Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)

Алина На правах рукописи

Блинов Даниил Олегович

Синтез, строение и магнитные свойства координационных соединений железа(III) с анионами малоновой кислоты и ее замещенных аналогов

Специальность 1.4.1 – Неорганическая химия

ΑΒΤΟΡΕΦΕΡΑΤ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва - 2024

Работа выполнена в Лаборатории химии координационных полиядерных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук.

Научные руководители: Кискин Михаил Александрович, доктор химических наук, профессор РАН, главный научный сотрудник Лаборатории химии координационных полиядерных соединений ФГБУН Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)

Зорина-Тихонова Екатерина Николаевна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник Лаборатории химии координационных полиядерных соединений ФГБУН Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)

Официальные оппоненты: Кинжалов Михаил Андреевич, доктор химических наук, доцент, доцент кафедры физической органической химии Института химии ФГБОУ ВО Санкт-Петербургского государственного университета (СПбГУ)

Мартынов Александр Германович, доктор химических наук, профессор РАН, ведущий научный сотрудник Лаборатории новых физико-химических проблем ФГБУН Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН)

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН).

Защита диссертации состоится «19» декабря 2024 г. в 11:00 часов на заседании диссертационного совета 01.4.001.91 в конференц-зале ИОНХ РАН по адресу: г. Москва, Ленинский проспект, д. 31.

С диссертацией можно ознакомиться у Ученого секретаря ИОНХ РАН (Ленинский проспект, д. 31) и на сайте ИОНХ РАН: <u>http://www.igic.ras.ru/</u>

Автореферат разослан «30» октября 2024 г.

Ученый секретарь диссертационного совета, Бузанов Г.А. Кандидат химических наук

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности.

Химия высокоспиновых координационных соединений переходных металлов С органическими лигандами представляет собой одно из активно развивающихся направлений в современной химии. Это определяется тем, что такие молекулы могут использоваться в качестве компонентов различного рода молекулярных материалов и устройств, например сенсоров, лекарств или магнитной памяти в молекулярных компьютерах. Ранее было показано, что полимерные соединения с ионами парамагнитных 3*d*-металлов могут переходить в магнитноупорядоченное состояние в результате обменных взаимодействий и кооперативного упорядочения спинов в многомерной системе. Для некоторых молекулярных полиядерных соединений с парамагнитными ионами металлов могут реализовываться свойства мономолекулярного магнита (англ. single-molecule magnet, SMM), чему способствуют внутримолекулярные ферромагнитные обменные взаимодействия и суммарная магнитная анизотропия молекулы. Активно исследуются парамагнитные моноядерные молекулярные комплексы, в которых локальное координационное окружение определяет магнитную анизотропию иона металла и возможность медленной магнитной релаксации. В полиядерных системах для получения молекулярных магнитов важны тонкая настройка геометрии металлостова и обменные каналы между металлоцентрами. При переходе к моноядерным комплексам, в которых величина и тип анизотропии определяются электронным строением магнитного иона, реализуется развитие подходов к получению моноионных магнитов (англ. single-ion magnet, SIM) на основе комплексов 3*d*- и 4*f*-металлов. В итоге, важнейшим фактором конструировании магнитоактивных соединений оказывается подбор при лигандов, использование которых стимулирует необходимую геометрию окружения металлоцентра, и, как итог, необходимую электронную структуру металлоцентров необходимую для появления магнитной анизотропии и/или эффективных каналов обменных взаимодействий.

Координационные соединения железа(III), содержащие магнитно-изолированные ионы металла, являются малоизученными. Один из немногих примеров – соединение [(PNP)FeCl₂] $(PNP = N[2-P(CHMe_2)_2-4-метилфенил]_2)$ с ионом Fe(III) в искаженном тригональнобипирамидальном окружении, для которого наблюдается переход из высокоспинового (S = 5/2) в переходное (S = 3/2) состояние ниже 80 K и медленная магнитная релаксация ниже 7 K в отсутствие приложенного магнитного поля с барьером перемагничивания $U_{\rm eff} = 36 \, {\rm cm}^{-1}$ [1]. Поиск молекул, обладающих лучшими характеристиками (барьером новых магнитных перемагничивания U_{eff} , временем релаксации τ_0 и температурой блокировки T_{B}), является актуальной задачей для создания высокоплотных элементов хранения и обработки информации, логических единиц квантового компьютера – кубитов и др.

Карбоксилатные комплексы железа(III) активно исследовались в качестве перспективных молекулярных магнитов. Но зачастую присутствие оксо- и гидроксогрупп в их составе приводит к формированию полиядерных соединений, что препятствует проявлению такими молекулами медленной магнитной релаксации из-за наличия обменных взаимодействий антиферромагнитного типа. Чтобы препятствовать формированию полиядерных структур с оксо- и гидроксомостиками, можно использовать анионы хелатирующих дикарбоновых кислот, например, дианионы малоновой кислоты и ее замещенных аналогов. С такими лигандами можно

3

получать бис- и трисхелатные моноядерные полианионные фрагменты, на основе которых формируются полиядерные архитектуры без оксо- и гидроксомостиков. Дополнительно можно варьировать катионы различной природы, и как результат – управлять взаимным расположением металлоцентров в кристалле, препятствуя межмолекулярным и дипольным взаимодействиям между ними. При таком синтетическом подходе можно изучать не только влияние заместителей в дикарбоновой кислоте на геометрические характеристики и магнитное поведение молекул, но и эффекты от введения в состав комплексов железа новых диа- и парамагнитных металлоцентров, например, *s*- и 4*f*-металлов.

Целью работы является синтез гомо- и гетерометаллических координационных соединений железа(III) с анионами малоновой кислоты и ее замещенных аналогов, исследование их строения и магнитных свойств.

Для достижения поставленной цели были обозначены следующие задачи работы:

- разработка методик синтеза гомо- и гетерометаллических комплексов железа(III) с анионами малоновой кислоты и ее замещенных аналогов;

- установление строения и состава образцов полученных соединений методами монокристальной и порошковой рентгеновской дифракции;

- исследование магнитной восприимчивости соединений в статическом и динамическом режимах;

- анализ влияния строения соединений на их магнитные свойства.

Научная новизна работы:

- разработаны методики синтеза гомо- и гетерометаллических соединений железа(III) с анионами малоновой кислоты и ее замещенных аналогов и катионами различной природы (аммония, тетраэтиламмония, щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов);

- найдены подходы к регулированию строения малонатных координационных соединений железа(III) полимерного строения с атомами *s*-металлов;

- на примере комплексов железа(III) с анионами малоновой кислоты показана возможность регулирования размерности упаковки путем введения атомов различных щелочноземельных металлов (стронция или бария);

- получены координационные соединения железа(III), обладающие медленной магнитной релаксацией в приложенном магнитном поле.

Теоретическая и практическая значимость работы.

В ходе выполнения диссертационной работы получены данные, которые дополняют и расширяют представления о формировании координационных соединений железа(III) с анионами дикарбоновых кислот на примере малоновой кислоты и ее замещенных аналогов.

Полученные соединения {[LaFe(H₂O)₃(Mal)₃]· $3.25H_2O$ }_n, {[Pr₃Fe(H₂O)₁₀(Mal)₆]· $6.5H_2O$ }_n и {[Ca₂Fe(H₂O)₆(cpdc)₃](NO₃)}_n, обладающие медленной релаксацией намагниченности, могут быть полезны при разработке и создании элементов высокоплотного хранения информации.

Положения, выносимые на защиту:

- методики синтеза новых гомо- и гетерометаллических координационных соединений железа(III) с анионами малоновой кислоты и ее замещенных аналогов;

- анализ влияния заместителя в анионах малоновых кислот и катионов щелочных и щелочноземельных металлов на строение и свойства координационных соединений железа(III) с малонат-анионами;

- результаты магнетохимических исследований полученных соединений.

