

**Высокоспиновые комплексы НАТНА и НАТ(CN)₆ с 3d-металлами:
рекордный антиферромагнитный обмен металл-лиганд в биядерных комплексах и
необычное магнитное поведение в трехъядерных комплексах**

Михайленко Максим Васильевич, Конарев Д. В.

Производные гексаазатрифенилена (НАТ) – это плоские высокосимметричные ароматические лиганды, способные координировать до трех атомов металлов, которые в форме координационных соединений могут быть химически восстановлены до различных анионных состояний – от анион-радикального до трианион-радикального. Наличие неспаренного электрона на лиганде позволяет получать высокоспиновые соединения с парамагнитными ионами металлов за счет сильного антиферромагнитного обмена металл-лиганд. Чем больше величина этого обмена, тем при более высоких температурах оказывается изолированным высокоспиновое основное состояние, что имеет большое значение для дизайна перспективных магнитоактивных соединений.

В данной работе была получена серия би- и трехъядерных комплексов Co^{II} , Fe^{II} и Mn^{II} с гексаазатрианафтиленом (НАТНА), гексаазатриантраценом (НАТА) и гексаазатрифениленгексакарбонитрилом (НАТ(CN)₆). В биядерных комплексах $\{(\text{K}^+)(\text{криптанд-2.2.2})\}\{(\text{Co}^{\text{II}}\text{I}_2)_2(\text{НАТНА})\}^{\cdot-} \cdot 3\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ (1) и $\{(\text{K}^+)(\text{криптанд-2.2.2})\}\{(\text{Co}^{\text{II}}\text{I}_2)_2(\text{НАТА})\}^{\cdot-} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ (2) одна из координационных позиций НАТ-лиганда остается свободной [1]. Это приводит к асимметричной координации ионов Co^{II} , при которой связь металл-азот, расположенная дальше от свободной координационной позиции оказывается намного короче второй связи Co-N (разница составляет 0.045-0.068 Å). В результате, как показывают CASSCF-расчеты, происходит эффективное перекрытие частично занятых π -орбитали лиганда и d_{xz} -орбитали кобальта(II), что проявляется в рекордной для координационных соединений Co^{II} величиной обмена металл-лиганд: $J_{\text{Co-радикал}} = -611 \dots -627 \text{ см}^{-1}$.

Далее в нашем исследовании мы заменили объемный диамагнитный катион $(\text{K}^+)(\text{криптанд-2.2.2})$ на парамагнитный катион декаметилферроцена Cp^*_2Fe^+ ($S = 1/2$). Несмотря на его достаточно слабые восстановительные свойства, декаметилферроцен может использоваться для восстановления металлокомплексов на основе НАТ-лигандов. Для синтеза новых соединений в качестве источника ионов металлов(II) использовались их иодиды, которые хорошо растворялись в некоординирующем растворителе при взаимодействии со спиропираном или тетрабутиламмоний иодидом (ТВАИ).

Биядерные изоструктурные комплексы $(\text{Cp}^*_2\text{Fe}^+)[(\text{M}^{\text{II}}\text{I}_2)_2 \cdot \text{НАТНА}]^- \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2 \cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_{14}$ ($\text{M} = \text{Co}$ (3), Fe (4) и Mn (5)) [2] содержат анионные молекулярные комплексы

$[(M^{II}I_2) \cdot \text{HATNA}]^-$, которые одновременно образуют стопки с катионами Cp^*_2Fe^+ и формируют димеры $[(M^{II}I_2) \cdot \text{HATNA}^-]_2$, которые чередуясь с молекулами растворителя также образуют стопки (Рис. 1). По аналогии с комплексами **1** и **2**, здесь реализуется асимметричная координация ионов металла с одной короткой и одной длинной связью M-N. Длины коротких связей составляют 1.973(6) Å для Co^{II} (**1**), 2.039(4) Å для Fe^{II} (**2**) и 2.115(4) Å для Mn^{II} (**3**) – это самые короткие связи металл-азот среди известных комплексов НАТ-лигандами с Co^{II} и Fe^{II} . В этих соединениях также проявляется очень сильное антиферромагнитное взаимодействие металл-лиганд, изолирующее основное высокоспиновое состояние комплекса при достаточно высоких температурах. Насколько нам известна величина обмена $J_{\text{Mn-радикал}} = -300 \text{ см}^{-1}$ является самой большой среди комплексов марганца(II) с радикальным лигандом со спином, делокализованным по π -системе.

