

## Дизайн высокоспиновых координационных соединений на основе $\pi$ -сопряженных лигандов различных классов и парамагнитных металлов.

Д.В. Конарев, А.Ф. Шестаков, М. В. Михайленко, М.А. Фараонов, Д.И. Назаров,  
Н.А. Осипов, Н.Р. Романенко

Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН

$\pi$ -Сопряженные лиганды представляют большой интерес в дизайне координационных соединений. В частности, они могут быть восстановлены с образованием анион-радикалов. За счет  $\pi$ -сопряжения такие анион-радикалы могут эффективно передавать магнитный обмен между закоординированными ионами металлов, в частности, приводя к высокоспиновому состоянию. В координационных соединениях возможны также термоиндуцированные переходы с металла на лиганд, приводящие к увеличению магнитного момента соединения. В данном докладе мы рассмотрим несколько способов получения таких соединений на основе различных лигандов: фуллеренов, металломакроциклов, гексаазатрифениленов и спиропиранов. Фуллерены образуют димеры, в которых они координационно-связаны мостиковыми атомами парамагнитных металлов, такими как  $\text{Co}^0$  в  $(\text{Cu}_4\text{N}^+)\{\text{Co}^0(\text{Ph}_3\text{P})\}_2(\mu_2\text{-Cl}^-)(\mu_2\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-C}_{60})_2$  (1). Изначально соединение содержит  $\text{Co}^0$  ( $S = 1/2$ ) и  $\text{C}_{60}^0$ , но выше 150 К магнитный момент комплекса увеличивается из-за переноса заряда с кобальта на фуллерен и образования  $\text{C}_{60}^{\bullet-}$  ( $S = 1/2$ ) и высокоспинового  $\text{Co}^1$  ( $S = 1$ ). Восстановление тетрафенилпорфирина (TPP) или хемигексафиазина (Hhp) никеля(II) приводит к образованию парамагнитного никеля(I) ( $S = 1/2$ ) в {Криптанд( $\text{Cs}^+$ )}{ $\text{Ni}^1(\text{TPP}^{2-})$ }<sup>-</sup> (2) и {Криптанд( $\text{Cs}^+$ )}<sub>2</sub>{ $\text{Ni}^{\text{II}}_2\text{Ni}^1\text{O}(\text{Hhp}^{5-})$ }<sup>2-</sup> (3) [1,2]. В обоих соединениях наблюдается обратимое увеличение магнитного момента из-за переноса электрона с металла на порфирин или при переходе хемигексафиазина из синглетного в триплетное состояние. Координационные соединения металломакроциклов с анионами красителей также могут обладать интересными свойствами. В {(Fe<sup>III</sup>TPP)<sub>2</sub>(тиоиндиго<sup>2-</sup>)} (4) краситель тиоиндиго находится в диамагнитном дианионном состоянии, что приводит к антиферромагнитному обмену между Fe<sup>III</sup> ( $S = 5/2$ ). В аналогичном соединении {(MnTPP)<sub>2</sub>(тиоиндиго)} (5) происходит перенос заряда с тиоиндиго<sup>2-</sup> на Mn<sup>III</sup>TPP с образованием парамагнитного анион-радикала тиоиндиго<sup>•-</sup> и порфиринов марганца Mn<sup>II</sup>TPP и (Mn<sup>III</sup>TPP)<sup>+</sup> в разном зарядовом состоянии. В результате спины трех парамагнитных центров упорядочиваются параллельно друг относительно друга с образованием высокоспинового состояния  $S = 5$ . В трехядерных анионных структурах с разными спинами на металлах также возможно получение высокоспиновых состояний. Так, в {Криптанд( $\text{K}^+$ )}<sub>2</sub>{Mn<sup>II</sup>(CN)<sub>2</sub>Pc·[Mn<sup>II</sup>(асас)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>} (6) (Pc: фталоцианин; асас: ацетилацетонат) магнитный обмен между двумя высокоспиновыми фрагментами Mn<sup>II</sup>(асас)<sub>2</sub> ( $S = 5/2$ ) происходит через низкоспиновые атомы марганца во фталоцианине {Mn<sup>II</sup>(CN)<sub>2</sub>Pc}<sup>2-</sup> ( $S = 1/2$ ). В результате антиферромагнитного обмена через циано-лиганды спины двух Mn<sup>II</sup> ( $S = 5/2$ ) упорядочиваются антипараллельно спину Mn<sup>II</sup> ( $S = 1/2$ ), приводя к высокоспиновому состоянию ( $S = 9/2$ ). Аналогичная ситуация наблюдается в {Криптанд( $\text{Na}^+$ )}<sub>2</sub>·[(Mn<sup>II</sup>(триазол)<sub>2</sub>Pc)·{Mn<sup>II</sup>TPP}<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> (7), но в этом случае обменное взаимодействие через анионы триазола существенно сильнее [3]. Гексаазатрифенилены (НАТНА, НАТА, НАТ(CN)<sub>6</sub>НАТНА(CN)<sub>6</sub>) могут координировать до трех парамагнитных центров, например, Co<sup>II</sup> ( $S = 3/2$ ) или Fe<sup>II</sup> ( $S = 2$ ), при этом они могут находиться в диамагнитном дианионном или парамагнитном трианион-радикальном состоянии в (CV<sup>+</sup>)<sub>2</sub>{(Fe<sup>II</sup>Cl<sub>2</sub>)<sub>3</sub>·НАТНА}<sup>2-</sup> (8), (CV<sup>+</sup>)<sub>3</sub>{(Fe<sup>II</sup>Cl<sub>2</sub>)<sub>3</sub>·НАТ(CN)<sub>6</sub>}<sup>3-</sup> (9), {Криптанд( $\text{K}^+$ )}<sub>2</sub>{(Co<sup>II</sup>I<sub>2</sub>)<sub>3</sub>·НАТА}<sup>2-</sup> (10), {Криптанд( $\text{K}^+$ )}<sub>3</sub>{(Co<sup>II</sup>I<sub>2</sub>)<sub>3</sub>·НАТНА(CN)<sub>6</sub>}<sup>3-</sup> (11), где CV<sup>+</sup> - катион кристаллического фиолетового. Для Fe<sup>I</sup> в первом случае наблюдается

