

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ «ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР ПРОБЛЕМ
ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ И МЕДИЦИНСКОЙ ХИМИИ РАН»**

На правах рукописи

МИХАЙЛЕНКО МАКСИМ ВАСИЛЬЕВИЧ

**АНИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ
ГЕКСААЗАТРИФЕНИЛЕНА: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И
СВОЙСТВА**

04.06.01 – Химические науки

02.00.04 – Физическая химия

**Научный доклад об основных результатах научно-квалификационной
работы (диссертации)**

Научный руководитель  / докт. хим. наук., зав. лабораторией

Конарев Дмитрий Валентинович

Рецензент  / канд. хим. наук., в. н. с.

Лобач Анатолий Степанович

Рецензент  / докт. хим. наук., в. н. с.

Баженова Тамара Александровна

Актуальность темы

Поиск новых лигандов, совмещающих в себе множество полезных свойств и особенностей для создания на их основе различных функциональных соединений является одной из важнейших задач современной химии. Для данной диссертационной работы был выбран достаточно новый и малоизученный, но при этом крайне перспективный благодаря своему уникальному строению класс соединений – производные гексаазатрифенилена (НАТ). Они выделяются среди множества других органических лигандов по ряду причин.

Во-первых, лиганд такого типа представляет собой полностью сопряженную акцепторную π -систему, из чего проистекает его вторая особенность – НАТ-производные способны восстанавливаться до различных анионных состояний, оставаясь при этом достаточно стабильными, за счет делокализации «лишних» электронов по всей молекуле. Таким образом, эти соединения относятся к классу редокс-активных лигандов и могут быть химически восстановлены в относительно умеренных условиях в зависимости от состава заместителей, модифицирующих центральное ядро гексаазатрифенилена. В-третьих, это плоские и высокосимметричные молекулы, многие из которых имеют вырожденные либо ВЗМО, либо НСМО, следовательно, при окислении или восстановлении они потенциально могут находиться в основном триплетном или даже квадруплетном состоянии, что может иметь большое значение для координационных комплексов с парамагнитными металлами на их основе. Кроме того, благодаря своему плоскому симметричному строению эти соединения способны образовывать упорядоченные стопочные или спиральные структуры за счет обширных π - π -взаимодействий, что в перспективе открывает возможности для создания проводящих и магнитоупорядоченных систем на их основе. В-четвертых, лиганды семейства НАТ-производных способны координировать от одного до трех атомов металла. Координация каждого атома металла происходит в бидентатный хелатный фрагмент на два иминовых атома азота. При этом зачастую образуются достаточно короткие связи металл-азот с плотным перекрыванием d -орбиталей металла с π -орбиталями лиганда, что ведет к значительному обменному магнитному взаимодействию как между спинами металлов, так и между спинами каждого металла со спином лиганда, при наличии на нем делокализованного неспаренного электрона.

Благодаря совокупности свойств этих соединений НАТ-производные представляют большой интерес для получения на их основе высокоспиновых координационных комплексов с парамагнитными металлами. Высокоспиновые комплексы являются основой для таких магнитных материалов как мономолекулярные магниты, объемные магниты, магниты, индуцируемые полем, различные сенсоры, работающие по принципу высокотемпературных спиновых переходов, и многие другие. Чем сильнее обменное магнитное взаимодействие, тем при больших температурах сохраняется высокоспиновое основное состояние, и тем потенциально выше могут быть температурные показатели перехода в магнитоупорядоченное состояние. При этом важно понимать принципы и закономерности, определяющие силу и характер обменных взаимодействий в

таких координационных соединениях. В этой связи, НАТ-производные являются очень удобной моделью для фундаментального изучения корреляций структурных свойств, поскольку они открывают широкие возможности для «конструирования» самых различных структурных ансамблей за счет модификации скелета НАТ-лиганда различными заместителями, подбора разных координируемых металлов, солигандов и противокатионов, получения комплексов с различным числом металлов и зарядовым состоянием НАТ-лиганда.

Цели и задачи работы

Целью данной диссертационной работы является получение и исследование новых анионных координационных комплексов на основе производных гексаазатрифенилена с переходными металлами - в частности, получение высокоспиновых комплексов и анализ магнитоструктурных корреляций.

В ходе работы были выполнены следующие задачи:

1. По своим окислительно-восстановительным свойствам НАТ-производные можно отнести к слабым акцепторам, что требует использования достаточно сильных восстановителей для достижения различных анионных состояний лиганда. Следовательно, было необходимо разработать специфические методы синтеза, которые в первую очередь были опробованы при получении безметалльных анион-радикалов гексаазатрифениленгексакарбонитрила $\text{НАТ}(\text{CN})_6$ и затем адаптированы для синтеза координационных металлокомплексов.

2. Синтезированы, выделены и очищены четыре лиганда семейства НАТ-производных: гексаазатрифталин НАТНА , гексаазатриантрацен НАТА , гексаазатрифениленгексакарбонитрил $\text{НАТ}(\text{CN})_6$ и гексаазатрифталингексакарбонитрил $\text{НАТНА}(\text{CN})_6$.

3. Получено большое число координационных комплексов на основе производных гексаазатрифенилена с различными металлами ($\text{Mn}(\text{II})$, $\text{Fe}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Gd}(\text{III})$, $\text{Tb}(\text{III})$, $\text{Dy}(\text{III})$). Все соединения выделены в виде монокристаллов и исследованы методом рентгеноструктурного анализа. Изучены молекулярные структуры комплексов и кристаллическая упаковка полученных соединений.

4. Исходные НАТ-производные и координационные комплексы на их основе полностью охарактеризованы методами ИК- и электронной спектроскопии.

5. Координационные соединения исследованы методами ЭПР-спектроскопии и СКВИД-магнитометрии. Полученные данные проанализированы с помощью специализированного ПО, и количественно определены все необходимые параметры. Таким образом, было полностью охарактеризовано магнитное поведение для подавляющего большинства полученных в работе координационных комплексов. В ряде случаев, выводы также подкреплены теоретическими расчетами с применением методов DFT и CASSCF.

Научная новизна

В данной работе получено и исследовано 28 новых соединений на основе НАТНА , НАТА , $\text{НАТ}(\text{CN})_6$ и $\text{НАТНА}(\text{CN})_6$. Среди них четыре соли, содержащие безметалльный анион-радикал $\text{НАТ}(\text{CN})_6$, два нейтральных координационных комплекса и двадцать два анионных координационных комплекса с переходными

металлами. Комплексы на основе НАТА и $\text{НАТНА}(\text{CN})_6$ являются первыми координационными соединениями, содержащими эти лиганды.

Нами были получены первые дианионные координационные комплексы на основе НАТ-лигандов, а также первые трианионные координационные комплексы на основе цианированных НАТ-производных. Кроме того, впервые получены комплексы на основе НАТ-производных с марганцем(II). Нам также удалось синтезировать первые биядерные комплексы на основе НАТ-производных с железом(II) и кобальтом(II), где центральный лиганд находится в анион-радикальном или дианионном состоянии. Почти все полученные соединения полностью охарактеризованы методами рентгеноструктурного анализа, ИК- и электронной спектроскопии, ЭПР-спектроскопии и СКВИД-магнитометрии. Для ряда комплексов также проведены теоретические исследования с применением методов DFT и CASSCF.

В данной работе получено несколько высокоспиновых комплексов с 3d-металлами и исследованы факторы, влияющие на характер прямого обменного взаимодействия между ионами металлов и радикальным лигандом и сверхобменного взаимодействия между ионами металлов, связанными через диамагнитный центральный лиганд. В частности, на примере трианионных комплексов циано-замещенных НАТ-производных с короткими связями металл-азот показано, как замена железа(II) на кобальт(II) с еще большим сопутствующим сокращением связи M-N превращает систему с высокоспиновым основным состоянием (спины металла параллельны друг другу и антипараллельны спине лиганда) в систему, в которой все спины упорядочиваются антипараллельно друг другу, за счет резкого возрастания величины антиферромагнитного обмена металл-металл.

Кроме того, было обнаружено и исследовано уникальное магнитное поведение биядерных координационных комплексов НАТ-производных с Fe(II) и Co(II), в которых одна координационная позиция центрального лиганда остается незанятой. Так, величина обмена металл-металл в биядерном дианионном комплексе с железом(II) оказалась почти на два порядка меньше, чем в аналогичных триядерных комплексах. При этом, в биядерных комплексах, содержащих НАТ-лиганд в анион-радикальном состоянии, напротив, величина антиферромагнитного обмена металл-лиганд оказалась настолько большой, что все три таких соединения ведут себя как системы с гигантским спином, то есть сохраняют сопряженный суммарный спин даже при комнатной температуре. Согласно имеющимся литературным данным, величина антиферромагнитного обмена металл-лиганд в полученных нами биядерных анион-радикальных соединениях оказалась рекордной среди всех известных координационных комплексов, содержащих кобальт(II).

Теоретическая и практическая значимость

Разработаны новые уникальные методы синтеза, которые в дальнейшем могут применяться как для последующего развития работ, посвященных производным гексаазатрифенилена, так и для работы с совершенно другими соединениями.

Впервые были получены координационные соединения на основе НАТА и НАТНА(CN)₆ и исследованы электронные структуры, как исходных лигандов, так и самих анионных комплексов.

С НАТ-производными впервые получены дианионные комплексы, анион-радикальные комплексы, содержащие высокоспиновое железо(II), а также комплексы, содержащие высокоспиновый марганец(II). Все это позволяет проводить сравнительный анализ на достаточно большом массиве данных и делать выводы о наличии закономерностей между составом и структурой координационных комплексов с одной стороны и их магнитными свойствами с другой стороны.

