyrimidine-1κ²N¹,N^{1'}:2κ²N³,N^{3'}-bis-{tris-[4,4,4-trifluoro-1-(2-thienyl)butane-1,3-dionato-κ²O,O']}terbium(III)} ethyl acetate solvate // *Acta Crystallographica Section C. Crystal Structure Communications*. – 2006. – Vol. C62. – P. m186–m187.
50. Fratini A., Swavey S. Luminescent and structural properties of a Eu(III) complex: Formation of a one-dimensional array bridged by 2,2'-bipyrimidine // *Inorganic Chemistry Communications*. – 2007. – Vol. 10. – №6. – P. 636–638.
51. Fratini A., Richards G., Larder E., Swavey S. Neodymium, Gadolinium, and Terbium Complexes Containing Hexafluoroacetylacetonate and 2,2'-Bipyrimidine: Structural and Spectroscopic Characterization // *Inorganic Chemistry*. – 2008. – Vol. 47. – №3. – P. 1030–1036.
52. Swavey S., Krause J.A., Collins D., D’Cunha D., Fratini A. X-ray structure and temperature dependent luminescent properties of two bimetallic europium complexes // *Polyhedron*. – 2008. – Vol. 27. – №3. – P. 1061–1069.

53. Irfanullah M., Iftikhar K. New dinuclear lanthanide(III) complexes based on 6,6,7,7,8,8,8-heptafluoro-2,2-dimethyl-3,5-octanedione and 2,2'-bipyrimidine // *Inorganic Chemistry Communications*. – 2009. – Vol. 12. – №4. – P. 296–299.
54. Dolinar B.S., Alexandropoulos D.I., Vignesh K.R., James T., Dunbar K.R. Lanthanide Triangles Supported by Radical Bridging Ligands // *Journal of American Chemical Society*. – 2018. – Vol. 140. – №3. – P. 908–911.
55. Lemes M.A., Stein H.N., Gabidullin B., Robeyns K., Clérac R., Murugesu M., Probing magnetic-exchange coupling in supramolecular squares based on reducible tetrazine-derived ligands // *Chemistry – A European Journal*. – 2018. – Vol. 24. – №17. – P. 4259–4253.
56. Fortier S., Le Roy J.J., Chen C.-H., Vieru V., Murugesu M., Chibotaru L.F., Mindiola D.J., Caulton K. G. A dinuclear cobalt complex featuring unprecedented anodic and cathodic redox switches for single-molecule magnet activity // *Journal of American Chemical Society*. – 2013. – Vol. 135. – №39. – P. 14670–14678.
57. Fortier S., Moral O.G.-d., Chen C.-H., Pink M., Le Roy J.J., Murugesu M., Mindiola D.J., Caulton K. G. Probing the redox non-innocence of dinuclear, three-coordinate Co(II) nindigo complexes: not simply β -diketiminato variants // *Chemical Communications*. – 2012. – Vol. 48. – №90. – P. 11082–11084.
58. Finley J., Malmqvist P.-A., Roos B.O., Serrano-Andres L. The multi-state CASPT2 method // *Chemical Physics Letters*. – 1998. – Vol. 288. – №2-4. – P. 299–306.
59. Ma X., Suturina E.A., De S., Rouzières M., Clérac R., Dechambenoit P. Using Redox-Active π Bridging Ligand as a Control Switch of Intramolecular Magnetic Interactions // *Journal of American Chemical Society*. – 2019. – Vol. 141. – №19. – P. 7721–7725.
60. Ma X., Suturina E.A., Rouzières M., Wilhelm F., Rogalev A., Clérac R., Dechambenoit P. A heteroleptic diradical Cr(III) complex with extended spin delocalization and large intramolecular magnetic exchange // *Chemical Communications*. – 2020. – Vol. 56. – №36. – P. 4906–4909.
61. England J., Bill E., Weyhermüller T., Neese F., Atanasov M., Wieghardt K. Molecular and Electronic Structures of Homoleptic Six-Coordinate Cobalt(I) Complexes of 2,2':6',2''-Terpyridine, 2,2'-Bipyridine, and 1,10-Phenanthroline. An Experimental and Computational Study // *Inorganic Chemistry*. – 2015. – Vol. 54. – №24. – P. 12002–12018.
62. Campos-Fernandez C.S., Smucker B.W., Clérac R., Dunbar K.R. Reactivity studies of 2,3,5,6-Tetra(2-pyridyl) pyrazine (tppz) with first-row transition metal ions // *Israel Journal of Chemistry*. – 2001. – Vol. 41. – №3. – p. 207–218.

63. Burkholder E., Zubieta J. Two-dimensional oxides constructed from octamolybdate clusters and Mn⁺/tetrapyriddyprazine subunits (M = Co, Ni: n = 2; M = Cu: n = 1) // *Inorganica Chimica Acta*. – 2005. – Vol. 358. – №1. – P. 116–122.
64. Hsu G.-Y., Chen C.-W., Cheng S.-C., Lin S.-H., Wei H.-H., Lee C.-J. Structure and magnetic properties of one-dimensional metal complexes constructed from alternating dicyanamide linked through binuclear metal tetra-2-pyridylpyrazine subunits // *Polyhedron*. – 2005. – Vol. 24. – №4. – P. 487–494.
65. Armatas N.G., Allis D.J., Prosvirin A., Carmutu G., O'Connor C.J., Dunbar K., Zubieta J. Molybdophosphonate Clusters as Building Blocks in the Oxomolybdate–Organodiphosphonate/Cobalt(II)–Organoimine System: Structural Influences of Secondary Metal Coordination Preferences and Diphosphonate Tether Lengths // *Inorganic Chemistry*. – 2008. – Vol. 47. – №3. – P. 832–854.
66. Dei A., Gatteschi D., Pardi L. Sextet ground state in a dinuclear nickel(II) complex containing a tetraoxolene radical as bridging ligand // *Inorganica Chimica Acta*. – 1991. – Vol. 189. – №2. – P. 125–128.
67. Woods T.J., Stout H.D., Dolinar B.S., Vignesh K.R., Ballesteros-Rivas M.F., Achim C., Dunbar K.R. Strong ferromagnetic exchange coupling mediated by a bridging tetrazine radical in a dinuclear nickel complex // *Inorganic Chemistry*. – 2017. – Vol. 56. – №20. – P. 12094–12097.
68. Lemes M.A., Brunet G., Pialat A., Ungur L., Korobkov I., Murugesu M. Strong ferromagnetic exchange coupling in a {Ni^{II}₄} cluster mediated through an air-stable tetrazine-based radical anion // *Chemical Communications*. – 2017. – Vol. 53. – №62. – P. 8660–8663.
69. Inabe T., Hanasaki N. Axially Ligated Phthalocyanine Conductors with Magnetic Moments // *Magnetochemistry*. – 2017. – Vol. 3. – №2. – №18.
70. Jankowski R., Wyczęsany M., Chorazy S. Multifunctionality of luminescent molecular nanomagnets based on lanthanide complexes // *Chemical Communications*. – 2023. – Vol. 59. – №40. – P. 5961–5986.
71. Segura J.L., Juárez R., Ramos M., Seoane C. Hexaazatriphenylene (HAT) derivatives: from synthesis to molecular design, self-organization and device applications // *Chemical Society Reviews*. – 2015. – Vol. 44. – №19. – P. 6850–6885.
72. Szalay P.S., Galán-Mascarós J.R., Schottel B.L., Basca J., Pérez L.M., Ichimura A.S., Chouai A., Dunbar K.R. Experimental and Computational Studies of Charge-Transfer and Reduction Products of 1,4,5,8,9,11-Hexaazatriphenylene-Hexacarbonitrile: HAT-(CN)₆ // *Journal of Cluster Science*. – 2004. – Vol. 15. – №4. – P. 503–530.