Апробация результатов исследования. Результаты диссертационной работы были представлены на XI, XII и XIII Конференциях молодых ученых по общей и неорганической химии (г. Москва, 2021–2023 гг.), XVIII Международной Чугаевской конференции по координационной химии (с. Ольгинка, Краснодарский край, 2021 г.), VI Школе-конференции молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы» (ICFM-2022) (г. Новосибирск, 2022 г.), IX Всероссийской конференции по химии полиядерных соединений и кластеров «Кластер-2022» (г. Нижний Новгород, 2022 г.), X Международной конференции «Высокоспиновые молекулы и молекулярные магнетики» (MolMag-2023) (г. Новосибирск, 2023 г.), The 18th International Conference on Molecule-Based Magnets (ICMM-2023) (г. Нанкин, Китай, 2023 г.), X Международной конференции по химии и химическому образованию «Свиридовские чтения-2024» (г. Минск, Беларусь, 2024 г.).

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликованы 4 статьи в научных журналах, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science, а также 9 тезисов докладов на всероссийских и международных научных конференциях.

Личный вклад автора заключался в выполнении всего объема экспериментальной работы, выделении и очистке образцов, исследовании их методом ИК-спектроскопии, обработке большей части магнитных измерений. Автор принимал участие в анализе полученных данных и их интерпретации, а также в постановке задач исследования и формулировании выводов.

Методы исследования и степень достоверности результатов. Использование ряда высокоточных и взаимодополняющих физико-химических методов анализа (элементный анализ, ИК-спектроскопия, рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ, магнетохимические измерения), результаты и воспроизводимость которых находятся в хорошем согласии, обеспечивают получение достоверных результатов и выводов, а также непротиворечивой интерпретации полученных данных.

Соответствие специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Диссертационная работа соответствует ПП. 1–3, 5–7 паспорта специальности 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки).

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав (литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов), выводов, списка используемой литературы (94 наименований) и приложений. Работа изложена на 149 страницах и включает 91 рисунок, 17 таблиц и 15 схем.

Диссертационная работа выполнена в Лаборатории химии координационных полиядерных соединений Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук. Работа выполнена при поддержке гранта РНФ (№19-73-10181) и госзадания ИОНХ РАН (1021071712871-4-1.4.2).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследования, поставлены цель и задачи работы, приведены данные об апробации работы, а также обоснована научная новизна исследования и его практическая значимость.

Глава 1 (Литературный обзор). Рассмотрены методики синтеза и структурные особенности координационных соединений железа(II, III) с анионами дикарбоновых кислот и некоторых их замещенных аналогов, депонированных в Кембриджской базе структурных данных.

Глава 2 (Экспериментальная часть). Приведены методики синтеза новых гомо- и гетерометаллических координационных соединений железа(III) с анионами малоновой кислоты и ее замещенных аналогов, описаны результаты физико-химических методов анализа, использованных для идентификации и характеризации соединений (элементный анализ, ИК-спектроскопия, монокристальная и порошковая рентгеновская дифракция, измерения магнитной восприимчивости в статическом и динамическом режимах).

Глава 3 (Обсуждение результатов).

3.1 Синтез и строение гомо- и гетерометаллических координационных соединений железа(III) с анионами малоновой, диметилмалоновой и этилмалоновой кислот

При исследовании взаимодействия ионов железа(III) с малонат-анионами (Mal²⁻) в присутствии катионов щелочных металлов (схема 1) были получены соединения 3Dполимерного строения $[Rb_3Fe(H_2O)(Mal)_3]_n$ (1) и $[Cs_3Fe(H_2O)(Mal)_3]_n$ (2) (рис. 1). В обоих соединениях анионы малоновой кислоты с атомами железа(III) образуют трисхелатные фрагменты ${Fe(Mal)_3}^{3-}$, которые, в свою очередь, связываются между собой при помощи атомов рубидия или цезия, соответственно (Fe–O(Mal^{2–}) 1.981(5) -2.022(5) Å для 1; 1.980(2) – 2.031(2) Å для 2).



Рис. 1. Фрагмент упаковки 1 (атомы водорода не показаны)

$$FeCl_{3} \cdot 6H_{2}O + 3M_{2}^{I}Mal \longrightarrow [M_{3}^{I}Fe(H_{2}O)(Mal)_{3}]_{I}$$

$$H_{2}O \qquad M^{I} = Rb (1); Cs (2)$$

Схема 1 – Получение соединений 1 и 2

Было обнаружено, что взаимодействие ионов железа(III) с малонат-анионами в присутствии катионов аммония или четвертичных аммониевых оснований может приводить к образованию ионных соединений. Так, при взаимодействии водных растворов FeCl₃·6H₂O и

 $(NH_4)_2$ Mal (схема 2) образуется ионное соединение $(NH_4)_4$ [Fe(Mal)₃]Cl·H₂O (**3**) (рис. 2, а). В **3** анионы малоновой кислоты образуют с атомами железа(III) трисхелатные анионные фрагменты [Fe(Mal)₃]^{3–} (Fe–O(Mal^{2–}) 1.968(2) – 2.024(2) Å).



Рис. 2. Строение соединений 3 (а) и 4 (б) (атомы водорода показаны частично)

Замена малоната аммония на малонат тетраэтиламмония (схема 2) приводит к образованию ионного соединения (NEt₄)[Fe(H₂O)₂(Mal)₂] (**4**) (рис. 2, б). В отличие от **3**, в **4** дианионы малоновой кислоты образуют с атомами железа(III) бисхелатные анионные фрагменты $[Fe(H_2O)_2(Mal)_2]^-$ (Fe–O(H₂O) 2.0391(14) Å, Fe–O(Mal^{2–}) 1.9706(10) Å).



Рис. 3. Строение соединения **5** (атомы водорода показаны частично, сольватные молекулы воды не показаны)

В результате реакции FeCl₃·6H₂O, Na₂Mal и полученного *in situ* комплекса [Cu(bipy)₂Cl]Cl [2] было выделено ионное соединение [Cu(bipy)₂Cl][Fe(H₂O)₂(Mal)₂]·H₂O (**5**) (рис. 3). Строение бисхелатных анионных фрагментов [Fe(H₂O)₂(Mal)₂]⁻ в **5** идентично **4** (Fe–O(H₂O) 2.0304(13) – 2.0542(12) Å; Fe–O(Mal^{2–}) 1.9643(12) – 1.9806(12) Å).

Взаимодействие водных растворов FeCl₃·6H₂O, (NH₄)₂Mal и SrCl₂ или BaCl₂ приводит к образованию гетеробиметаллических координационных соединений 2D-полимерного строения ${(NH_4)[SrFe(H_2O)_5(Mal)_3] \cdot 2H_2O_n}$ (6) и ${(NH_4)[BaFe(H_2O)_5(Mal)_3] \cdot H_2O_n}$ (7) (схема 3, рис. 4).

$\begin{aligned} \mathsf{FeCI}_3 \cdot 6\mathsf{H}_2\mathsf{O} + 3(\mathsf{NH}_4)_2\mathsf{Mal} + \mathsf{M}^{II}\mathsf{CI}_2 & \longrightarrow \{(\mathsf{NH}_4)[\mathsf{M}^{II}\mathsf{Fe}(\mathsf{H}_2\mathsf{O})_5(\mathsf{Mal})_3] \cdot \mathsf{mH}_2\mathsf{O}\}_n \\ & \mathsf{H}_2\mathsf{O} & \mathsf{M}^{II} = \mathsf{Sr}\ (6,\ 55\%);\ \mathsf{Ba}\ (7,\ 48\%) \end{aligned}$



Схема 3 – Получение соединений 6 и 7

В 6 и 7 дианионы Mal²⁻ с атомами железа(III) образуют трисхелатные фрагменты ${Fe(Mal)_3}^{3-}$, идентичные присутствующим в 1 и 2 (Fe–O 1.976(2) – 2.0146(19) Å для 6; Fe-O 1.9768(17) -2.0164(17) Å для 7). Фрагменты {Fe(Mal)₃}³⁻, связываются в слои при помощи атомов щелочноземельных металлов. Катионы аммония располагаются между слоями И удерживаются водородными связями.