На примере семи соединений показана возможность получения высокоспиновых комплексов на основе НАТ-лигандов в анион-радикальном состоянии. Впоследствии, знания, полученные при изучении этих комплексов, помогут значительно упростить задачу создания функциональных соединений на основе комплексов НАТ-производных с переходными металлами - например, таких как мономолекулярные магниты.

Впервые были получены биядерные комплексы на основе НАТНА и НАТА, содержащие центральный лиганд в анион-радикальном и дианионном состоянии, и продемонстрированы их уникальные особенности. В дианионном комплексе с Fe(II) реализуется обменное антиферромагнитное взаимодействие металл-металл, на два порядка более слабое, чем в аналогичных триядерных комплексах. При этом во всех трех биядерных анион-радикальных комплексах с Fe(II) и Co(II) наблюдается, напротив, очень сильный антиферромагнитный обмен металл-лиганд, который приводит к тому, что эти соединения с точки зрения магнитного поведения ведут себя как системы с гигантским спином, сохраняя сопряженный суммарный спин даже при комнатной температуре. Особенно важно, что обнаруженная нами величина обмена для комплексов с Co(II) является рекордной среди всех известных соединений с кобальтом(II).

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

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 постеров 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, 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. Кроме того, некоторые фрагменты диссертационной работы были представлены доктором химических наук Конаревым Д.В. на пленарных докладах на международных конференциях X International conference "HIGH-SPIN MOLECULES AND MOLECULAR MAGNETS" (MolMag-2023), Новосибирск, 2023 и The 18th International Conference on Molecule-Based Magnets (ICMM2023), Нанкин, Китай, 2023.

Публикации

По материалам работы подготовлено 6 публикаций 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 8 тезисов докладов на международных научных конференциях.

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 PNI.

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.

Содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы исследования и степень её новизны, сформулированы цель и основные задачи исследования.

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

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

В третьей главе приводятся результаты исследований и их обсуждение. На рисунке 1 приведены молекулярные структуры лигандов НАТНА, НАТА, НАТ(CN)₆ и НАТНА(CN)₆, на основе которых были получены координационные комплексы, изученные в данной работе.

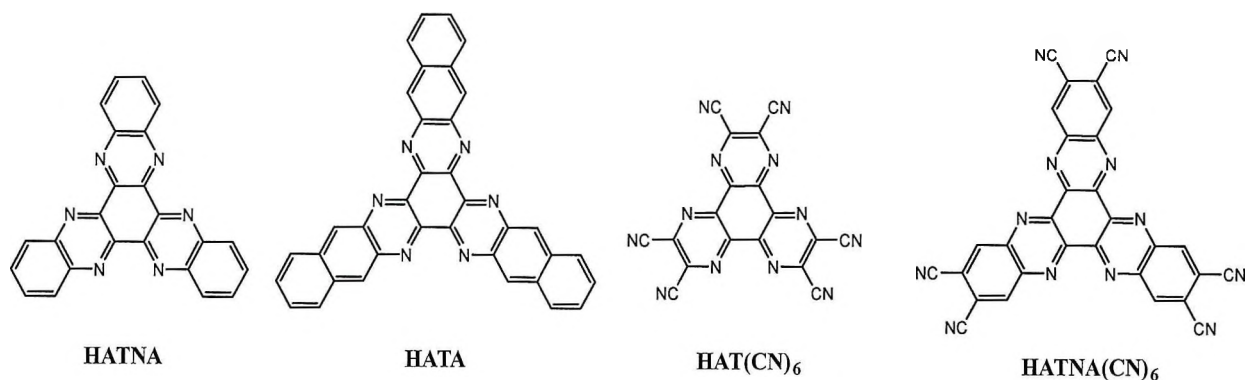


Рис. 1. Производные гексаазатрифенилена, использованные в работе.

Исследовано восстановление лиганда $\text{HAT}(\text{CN})_6$ без координации металлов с использованием различных восстановителей: солью анион-радикала фуллерена $\text{C}_{60} - \{(\text{Na}^+)(\text{crypt})\}(\text{C}_{60})^{\cdot-}$ (1), графитом, интеркалированным калием, в присутствии криптанда[2,2,2] (2), порошковыми металлами – Dy (3) и Er (4). Обнаружено, что во всех случаях образуется анион-радикал $\text{HAT}(\text{CN})_6^{\cdot-}$, но кристаллическая упаковка полученных солей значительно отличается в зависимости от условий синтеза. В соединении $\{(\text{Na}^+)(\text{crypt})\}(\text{HAT}(\text{CN})_6)^{\cdot-} \cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ (1) анион-радикалы $\text{HAT}(\text{CN})_6^{\cdot-}$ упакованы в стопки (Рис. 2а). Димеры с сильным π - π -перекрыванием отделены друг от друга двумя молекулами HATCN_6 с меньшим числом коротких контактов и значительным смещением друг относительно друга. Наличие π -сопряженных димеров также подтверждается расчетами с применением расширенного метода Хюккеля. Для димеров величина интеграла переноса равна 111.6 меВ, тогда как между парами молекул с условными обозначениями 1 и 2 эта величина существенно ниже – она равна 3.4-3.5 меВ. По данным СКВИД-магнитометрии видно, что величина χ_{MT} при 300 К составляет 0.216 эме·К/моль, что почти в два раза ниже относительно теоретического значения для спина 1/2 (0.374 эме·К/моль). Это указывает на наличие сильного антиферромагнитного обмена в стопках радикалов. Аппроксимация экспериментальной кривой по формуле для антиферромагнитных цепочек Гейзенберга из спинов $S = 1/2$

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

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

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

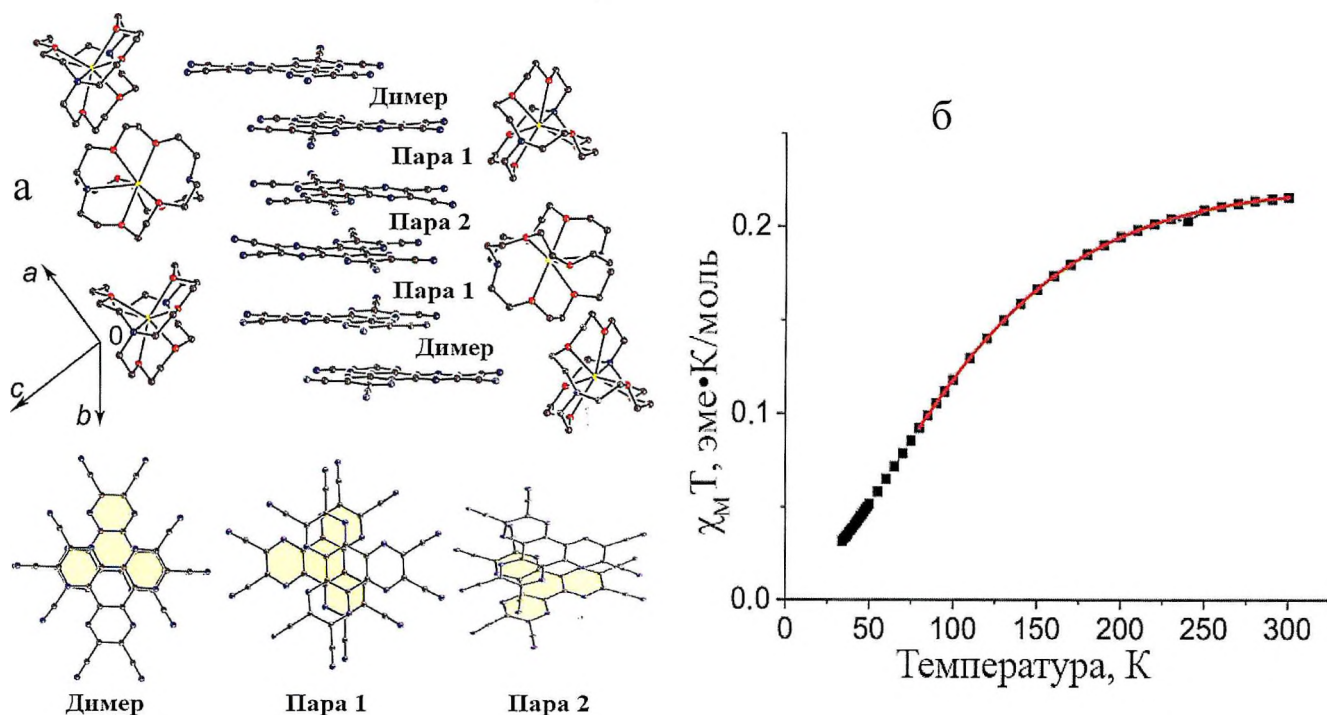


Рис. 2. (а) Кристаллическая упаковка соли $\{(\text{Na}^+(\text{crypt}))(\text{NAT}(\text{CN})_6)^-\cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2\}$ (**1**). (сверху) Вид на стопки из анион-радикалов $\text{NAT}(\text{CN})_6^{\cdot-}$, окруженные цепочками катионов $\{(\text{Na}^+(\text{crypt}))\}$; (снизу) перекрывание молекул $\text{NAT}(\text{CN})_6$ в димерах и парах 1 и 2. (б) Температурная зависимость величины $\chi_M T$ (черные квадраты) и аппроксимация экспериментальных данных (красная кривая).