73. Gallegos J.R., Francis A.H., Ockwig N.W., Rasmussen P.G., Raptis R.G., Challen P.R., Ouedraogo I. The spectroelectrochemical, magnetic, and structural characterization of reduced hexaazatriphenylenehexacarbonitrile, HAT(CN)₆ // *Synthetic Metals*. – 2009. – Vol. 159. – №15–16. – P. 1667–1671.
74. Grindell R., Vieru V., Pugh T., Chibotaru L.F., Layfield R.A. Magnetic frustration in a hexaazatrinaphthylene-bridged trimetallic dysprosium single-molecule magnet // *Dalton Transactions*. – 2016. – Vol. 45. – №42. – P. 16556–16560.
75. Boudalis A.K. Half-integer spin triangles: old dogs, new tricks // *Chemistry – A European Journal*. – 2021. – Vol. 27. – №24. – P. 7022–7042.
76. Savary L., Balents L. Quantum Spin Liquids: a Review // *Reports on Progress in Physics*. – 2017. – Vol. 80. – №1. – № 016502.
77. Arikainen E.O., Boden N., Bushby R.J., Lozman O.R., Vinter J.G., Wood A. Complimentary Polytopic Interactions // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2000. – Vol. 39. – №13. – P. 2333–2336.
78. Liu X.-Y., Usui T., Hanna J. Self-Directed Orientation of Molecular Columns Based on n-Type Hexaazatrinaphthylenes (HATNAs) for Electron Transport // *Chemistry – A European Journal*. – 2014. – Vol. 20. – №44. – P. 14207–14212.
79. Nietzki R., Schmidt A.W. Ueber Benzol-triphenazin // *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*. – 1888. – Vol. 21. – №1. – P. 1227–1230.
80. Eistert B., Fink H., Werner H.-K. Phenazin-Derivate aus Rhodizonsäure // *Liebigs Annalen*. – 1962. – Vol. 657. – №1. – P. 131–141.
81. Skujins S., Webb G.A. Spectroscopic and structural studies of some oxocarbon condensation products—I: Preparation and characterization of some substituted phenazines and quinoxalines // *Tetrahedron*. – 1969. – Vol. 25. – №17. – P. 3935–3945.
82. Farminer A.R., Skujins S., Webb G.A. Spectroscopic and structural studies of some oxocarbon condensation products: VII. The electronic structures of some substituted hydroxyphenazines and quinones // *Journal of Molecular Structure*. – 1971. – Vol. 10. – №1. – P. 121–134.
83. Nasielski-Hinkens R., Benedek-Vamos M., Maetens D., Nasielski J. A new heterocyclic ligand for transition metals: 1,4,5,8,9,12-hexaazatriphenylene and its chromium carbonyl complexes // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 1981. – Vol. 217. – №2. – P. 179–182.
84. Rogers D.Z. Improved synthesis of 1,4,5,8,9,12-hexaazatriphenylene // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1986. – Vol. 51. – №20. – P. 3904–3905.

85. Boddu V.M., Viswanath D.S., Ghosh T.K., Damavarapu R. 2,4,6-Triamino-1,3,5-trinitrobenzene (TATB) and TATB-based formulations—A review // *Journal of Hazardous Materials*. – 2010. – Vol. 181. – №1–3. – P. 1–8.
86. Kohne B., Praefcke K. Eine neue und einfache Synthese des Dipyrazino[2,3-f:2',3'-h]-chinoxalin-Ringsystems // *Liebigs Annalen der Chemie*. – 1985. – №3. – P. 522–528.
87. Sarma M.S.P., Czarnik A.W. Hexadecarboxylative Synthesis of Hexaazatriphenylene // *Synthesis*. – 1988. – №1. – P. 72–73.
88. Kanakarajan K., Czarnik A.W. Synthesis and some reactions of hexaazatriphenylenehexanitrile, a hydrogen-free polyfunctional heterocycle with D_{3h} symmetry // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1986. – Vol. 51. – №26. – P. 5241–5243.
89. Gao B., Liu Y., Geng Y., Cheng Y., Wang L., Jing X., Wang F. Starburst substituted hexaazatriphenylene compounds: synthesis, photophysical and electrochemical properties // *Tetrahedron Letters*. – 2009. – Vol. 50. – №14. – P. 1649–1652.
90. Choudhary S., Gozalvez C., Higelin A., Krossing I., Melle-Franco M., Mateo-Alonso A. Hexaazatrinaphthylenes with Different Twists // *Chemistry – A European Journal*. – 2014. – Vol. 20. – №6. – P. 1525–1528.
91. Ong C.W., Liao S.-C., Chang T.H., Hsu H.-F. In Situ Synthesis of Hexakis(alkoxy)diquinoxalino[2,3-a:2',3'-c]phenazines: Mesogenic Phase Transition of the Electron-Deficient Discotic Compounds // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2004. – Vol. 69. – №9. – P. 3181–3185.
92. Barlow S., Zhang Q., Kaafarani B.R., Risko C., Amy F., Chan C.K., Domercq B., Starikova Z.A., Antipin M.Y., Timofeeva T.V., Kippelen B., Brédas J.-L., Kahn A., Marder S.R. Synthesis, Ionisation Potentials and Electron Affinities of Hexaazatrinaphthylene Derivatives // *Chemistry – A European Journal*. – 2007. – Vol. 13. – №12. – P. 3537–3547.
93. Luo M., Shadnia H., Qian G., Du X., Yu D., Ma D., Wright J.S, Wang Z.Y. Rational Design, Synthesis, and Optical Properties of Film-Forming, Near-Infrared Absorbing, and Fluorescent Chromophores with Multidonors and Large Heterocyclic Acceptors // *Chemistry – A European Journal*. – 2009. – Vol. 15. – №35. – P. 8902–8908.
94. Rademacher J.T., Kanakarajan K., Czarnik A.W. Improved Synthesis of 1,4,5,8,9,12-Hexaazatriphenylene Hexacarboxylic Acid // *Synthesis*. – 1994. – №4. – P. 378–380.
95. Kitagawa S., Masaoka S. Metal complexes of hexaazatriphenylene (hat) and its derivatives—from oligonuclear complexes to coordination polymers // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2003. – Vol. 246. – №1–2. – P. 73–88.