Рис. 4. Фрагмент слоя 7 (катионы аммония, сольватные молекулы воды и атомы водорода не показаны)

При изучении возможности комбинирования в структуре малонатных комплексов железа(III) атомы двух разных была *s*-металлов получена серия соединений, включающих в свой состав атомы щелочных и щелочноземельных элементов. Так, реакции В водных растворов FeCl₃·6H₂O, M^I₂Mal и M^{II}Cl₂ (схема 4) было получено 6 гетеротриметаллических соединений 3Dполимерного строения с общей формулой $\{[M^{I}M^{II}Fe(H_2O)_k(Mal)_3] \cdot mH_2O\}_n (8 (M^{I} =$ K, $M^{II} = Sr$; k = 7, m = 0), 9 ($M^{I} = K$, $M^{II} =$



Рис. 5. Фрагмент упаковки 10 (атомы водорода и сольватные молекулы воды не показаны)

Ва; k = 3, m = 0), **10** (M^I = Rb, M^{II} = Sr; k = 6, m = 1), **11** (M^I = Rb, M^{II} = Ba; k = 3, m = 0), **12** (M^I = Cs, M^{II} = Sr; k = 7, m = 0), **13** (M^I = Cs, M^{II} = Ba; k = 7, m = 0)). В **8**–13 дианионы Mal^{2–} с атомами железа(III) образуют фрагменты {Fe(Mal)₃}^{3–} (подобные присутствуют в **1**, **2**, **6** и **7**), которые связываются между собой при помощи атомов 1s- и 2s-металлов (рис. 5).

FeCl₃·6H₂O + $3M_{2}^{l}Mal + M_{2}^{ll}Cl_{2} \longrightarrow {[M^{l}M^{ll}Fe(H_{2}O)_{k}(Mal)_{3}] \cdot mH_{2}O}_{n}$ M^l = K, Rb, Cs; M^{ll} = Sr, Ba $H_{2}O$ 8-13 (25-51%)



8

Взаимодействие водного раствора Fe(NO₃)₃·9H₂O с суспензией Sr(Mal) в воде приводит к образованию {[Sr₂Fe₂(H₂O)₁₈(OH)₂(Mal)₄]·4H₂O}_{*n*} (**14**) (схема 5; рис. 6, а). Соединение **14** значительно отличается по своему строению от описанных выше гетерометаллических малонатных комплексов железа(III) с атомами щелочных металлов или комбинации щелочные+щелочноземельные металлы (**1**, **2**, **6**–**13**). В **14** дианионы малоновой кислоты образуют с атомами железа(III) бисхелатные фрагменты, которые, в свою очередь, связываются попарно при помощи двух гидроксогрупп с образованием биядерных тетраанионных фрагментов {Fe₂(OH)₂(Mal)₄}^{4–} (d_{min} (Fe···Fe) 3.0803(8) Å; Fe–O(OH) 1.988(2) – 1.998(2) Å; Fe–O(Mal^{2–}) 1.978(2) – 2.030(2) Å). Биядерные фрагменты связываются между собой парами атомов стронция, образуя бесконечные цепочки.



Рис. 6. Мономерные фрагменты 14 (а) и 15 (б) (атомы водорода показаны частично)

Замена Sr(Mal) на Ba(Mal) с сохранением условий реакции получения **14** приводит к образованию соединения { $[Ba_2Fe_2(H_2O)_6(OH)_2(Mal)_4] \cdot 4H_2O_n$ (**15**) (схема 5; рис. 6, 6). В его структуре также присутствуют биядерные тетраанионные фрагменты { $Fe_2(OH)_2(Mal)_4$ }⁴⁻ ($d_{min}(Fe\cdots Fe)$ 3.0733(13) Å; Fe–O(OH) 1.992(3) – 2.008(3) Å; Fe–O(Mal^{2–}) 1.987(3) – 2.016(3) Å), однако при помощи атомов бария они связываются в слои.

Было изучено взаимодействие катионов железа(III) с малонат-анионами в присутствии катионов редкоземельных металлов (P3M). Так, в реакции $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $(NH_4)_2Mal$ и $Ln(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Ln = La или Pr) были получены два координационных соединения 3D-полимерного строения {[LaFe(H₂O)₃(Mal)₃]·3.25H₂O}_n (16) и {[Pr₃Fe(H₂O)₁₀(Mal)₆]·6.5H₂O}_n (17) (схема 6; рис. 7), состав и строение которых отличается друг от друга. Стоит отметить, что

введение в реакционную смесь катионов других редкоземельных металлов (Nd, Sm–Lu) приводило к образованию известных гомометаллических малонатных комплексов P3M [3, 4].





Рис. 7. Фрагменты упаковки 16 (а) и 17 (б) (атомы водорода и сольватные молекулы воды не показаны)

Общей чертой 16 и 17 является наличие в их структуре трисхелатных фрагментов $\{Fe(Mal)_3\}^{3-}$, но связывание их в кристалле происходит различным образом. В 16 фрагменты $\{Fe(Mal)_3\}^{3-}$ связаны с атомами лантана(III) через карбоксилатные группы, в результате чего фрагмент $\{La(H_2O)_3\}^{3+}$ окружен шестью фрагментами $\{Fe(Mal)_3\}^{3-}$, каждый из которых связан с шестью фрагментами $\{La(H_2O)_3\}^{3+}$. В 17 три атома празеодима занимают три кристаллографически неэквивалентные позиции и образуют полимерную цепочку за счет координации хелатно-мостикового дианиона малоновой кислоты. Эти цепочки связаны между собой фрагментами $\{Fe(Mal)_3\}^{3-}$ в трехмерную структуру.

Как было упомянуто ранее, взаимодействие ионов Fe^{3+} с малонат-анионами в присутствии катионов NH_4^+ или NEt_4^+ может приводить к образованию ионных соединений. Подобный результат был получен и при изучении взаимодействия ионов железа(III) с диметилмалонат-анионами (Me_2Mal^{2-}) в присутствии N-гетероциклического основания. В реакции водных растворов $Fe_2(SO_4)_3$ ·9H₂O, Ba(Me₂Mal), H₂Me₂Mal и 4-((4,5-дигидро-3*H*-пиррол-3-илиден)метилфенола (p-OH-Bp) было получено соединение (p-OH-BpH)₃[Fe(Me₂Mal)₃]·2H₂O (**18**) (схема 7; рис. 8).

+ 6(p-OH-Bp) $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O + 3Ba(Me_2Mal) + 3H_2Me_2Mal \longrightarrow (p-OHBpH)_3[Fe(Me_2Mal)_3] \cdot 2H_2O$ H_2O 18; 44%





Рис. 8. Строение соединения **18** (атомы водорода показаны частично, сольватные молекулы воды не показаны)

В 18 анионы Me₂Mal²⁻ образуют с атомами железа(III) трисхелатные анионные фрагменты $[Fe(Me_2Mal)_3]^{3-}$ (Fe–O(Me₂Mal²⁻) 1.961(4) -2.009(5) Å), строение которых идентично ранее трисхелатным фрагментам описанным с незамещенной малоновой кислотой {Fe(Mal)₃}³⁻. В качестве катиона в ионном соединении выступает основание p-OH-BpH⁺, протонированное по атому азота. Связывание катионов и анионов между собой происходит посредством водородных связей.