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

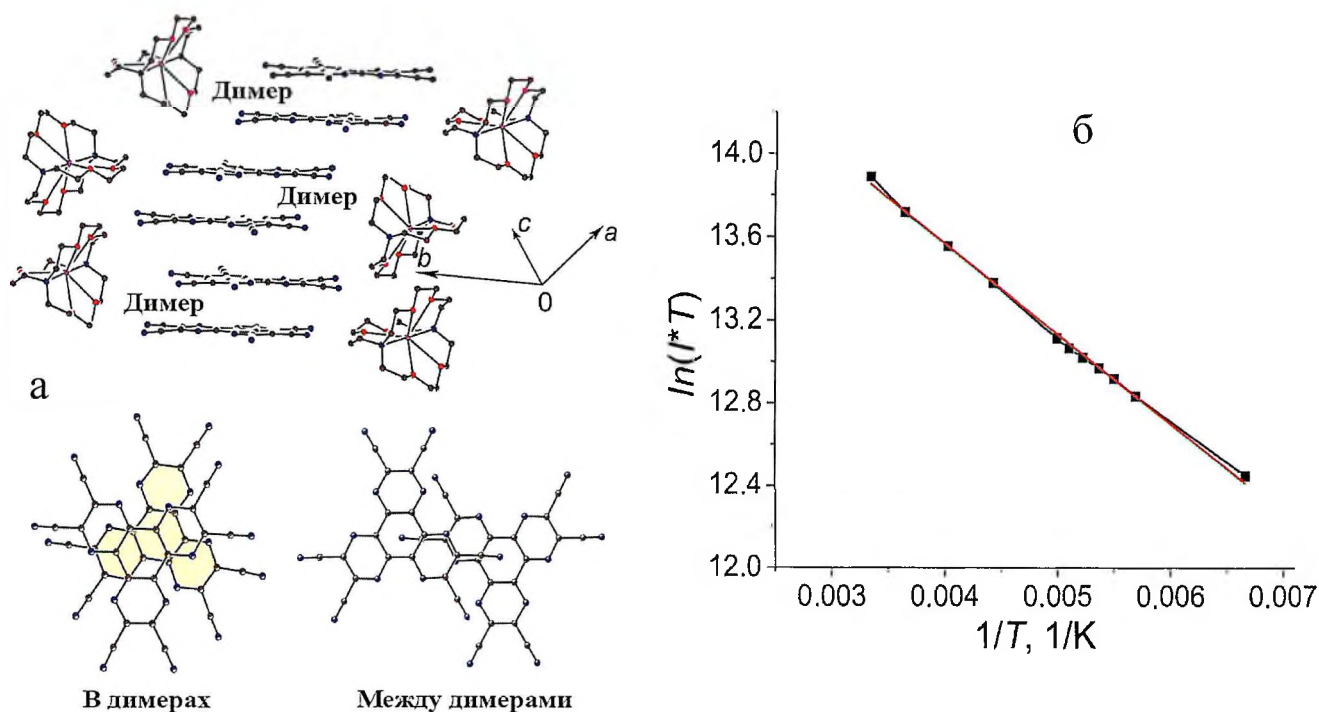


Рис. 3. (а) Кристаллическая упаковка соли $\{K^+(crypt)\}(NAT(CN)_6)^-$ (**2**). (сверху) Вид на стопки из анион-радикалов $NAT(CN)_6^{\bullet-}$, окруженные цепочками катионов $\{K^+(crypt)\}^+$; (снизу) перекрытие молекул $NAT(CN)_6$ в димерах и между димерами. (б) Зависимость логарифма интенсивности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

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

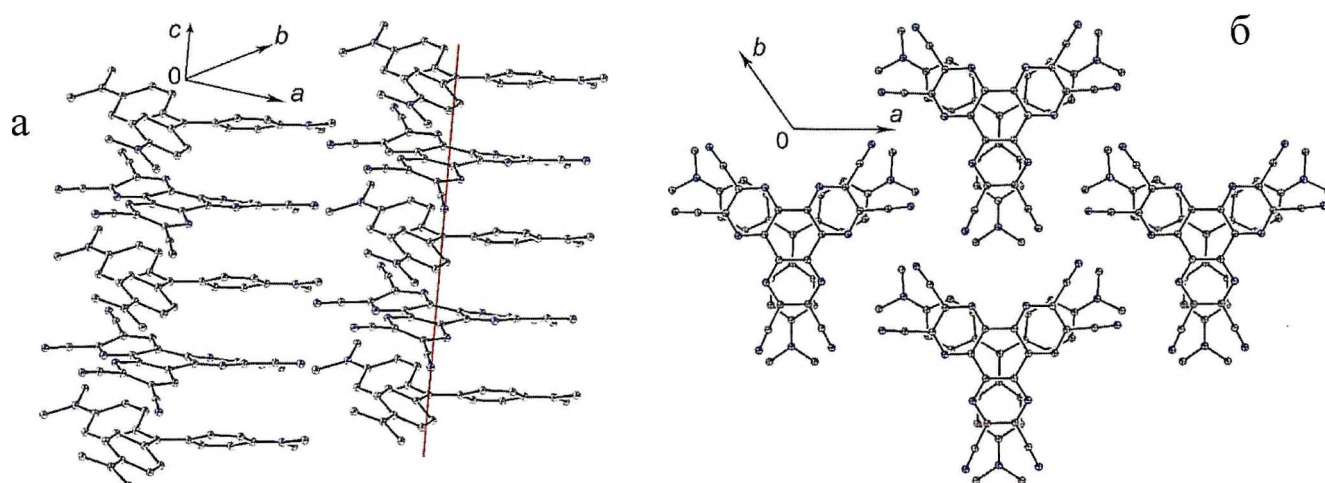


Рис. 4. Кристаллическая упаковка соли $(CV^+)(NAT(CN)_6)^-$: (а) вид на стопки чередующихся анион-радикалов $NAT(CN)_6^{\bullet-}$ и катионов CV^+ (ось C_3 -симметрии выделена красной линией); (б) вид сверху.

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

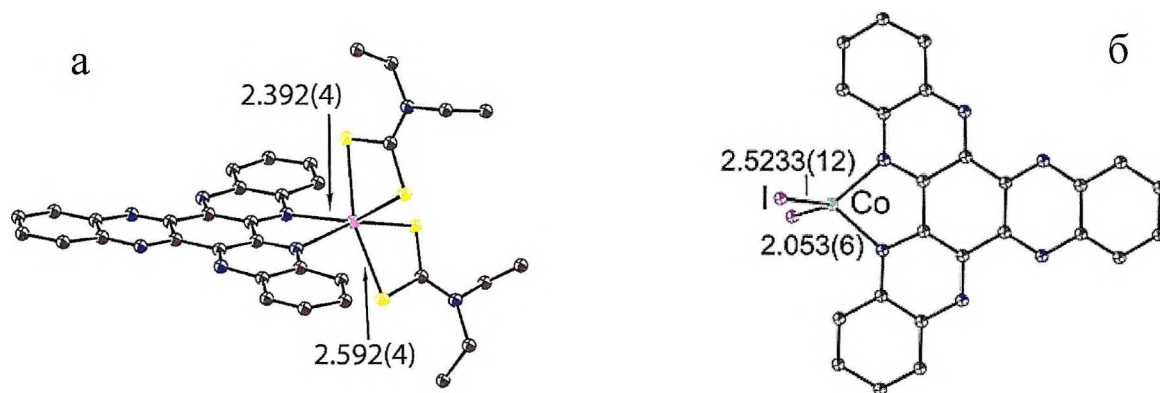
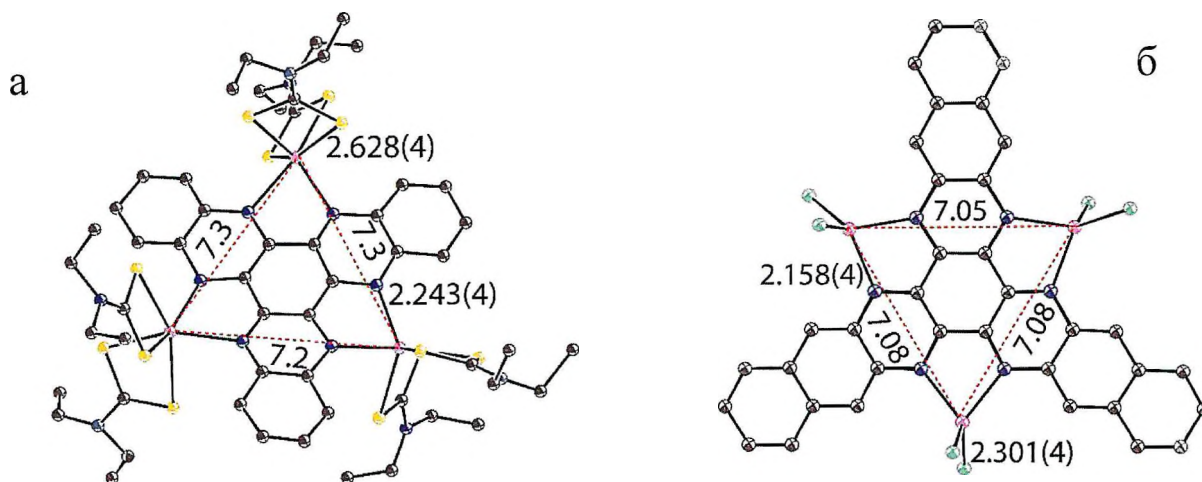


Рис. 5. Молекулярная структура комплексов $[\{\text{Mn}(\text{dedtc})_2\}(\text{HATNA})]^0$ (5) (а) и $(\text{CoI}_2)(\text{HATNA})]^0 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ (6) (б).