96. Grove H., Sletten J. Crystal structures of 4,7-phenanthroline-5,6:5',6'-pyrazine tetrahydrate and 1,4,5,8,9,12-hexaazatriphenylene dihydrate // *Journal of Chemical Crystallography*. – 2000. – Vol. 30. – P. 123–130.
97. Alfonso M., Stoeckli-Evans H. 1,6,7,12,13,18-Hexaazatrinaphthylene tetrachloroform solvate // *Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications*. – 2001. – E57. – P. o242–o244
98. Bondi A. van der Waals Volumes and Radii // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1964. – Vol. 68. – №3. – P. 441–451.
99. Juárez R., Oliva M.M., Ramos M., Segura J.L., Alemán C., Rodríguez-Ropero F., Curcó D., Montilla F., Coropceanu V., Brédas J.L., Qi Y., Kahn A., Delgado M.C.R., Casado J., Navarrete J.T.L. Hexaazatriphenylene (HAT) versus tri-HAT: The Bigger the Better? // *Chemistry – A European Journal*. – 2011. – Vol. 17. – №37. – P. 10312–10322.
100. Wang R., Okajima T., Kitamura F., Matsumoto N., Thiemann T., Mataka S., Ohsaka T. Cyclic and normal pulse voltammetric studies of 2,3,6,7,10,11-hexaphenylhexazatriphenylene using a benzonitrile thin layer-coated glassy carbon electrode // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2003. – Vol. 107. – №35. – P. 9452–9458.
101. Kaafarani B.R., Kondo T., Yu J., Zhang Q., Dattilo D., Risko C., Jones S.C., Barlow S., Domercq B., Amy F., Kahn A., Brédas J.-L., Kippelen B., Marder S.R. High Charge-Carrier Mobility in an Amorphous Hexaazatrinaphthylene Derivative // *Journal of American Chemical Society*. – 2005. – Vol. 127. – №47. – P. 16358–16359.
102. Furukawa S., Okubo T., Masaoka S., Tanaka D., Chang H.-C., Kitagawa S. Effect of the Metal-Assisted Assembling Mode on the Redox States of Hexaazatriphenylene Hexacarbonitrile // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2005. – Vol. 44. – №18. – P. 2700–2704.
103. 103y P.S., Galán-Mascarós J.R., Clerac R., Dunbar K.R. HAT(CN)₆: a new building block for molecule-based magnetic materials // *Synthetic Metals*. – 2001. – Vol. 122. – №3. – P. 535–542.
104. Beeson J.C., Fitzgerald L.J., Gallucci J.C., Gerkin R.E., Rademacher J.T., π -Complexation in the Solid State Induced by Intermolecular Hydrogen Bonding Szarnik A.W. *Journal of American Chemical Society*. – 1994. – Vol. 116. – №11. – P. 4621–4622.
105. Mann C.K., Barnes K.K. *Electrochemical Reactions in Nonaqueous Systems* – Marcel Dekker: New York (USA). – 1970.
106. Konarev D.V., Lyubovskaya R.N. Molecular design, study of the structures and properties of ionic fullerene compounds // *Russian Chemical Reviews*. – 2012. – Vol. 81. – №4. – P. 336–366.

107. Konarev D.V., Khasanov S.S., Lyubovskaya R.N. Fullerene complexes with coordination assemblies of metalloporphyrins and metal phthalocyanines // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2014. – Vol. 262. – P. 16–36.
108. Konarev D.V. Radical anion and coordination compounds of polyconjugated molecules: potential organic materials with unusual magnetic, conducting and optical properties // *Mendeleev Communications*. – 2020. – Vol. 30. – №3. – P. 249–261.
109. Konarev D.V., Kuzmin A.V., Simonov S.V., Yudanov E.I., Khasanov S.S., Saito G., Lyubovskaya R.N. Experimental observation of C_{60} LUMO splitting in the C_{60}^{2-} dianions due to the Jahn–Teller effect. Comparison with the $C_{60}^{\bullet-}$ radical anions // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2013. – Vol. 15. – №23. – P. 9136–9144.
110. Konarev D.V., Kuzmin A.V., Khasanov S.S., Goryunkov A.A., Brotsman V.A., Ioffe I.N., Otsuka A., Yamochi H., Kitagawa H., Lyubovskaya R.N. Electronic Communication between $S = 1/2$ Spins in Negatively-charged Double-caged Fullerene C_{60} Derivative Bonded by Two Single Bonds and Pyrrolizidine Bridge // *Chemistry – An Asian Journal*. – 2019. – Vol. 14. – №11. – P. 1958–1964.
111. Konarev D.V., Lyubovskaya R.N., Khasanov S.S., Otsuka A., Saito G. Formation and Properties of $(C_{60}^-)_2$ Dimers of Fullerenes Bonded by One and Two σ -Bonds in Ionic Complexes // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. – 2007. – Vol. 468. – №1. – P. 227–237.
112. Konarev D.V., Kuzmin A.V., Khasanov S.S., Ishikawa M., Otsuka A., Yamochi H., Saito G., Lyubovskaya R.N. Synthesis, Structure, and Properties of the Fullerene C_{60} Salt of Crystal Violet, $(CV^+)(C_{60}^{\bullet-}) \cdot 0.5C_6H_4Cl_2$, which Contained Closely Packed Zigzagged $C_{60}^{\bullet-}$ Chains // *Chemistry – An Asian Journal*. – Vol. 11. – №11. – P. 1705–1710.
113. Konarev D.V., Lyubovskaya R.N. New approaches to the synthesis of transition-metal complexes of fullerenes C_{60} and C_{70} // *Russian Chemical Reviews*. – Vol. 85. – №11. – P. 1215–1228.
114. Kaim W., Olbrich-Deussner B., Gross R., Ernst S., Kohlmann S., Bessenbacher C. Electron Transfer Induced Metal Addition and Ligand Exchange in Organometallic Anion Radical Complexes // in *Paramagnetic Organometallic Species in Activation/Selectivity, Catalysis* (Eds.: Chanon M., Julliard M., Poite J.C.). – Kluwer. – Dordrecht. – 1989. – P. 283.
115. Balch A.L., Olmstead M.M. Reactions of Transition Metal Complexes with Fullerenes (C_{60} , C_{70} , etc.) and Related Materials // *Chemical Reviews*. – 1998. – Vol. 98. – №6. – P. 2123–2165.
116. Hartmann H., Kaim W., Hartenbach I., Sclaid T., Wanner M., Fiedler J. A Fully Characterized Complex Ion with Unreduced TCNQ as Fourfold Bridging Ligand: $[(\mu_4-$

- TCNQ){fac-Re(CO)₃(bpy)}₄⁴⁺ // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2001. – Vol. 40. – №15. – P. 2842–2844.
117. Masschelein A., Kirsch-De Mesmaeker A., Verhoeven C., Nasielski-Hinkens R. Synthesis and characterization of a new non-linear trimetallic complex, hexakis(2,2'-bipyridine)-(μ-dipyrazino[2,3-f][2',3'-h]quinoxaline)-trisruthenium(II) and related compounds // *Inorganica Chimica Acta*. – 1987. – Vol. 129. – №2. – P. L13–L16.
118. Tanaka D., Masaoka S., Horike S., Furukawa S., Mizuno M., Endo K., Kitagawa S. Porous Coordination Polymer with π Lewis Acidic Pore Surfaces, {[Cu₃(CN)₃{hat(CN)₃(OEt)₃}]·3THF}_n // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2006. – Vol. 45. – №28. – P. 4628–4631.
119. Chifotides H.T., Schottel B.L., Dunbar K.R. The π-Accepting Arene HAT(CN)₆ as a Halide Receptor through Charge Transfer: Multisite Anion Interactions and Self-Assembly in Solution and the Solid State // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2010. – Vol. 49. – №40. – P. 7202–7207.
120. Quiñonero D., Garau C., Rotger C., Frontera A., Ballester P., Costa A., Deyá P.M. Anion–π Interactions: Do They Exist? // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2002. – Vol. 41. – №18. – P. 3389–3392.
121. Aragay G., Frontera A., Lloveras V., Vidal-Gancedo J., Ballester P. Different Nature of the Interactions between Anions and HAT(CN)₆: From Reversible Anion–π Complexes to Irreversible Electron-Transfer Processes (HAT(CN)₆ = 1,4,5,8,9,12-Hexaazatriphenylene // *Journal of American Chemical Society*. – 2013. – Vol. 135. – №7. – P. 2620–2627.
122. Shatruck M., Chouai A., Prosvirin A.V., Dunbar K.R. Structural and magnetic properties of iron(II) complexes with 1,4,5,8,9,12-hexaazatriphenylene (HAT) // *Dalton Transactions*. – 2005. – №11. – P. 1897–1902.
123. Galán-Mascarós J.R., Dunbar K.R. A microporous framework from a magnetic molecular square: [Co(HAT)Cl₂]₄ (HAT = 1,4,5,8,9,11-hexaazatriphenylene) // *Chemical Communications*. – 2001. – №2. – P. 217–218.
124. Piglosiewicz I.M., Beckhaus R., Saak W., Haase D. Dehydroaromatization of Quinoxalines: One-Step Syntheses of Trinuclear 1,6,7,12,13,18-Hexaazatrinaphthylene Titanium Complexes // *Journal of American Chemical Society*. – 2005. – Vol. 127. – №41. – P. 14190–14191.
125. Sander P., Markovic A., Schmidtman M., Janka O., Wittstock G., Beckhaus R. Synthesis, Crystal Structures, and Magnetic and Electrochemical Properties of Highly Phenyl Substituted Trinuclear 5,6,11,12,17,18-Hexaazatrinaphthylene (HATNPh₆)-Bridged Titanium Complexes // *Inorganic Chemistry*. – 2018. – Vol. 57. – №17. – P. 11165–11174.