Также было изучено взаимодействие ионов железа(III) с анионами этилмалоновой кислоты (EtMal^{2–}) в присутствии катионов бария. В результате реакции водных растворов Fe(NO₃)₃·9H₂O и Ba(EtMal) было получено

соединение 1D-полимерного строения ${[Ba_2Fe_2(H_2O)_6(OH)_2(EtMal)_4] \cdot 9H_2O}_n$ (**19**) (схема 8; рис. 9).

$$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O + 3Ba(EtMal) \longrightarrow \{[Ba_2Fe_2(H_2O)_6(OH)_2(EtMal)_4] \cdot 9H_2O\}_n$$
$$H_2O \qquad 19; 16\%$$

Схема 8 – Получение соединения 19

В 19 анионы EtMal^{2–} образуют с атомами железа(III) бисхелатные фрагменты {Fe(EtMal)₂}⁻, которые, в свою очередь, связываются в биядерные тетраанионны {Fe₂(OH)₂(EtMal)₄}^{4–}, подобные по своему строению фрагментам в соединениях 14 и 15 (d_{min} (Fe····Fe) = 3.1038(32) Å; Fe–O(OH) 2.011(11) – 2.034(11) Å; Fe–O(EtMal^{2–}) 1.976(11) – 2.011(12) Å). Биядерные фрагменты связываются между собой парами атомов бария, образуя бесконечные цепочки.



Рис. 9. Мономерный фрагмент **19** (атомы водорода показаны частично)

3.2 Гетерометаллические координационные соединения железа(III) с анионами циклопропан-1,1-дикарбоновой кислоты

При исследовании взаимодействия ионов железа(III) с дианионами циклопропан-1,1дикарбоновой кислоты (cpdc^{2–}) было обнаружено, что они образуют преимущественно трисхелатные фрагменты {Fe(cpdc)₃}^{3–}, подобные выше описанным с дианионами малоновой кислоты {Fe(Mal)₃}^{3–}.

Взаимодействие водных растворов $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $M^{I}_2(\text{cpdc})$ ($M^{I} = \text{Rb}$, Cs) приводит к образованию соединений $[\text{Rb}_3\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{cpdc})_3]_n$ (**20**) и $[\text{Cs}_3\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{cpdc})_3]_n$ (**21**) (схема 9; рис. 10).

FeCl₃·6H₂O + 3M^I₂(cpdc)
$$\longrightarrow$$
 [M^I₃Fe(H₂O)₃(cpdc)₃]_n
H₂O M^I = Rb (20; 33%); Cs (21; 32%)



Схема 9 – Получение соединений 20 и 21

В обоих соединениях анионы $cpdc^{2-}$ образуют с атомами железа(III) трисхелатные фрагменты {Fe(cpdc)₃}³⁻, которые связываются между собой при помощи атомов рубидия (**20**) или цезия (**21**) (Fe–O(cpdc²⁻) 1.969(5) – 2.018(5) Å для **1**; 1.971(2) – 2.000(2) Å для **2**).

Рис. 10. Фрагмент упаковки **21** (атомы водорода и циклопропильные заместители в срdс²⁻ не показаны)

В результате взаимодействия водных растворов Fe(NO₃)₃·9H₂O и Ca(cpdc) было получено соединение $\{[Ca_2Fe(H_2O)_6(cpdc)_3](NO_3)\}_n$ (22) (cxema 10; рис. 11). В 22 трисхелатные фрагменты ${Fe(cpdc)_3}^{3-}$, аналогичные по строению для 20 и 21, связываются между собой при помощи атомов кальция, образуя слои (Fe-O(cpdc²⁻) 1.965(7) – 1.999(5) Å). Поскольку атомы кальция и фрагменты ${Fe(cpdc)_3}^{3-}$ находятся в стехиометрическом соотношении 2:1, в слоях образуется избыточный положительный заряд, который компенсируется внешнесферным нитратанионом.



Рис. 11. Фрагмент слоя **22** (атомы водорода и циклопропильные заместители в срdс^{2–} не показаны)



Замена Fe(NO₃)₃·9H₂O на FeCl₃·6H₂O в реакции с Ca(cpdc) с сохранением условий реакции приводит к образованию соединения {[Ca₆Fe₄(H₂O)₂₆(cpdc)₁₂]·11H₂O}_n (**23**) (схема 10; рис. 12, а), отличающегося по своему строению от **22**. В **23** также имеются трисхелатные фрагменты {Fe(cpdc)₃}³⁻ (Fe–O(cpdc²⁻) 1.9789(15) – 1.9944(15) Å), однако в отличие от **22** они связываются с атомами кальция в соотношении 3 : 2. Аналогичный результат наблюдался и при взаимодействии FeCl₃·6H₂O и Sr(cpdc) (схема 11). В соединении {[Sr₃Fe₂(H₂O)₁₄(cpdc)₆]·4H₂O}_n (**24**) (рис. 12, б) трисхелатные фрагменты {Fe(cpdc)₃}³⁻ и атомы стронция находятся в соотношении 2 : 3 и связываются между собой с образованием соединения 3D-полимерного строения (Fe–O(cpdc²⁻) 1.9556(15) – 2.0039(15) Å).

FeCl₃·6H₂O + 3Sr(cpdc)
$$\longrightarrow$$
 {[Sr₃Fe₂(H₂O)₁₄(cpdc)₆]·4H₂O}_n
H₂O 24; 32%

Схема 11 – Получение соединения 24



Рис. 12. Фрагменты упаковки 23 (а) и 24 (б) (атомы водорода, сольватные молекулы воды и циклопропильные заместители в cpdc²⁻ не показаны)

Использование Ba(cpdc) в реакции с FeCl₃·6H₂O приводит к образованию соединения 3Dполимерного строения, необычного для железа(III) – $[Ba_2Fe_2(H_2O)_8(cpdc)_5]_n$ (25) (схема 12; рис 13, а). В 25 атомы железа(III) по своему координационному окружению делятся на два типа: с атомами Fe1 анионы $cpdc^{2-}$ образуют бисхелатные фрагменты {Fe(cpdc)₂}⁻, а с атомами Fe2 – трисхелатные {Fe(cpdc)₃}³⁻ (Fe–O(cpdc²⁻) 1.9644(16) – 2.0308(16) Å). Чередующиеся фрагменты Fe1 и Fe2 связываются между собой в бесконечные цепочки ($d_{min}(Fe\cdots Fe) = 5.5824(2)$ Å), которые, в свою очередь, связываются атомами бария. Было обнаружено, что нагрев до 80 °С реакционной смеси, содержащей FeCl₃·6H₂O и Ba(cpdc), приводит к образованию **25** и небольшой примеси кристаллов соединения [Ba₂Fe₂(H₂O)₈(OH)₂(cpdc)₄]_n (**26**) (схема 12; рис 13, б). В **26** имеются биядерные тетраанионные фрагменты {Fe₂(OH)₂(cpdc)₄}⁴⁻, строение которых аналогично присутствующим в **14**, **15** и **19**. Биядерные фрагменты {Fe₂(OH)₂(cpdc)₄}⁴⁻ связываются между собой атомами бария, образуя соединение 1D-полимерного строения (d_{min} (Fe···Fe) = 3.0574(16) Å; Fe–O(OH) 1.984(6) Å; Fe–O(cpdc²⁻) 1.975(6) – 2.010(5) Å). Исходя из того, что **25** и **26** кристаллизуются в идентичных условиях, за исключением нагрева, можно предположить, что **26** образуется в результате частичного гидролиза трисхелатных фрагментов {Fe(cpdc)₃}³⁻ с их последующим попарным связыванием при помощи мостиковых гидроксогрупп.



Рис. 13. Фрагмент упаковки 25 (а) и мономерный фрагмент 26 (б) (атомы водорода и циклопропильные заместители в cpdc²⁻ показаны частично)

С целью изучения возможности комбинирования атомов щелочных и щелочноземельных металлов в комплексах железа(III) с анионами замещенных малоновых кислот, была проведена реакция взаимодействия водных растворов FeCl₃·6H₂O, SrCl₂ и Cs₂(cpdc) (схема 12). В результате было получено гетеротриметаллическое соединение ${[Cs_2Sr_5Fe_4(H_2O)_{28}(cpdc)_{12}]\cdot 4H_2O}_n$ (27) (рис. 14).