Далее были получены первые дианионные комплексы на основе НАТ-производных. Соединения $\{(\text{K}^+)(\text{crypt})\}_2[\{\text{Mn}^{\text{II}}(\text{dedtc})_2\}_3(\text{HATNA})]^{2-} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ (7), $\{(\text{K}^+)(\text{crypt})\}_2[\{\text{Mn}^{\text{II}}(\text{acac})_2\}_3(\text{HATNA})]^{2-} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}$ (8) и $(\text{CV}^+)_2\{(\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cl}_2)_3(\text{HATA})\}^{2-} \cdot 4\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ (9) являются помимо прочего также и первыми координационными комплексами НАТ-производных с марганцем(II) (Рис. 6а,б). Соединения 7-9 оказались троядерными комплексами, в которых ионы марганца образуют почти идеальный равносторонний треугольник. Были исследованы магнитные свойства комплексов 7 и 9. Показано, что между спинами марганца ($S_{\text{Mn}} = 5/2$) реализуется слабое антиферромагнитное обменное взаимодействие через мостиковый НАТ-лиганд (дианионы НАТНА и НАТА находятся в основном синглетном состоянии) с величиной обмена J , равной -1.98 и 2.7 см^{-1} , соответственно (Рис. 6в,г).



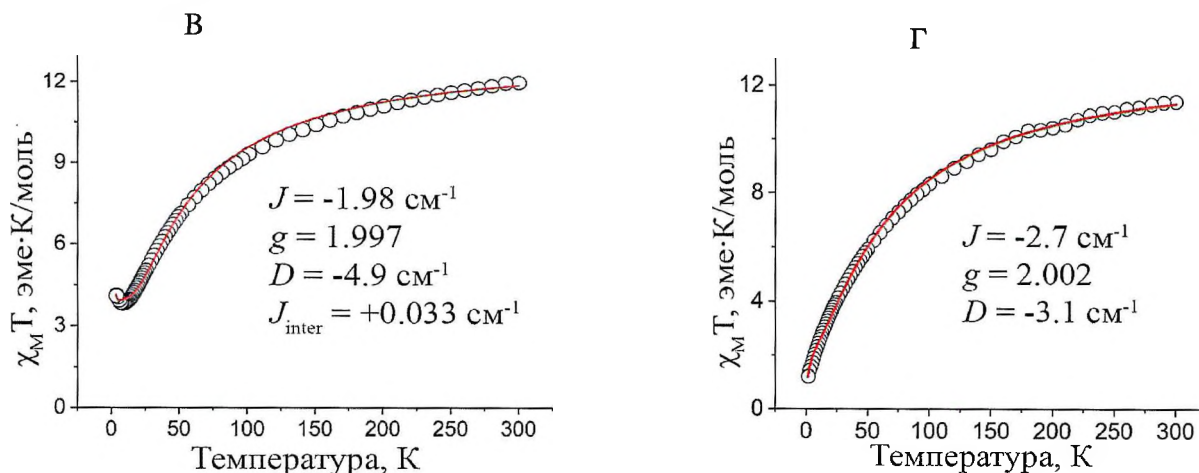
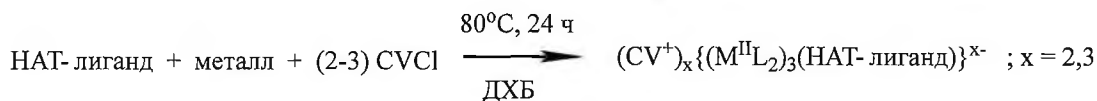
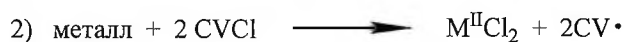
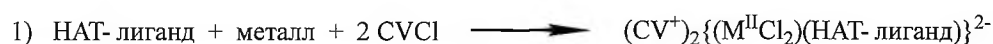


Рис. 6. Молекулярная структура комплексов 7 (а) и 9 (б); Температурная зависимость величины $\chi_{\text{M}}T$ (черные кружки) и аппроксимация экспериментальных данных (красная кривая) для комплексов 7 (в) и 9 (г).

Была также исследована серия дианионных комплексов НАТ-производных с высокоспиновым железом(II) ($S_{\text{Fe}} = 2$). Соединение $(\text{CV}^+)_2\{(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2)_3(\text{НАТНА})\}^{2-} \cdot 3.5\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ (**10**) стало первым известным дианионным координационным комплексом на основе НАТ-лиганда (Рис. 7а). Для его получения была разработана новая уникальная методика синтеза, основанная на использовании красителя кристаллического фиолетового CVCl . Условия реакции подразумевают одновременное смешение НАТ-лиганда, порошкового металла (или карбонила металла, например, $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$) и CVCl . При этом металлсодержащий координирующийся фрагмент ($\text{M}^{\text{II}}\text{Cl}_2$) не является исходным реагентом, а образуется в процессе реакции за счет восстановления молекулы CVCl . Общая схема синтеза выглядит следующим образом:



Вероятный механизм реакции связан с двумя путями расходования CVCl :



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

Таким же способом был получен аналогичный комплекс с НАТА - $(\text{CV}^+)_2\{(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2)_3(\text{НАТА})\}^{2-} \cdot 3\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ (**11**) (Рис. 7б). Средняя длина связи металл-азот в соединениях **10** и **11** значительно короче, чем в описанных выше комплексах с Mn^{II} и составляет 2.118 и 2.110 Å, соответственно. Величина

антиферромагнитного обмена металл-металл также существенно больше: -4.6 и -4.7 см^{-1} , соответственно. Интересно, что благодаря DFT-расчетам было обнаружено, что молекула НАТА имеет очень близко расположенные НСМО и НСМО+1 и, соответственно, основное дублетное состояние в форме дианиона, а синглет лежит выше по энергии на 0.09 эВ. Однако, при координации металлов энергетическое расщепление между этими орбиталями увеличивается и основное состояние дианиона НАТА²⁻ в комплексе $\{(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2)_3(\text{НАТА})\}^{2-}$ оказывается синглетным.

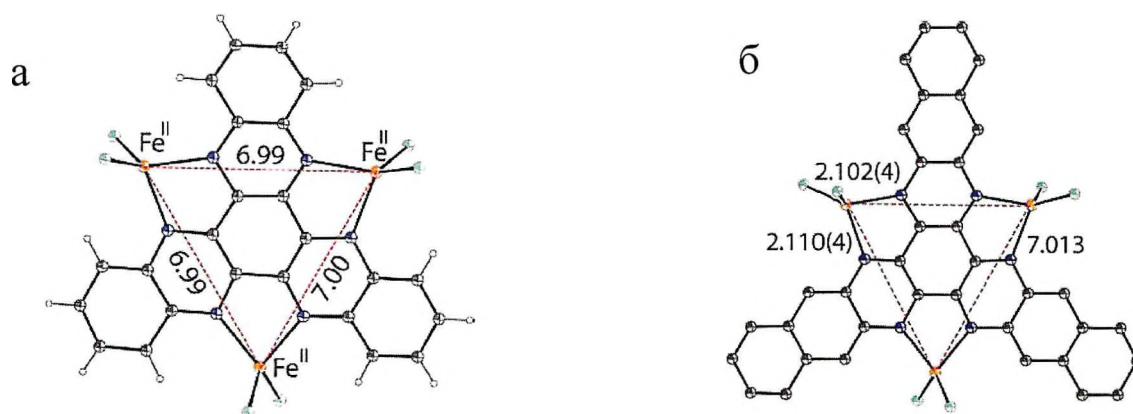


Рис. 7. Молекулярная структура комплексов **10** (а) и **11** (б).

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

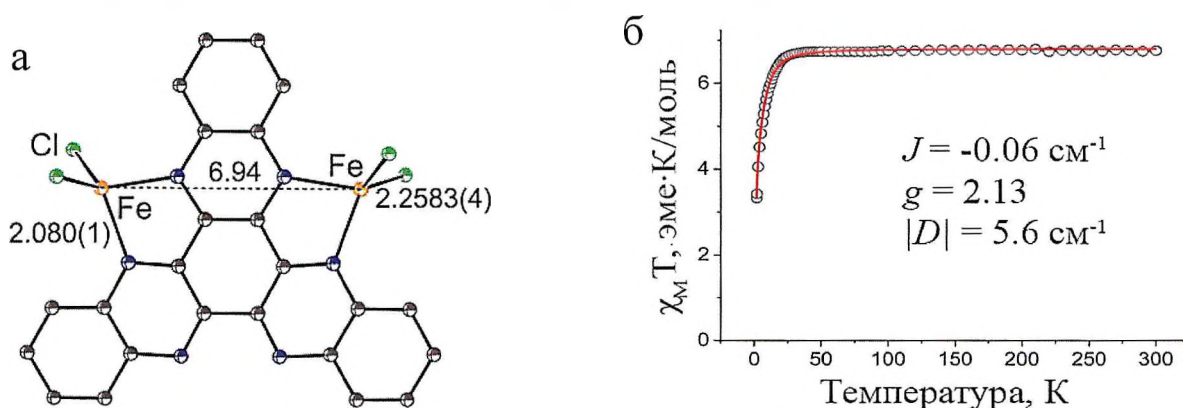


Рис. 8. (а) Молекулярная структура комплексов **12**; (б) Температурная зависимость величины $\chi_M T$ (черные кружки) и аппроксимация экспериментальных данных (красная кривая) для комплекса **12**.

В дополнение к описанным дианионным комплексам НАТ-производных с Mn^{II} и Fe^{II} были также получены аналогичные триядерные комплексы с высокоспиновым кобальтом(II) ($S_{Co} = 3/2$). Обнаружено, что в соединениях $(CV^+)_2\{(Co^{II}Cl_2)_3(НАТА)\}^{2-} \cdot 4C_6H_4Cl_2$ (13) и $\{(K^+)(crypt)\}_2\{(Co^{II}I_2)_3(НАТА)\}^{2-} \cdot 3C_6H_4Cl_2$ (14) длина связи металл-азот является наименьшей для серии $Mn^{II} - Fe^{II} - Co^{II}$ и составляет 2.034 и 2.009 Å, соответственно (Рис. 9а,б). При этом величина антиферромагнитного обмена металл-металл оказывается наибольшей: -12 и -11.2 cm^{-1} , соответственно (Рис. 9в,г).