126. Fraser M.G., Clark C.A., Horvath R., Lind S.J., Blackman A.G., Sun X.-Z., George M.W., Gordon K.C. Complete Family of Mono-, Bi-, and Trinuclear $\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3\text{Cl}$ Complexes of the Bridging Polypyridyl Ligand 2,3,8,9,14,15-Hexamethyl-5,6,11,12,17,18-hexaazatrinaphthalene: Syn/Anti Isomer Separation, Characterization, and Photophysics // *Inorganic Chemistry*. – 2011. – Vol. 50. – №13. – P. 6093–6106.
127. Lemes M.A., Magnan F., Gabidullin B., Brusso J. Impact of nuclearity and topology on the single molecule magnet behaviour of hexaazatrinaphthylene-based cobalt complexes // *Dalton Transactions*. – 2018. – Vol. 47. – №13. – P. 4678–4684.
128. 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.
129. Guo Y.-N., Xu G.-F., Gamez P., Zhao L., Lin S.-Y., Deng R., Tang J., Zhang H.-J. Two-Step Relaxation in a Linear Tetranuclear Dysprosium(III) Aggregate Showing Single-Molecule Magnet Behavior // *Journal of American Chemical Society*. – 2010. – Vol. 132. – №25. – P. 8538–8539.
130. Venugopal A., Tuna F., Spaniol T.P., Ungur L., Chibotaru L.F., Okuda J., Layfield R.A. A hydride-ligated dysprosium single-molecule magnet // *Chemical Communications*. – 2013. – Vol. 49. – №9. – P. 901–903.
131. Okubo T., Kitagawa S., Kondo M., Matsuzaka H., Ishii T. A New Anion-Trapping Radical Host, $[(\text{Cu-dppe})_3\{\text{hat}(\text{CN})_6\}]^{2+}$ // *Angewandte Chemie International Edition*. – 1999. – Vol. 38. – №7. – P. 931–933.
132. Moilanen J.O., Day B.M., Pugh T., Layfield R.A. Open-shell doublet character in a hexaazatrinaphthylene trianion complex // *Chemical Communications*. – 2015. – Vol. 51. – №57. – P. 11478–11481.
133. Gould C.A., Darago L.E., Gonzalez M.I., Demir S., Long J.R. A Trinuclear Radical-Bridged Lanthanide Single-Molecule Magnet // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2017. – Vol. 56. – №34. – 1–6.
134. Demir S., Zadrozny J.M., Nippe M., Long J.R. Exchange Coupling and Magnetic Blocking in Bipyrimidyl Radical-Bridged Dilanthanide Complexes // *Journal of American Chemical Society*. – 2012. – Vol. 134. – №45. – P. 18546–18549.
135. Woodruff D.N., Winpenny R.E.P., Layfield R.A. Lanthanide Single-Molecule Magnets // *Chemical Reviews*. – 2013. – Vol. 113. – №7. – P. 5110–5148.
136. Wang Y.-X., Shi W., Li H., Song Y., Fang L., Lan Y., Powell A.K., Wernsdorfer W., Ungur L., Chibotaru L.F., Shen M., Cheng P. A single-molecule magnet assembly exhibiting a dielectric transition at 470 K // *Chemical Science*. – 2012. – Vol. 3. – №12. – P. 3366–3370.

137. CrysAlisPRO, Oxford Diffraction. – Agilent Technologies UK Ltd, Yarnton, England.
138. Sheldrick G.M. A short history of SHELX // *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*. – 2008. – Vol. 64. – №1. – P. 112–122.
139. Chilton N.F., Anderson R.P., Turner L.D., Soncini A., Murray K.S. PHI: a powerful new program for the analysis of anisotropic monomeric and exchange-coupled polynuclear d- and f-block complexes // *Journal of Computational Chemistry*. – 2013. – Vol. 34. – №13. – P. 1164–1175.
140. Kitagawa T., Lee Y., Takeuchi K. Single-electron reduction of C₆₀ with a carbon radical: formation of the Crystal Violet cation–fulleride ion salt // *Chemistry Communications*. – 1999. – №16. – P. 1529–1530.
141. 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.
142. 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 hexaazatriphenylenehexacarbonitrile HAT(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.
143. Mori T., Kobayashi A., Sasaki Y., Kobayashi H., Saito G., Inokuchi H. The Intermolecular Interaction of Tetrathiafulvalene and Bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene in Organic Metals. Calculation of Orbital Overlaps and Models of Energy-band Structures // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 1984. – Vol. 57. – №3. – P. 627–633.
144. Heisenberg W. Zur Theorie des Ferromagnetismus // *Zeitschrift für Physik*. – 1928. – Vol. 49. – P. 619–636.
145. Bonner J.C., Fisher M.E. Linear Magnetic Chains with Anisotropic Coupling // *Physical Review*. – 1964. – Vol. 135. – №3A. – P. A640–A658.
146. Estes W.E., Gavel D.P., Hatfield W.E., Hodgson D.J. Magnetic and structural characterization of dibromo- and dichlorobis(thiazole)copper(II) // *Inorganic Chemistry*. – 1978. – Vol. 17. – №6. – P. 1415–1421.
147. Hatfield W.E., Weller R.R., Hall J.W. Exchange coupling in the sulfur-bridged quasi-linear-chain compound bis(dimethyldithiocarbamate)copper(II). Observations on exchange in sulfur-bridged copper(II) compounds // *Inorganic Chemistry*. – 1980. – Vol. 19. – №12. – P. 3825–3828.
148. 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

- hexaazatrianthracene: synthesis, structure and properties // *New Journal of Chemistry*. – 2023. – Vol. 47. – №48. – P. 22339–22349.
149. 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.
150. 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.
151. 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.
152. Misra S.K., Diehl S., Tipikin D., Freed J.H. A multifrequency EPR study of Fe^{2+} and Mn^{2+} ions in a $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ single crystal at liquid-helium temperatures // *Journal of Magnetic Resonance*. – 2010. – Vol. 205. – №1. – P. 14–22.
153. 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 $\{\text{Cryptand}(\text{K}^+)\}_2\{\text{HATNA}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{Ln}^{\text{III}}(\text{TMHD})_3\}^{2-}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}$ and Dy) // *Polyhedron*. – 2022. – Vol. 228. – №116186.
154. Stoll S., Schweiger A. EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR // *Journal of Magnetic Resonance*. – 2006. – Vol. 178. – №1. – P. 42–55.
155. Miyamoto R., Sudoh S. EPR Spectra of Gadolinium(III)- β -diketonate Complexes // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 1995. – Vol. 68. – №12. – P. 3439–3443.
156. Cheng S., Yuguo F., Guofa L., Yutian W., Pinzhe L. The crystal and molecular structures of gadolinium, terbium, erbium and thulium acetylacetonate trihydrate // *Chemical Journal of Chinese Universities*. – 1983. – Vol. 4. – №6. – P. 769–774.
157. Shintoyo S., Murakami K., Fujinami T., Matsumoto N., Mochida N., Ishida T., Sunatsuki Y., Watanabe M., Tsuchimoto M., Mrozinski J., Coletti C., Re N. Crystal Field