слабый антиферромагнитный обмен между спинами  $\text{Fe}^{\text{II}}$ , а во втором случае сильный антиферромагнитный обмен металл-лиганд приводит к параллельному упорядочению спинов  $\text{Fe}^{\text{II}}$  антипараллельно спину лиганда с образованием высокоспинового состояния  $S = 11/2$  [4]. В комплексах с  $\text{Co}^{\text{II}}$  антиферромагнитный обмен  $\text{Co}^{\text{II}}\text{-Co}^{\text{II}}$  сильно возрастает, что приводит только к антипараллельному упорядочению спинов металлов для обоих типов лигандов [5]. Получен комплекс фотохромного спиропирана с гексафторацетилацетонатом марганца(II):  $\{\text{Mn}^{\text{II}}(\text{hfac})_2 \cdot (\mu_2\text{-TMI-NPS})\}_2$  (**12**). В нем мостиковые атомы кислорода двух спиропиранов связывают ионы  $\text{Mn}^{\text{II}}$  ( $S = 5/2$ ) в димер. Существенный перенос заряда со спиропиранана  $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{hfac})_2$  приводит к сильному смешению орбиталей и ферромагнитному обмену между ионами  $\text{Mn}^{\text{II}}$ , приводя к высокоспиновому состоянию  $S = 5$ [5].

**Материал работы представлен в статьях:**

- [1] N. R. Romanenko, A. V. Kuzmin, M. V. Mikhailenko, M. A. Faraonov, S. S. Khasanov, E. I. Yudanov, A. F. Shestakov, A. Otsuka, H. Yamochi, H. Kitagawa and D. V. Konarev, *Dalton Trans*, **2022**, 51, 9770-9779.
- [2] D. I. Nazarov, M. K. Islyaikin, E. N. Ivanov, O. I. Koifman, M. S. Batov, L. V. Zorina, S. S. Khasanov, A. F. Shestakov, E. I. Yudanov, Y. A. Zhabanov, D. A. Vyalkin, A. Otsuka, H. Yamochi, H. Kitagawa, T. Torres and D. V. Konarev, *Inorg. Chem.*, **2021**, 60, 9857-9868.
- [3] D. I. Nazarov, M. A. Faraonov, A. V. Kuzmin, S. S. Khasanov, A. Otsuka, H. Yamochi, H. Kitagawa and D. V. Konarev, *Dyes and Pigm.*, **2024**, 223, 111926.
- [4] M. V. Mikhailenko, S. S. Khasanov, A. F. Shestakov, A. V. Kuzmin, A. Otsuka, H. Yamochi, H. Kitagawa and D. V. Konarev, *Chem. Eur. J.*, **2022**, 28, e202104165.
- [5] N. G. Osipov, M. A. Faraonov, A. F. Shestakov, M. V. Mikhailenko, A. V. Kuzmin, S. S. Khasanov, A. Otsuka, H. Yamochi, H. Kitagawa and D. V. Konarev, *New J. Chem.*, **2023**, 47, 5470-5476.