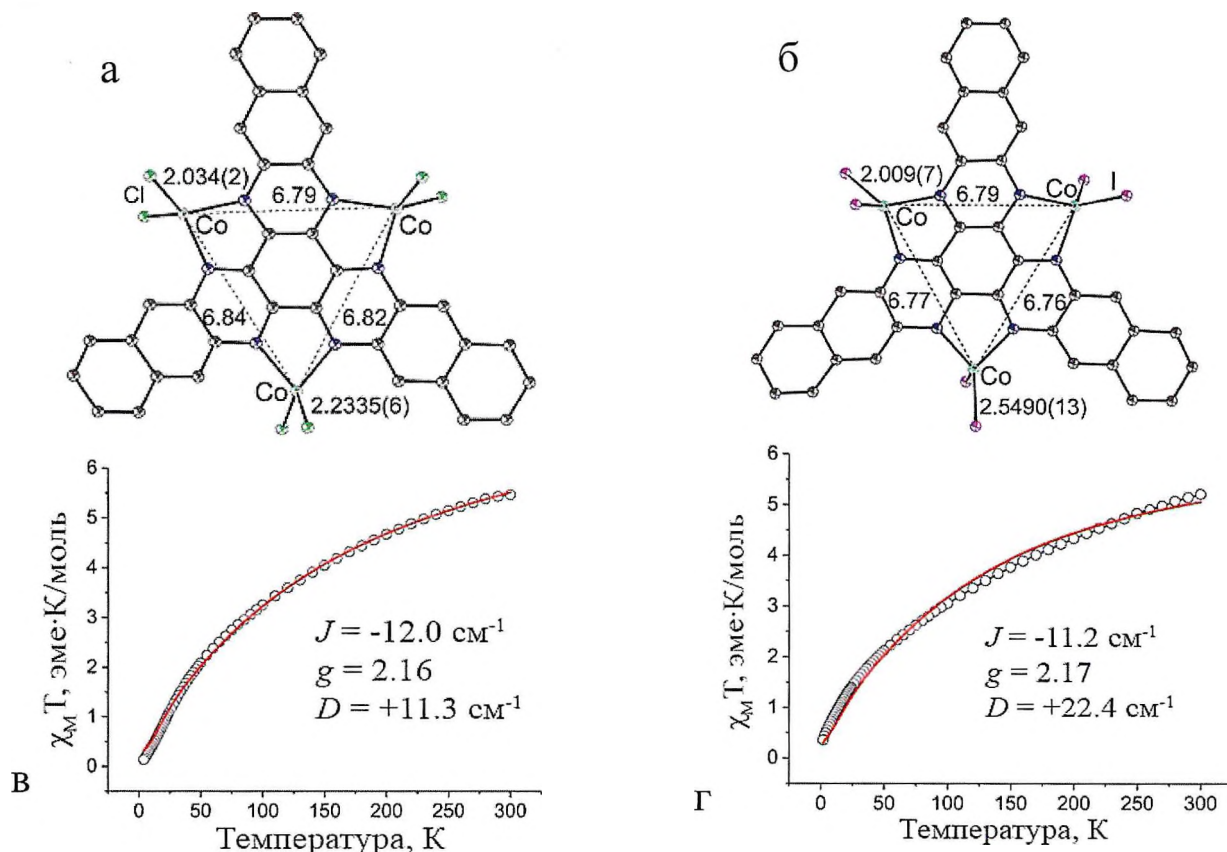


Рис. 9. Молекулярная структура комплексов 13 (а) и 14 (б); Температурная зависимость величины $\chi_M T$ (черные кружки) и аппроксимация экспериментальных данных (красная кривая) для комплексов 13 (в) и 14 (г).

В данной работе был получен новый лиганд - НАТНА(CN)₆ и синтезированы анионные комплексы на его основе. Изоструктурные комплексы $\{(K^+)(crypt)\}_2\{Ln^{III}(tmhd)_3\}_3(НАТНА(CN)_6)\}^{2-} \cdot 3C_6H_5CH_3$ с лантаноидами ($Ln = Gd$ (15), Tb (16), Dy (17)) являются первыми известными соединениями, содержащими данный лиганд в составе координационного комплекса (Рис. 10а). Вследствие слишком высокой растворимости конечных продуктов в *o*-дихлорбензоле из-за наличия остатков тетраметилгептандионата (tmhd) и невозможности их получения в кристаллическом виде методом жидкостной диффузии, применявшимся в данной работе, для синтеза этих соединений использовался менее полярный растворитель – толуол. Для чистого лиганда

НАТНА(CN)₆ в дианионном состоянии и комплексов **15-17** на его основе были проведены DFT-расчеты, которые показали, что НСМО нейтрального НАТНА(CN)₆ невырождена, в отличие, например, от НАТА и НАТ(CN)₆, а величина синглет-триплетной щели в дианионе НАТНА(CN)₆²⁻ составляет 139 мэВ, и триплет не заселяется при 300К. При этом координация лантаноидов увеличивает расщепление еще сильнее (до 210 мэВ). Средняя длина связи металл-азот в дианионных комплексах с лантаноидами ожидаемо значительно больше, чем в случае 3d-металлов, и находится в диапазоне 2.58 – 2.66 Å. Были исследованы магнитные свойства полученных соединений и показано, что в комплексе с Gd^{III} величина обмена металл-металл близка к нулю, а также был проанализирован сложный ЭПР-сигнал соединения **15** и определены параметры кристаллического поля для ионов гадолиния(III): $g = 1.9883$, $|D| = 0.189 \text{ см}^{-1}$, $|E| = 0.020 \text{ см}^{-1}$, $B_4^4 = 0.00021 \text{ см}^{-1}$, $B_4^0 = 0.00026 \text{ см}^{-1}$, $B_6^4 = 3.3 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$ (Рис. 10б,в).

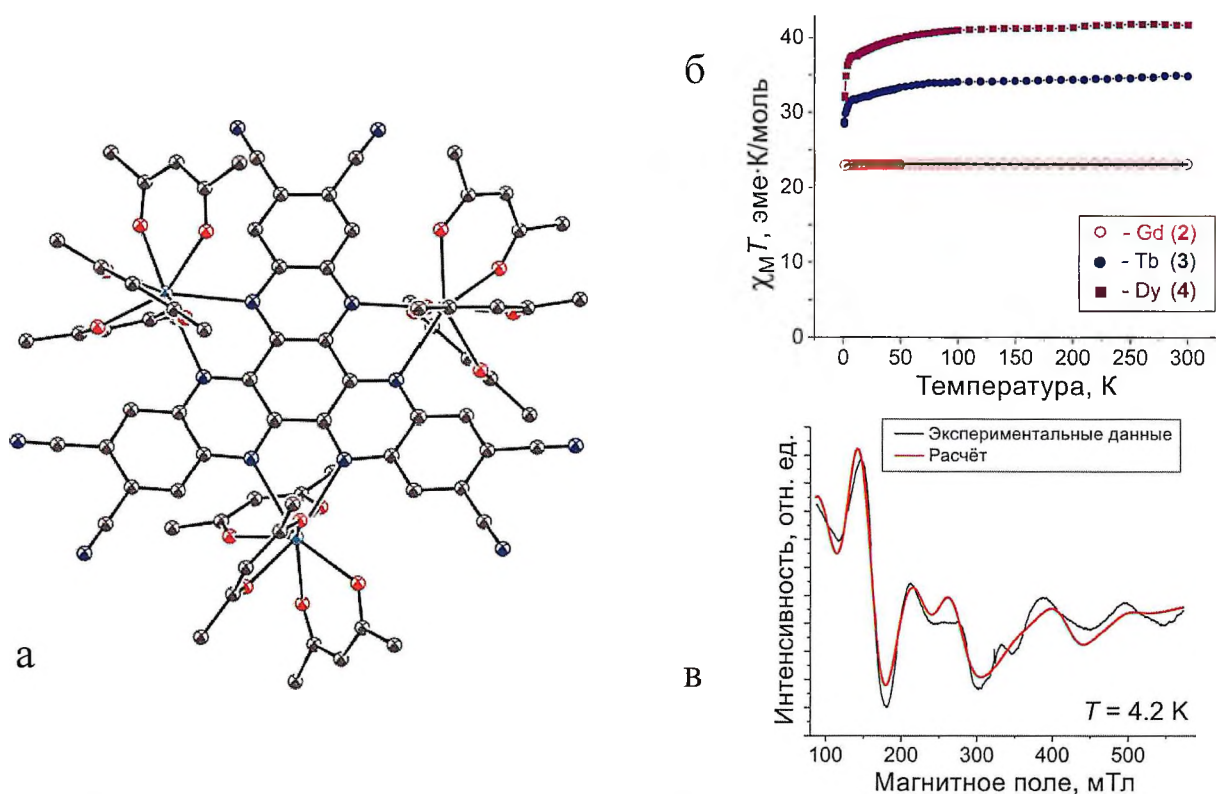


Рис. 10. (а) Молекулярная структура комплекса **15**; (б) Температурная зависимость величины $\chi_M T$ и аппроксимация экспериментальных данных (зеленая кривая) для комплексов **15-17**; (в) ЭПР-сигнал поликристаллического образца **15** (черная кривая) при температуре 4.2 К и частоте 9.4 ГГц и аппроксимация экспериментальных данных (красная кривая) – параметры аппроксимации указаны в тексте.