- Splitting of the Ground State of Terbium(III) and Dysprosium(III) Complexes with a Triimidazolyl Tripod Ligand and an Acetate Determined by Magnetic Analysis and Luminescence // *Inorganic Chemistry*. – 2014. – Vol. 53. – №19. – P. 10359–10369.
158. Bazhenova T.A., Mironov V.S., Yakushev I.A., Svetogorov R.D., Maximova O.V., Manakin Y.V., Kornev A.B., Vasiliev A.N., Yagubskii E.B. End-to-End Azido-Bridged Lanthanide Chain Complexes (Dy, Er, Gd, and Y) with a Pentadentate Schiff-Base [N₃O₂] Ligand: Synthesis, Structure, and Magnetism // *Inorganic Chemistry*. – 2020. – Vol. 59. – №1. – P. 563–578.
159. Chakarawet K., Harris T.D., Long J.R. Semiquinone radical-bridged M₂ (M = Fe, Co, Ni) complexes with strong magnetic exchange giving rise to slow magnetic relaxation // *Chemical Science*. – 2020. – Vol. 11. – №31. – P. 8196–8203.
160. 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.
161. Steuer L., Kaifera E., Himmel H.-J. On the metal–ligand bonding in dinuclear complexes with redox-active guanidine ligands // *Dalton Transactions*. – 2021. – Vol. 50. – №27. – P. 9467–9482.
162. Jenkins D.M., Di Bilio A.J., Allen M.J., Betley T.A., Peters J.C. Elucidation of a Low Spin Cobalt(II) System in a Distorted Tetrahedral Geometry // *Journal of American Chemical Society*. – 2002. – Vol. 124. – №51. – P. 15336–15350.
163. Zadrozny J.M., Telser J., Long J.R. Slow magnetic relaxation in the tetrahedral cobalt(II) complexes [Co(EPh)₄]²⁻ (EO, S, Se) // *Polyhedron*. – 2013. – Vol. 64. – P. 209–217.
164. Hagen K.S., Christou G., Holm R.H. Trinuclear metal(II)-sulfide-thiolate complexes: synthesis, structures, and properties of [M₃S(1,2-(SCH₂)₂C₆H₄)₃]²⁻ (M = Fe(II), Co(II)) // *Inorganic Chemistry*. – 1983. – Vol. 22. – №2. – P. 309–314.
165. 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.

Приложение А

Магнитное обменное взаимодействие металла с лигандом в составе координационного комплекса. Теоретические основы

Магнитное взаимодействие между двумя неспаренными электронами описывается Гамильтонианом Гейзенберга: $\hat{H} = -2J\hat{S}_1\hat{S}_2$, где \hat{S}_1, \hat{S}_2 – операторы спинов взаимодействующих электронов, а J – параметр обменного взаимодействия (обменный интеграл) [1,2]. По своей природе магнитное взаимодействие подразделяется на несколько основных типов:

- Прямой обмен – магнитное взаимодействие реализуется путем непосредственного перекрытия магнитных (частично занятых) орбиталей [3,4]. Это самый сильный тип обменного взаимодействия и, соответственно, величина обменного интеграла здесь в данном случае самая большая среди всех остальных.
- Сверхобмен – магнитное взаимодействие между двумя неспаренными электронами реализуется через диамагнитный лиганд. Это самый распространенный тип обменного взаимодействия. Теория, описывающая данный механизм магнитного обмена была изложена еще в 50-х годах прошлого века [5–7].
- Двойной обмен – схожий со сверхобменом тип магнитного взаимодействия, отличающийся от него наличием двух переносов заряда: с диамагнитного лиганда на один ион металла, участвующий в обменном взаимодействии, и со второго иона металла, на диамагнитный лиганд [8–10]. Этот вариант обмена рассматривается только для комплексов со смешанной валентностью [11,12].
- Дипольное взаимодействие – любое распространяющееся через пространство слабое межмолекулярное взаимодействие. Сюда относятся водородные связи, силы Ван-дер-Ваальса, диполь-дипольное взаимодействие. Несмотря на то, что это очень слабое взаимодействие, оно может влиять на характер поведения того или иного вещества при низких температурах. Также оно зачастую играют важную роль в случае крупных, хорошо поляризующихся, ионов с большим спином, таких как лантаноиды или актиноиды.

На практике обычно требуется рассматривать и учитывать сразу несколько типов магнитного взаимодействия. В частности, если речь идет о многоядерных координационных комплексах, содержащих лиганд в радикальном состоянии, необходимо учесть вклад, как от прямого обменного взаимодействия лиганда с каждым металлом, так и от сверхобменного взаимодействия между ионами металлов [13].

Когда величина обменного интеграла J становится сравнимой с энергией теплового движения kT , начинает проявляться взаимозависимая ориентация спинов, участвующих в магнитном взаимодействии. Если $J < 0$, спины ориентируются антипараллельно друг другу, и такое обменное взаимодействие называется антиферромагнитным. Если $J > 0$, спины ориентируются параллельно друг другу, и такое обменное взаимодействие называется ферромагнитным [14,15].

Литература:

1. Kahn O. *Molecular Magnetism* (1st ed.) – VCH Publishers Inc.: New York. – 1993.
2. Sinn E. Magnetic exchange in polynuclear metal complexes // *Coordination Chemistry Reviews*. – 1970. – Vol. 5. – №3. – P. 313–347.
3. Herring C. // in *Magnetism* (Eds.: Rado G.T., Suhl H.). – Academic Press. – New York. – 1963.
4. Coronado E., Tsukerblat B.S., Georges R. Exchange Interactions I: Mechanisms // in *Molecular Magnetism: From Molecular Assemblies to the Devices* (Eds.: Coronado E., Delhaès P., Gatteschi D., Miller J.S.). – NATO ASI Series. – Vol. 321. – Springer, Dordrecht. – 1996.
5. Anderson P.W. New Approach to the Theory of Superexchange Interactions // *Physical Review*. – 1959. – Vol. 115. – №1. – P. 2–13.
6. Anderson P.W. Theory of Magnetic Exchange Interactions: Exchange in Insulators and Semiconductors // *Solid State Physics*. – 1963. – Vol. 14. – P. 99–214.
7. Anderson P.W. // in *Magnetism* (Eds.: Rado G.T., Suhl H.). – Academic Press. – New York. – 1963.
8. Zener C. Interaction between the d-Shells in the Transition Metals. II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure // *Physical Review*. – 1951. – Vol. 82. – №3. – P. 403–405.
9. de Gennes P.-G. Effects of Double Exchange in Magnetic Crystals // *Physical Review*. – 1960. – Vol. 118. – №1. – P. 141–154.
10. Azhar M., Mostovoy M. Incommensurate Spiral Order from Double-Exchange Interactions // *Physical Review Letters*. – 2017. – Vol. 118. – №2. – P. 027203-1–027203-5.
11. Bechlars B., D'Alessandro D.M., Jenkins D.M., Iavarone A.T., Glover S.D., Kubiak C.P., Long J.R. High-spin ground states via electron delocalization in mixed-valence imidazolate-bridged divanadium complexes // *Nature Chemistry*. – 2010. – Vol. 2. – №5. – P. 362–368.