В 27 анионы cpdc²⁻ образуют с атомами трисхелатные железа(III) фрагменты ${Fe(cpdc)_3}^{3-}$, идентичные в вышеописанных соединениях, которые связываются между собой при помощи атомов цезия и стронция в соотношении 4:2:5, образуя соединение 3Dполимерного строения (Fe–O(cpdc^{2–}) 1.972(8) – 2.017(7) Å). Было обнаружено, что введение в реакционную смесь хлорида бария вместо (c хлорида стронция целью получить соответствующий гетеротриметаллический комплекс) приводит к образованию соединения $[Ba_2Fe_2(cpdc)_5(H_2O)_8]_n$ (25).



Рис. 14. Фрагмент упаковки **27** (атомы водорода, сольватные молекулы воды и циклопропильные заместители в срdс^{2–} не показаны)

3.3 Гетерометаллические координационные соединения железа(III) с анионами циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты

Взаимодействие водных растворов нитрата железа(III) и натриевой, рубидиевой или цезиевой соли циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты (H₂cbdc) приводит к образованию гетеробиметаллических соединений 2D-полимерного строения $[M^{I}Fe(H_{2}O)_{2}(cbdc)_{2}]_{n}$ (M^I = Na для **28**, Rb для **29**, Cs для **30**) (схема 13).

$$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O + 3M_2^{I}(cbdc) \longrightarrow [M^{I}Fe(H_2O)_2(cbdc)_2]_n$$

$$H_2O \qquad \qquad M^{I} = Na (28, 44\%); Rb (29, 52\%);$$

$$Cs (30, 60\%)$$



В **28–30** анионы $cbdc^{2-}$ образуют с атомами железа(III) бисхелатные фрагменты $\{Fe(cbdc)_2\}^-$, в которых координационное окружение атома железа(III) при этом дополняется двумя молекулами воды, формируя бисхелатный фрагмент $\{Fe(H_2O)_2(cbdc)_2\}^-$. Однако строение бисхелатного фрагмента в данных соединениях зависит от катиона, введенного в реакционную смесь: в соединении с натрием (**28**) молекулы воды координированы к атому железа(III) в *цис*-положениях, а в случае рубидия (**29**) и цезия (**30**) – в *транс*-положениях (рис. 15) (Fe–O(H₂O) 2.0566(10) Å, Fe–O(cbdc^{2–}) 1.9736(10) – 1.9740(9) Å для **28**; Fe–O(H₂O) 2.0433(12) Å, Fe–O(cbdc^{2–}) 1.9806(12) – 1.9847(12) Å для **29**; Fe–O(H₂O) 2.049(4) Å, Fe–O(cbdc^{2–}) 1.972(5) – 1.983(5) Å для **30**).



Рис. 15. Мономерные фрагменты 28 (а) и 30 (б) (атомы водорода показаны частично)

Во всех трех случаях бисхелатные фрагменты ${Fe(H_2O)_2(cbdc)_2}^-$ связываются между собой при помощи атомов щелочных металлов, образуя слои (рис. 16).



Рис. 16. Фрагменты упаковки 28 (а) и 30 (б) (атомы водорода показаны частично, циклобутильные заместители в cbdc²⁻ не показаны)

Введение в реакционную смесь ионов Ba^{2+} вместо ионов щелочных металлов с сохранением условий реакции получения **28–30** приводит к образованию гетеробиметаллического соединения {[Ba₃Fe₂(H₂O)₉(cbdc)₆]·7H₂O}_n (**31**) (схема 14). В отличие от вышеописанных соединений железа(III) с анионами cbdc^{2–}, в **31** анионы кислоты с атомами железа(III) образуют трисхелатные фрагменты {Fe(cbdc)₃}^{3–} (Fe–O(cbdc^{2–}) 1.970(3) – 2.026(3) Å), которые при помощи атомов бария связываются в слои (рис. 17).

Схема 14 – Получение соединения 31



Рис. 17. Фрагмент слоя **31** (атомы водорода, сольватные молекулы воды и циклобутильные заместители в cbdc^{2–} не показаны)

Была подобрана универсальная и вместе с тем оптимальная методика синтеза координационных соединений железа(III) с анионами малоновой кислоты и ее замещенных аналогов. Взаимодействие водных растворов исходной соли железа(III) (нитрата или хлорида) и предварительно полученной соли соответствующей кислоты (в мольном соотношении Fe³⁺ : $RR'Mal^{2-} = 1:3$) приводит к образованию координационных соединений полимерного строения различной размерности (таблица 1). Для большинства полученных соединений с анионами малоновой (Mal²⁻) и циклопропан-1,1-дикарбоновой (cpdc²⁻) кислот И катионами щелочных/щелочноземельных металлов характерно образование трисхелатных фрагментов ${Fe(RR'Mal)_3}^{3-}$. Вместе с тем, были получены соединения, в которых присутствует ранее не описанный для железа(III) фрагмент {Fe₂(µ-OH)₂(RR'Mal)₄}⁴⁻, который может связываться между собой при помощи атомов щелочноземельных металлов с образованием соединений цепочечного или слоистого строения. Для соединений железа(III) с анионами циклобутан-1,1дикарбоновой кислоты (cbdc²⁻) и катионами щелочных металлов наблюдается образование бисхелатных фрагментов ${Fe(H_2O)_2(cbdc)_2}^-$, при этом использование в синтезе натриевой соли приводит к образованию цис-изомера, а рубидиевой или цезиевой – транс-изомера.

Применение аммониевой или тетраэтиламмониевой соли малоновой кислоты приводит к образованию соединений ионного строения (0D). Вместе с тем, сочетание катионов $NH_4^+ + M^{2+}$ ($M^{2+} = Sr$, Ba) приводит к образованию соединений 2D-полимерного строения, а замена катионов аммония на катионы щелочных металлов приводит к изменению размерности соединений (2D \rightarrow 3D). Однако, не удалось подобрать условия для кристаллизации подобных соединений, сочетающих в себе катионы различной природы, с анионами циклопропан- или циклобутан-1,1-дикарбоновой кислот.

Катион / сочетание	Размерность упаковки и структурообразующий фрагмент				
катионов	Mal ^{2–} cpdc ^{2–}		cbdc ^{2–}		
Na ⁺	3D, $\{Fe(Mal)_3\}^{3-}$ [5]	_	2D, <i>uc</i> -{Fe(H ₂ O) ₂ (cbdc) ₂ }-		
K ⁺	-	_	_		
Rb^+	3D, $\{Fe(Mal)_3\}^{3-}$	3D, ${Fe(cpdc)_3}^{3-}$	2D, mpanc-{ $Fe(H_2O)_2(cbdc)_2$ } ⁻		
Cs^+	3D, $\{Fe(Mal)_3\}^{3-}$	3D, ${Fe(cpdc)_3}^{3-}$	2D, <i>mpaнс</i> - {Fe(H ₂ O) ₂ (cbdc) ₂ }-		
Ca ²⁺	_	2D, {Fe(cpdc) ₃ } ³⁻ (из Fe(NO ₃) ₃) 3D, {Fe(cpdc) ₃ } ³⁻ (из FeCl ₃)	_		
Sr ²⁺	1D, $\{Fe_2(OH)_2(Mal)_4\}^{4-}$	3D, ${Fe(cpdc)_3}^{3-}$	_		
Ba ²⁺	2D, {Fe ₂ (OH) ₂ (Mal) ₄ } ⁴⁻	3D, {Fe(cpdc) ₂ } ⁻ и {Fe(cpdc) ₃ } ³⁻ при комнатной температуре; 1D, {Fe ₂ (OH) ₂ (cpdc) ₄ } ⁴⁻ при нагревании	2D, {Fe(cbdc) ₃ } ³⁻		
$\mathrm{NH_{4}^{+}}$	0D, [Fe(Mal) ₃] ^{3–}	_	_		
$NH_4^+ + Sr^{2+}$	2D, $\{Fe(Mal)_3\}^{3-}$	_	_		
$NH_4^+ + Ba^{2+}$	2D, $\{Fe(Mal)_3\}^{3-}$	_	_		
$Na^+ + Sr^{2+}$	-	_	_		
$Na^+ + Ba^{2+}$	3D, $\{Fe(Mal)_3\}^{3-}$ [5]	-	_		
$K^{+} + Sr^{2+}$	3D, $\{Fe(Mal)_3\}^{3-}$	-	_		
$K^{+} + Ba^{2+}$	3D, $\{Fe(Mal)_3\}^{3-}$	-	_		
$Rb^+ + Sr^{2+}$	3D, $\{Fe(Mal)_3\}^{3-}$	-	_		
$Rb^+ + Ba^{2+}$	3D, $\{Fe(Mal)_3\}^{3-}$	-	_		
$Cs^+ + Sr^{2+}$	3D, $\{Fe(Mal)_3\}^{3-}$	3D, $\{Fe(cpdc)_3\}^{3-}$	_		
$Cs^+ + Ba^{2+}$	3D, $\{Fe(Mal)_3\}^{3-}$	-	-		
Et_4N^+	0D, $[Fe(H_2O)_2(Mal)_2]^-$	-	_		
$[Cu(bipy)_2Cl]^+$	0D, [Fe(H ₂ O) ₂ (Mal) ₂] ⁻	_	_		