В этой работе также удалось получить серию анион-радикальных комплексов на основе НАТ-производных с железом(II) и кобальтом(II), многие из которых оказались высокоспиновыми соединениями. Так, впервые были синтезированы биядерные анион-радикальные комплексы НАТНА и НАТА состава

$$\{(K^+)(crypt)\} \{(Co^{II}I_2)_2(НАТНА)\}^{\cdot-} \cdot 3C_6H_4Cl_2 \quad (18),$$

$$\{(K^+)(crypt)\} \{(Co^{II}I_2)_2(НАТА)\}^{\cdot-} \cdot C_6H_4Cl_2 \quad (19) \quad \text{и}$$

$\{(K^+)(crypt)\}\{(Fe^{II}I_2)_2(NATNA)\}^{\cdot-} \cdot 3C_6H_4Cl_2$ (20) (Рис. 11а). В магнитном поведении этих трех соединений наблюдается достаточно редкая ситуация, когда основное высокоспиновое состояние изолировано даже при комнатной температуре. Это реализуется за счет очень сильного антиферромагнитного обменного взаимодействия металл-лиганд, которое ведет к тому, что спины металла ориентируются антипараллельно спину лиганда и, соответственно, параллельно друг другу. Таким образом, в соединениях **18** и **19** образуется высокоспиновое состояние с суммарным спином $S = 5/2$, а в соединении **20** – с суммарным спином $S = 7/2$. Аппроксимация экспериментальных данных по зависимости величины $\chi_M T$ от температуры и намагниченности от магнитного поля для комплекса **18** дает хорошее совпадение теоретических и экспериментальных кривых при величине обмена $J = -626 \text{ см}^{-1}$ (Рис. 11б). Расчеты с применением метода CASSCF дают очень близкое значение ($J = -629 \text{ см}^{-1}$), что подтверждает правильность интерпретации данных. Анализ научной литературы показывает, что эта величина антиферромагнитного обмена является рекордной среди известных координационных комплексов с кобальтом(II) [2].

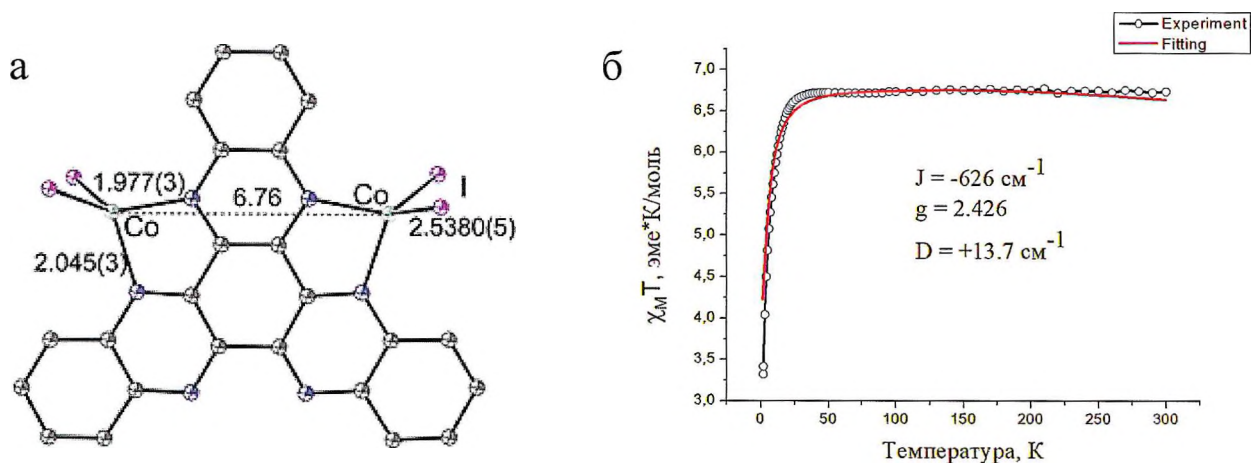


Рис. 11. (а) Молекулярная структура комплексов **18**; (б) Температурная зависимость величины $\chi_M T$ (черные кружки) и аппроксимация экспериментальных данных (красная кривая) для комплекса **18**.

Кроме того были получены изоструктурные анион-радикальные комплексы NATNA с тремя металлами: $\{(K^+)(crypt)\}\{(Fe^{II}Cl_2)_3(NATNA)\}^{\cdot-} \cdot C_6H_{14}$ (21) и $\{(K^+)(crypt)\}\{(Co^{II}Cl_2)_3(NATNA)\}^{\cdot-}$ (22). Эти соединения также имеют высокоспиновое основное состояние, но здесь оно, в отличие от биядерных комплексов, достигается при низких температурах, что характеризуется ростом величины $\chi_M T$ (Рис. 12). Как и в рассмотренных ранее дианионных триядерных комплексах, значения антиферромагнитного обмена металл-лиганд J_1 и металл-металл J_2 для кобальта(II) в соединении **22** ($J_1 = -314 \text{ см}^{-1}$; $J_2 = -39.5 \text{ см}^{-1}$) больше, чем для железа(II) в соединении **21** ($J_1 = -150 \text{ см}^{-1}$; $J_2 = -12.8 \text{ см}^{-1}$). Величины обмена в комплексе **22** также превышают соответствующие значения для

полученного ранее схожего по структуре анион-радикального комплекса НАТНА с бис(триметилсилил)амидом кобальта(II) ($J_1 = -290 \text{ см}^{-1}$; $J_2 = -5 \text{ см}^{-1}$) [3].

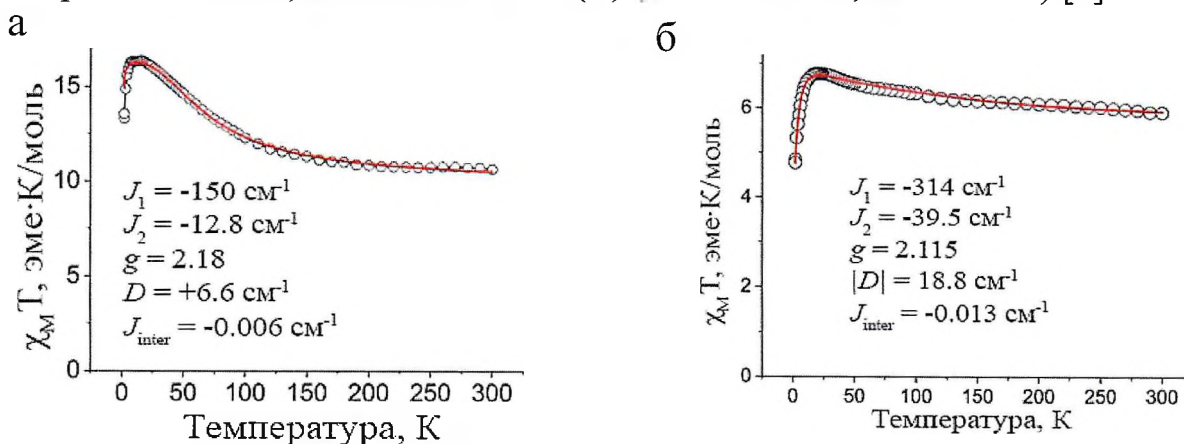


Рис. 12. Температурная зависимость величины $\chi_{\text{M}}T$ (черные кружки) и аппроксимация экспериментальных данных (красная кривая) для комплексов **21** (а) и **22** (б).

На основе НАТНА удалось получить также и трианион-радикальные комплексы: $\{(K^+)(\text{crypt})\}_3\{(Mn^{II}I_2)_3(\text{НАТНА})\}^{3-} \cdot 5C_6H_4Cl_2$ (**23**) и $\{(K^+)(\text{crypt})\}_3\{(Co^{II}I_2)_3(\text{НАТНА})\}^{3-} \cdot 3C_6H_4Cl_2 \cdot 3C_6H_{14}$ (**24**). В соединении **23** средняя длина связи Mn-N меньше, чем в дианионных комплексах с марганцем(II), и составляет 2.114 \AA . Это объясняется тем, что трианион НАТНА³⁻ является более сильным основанием Льюиса, чем дианион НАТНА²⁻. При этом с появлением неспаренного электрона на лиганде магнитное поведение соединения значительно меняется – с одной стороны, здесь не наблюдается роста магнитного момента при понижении температуры, как это было для анион-радикальных комплексов с Fe^{II} и Co^{II}, поскольку величина антиферромагнитного обмена металл-лиганд намного ниже ($J_1 = -6.6 \text{ см}^{-1}$), но с другой стороны, падение магнитного момента не такое существенное по сравнению с дианионными комплексами (Рис. 13а).

В соединении **24** средняя длина связи Co-N является очень короткой и равна 2.006 \AA , что существенно меньше, чем, например, в анион-радикальном комплексе **21** (2.118 \AA). Эта особенность принципиальным образом меняет характер магнитных свойств комплекса. Из-за очень короткой связи металл-азот значительно возрастает величина не только обмена металл-лиганд (-387 см^{-1}), но и многократно усиливается антиферромагнитное обменное взаимодействие металл-металл (-95 см^{-1}) (Рис. 13б). Последнее, в свою очередь, приводит к антипараллельной ориентации всех спинов в системе и падению магнитного момента.