12. Gaudette A.I., Jeon I.-R., Anderson J.S., Grandjean F., Long G.J., Harris T.D. Electron hopping through double-exchange coupling in a mixedvalence diiminobenzoquinone-Bridged Fe₂ Complex // *Journal of American Chemical Society*. – 2015. – Vol. 137. – №39. – P. 12617–12626.
13. Weihe H., Güdel H.U. Quantitative Interpretation of the Goodenough–Kanamori Rules: A Critical Analysis // *Inorganic Chemistry*. – 1997. – Vol. 36. – №17. – P. 3632–3639.
14. Cullity B.D., Graham C.D. *Introduction to Magnetic Materials* (2nd ed.) – Wiley. – IEEE Press. – New Jersey. – 2009.
15. Carlin R.L. *Magnetochemistry* (1st ed.) – Springer-Verlag. – Germany. – 1986.

Приложение Б

Таблица Б1. ИК-спектры соединений 1–28 (интенсивность полос: w - слабая; m - средняя; s – сильная; sh - плечо).

Знаком * отмечены полосы, отнесенные к нескольким компонентам.

Соединение	1	2	3	4
Отнесение полос	HAT(CN) ₆	HAT(CN) ₆	HAT(CN) ₆	HAT(CN) ₆
	404m	406m	414w*	414w*
	452w	454w	532w*	534w*
	603w	522w*	620w	622w
	720w	605w	726m*	724m*
	820m	821w	802m	1141m
	926m*	932m*	1142m	1226w*
	1133m*	1135m*	1231w*	1359s*
	1355s	1353s*	1359s*	1480w
	1472m	1361s	1481w*	2191m
	1628w	1478w	2196s	2210m
	2200m	1628w	2207m	
		2193s		CV ⁺
		2210s	CV ⁺	416w
	криптант(Na ⁺)		414w*	534w
	563w		532w	562w
	738w	криптант(K ⁺)	562w	724m*
	926m*	522w*	726m*	747w*
	940m	568w	744w	760w
	1038m*	746w	762w	840m
	1103vs	932m*	842m	912w
	1133m*	952s	911w	945m
	1210w	1032m	945m	1174s
	1301m	1103vs	1172s	1226w*
	1355s	1135m*	1231w*	1298m
	1448m	1300m	1300m	1359s*
	1456w*	1353s*	1359s*	1480w
	1513w	1448w	1481w*	1521w
	2850m	1456w	1521w	1585vs
	2919m	2816m	1576vs	2856w
	2961w	2850m	2865w	2924w
		2917m	2925w	2953w
		2964m	2963w	
	C ₆ H ₄ Cl ₂			C ₆ H ₄ Cl ₂
	658w			662w
	747w			747w*
	1038m*			1033w
	1456w*			

			2883m 2928w $C_6H_4Cl_2$ 657w* 751s* 1031w* 1134m 1466s*	1317m* 1355m* 1467m* 1510s* 2813w 2882m 2959w $C_6H_4Cl_2$ 651w 755m* 1010m* 1131m* 1467m* C_6H_{14} 755m* 885sh 1077sh* 1355m* 1411s* 1467m*	
--	--	--	---	--	--

Соединение	10	11	12	13	14
Отнесение полос	HATNA	HATA	HATNA	HATA	HATA
	420m*	423w*	509w	420w*	419w
	488w	471w	534w*	605w	460w
	558w*	501w	630m	744w*	604w
	601w	601w	758m	835w	755w
	759m*	622w	789w	876w	832w
	790w	743w*	808w	1063w	872m
	1033m*	840w	1085s	1174m*	1104s
	1061m	871w	1129s*	1228w*	1173m
	1094m	1170s*	1237w	1297w*	1259w
	1140s	1264w	1357m*	1360s*	1291w
	1232w*	1297w*	1471m	1409w	1367w
	1240w	1404m	1632w	1514w	1419s
	1358s*	1526w*	3057w	1563w	1512m
	1470s*	2860w*		2860w	1562w
	1526m*	2908w*	криптант(K ⁺)	2925w	2881w*
	1554m		534w*		2957w*
	3058w	CV ⁺	741sh*	CV ⁺	
		423w*	933m	420w*	криптант(K ⁺)
	CV ⁺	522w	1039sh*	508w)
	420m*	560w	1077s	559w	468w
	522w	723w	1103s	723w	509w
	558w*	743w*	1129s*	744w*	737w
	723m	760w*	1207w	760w	932w
	759m*	827w	1302m	825w	950m
	826m	840w	1357m*	843w	1031w*
	913m	913w	1445w	912w	1078m
	941m	942w	1455w*	943w	1088m
	1168s	1170s*	1480sh	1174m*	1123m*
	1232w*	1188s	2816w	1188m	1300w
	1298m	1230w	2875w	1228w*	1353m
	1358s*	1297w*	2963w	1297w*	1445w
	1429m	1360s		1360s*	1458m*
	1470s*	1456w*	C ₆ H ₄ Cl ₂	1477w	1507m
	1526m*	1475w	658w	1524w	2813w
	1582vs	1526w*	741sh*	1584s	2881w*
	2854w	1583vs	1039m*	2855w	2957w*
	2912w	2860w*	1129s*	2920w	
		2908w*	1455w*		C ₆ H ₄ Cl ₂
	C ₆ H ₄ Cl ₂			C ₆ H ₄ Cl ₂	746w
	657w	C ₆ H ₄ Cl ₂		655w	1031w*
	759m*	650w		753w	1123m*
	1033m*	760w*		1032w	1458m*
	1470s*	1026w		1124w	
		1122w		1458w	
		1456w*			

	605m* 735m* 752m* 790m 868s 933m* 951s* 1032w* 1144s* 1175m 1228m* 1246sh* 1282m 1357s* 1389sh 1411s 1452m* 1504s* 1535s 1574s* 1589s 1610m 2898m* 2955m* C ₆ H ₅ CH ₃ 475m* 735m* 1481w			
--	--	--	--	--

Соединение	21	22	23	24
Отнесение полос	HATNA 412w 606m 759s 765sh 790w 1034w* 1085s 1132s* 1230m 1348m 1353s 1470m 1498m* 1536w 1612w 3057w криптант(K ⁺) 466w 525w 738w 901w 1034w* 1079sh 1099s 1132s* 1219w 1299w 1323w 1360m 1435w 1455m* 1498m* 2812w 2885w 2957w C ₆ H ₄ Cl ₂ 657w 754s 1034w* 1132s* 1455m*	HATNA 630m 801m 1020m* 1090s* 1132m* 1360m* 1473m* 1610w 3056w криптант(K ⁺) 520w 930w 1020m* 1090s* 1104s 1132m* 1360m* 1452m 1462m* 1473m* 2815w 2872w 2960w C ₆ H ₁₄ 740w 1090s* 1360m* 1462m*	HATNA 412w 504w 524w* 625s 753m* 790w 994s* 1032sh* 1077w* 1131m* 1256m 1315sh* 1355m* 1467m* 1557s 3060w криптант(K ⁺) 457w 524w* 753m 903w 950s 994s* 1032sh* 1077w* 1102s 1131m* 1201w 1300m* 1315sh* 1355m* 1443w 1467m* 2816w 2881m 2957w C ₆ H ₄ Cl ₂ 668w 753m* 1032sh* 1131m* 1467m*	HATNA 530w 634m 755w* 797w 818w 1019w 1078m* 1133s* 1239w 1354m* 1473m* 1632w 3059w криптант(K ⁺) 514w 755w* 950m 1078m* 1104s 1133s* 1299w 1354m* 1435w 1465w 1473m* 2816w 2875w 2965w C ₆ H ₄ Cl ₂ 755w* 1030m 1465w* C ₆ H ₁₄ 755w* 1078m* 1354m* 1465w*