Таблица 1 – Размерность полученных координационных соединений железа(III) и строение фрагментов

3.4 Магнитные свойства гетерометаллических комплексов железа(III) с анионами малоновой кислоты

Для соединения { $[RbSrFe(H_2O)_6(Mal)_3]$ · H_2O }_n (10), значение γT при 300 К составляет 4.49 см³·К·моль⁻¹, что согласуется со значением хТ для магнитноизолированного иона железа(III) [6] ($^{6}A_{1g}$, S = 5/2, g = 2, $\chi T_{\text{теор}} = 4.44 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$) (рис. 18). При понижении температуры до 25 К значение χΤ практически не меняется, дальнейшее сопровождается охлаждение снижением значения до $4.02 \text{ см}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{моль}^{-1}$ при 2 K. Аппроксимация экспериментальных данных с использованием программы РНІ [7] позволила определить значения *g*-фактора (2.031),





параметра межмолекулярного обмена zJ (-0.004 см⁻¹) и аксиального параметра магнитной анизотропии D (-0.06 см⁻¹). Рассчитанные квантово-химическими методами значения $g_{iso} = 2.002$

и D = -0.074 см⁻¹ хорошо согласуются с результатами, полученными из анализа экспериментальных данных. Измерения динамической магнитной восприимчивости показали отсутствие медленной магнитной релаксации для этого соединения.

Для соединения {[LaFe(H₂O)₃(Mal)₃]·3.25H₂O}_n (**16**) значение χ T при 300 K составляет 4.55 см³·K·моль⁻¹, что близко к теоретическому для магнитно-изолированного иона железа(III). При понижении температуры значение χ T практически не меняется вплоть до 25 K, затем наблюдается снижение до 3.63 см³·K·моль⁻¹ при 2 K (рис. 19, а). В результате анализа экспериментальных данных с использованием программы PHI наилучшая аппроксимация была достигнута при $g_{iso} = 2.042$, D = -0.085 см⁻¹ и zJ = -0.013 см⁻¹. В результате квантово-химических расчетов были получены значения $g_{iso} = 2.002$ и D = -0.054 см⁻¹, что также хорошо согласуется с результатами аппроксимации.

По результатам измерений динамической магнитной восприимчивости обнаружено, что соединение **16** проявляет медленную релаксацию намагниченности в магнитном поле 5000 Э (рис. 19, б). Наилучшая аппроксимация зависимости $\tau(1/T)$ была выполнена с учетом суммы механизмов Рамана и квантового туннелирования намагниченности (КТН) со следующими параметрами: $C_{Raman} = 55.4 \text{ K}^{-3.5} \cdot \text{c}^{-1}$, $\tau^{-1}_{QTM} = 22163 \text{ c}^{-1}$ (формула 1; рис. 19, в).



$$\tau_0^{-1} = \mathcal{C}_{Raman} T^n + \tau_{OTM}^{-1} (1)$$

Рис. 19. Температурная зависимость χT в магнитном поле 5000 Э (**a**) (сплошная линия – теоретическая кривая [7]); частотная зависимость мнимой компоненты динамической магнитной восприимчивости (χ") при разных температурах (3–6.5 K) (**б**); зависимость времени релаксации от обратной температуры для соединения **16** (**в**)

Для соединения $\{[Pr_3Fe(H_2O)_{10}(Mal)_6] \cdot 6.5H_2O\}_n$ (17)наблюдаемое значение χT при 300 Κ соответствует $9.23 \text{ см}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{моль}^{-1}$, и близко теоретических значений сумме (9.24) $cm^3 \cdot K \cdot moлb^{-1}$) для трех магнитноизолированных ионов празеодима(III) (${}^{3}\text{H}_{4}$, S = 1, g = 4/5, $\chi T_{\text{теор}} = 1.60 \text{ см}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{моль}^{-1}$) и железа(III). Понижение температуры сопровождается монотонным уменьшением χT до 4.24 см³·К·моль⁻¹ при 2 К (рис. 20), что может быть обусловлено спин-орбитальными



взаимодействиями для ионов празеодима(III) и/или обменными взаимодействиями между парамагнитными центрами. В результате квантово-химических расчетов для иона Fe³⁺ получены следующие значения параметров $g_{iso} = 2.002$ и D = -0.076 см⁻¹.

Для комплекса 17 измерения динамической магнитной восприимчивости показали наличие медленной релаксации намагниченности в магнитном поле 2500 Э (рис. 21, а). Наилучшая аппроксимация зависимости $\tau(1/T)$ выполнена с использованием механизмов Рамана и КТН: $C_{Raman} = 2 \text{ K}^{-7} \cdot \text{c}^{-1}$, $\tau^{-1}_{\text{QTM}} = 8502 \text{ c}^{-1}$ (формула 1; рис. 21, б). Источником магнитной релаксации может быть как катион железа(III), так и катионы празеодима(III), но в литературе отсутствуют данные о молекулярных магнитных материалах на основе трехвалентного празеодима.



Рис. 21. Частотная зависимость мнимой компоненты динамической магнитной восприимчивости (χ") при разных температурах (2–3.75 K) (а); зависимость времени релаксации от обратной температуры для соединения 17 (б)

3.5 Магнитные свойства гетерометаллических комплексов железа(III) с анионами циклопропан-1,1-дикарбоновой кислоты

Значение χT для соединения {[Ca₂Fe(H₂O)₆(cpdc)₃](NO₃)}_n (**22**) при 300 К составляет 4.49 см³·К·моль⁻¹, что близко к теоретическому значению для магнитно-изолированного иона железа(III). При понижении температуры значение χT практически неизменно вплоть до 8 К, далее наблюдается снижение значения χT до 4.15 см³·К·моль⁻¹ при 2 К (рис. 22, а). Аппроксимация экспериментальной зависимости при помощи программы РНI позволила

определить значение g-фактора ($g_{iso} = 2.036$), аксиального параметра магнитной анизотропии ($D = 0.018 \text{ см}^{-1}$) и межмолекулярного обмена ($zJ = -0.002 \text{ см}^{-1}$). В результате квантово-химических расчетов были получены значения $g_{iso} = 2.002 \text{ и} D = -0.047 \text{ см}^{-1}$.

В результате исследований динамической магнитной восприимчивости для соединения 22 выявлено наличие медленной магнитной релаксации в магнитном поле 2500 Э (рис. 22, б). Наилучшая аппроксимация зависимости т(1/T) была проведена с использованием механизма Рамана (С_{Raman} = 405 K^{-2.73}·c⁻¹; формула 2; рис. 22, в).