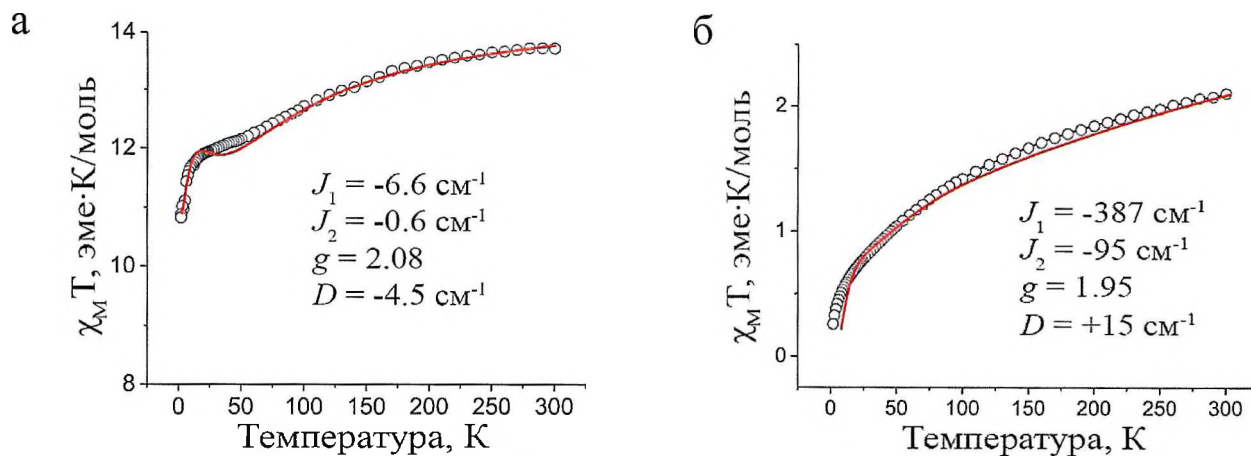


Рис. 13. Температурная зависимость величины $\chi_M T$ (черные кружки) и аппроксимация экспериментальных данных (красная кривая) для комплексов **23** (а) и **24** (б).

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 триядерные комплексы вне зависимости от соотношения реагентов в реакции. Так, была получена серия из четырех трианион-радикальных комплексов: $(\text{CV}^+)_3\{(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2)_3(\text{HAT}(\text{CN})_6)\}^{3-} \cdot 0.5\text{CVCl} \cdot 2.5\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ (25), $\{(\text{K}^+)(\text{crypt})\}_3\{(\text{Fe}^{\text{II}}\text{I}_2)_3(\text{HATNA}(\text{CN})_6)\}^{3-} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ (26), $(\text{CV}^+)_3\{(\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_2)_3(\text{HAT}(\text{CN})_6)\}^{3-} \cdot 0.5\text{CVCl} \cdot 2.5\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ (27) и $\{(\text{K}^+)(\text{crypt})\}_3\{(\text{Co}^{\text{II}}\text{I}_2)_3(\text{HATNA}(\text{CN})_6)\}^{3-} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ (28). Для этих соединений характеры достаточно короткие связи металл-азот. В частности, в комплексах **25** и **26** длина связи Fe-N составляет 2.094 и 2.074 Å, соответственно, что меньше, чем в похожем анион-радикальном комплексе на основе HATNA (соединении **21** – 2.118 Å) (Рис. 14а,б). Значения величин обмена металл-лиганд и металл-металл для комплекса **25** на основе $\text{HAT}(\text{CN})_6$ также близки к тому, что наблюдалось для комплекса **21** – большой антиферромагнитный обмен между спинами железа(II) и спином радикала ($J_1 = -164 \text{ cm}^{-1}$) и относительно слабый обмен Fe-Fe ($J_2 = -15.4 \text{ cm}^{-1}$). Для комплекса **26** на основе $\text{HATNA}(\text{CN})_6$ величины обменных взаимодействий практически в два раза меньше ($J_1 = -82.1 \text{ cm}^{-1}$; $J_2 = -7.0 \text{ cm}^{-1}$), что, вероятно, связано с большей компактностью молекулы $\text{HAT}(\text{CN})_6$ и, соответственно, большей спиновой плотностью в ее центральной области (Рис. 14в,г). Таким образом, оба соединения **25** и **26** имеют основное высокоспиновое состояние с суммарным спином 11/2.

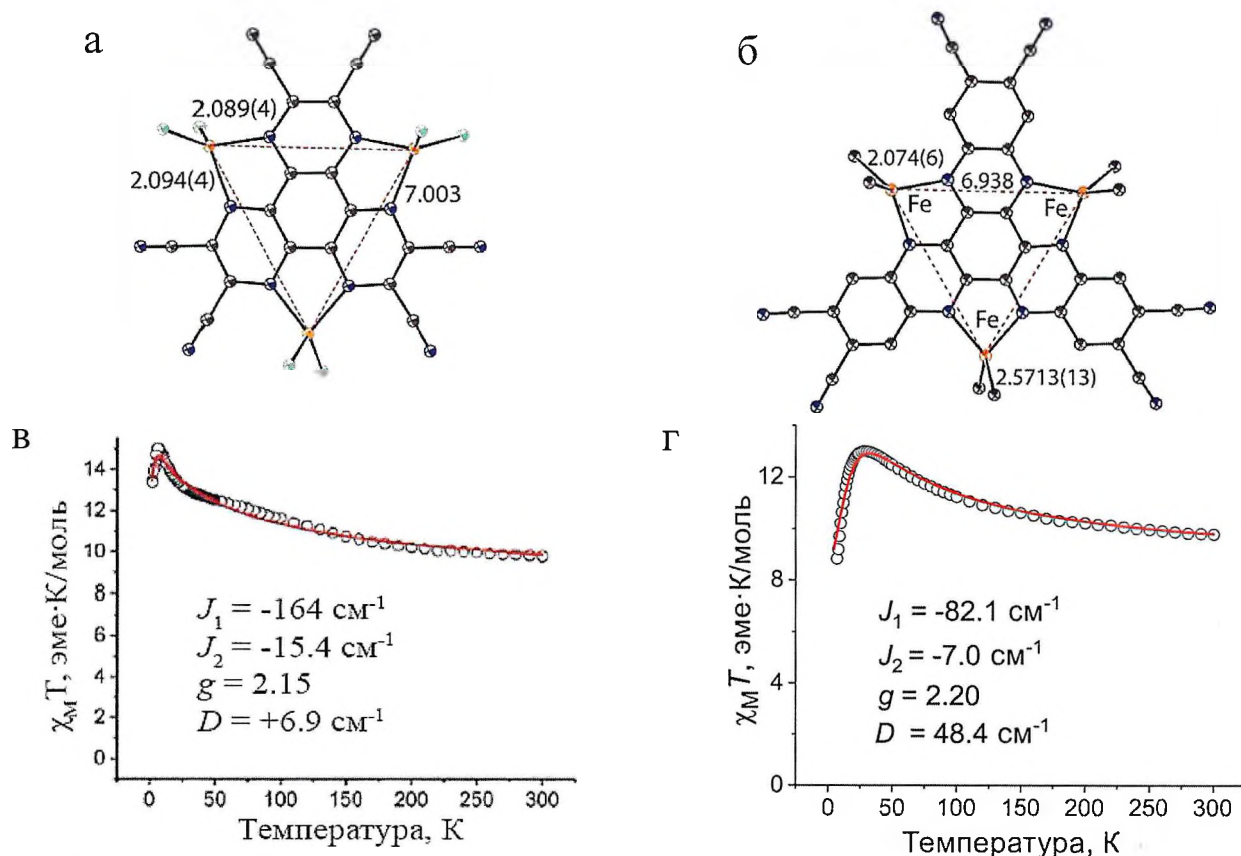


Рис. 14. Молекулярная структура комплексов **25** (а) и **26** (б); Температурная зависимость величины $\chi_M T$ (черные кружки) и аппроксимация экспериментальных данных (красная кривая) для комплексов **26** (в) и **26** (г).

Для комплекса **25** также были проведены DFT-расчеты, которые показали, что он имеет низколежащие возбужденные состояния с другими значениями суммарного спина. Они реализуются при параллельной и антипараллельной ориентации спина лиганда относительно спинов металла, а также при переходе лиганда из дублетного состояния в квадруплетное. На рисунке 15 красным цветом выделены низколежащие энергетические состояния, в которых лиганд находится в дублетном состоянии – $S = 11/2$ (основное состояние) и $13/2$; фиолетовым цветом выделены вышележащие энергетические состояния, в которых лиганд находится в квадруплетном состоянии – $S = 9/2$ и $13/2$. Эти возбужденные состояния потенциально могут заселяться при повышенной температуре и давлении.

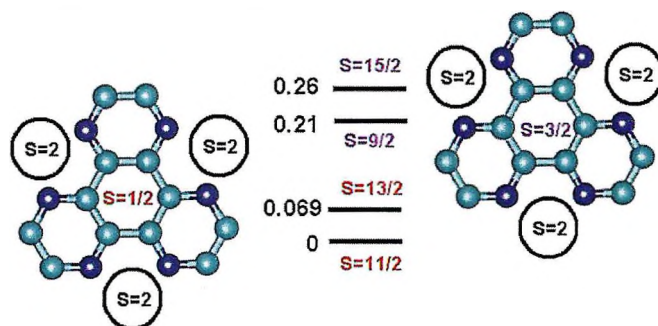


Рис. 15. Схема относительных энергий основного и возбужденных состояний в комплексе $\{(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2)_3(\text{HAT}(\text{CN})_6)\}^{3-}$. Значения указаны в эВ. Циано-группы не показаны.

Что касается аналогичных соединений **27** и **28** с кобальтом(II), в данном случае связи металл-азот еще короче – 2.02 и 1.993 Å, соответственно. Это приводит к кратному возрастанию величин антиферромагнитного обмена – как J_1 (-349 и -442 см^{-1} , соответственно), так и J_2 (-83.8 и -100 см^{-1} , соответственно) (Рис. 16). При это все спины в системе упорядочиваются антипараллельно и, как и в случае анион-радикального комплекса **24** на основе НАТНА с тремя ионами кобальта(II), наблюдается падение магнитного момента при понижении температуры.