Соединение	25	26	27	28
Отнесение полос	HAT(CN) ₆	HATNA(CN) ₆	HAT(CN) ₆	HATNA(CN) ₆
	422w*	493w	422w*	538w
	620w	536w	620w	754w*
	920w	753w*	920w	930w*
	1227w*	930w*	1227w*	949m*
	1335m	949m*	1335m	1078m*
	1360s*	1078m*	1360s*	1258w
	1456w*	1257w	1456w*	1292w*
	2198m	1296w*	2198m	1335m*
	2213m	1334m*	2213m	1353m*
		1352m*		1423m
	CV ⁺	1421m	CV ⁺	1477w*
	422w*	1477w*	422w*	1528w
	524w	1526w	524w	1584w
	560w	1584w	560w	2228w
	723w	2226w	723w	
	744w		744w	криптантд(K ⁺)
	760w*	криптантд(K ⁺)	760w*	520w
	826w	520w	826w	930w*
	912w	930w*	912w	949m*
	942w	949m*	942w	1078m*
	1172s	1078m*	1172s	1105s
	1186m	1105s	1186m	1134m
	1227w*	1134m	1227w*	1292w*
	1296w	1296w*	1296w	1335m*
	1360s*	1334m*	1360s*	1353m*
	1456w*	1352m*	1456w*	1445w
	1481w	1445w	1481w	1477w*
	1523w	1477w*	1523w	2813w
	1583vs	2813w	1583vs	2881w
	2860w	2883w	2860w	2955w
	2910w	2955w	2910w	
				C ₆ H ₄ Cl ₂
	C ₆ H ₄ Cl ₂	C ₆ H ₄ Cl ₂	C ₆ H ₄ Cl ₂	645w
	650w	649w	650w	754w*
	760w*	753w*	760w*	1026w
	1031w	1028w	1031w	1453w
	1456w*	1454w	1456w*	

Приложение В

Таблица В1. Кристаллографические данные для полученных комплексов.

Соединение	1	2	3	4
Формула	$C_{156}H_{152}Cl_4N_{56}$ Na_4O_{24}	$C_{36}H_{36}K_1N_{14}$ O_6	$C_{43}H_{30}N_{15}$	$C_{55}H_{38}Cl_4N_{15}$
M_r [г·моль ⁻¹]	3429.09	799.89	756.82	1050.80
Сингония	Триклинная	Моноклинная	Тригональная	Орторомбическая
Пространств. группа	$P \bar{1}$	$I 2/a$	$R\bar{3}$	$P 2_12_12$
a , Å	14.9555(2)	17.1649(3)	20.8290(6)	7.2825(2)
b , Å	17.4645(3)	19.2466(3)	20.8290(6)	27.1901(11)
c , Å	32.5493(4)	24.1849(4)	7.3143(2)	24.9289(9)
α , °	93.458(1)	90	90	90
β , °	97.850(1)	100.471(2)	90	90
γ , °	101.436(1)	90	120	90
V , Å ³	8221.2(2)	7856.8(2)	2748.15(18)	4936.2(3)
Z	2	8	3	4
ρ_{calc} [г/см ³]	1.385	1.352	1.372	1.414
$T_{\text{экс}}$ [К]	114(2)	90(2)	106(1)	107(2)
$2\Theta_{\text{макс}}$, °	58.466	54.206	54.984	59.274
Число отражений	83198	35577	9012	19959
Число независимых отражений	38307	8654	2614	10832
Параметры	2253	514	178	677
Ограничения	130	192	1	0
Отраж [$F_o > 2\sigma(F_o)$]	25006	7806	0.0725	7382
R_1 [$F_o > 2\sigma(F_o)$]	0.0796	0.0344	0.1966	0.0704
WR_2	0.2287	0.0923	1.092	0.1577
CCDC номер	1997757	2004261	2002898	1997873

Соединение	5	6	7	8
Формула	$C_{34}H_{32}MnN_8S_4$	$C_{60}H_{32}Cl_4 Co_2 I_4 N_{12}$	$C_{102}H_{152}Cl_4K_2Mn_3N_{16}O_{12}S_{12}$	$C_{108}H_{148}Cl_4K_2Mn_3N_{10}O_{24}$
M_r [г·моль ⁻¹]	735.85	1688.23	2563.93	2355.18
Сингония	Моноклинная	Триклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пространств. группа	$P 2_1/c$	$P \bar{1}$	$C 2/c$	$P 2_1/n$
a , Å	19.308(4)	13.8179(5)	18.542(5)	16.5169(7)
b , Å	9.972(8)	14.0043(6)	28.210(8)	30.5496(12)
c , Å	18.407(4)	17.3358(8)	24.404(5)	24.4406(10)
α , °	90	108.276(4)	90	90
β , °	103.16(2)	111.226(4)	94.19(2)	105.726(4)
γ , °	90	97.419(3)	90	90
V , Å ³	3451(3)	2855.6(2)	12 731(6)	11 870.7(9)
Z	4	2	4	4
ρ_{calc} [г/см ³]	1.416	1.963	1.338	1.318
$T_{экс}$ [К]	100(2)	150(1)	120(2)	120(2)
$2\Theta_{макс}$, °	58.684	29.597	58.706	58.796
Число отражений	27201	39997	44163	89751
Число независимых отражений	8233	13910	15 200	28 876
Параметры	489	715	678	1338
Ограничения	184	0	243	528
Отраж [$F_o > 2\sigma(F_o)$]	6147	10176	6955	11 115
R_1 [$F_o > 2\sigma(F_o)$]	0.1006	0.0655	0.0797	0.0875
WR_2	0.2123	0.2565	0.1084	0.2531
CCDC номер	2297646	2230265	2297648	2297647

Соединение	9	10	11	12
Формула	C ₁₁₀ H ₉₄ Cl ₁₄ Mn ₃ N	C ₁₉₀ H ₁₇₂ Cl ₂₆ Fe ₆ N	C ₁₀₄ H ₉₀ Cl ₁₂ Fe ₃ N	C ₇₈ H ₉₆ Cl ₁₀ Fe ₂ K ₂ N ₁₀ O ₁₂
M _r [Г·моль ⁻¹]	2245.09	4048.31	2100.82	1910.04
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Гексагональная	Моноклинная
Пространств. группа	<i>P</i> 2 ₁ /c	<i>C</i> 2/c	<i>P</i> 6 ₃ /m	<i>C</i> 2/c
<i>a</i> , Å	13.7104(2)	50.338(3)	21.3056(8)	18.8633(4)
<i>b</i> , Å	35.5713(9)	24.8515(10)	21.3056(8)	21.2471(3)
<i>c</i> , Å	21.6332(5)	30.2272(13)	13.6486(6)	23.6207(4)
α , °	90	90	120	90
β , °	94.866(2)	89.999(5)	120	112.108(2)
γ , °	90	90	90	90
<i>V</i> , Å ³	10 512.4(4)	37813(3)	5365.4(5)	8770.9(3)
<i>Z</i>	4	8	2	4
ρ_{calc} [Г/см ³]	1.419	1.422	1.300	1.446
<i>T</i> _{экс} [К]	120(2)	105(1)	245(1)	100(2)
2 Θ _{макс} , °	58.812	46.510	51.365	28.283
Число отражений	86 437	93911	39804	41619
Число независимых отражений	25271	27152	3546	10795
Параметры	1450	2299	231	514
Ограничения	958	3671	73	0
Отраж [<i>F</i> ₀ >2 σ (<i>F</i> ₀)]	14 310	8101	2198	9722
<i>R</i> ₁ [<i>F</i> ₀ >2 σ (<i>F</i> ₀)]	0.0878	0.1718	0.2580	0.0285
<i>WR</i> ₂	0.2362	0.4989	0.0721	0.0782
CCDC номер	2297644	2015475	2116172	2370274