 $\tau_0^{-1} = \mathcal{C}_{Raman} T^n (2)$



Рис. 22. Температурная зависимость χТ в магнитном поле 5000 Э (а) (сплошная линия – теоретическая кривая [7]); частотная зависимость мнимой компоненты магнитной восприимчивости (χ") при разных температурах (4–6.5 K) (б); зависимость времени релаксации от обратной температуры (в) для соединения 22

Для соединения $[Ba_2Fe_2(H_2O)_8(cpdc)_5]_n$ (25) значение χT при 300 К составляет 8.77 см³·К·моль⁻¹, что немного ниже рассчитанной суммы для двух магнитно изолированных ионов железа(III) (8.88 см³·К·моль⁻¹). Понижение температуры приводит к монотонному снижению χT во всем температурном интервале 300–40 К до 8.10 см³·К·моль⁻¹, и дальнейшему падению до 1.82 см³·К·моль⁻¹ при 2 К (рис. 23). Подобный ход зависимости $\chi T(T)$ может свидетельствовать о наличии антиферромагнитных взаимодействий в цепочках –{Fe(cpdc)₂}– {Fe(cpdc)₃}–, реализуемых через мостиковые карбоксилатные группы.



Рис. 23. Температурная зависимость χT соединения 25 в магнитном поле 5000 Э (сплошная линия – теоретическая кривая [7])

Аппроксимация экспериментальных данных в программе PHI с использованием формализма спин-Гамильтониана (формула 3) позволила определить значения g-факторов, аксиального параметра магнитной анизотропии (D)параметра И $Fe1 \cdots Fe2$ внутримолекулярного обмена $(J_{\text{Fe1}\cdots\text{Fe2}}).$ Полученные хорошо значения согласуются с результатами квантовохимических расчетов (табл. 1). По данным измерений динамической магнитной восприимчивости, медленная релаксация 25 намагниченности соединения для не

наблюдается.

$$\widehat{H} = g_1 \mu_B B S_1 + g_2 \mu_B B S_2 + D_1 \left[\widehat{S}_{1,Z}^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + D_2 \left[\widehat{S}_{2,Z}^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] - 2J \widehat{S}_1 \widehat{S}_2 (3)$$

Таблица 1 – Результаты аппроксимации зависимости $\chi T(T)$ с использованием программы РНІ и квантово-химических расчетов для соединения **25**

Параметр	Значение				
Метод	PHI	CASSCF/NEVPT2	BS-DFT		
<i>g</i> iso	2.021 2.008	2.002 2.002	_		
$D_i,$ см $^{-1}$	0.614 0.057	0.212 -0.068	_		
$J_{ m Fe1\cdots Fe2},{ m cm}^{-1}$	-0.395	-	-0.19		

3.6 Магнитные свойства гетерометаллических комплексов железа(III) с анионами циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты

Для серии соединений **28–30** ([M^IFe(H₂O)₂(cbdc)₂]_n, где M^I = Na (**28**), Rb (**29**), Cs (**30**)), значения χ T при 300 K составляют 4.50, 4.51 и 4.48 см³·K·моль⁻¹, соответственно, что хорошо согласуется с теоретическим значением для магнитно-изолированных ионов железа(III) (рис. 24). При охлаждении значения χ T остаются постоянными до 50 K, затем для соединений **29** и **30** они снижаются до 3.67 и 3.47 см³·K·моль⁻¹ при 2 K, соответственно. В случае **28** монотонное снижение χ T наблюдается уже при 90 K, и при 2 K достигает минимального значения 2.54 см³·K·моль⁻¹. Такой ход экспериментальной зависимости может быть обусловлен магнитной анизотропией и/или эффектом Зеемана (эффектом насыщения) в постоянном магнитном поле и/или межмолекулярными обменными взаимодействиями.



Рис. 24. Температурные зависимости χT соединений 28 (а), 29 (б) и 30 (в) в магнитном поле 5000 Э (сплошные линии – теоретические кривые [7])

С целью определить, какие взаимодействия отвечают за подобное поведение соединений в приложенном поле, была проведена аппроксимация экспериментальных зависимостей $\chi T(T)$ при помощи программы PHI, в результате чего были определены значения *g*-факторов, параметров обмена *zJ* и аксиальных параметров магнитной анизотропии *D* (табл. 2). Полученные таким образом значения *D* хорошо согласуются с результатами квантово-химических расчетов. Исходя из значений полученных параметров, для **29** и **30** магнитная анизотропия ионов Fe³⁺ соответствует типу «легкая плоскость», в то время как для **28** – типу «легкая ось». По данным измерений динамической магнитной восприимчивости, медленная релаксация намагниченности для соединений **28–30** не наблюдается.

Таблица 2 – Результаты аппроксимации кривых $\chi T(T)$ и квантово-химических расчетов для соединений 28–30

Параметр	Значение					
		28	29		30	
Метод	PHI	CASSCF/ NEVPT2	PHI	CASSCF/ NEVPT2	PHI	CASSCF/ NEVPT2
$g_{ m iso}$	2.034	2.002	2.033	2.002	2.037	2.002
<i>D</i> , см ⁻¹	-1.13	-0.37	0.63	0.50	0.61	0.54
zJ , cm^{-1}	-0.047	-	-0.009	-	-0.012	-

В заключении по результатам анализа магнитных, структурных и расчетных данных (результаты аппроксимации в программе PHI, квантово-химические расчеты, расчетные значения дипольных взаимодействий ($|E_d| \approx [\mu_{eff}(Fe)]^2/(d_{min})^3$, где $\mu_{eff}(Fe) \approx 5.92$ μ_B , d_{min} – минимальное межатомное расстояние Fe···Fe) и значения степени искажения октаэдра FeO₆ от идеальной симметрии (CShM) приведены в таблице 3) можно сделать следующие выводы: 1) магнитная анизотропия ионов Fe^{3+} в трисхелатных фрагментах $\{Fe(RR'Mal)_3\}^{3-}$ регулируется в диапазоне -0.09 ÷ 0.02 см⁻¹ искажением симметрии октаэдрического кристаллического поля ионов Fe³⁺ катионами гетерометаллов и кристаллической упаковкой; 2) на примере соединений железа(III) с бисхелатным фрагментом {Fe(H₂O)₂(cbdc)₂}⁻ продемонстрировано влияние взаимного расположения молекул воды на тип магнитной анизотропии парамагнитного центра: с положительного для *транс*-формы на отрицательный для *цис*-формы; 3) при связывании бис- и трисхелатных фрагментов в 1D-полимерную цепь через карбоксилатные мостики реализуются антиферромагнитного межмолекулярных обменные взаимодействия типа. Оценка взаимодействий показывает их обратную зависимость от роста межатомного расстояния Fe...Fe, что может быть обусловлено магнитными дипольными взаимодействиями, и каналами обменов через Н-связи для 28-30.

 Таблица 3 – Сводная таблица значений параметров, полученных при аппроксимации экспериментальных данных и расчетными методами