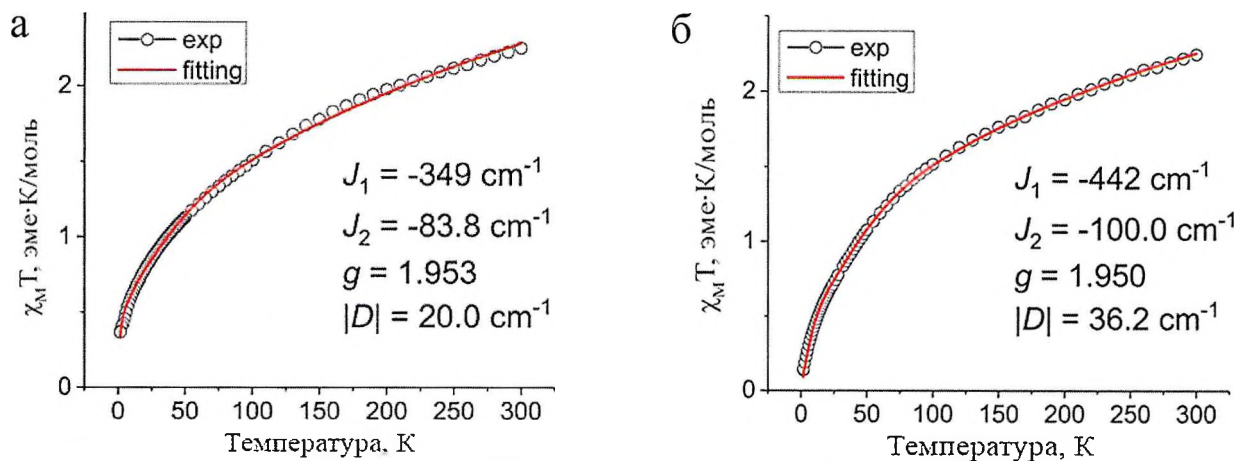


Рис. 16. Температурная зависимость величины $\chi_M T$ (черные кружки) и аппроксимация экспериментальных данных (красная кривая) для комплексов **27** (а) и **28** (б).

ВЫВОДЫ

1) На примере анион-радикальных безметалльных солей и трианионных координационных комплексов НАТ(CN)₆ продемонстрировано, что координация металлов позволяет более глубоко восстановить НАТ-лиганды - вплоть до трианионного состояния. Разработан новый уникальный метод синтез, основанный на использовании редокс-активного красителя кристаллического фиолетового CVCl. Установлены следующие тенденции: без восстановления нейтральный лиганд НАТНА координирует только один ион металла; акцепторные лиганды НАТ(CN)₆ и НАТНА(CN)₆ в условиях восстановления всегда координирует все три металла вне зависимости от соотношения реагентов в реакции.

2) Впервые получены дианионные комплексы на основе производных гексаазатрифенилена. Показано, что НАТНА(CN)₆, наряду с НАТНА, имеет невырожденную НСМО, тогда как НАТА имеет вырожденную НСМО и в дианионной форме должен находиться в основном триплетном состоянии. Однако, это вырождение снимается при координации металлов. Таким образом, во всех полученных дианионных комплексах НАТ-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 НАТ-производных с переходными

металлами реализуются достаточно слабые обменные взаимодействия, в особенности, в случае с лантаноидами (Gd, Tb, Dy).

3) Впервые получены координационные комплексы НАТ-производных с марганцем(II), а также большое число новых соединений с железом(II) и кобальтом(II). Это позволило провести глубокий сравнительный анализ кристаллических структур и магнитных свойств полученных комплексов и выявить следующие устойчивые закономерности: в аналогичных по структуре соединениях длина связи металл-азот сокращается в ряду Mn(II) – Fe(II) – Co(II), и в таком же порядке растут величины магнитных обменных взаимодействий.

4) Показано, что можно получать высокоспиновые комплексы на основе анион-радикальных биядерных и триядерных комплексов НАТ-производных, благодаря наличию сильного антиферромагнитного обмена металл-лиганд, который ведет к параллельной ориентации спинов металлов. Также обнаружено, как значительное сокращение связи металл-азот, в случае комплексов циано-замещенных НАТ-лигандов с Co(II), может кардинально изменить магнитное поведение соединения. Вместо роста магнитного момента, характерного для таких же комплексов с Fe(II), наблюдается его падение практически до нуля магнетонов бора вследствие резкого возрастания величины антиферромагнитного обмена металл-металл.

5) Продемонстрированы принципиальные отличия в магнитном поведении аналогичных по строению триядерных и биядерных анионных комплексов на основе НАТ-производных с Fe(II) и Co(II). В дианионном биядерном комплексе на основе НАТНА с Fe(II) реализуется намного более слабое (почти на два порядка) обменное взаимодействие металл-металл, чем в аналогичных триядерных комплексах. При этом в анион-радикальных биядерных комплексах на основе НАТНА и НАТА с Fe(II) и Co(II), напротив, реализуется настолько сильный антиферромагнитный обмен металл-лиганд, что эти соединения сохраняют сопряженный суммарный спин даже при комнатной температуре. Анализ научной литературы показал, что обнаруженная нами величина обмена для комплекса $\{(\text{Co}^{\text{II}}\text{I}_2)_2(\text{НАТНА})\}^{\cdot-}$ (-626 см^{-1}) является рекордной среди известных соединений с кобальтом(II).

Список литературы

1. Y. M. A. Naguib, S. G. Cohen, C. Steel, J. Am. Chem. Soc. 1986, 108, 128–133.
2. U. Albold, H. Bamberger, P.P. Hallmen, J. van Slageren, B. Sarkar, Angew. Chem., Int. Ed., 58, 9802-9806.
3. J.O. Moilanen, N.F. Chilton, B.M. Day, T. Pugh, R.A. Layfield, Angew. Chem. Inter. Ed. 55 (2016) 5521–5525.

ПУБЛИКАЦИИ

Статьи (*Web of science*) – 6

1. D.V. Konarev, A.V. Kuzmin, M.V. Mikhailenko, S.S. Khasanov, A. Otsuka, H. Yamochi, H. Kitagawa, R. N. Lyubovskaya, Solid-state properties of hexaazatriphenylenehexacarbonitrile $\text{HAT}(\text{CN})_6^{6-}$ radical anions in crystalline salts containing cryptand(M^+) and crystal violet cations // *Chem. Eur. J.*, 2020, 26, 17470-17480.
2. D.V. Konarev, S.S. Khasanov, M.V. Mikhailenko, M.S. Batov, A. Otsuka, H. Yamochi, H. Kitagawa, R.N. Lyubovskaya, 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 // *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2021, N.1, 86-92.
3. M.V. Mikhailenko, S.S. Khasanov, A.F. Shestakov, A.V. Kuzmin, A. Otsuka, H. Yamochi, H. Kitagawa, D. Konarev, 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) // *Chem. Eur. J.*, 2022, 28, e202104165.
4. M.V. Mikhailenko, V.V. Ivanov, A.V. Kuzmin, M.A. Faraonov, A.F. Shestakov, S.S. Khasanov, A. Otsuka, H. Yamochi, H. Kitagawa, D.V. Konarev, 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, 228, 116186.
5. M.V. Mikhailenko, V.V. Ivanov, S.S. Khasanov, A.F. Shestakov, A.V. Kuzmin, A. Otsuka, H. Yamochi, H. Kitagawa, D.V. Konarev, 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 Trans.*, 2023, 52, 11222–11233.
6. M.V. Mikhailenko, A.V. Kuzmin, V.V. Ivanov, S.S. Khasanov, A. Otsuka, H. Yamochi, H. Kitagawa, D.V. Konarev, Manganese(II) complexes of hexaazatrinaphthylene and hexaazatrianthracene: synthesis, structure and properties // *New J. Chem.*, 2023, 47, 22339.

Тезисы – 8

1. Михайленко М.В., Конарев Д.В., Хасанов С.С., Батов М.С., Шестаков А.Ф. Анионные соединения на основе производных гексаазатрифенилена: синтез, структура и свойства / Всероссийский Конгресс по химии гетероциклических соединений «KOST-2021», Сочи, Россия, 12-16 октября 2021 // Сборник тезисов, с. 244.
2. Михайленко М.В., Шестаков А.Ф., Хасанов С.С., Конарев Д.В. Anionic compounds of hexaazatriphenylene-based ligands: synthesis, structure and properties / X International Voevodsky Conference “Physics and Chemistry of Elementary Chemical Processes” (VVV-2022) (г. Новосибирск, 5-9 сентября 2022 года) // Book of Abstracts, с. 251.

3. М. В. Михайленко, В. В. Иванов, А. Ф. Шестаков, Д. В. Конарев, Исследование трёхъядерных координационных комплексов лантаноидов на основе нового лиганда гексатрифталиленгексакарбонитрила $\text{HATNA}(\text{CN})_6$ / 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 $\{\text{L}[\text{M}^{\text{II}}(\text{Hal})_2]_3\}^{3-}$ 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. Иванов В. В., Михайленко М. В., Шестаков А. Ф., Конарев Д. В. Исследование трёхъядерных координационных комплексов лантаноидов на основе нового лиганда гексатрифталиленгексакарбонитрила $\text{HATNA}(\text{CN})_6$ / Всероссийская конференция "Органические радикалы: фундаментальные и прикладные аспекты" (2022), Москва, Россия, 15-16 декабря // Сборник тезисов докладов, с.88.

7. 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.

8. 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.