Соединение	13	14	15	16
Формула	$C_{110}H_{94}Cl_{14}Co_3N_1$ 2	$C_{192}H_{212}Cl_{16}Co_6I_1$ $2K_4N_{20}O_{24}$	$C_{180}H_{267}Gd_3K_2N$ $22O_{30}$	$C_{180}H_{267}Tb_3K_2N_2$ $2O_{30}$
M_r [г·моль ⁻¹]	2257.06	5783.78	3769.12	3769.12
Сингония	Моноклинная	Триклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пространств. группа	$P 2_1/c$	$P \bar{1}$	$P 2_1$	$P 2_1$
a , Å	13.8315(3)	14.1114(4)	13.2498(3)	13.2498(3)
b , Å	35.4186(9)	26.8675(6)	35.0939(6)	35.0939(6)
c , Å	21.2974(8)	30.2615(9)	42.4111(6)	42.4111(6)
α , °	90	82.183(2)	90	90
β , °	94.961(3)	78.925(3)	92.962(2)	92.962(2)
γ , °	90	80.343(2)	90	90
V , Å ³	10394.3(5)	11036.0(5)	19694.3(6)	19694.3(6)
Z	4	2	4	4
ρ_{calc} [г/см ³]	1.442	1.741	1.271	1.271
$T_{экс}$ [К]	100(1)	100(2)	110(1)	105(1)
$2\Theta_{макс}$, °	28.259	28.282	58.484	58.484
Число отражений	102836	108568	55058	55058
Число независимых отражений	24944	51135	48757	48757
Параметры	1217	2801	4279	4279
Ограничения	580	3779	5234	5234
Отраж [$F_o > 2\sigma(F_o)$]	19809	26742	41533	41533
R_1 [$F_o > 2\sigma(F_o)$]	0.0416	0.0826	0.0542	0.0542
WR_2	0.1034	0.1904	0.1208	0.1208
CCDC номер	2370276	2370275	2207086	2207086

Соединение	17	18	19	22
Формула	$C_{180}H_{267}Dy_3K_2N_2$ $2O_{30}$	$C_{58.50}H_{59}$ $Cl_{5.50}Co_2I_4KN_8O_6$	$C_{60}H_{58}Cl_2$ $Co_2I_4KN_8$ O_6	$C_{48}H_{62}Cl_6$ $Fe_3KN_8O_6$
M_r [г·моль ⁻¹]	3769.12	1829.67	1722.60	1266.40
Сингония	Моноклинная	Триклинная	Триклинная	Триклинная
Пространств. группа	$P 2_1$	$P \bar{1}$	$P \bar{1}$	$P \bar{1}$
a , Å	13.41(8)	14.0660(6)	14.1231(3)	14.3774(14)
b , Å	34.5(2)	14.2841(6)	14.5435(3)	14.5267(13)
c , Å	43.4(3)	18.4462(8)	17.7888(4)	16.4927(13)
α , °	91.2(5)	102.279(4)	69.258(2)	100.170(7)
β , °	94.7(7)	109.739(4)	72.192(2)	98.433(7)
γ , °	84.5(7)	95.300(3)	87.191(2)	117.085(9)
V , Å ³	19894(180)	3353.9(3)	3246.0(1)	2915.6(5)
Z	4	2	2	2
ρ_{calc} [г/см ³]	1.271	1.812	1.762	1.443
$T_{экс}$ [К]	260(2)	120(2)	110(2)	109.8(4)
$2\Theta_{макс}$, °	58.484	29.563	28.282	26.8155
Число отражений	55058	32536	57650	13214
Число независимых отражений	48757	15764	15458	9957
Параметры	4279	912	815	832
Ограничения	5234	715	527	1039
Отраж [$F_o > 2\sigma(F_o)$]	41533	13852	13571	6171
R_1 [$F_o > 2\sigma(F_o)$]	0.0542	0.0371	0.0400	0.1230
WR_2	0.1208	0.0913	0.1140	0.3213
CCDC номер	2207086	2370268	2370271	2370272

Соединение	23	24	25	26
Формула	$C_{108}H_{140}Cl_{10}I_6K_3$ $Mn_3N_{12}O_{18}$	$C_{114}H_{174}Cl_6Co_3I_6$ $K_3N_{12}O_{18}$	$C_{80.33}H_{76.67}Cl_{7.67}$ Fe_2N_{15}	$C_{90}H_{116}Cl_4Fe_3I_6K$ $_3N_{24}O_{18}$
M_r [г·моль ⁻¹]	3292.33	3268.83	1635.71	3010.11
Сингония	Триклинная	Тригональная	Тригональная	Орторомбическая
Пространств. группа	$P \bar{1}$	$P 3_1/c$	$P 3$	$Pna 2_1$
a , Å	13.8553(2)	22.8767(5)	24.4871(5)	37.1635(7)
b , Å	19.0211(3)	22.8767(5)	24.4871(5)	22.8533(4)
c , Å	27.1938(5)	14.5786(3)	11.4241(3)	14.3046(2)
α , °	78.617(1)	90	90	90
β , °	89.964(1)	90	90	90
γ , °	70.368(2)	120	120	90
V , Å ³	6600.6(2)	6607.5(3)	5932.4(3)	12149.0(4)
Z	2	2	3	4
ρ_{calc} [г/см ³]	1.657	1.643	1.341	1.646
$T_{экс}$ [К]	103(2)	104.0(3)	105(2)	150.0(2)
$2\Theta_{макс}$, °	60.044	29.536	52.734	59.158
Число отражений	99123	65826	50743	56574
Число независимых отражений	33 961	11061	13222	27590
Параметры	1612	363	1022	1334
Ограничения	3001	550	1559	1
Отраж[$F_o > 2\sigma(F_o)$]	25 549	7363	10680	24598
R_1 [$F_o > 2\sigma(F_o)$]	0.0593	0.0630	0.0736	0.0563
WR_2	0.1340	0.1772	0.2166	0.1365
CCDC номер	2297645	2370278	2116173	2216254

Соединение	27	28
Формула	$C_{80.33}H_{76.67}Cl_{17.67}Co_2N_{15}$	$C_{90}H_{116}Cl_4Co_3I_6K_3N_{24}O_{18}$
M_r [г·моль ⁻¹]	1641.87	3019.35
Сингония	Тригональная	Моноклинная
Пространств. группа	$P\ 3$	$P\ 2_1/n$
a , Å	24.4385(11)	14.4244(4)
b , Å	24.4385(11)	38.0773(10)
c , Å	11.3928(6)	22.190(1)
α , °	90	90
β , °	90	90.747(3)
γ , °	120	90
V , Å ³	5892.6(6)	12186.6(7)
Z	3	4
ρ_{calc} [г/см ³]	1.388	1.642
$T_{\text{экс}}$ [К]	105(1)	150.0(2)
$2\Theta_{\text{макс}}$, °	52.724	58.262
Число отражений	43894	31373
Число независимых отражений	13880	31373
Параметры	1040	1294
Ограничения	1553	2177
Отраж[$F_o > 2\sigma(F_o)$]	8546	17681
R_1 [$F_o > 2\sigma(F_o)$]	0.0888	0.0955
WR_2	0.2615	0.2447
CCDC номер	2219549	2216255