 Параметр

Соединение $d_{\min}(\mathbf{F})$	d (EaurEa) Å	CShM	Метол	Параметр			$ F o t^{-1}$	
	$a_{\min}(re^{-rre}), A$		меюд	$g_{ m iso}$	D, cm^{-1}	zJ, cm ⁻¹	$ E_d , CM$	
10 8.1065(9 10(5(7)	0.222	PHI	2.031±0.0003	-0.06 ± 0.01	-0.004 ± 0.0003	0.07	
	8.1003(7)	0.332	CASSCF/NEVPT2	2.002	-0.074	_	0.07	
16	8.2497(9)	0.254	PHI	2.042±0.001	-0.085 ± 0.008	-0.013 ± 0.0005	0.06	
			CASSCF/NEVPT2	2.002	-0.054	—		
17	8.7531(9)	0.165	PHI	_	_	_	0.05	
			CASSCF/NEVPT2	2.002	-0.076	_		
22	9.0690(26)	0.107	PHI	2.036±0.0003	0.018 ± 0.005	-0.002 ± 0.0001	0.05	
			CASSCF/NEVPT2	2.002	-0.047	_		
25	5.5824(2)	0.070	PHI CASSCF/NEVPT2	2.021±0.001	0.614±0.043	0.205+0.001	_	
		$(E_{2}1)*$		2.008 ± 0.0003	$-0.057 {\pm} 0.004$	-0.395 ± 0.001		
		(rei) ¹		2.002	0.212 (Fe1)	-		
		(Fe2)		2.002	-0.068 (Fe2)			
			BS-DFT	—	—	-0.19		
28	5.9962(1)	0.122	PHI	2.034±0.0002	-1.13 ± 0.02	-0.047 ± 0.0004	0.16	
			CASSCF/NEVPT2	2.002	-0.37	-	0.10	
29	6.0837(4)	0.130	PHI	2.033±0.0004	0.63±0.02	-0.009 ± 0.0003	0.16	
			CASSCF/NEVPT2	2.002	0.50	-		
30	6.2741(10)	0.140	PHI	2.037±0.001	0.61±0.02	-0.012 ± 0.0005	0.14	
			CASSCF/NEVPT2	2.002	0.54	-		
* - обозначения Fe1 и Fe2 соответствуют обозначениям атомов в разделе с описанием строения								

выводы

1. Разработаны методики синтеза новых координационных соединений железа(III) с анионами малоновой кислоты и ее замещенных аналогов и катионами различной природы (аммония, тетраэтиламмония, щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов).

2. Показано, что анионы малоновой кислоты и ее замещенных аналогов с атомами железа(III) образуют преимущественно трисхелатные фрагменты ${Fe(RR'Mal)_3}^{3-}$, также выделены соединения со структурообразующими фрагментами бисхелатного ${Fe(H_2O)_2(RR'Mal)_2}^-$ и ранее неизвестного для железа(III) биядерного ${Fe_2(\mu-OH)_2(RR'Mal)_4}^{4-}$ строения.

3. Показано, что природа заместителя малоновой кислоты определяет размерность упаковки соединений железа(III) с катионами щелочных металлов, связывающих фрагменты {Fe(RR'Mal)₃}^{3–} в слоистые соединения с анионами циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты и в каркасные – с анионами малоновой и циклопропан-1,1-дикарбоновой.

4. Установлено влияние исходной соли железа(III) на состав и строение образующихся координационных соединений полимерного строения на примере комплексов с катионами кальция и анионами циклопропан-1,1-дикарбоновой кислоты: применение нитрата железа(III) приводит к образованию слоистого соединения $\{[Ca_2Fe(H_2O)_6(cpdc)_3](NO_3)\}_n$, хлорида железа(III) – к образованию каркасного соединения $\{[Ca_6Fe_4(H_2O)_{26}(cpdc)_{12}]\cdot 11H_2O\}_n$.

5. Показано, что тип магнитной анизотропии ионов Fe³⁺ в моноядерных бис- и трисхелатных фрагментах определяется взаимным расположением лигандов, а также атомами гетерометаллов, влияющими на кристаллическую упаковку.

6. Для соединений $\{[LaFe(H_2O)_3(Mal)_3] \cdot 3.25H_2O\}_n$, $\{[Pr_3Fe(H_2O)_{10}(Mal)_6] \cdot 6.5H_2O\}_n$ и $\{[Ca_2Fe(H_2O)_6(cpdc)_3](NO_3)\}_n$ было определено наличие медленной релаксации намагниченности в приложенном магнитном поле.

Публикации по теме работы:

1. Блинов, Д.О. Синтез и строение малонатов железа(III) с катионами рубидия и цезия / Д.О. Блинов, Е.Н. Зорина-Тихонова, Ю.К. Воронина, М.А. Кискин, И.Л. Еременко // Коорд. хим. – 2022. – Т. 48. – № 8. – С. 483–488. DOI: 10.31857/S0132344X22080011.

2. Воронина, Ю.К. Синтез и строение комплексных солей с катионами 3-арилиден-1пирролиния / Ю.К. Воронина, Е.Н. Зорина-Тихонова, Д.О. Блинов, О.В. Зверева, Е.Ю. Пешкова, А.В. Смолобочкин, И.Л. Еременко // Коорд. хим. – 2022 – Т. 48. – № 12. – С. 760–772. DOI: 10.31857/S0132344X22700074.

3. Гоголева, Н.В. Синтез новых малонатов меди(II) и железа(III) с катионами бария / Н.В. Гоголева, Д.О. Блинов, У.В. Новикова, Е.Н. Зорина-Тихонова, Ю.В. Нелюбина, Ю.К. Воронина, М.А. Кискин, А.А. Сидоров, И.Л. Еременко // Журн. структ. хим. – 2023. – Т. 64. – № 6. – С. 112188. DOI: 10.26902/JSC_id112188.

4. Blinou, D.O. Impacts of alkali metals on the structure and properties of Fe(III) heterometallic cyclobutane-1,1-dicarboxylate complexes / D.O. Blinou, E.N. Zorina-Tikhonova, J.K. Voronina, M.A. Shmelev, A.K. Matiukhina, P.N. Vasilyev, N.N. Efimov, E.V. Alexandrov, M.A. Kiskin, I.L. Eremenko // Cryst. Growth Des. -2023. -V. 23. -N \otimes 8. -P. 5571–5582. DOI: 10.1021/acs.cgd.3c00201.

Список цитируемых источников:

S. Mossin, B.L. Tran, D. Adhikari, M. Pink, F.W. Heinemann, J. Sutter, R.K. Szilagyi, K. Meyer,
 D.J. Mindiola // J. Am. Chem. Soc. – 2021. – V. 134. – № 33. – P. 13651–13661.
 DOI: 10.1021/ja302660k.

2. C. O'Sullivan, G. Murphy, B. Murphy, B. Hathaway // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1999. – P. 1835–1844. DOI: 10.1039/A810020I.

3. E. Hansson // Acta Chem. Scand. – 1973. – V. 27. – P. 2441–2454. DOI: 10.3891/acta.chem.scand.27-2441.

4. F.S. Delgado, P. Lorenzo-Luis, J. Pasan, L. Canadillas-Delgado, O. Fabelo, M. Hernandez-Molina, A.D. Lozano-Gorrin, F. Lloret, M. Julve, C. Ruiz-Perez // CrystEngComm. –2016. – V. 18. – № 40. – P. 7831–7842. DOI: 10.1039/C6CE01360K.

5. S. Calogero, L. Stievano, L. Diamandescu, D. Mihaila-Tarabasanu, G. Valle // Polyhedron. – 1997. – V. 16. – № 23. – P. 3953–3966. DOI: 10.1016/S0277-5387(97)00195-2.

6. Ракитин, Ю.В. Современная магнетохимия / Ю.В. Ракитин, В.Т. Калинников. – СПб. : Наука, 1994. – 276 с.

7. N.F. Chilton, R.P. Anderson, L.D. Turner, A. Soncini, K.S. Murray // J. Comput. Chem. – 2013. – V. 24. – № 13. – P. 1164–1175. DOI: 10.1002/jcc.23234.

Благодарности.

Автор выражает глубокую признательность своим научным руководителям, к.х.н. Е.Н. Зориной-Тихоновой и д.х.н., профессору РАН М.А. Кискину за чуткое руководство и помощь на всех этапах исследований.

Автор выражает огромную благодарность к.х.н. Ю.К. Ворониной за выполнение рентгеноструктурных исследований; А.К. Матюхиной за проведение квантово-химических расчетов; к.х.н. Н.В. Гоголевой и к.х.н. М.А. Шмелеву за проведение рентгенофазового анализа; к.х.н. Н.Н. Ефимову, к.х.н. П.Н. Васильеву и К.А. Бабешкину за измерение магнитных свойств соединений.

Автор искренне благодарен заведующему Лаборатории химии координационных полиядерных соединений, академику РАН И.Л. Еременко за интерес к данной работе, а также всему коллективу Лаборатории за участие в обсуждении результатов и ценные рекомендации.