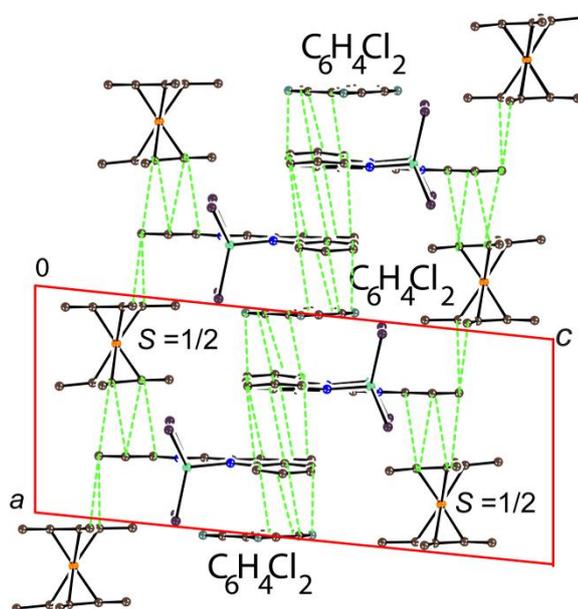


Рисунок 1. Кристаллическая упаковка соединения **3**.

Кроме того, нами были получены два трехъядерных комплекса: анион-радикальный с НАТНА и трианион-радикальный с $\text{HAT}(\text{CN})_6$. Соединение $(\text{Cp}^*_2\text{Fe}^+)[(\text{Fe}^{II}I_2)_3 \cdot \text{HATNA}]^- \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ (**6**) уникально тем, что несмотря на ряд структурных сходств с полученными ранее трехъядерными анион-радикальными комплексами НАТ-лигандов с Fe^{II} оно демонстрирует совершенно иное магнитное поведение [2]. Вместо плавного возрастания величины χ_{MT} с понижением температуры, обусловленного образованием высокоспиновой системы, наблюдается ее резкий рост ниже 30 К. Особенностью комплекса $(\text{Cp}^*_2\text{Fe}^+)_3[(\text{Fe}^{II}I_2)_3 \cdot \text{HAT}(\text{CN})_6]^{3-} \cdot 4\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ (**7**), содержащего трианион-радикальный лиганд $\text{HAT}(\text{CN})_6^{3-}$ является различное координационное окружение

ионов Fe^{II} , что сказывается на магнитных свойствах комплекса. Было обнаружено, что аппроксимация магнитных данных для этого соединения возможна только при условии задания разного знака параметра расщепления в нулевом поле D для ионов Fe^{II} с различной геометрией. Различие в знаке D также подтверждается теоретическими расчетами. Стоит отметить, что ранее для известных в литературе трехъядерных комплексов на основе НАТ-лигандов использовалась только симметричная модель, подразумевающая наличие единого набора параметров J , g и D для всех ионов металлов в составе комплекса.

Материал работы представлен в статьях:

1. M.V. Mikhailenko, V.V. Ivanov, M.A. Faraonov, A.V. Kuzmin, S.S. Khasanov, I.A. Yakushev, N.N. Breslavskaya, E.N. Timokhina, T.Yu. Astakhova, A. Otsuka, H. Yamochi, H. Kitagawa, D.V. Konarev. 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 // *Inorg. Chem. Front.*, 2024, 11, 21, 7563–7575.
2. M.V. Mikhailenko, E.N. Timokhina, T.Yu. Astakhova, S.S. Khasanov, D.V. Korchagin, G.V. Shilov, M.A. Faraonov, A. Otsuka, H. Kitagawa, D.V. Konarev. High-spin 3d-metal complexes of HATNA and HAT(CN)₆: record-high metal–radical exchange in binuclear complexes and unusual magnetic behavior in trinuclear analogues // Готовится к печати.